

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM FILMES PASSIVOS NA CÉLULA  
ELETROQUÍMICA DE PERMEAÇÃO

Javier Alejandro Carreño Velasco

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc

---

Prof. Assis Vicente Benedetti, D.Sc

---

Prof. Dílson Silva dos Santos, D.Sc

---

Prof. Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc

---

Dr. Alberto Pires Ordine, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2007

CARREÑO V., JAVIER ALEJANDRO

Interação do Hidrogênio com Filmes Passivos na Célula Eletroquímica de Permeação [Rio de Janeiro] 2007

XIII, 92 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Permeação de Hidrogênio
2. Técnicas Eletroquímicas

I. COPPE/UFRJ. II. Título (série)

*...A Dios, en el silencio de la naturaleza!*  
*...A Eunice, en el silencio de nuestro amor!*  
*...A mi familia, en el silencio de la paz!*  
*...A Daniele y Margarita, en el silencio de la eterna amistad!*  
*....A todos mis grandes amigos, en el silencio de la verdad!*  
*pues es en el silencio que escucho la alegría de vivir al sentir latir el amor en mi corazón.*

## AGRADECIMENTOS

*Quero expressar meus agradecimentos a:*

*A Deus, meu guia e apoio em todos os momentos da minha vida.*

*Ao Prof. Oscar Rosa Mattos, meu orientador, amigo e apoio fundamental neste país*

*A toda a equipe do Laboratório de Corrosão “Prof. Manoel de Castro”: Prof. Isabel Cristina Margarit, Susana Losada Diaz, Ediléa Mendes de Andrade Silva, Susana Modiano, Rafael Motta, Flávio, Kioshy, Felipe, Jefferson, Walter, Michele e Isabel.*

*Ao Prof. Assis Vicente Benedetti e a Prof. Renata Simão pela sua colaboração neste trabalho.*

*Ao Eng. Carlos José Bandeira de Mello Jóia pelo incentivo e motivação para a realização deste trabalho. Ao igual que ao Eng. Ilson Palmieri, Rogaciano e a Almeida.*

*Ao CNPq pelo apoio financeiro oferecido para o desenvolvimento desta tese.*

*Aos amigos que torceram pela conclusão deste trabalho: Daniele e família, Osiris, Maria, Ana Paula, Marcelo, Herleif, Andrezinho, Márcia, Leo, Rosa, Gutu, Renata, Glória, Flávia, Rocio, Cláudio, Gustavo, Lucho e Cristiane.*

*Aos meus amigos em terras afastadas: Ivan Uribe, Ana Margarita, Milton, Omar, Carlos, Jair, Clyde, Jaime, Ana Milena, Jairo, Nahuel, Jorge, Peter, Daisy, Severine, Silvia, Ulli e Stephant.*

*Por último, a Eunice, minha esposa, pelo seu amor e apoio fundamenta tanto nos bons momentos como nos difíceis. A meu pai Gustavo, a minha mãe Elizabeth, a minhas irmãs Solly e Janeth, que sempre pedem a Deus por meu bem-estar.*

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM FILMES PASSIVOS NA CÉLULA ELETROQUÍMICA DE PERMEAÇÃO

Javier Alejandro Carreño Velasco

Março/2007

Orientador: Oscar Rosa Mattos.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Neste trabalho, por meio de técnicas de Voltametria Cíclica, Impedância Eletroquímica, Cronopotenciometria, Cronamperometria e Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM) estudou-se a interação do hidrogênio com filmes passivos formados sobre ferro puro em solução tampão borato ( $0,075 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,3 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ ), pH 8,4, e hidróxido de sódio ( $0,1 \text{ M de NaOH}$ ), pH 12,5; com e sem adição de EDTA. Esta pesquisa foi desenvolvida sobre a superfície de detecção de uma célula de permeação de hidrogênio.

Os resultados obtidos mostraram que o hidrogênio desestabiliza e/ou reduz o filme passivo durante a permeação da membrana de ferro, além de aumentar a área real da superfície do eletrodo. No entanto, a capacidade desta redução depende das condições de formação do filme passivo e do pH da solução. Nos pHs medianamente alcalinos, a redução pelo  $\text{H}^0$  é tão eficiente que após a passagem deste a superfície do eletrodo se torna ativa; entretanto, nos pHs fortemente alcalinos esta redução é dificultada pela reconstrução imediata do filme após a passagem de hidrogênio. Quanto ao EDTA, seu efeito depende do pH e da polarização. Quando não polarizado o EDTA diminui a espessura do filme passivo facilitando a redução por parte do hidrogênio; no entanto, sob polarização as suas propriedades são diferentes, dificultando a redução do filme.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

HYDROGEN INTERACTION WITH PASSIVE FILMS IN THE PERMEATION  
ELECTROCHEMICAL CELL

Javier Alejandro Carreño Velasco

March /2007

Advisor: Oscar Rosa Mattos.

Department: Metallurgical and Materials Engineering.

In this work the hydrogen interaction with passive films on pure iron was studied. The films were formed in borate buffer solution ( $0.075 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.3 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ ), pH 8.4; and sodium hydroxide solution ( $0.1 \text{ M NaOH}$ ), pH 12.5; with and without addition of the EDTA. The Cyclic Voltammetry, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Chronopotentiometry, Chronoamperometry and SECM techniques were used. This research was concentrated on the detection side of the hydrogen permeation cell.

The results showed that the hydrogen destabilizes and/or reduces the passive film during the hydrogen permeation through the iron; increasing the real surface area of the electrode. However, this reduction depends on the formation conditions of the passive film and pH. In pH 8.4 the reduction is efficient, such that after the permeation the surface became active. In pH 12.5 this reduction was difficult because the passive film was immediately repaired after the permeation. The effect of the EDTA depends on the pH and electrode polarization. It diminishes the film thickness and facilitates the reduction of the film by hydrogen. However, with anodic polarization the film properties are different and the reduction of the film by hydrogen became more difficult.

## ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
2.1. O PROBLEMA DO HIDROGÊNIO NO AÇO .....	3
2.2. PROPRIEDADES DE INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM O AÇO.....	3
2.3. FATORES QUE INFLUENCIAM AS PROPRIEDADES DE INTERAÇÃO .....	4
2.3.1. A Microestrutura .....	4
2.3.2. A Temperatura.....	4
2.3.3. A Fonte de Hidrogênio .....	4
2.4. A TÉCNICA ELETROQUÍMICA DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	5
2.4.1. Aspectos Teóricos da Difusão de Hidrogênio .....	5
2.4.2. Descrição Física e Principio da Técnica.....	7
2.5. DISCUSSÃO DA TÉCNICA DE PERMEAÇÃO APLICADA AOS AÇOS E AO FERRO .....	9
2.5.1. Sobre as Condições de Geração .....	9
2.5.2. Sobre as Condições de Detecção .....	13
2.5.2.1. Revestimentos de Paládio e Níquel .....	13
2.5.2.2. Ferro ou Aço sem Revestimento .....	15
2.5.2.3. Sobre a Passivação Eletroquímica do Ferro ou Aço.....	18
2.5.2.3.1. Curva Anódica.....	18
2.5.2.3.2. Mecanismo de dissolução do ferro em meio alcalino.....	19
2.5.2.3.3. Polarização Anódica do Ferro .....	20
2.5.2.3.4. Propriedades Condutoras dos Filmes Passivos.....	21
2.5.2.3.5. Influencia do EDTA na Passivação do Ferro .....	22
2.5.2.3.6. Caracterização do Substrato de Ferro .....	24
2.6. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	25
2.6.1. Impedância Eletroquímica.....	25
2.6.2. Voltametria Cíclica.....	25
2.6.3. Cronoamperometria .....	26

---

2.6.4. Cronopotenciometria .....	26
2.6.5. Microscopia Eletroquímica de Varredura. SECM.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 MATERIAIS .....	28
3.2. ELETRÓLITOS.....	29
3.3. EQUIPAMENTOS .....	30
3.4. METODOLOGIA DOS ENSAIOS.....	32
3.4.1. Voltametria Cíclica.....	32
3.4.2. Curvas de Polarização Estacionárias .....	33
3.4.3. Perda de Massa .....	33
3.4.4. Transientes de Potencial.....	34
3.4.5. Permeação de Hidrogênio.....	34
3.4.6. Impedância Eletroquímica.....	34
3.4.7. Microscopia Eletroquímica de Varredura. SECM.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
4.1. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS.....	36
4.1.1. Procedimento I.....	36
4.1.2. Procedimento II .....	41
4.2. POLARIZAÇÃO ANÓDICA ESTACIONÁRIA .....	45
4.3. PERDA DE MASSA .....	50
4.4. REDUÇÃO DO FILME PASSIVO VIA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	53
4.5. PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO - CRONOPOTENCIOMETRIA.....	60
4.6. PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO - CRONOAMPEROMETRIA.....	66
4.6.1. Controle Potenciostático em 0,25V .....	67
4.6.2. Controle Potenciostático no Potencial de Corrosão .....	73
4.7. RESULTADOS DO SECM.....	81
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	85
6. BIBLIOGRAFIA.....	86

# 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, no meio tecnológico e científico existe o interesse de entender detalhadamente o papel da interação do hidrogênio com os materiais, especificamente os metálicos: seja para benefício energético, seja para evitar prejuízos materiais em grandes empresas. O primeiro dos casos, trata-se da necessidade de encontrar materiais capazes de armazenar o hidrogênio para as células a combustível; O outro, trata-se das perdas de propriedades mecânicas nos metais estruturais causadas pela interação do hidrogênio com o metal.

Talvez o setor petroquímico seja o mais prejudicado de todos por causa desta interação, pois são numerosas as perdas econômicas devido ao dano que a mesma ocasiona nos equipamentos e nas estruturas. Um estudo constatou que 25% dos 4666 equipamentos inspecionados, numa refinaria Norte-americana, apresentavam trincamento induzido pelo hidrogênio [1]. Entretanto, mesmo que grandes avanços tenham sido realizados na seleção de materiais e no controle desse dano, o problema ainda continua.

Uma das técnicas mais empregadas para estudar a interação do hidrogênio com o metal é a Técnica Eletroquímica de Permeação de Hidrogênio, a qual é fundamentada nos princípios de transporte de massa por difusão. Esta técnica usa membranas metálicas como corpos-de-prova, as quais são atravessadas pelo hidrogênio mediante a imposição de um gradiente de concentração. Para isto, sobre uma superfície se gera o hidrogênio por meio de uma polarização catódica, e, na outra, mantém-se uma concentração nula supostamente por meio de uma polarização anódica.

A partir dessa técnica, muitas metodologias e modelos foram e são desenvolvidos para quantificar as propriedades do transporte de hidrogênio nos materiais. Infelizmente, as análises dos resultados obtidos da técnica são limitadas à seleção de materiais e a avaliação de meios produtores de hidrogênio, ignorando muitas vezes os fenômenos eletroquímicos que acontecem nas interfaces tanto de entrada como de saída do hidrogênio.

Para o caso da permeação de hidrogênio no ferro e no aço afirma-se que o filme passivo formado sobre a superfície de detecção, onde a concentração de hidrogênio deveria ser “nula”, é um grande problema para a quantificação das propriedades do transporte, porque ele atua como uma barreira ao fluxo de hidrogênio no sistema. Por isto, a solução proposta para este problema é a utilização de revestimentos finos de níquel ou de paládio sobre a superfície do ferro, cuja única função é aumentar a eficiência da reação de oxidação do hidrogênio sobre essa superfície.

A utilização do paládio é feita com espessuras bem finas (~100 nm), sendo este um dos principais problemas. Com efeito, existe grande dificuldade de se obter um filme fino, homogêneo e recobrindo toda a superfície metálica. Essa exigência de filmes finos pode levar a uma dispersão nos resultados, e a perda de credibilidade dos mesmos.

Outro aspecto a ser discutido é o eletrólito usado no compartimento de detecção de hidrogênio. Geralmente, usam-se eletrólitos alcalinos como meio para facilitar a oxidação do hidrogênio, em especial NaOH, os quais sob polarização anódica formam um filme passivo sobre os metais. Todavia essa interação hidrogênio-filme passivo não é bem entendida para o ferro, níquel e paládio.

Nosso objetivo é tentar ampliar o conhecimento sobre a interação do hidrogênio com as interfaces metálicas. Este aspecto do problema tem sido minimizado nos estudos mais tecnológicos onde de forma pragmática se tenta selecionar materiais e/ou desenvolver uma aplicação específica. O estudo da interação do hidrogênio com o filme passivo no ferro permitirá obter informações úteis tanto para melhor caracterizar o fenômeno de permeação para propor soluções técnicas para problemas envolvendo hidrogênio.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. O PROBLEMA DO HIDROGÊNIO NO AÇO

O dano pelo hidrogênio é um problema crítico que sempre afeta a integridade e a vida útil dos equipamentos, em especial, da indústria petroquímica. Este problema é evidenciado pela perda da ductilidade do aço, ou seja fragilização, causada pela interação do hidrogênio com o metal. Por isso, à medida que essa perda se traduz em prejuízo econômico e humano, aumenta-se o interesse tecnológico e científico para resolver o problema.

Geralmente, este tipo de ataque é explicado por meio de um mecanismo de transporte, o qual está composto por várias etapas [2-4]. Inicialmente, considera-se que o hidrogênio é gerado na superfície do metal. Ali, na interface, o hidrogênio é adsorvido, absorvido e, logo, difunde-se internamente pelo material. Neste processo pode ocorrer aprisionamento no material, nos sítios chamados de “traps”, onde a pressão interna causada pelo acúmulo de hidrogênio pode superar a tensão máxima de ruptura do material, produzindo a nucleação e/ou o crescimento de trincas.

Há uma classificação do dano pelo hidrogênio que é feita conforme à forma da fratura e as condições à que foi submetido o material tais como: a pressão, a temperatura, o meio ambiente, entre outras [5]. Para minimizar o problema pensar-se-ia em modificar as condições de trabalho dos equipamentos, mas isto poderia ser inviável para as metas de produção da empresa. Portanto, geralmente, decide-se por uma seleção mais rigorosa de materiais e/ou um controle mais severo das possíveis fontes de hidrogênio no ambiente de trabalho.

### 2.2. PROPRIEDADES DE INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM O AÇO

Cada material metálico tem uma forma diferente de interagir com o hidrogênio. Por isto, essas diferenças são qualificáveis por meio de três propriedades, as quais são fundamentadas pelas leis que regem os fenômenos de transporte. Essas propriedades são:

- *A permeabilidade* é a quantidade máxima de hidrogênio que atravessa uma lâmina metálica de espessura conhecida num tempo determinado;

- *A solubilidade* é a concentração máxima de hidrogênio que o material pode reter. Na realidade, a maioria das vezes está relacionada à concentração máxima de hidrogênio absorvido na superfície do metal; e, no volume do material.

- *A difusividade*, também é conhecida como coeficiente de difusão. Esta propriedade qualifica a velocidade de propagação do hidrogênio no interior do metal, sendo o parâmetro de comparação mais importante entre os metais.

## **2.3. FATORES QUE INFLUENCIAM AS PROPRIEDADES DE INTERAÇÃO**

### **2.3.1. A Microestrutura**

Esses três parâmetros acima listados (permeabilidade, solubilidade e difusividade) são fortemente influenciados pela microestrutura do aço. Por exemplo, a estrutura martensítica apresenta um coeficiente de difusão pequeno e uma grande solubilidade; enquanto que um aço com estrutura de cementita esferoidizada apresenta maior difusividade e menor solubilidade [6, 7]. Portanto, a microestrutura acicular é mais susceptível ao dano que a microestrutura globular, pois na estrutura martensítica o hidrogênio tem mais tempo para permanecer e interagir com o material, além do hidrogênio estar presente em maior quantidade. Implicitamente, os elementos de liga alteram essas propriedades de interação, pois eles têm uma notável influência na microestrutura. Por exemplo, BOCKRIS [8] mostrou que o aumento do teor de cromo no aço produz uma queda na permeabilidade e na difusividade, pois os precipitados de carboneto de cromo na matriz do aço funcionam como “traps” e elevam o risco de dano pelo hidrogênio.

### **2.3.2. A Temperatura**

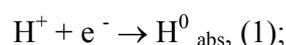
A temperatura altera as propriedades de interação do hidrogênio com o metal. Por exemplo, pequenas variações podem aumentar ou diminuir de forma considerável a difusividade e a permeabilidade. Geralmente, na literatura propõe-se que essas propriedades obedecem à relação de Arrhenius [2].

### **2.3.3. A Fonte de Hidrogênio**

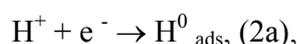
A via fornecedora de hidrogênio pode estar ligada a um processo corrosivo do metal, o qual está acompanhado de desprendimento de hidrogênio. A corrosão pelo H<sub>2</sub>S é um bom

exemplo de um processo corrosivo envolvendo produção de hidrogênio. Outra forma de introduzir hidrogênio no aço é através da imposição de uma polarização catódica no metal, muito comum na chamada técnica de proteção catódica.

Seja por corrosão do aço seja por polarização catódica, na literatura são propostos dois mecanismos de inserção do hidrogênio. No primeiro, FRUMKIN *et al.* [9, 10] considera que o hidrogênio entra diretamente no metal na mesma etapa na qual se reduz o próton na interface, conforme equação (1),



No segundo, BOCKRIS *et al.* [10, 11] propõem que essa inserção de hidrogênio acontece em duas etapas: adsorção eletroquímica na superfície metálica (equação 2a) seguida de absorção química, (equação 2b)



Nos dois casos  $\text{H}^0$  é o que se difunde no material.

## 2.4. A TÉCNICA ELETROQUÍMICA DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Esta técnica é usada para obter valores quantitativos daquelas propriedades de interação a partir do trabalho de DEVANATHAN e STACHURSKI em 1962 [12]. Inicialmente, ela foi desenvolvida com a idéia de quantificar a concentração de  $\text{H}^0$  sobre a superfície de um eletrodo de paládio, mas terminou sendo usada para avaliar o transporte deste elemento no metal. Além disso, a técnica apresenta muitas vantagens sobre a técnica gasosa, tais como: o baixo custo para realizar ensaios; o baixo nível de risco para operar; e a facilidade para modificar as condições de contorno. Entretanto, apresenta algumas desvantagens, como a difícil reprodutibilidade dos resultados. Antes de descrever e discutir a técnica é necessário explicar brevemente o transporte de hidrogênio no aço.

### 2.4.1. Aspectos Teóricos da Difusão de Hidrogênio

A existência do transporte do hidrogênio no metal se deve a um gradiente de concentração do elemento. Deste modo, a primeira lei de Fick é utilizada para explicar o fenômeno. Esta relaciona o gradiente com o fluxo de massa através do material com a relação:

$$J = -D \frac{\partial C_H}{\partial x} \Big|_x, \quad (3),$$

onde  $J$  é fluxo de hidrogênio,  $D$  é o coeficiente de difusão do hidrogênio no metal e  $C_H$  a concentração de hidrogênio.

A equação (3) não representa o comportamento espacial e temporal da concentração de hidrogênio. Para isto é necessário aplicar a segunda lei de Fick, a qual é representada por:

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2}, \quad (4).$$

Várias suposições devem ser feitas para se tornar possível à aplicação destas leis: (a) deve-se considerar que o hidrogênio é atômico  $H^0$  e somente se difunde pelos interstícios da rede cristalina; (b) deve-se considerar que não há sítios de aprisionamento no material, logo o material é homogêneo; (c) deve-se considerar que a difusividade é independente da concentração; (d) deve-se considerar que a condição inicial é nula; e, (e) supõe-se que o fluxo de hidrogênio acontece de forma unidirecional.

**Tabela 1.** Modelos Matemáticos para o Transporte de Hidrogênio.

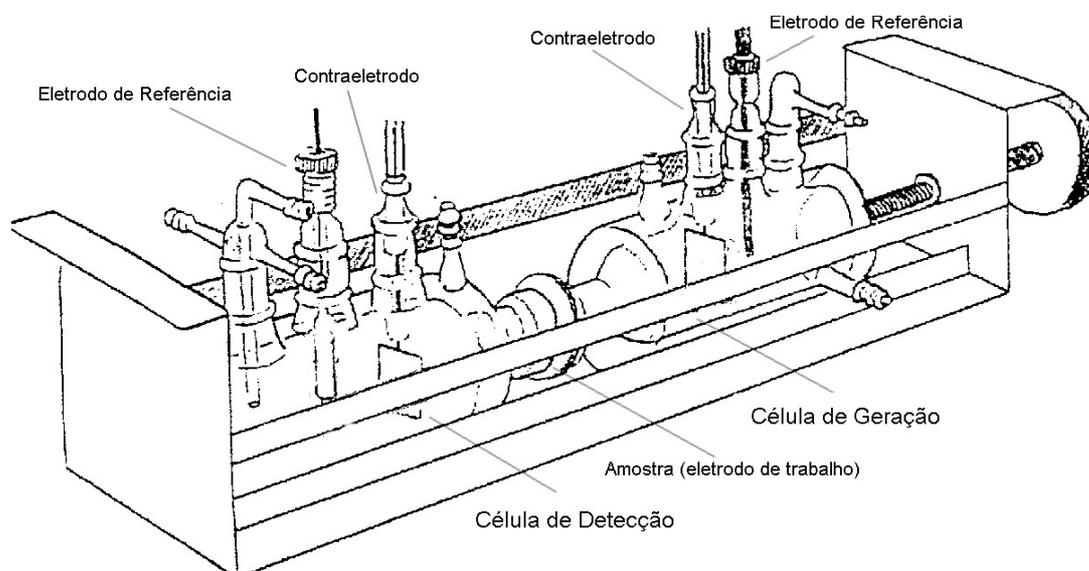
Condições:		Solução para a Segunda Lei de Fick	Gráfico das Condições
Inicial	Fronteira	(para $x = L$ )	
$t = 0;$ $C(x) = 0.$	$t > 0;$ $J(0) = \text{cte},$ $C(L) = 0$	$\frac{J}{J_0} = 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \text{EXP} \left( -\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2} \right)$ (5), [13].	
$t = 0;$ $C(x) = 0$	$t > 0;$ $C(0) = \text{cte},$ $C(L) = 0$	$\frac{J}{J_0} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \text{EXP} \left( -\frac{Dn^2 \pi^2 t}{L^2} \right)$ (6), [13].	

**Onde:**  $J$  é o fluxo em função do tempo;  $J_0$  é o fluxo no estado estacionário;  $C$  é a concentração em função do tempo;  $C_0$  é a concentração no estado estacionário;  $D$  é a difusividade;  $L$  é a espessura da membrana;  $E$ ,  $t$  o tempo. **Nota:** Em todas as equações aqui apresentadas a série exponencial converge em tempos muito grandes, mas em tempos iniciais estas equações perdem validade.

A solução da equação (4) depende das condições iniciais e de contorno. Dependendo delas obtêm-se os modelos matemáticos, que idealizam o transporte de hidrogênio no metal. CRANK [13] publicou várias soluções para os diferentes tipos de condições de contorno. Duas soluções da equação (4) para dois tipos de condições são apresentadas na Tabela 1.

#### 2.4.2. Descrição Física e Princípio da Técnica

Esta técnica é realizada numa célula denominada de permeação, a qual é constituída por dois compartimentos: o anódico e o catódico. Eles estão separados por uma membrana metálica, ou eletrodo de trabalho. Cada um desses compartimentos está composto também por um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar, como mostra a Figura 1.



**Figura 1.** *Célula de Permeação de Hidrogênio.*

Geralmente, no compartimento catódico, ou de geração, aplica-se uma polarização catódica para produzir hidrogênio na interface metal/solução. Às vezes, somente um meio agressivo que gere um processo corrosivo severo é suficiente. O hidrogênio absorvido difunde-se através do metal até a outra superfície da membrana metálica, onde se aplica uma polarização anódica para oxidar o hidrogênio ( $H^0 \rightarrow H^+ + e^-$ ) e manter a concentração nesta superfície. Essa oxidação dá origem a uma corrente, a qual é proporcional ao fluxo de massa de hidrogênio que atravessa o metal, definido pela seguinte relação:

$$J_H = I / (FA), \quad (8),$$

onde  $J_H$  é o fluxo de massa de hidrogênio,  $I$  é a corrente de oxidação,  $F$  é a constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ) e  $A$  é a área da membrana exposta à solução.

A partir daquele registro de corrente, chamado de curva de permeação de hidrogênio, é possível obter as magnitudes daquelas propriedades de interação. A difusividade é obtida a partir do transiente de corrente, conforme descrito abaixo. A permeabilidade  $P$  é obtida a partir do produto entre o fluxo no estado estacionário e a espessura da membrana  $L$  ( $P = J_H L$ ). E, a solubilidade  $S$  é obtida indiretamente, pelo quociente entre a permeabilidade e a difusividade ( $S = P/D$ ).

Como já foi dito, a técnica de permeação eletroquímica permite modificar facilmente as condições de contorno para calcular, em especial, o coeficiente de difusão  $D$ . Devido a isto, há vários modos de permear o hidrogênio através de um metal, os quais só dependem da forma como é feita a polarização [14, 15], ou algumas vezes, como é perturbada a superfície da membrana [16, 17]. A seguir, alguns deles:

- O Modo Galvanostático [15] consiste em aplicar uma corrente catódica constante no compartimento de geração; e, no outro uma polarização anódica, onde se registrará a corrente de oxidação. Portanto, garante-se na superfície catódica um fluxo constante de hidrogênio durante o ensaio, e no outro lado uma concentração nula. Para estas condições de contorno a solução da segunda lei de Fick está descrita pela equação (5) da Tabela 1.

- No Modo duplo-potenciostático [15], aplica-se um potencial catódico no compartimento de geração, e do outro, aplica-se um potencial anódico. Também, registra-se a corrente de oxidação de hidrogênio no lado de detecção. Portanto, mantêm-se as condições de contorno: uma concentração constante na geração e uma concentração nula na saída. Para ditas condições, a solução da segunda lei de Fick está descrita pela equação (6) da Tabela 1.

Para obter esse  $D_{ap}$  ( $D$  aparente) o transiente de corrente, ou curva de permeação, deve ser ajustado ao modelo matemático correspondente ao modo empregado para realizar o ensaio. Para isto, alguns métodos de ajuste, já padronizados [14], consistem em procurar um único ponto do transiente da curva de permeação. Este é o caso do método do “*Time-Lag*”,  $t_{lag}$ , o qual é o tempo correspondente a 63% da corrente estacionária,  $I_0$ . Muitas discussões existem devido a esse método para encontrar o  $D$  a partir de um único ponto do transiente [14-15]. Entretanto, é necessário considerar que o melhor método para calcular o

valor  $D$  é aquele que ajusta todos os pontos experimentais à expressão matemática que descreve o processo, e não um único ponto. Na Tabela 2, apresentam-se alguns métodos para calcular a difusividade, dependendo do modo utilizado no ensaio, derivados das equações da Tabela 1. Todos eles têm o mesmo princípio, procurar um único ponto no transiente da curva de permeação.

**Tabela 2.** Métodos para Calcular a Difusividade,  $D$ .

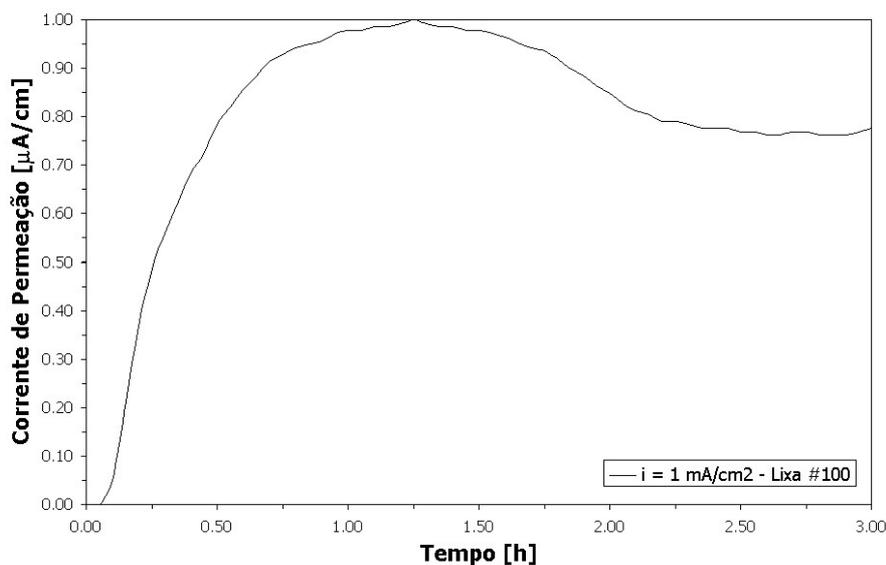
Nome	Método	Formula	Modo
“time-lag”	Procurar-se no transiente de permeação o tempo, $t_{lag}$ , para o qual o fluxo de hidrogênio atinge o 63% do fluxo estacionário.	$D = L^2/(2t_{lag})$	Galvanostático.
		$D = L^2/(6t_{lag})$	duplo-potenciostático
Tempo médio	Procura-se no transiente de permeação o tempo, $t_{1/2}$ , para o qual o fluxo de hidrogênio atinge o 50% do fluxo estacionário.	$D = 0,14 L^2/(t_{1/2})$	Galvanostático.
		$D = 0,21 L^2/(t_{1/2})$	duplo-potenciostático
Tempo de Inflexão.	Procura-se no transiente de permeação o ponto de inflexão, e lê-se $t_i$ .	$D = 0,17 L^2/(t_i)$	Galvanostático.
		$D = 0,14 L^2/(t_i)$	duplo-potenciostático

## 2.5. DISCUSSÃO DA TÉCNICA DE PERMEAÇÃO APLICADA AOS AÇOS E AO FERRO

### 2.5.1. Sobre as Condições de Geração

As soluções ácidas formam sobre a superfície do eletrodo um filme preto devido à formação do óxido, dando como consequência na curva de permeação uma queda na corrente de permeação após atingir um máximo [18]. Figura 2. Este tipo de comportamento é obtido mesmo se polarizando a célula de geração catodicamente. A queda é porque o óxido bloqueia o ingresso do hidrogênio ao metal.

DEVANATHAN *et al.* [19] reportaram que a aparição desse filme preto é devido a uma pré-eletrolise incompleta da solução. BOCKRIS *et al.* [20] não reportaram a existência desse filme e afirmaram que esse comportamento é devido ao dano pelo hidrogênio causado pela alta concentração de hidrogênio no metal. Além disto, argumentaram que esse máximo desaparece quando são usadas densidades de corrente catódica pequena.



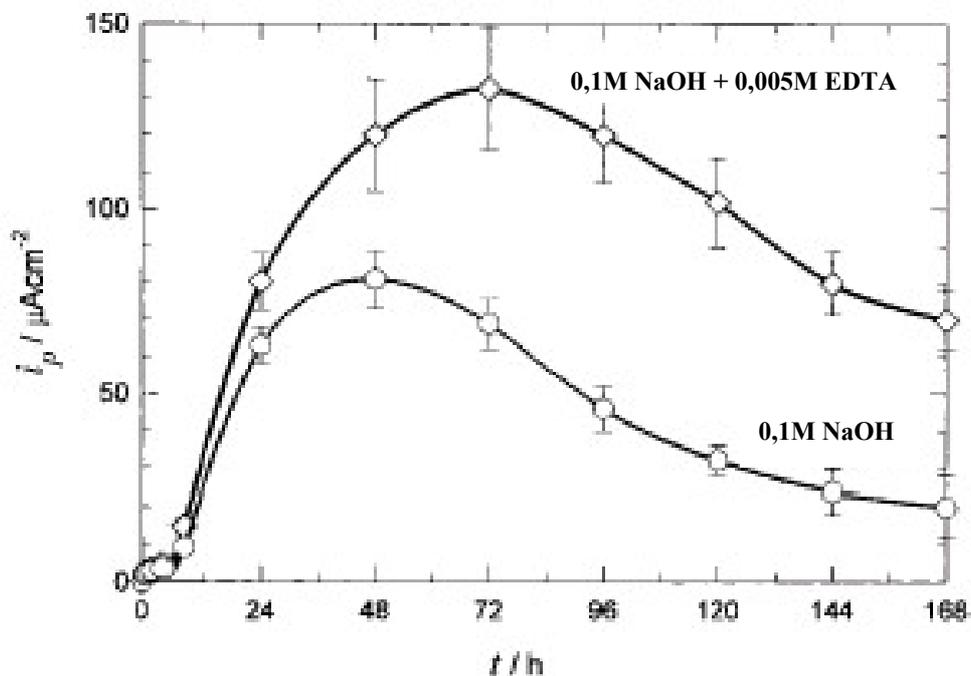
**Figura 2.** Curva de permeação de hidrogênio em ácido acético 1,0 M. Potencial de Circuito aberto na geração; 0,25V (ECS) na detecção.

GRABKE *et al.* [21] caracterizaram com AES e XPS os filmes formados na superfície de geração de ligas de ferro devido a um processo corrosivo em 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, depois do uso da técnica de permeação de hidrogênio. Eles concluíram que o Cu, Sn e Ni decrescem a atividade do hidrogênio e, pelo contrário, o S, P, Mn incrementa essa atividade.

Mesmo que alguns autores utilizaram soluções ácidas [22], como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para estudar mecanismos de inserção de hidrogênio, outros utilizaram soluções alcalinas tais como NaOH e LiOH, oferecendo outra opção na geração de hidrogênio. Na pesquisa anterior [18], mostrou-se ser possível manter por muitas horas o estado estacionário na permeação de hidrogênio de um aço A516 Gr60, usando como solução 0,1 M NaOH como fonte geradora de hidrogênio.

No caso do ferro puro em soluções de NaOH, ZAKROCZYMSKI *et al.* [23] mostraram que com alta densidade de corrente na geração, a corrente de permeação após 48 horas aumenta mais de 50 vezes comparada àquela medida nas primeiras horas. Segundo esses autores [23, 24], a corrente catódica causa a desintegração do filme de óxido na superfície de geração, deixando-a mais ativa para a adsorção de hidrogênio. Inclusive foi confirmado que a adição de 0,01M EDTA na solução 0,1M NaOH aumentou o fluxo de hidrogênio através da membrana, como vista na Figura 3. Isto, porque o EDTA remove os

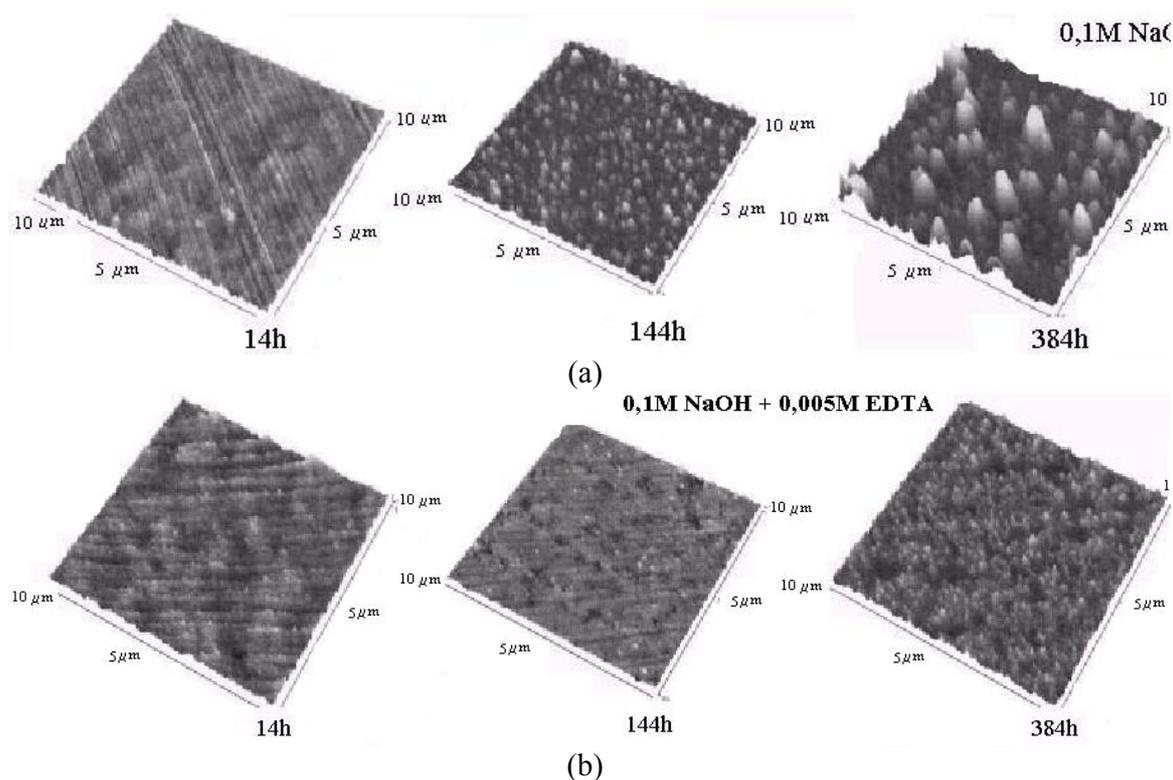
óxidos, aumentando ainda mais a atividade superficial. Além disto, mostraram que a adição de  $As_2O_3$  à solução de NaOH produz também correntes de permeação elevadas.



**Figura 3.** Transientes de Permeação do Ferro. Variação das soluções de carregamento de hidrogênio. [24]

FLIS e ZAKROCZYMSKI [24] fizeram uma análise da superfície da entrada com AFM antes e depois do ensaio de permeação de hidrogênio, usando como meio de geração uma solução 0,1M NaOH com e sem adição de EDTA. As imagens, na Figura 4, mostram a modificação superficial e a existência de produtos de corrosão sobre a superfície, principalmente, presença de magnetita. Este fato foi mais severo na ausência de EDTA. Isto, possivelmente, devido à corrosão que acontece por causa das bolhas de hidrogênio. Segundo eles, as bolhas produzem em vários pontos da superfície distintas condições eletroquímicas. Logo, nesses pontos criam-se estados ativos que favorecem a corrosão.

FLIS *et al.* [25] fizeram medidas de impedância eletroquímica durante o ensaio de permeação de hidrogênio na superfície de geração utilizando NaOH, concluindo que a técnica de impedância poderia ser uma ferramenta útil para acompanhar as mudanças superficiais durante a polarização catódica.



**Figura 4.** *Imagens de AFM da Superfície de Entrada de Hidrogênio.* (a) 0,1 M NaOH e (b) 0,1 M NaOH + 0,01M EDTA.

MODIANO *et al.* [26, 27] estudaram o ingresso de hidrogênio num aço ao boro (SAE 10B22) em solução tampão borato e NaOH, com e sem adição de EDTA. Mediante o uso de técnicas eletroquímicas, tais como voltametria cíclica e impedância eletroquímica, eles mostraram que o hidrogênio incrementa a área real do eletrodo no lado de geração. Com a voltametria cíclica foi visto que o hidrogênio incrementa os picos anódicos de formação de Fe(II) e das espécies de óxido/hidróxidos de Fe(III); mediante a impedância mostraram que a capacitância da dupla camada elétrica aumenta e a resistência de transferência de carga diminui após carregamento de hidrogênio, o qual é relacionado a um incremento da área superficial do eletrodo e aumento da atividade ou reatividade da superfície.

Em resumo, para soluções ácidas, há um crescimento de um filme sobre a superfície de geração durante o tempo do ensaio, o qual produz um efeito barreira ao ingresso de hidrogênio; para soluções alcalinas sob polarização catódica existe uma modificação na área da superfície de geração. Portanto, as condições de concentração ou fluxo constante na entrada não podem ser consideradas constantes, pois existem variações delas com o tempo.

## 2.5.2. Sobre as Condições de Detecção

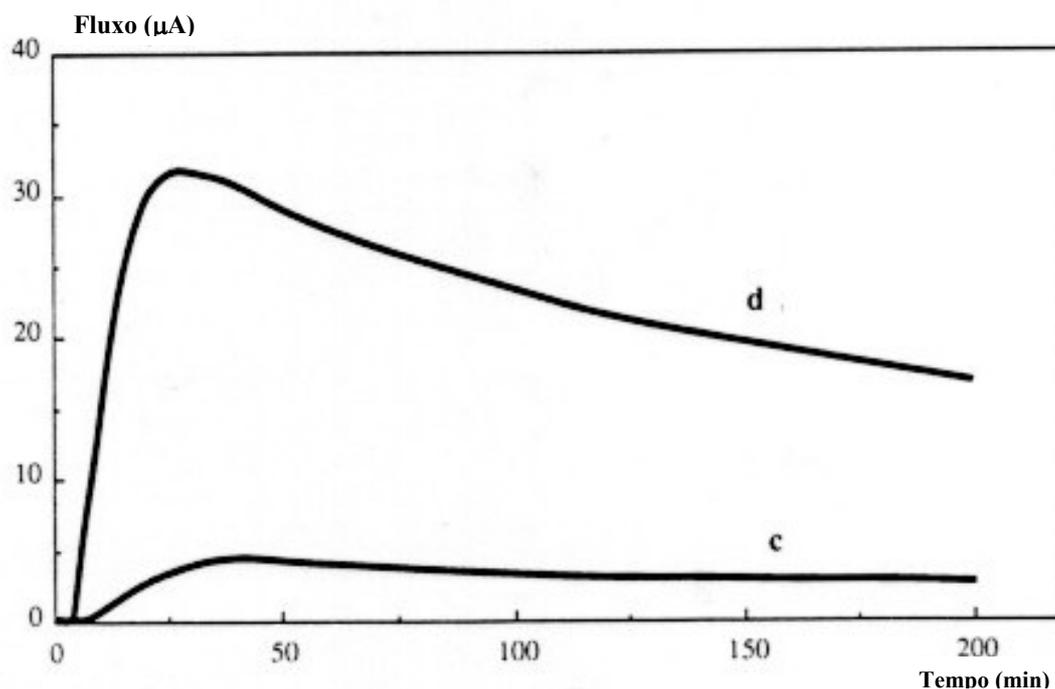
### 2.5.2.1. Revestimentos de Paládio e Níquel

Para o ferro e/ou o aço é comum a utilização de revestimentos de níquel e paládio sobre a superfície de detecção. Estes revestimentos têm duas funções: proteger o ferro da sua oxidação e aumentar a eficiência da reação de oxidação de hidrogênio [28].

As espessuras desses revestimentos para ensaios de laboratório são de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$ , pois as difusividades do hidrogênio no paládio e no níquel são muito menores comparadas com o ferro ( $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), entre  $1-7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para o paládio [12, 29, 30] e entre  $1-9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para o níquel [31]. Por outro lado, na indústria petroquímica utilizam-se revestimentos de níquel de 30  $\mu\text{m}$  por causa da espessura de parede dos equipamentos [32]. Para o revestimento cumprir com suas funções ele deve ter as seguintes características: alta resistência, aderência, não apresentar porosidade e deve ser homogêneo. Existem na literatura vários métodos para realizar tal fim. MANOLATOS *et al.* [28, 33] reafirmaram a necessidade de usar o revestimento por causa da eficiência da reação de oxidação (Figura 5) embora tenha ele mesmo mostrado que qualitativamente era possível avaliar aços sem a necessidade de usar revestimentos [7].

MANOLATOS *et al.* [33] apresentaram uma metodologia para eletrodepositar o paládio no ferro, avaliada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV. Mesmo assim, é difícil revestir o metal por meios eletroquímicos com um filme tão fino. MODIANO [26] mostrou que é impossível conseguir um filme completamente homogêneo por eletrodeposição num aço ao boro.

PETER *et al.* [34] usaram no compartimento anódico da célula de permeação uma solução 3 M de NaOH, e nela adicionaram pequenas quantidades de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , e antes da permeação, fizeram um condicionamento da superfície de saída fazendo uma varredura na faixa de potencial de  $-0,4$  e  $-1,1 \text{ V}$  (ECS) de 10 a 20 vezes. A presença de paládio nessas condições foi, segundo os autores, verificada com uma sonda de micro-análise não destrutiva, nas quais foram obtidas espessuras de depósito inferiores do que 100 nm.



**Figura 5.** Influência do revestimento na permeação de Hidrogênio. Solução de geração 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; corrente de carga: 5 mA/cm<sup>2</sup>; (c) sem Pd, (d) com Pd. [28]

Antes de dar início a esta pesquisa, nós trabalhamos na eletrodeposição de paládio sobre o ferro usando três metodologias diferentes. Em nenhuma das três conseguimos um filme homogêneo sobre a superfície, entretanto conseguiram-se taxas de permeação maiores às taxas que são obtidas sem o uso de revestimentos.

Por outro lado, o filme de níquel eletrodepositado sobre ferro ou aço usando uma solução de sulfato de níquel e cloreto de níquel apresenta uma excelente alternativa para substituir o paládio. YOSHIZAWA *et al.* [35] apresentaram uma metodologia para realizar esse tipo de depósitos e mostraram que é possível obter uma espessura de revestimento entre 0,01 µm e 0,1 µm. Também, AZEVEDO *et al.* [32, 36] observaram que se podem obter coeficientes de difusão de hidrogênio reproduzíveis com revestimentos finos de níquel. Para isto, basta que a espessura do aço seja da ordem de 100 vezes maior à espessura do revestimento. CARDOSO [37], nas mesmas circunstâncias quando a espessura do aço é muito maior que a espessura do níquel, determinou que o valor das taxas de permeação de hidrogênio no aço-carbono não é alterado com a espessura do revestimento de níquel, sendo estas taxas somente função do nível de carregamento de

hidrogênio. Entretanto é conhecido que a sua eficiência na oxidação do hidrogênio é menor em relação ao paládio.

É fato que os revestimentos feitos por via eletroquímica de níquel sobre ferro ou aço são muito melhores em qualidade que os revestimentos de paládio, os quais não cobrem homogeneamente a superfície do eletrodo. Portanto, fica difícil pensar em obter resultados confiáveis quando a condição de contorno na detecção é completamente heterogênea.

#### 2.5.2.2. Ferro ou Aço sem Revestimento

As soluções que são usadas no compartimento de detecção são alcalinas. Estas são eleitas porque o estado estacionário prévio à permeação pode ser atingindo rapidamente em muitos sistemas com correntes quase nulas. Entretanto, há o problema da formação de um filme passivo, o qual deverá interferir de alguma forma no transporte de hidrogênio. De fato, o sistema inicial, antes da permeação, ficará composto por uma camada de óxido formado pelo filme de óxido produzido pela polarização anódica [38].

SONG *et al.* [39] fizeram uma análise dos transientes de permeação em termos de difusão de hidrogênio através do ferro em série com difusão e migração de íons de hidrogênio através do óxido passivo, considerando equilíbrio local na interfase metal/óxido. Sob esta ótica, encontraram que o coeficiente de difusão do hidrogênio no filme de óxido sempre é muito menor que o coeficiente de difusão no ferro, provavelmente, devido à interação dos  $H^+$  com os  $O^{2-}$ .

Por outro lado, BRUZZONI *et al.* [40, 41] reportaram que as taxas de permeabilidade baixa são consequência da pequena difusividade do hidrogênio no óxido, pois este óxido oferece uma resistência ao transporte de hidrogênio. Eles calcularam o coeficiente de difusão de hidrogênio em  $2,4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e propuseram que as variações da corrente de permeação dependem do tipo e da espessura do filme passivo.

MANOLATOS *et al.* [42] mostraram que esse óxido atua como uma barreira à permeação de hidrogênio, dependendo do tempo e das condições eletroquímicas da superfície. A evolução desta barreira não permite a estabilização da concentração de hidrogênio na saída, e, portanto, não é simples conseguir as condições estacionárias. Mesmo assim, mostraram que com o aumento do potencial anódico aumenta o tempo para alcançar o estado estacionário. Em outro trabalho [28], os mesmo autores fotografaram a superfície anódica e observaram a formação de bolhas de  $H_2$  na mesma, ainda com

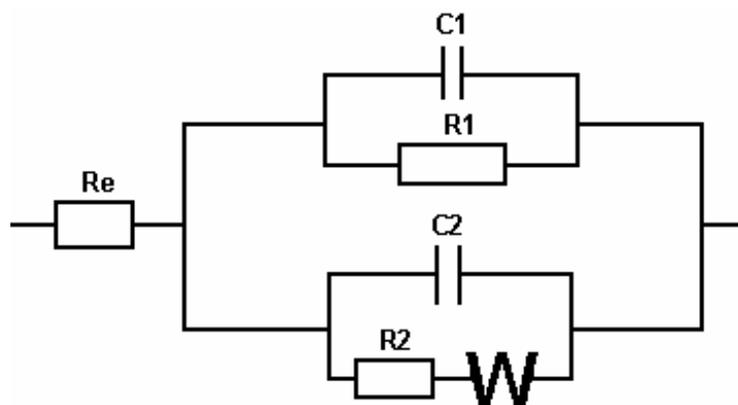
polarizações anódicas. Tanto SONG *et al.* [39] como BRUZZONI *et al.* [40, 41] não observaram a existência de desprendimento de  $H_2$  na superfície anódica, mesmo sob controle potencioestático, e fica difícil imaginar como o  $H^+$  no óxido irá fornecer  $H_2$  nesta superfície, visto por MANOLATOS e com nossos experimentos prévios.

YANG *et al.* [43] estudaram os efeitos do hidrogênio nas propriedades e composição de filmes passivos em aço inoxidável AISI 310 por meio de técnicas eletroquímicas. Os filmes passivos foram formados em solução tampão borato com pH 8,4. Os corpos-de-prova com vários teores de hidrogênio foram carregados com polarização catódica. Eles encontraram que a composição química e a espessura do filme passivo mudam pela presença do hidrogênio no óxido, pois a quantidade de óxidos e a espessura do filme são menores nos espécimes não carregados que nos espécimes carregados. Além disso, eles confirmaram que o filme passivo das amostras não-carregadas é de tipo-p e na presença de hidrogênio o filme inverte sua condutividade a um filme tipo-n. Filmes tipo-n são mais susceptíveis à corrosão localizada que o filme tipo-p, segundo o modelo de bandas de um filme passivo. Portanto, o hidrogênio desestabiliza o filme de óxido e incrementa a susceptibilidade à corrosão localizada [43].

YU *et al.* [44] continuando com o trabalho anterior usaram a célula de Devanathan para seus estudos e estudaram o sistema ferro em tampão borato com pH 8,4 no compartimento de detecção; do outro lado usaram uma solução de NaOH com 150 ppm de As(III). Os filmes passivos foram crescidos em vários potenciais anódicos por uma hora antes de dar início à permeação. Eles observaram que com o aumento do carregamento de hidrogênio o ferro pode passar de um estado de passivação a um estado ativo-passivo, pois encontraram por meio da impedância eletroquímica, o hidrogênio diminuiu a resistência de transferência de carga do filme passivo quando os resultados foram ajustados a um circuito proposto por MULLER *et al.* [45]. Além disto, os autores mostraram que o hidrogênio diminui mais a resistência à corrosão localizada nos filmes passivos formados em potenciais de -0,2V(ECS) que nos filmes formados em -0,6V(ECS). Um ano depois, YUNG *et al.* [46] encontraram que o aumento no carregamento de hidrogênio decresce a estabilidade do filme passivo porque também diminui o potencial de circuito aberto.

Em pesquisa anterior [18], a técnica de impedância eletroquímica foi aplicada na superfície de detecção de hidrogênio de um aço A516 durante o ensaio de permeação.

Inicialmente, pensou-se que o processo de difusão de hidrogênio era independente do processo de passivação, mas a impedância mostrou que são dependentes, havendo forte interação do hidrogênio com o filme passivo de ferro. O circuito elétrico proposto (Figura 6) foi àquele que melhor ajustou as medidas de impedância feitas durante a permeação de hidrogênio, entretanto os valores do coeficiente de difusão do hidrogênio no aço não foram compatíveis com os da literatura.



**Figura 6.** Circuito considerado para definir a impedância de permeação.  $R_e$  é a resistência do eletrólito;  $C_1$  e  $R_1$  são a capacitância e a resistência da parcela de passivação, respectivamente;  $C_2$ ,  $R_2$  são a capacitância e a resistência da parcela de difusão, respectivamente; e  $W$  é a impedância de difusão de Warburg.

ZENG *et al.* [47], desta vez, num aço X70, propuseram uma explicação sobre a promoção da corrosão localizada causada pelo hidrogênio: o hidrogênio aumenta o transporte de cátions intersticiais e lacunas de ânions no filme passivo, resultando num incremento nas concentrações de íons ferrosos e lacunas de oxigênio no filme; isto leva à deterioração da estrutura do filme.

MODIANO [26] mostrou que na superfície de detecção de hidrogênio num aço ABNT 10B22 em solução tampão borato, a permeação de hidrogênio aumenta significativamente a velocidade de corrosão devido à diminuição da estabilidade do filme passivo. Além disto, observou que, mediante permeação, o potencial de circuito aberto se estabiliza num valor onde se considera que o filme de óxido é muito fino, indicando que o hidrogênio reduz o filme passivo contendo óxidos de Fe(III). Observou também a formação de bolhas de  $H_2$  no lado de detecção com microscópio estereoscópio.

ZHANG *et al.* [48] usaram técnicas como “*Auger Electron Spectroscopy*” (AES), “*Secondary Ion Mass Spectroscopy*” (SIMS), “*X-ray Photoelectron Spectroscopy*” (XPS) e “*Nuclear Reaction Analysis*” (NRA), para estudar os perfis de filmes passivos crescido sobre um aço de baixo teor de carbono, X70, também em solução tampão com pH 8,4. Eles concluíram que na presença de hidrogênio o filme passivo se transforma numa estrutura dominada por hidroxilas. A espessura do filme se mantém, porém há mais hidroxilas na parte externa do filme que na interna, isto é, mais FeOOH (e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é substituído por hidroxilas que por FeO ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

NINGSHEN *et al.* [49] estudaram os efeitos do hidrogênio de filmes crescidos sobre um aço inoxidável 316L variando a composição de nitrogênio no aço. Antes dos testes eletroquímicos as amostras foram carregadas com hidrogênio com altas densidades de corrente catódica numa solução 0,1M NaOH + 250 ppm de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por duas horas; logo, em seguida foram submersas numa solução 0,5M NaCl para a realização de ensaios eletroquímicos tais como impedância eletroquímica e registro de curvas de polarização. Os diagramas de Nyquist foram ajustados a um circuito “*Randles*” e mostraram que com a presença de hidrogênio a resistência de polarização diminui, pelas curvas de polarização anódica, a corrente de passivação aumenta. Além disto, por meio de AES, nas amostras que não foram carregadas verificaram nitrogênio no filme passivo, mas as amostras que foram carregadas apresentaram dissolução preferencial e diminuição de nitrogênio e ferro.

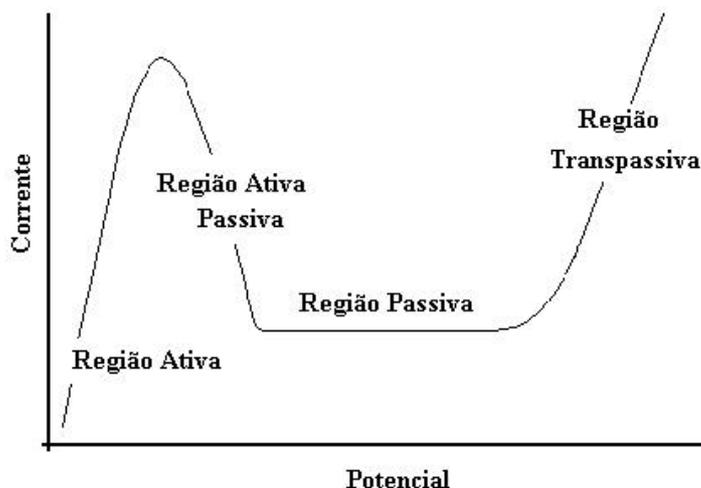
Até aqui temos abordado a interação do hidrogênio com os filmes passivos, e mostramos uma vez mais que aquela condição de contorno na superfície de detecção não é estacionária, pois existe uma desestabilização do filme passivo. Entretanto, mais adiante mostraremos que na realidade o que está acontecendo é uma redução do filme passivo devido ao hidrogênio. Mas, para entender melhor o fenômeno que acontece na superfície de detecção vamos explicar brevemente como são os filmes passivos no ferro.

### 2.5.2.3. Sobre a Passivação Eletroquímica do Ferro ou Aço

#### 2.5.2.3.1. Curva Anódica

Muitas vezes quando é aplicado um potencial anódico sobre uma superfície metálica do eletrodo, forma-se na sua superfície um filme protetor, o qual diminui a velocidade com que se dissolve o metal e isola o eletrodo de seu ambiente. Este processo é conhecido como passivação eletroquímica.

A passivação só acontece em alguns metais e quando o eletrólito é apropriado. Por exemplo, o ferro em soluções aquosas ácidas só vai passar numa faixa de potencial estreita, enquanto, em soluções alcalinas essa faixa é maior. Este processo pode ser observado numa curva de polarização anódica, ou corrente estacionária contra potencial, como na Figura 7. Esta curva se inicia no potencial de corrosão, e, geralmente, é dividida em quatro regiões: ativa, ativa - passiva, passiva, e transpassiva [50].



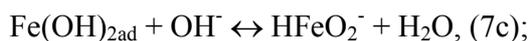
**Figura 7.** Curva Típica de Polarização Anódica.

Na região ativa existe a dissolução metálica: à medida que o potencial aumenta a corrente também aumenta por causa da dissolução metálica, enquanto os produtos se depositam sobre a superfície. A transição ativo/passiva começa quando a corrente chega a um máximo, cujo potencial é chamado de passivação primária; logo, os produtos da dissolução formam um filme, e fazem cair a corrente. Na região passiva a corrente fica constante devido ao filme compacto que se forma. Já, na região transpassiva, a corrente pode aumentar por causa da re-dissolução deste filme ou caso contrário, a oxidação da água [50].

#### 2.5.2.3.2. Mecanismo de dissolução do ferro em meio alcalino.

Existem poucos estudos sobre o mecanismo de dissolução do ferro em soluções neutras, comparados com meios ácidos e alcalinos. SEO *et al.* [51] argumentam que é difícil determinar a cinética e o mecanismo da corrosão em meios aquosos neutros devido às limitações da polarização anódica e às pequenas densidades de corrente nessa região de potencial.

Em 1982, DRAZIC e HAO [52] estudaram um eletrodo ativo de ferro em meio alcalino mediante a análise das curvas de polarização. Foi assim que eles propuseram o seguinte mecanismo:



Outros pesquisadores [52] usaram técnicas alternativas, não eletroquímicas, como Espectroscopia de Reflectância para constatar que o  $\text{HFeO}_2^-$  é o produto da reação de dissolução que depois transforma-se em  $\text{Fe(OH)}_2$ .

#### 2.5.2.3.3. Polarização Anódica do Ferro

LI *et al.* [53] utilizando várias técnicas eletroquímicas, como a voltametria cíclica e a impedância eletroquímica, determinaram o comportamento do ferro em solução tampão borato com pH 8,4 durante uma polarização anódica, realizada a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Eles encontraram que a região ativa está entre -0,78 e -0,60V(ECS); a região ativa - passiva está entre -0,60 e -0,45V (ECS); a região passiva entre -0,45 e 0,9V(ECS); e a região transpassiva em potenciais maiores a 0,9V(ECS). Além disso, concluíram que na região ativa forma-se  $\text{Fe(OH)}_2$  sendo que na transição ativa-passiva, o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é formado. Na região passiva, a reação envolve a oxidação de Fe(II) no filme passivo a Fe(III) em baixos potenciais (-0,45 a 0V); e, para potenciais maiores, o crescimento do filme passivo ocorre com perda de água.

Já para o caso do ferro em 0,1 M de NaOH, JOIRET *et al.* [54] observaram seis picos na varredura anódica de um voltamograma cíclico, como na Figura 8. Além da voltametria cíclica, usaram Espectroscopia Raman (SERS), e com esta última, verificaram a existência de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em todo o espectro de potencial.

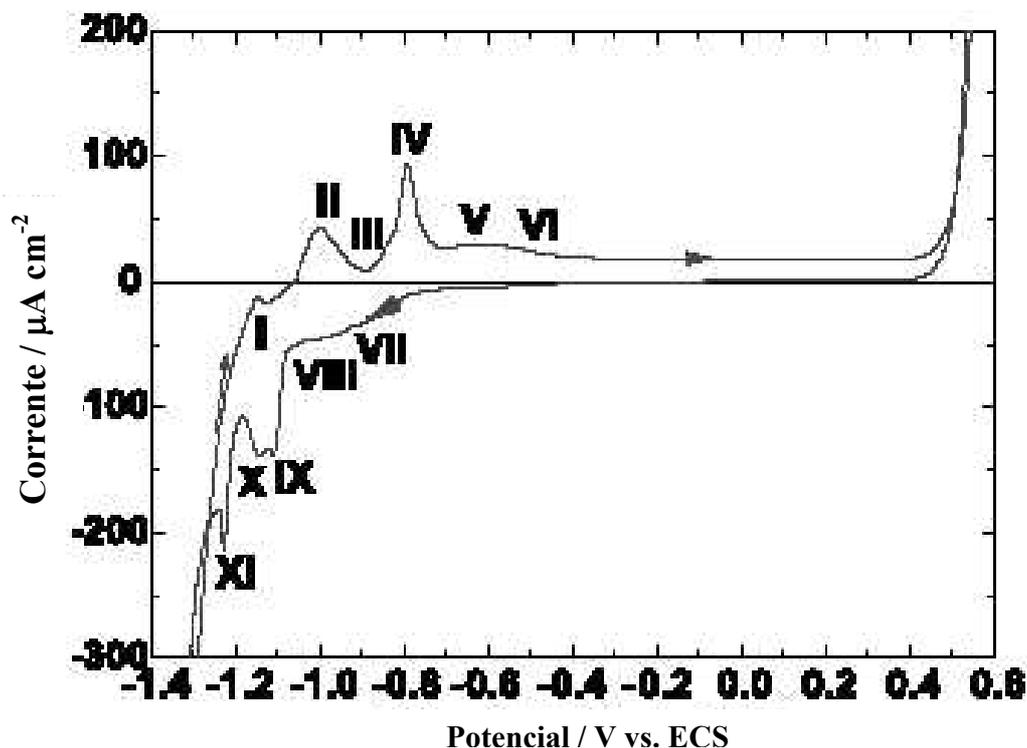


Figura 8. Voltamograma, Ferro em 0,1 M de NaOH, 0,5 mV s<sup>-1</sup>. [59]

O pico I foi atribuído à oxidação do hidrogênio adsorvido na superfície; O pico II aos processos redox entre o Fe<sup>0</sup> e Fe<sup>+2</sup> formando Fe(OH)<sub>2</sub> ou FeO; O pico III à formação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; O pico IV à formação de magnetita; O pico V e VI são atribuídos à formação de duas espécies diferentes de Fe<sup>+3</sup>, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e α-FeOOH.

#### 2.5.2.3.4. Propriedades Condutoras dos Filmes Passivos

Os óxidos de ferro como a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e a maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são considerados semicondutores, onde a condutividade elétrica está relacionada ao movimento de elétrons nas bandas de condução cheias ou a lacunas na banda de valência cheia. Existem duas classes de semicondutores: tipo-p e tipo-n. Nos primeiros, há transporte de lacunas; no segundo, o transporte envolve elétrons [55].

Em 1982, o filme passivo foi considerado por CAHAN e CHEN [52] um “condutor químico”, porque a estequiometria permite ser um condutor eletrônico ou não, pois, a propriedade condutora é influenciada pelas mudanças nos estados de valência. Portanto, o mais importante para que o filme passivo seja um bom condutor eletrônico é o número de defeitos presentes.

Segundo BOCKRIS [52], quando o filme é amorfo não há uma camada barreira ao transporte eletrônico e iônico, uma deficiência de prótons no filme leva a formar um gradiente de espécies iônicas com respeito aos prótons da solução, produzindo então um transporte iônico no filme.

MARTINI *et al.* [45] encontraram que o filme passivo formado em tampão borato tem características de um semicondutor tipo-n com uma alta concentração de doadores ( $2,6 \times 10^{21}$  doadores  $\text{cm}^{-3}$ ). Para obter isto, eles estudaram o comportamento de Mott-Schokky na faixa de potenciais de 0 a 0,6V (ECS) e consideraram que o filme consiste de estequiometria  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Com isto, eles concluíram que o filme de óxido nesta faixa de potencial é um bom condutor eletrônico, mas um pobre condutor iônico.

Também, SIKORA *et al.* [56] concordam que o filme passivo formado em solução tampão borato é um semicondutor *tipo-n* com caráter eletrônico, o qual contém dois tipos de defeitos: lacunas de oxigênio e Fe(II) intersticial.

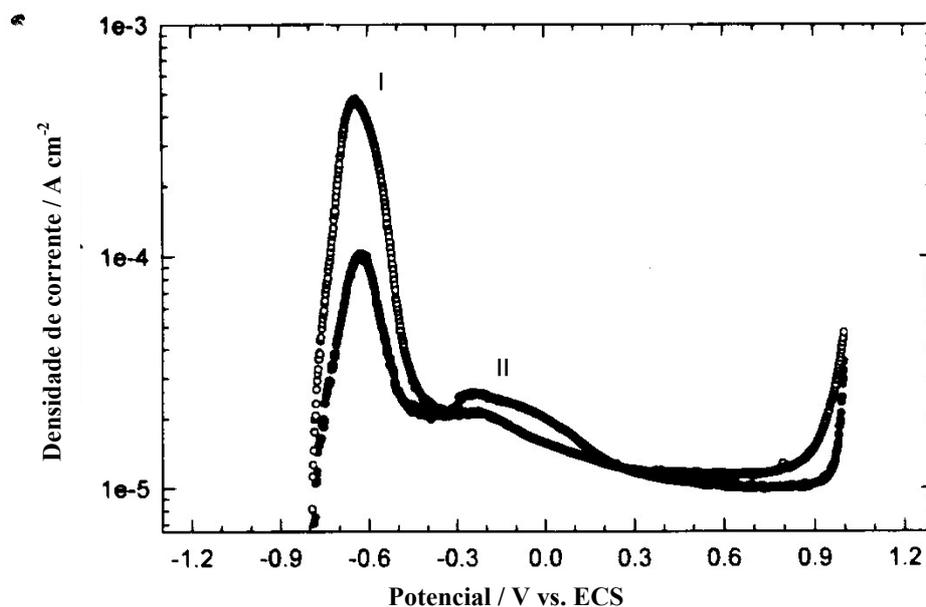
Por outro lado, BOJINOV *et al.* [57] usaram a técnica de Impedância Elétrica de Contato para quantificar as propriedades do filme passivo. Com esta, eles argumentaram que é possível diferenciar os processos que acontecem em diferentes velocidades no filme passivo. Além disto, eles usaram um modelo de transporte misto, ou seja, transporte iônico e eletrônico para explicar seus resultados. Eles reportaram que o coeficiente de difusão para condução eletrônica é muito maior que para transporte iônico, o que indica que o filme passivo é um condutor eletrônico predominante.

Já, YU *et al.* [46] mostraram a interação do hidrogênio com o filme passivo do ferro formado em solução tampão borato. O estudo foi realizado no compartimento de detecção de uma célula de permeação. Com isto, eles encontraram que o hidrogênio incrementa a densidade de doadores do filme passivo, embora, com o aumento do potencial esse efeito seja menos diferenciado.

#### 2.5.2.3.5. Influência do EDTA na Passivação do Ferro

SIKORA *et al.* [56] estudaram a influência do EDTA no sistema ferro em solução tampão borato com técnicas eletroquímicas. Na voltametria cíclica foi observado que a presença de EDTA aumenta a corrente ativa de dissolução, pico I (Figura 9). O mesmo acontece com a corrente do pico II, com menor interação, onde geralmente se atribui à oxidação do Fe(II) a Fe(III). Isto sugere que o EDTA presente na solução diminui a

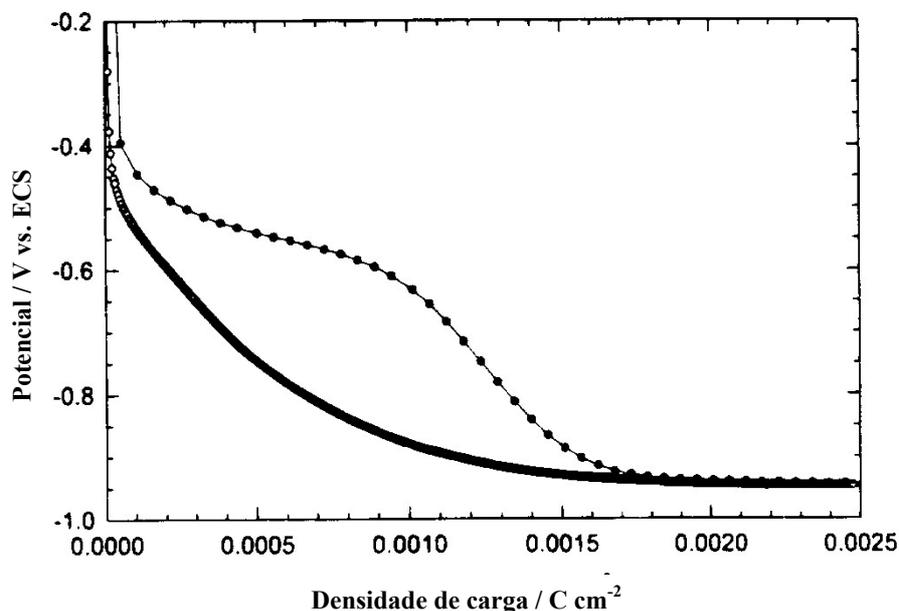
concentração do  $\text{Fe}^{2+}$  perto do eletrodo, pois o EDTA forma complexos com os íons de ferro, concluindo assim que em  $-0,6\text{V}$  (ECS) é formado um complexo  $[\text{Fe(II).EDTA}]$ . estes fatos também foram observados por MODIANO [26]



**Figura 9.** Voltamograma do Ferro em Solução Tampão Borato. Sem (●), e com (○) 0,01M EDTA.

Por meio da redução galvanostática de filmes passivos formados em  $0,4\text{V}$ (ECS) por 20 minutos, na presença de EDTA, a redução procede muito mais rápido que em solução borato sem EDTA (Figura 10). A característica do potencial perto de  $-0,55\text{V}$ , o qual é atribuído à redução de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe(II)}$ , não é evidente na presença de EDTA.

Curvas de redução galvanostática de óxidos passivos previamente formados a distintos potenciais mostraram que quando o filme é formado na presença de EDTA, as curvas de redução não apresentam pontos de inflexão para a redução do  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe(II)}$ . Por outro lado, essa redução de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foi observada no filme formado na ausência de EDTA, em  $-0,55\text{V}$ . Isto indica que na presença de EDTA a existência de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  não é significativa na sua composição.



**Figura 10.** Redução Galvanostática do Ferro em Solução Tampão Borato. Sem (●), e com (—) 0,01M EDTA.

#### 2.5.2.3.6. Caracterização do Substrato de Ferro

LI e MEIER [58] reduziram o filme passivo de ferro formado em solução tampão borato com pH 8,4 e mostraram por meio de Microscopia de Força Atômica (AFM) que existe corrosão localizada sobre a superfície após reduzir o filme de óxido. Também mostraram que os óxidos cresceram em sítios defeituosos da superfície.

DIAZ-PEREZ *et al.* [59] estudaram os primeiros estágios de crescimento de um filme passivo por meio de EC-STM “*in-situ*” (Microscopia de Varredura de Tunelamento Eletroquímico). O sistema utilizado foi ferro em solução tampão borato pH 7,5. Da análise das imagens obtidas, eles propuseram um mecanismo de dissolução do Fe(II) e formação do hidróxido Fe(II) na superfície do ferro: o processo começa em potenciais de oxidação do ferro baixos, -0,8V e entre -0,88V e -0,8V acontece dissolução do ferro seguida de um processo de nucleação rápida observado na superfície. Esta etapa acontece sob corrente catódica, havendo assim desprendimento de hidrogênio quando a oxidação do ferro começa. A dissolução do ferro e formação do hidróxido procede sobre toda a superfície na região ativo-passiva, a partir de um processo competitivo que leva, por último, a cobertura completa da superfície pelo hidróxido.

Como visto, há ainda muita discussão sobre o efeito do hidrogênio tanto na superfície de entrada como de saída de membrana numa célula de permeação. Embora haja muito trabalho feito, a grande maioria está focada em efeitos de permeação em si, desprezando os efeitos de entrada e saída. Em trabalho preliminar abordou-se este efeito interfacial na entrada de hidrogênio no metal. No presente trabalho de tese vamos nos concentrar na interação superfície – hidrogênio na região de saída do mesmo. Isto é, onde ocorre o processo  $H^0 \rightarrow H^+ + e^-$ .

## 2.6. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Várias técnicas eletroquímicas foram aplicadas nesta pesquisa. Entre elas, a Impedância Eletroquímica, a Voltametria cíclica, a cronopotenciometria, a cronoamperometria, e o microscópio eletroquímico.

### 2.6.1. Impedância Eletroquímica

Esta técnica fornece informações sobre uma interface metal/eletrólito, as quais não são facilmente obtidas com outras técnicas eletroquímicas, sobretudo aquelas estacionárias. Por isto, ela possui um amplo campo de aplicações na avaliação de revestimentos, nas análises de mecanismos eletroquímicos e nos estudos de sistemas limitados pelo transporte de massa, entre outros. Ela emprega perturbações de baixa amplitude em corrente ou potencial em torno de um ponto estacionário onde pode ser assumida a linearidade do sistema. Geralmente, realiza-se uma análise da resposta à perturbação em função da frequência para formular um modelo cinético do sistema em estudo. Uma descrição mais detalhada da técnica pode ser encontrada no trabalho de MATTOS [60].

### 2.6.2. Voltametria Cíclica

Diferente de outras técnicas eletroquímicas, a voltametria cíclica se caracteriza pela varredura de uma região de potencial com velocidade constante. Basicamente, esta varredura consiste na repetição de uma varredura padrão, ou ciclo, que inicia num potencial  $E_1$  vai até um potencial  $E_2$  e retorna ao potencial inicial  $E_1$ . A partir disto, obtém-se uma resposta de corrente, a qual se registra em função do potencial, num gráfico chamado voltamograma cíclico.

Geralmente, nesse gráfico aparecem os picos de corrente com seus correspondentes potenciais, os quais são extremamente importantes na análise do sistema eletroquímico; pois eles estão relacionados com fenômenos do sistema.

Esta técnica é muito utilizada para estudar o mecanismo de reações eletroquímicas, tanto das reações homogêneas como das heterogêneas. Além disto, ela é recomendável para estudar pela primeira vez sistemas eletroquímicos desconhecidos, devido à rápida identificação dos potenciais onde acontecem os processos. Com isto, torna-se possível delimitar a região de potencial para aprofundar o estudo. As descrições mais detalhadas desta técnica podem ser encontradas em muitos livros de eletroquímica [52] e [10].

### **2.6.3. Cronoamperometria**

Está técnica consiste em manter um potencial constante e registrar a corrente no tempo. Com está técnica foi possível obter as correntes de passivação da superfície e de permeação de hidrogênio. Além disto, também é possível fazer uma curva de corrente estacionária contra potencial.

### **2.6.4. Cronopotenciometria**

Está técnica consiste em manter uma corrente constante e registrar o potencial no tempo. Com esta técnica foi possível obter transientes de potencial na superfície de detecção, enquanto se permeava hidrogênio através do corpo-de-prova.

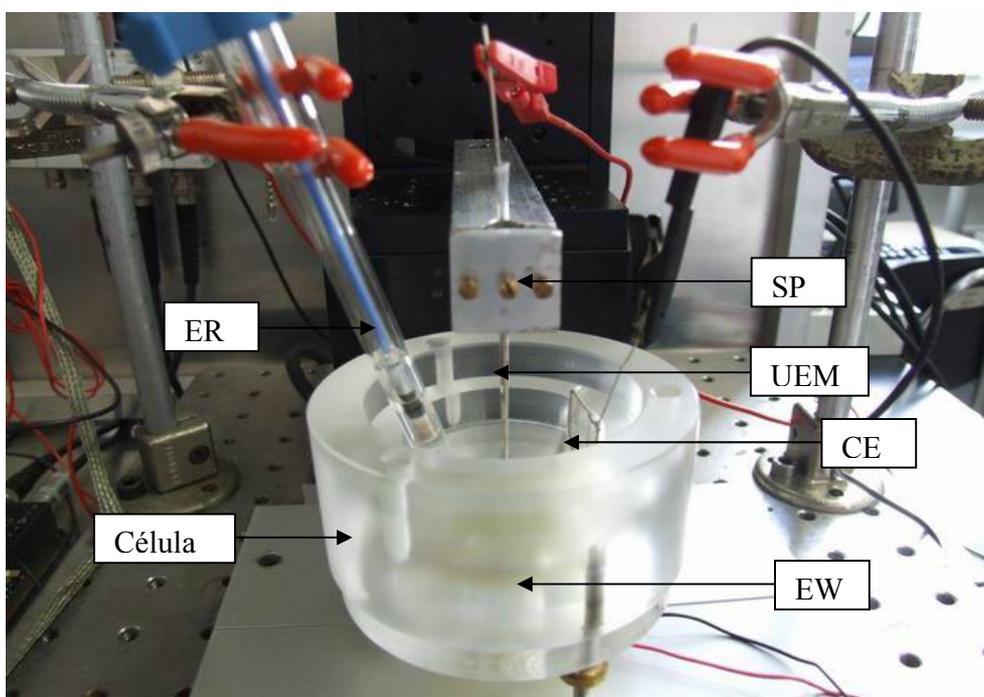
### **2.6.5. Microscopia Eletroquímica de Varredura. SECM.**

A Microscopia Eletroquímica de Varredura pertence à família das microscopias de varredura por sonda, como a microscopia de tunelamento, STM. Entretanto, no caso do SECM, a sonda é um Ultramicroeletrodo (UME) que varre uma superfície imersa numa solução, sendo possível a caracterização eletroquímica de superfícies isolantes e condutoras na escala de micrometros e nanometros.

Essa caracterização pode ser feita por dois modos que dependem da condutividade do substrato, os quais são: “*Feedback*” Negativo e “*Feedback*” Positivo. No primeiro, para substratos isolantes, as variações de corrente são relacionadas às mudanças locais da topografia do substrato. No segundo, para substratos condutores, as variações de corrente são relacionadas às mudanças locais de topografia e reatividade local.

Nesses modos, durante toda a varredura a distância entre a ponta do UEM ao substrato é mantida constante por algum tipo de controle mecânico. Este valor de resistência foi

previamente medido pela Impedância Eletroquímica. Com este controle, a Resistência do Eletrólito ( $R_e$ ) é registrada usando altas frequências para eliminar o efeito da impedância de difusão e da resistência de transferência de carga. As imagens obtidas estão dadas numa unidade adimensional chamada de resistência normal ( $R^{NORM}$ ), a qual é a relação entre  $R_e$  medido e a resistência previamente medida longe do substrato ( $R_\infty$ ). Maior informação desta técnica está nos trabalhos de V. VIVIER *et al.*[61-63]. A Figura 11 é uma fotografia do equipamento usado neste tipo de microscopia.



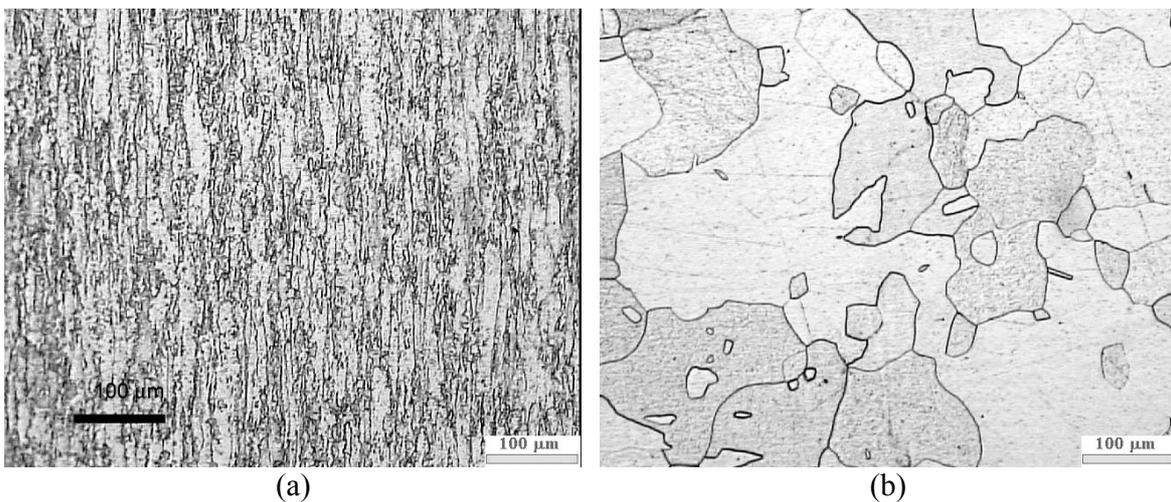
**Figura 11.** Equipamento para fazer ensaios de SECM. ER, Eletrodo de Referência; CE, Eletrodo Auxiliar; UEM, Ultramicroeletrodo; EW, eletrodo de trabalho; e SP, sistema de posicionamento.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 MATERIAIS

O ferro de 99,5% de pureza foi o material utilizado no desenvolvimento do trabalho. Este metal foi comprado na empresa *Goodfellow Inc.* em forma de lâminas quadradas de 100 mm de lado e 250  $\mu\text{m}$  de espessura. Essas chapas foram cortadas em quadrados de 20 mm de lado, com um disco de diamante, para obter os corpos-de-prova.

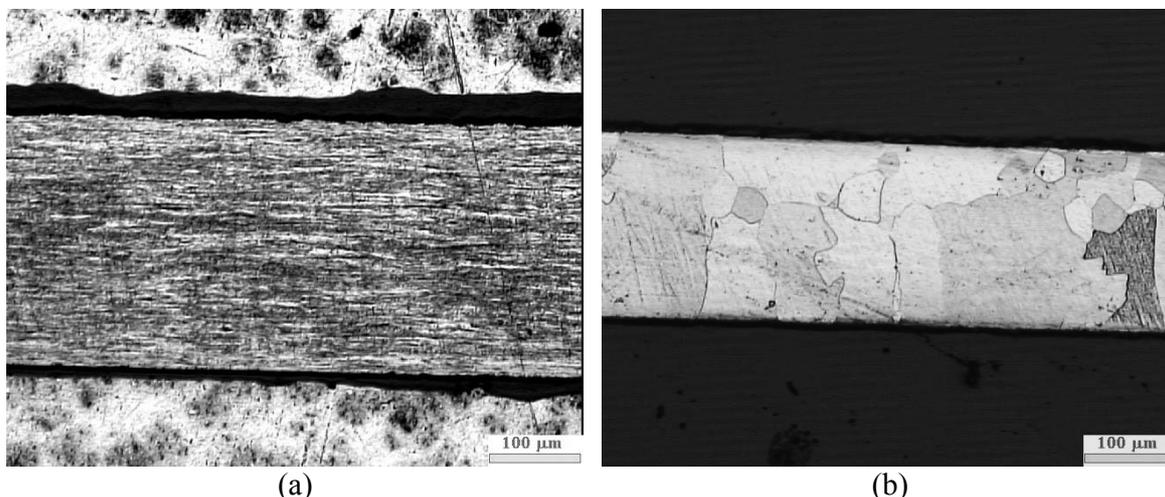
As membranas foram aquecidas num forno, numa atmosfera de argônio, a 900 °C por uma hora, seguido de um resfriamento lento no mesmo forno, cujo fim era deixar a microestrutura homogênea no metal.



**Figura 12.** Micrografias da Superfície dos Corpos-de-Prova. 100X. (a) antes e (b) depois do tratamento térmico. O ataque químico usado foi feito com Nital 2%.

Na Figura 12 são apresentadas as microfotografias da superfície do ferro, antes e depois do tratamento térmico. Na micro-fotografia (a), do ferro como recebido, observam-se os grãos finos e compridos, os quais são produtos do processo de laminação. Depois do tratamento térmico, Figura 12 (b), observa-se uma estrutura mais homogênea de grãos maiores. O tamanho de grão da superfície foi difícil de identificar nos corpos-de-prova sem tratamento térmico, estimando 1700 grãos/ $\text{mm}^2$ , entretanto, nos corpos-de-prova com tratamento térmico o valor estimado foi de 160 grãos/ $\text{mm}^2$ . Portanto, além de aumentar o

tamanho de grão, observa-se que após tratamento térmico a quantidade de defeitos diminui, permitindo assim que exista maior difusividade de hidrogênio através do material.



**Figura 13.** Micrografias da Espessura dos Corpos-de-Prova. 100X. (a) antes e (b) depois do tratamento térmico.

Por outro lado, na Figura 13 são apresentadas as micrografias da espessura dos corpos-de-prova. Na micrografia (a) é impossível determinar o tamanho de grão; no entanto, depois do tratamento térmico, micrografia (b), o tamanho de grão estimado foi de 150 grãos/mm<sup>2</sup>.

Em suma, o material usado como corpo-de-prova neste trabalho foi ferro policristalino com aproximadamente 150 a 160 grãos/mm<sup>2</sup>, podendo ter ainda alguns, pois segundo o fabricante o material possui 0,3% Mn, 0,1%Si, menos de 0,04%P, menos de 0,05%S e menos de 0,008%C.

As membranas de ferro foram preparadas antes de serem montadas nos ensaios. Essa preparação consistiu num polimento mecânico com lixa 1500, e algumas vezes, polido com pasta de diamante com granulometria 1μm. Em seguida, cada uma foi lavada com água destilada, desengordurada com acetona e por último secas com ar quente.

### 3.2. ELETRÓLITOS

Para esta pesquisa, vários reagentes foram utilizados dependendo do ensaio a ser feito. No compartimento de detecção, somente usaram-se quatro soluções: solução tampão borato, TB; solução de hidróxido de sódio, NaOH; solução tampão borato com EDTA

(ácido etilenodiaminotetracético), TB+EDTA; e, solução de hidróxido de sódio mais EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), NaOH+EDTA. No compartimento de geração de hidrogênio, usou-se unicamente solução de hidróxido de sódio com tri-óxido de arsênio. Todas essas soluções foram desareadas antes de serem usadas e mantidas neste estado durante os ensaios. Na Tabela 3 se apresentam as concentrações utilizadas.

**Tabela 3.** *Eletrólitos usados nesta pesquisa.*

<b>Solução</b>	<b>Abreviação</b>	<b>Composição</b>	<b>PH</b>
Tampão Borato	TB	0,3M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,075M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	8,4
Hidróxido de Sódio	NaOH	0,1M NaOH	12,5
Tampão Borato + EDTA	TB+EDTA	0,3M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 0,075M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 0,01M EDTA	8,4
Hidróxido de Sódio + EDTA	NaOH+EDTA	0,1M NaOH + 0,01M EDTA	12,5
Hidróxido de Sódio + Arsênio	NaOH+As	0,1M NaOH + 2 mg L <sup>-1</sup> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,5

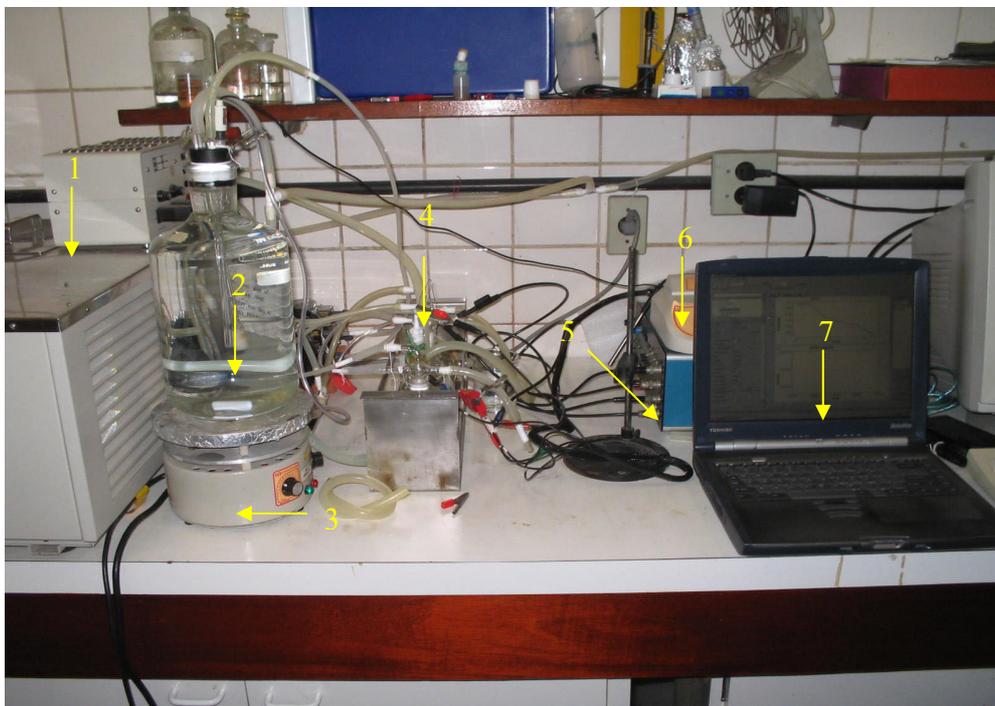
### 3.3. EQUIPAMENTOS

Na maioria dos ensaios eletroquímicos se utilizou uma célula de permeação de hidrogênio fabricada em vidro. Ela está dividida em dois compartimentos pela membrana metálica, que é o eletrodo de trabalho, sendo os mesmos chamados de compartimento de detecção e de geração. O primeiro contém um eletrodo de referência e um eletrodo de platina, o qual funciona como eletrodo auxiliar. No segundo, o de geração, só contém um eletrodo de platina. Além disso, cada parte está desenhada para manter a temperatura constante da solução e desoxigenar a solução durante o teste.

Nesta pesquisa utilizou-se para os ensaios eletroquímicos o potenciostato/galvanostato *FemtoStat FAS2*, da empresa *Gamry Instruments Inc*, o qual é controlado por dois programas da mesma empresa, chamados *PHE200* e *EIS300*. Este aparelho foi empregado no compartimento de detecção da célula de permeação de hidrogênio. No outro lado, no compartimento de geração foi utilizado o potenciostato/galvanostato *PG-05*, da *Omnimetra Instrumentos Inc*.

A temperatura dos ensaios eletroquímicos foi controlada por um banho *Ultra-Termostático UNITEMP*, modelo 116C da *FANEM Inc*. Além disso, para a caracterização das superfícies, utilizou-se um Microscópio Eletroquímico de Varredura, SECM e a microscopia ótica, MO.

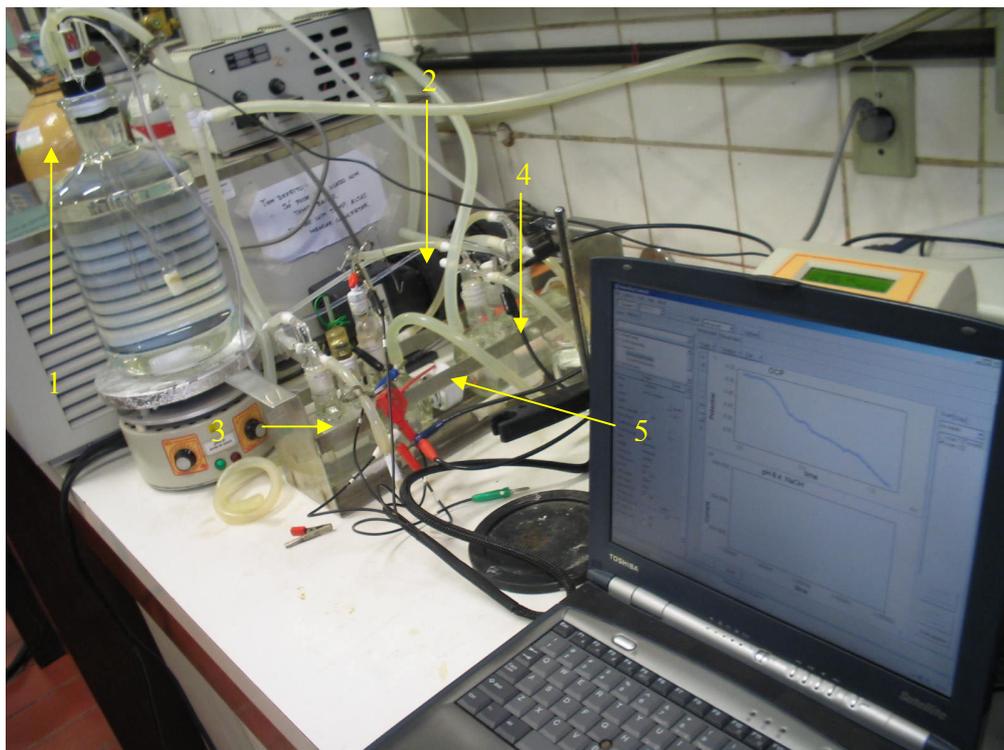
Em alguns ensaios foi preciso circular solução através da célula, para isto foi utilizada uma bomba peristáltica e uma chapa de aquecimento e agitação.



**Figura 14.** Fotografia de um ensaio eletroquímico. (1) banho, (2) solução teste, (3) chapa aquecedora e agitadora, (4) célula de permeação, (5) galvanostato para gerar hidrogênio, (6) pH-metro e (7) computador que governa o potenciostato na detecção.

Na Figura 14 está uma fotografia dos aparelhos usados nos testes eletroquímicos. Da mesma forma, a Figura 15 mostra outra perspectiva do conjunto.

Por último, todos os potenciais estarão referidos neste trabalho ao eletrodo de referência calomelano saturado (ECS), e a temperatura usada em cada ensaio foi de 300K.



**Figura 15.** Fotografia de um ensaio eletroquímico. (1) gás N<sub>2</sub>, (2) bomba peristáltica, (3) compartimento de detecção, (4) compartimento de geração, (5) corpo-de-prova.

### 3.4. MÉTODOLOGIA DOS ENSAIOS

#### 3.4.1. Voltametria Cíclica

Dois procedimentos foram realizados para a aplicação desta técnica. O primeiro partindo de uma superfície ativa e o segundo partindo de uma superfície passiva.

- *Procedimento I:*

Neste procedimento de quatro etapas obteve-se um voltamograma para cada uma delas. Essas foram: (i) *sem permeação de hidrogênio*, onde antes de dar início à varredura foi aplicado um potencial de  $-0,95\text{V}$  por 5 minutos; (ii) *com permeação de hidrogênio*, onde a varredura foi feita durante a aplicação de  $-7\text{mA cm}^{-2}$  no compartimento de geração, a qual começou no mesmo instante que acabou a polarização de  $-0,95\text{V}$  por 5 minutos no compartimento de detecção; (iii) logo *após permeação de hidrogênio*, onde a varredura foi feita logo após desligar a corrente no compartimento de geração; e, por último, (iv) *depois da permeação*, onde a varredura foi feita quando o potencial no compartimento de detecção se estabilizou.

- *Procedimento II:*

Para fins comparativos, o procedimento II consistiu na realização de um ensaio com permeação e outro sem permeação. No primeiro, esperou-se a estabilização do potencial de circuito aberto,  $E_{ca}$ . Em seguida, polarizou-se neste potencial, na detecção, e após 15 minutos se começou permear o hidrogênio através da amostra até atingir o estado estacionário. A partir daqui, iniciou-se a varredura para se obter o voltamograma. O segundo foi semelhante, esperou-se a estabilização do potencial de circuito aberto. Em seguida manteve-se este potencial durante 15 minutos acrescido o mesmo tempo para a corrente de permeação do outro ensaio atingir o estado estacionário. A partir daqui, começou-se o registro do voltamograma.

#### **3.4.2. Curvas de Polarização Estacionárias**

Para uma análise mais detalhada do efeito do  $H^0$  e do EDTA em toda a faixa de potencial anódico dos sistemas que foram estudados, obteve-se o comportamento da corrente estacionária em função do potencial; foi assim que duas curvas de polarização estacionárias foram obtidas para cada sistema: uma delas com permeação de hidrogênio através da membrana metálica e a outra sem permeação de hidrogênio.

Na curva com permeação de hidrogênio esperou-se a estabilização do potencial de circuito aberto na solução do compartimento de detecção da célula de permeação, e foi mantida a polarização neste valor de potencial. Após 15 minutos, no compartimento de geração (catódico), aplicou-se uma corrente catódica de  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $0,1\text{M NaOH} + 2 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{As}_2\text{O}_3$  para fornecer o hidrogênio e na detecção esperou-se que a corrente atingisse o estado estacionário. Por outro lado, no procedimento sem permeação, o potencial de circuito aberto foi aplicado na detecção durante o mesmo tempo que a corrente de permeação demorou para se estabilizar. A segunda parte consistiu no registro da corrente estacionária a cada incremento de potencial,  $0,025 \text{ V}$ , sendo  $900 \text{ s}$  o tempo máximo de esperar para atingir essa estabilidade.

#### **3.4.3. Perda de Massa**

Foram realizados dois ensaios de perda de massa no ferro usando uma solução TB com EDTA no compartimento da detecção. O potencial aplicado nos dois experimentos foi de  $-0,65\text{V}$  durante 42 horas. Num desses ensaios foi aplicada uma corrente catódica no compartimento de geração de  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $0,1\text{M NaOH} + 2 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{As}_2\text{O}_3$  durante todo o ensaio. No outro ensaio não foi aplicada essa corrente catódica no lado de geração.

Após 42 horas foram retirados os corpos de prova da célula e procedeu-se a quantificação da perda de massa conforme a norma ASTM G1 [64].

#### **3.4.4. Transientes de Potencial.**

Para cada sistema foram obtidos três transientes de potencial de circuito aberto no compartimento de detecção da célula de permeação de hidrogênio: (i) um filme passivo foi crescido utilizando 0,25V por 30 minutos, logo a polarização foi desligada e foi registrado o potencial; (ii) um filme passivo foi crescido naquelas mesmas condições, 0,25V por 30 minutos, logo a superfície foi polarizada utilizando -0,95V por uma hora, depois o potencial de circuito aberto foi registrado com o tempo; (iii) depois de crescer o filme passivo nas mesmas condições, -0,25V por 30 minutos, uma densidade de corrente foi aplicada no compartimento de geração de  $-7\text{mA cm}^{-2}$  para fornecer o  $\text{H}^0$  e, durante a permeação, o potencial de circuito aberto foi registrado no tempo.

#### **3.4.5. Permeação de Hidrogênio**

Os ensaios de permeação foram realizados em três etapas: (i) antes da permeação de hidrogênio, onde a estabilização do sistema foi esperada por três horas, seja polarizando a superfície seja esperando o potencial de circuito aberto se estabilizar no compartimento de detecção; (ii) a permeação de hidrogênio, quando foi ligada a polarização catódica no compartimento de geração da célula ( $-7\text{mA cm}^{-2}$  em  $0,1\text{M NaOH} + 2\text{mg l}^{-1} \text{As}_2\text{O}_3$ ) e no compartimento da detecção, o potencial de circuito aberto, ou a corrente, foi registrado com o tempo; (iii) após a permeação de hidrogênio, onde se desligou a geração do lado catódico e continuou-se registrando o potencial de circuito aberto, ou a corrente, com o tempo.

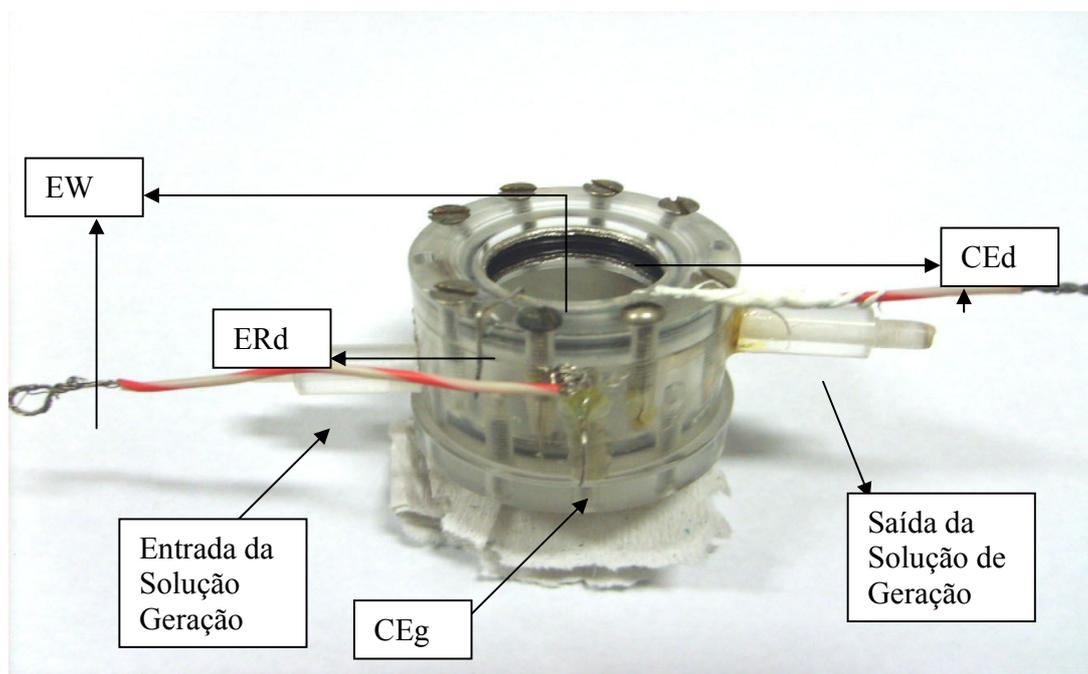
#### **3.4.6. Impedância Eletroquímica**

As medidas de impedância foram realizadas no estado estacionário do sistema estudado, geralmente, utilizando uma amplitude de 10 mV e 7 pontos/década numa faixa de frequências de 40 kHz a 4 mHz.

#### **3.4.7. Microscopia Eletroquímica de Varredura. SECM.**

Para os ensaios no SECM usou-se uma célula de permeação de hidrogênio especial (Figura 17). Ela também está composta por dois compartimentos: o inferior chamado de geração e o superior chamado de detecção. No primeiro, utilizou-se uma solução  $0,1\text{M NaOH}$  para gerar hidrogênio, a qual foi re-circulada durante a permeação para eliminar as bolhas de  $\text{H}_2$ ; uma densidade de corrente de  $-7\text{mA cm}^{-2}$  foi aplicada. No compartimento de

detecção utilizou-se uma solução 0,1M NaOH e aplicou-se um potencial de -0,1V durante todo o ensaio.



**Figura 17.** Célula de Permeação de Hidrogênio para SECM. Onde, EW é o eletrodo de trabalho, CEd é o contra-eletródo no compartimento de detecção, ERd é o eletrodo de referência e CEg é o contra-eletródo na geração.

O UME utilizado para varrer a superfície anódica foi um fio de platina (*Goodfellow Inc.*) com 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro embutido num tubo de vidro. Ele foi finamente polido e limpo em banho de ultra-som numa solução de etanol 50%.

O SECM possui um sistema de posicionamento em três eixos (VP-25XA, Newport) dirigido por um codificador de movimento (ESP300, Newport), permitindo assim uma resolução espacial de 100 nm nas três direções. Uma câmera CCD (SONY) conectada a um monitor permite o posicionamento manual preliminar da sonda próximo do substrato. A polarização da sonda é feita por meio de um bipotenciostato. O módulo da impedância da ponta da sonda, feita em altas frequências, foi medido com um dispositivo analógico. Uma onda senoidal de potencial (frequência de 75-150 kHz e amplitude de 10 – 50 mV) aplicada por um gerador de função (TG550, TTI) foi sobreposta à voltagem DC. O sinal de resposta é enviado a um analisador de frequência. Todo este sistema é controlado por um programa desenvolvido em LABWIEV.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visando entender a influência do hidrogênio sobre o estado eletroquímico de um eletrodo de ferro em soluções alcalinas de pH 8,4 e 12,5 com e sem adição de EDTA, apresentam-se os resultados obtidos por meio de diferentes técnicas eletroquímicas, entre elas: a voltametria cíclica, a impedância eletroquímica, a cronoamperometria e a cronopotenciometria.

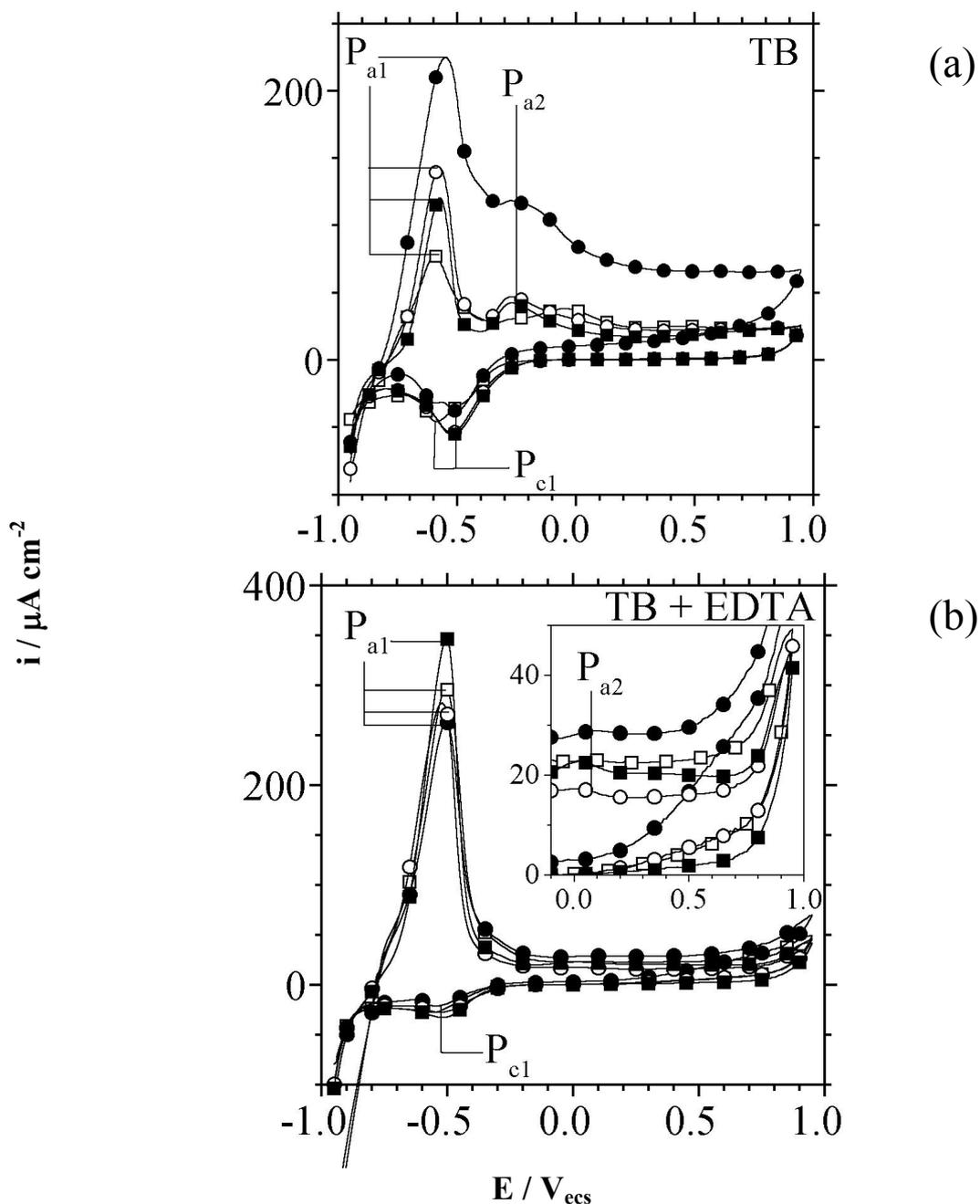
### 4.1. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS

A voltametria cíclica foi a primeira técnica aplicada para obter informações eletroquímicas mediante a análise das variações dos perfis  $E$  vs  $i$  causadas pelo hidrogênio no compartimento de detecção da célula de permeação. Para isto, dois procedimentos experimentais foram realizados em cada sistema, os quais estão descritos na seção anterior, nas páginas 32 e 33. O primeiro, iniciando a partir de uma superfície ativa; e o segundo, iniciando a partir de uma superfície passiva.

#### 4.1.1. Procedimento I

- *Sistema Ferro em Tampão Borato com e sem EDTA, pH 8,4*

Na Figura 18 tanto na ausência de EDTA (a), como na presença de EDTA (b), dois picos anódicos foram observados em todas as etapas do procedimento, os quais foram confirmados por vários autores [59, 65, 66]: o primeiro pico anódico,  $P_{a1}$ , está relacionado à formação de um hidróxido de Fe(II); o segundo,  $P_{a2}$ , geralmente está relacionado à formação de um hidróxido de Fe(III) segundo reportaram BUCHLER *et al.*[66]



**Figura 18.** Voltamogramas Cíclicos do Procedimento I. Sistemas: (a), 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; e (b), 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 0,01 M EDTA. Etapas: (□) antes da; (●) durante a; (○) logo em seguida a; e (■) depois da permeação de hidrogênio.  $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Por outro lado, dois picos catódicos foram somente observados na etapa sem permeação de hidrogênio do sistema tampão borato sem EDTA, os quais estão relacionados à redução dos óxidos/hidróxidos de Fe (III) e de Fe (II) [59]. Porém, nas outras etapas,

mesmo com EDTA, a presença do pico catódico relacionado à redução do óxido/hidróxido de Fe (II) não foi observada.

**Tabela 4.** Valores dos picos observados nos voltamogramas da figura 5.1.

Eletrólito	Etapa	$E_{pa1}$ /V	$i_{pa1}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{pa2}$ /V	$i_{pa2}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{pc1}$ /V	$i_{pc1}$ / $\mu\text{A cm}^{-2}$
Tampão Borato (pH 8,4)	Sem H	-0,58	77	-0,05	34	-0,58	-45
	Com H	-0,54	224	-0,26	119	-0,50	-38
	Após H	-0,57	143	-0,27	47	-0,50	-52
	Depois H	-0,57	120	-0,27	43	-0,50	-55
Tampão Borato com EDTA (pH 8,4)	Sem H	-0,51	296	0,07	23	-0,56	-27
	Com H	-0,51	262	0,10	29	-0,55	-21
	Após H	-0,52	282	0,10	17	-0,52	-27
	Depois H	-0,50	346	0,10	23	-0,51	-33

*Nota:* pa = pico anódico; pc = pico catódico, H = referente à permeação de hidrogênio.

Na tabela 4 são apresentados os valores de potencial e de corrente de pico dos voltamogramas mostrados anteriormente.

Com respeito ao papel do EDTA em todas as etapas, Figura 18 (b), é possível destacar que a corrente de dissolução é muito maior na presença deste agente complexante. Na Tabela 4, também se observa que as correntes do primeiro pico anódico,  $P_{a1}$ , são maiores na presença de EDTA. Este incremento de corrente na região ativa é associado a que parte do produto dessa dissolução, íons ferrosos, reage com o EDTA para formar um complexo  $[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]^{2+}$ . SIKORIA *et al.*[67] reportaram este fato no mesmo sistema; com referencia ao trabalho de RUBIM [68], eles determinaram que no pico -0,5V é formado o complexo  $[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]^{2+}$ , pois RUBIM [68], usando 2,2'-bipiridina (bipy) como agente complexante, encontrou nesse mesmo potencial o complexo  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$  via Espectroscopia Ramam. Além disso, GONZALES *et al.* [69] reportaram o mesmo comportamento sobre um eletrodo de platina em soluções com complexos de  $[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]$  e  $[\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}]$ . Por outro lado, o pico  $P_{a2}$  na presença de EDTA foi menor em todas as etapas do experimento com relação ao sistema tampão borato sem EDTA. Tabela 4. Possivelmente, isto é devido a que o filme de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  é mais fino na presença de EDTA e portanto a carga envolvida na oxidação do Fe (II) a Fe (III) é menor.

Depois de analisar a influência do EDTA nos voltamogramas, procede-se a observar a influência do hidrogênio,  $\text{H}^0$  nos sistemas, Figura 18 (●). No sistema sem EDTA, o  $\text{H}^0$  fez

com que aumentasse a corrente nos picos  $P_{a1}$  e  $P_{a2}$ , porém a carga no pico catódico  $P_{c1}$  foi a menor das etapas (Tabela 4). Além disto, a corrente na região passiva e ativa também aumentou. Por outro lado, no sistema com EDTA a corrente no pico  $P_{a1}$  foi menor e na região passiva foi a maior, da mesma forma que na solução sem EDTA o pico catódico  $P_{c1}$  foi menor. Na seguinte etapa, após passagem do hidrogênio, nas duas soluções a magnitude da corrente anódica caiu e os picos anódicos foram menores. Figura 18 (○). A exceção foi no primeiro pico na solução com EDTA (Tabela 4). E, na última etapa, Figura 18 (■), muito depois de finalizar a passagem de  $H^0$  pela membrana metálica, observou-se nos dois sistemas uma queda da corrente anódica em todo o perfil de corrente. No entanto, foram maiores as observadas nos sistemas onde não foi permeado hidrogênio, (□).

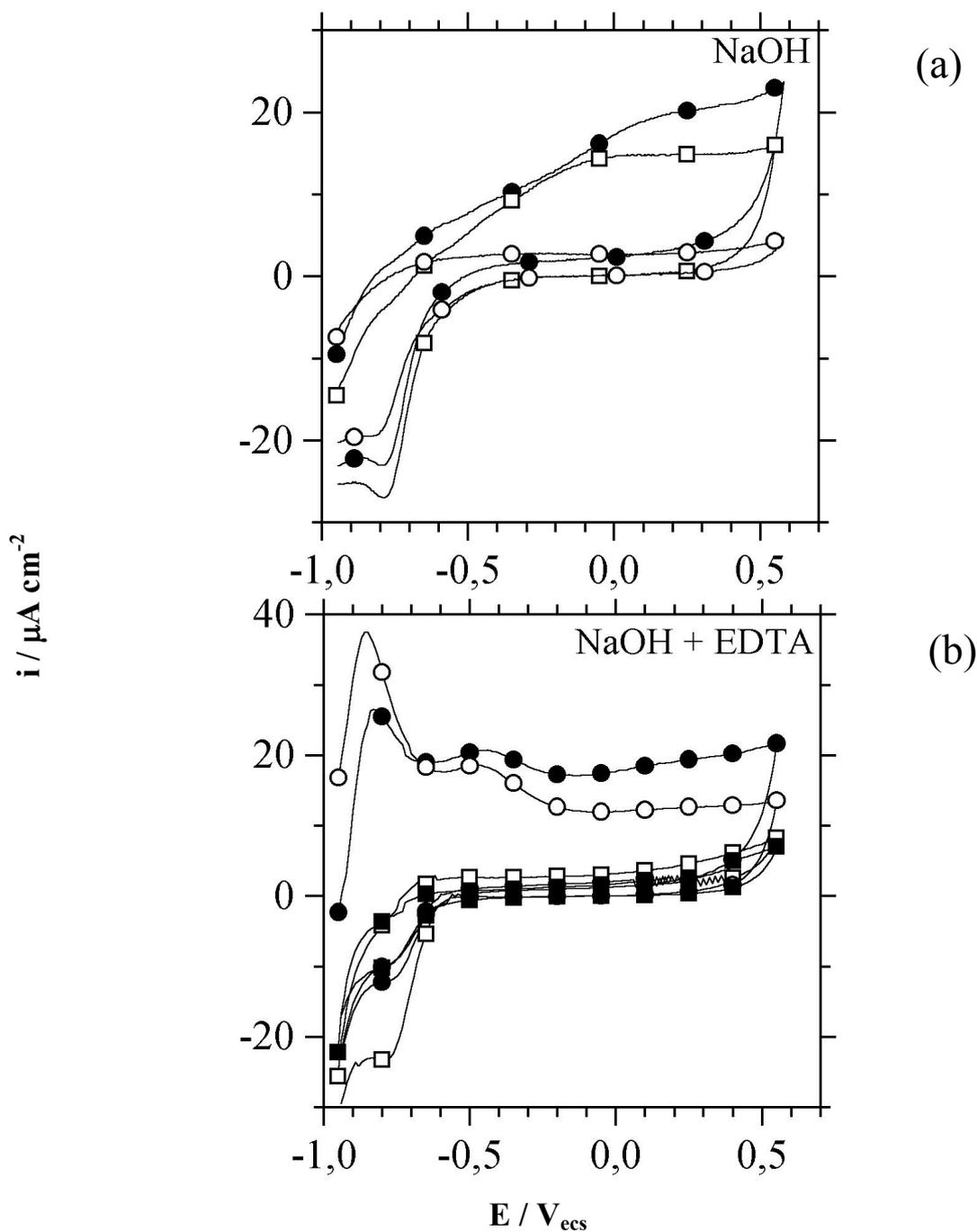
Portanto, as voltametrias cíclicas do sistema tampão borato sem EDTA mostraram que durante permeação de hidrogênio, a corrente anódica aumenta devido provavelmente ao aumento da área real do eletrodo.

Até aqui foram apresentadas as observações obtidas na solução tampão borato, passemos agora à apresentação dos resultados do sistema hidróxido de sódio.

- *Sistema Ferro em Hidróxido de Sódio com e sem EDTA, pH 12,5.*

Na Figura 19 são apresentados os voltamogramas cíclicos dos sistemas ferro em NaOH sem e com EDTA, pH 12,5, obtidos com o procedimento I.

No sistema NaOH sem EDTA nenhum pico foi encontrado. Esperavam-se picos próximos a -0,9V e a -0,55V, relacionados, respectivamente, à formação do hidróxido de Fe (II) e de Fe (III). JORIET *et al.* [54] encontraram mais picos neste sistema, os quais foram relacionados a reações no estado sólido [54, 70]. Contudo, os voltamogramas não confirmaram o esperado por causa do procedimento empregado neste trabalho. No entanto, os resultados obtidos mostram que existe uma influência do EDTA e do  $H^0$  sobre a superfície do eletrodo de ferro. Possivelmente, nos voltamogramas da etapa sem permeação de hidrogênio, Figura 19 (□), mostra-se que nos dois sistemas não há picos anódicos característicos devido à existência de um óxido sobre a superfície do eletrodo com características fortemente protetoras.



**Figura 19.** Voltamogramas Cíclicos do Procedimento I. Sistemas: (a), 0,1 M NaOH, e (b), 0,1 M NaOH + 0,01 M EDTA. Etapas ( $\square$ ) antes da; ( $\bullet$ ) durante a; ( $\circ$ ) logo em seguida a; e ( $\blacksquare$ ) depois da permeação de hidrogênio.  $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Nos voltamogramas da etapa com permeação de hidrogênio, Figura 19 ( $\bullet$ ), um incremento da corrente anódica em toda a faixa de potencial foi observado, tanto em EDTA como sem EDTA. Aliás, no sistema com EDTA, Figura 19 (b), apareceram dois picos: um

próximo a  $-0,85V$  e o outro próximo a  $-0,4V$ , os quais estariam relacionados, respectivamente, à oxidação do ferro e do Fe (II). A aparição desses picos indica que o  $H^0$  desestabiliza o filme de óxido, fazendo com que o EDTA penetre no óxido para formar complexos de Fe (II), aumentando a corrente de dissolução do ferro. Depois da formação do hidróxido,  $-0,4V$ , o Fe (II) oxida-se a Fe (III) no pico seguinte.

Nos voltamogramas da etapa após permeação, Figura 19 (○), no sistema ferro em NaOH sem EDTA, (a), a corrente caiu para um valor próximo de zero durante a varredura anódica, mostrando que a superfície do eletrodo se passivou formando sobre a mesma um filme. No caso do sistema ferro em NaOH com EDTA após a passagem de hidrogênio, Figura 19 (b), o voltamograma mostrou os mesmos dois picos de corrente em  $-0,8V$  e  $-0,4V$ . Neste caso, com a permeação, a superfície do eletrodo aumenta e fica mais ativa possibilitando o aparecimento dos picos de corrente. No entanto, o voltamograma obtido na etapa depois da permeação, Figura 19 (■), para o sistema com EDTA mostrou que a superfície do eletrodo passivou novamente, sofrendo uma reestruturação do filme de óxido na interface, pois a corrente durante a varredura anódica caiu para um valor próximo de zero, o qual estaria relacionado ao esgotamento de hidrogênio na superfície e a uma nova passivação da superfície.

Com respeito à varredura catódica, em todos os voltamogramas foi observado um pico de corrente próximo a  $-0,9V$ , o qual estaria relacionado à redução do filme composto de Fe(III).

Logo, os voltamogramas das soluções de pH 12,5 mostraram que durante a passagem de hidrogênio a corrente anódica aumenta durante a varredura provavelmente por causa do aumento da área real do eletrodo.

Até o momento foram apresentados os voltamogramas obtidos mediante o procedimento I. Agora, apresentam-se os resultados obtidos mediante o procedimento II.

#### **4.1.2. Procedimento II**

Para fins comparativos, o procedimento II consistiu na realização de um ensaio com permeação e outro sem permeação. Uma explicação detalhada deste procedimento está no capítulo anterior, na página 33.

- *Sistema Ferro em Tampão Borato com e sem EDTA, pH 8,4.*

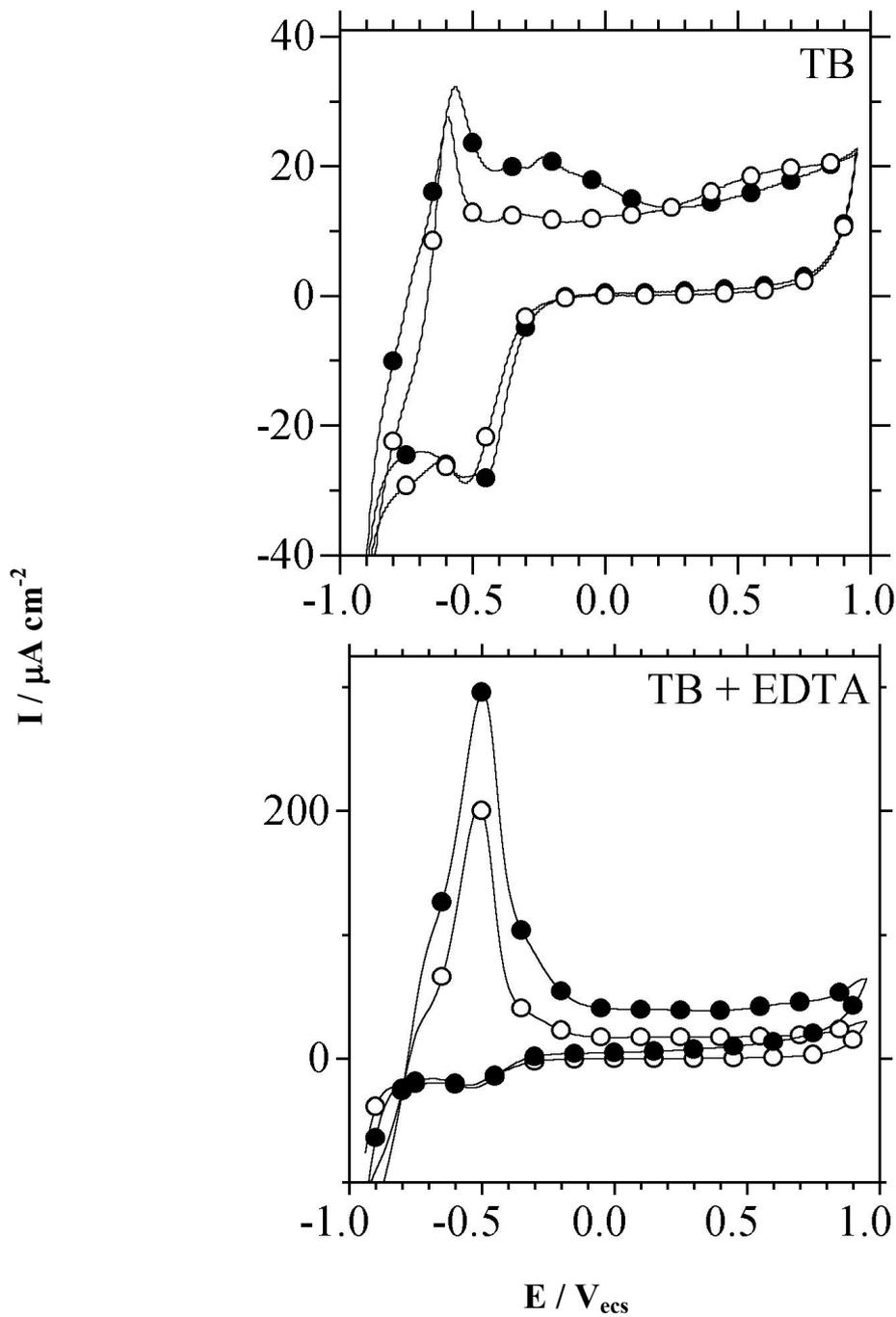
Na Figura 20 são apresentados os voltamogramas para os sistemas ferro em tampão borato, com e sem EDTA. No sistema sem EDTA, (a), antes de iniciar a varredura o sistema estabilizou em torno de  $-0,15\text{V}$  e a corrente de permeação em torno de  $2,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Neste sistema observou-se o mesmo comportamento que no primeiro procedimento: dois picos anódicos bem definidos, próximos a  $-0,6\text{V}$  e  $-0,3\text{V}$ ; e um pico catódico próximo a  $-0,5\text{V}$ . No entanto, no sistema com EDTA, (b), o qual antes de iniciar a varredura o  $E_{ca}$  estabilizou em torno de  $-0,20\text{V}$  e a corrente de permeação em torno de  $3 \mu\text{A cm}^{-2}$ ; somente foi observado um pico anódico em  $-0,5\text{V}$  e um pico catódico em  $-0,6\text{V}$ , tanto na ausência como na presença de hidrogênio no eletrodo.

Com respeito à influência do EDTA, Figura 20 (b) se observa que as correntes durante a varredura anódica na presença de EDTA são maiores que as correntes obtidas em tampão borato sem EDTA, mesmo na região passiva, a qual foi em torno de  $40 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

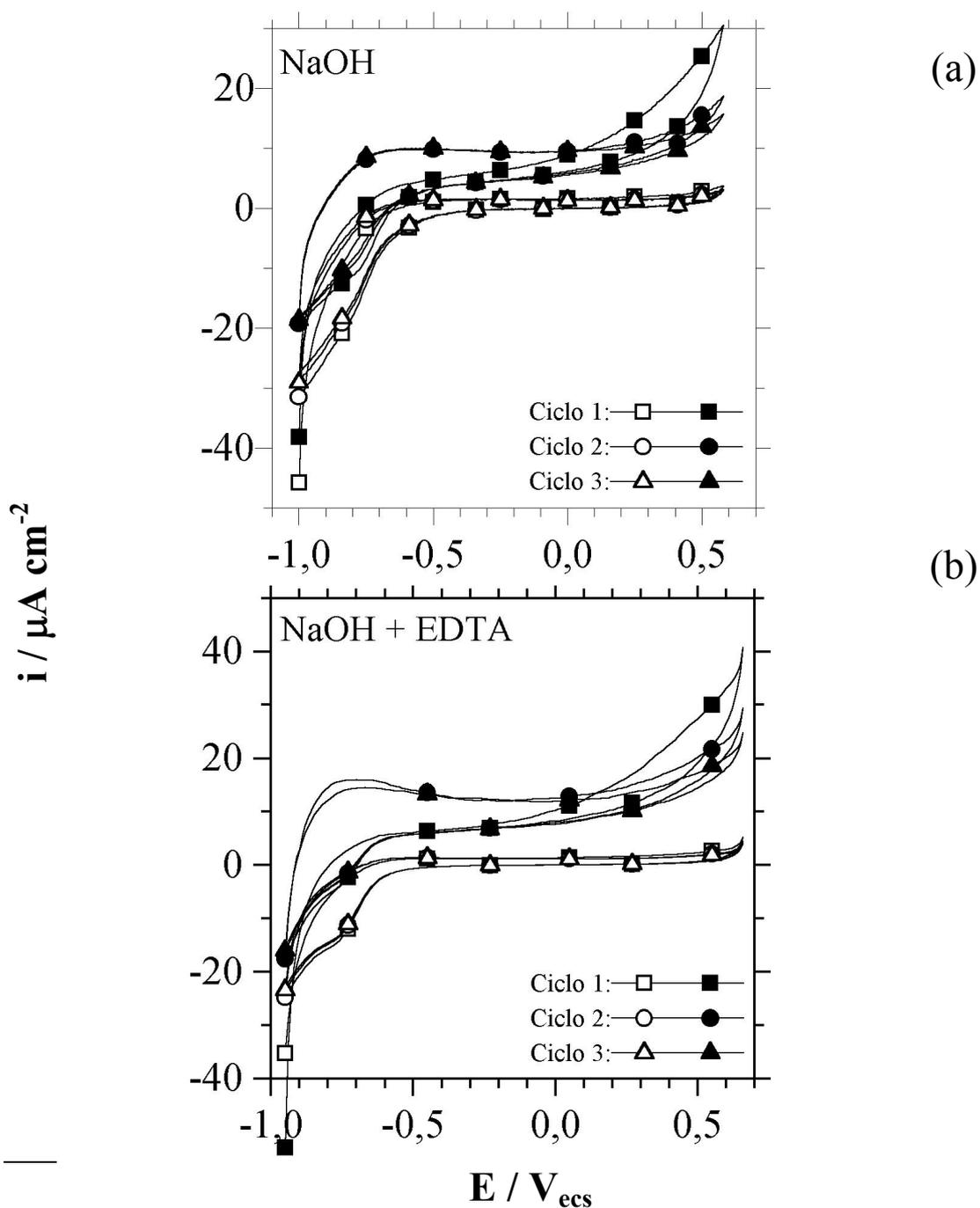
Quanto a influência do  $\text{H}^0$  sobre a superfície do eletrodo, os voltamogramas mostraram nos dois sistemas um aumento da corrente durante a varredura anódica; o que possivelmente indica que o hidrogênio desestabiliza o filme passivo e aumenta a área superficial do eletrodo.

- *Sistema Ferro em Hidróxido de Sódio com e sem EDTA, pH 12,5*

Na figura 21 são apresentados os voltamogramas para os sistemas ferro em hidróxido de sódio, com e sem EDTA. Nos dois sistemas observou-se um comportamento similar, porém a diferença está na magnitude da corrente durante a permeação de hidrogênio, a qual é maior na presença de EDTA. Conseqüentemente, a presença de EDTA e  $\text{H}^0$  na superfície do eletrodo faz com que a corrente seja maior durante toda a varredura anódica e revela um pico anódico pequeno próximo de  $-0,8\text{V}$ .



**Figura 20.** Voltamogramas Cíclicos do Procedimento II. Sistemas: (a) 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , e (b) 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 0,01 M EDTA; Com (●) e sem (○) permeação de hidrogênio.  $dE/dt = 5\text{mV s}^{-1}$ .



**Figura 21.** Voltamogramas Cíclicos do Procedimento II. Sistemas: (a) 0,1 M NaOH e (b) 0,1 M NaOH + 0,01 M EDTA; Com, ( $\bullet$ ) e sem, ( $\circ$ ), permeação de hidrogênio.  $dE/dt = 5\text{mV s}^{-1}$ .

Em resumo, a voltametria cíclica permitiu verificar que a presença de EDTA nessas soluções alcalinas forma complexos de Fe (II) incrementando a corrente de dissolução do ferro nos perfis  $E$  vs  $i$ . Assim, o  $H^0$  incrementa a corrente nesses perfis, entretanto, esse

aumento pode estar associado a duas hipóteses: há um incremento da corrente devido à oxidação do  $H^0$  na superfície do eletrodo, ou há um aumento na área do eletrodo pela presença do  $H^0$ , ou a combinação destas hipóteses. No transcurso deste estudo validaremos uma delas.

## 4.2. POLARIZAÇÃO ANÓDICA ESTACIONÁRIA

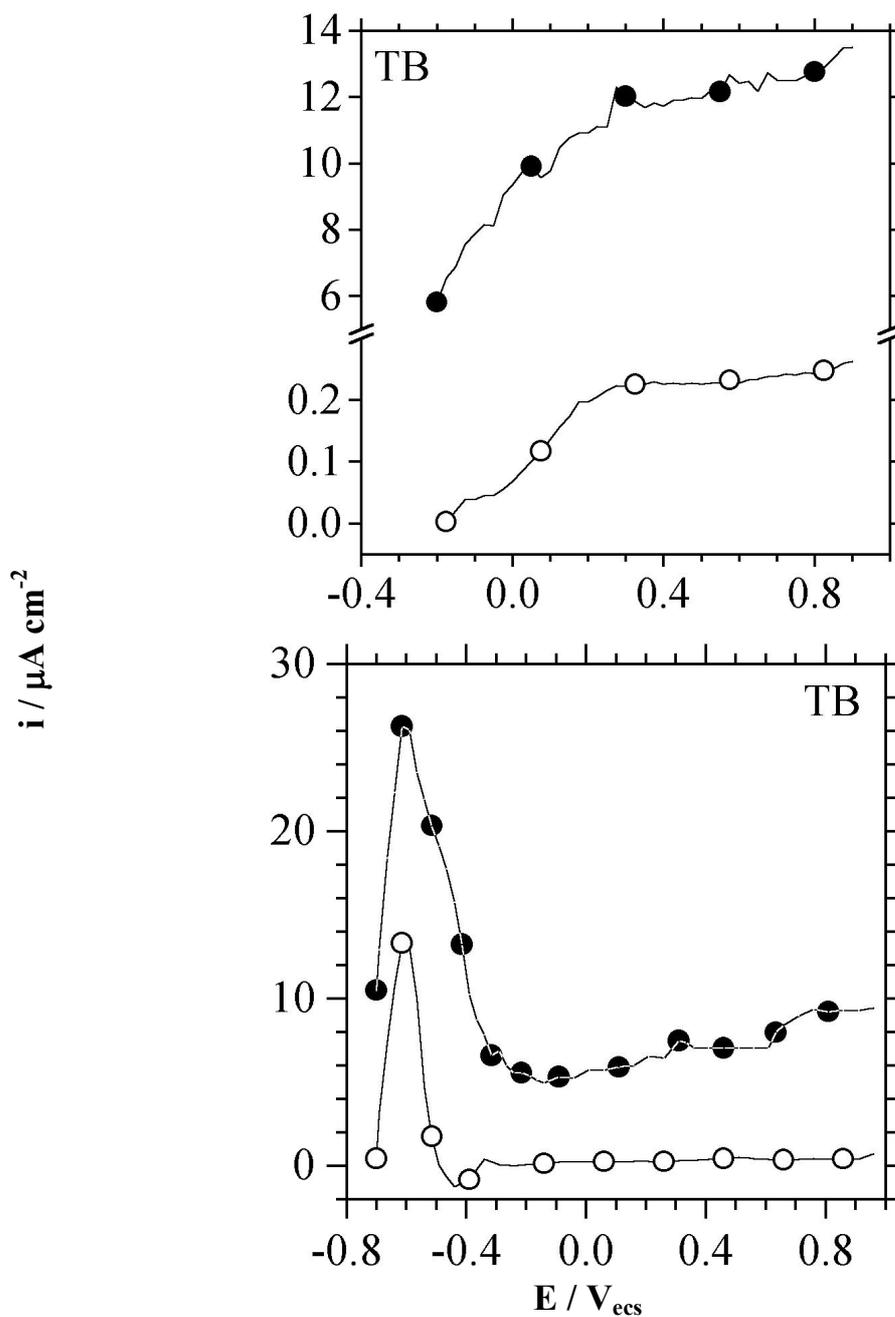
O objetivo destes ensaios é para encontrar mais informação do efeito do  $H^0$  na superfície em toda a faixa de potencial anódico dos sistemas estudados. Apresentam-se os resultados das curvas de polarização estacionária, cuja metodologia foi explicada no capítulo anterior, na página 33.

- *Sistema Ferro em Tampão Borato com e sem EDTA, pH 8,4*

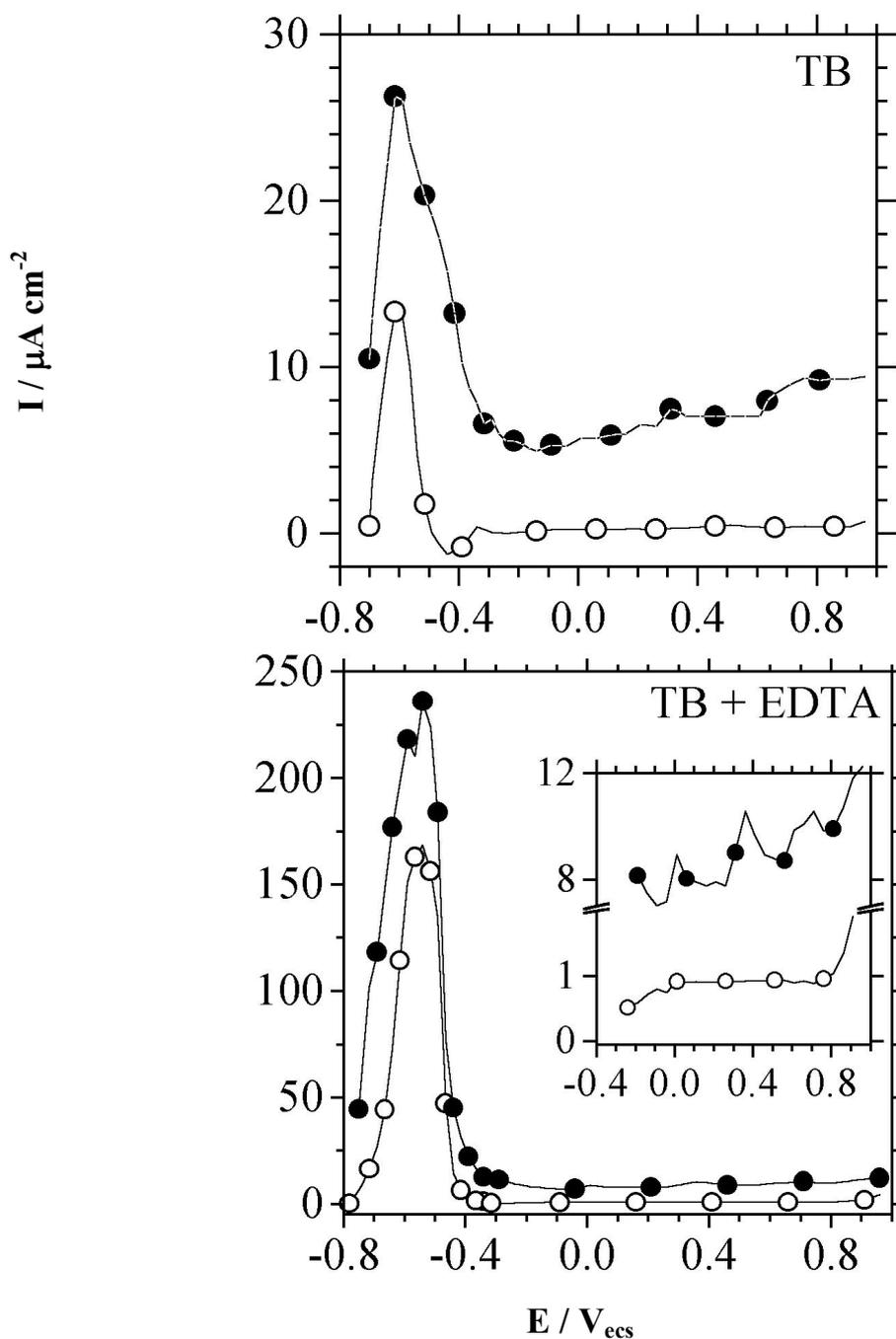
Na Figura 22 estão apresentadas as curvas estacionárias para o sistema tampão borato sem EDTA. Na Figura 22 (a) são apresentadas as curvas estacionárias obtidas da forma como foi descrito anteriormente. Na Figura 22 (b), as curvas foram obtidas com um pré-tratamento antes de iniciar o registro da curva,  $-0,95V$  por 30 minutos, para garantir que o filme de óxido formado pelo ar fosse reduzido. Foi por esta razão que o potencial de circuito aberto, antes de registrar a curva  $E$  vs  $i$ , estabilizou-se em  $-0,73V$  (Figura 22 (b)), e não em  $-0,25V$  como foi o caso na Figura 22 (a).

Quando não foi aplicado um pré-tratamento e sem permeação de hidrogênio, Figura 22 (a) ( $\circ$ ), só aparece uma região completamente passiva com corrente máxima de  $0,2 \mu A \text{ cm}^{-2}$ . A curva obtida durante a permeação de hidrogênio, ( $\bullet$ ), mostra um incremento de, aproximadamente, 60 vezes maior comparada à corrente onde não teve permeação. Isto ratifica que o  $H^0$  foi a causa do incremento da corrente passiva.

No caso onde a superfície foi pré-tratada, Figura 22 (b), observa-se tanto na curva sem permeação como na curva com permeação um pico de corrente em  $-0,6V$ . E, similar à Figura 22 (a), a corrente aumenta durante toda a faixa de potencial na presença de hidrogênio, ( $\bullet$ ), sendo aproximadamente duas vezes maior na região ativa e aproximadamente 60 vezes maior na região passiva. Também, a corrente na região passiva incrementa com o aumento do potencial, porém apresenta algumas oscilações por causa da formação de  $H_2$  na superfície. Este fato foi evidenciado em todas as curvas levantadas durante a permeação de hidrogênio.



**Figura 22.** Curvas de Polarização Estacionárias. Sistemas 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . (a) sem polarização catódica antes de fazer a curva; (b) com polarização catódica antes de fazer a curva (○) sem e (●) com permeação de hidrogênio.



**Figura 23.** Curvas de Polarização Estacionárias. Sistemas: (a) 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e (b) 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 0,01 M EDTA. (○) sem e (●) com permeação de hidrogênio.

O efeito do EDTA também foi observado (Figura 23). Neste sistema não foi preciso aplicar um pré-tratamento para eliminar o óxido formado pelo ar, pois o potencial de

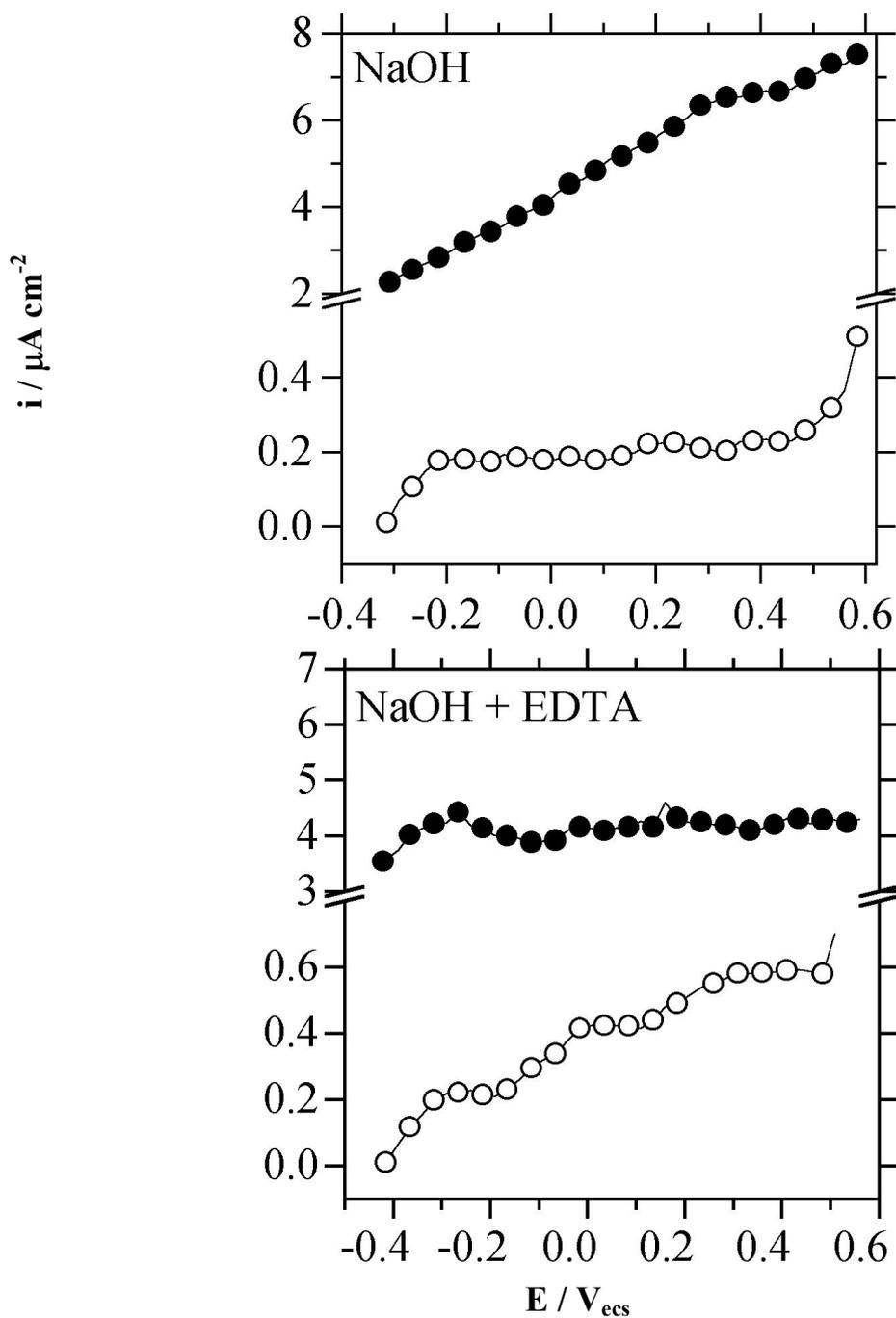
circuito aberto diminui para um potencial considerado ativo,  $-0,78\text{V}$  devido a complexação do Fe(II) por EDTA.

Nessa Figura observa-se um pico de corrente em  $-0,6\text{V}$ , sendo as correntes muito maiores na região de dissolução do ferro e de transição ativo/passiva. No entanto, a corrente na região passiva, na presença de EDTA, é próxima de  $1\mu\text{A cm}^{-2}$ , o que indica a formação de um filme passivo protetor. Seguindo com a Figura 23, observa-se que a corrente é maior durante a permeação de hidrogênio em toda a faixa de potencial. Na região passiva existe um pequeno incremento dessa corrente com o aumento do potencial. As oscilações que se observam nas curvas com permeação de hidrogênio são devido à formação de  $\text{H}_2$  na superfície anódica. Isto mostra mais uma vez que o incremento na corrente é consequência do aumento da área real do eletrodo pelo hidrogênio.

- *Sistema Ferro em Hidróxido de Sódio com e sem EDTA, pH 12,5.*

Na Figura 24 são apresentadas as curvas obtidas para este sistema. Nelas, da mesma forma em que foi observado em solução tampão borato, as correntes passivas estacionárias são muito maiores na presença de hidrogênio daquelas onde esteve ausente. No entanto, no sistema com EDTA, Figura 24 (b), a corrente fica quase constante durante toda a região passiva. Para o sistema sem EDTA e com permeação de hidrogênio, observou-se o aumento da corrente com o incremento do potencial.

Logo, isto mostra que o  $\text{H}^0$ , mesmo sobre um filme passivo considerado bem compacto, aumenta a densidade de corrente talvez por causa dos mesmos fatores que temos comentado: aumento da área superficial devido à interação do hidrogênio com o filme passivo e redução do filme passivo por  $\text{H}^0$ .



**Figura 24.** Curvas de Polarização Estacionárias. Sistemas (a), 0,1 M NaOH, e (b), 0,1 M NaOH + 0,01M EDTA. (○), sem, e (●), com permeação de hidrogênio.

### 4.3. PERDA DE MASSA

Para determinar se o aumento da densidade de corrente na região ativa devido à presença de  $H^0$  é causada pelo aumento da área superficial, realizou-se um ensaio de perda de massa selecionando o sistema ferro em tampão borato com EDTA. Na solução tampão borato sem EDTA não foi possível obter uma perda de massa considerável devido à magnitude da corrente, em torno de 12 e 24  $\mu A\ cm^{-2}$ . O potencial selecionado foi -0,65V e o tempo do ensaio foi de 42 horas.

A hipótese foi a seguinte: se existe uma forma de separar a corrente de oxidação do  $H^0$  da corrente de oxidação do  $Fe^0$  neste ensaio, a perda de massa deve ser igual tanto no sistema sem permeação quanto no sistema com permeação.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos de perda de massa  $\Delta W$  obtida pela norma ASTM G1 [64] e a perda de massa calculada a partir do registro da corrente durante todo o ensaio,  $\Delta W(i)$ ;  $i_m$  é a corrente média obtida durante o ensaio.

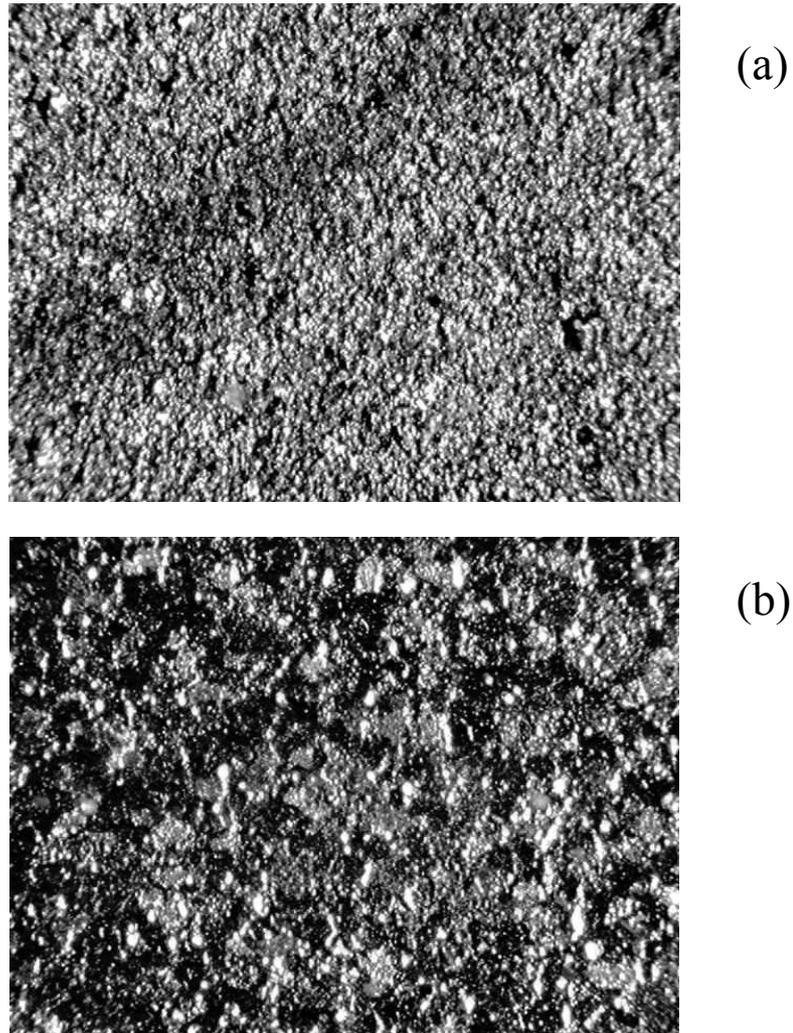
**Tabela 5.** Parâmetros obtidos a partir do ensaio de perda de massa.

Solução	$\Delta W$ / mg	$i_m$ / $\mu A\ cm^{-2}$	$\Delta W(i)$ / mg
TB + EDTA	Sem H	5,5	4,1
		5,7	4,6
	Com H	8,0	5,8
		6,5	5,7

*Nota:  $\Delta W(i)$ , perda de massa calculada em função da corrente,  $\Delta W$  perda de massa real.*

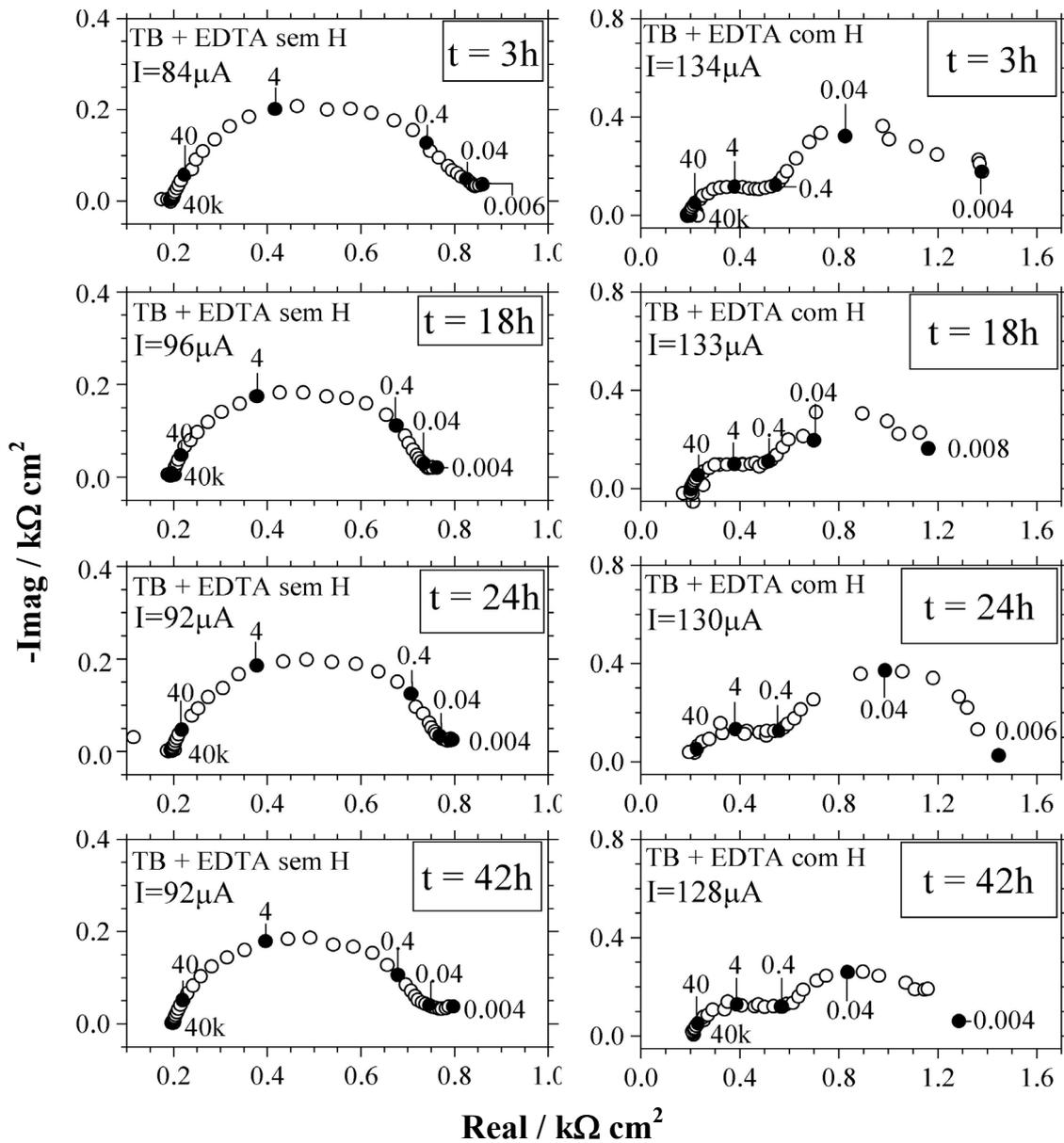
Nesta experiência se confirma o aumento da corrente e da perda de massa devido à influência do  $H^0$ , sendo assim demonstrado que a oxidação do hidrogênio não é um processo independente do processo de dissolução e, no mínimo estaria relacionado a um aumento da área ativa do eletrodo como veremos na Figura 25.

Com efeito, na Figura 26 são apresentadas as impedâncias obtidas durante os ensaios de perda de massa para o sistema tampão borato com EDTA, com e sem permeação de hidrogênio. As impedâncias obtidas sem a presença de  $H^0$  na superfície do eletrodo estão na coluna esquerda da Figura enquanto as obtidas com presença de  $H^0$  estão na coluna direita.



**Figura 25.** Fotografias da superfície anódica após ensaio de perda de massa (100x). Sistemas: (a), tampão borato com EDTA e sem permeação de hidrogênio, rugosidade 2,57  $\mu\text{m}$ ; e (b), tampão borato com EDTA e com permeação de hidrogênio, rugosidade, 3,42  $\mu\text{m}$ .

Nos resultados sem permeação de hidrogênio é observado um arco capacitivo seguido, do que parece ser, o início de outro arco capacitivo. Por outro lado, na presença de  $\text{H}^0$ , observa-se o primeiro arco capacitivo de menor magnitude em altas frequências seguido de outro arco capacitivo em baixas frequências. Este último arco apresenta dispersão devido à formação de  $\text{H}_2$  na superfície do eletrodo.



**Figura 26.** Medidas de Impedância Durante o Ensaio de Perda de Massa. Sistema Tampão Borato com EDTA.

Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros ajustados às medidas de impedância do primeiro arco capacitivo. Um circuito R-(RC) foi usado para o ajuste dos parâmetros. Os valores publicados são o valor médio dos parâmetros obtidos das medidas.

**Tabela 6.** Parâmetros obtidos a partir da Impedância.

Solução		$R_s$ / $k\Omega\text{ cm}^2$	$R_1$ / $k\Omega\text{ cm}^2$	$C_1$ / $\mu\text{F cm}^{-2}$	$\alpha$ /	$\chi^2$
TB + EDTA	Sem H	0,20	0,60	16,62	0,76	0,58
		0,19	0,56	20,26	0,77	0,30
	Com H	0,20	0,37	11,59	0,72	0,69
		0,19	0,39	10,65	0,71	0,78

Nessa Tabela observa-se que a resistência  $R_1$ , relacionada ao primeiro arco capacitivo, diminui durante a presença de hidrogênio na interface. Entretanto, a capacitância deveria aumentar, porém diminui. Esse efeito pode estar associado a presença de bolhas de  $H_2$  na superfície o que estaria afetando os valores de capacitância e não o da resistência.

Com o interesse de investigar o estado da superfície do eletrodo após este ensaio, foram realizadas fotografias em microscópio ótico (Figura 25). Observa-se que a permeação de hidrogênio deixou a superfície diferente da superfície onde não houve presença de  $H^0$ . Esta é mais uma evidência de que o  $H^0$  modifica a área do eletrodo, pelo menos na região ativa do eletrodo.

#### 4.4. REDUÇÃO DO FILME PASSIVO VIA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

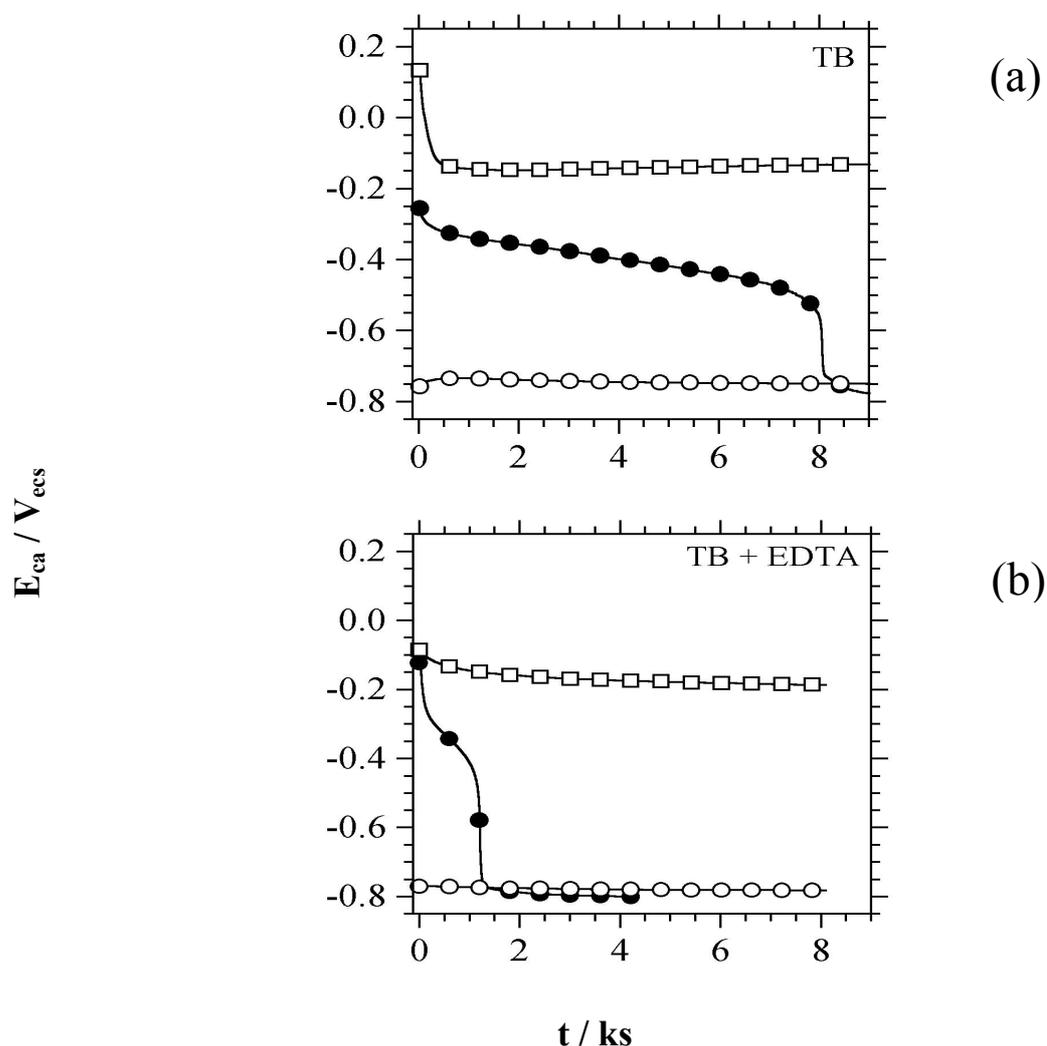
O objetivo destes ensaios é observar se é possível reduzir um filme passivo crescido sobre o ferro por meio de permeação e polarização catódica. A metodologia usada para a realização destes experimentos foi descrita no capítulo passado, na página 35. (item 3.4.4)

- *Sistema Ferro em Tampão Borato com e sem EDTA, pH 8,4*

Na Figura 27 são apresentados os transientes para os sistemas tampão borato com e sem EDTA.

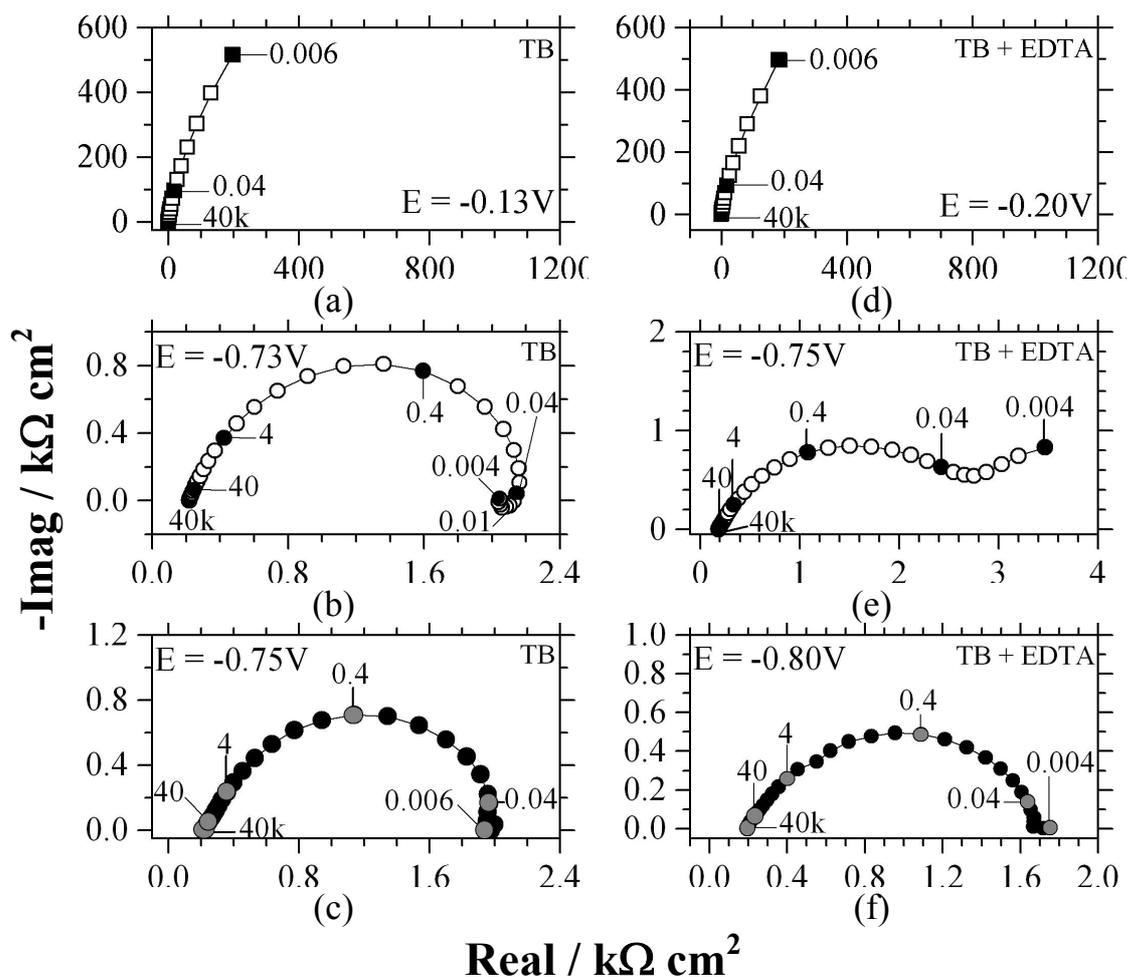
Para o caso onde não foi efetuado procedimento nenhum após formação do filme passivo em  $-0,25V$ , tanto no sistema com EDTA como no outro, Figura 27 ( $\square$ ), o potencial de circuito aberto estabilizou-se em torno de  $-0,2 V$ . Por outro lado, Figura 27 ( $\circ$ ), nos dois sistemas, os potenciais, após reduzir o filme passivo via polarização catódica, permaneceram constantes durante todo o registro, sendo  $-0,73V$  em tampão borato sem EDTA e  $-0,78V$  em Tampão Borato com EDTA. Mesmo após 24 horas esses potenciais permanecem constantes, mostrando que não houve uma re-passivação do eletrodo. Quanto ao comportamento do transiente do potencial de circuito aberto durante a permeação ( $\bullet$ ), os

respectivos transientes são distintos. Os potenciais se estabilizaram em torno de  $-0,75\text{V}$  na ausência de EDTA e de  $-0,80\text{V}$  na presença de EDTA. A forma desses transientes é semelhante aos crono-potenciogramas obtidos por COHEM *et al.* (em [53]) e McDONALD *et al.* [56, 71] usando redução galvanostática sobre um filme passivo crescido em condições similares. Além disso, observa-se que a obtenção desse valor ativo é mais rápida na presença de EDTA. Portanto, tudo parece indicar que nas condições de estudo o filme passivo pode ser reduzido por permeação de hidrogênio. No caso do EDTA o processo de redução é mais rápido, pois há uma espessura menor de filme passivo a ser reduzido.



**Figura 27.** Transientes de Potencial de Circuito Aberto após crescimento do filme passivo. Sistemas: (a)  $0,3\text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,075\text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e (b)  $0,3\text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,075\text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,01\text{ M EDTA}$ . Sem procedimento nenhum após crescimento, ( $\square$ ); Permeando hidrogênio através da membrana metálica, ( $\bullet$ ); e, após redução do filme passivo aplicando  $-0,95\text{V}$  por 1 hora, ( $\circ$ ).

Medidas de Impedância Eletroquímica foram obtidas em ambas as soluções depois que os sistemas atingissem o estado estacionário (Figura 28). As impedâncias (a) e (d) mostraram um arco capacitivo aberto para os sistemas aonde não foi aplicado procedimento nenhum após crescimento do filme. Isto indica que tanto com como sem EDTA o filme tem características protetoras.



**Figura 28.** Impedância Eletroquímica no Potencial de Circuito Aberto. Sistemas: 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , (a), (b) e (c); e 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 0,01 M EDTA, (d), (e) e (f). Procedimentos após crescimento do filme passivo: Nenhum, ( $\square$ ); Permeação de hidrogênio através da membrana metálica, ( $\bullet$ ); e polarização catódica, -0,95V por 1 hora, ( $\circ$ ).

No caso onde foi aplicada polarização catódica, as impedâncias (b) e (e) ainda que as respectivas superfícies estejam com valores próximos e representativos de uma superfície

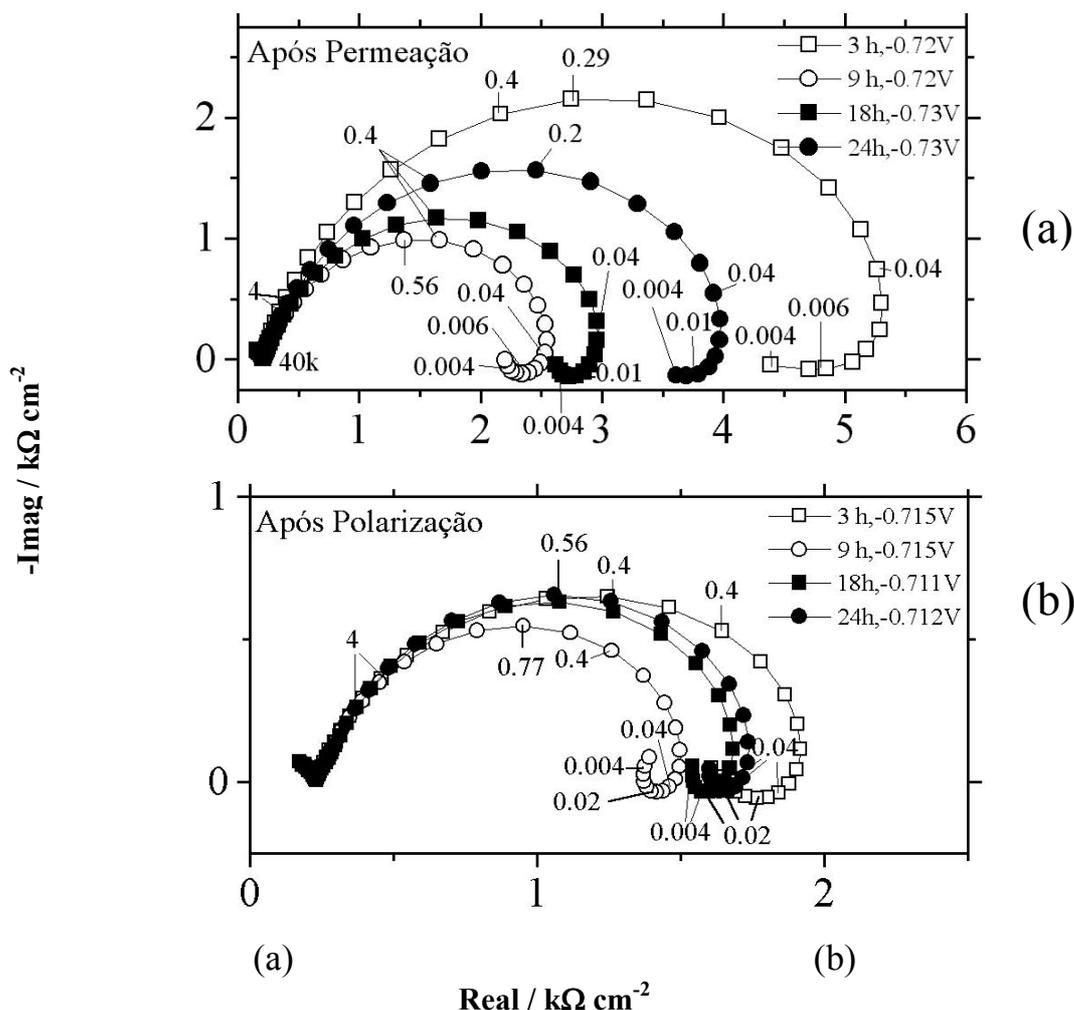
ativa, a impedância eletroquímica mostrou comportamentos distintos. Com efeito, na figura (b) observou-se um arco capacitivo seguido de um arco indutivo, clássico de um processo de desorção de Fe(OH) como já detectado anteriormente [72]. Por outro lado, no sistema com EDTA, Figura 28 (e), observou-se dois arcos capacitivos. Este segundo arco capacitivo poderia estar ligado ao efeito do EDTA que poderia dar origem a complexos de [Fe(II)EDTA] sobre a superfície do eletrodo, alterando assim o mecanismo de dissolução.

Para o caso com permeação de hidrogênio, Figuras 28 (c) e (f), as medidas de impedância foram semelhantes: um arco capacitivo fechado com dispersão em baixas frequências. A presença dessa dispersão é devido à formação de H<sub>2</sub> sobre a superfície. Em alguns casos, como mostraremos mais adiante, é possível observar a tendência de um pequeno arco capacitivo em baixas frequências.

Para testar a estacionaridade deste processo de redução do filme passivo, registrou-se o potencial de circuito aberto com o tempo durante 24 horas tanto após permeação de hidrogênio como após polarização catódica. Nos dois casos, os processos permaneceram constantes, em torno de -0,73V. As respectivas impedâncias estão mostradas na Figuras 29 (a) e (b), onde vê-se um arco capacitivo seguido de um arco indutivo em baixas frequências, indicando que a superfície ficou ativa durante as 24 horas de registro de potencial de circuito aberto. Isto mostra que após fornecimento do H<sup>0</sup> sobre a superfície do eletrodo, seja via polarização catódica seja via permeação de hidrogênio, o estado aparentemente ativo permanece sobre a superfície do eletrodo em solução tampão borato.

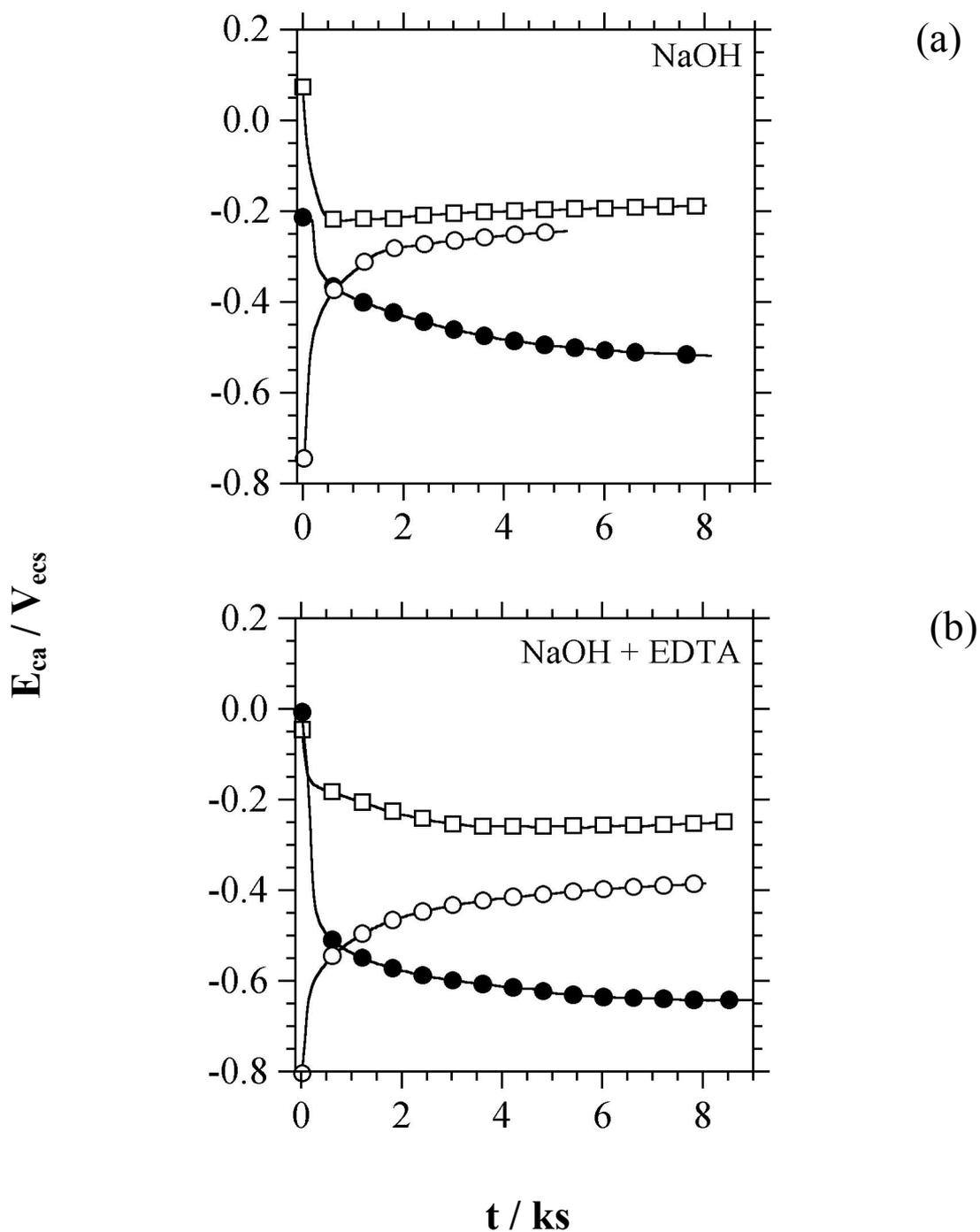
- *Sistema Ferro em Hidróxido de Sódio com e sem EDTA, pH 12,5*

Os resultados dos transientes de potencial de circuito aberto com o tempo são apresentados na Figura 30. Nela, observa-se que os potenciais após formação do filme passivo se estabilizam no valor de -0,2V na solução sem EDTA e de -0,25V na solução com EDTA.



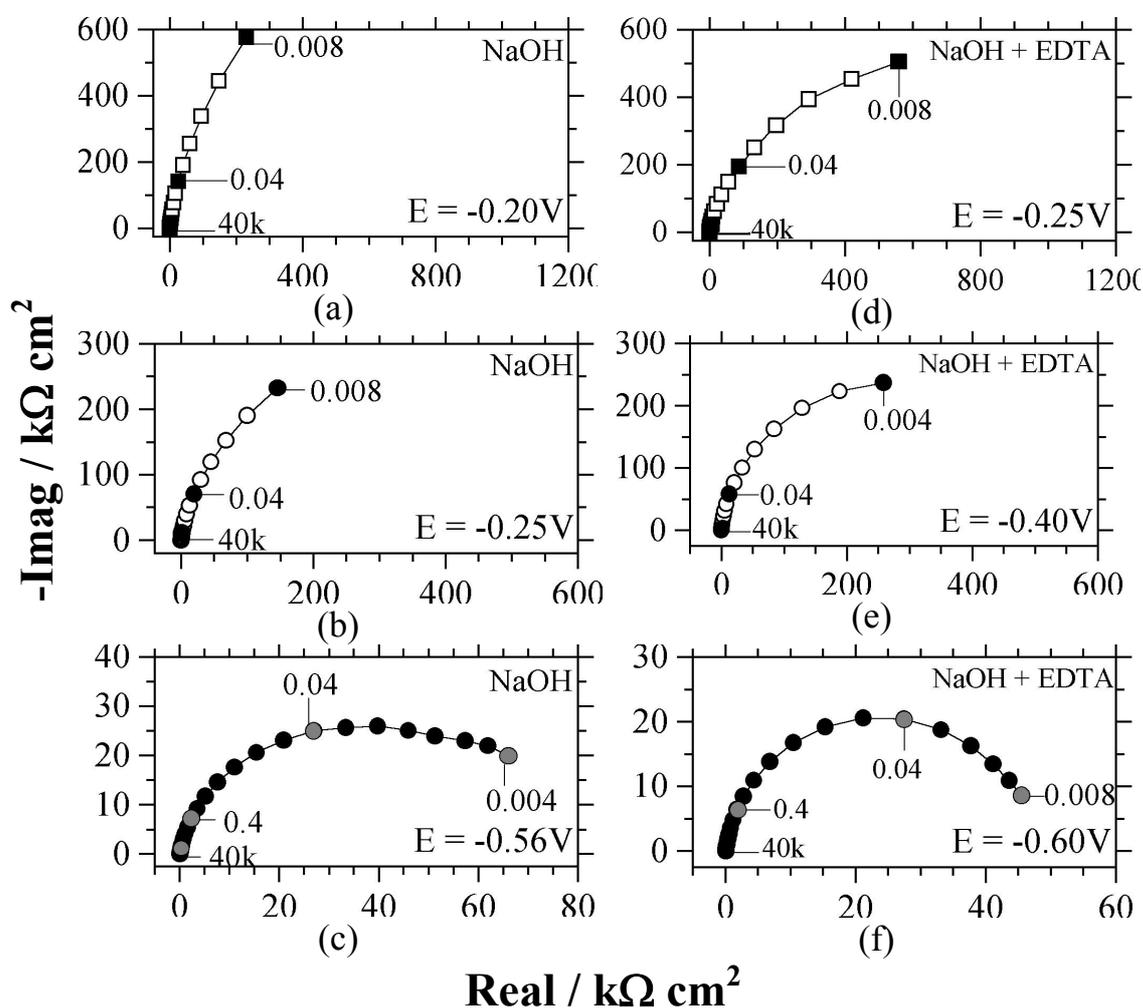
**Figura 29.** Impedância Eletroquímica no Potencial de Circuito Aberto. Sistema: 0,3 M  $H_3BO_3$  + 0,075 M  $Na_2B_4O_7$ . (a) Após permeação de hidrogênio e (b) Após polarização catódica.

No caso onde a polarização catódica foi usada, Figura 30 (○), nos dois sistemas, o potencial de circuito aberto não chegou a um valor considerado ativo, aumentando até atingir um valor de -0,25V para o NaOH e de -0,40V para NaOH com EDTA. Sendo que para o sistema NaOH sem EDTA, a estabilidade é atingida mais rápido que no sistema NaOH com EDTA. Talvez, a presença do EDTA retarde um pouco a chegada ao estado estacionário devido à formação dos complexos de Fe (II) e de Fe (III) sobre a superfície.



**Figura 30.** Transientes de Potencial de Circuito Aberto após crescimento do filme passivo. Sistemas: (a) 0,1 M NaOH e (b) 0,1 M NaOH + 0,01 M EDTA. Sem procedimento nenhum após crescimento, (□); Permeando hidrogênio através da membrana metálica, (●); e, após redução do filme passivo aplicando -0,95V por 1 hora, (○).

Nos ensaios onde foi permeado hidrogênio, Figura 30 (●), somente se observou uma queda do potencial até um valor em torno de -0,56V para a solução NaOH e de -0,65V para a solução NaOH com EDTA. Nenhuma tendência do potencial de circuito aberto a se estabilizar num potencial ativo foi observada como foi caso da Figura 27. Portanto no pH altamente alcalino, o  $H^0$  não consegue deixar a superfície do eletrodo plenamente ativa depois de crescido um filme sobre a superfície, como foi o caso em pH 8,4, solução tampão borato. Isto porque o pH muito alcalino mantém o crescimento do filme de hidróxido .



**Figura 31.** Impedância Eletroquímica no Potencial de Circuito Aberto. Sistemas: 0,1 M NaOH, (a), (b) e (c); e 0,1 M NaOH + 0,01 M EDTA, (d), (e) e (f). Procedimentos após crescimento do filme passivo: Nenhum, (□); Permeação de hidrogênio através da membrana metálica, (●); e polarização catódica, -0,95V por 1 hora, (○).

Para verificar esses estados eletroquímicos, medidas de impedância foram feitas. A Figura 31 mostra que não foi possível, sob nenhuma condição, obter o estado ativo da superfície, como foi o caso nos sistemas tampão borato. Com efeito todas as impedâncias apresentam um arco capacitivo aberto, indicando que sobre a superfície do eletrodo ainda persiste um filme passivo protetor.

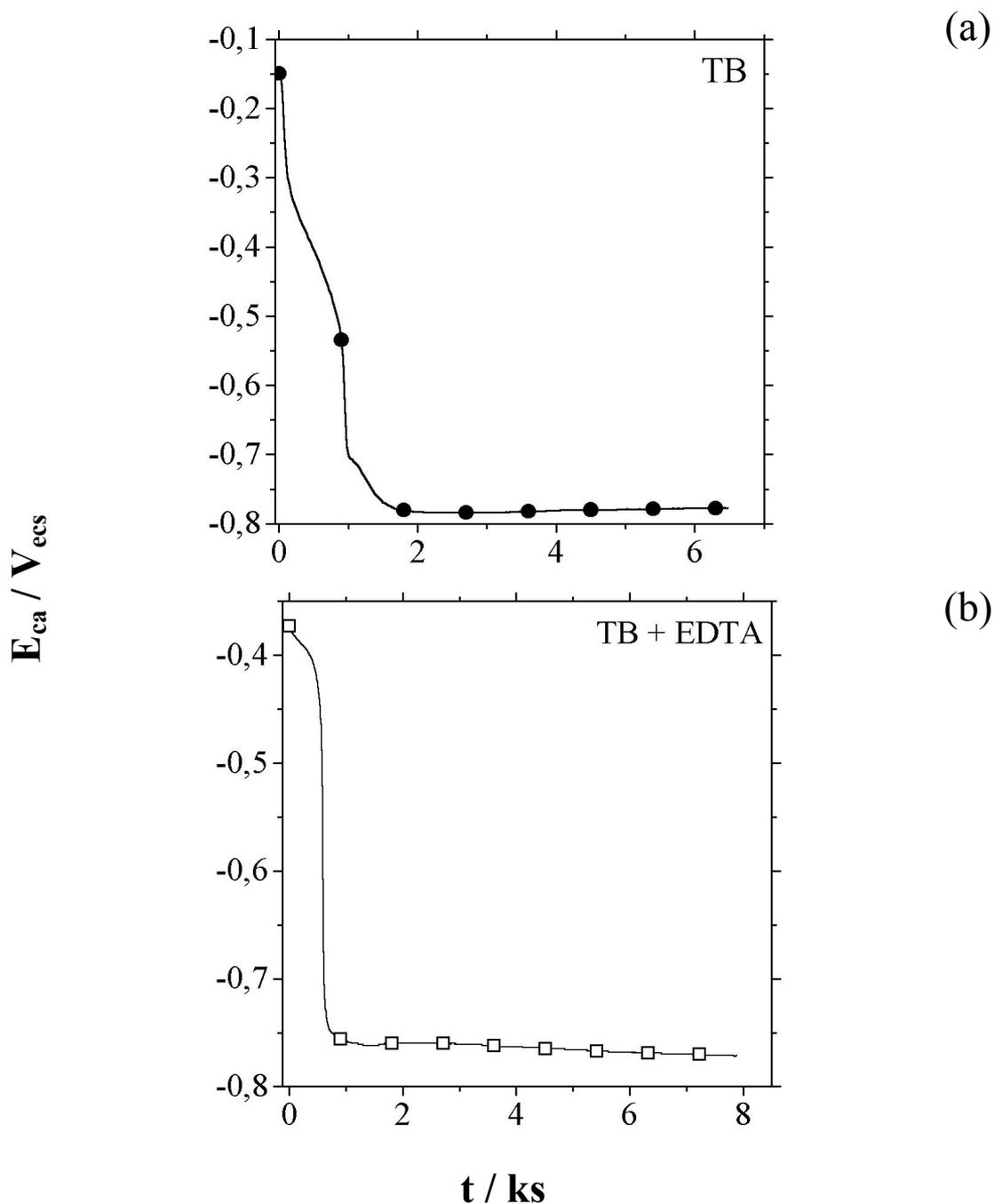
Essas medidas de impedância reforçam os pressupostos dos transientes de potencial indicando que a superfície continua passiva, mesmo com permeação. Aparentemente a quantidade de  $H^0$  não é a suficiente para levar a superfície a um estado plenamente ativo e a re-passivação do sistema em  $pH = 12,5$  é muito rápida. Não obstante, as impedâncias (c) e (f), Figura 31, mostram que o  $H^0$  interage com o filme passivo por causa da diminuição do arco capacitivo.

#### 4.5. PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO - CRONOPOTENCIOMETRIA

Visando a entender ainda mais o efeito do hidrogênio sobre o filme passivo formado sobre o ferro no compartimento de detecção procedeu-se a fazer o típico ensaio de permeação de hidrogênio, desta vez registrando o potencial de circuito aberto, sem a aplicação de polarização anódica. O procedimento experimental está descrito no capítulo anterior, na página 34.

- *Sistema Ferro em Tampão Borato com e sem EDTA, pH 8,4*

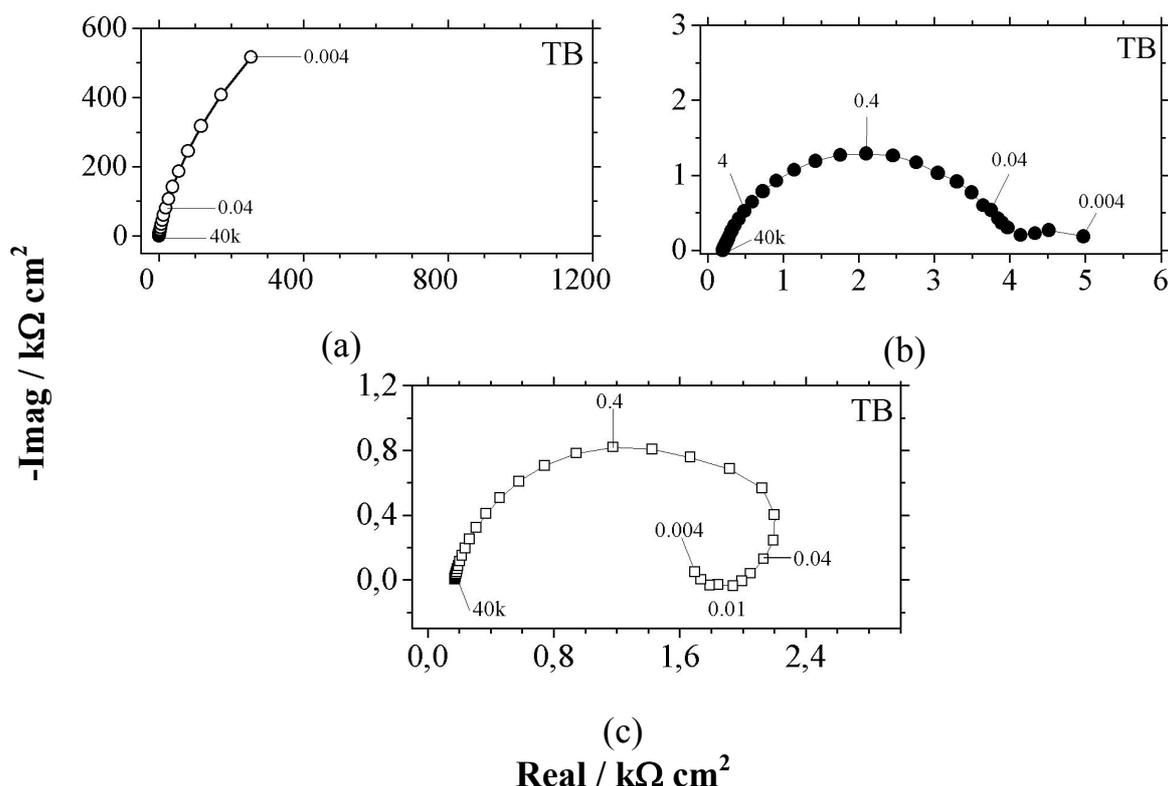
A Figura 32 (a) mostra o transiente de potencial de circuito aberto durante a permeação de hidrogênio no sistema tampão borato. Antes da permeação de hidrogênio o potencial estabilizou-se em  $-0,15V$ , mesmo sem crescer um filme passivo sob controle potencioestático. A Figura 32 (b) mostra o transiente de potencial antes da permeação de hidrogênio no sistema tampão borato com EDTA. Nele observa-se o mesmo comportamento da Figura 32 (a), indicando aparentemente que o agente complexante fez o mesmo efeito que o  $H^0$  sobre o eletrodo dissolvendo o filme de óxido.



**Figura 32.** Transientes de Potencial de Circuito Aberto. (a) 0,3 M  $H_3BO_3$  + 0,075 M  $Na_2B_4O_7$ , TB, com permeação de hidrogênio; (b) 0,3 M  $H_3BO_3$  + 0,075 M  $Na_2B_4O_7$  + 0,01 M EDTA, TB+EDTA, antes da permeação de hidrogênio.

Na Figura 33 são apresentadas as medidas de impedância feitas no sistema ferro em tampão borato. Elas são bem semelhantes às obtidas e apresentadas na Figura 28. Um arco capacitivo aberto antes da permeação, espectro (a), indicando um estado passivo da

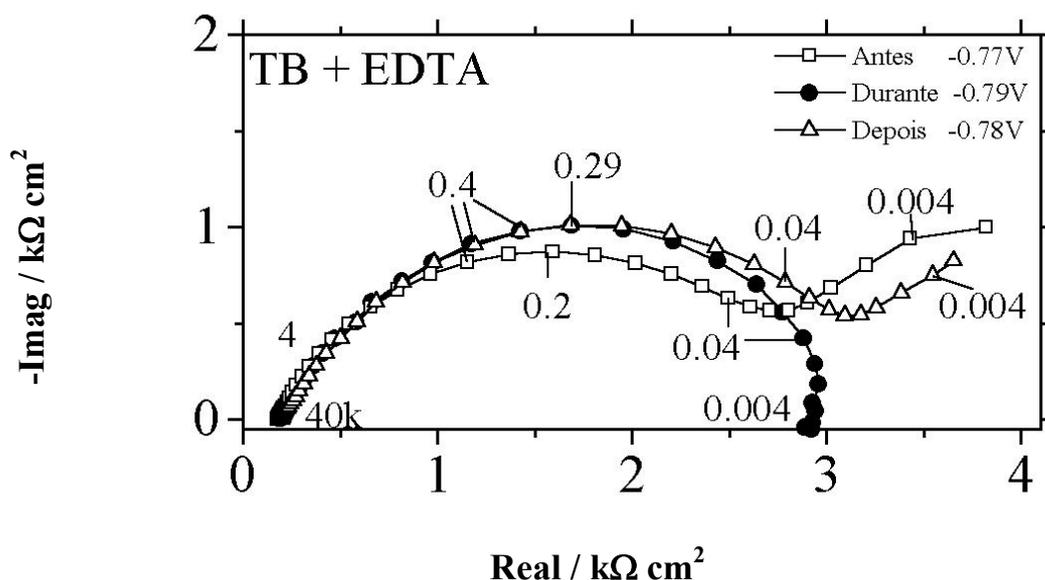
superfície resultado do filme de óxido formado pelo ar. Um arco capacitivo seguido de outro menor durante a permeação, espectro (b), onde esse segundo arco é muito difícil de reproduzir, devido à formação de  $H_2$  sobre a superfície do eletrodo. E, depois da permeação aparece um arco capacitivo seguido de um indutivo, espectro (c), o qual representa um estado ativo do eletrodo.



**Figura 33.** Impedância Eletroquímica no Potencial de Circuito Aberto. Sistemas: 0,3 M  $H_3BO_3$  + 0,075 M  $Na_2B_4O_7$ , TB. (a) antes, (b) durante e (c) depois da permeação de hidrogênio através da membrana metálica.

A Figura 34 apresenta as medidas de impedância obtidas no sistema ferro em tampão borato com adição de EDTA. Observa-se tanto antes como depois da permeação de hidrogênio, um arco capacitivo seguido de outro em mais baixas frequências. Portanto, quando não é crescido um filme passivo na superfície do eletrodo, o  $H^0$  transforma o estado passivo da superfície do eletrodo em um estado ativo, no entanto, somente a presença de EDTA leva o potencial de circuito aberto a se estabilizar num valor também considerado ativo. Aqui, a presença de  $H^0$  só modifica o diagrama de impedância, levando a crer que,

como já discutido, a cinética do processo de dissolução não é a mesma na presença de EDTA.



**Figura 34.** Impedância Eletroquímica no Potencial de Circuito Aberto. Sistema: 0,3 M  $H_3BO_3$  + 0,075 M  $Na_2B_4O_7$ , + 0,01 M EDTA, TB+EDTA.

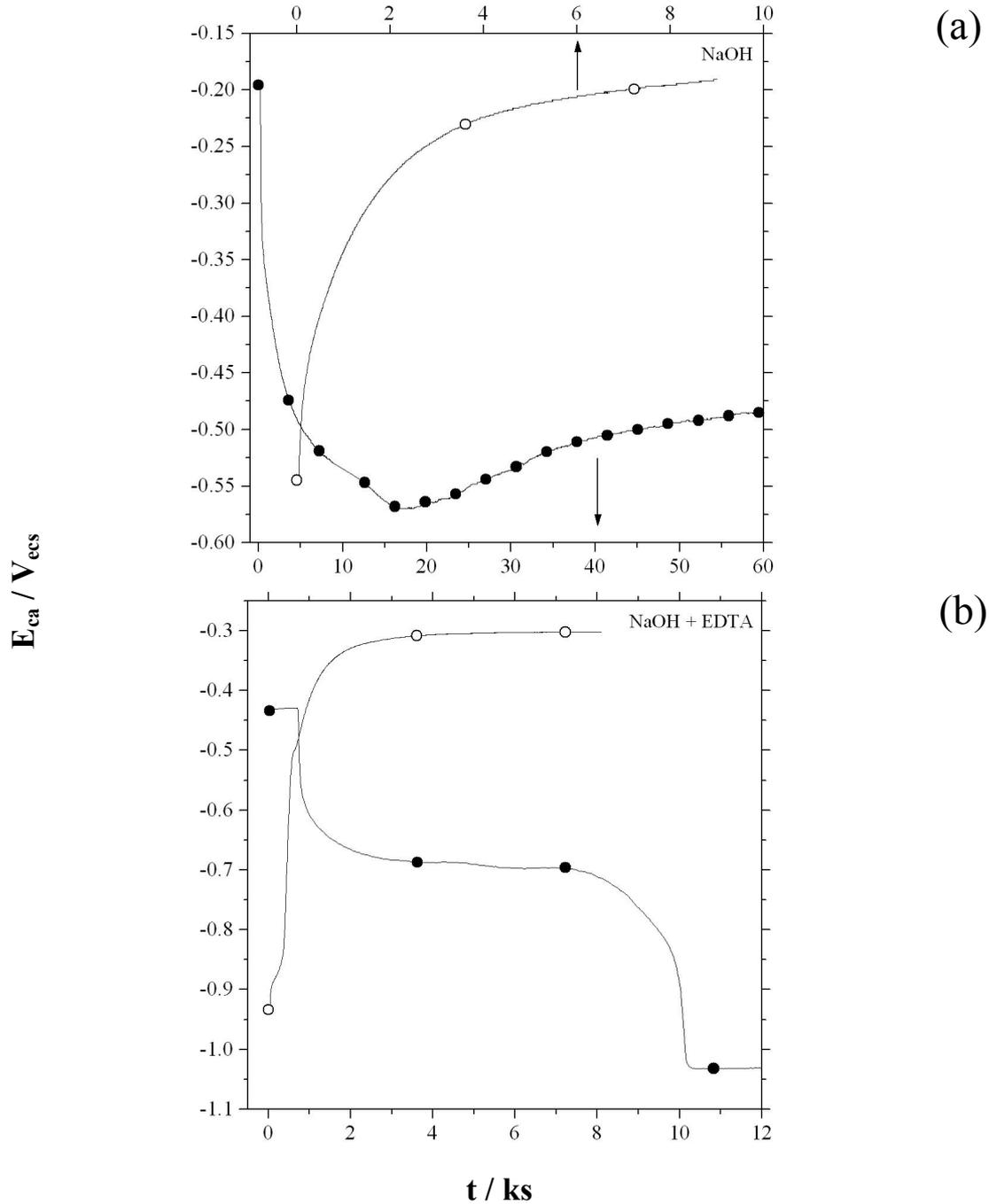
• *Sistema Ferro em Hidróxido de Sódio com e sem EDTA, pH 12,5*

Os comportamentos dos transientes nos sistemas fortemente alcalinos, pH 12,5, NaOH com e sem adição de EDTA, são apresentados na Figura 35.

Para o sistema NaOH sem EDTA, Figura 35 (a), observa-se que durante a permeação de hidrogênio, (●), o potencial cai a um valor mínimo de -0,58V e depois de 7 horas, aproximadamente, este se estabiliza em -0,50V. Logo, após desligar a geração, (○), o potencial aumenta até atingir um valor em torno de -0,2V, mostrando que o filme passivo parece ser reconstruído. Portanto, isto indica que neste sistema o  $H^0$  não consegue transformar o estado passivo da superfície a um estado ativo permanente, mesmo na presença de um óxido formado na solução sem polarização adicional.

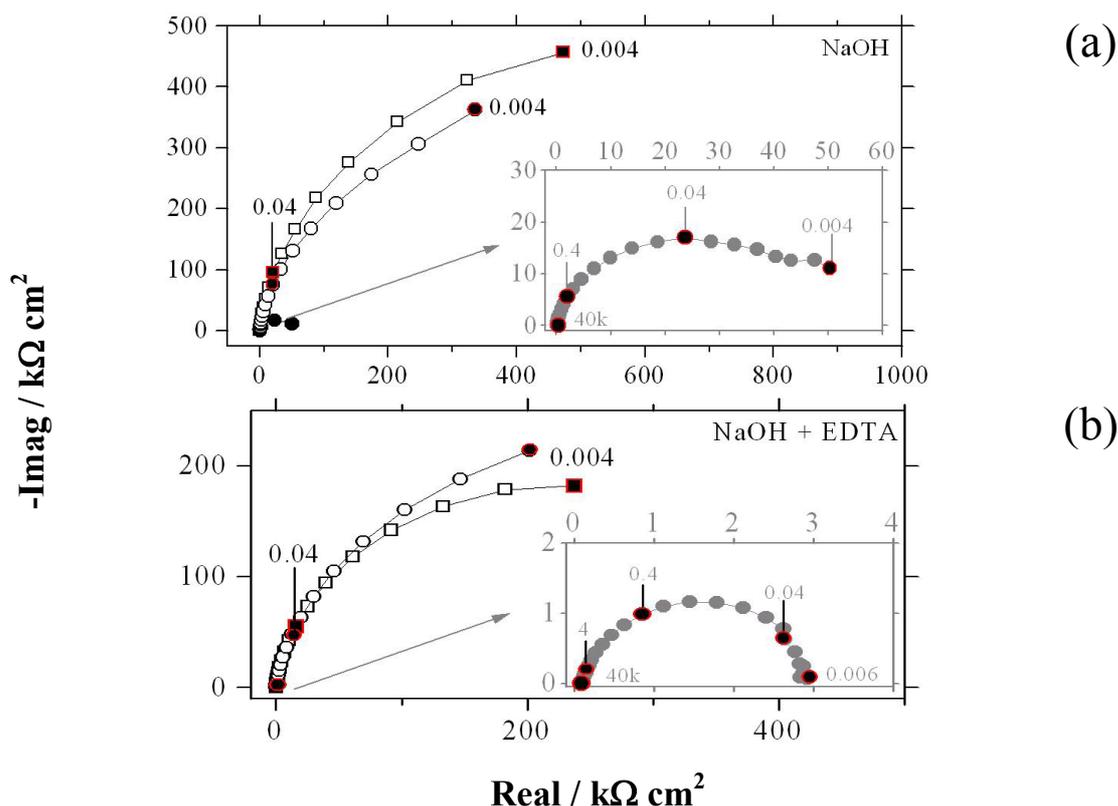
Situação diferente foi observada no sistema de NaOH com EDTA, Figura 35 (b). Nesta figura é possível observar que durante permeação de hidrogênio o potencial atinge um patamar em -0,7V e depois de alguns minutos cai e se estabiliza em -1,05V. Logo, observa-se a mesma queda característica dos transientes de potencial vista no sistema tampão borato. Portanto, o  $H^0$  pode ativar a superfície do eletrodo no sistema onde não foi

crescido óxido em 0,25V, possivelmente, devido ao efeito do EDTA, o qual ao diminuir a espessura do óxido facilita a redução desse mesmo óxido controlado pela ação do EDTA.



**Figura 35.** Permeação de Hidrogênio, Registro do Potencial de Circuito Aberto. Sistemas: (a) 0,1 M NaOH, e (b) 0,1 M NaOH + 0,01 M EDTA. Permeação de hidrogênio, (●); e após permeação de hidrogênio, (○).

Entretanto, quando foi desligado o carregamento de hidrogênio no outro compartimento da célula, o potencial aumenta rapidamente a um potencial que indica um sistema passivo, em aproximadamente 1 hora. Para verificar esses estados eletroquímicos, foram feitas medidas de impedância, e são apresentados na Figura 36.



**Figura 36.** Medidas de impedância. Sistemas: (a) 0,1 M NaOH, e (b) 0,1 M NaOH + 0,01 M EDTA; Antes, ( $\square$ ); durante, ( $\bullet$ ); e após da permeação de hidrogênio, ( $\circ$ ).

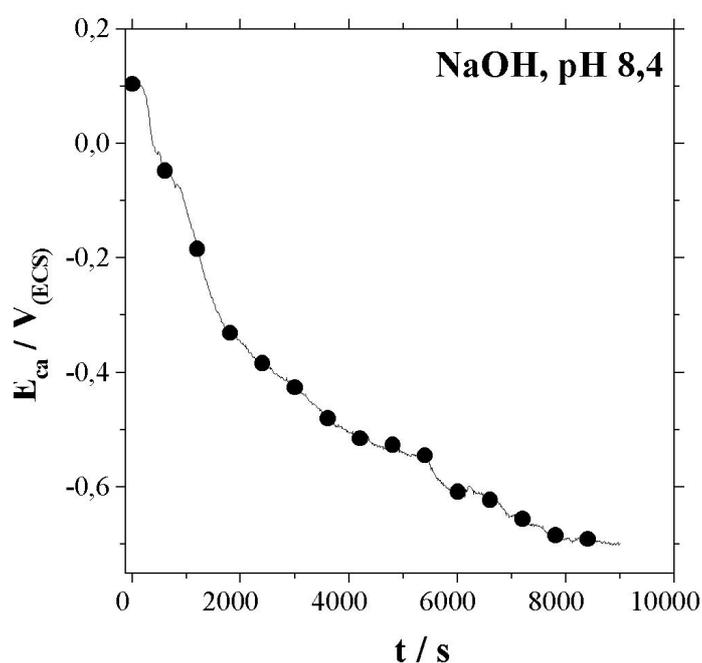
Nessas Figuras, observam-se os estados passivos da superfície, antes e depois da permeação de hidrogênio nos dois sistemas estudados, ratificando que após passagem de hidrogênio o óxido foi reconstruído em meio fortemente alcalino. Por outro lado, observa-se que durante a permeação no sistema com EDTA, Figura 36 (b), o arco capacitivo de pequena magnitude fecha completamente, com dispersão em baixas frequências; causada pelo desprendimento de hidrogênio sobre a superfície. No sistema sem EDTA, Figura 36 (a), o arco durante a permeação não fecha e é de maior magnitude.

Contudo, não foi observada uma impedância característica de uma superfície ativa, seja durante seja depois do  $\text{H}^0$  interagir com o eletrodo e a superfície de óxido-hidróxido.

Provavelmente o que ocorre é que o hidrogênio não age sobre os hidróxidos, apenas sobre os óxidos.

- *Sistema Ferro em Hidróxido de Sódio, pH 8,4 – Efeito do pH.*

Para testar efetivamente o efeito do pH, trabalhamos com uma solução de NaOH em pH idêntico à da solução tampão borato, pH 8,4. As condições do ensaio sempre foram as mesmas: deixou-se a superfície do eletrodo em potencial de circuito aberto por três horas e logo foi iniciado a permeação de hidrogênio através da membrana de ferro, registrando sempre o potencial de circuito aberto com o tempo.



**Figura 37.** Ensaio de permeação de Hidrogênio em solução NaOH pH 8,4.

Na Figura 37 observa-se que o potencial de circuito aberto atinge um valor de -0,70V, praticamente idêntico ao obtido na solução tampão borato pH 8,4. Isto mostra que o estado da superfície durante e após permeação de hidrogênio é, praticamente, função somente do pH da solução. Mais um reforço para o fato que é o hidróxido que faz a diferença.

#### 4.6. PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO – CRONOAMPEROMETRIA

Passamos a apresentar os transientes de corrente obtidos sob controle potencioestático em diferentes potenciais aplicados. O procedimento foi descrito no capítulo anterior, na página 34.

#### 4.6.1. Controle Potencioestático em 0,25V

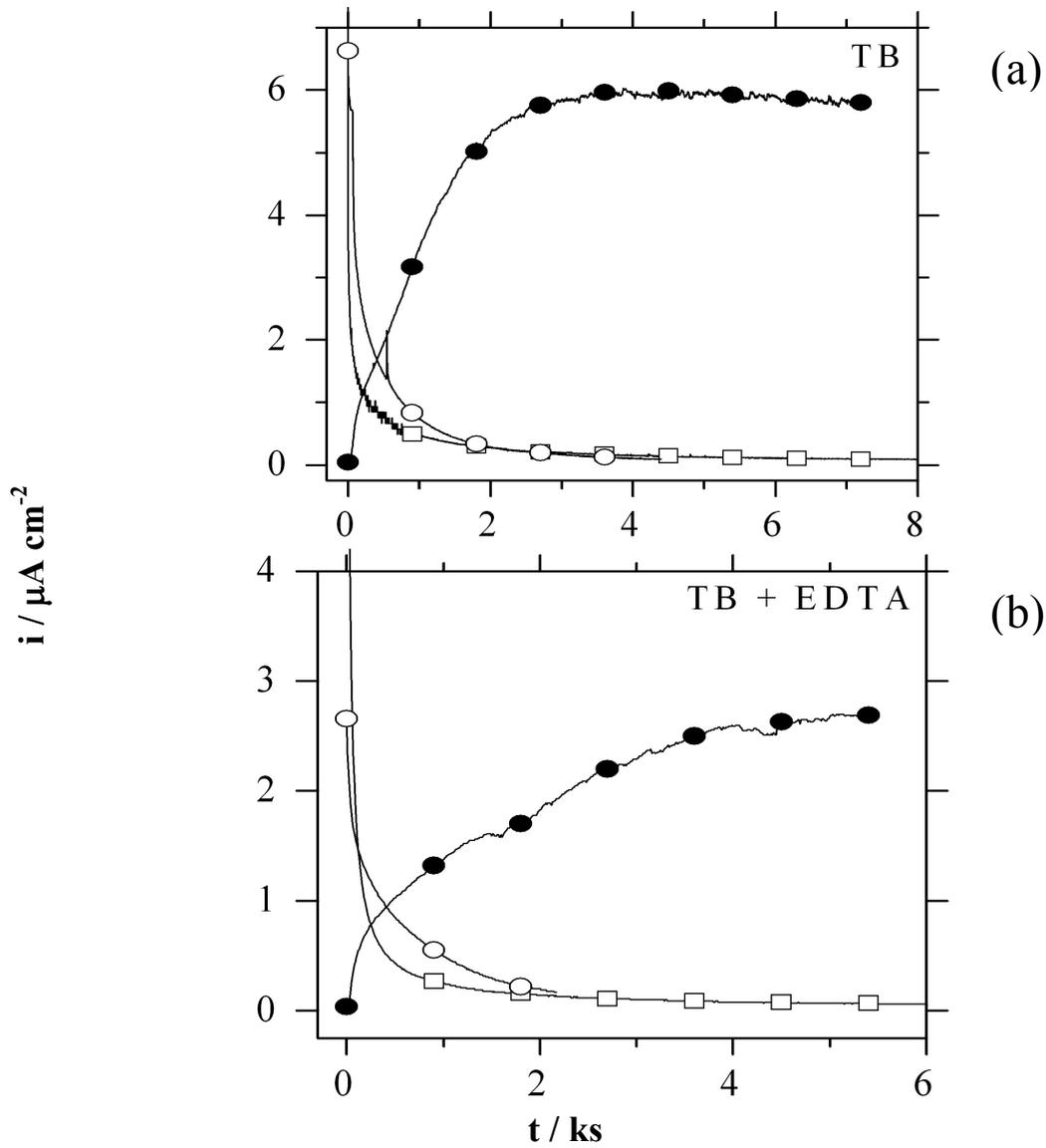
- *Sistema Ferro em Tampão Borato com e sem EDTA, pH 8,4*

Na Figura 38 são apresentadas as curvas corrente-tempo para os sistemas: ferro em tampão borato, TB; ferro em tampão borato com EDTA. Três transientes foram obtidos para cada sistema mantendo o potencial de 0,25V durante todo o ensaio: (□) curva obtida antes da permeação; (●) curva obtida durante a permeação; e, (○) curva obtida após permeação de hidrogênio.

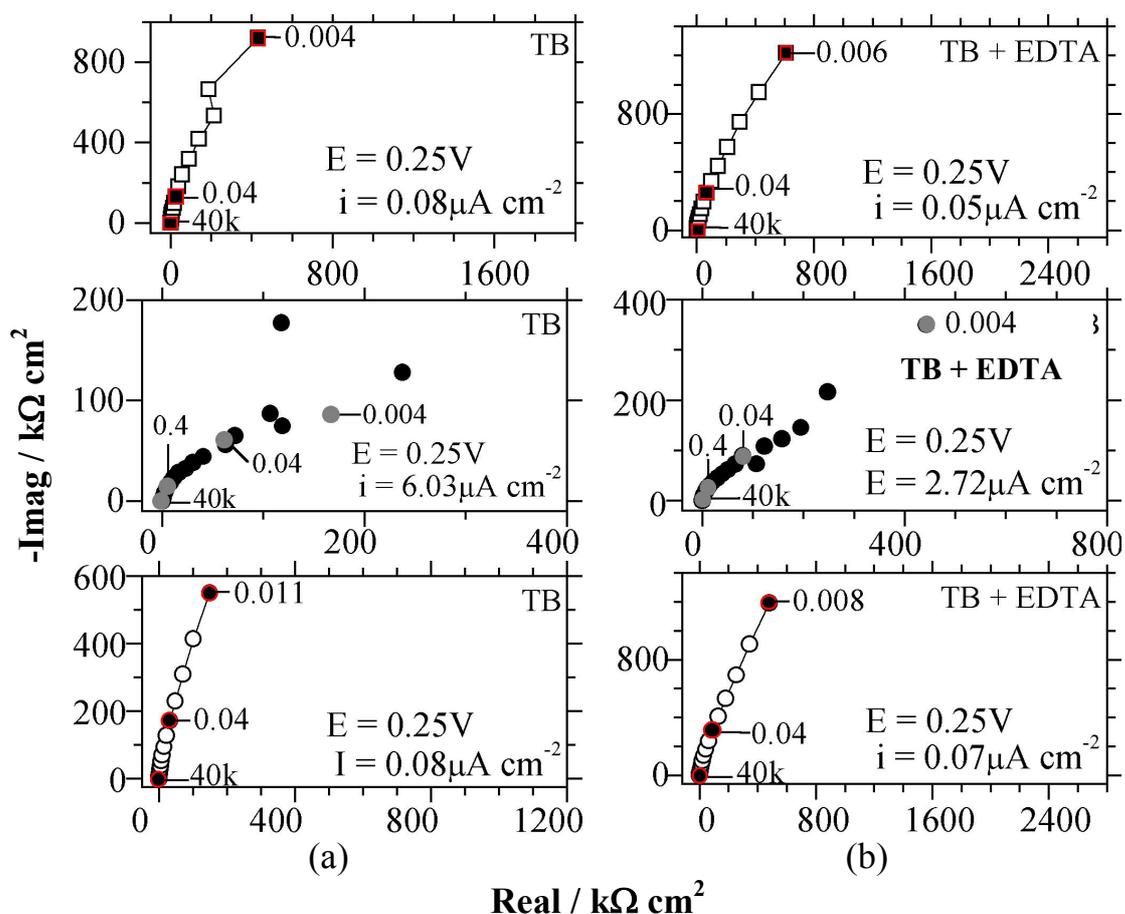
Nos dois sistemas, antes da permeação de hidrogênio, Figura 38 (□), observa-se uma queda exponencial de corrente levando o eletrodo a se passivar, atingindo um valor próximo de  $0,1 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Após permeação (○) observa-se uma queda de corrente similar, mostrando que neste potencial há total re-estruturação do filme passivo.

Com respeito aos transientes de permeação de hidrogênio (●), no sistema tampão borato sem EDTA, Figura 38 (a), a corrente atingiu um valor estacionário de  $6 \mu\text{A cm}^{-2}$ ; por outro lado, no sistema tampão borato com EDTA (b), a corrente atingiu um valor de  $3 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Além disto, o estado estacionário foi atingido mais rápido na solução tampão borato sem EDTA, Figura 38 (a). Aparentemente nesta polarização anódica elevada há um efeito do EDTA no filme passivo que o torna distinto do filme formado na ausência deste aditivo. Veremos mais adiante que no potencial de circuito aberto a presença de EDTA tem um efeito inverso, isto é há um aumento da corrente de permeação na presença deste aditivo.

Para os dois sistemas, medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em cada uma das etapas do experimento quando o sistema atingiu o estado estável. Na Figura 39 as impedâncias do sistema tampão borato sem EDTA estão na coluna esquerda e as impedâncias do sistema tampão borato com EDTA estão na coluna da direita. Para ambos os casos: (□) é a impedância feita antes da permeação; (●), é a impedância feita durante a permeação; e (○) é a impedância feita depois da permeação de hidrogênio.



**Figura 38.** Polarização Anódica do Ferro em 0.25V. Sistemas: (a) 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , TB; e, (d) 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 0,01 M EDTA. (□) antes, (●) com, e, (○) depois da permeação de hidrogênio.



**Figura 39.** Medidas de impedância mantendo uma polarização de 0.25V. Sistemas: (a) 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , TB; e, (b) 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 0,01 M EDTA. (□) antes, (●) com, e (○) depois da permeação de hidrogênio.

Nessa Figura 39 se observa que todas as medidas de impedância foram arcos capacitivos abertos, sendo o arco capacitivo obtido durante a permeação (●) o menor de todos, provavelmente por causa da instabilidade do filme causada pelo hidrogênio. A redução desse arco durante a permeação é prova da desestabilização do filme passivo, já a dispersão em baixas frequências é acrescentada pela formação de  $\text{H}_2$  sobre a superfície anódica. Com respeito às outras medidas de impedâncias, tanto para o sistema com EDTA como para o sistema sem EDTA, sempre o arco capacitivo depois da permeação de hidrogênio (○) é maior ao arco obtido antes da permeação (□). Isto mostra que depois da permeação o filme passivo fica mais compacto, tal como foi explicado em pesquisa anterior [18].

Comparando os dois sistemas, a impedância antes (□) é mais aberta em tampão borato com EDTA, indicando que o filme é mais resistivo que em tampão borato. O mesmo

acontece com as impedâncias obtidas depois da permeação ( $\circ$ ), o arco é mais resistivo no sistema TB + EDTA. A impedância reforça nossa constatação anterior mostrando que na presença do EDTA, há a formação de um filme passivo mais resistivo.

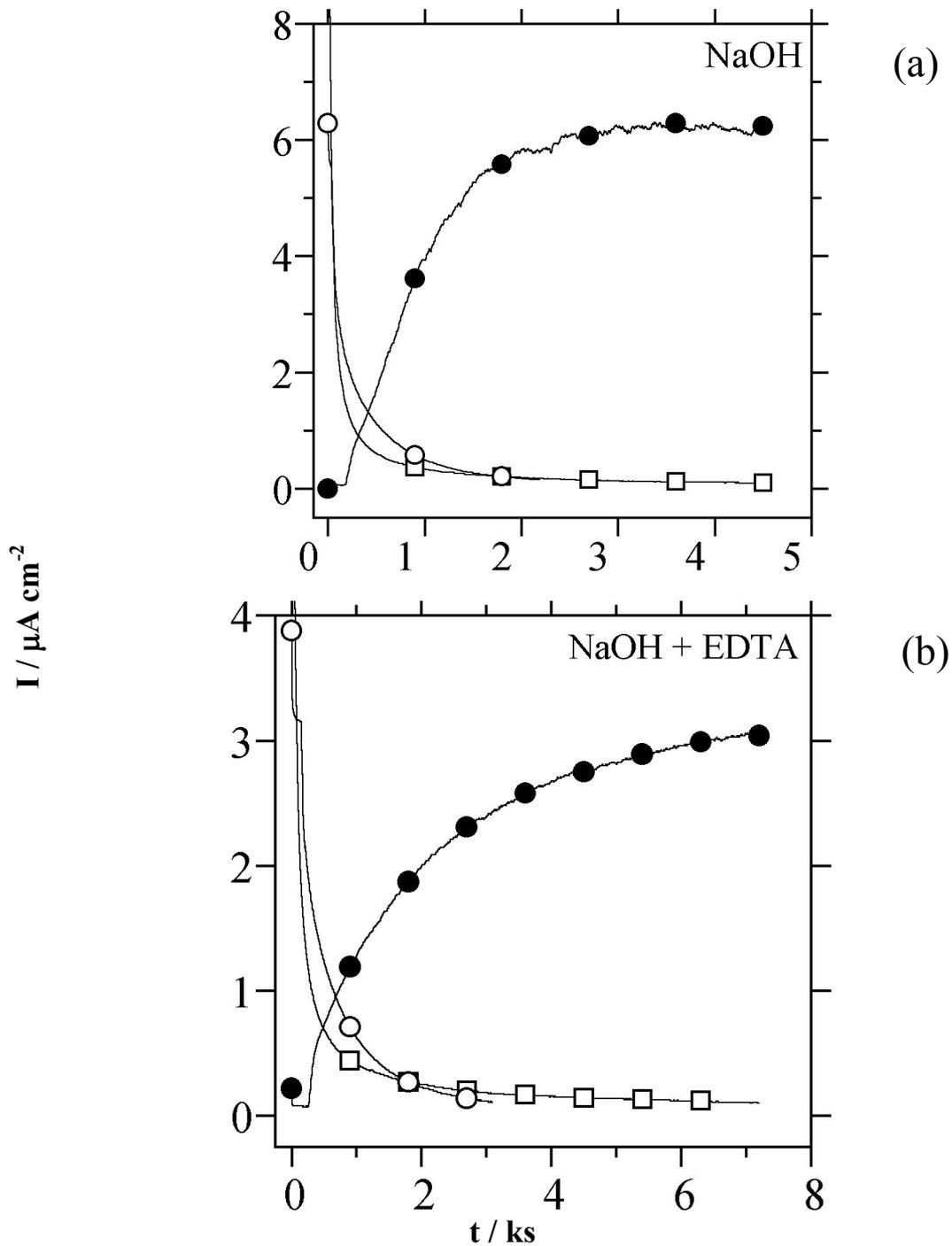
• *Sistema Ferro em Hidróxido de Sódio com e sem EDTA, pH 12,5*

Na Figura 40 são apresentados os transientes de corrente obtidos para os sistemas ferro em hidróxido de sódio, (a), e ferro em hidróxido de sódio com EDTA, (b); mantendo o potencial de 0,25V durante todo o ensaio.

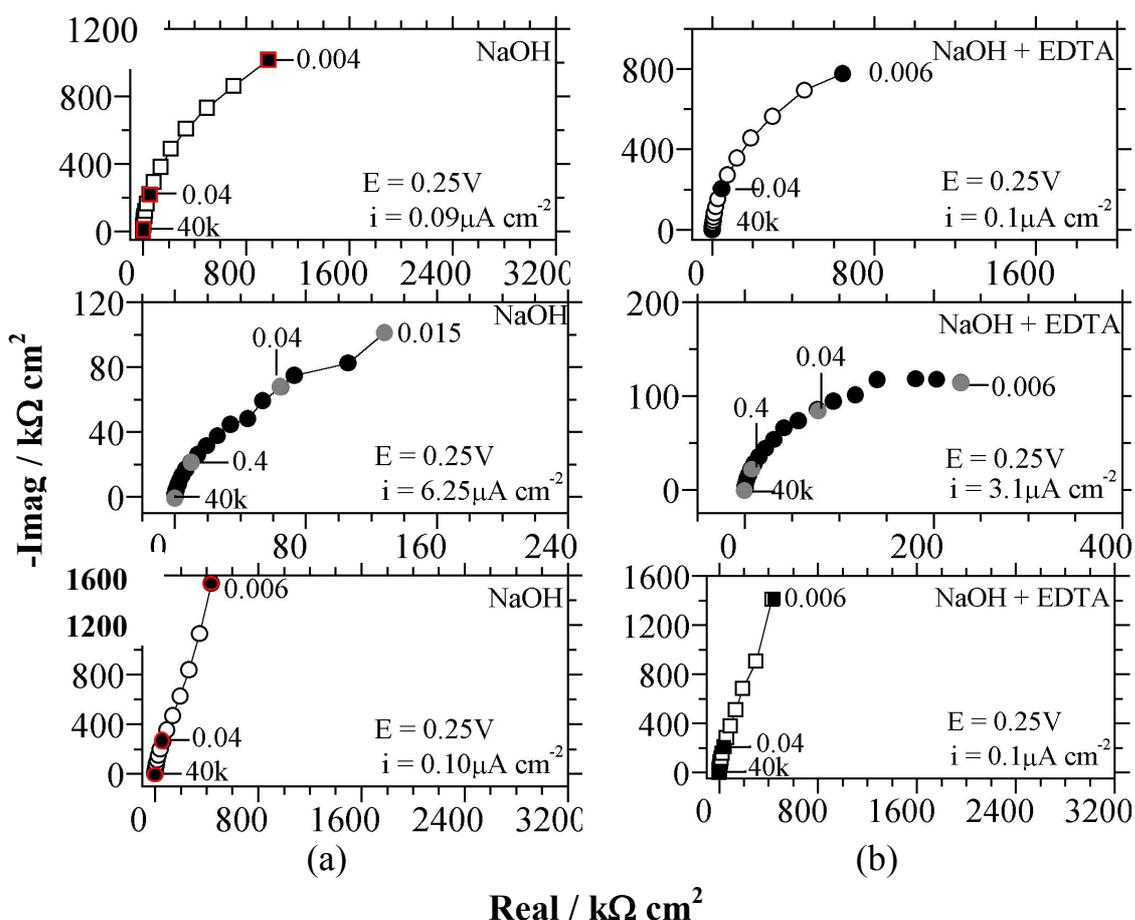
Nos dois sistemas de NaOH observaram-se comportamentos semelhantes aos sistemas de pH 8,4. Para o caso antes da permeação ( $\square$ ) observou-se a queda de corrente exponencial típica de um processo de passivação, atingindo densidades de corrente menores de  $0,1\mu\text{A cm}^{-2}$ . Após permeação ( $\circ$ ) observa-se uma queda de corrente similar, mostrando que neste potencial há total re-estruturação do filme passivo

Com respeito aos transientes durante a permeação ( $\bullet$ ) observa-se que no sistema NaOH sem EDTA, Figura 40 (a), atinge-se um valor de densidade de corrente de  $6,3\mu\text{A cm}^{-2}$ ; e no sistema NaOH com EDTA a densidade de corrente estacionária atingida é de  $3,1\mu\text{A cm}^{-2}$ . Além disto, o estado estacionário é mais rápido de atingir no sistema NaOH sem EDTA. Aparentemente nesta polarização anódica elevada há um efeito do EDTA no filme passivo que o torna distinto do filme formado na ausência deste aditivo. Veremos mais adiante que no potencial de circuito aberto a presença de EDTA tem um efeito inverso, isto é há um aumento da corrente de permeação na presença deste aditivo.

Na Figura 41 são apresentadas as medidas de impedância obtidas para estes sistemas, sendo: ( $\square$ ), a impedância obtida antes da permeação; ( $\bullet$ ) a obtida durante a permeação; e ( $\circ$ ) a obtida depois da permeação de hidrogênio. As impedâncias da esquerda pertencem ao sistema NaOH sem EDTA; as impedâncias da direita pertencem ao sistema NaOH com EDTA.



**Figura 40.** Polarização Anódica do Ferro em 0,25V. Sistemas: (a) 0,1 M NaOH e (b) 0,1 M NaOH + 0,01 M EDTA. (□) antes, (●) com, e, (○) depois da permeação de hidrogênio.



**Figura 41.** Medidas de impedância mantendo uma polarização de 0,25V. Sistemas: (a) 0,1 M NaOH e (b) 0,1 M NaOH + 0,01 M EDTA. (□) antes, (●) com, e (○) após da permeação de hidrogênio.

Nessa Figura 41, da mesma forma que no sistema tampão borato com e sem EDTA, observa-se que todas as medidas de impedância foram arcos capacitivos abertos, sendo o arco capacitivo obtido durante a permeação (●) o menor de todos e com dispersão em baixas frequências. A redução desse arco foi causada pela desestabilização do filme passivo.

Com respeito às outras medidas de impedâncias, tanto para o sistema com EDTA como para o sistema sem EDTA, o arco capacitivo depois da permeação de hidrogênio (○) é maior do que obtido antes da permeação (□). Isto mostra que depois da permeação o filme passivo fica mais resistivo, mesmo depois da passagem de hidrogênio, tal como foi explicado em pesquisa anterior [18].

Por outro lado, fazendo comparação entre os dois sistemas, a impedância antes ( $\square$ ) é mais aberta em NaOH, indicando que o filme é mais resistivo que em NaOH + EDTA. Já, entre as impedâncias obtidas depois da permeação ( $\circ$ ) não existe muita diferença entre elas, indicando que tanto num sistema como no outro o filme passivo é igualmente resistivo. No caso das impedâncias durante a permeação ( $\bullet$ ) a dispersão em baixas frequências é pequena, este seria um argumento para mostrar que em EDTA o filme passivo é fino mas apresenta uma estrutura mais compacta.

Depois de obter os transientes de corrente em alta polarização anódica (0,25V), passamos a apresentar os transientes de corrente obtidos no potencial de circuito aberto.

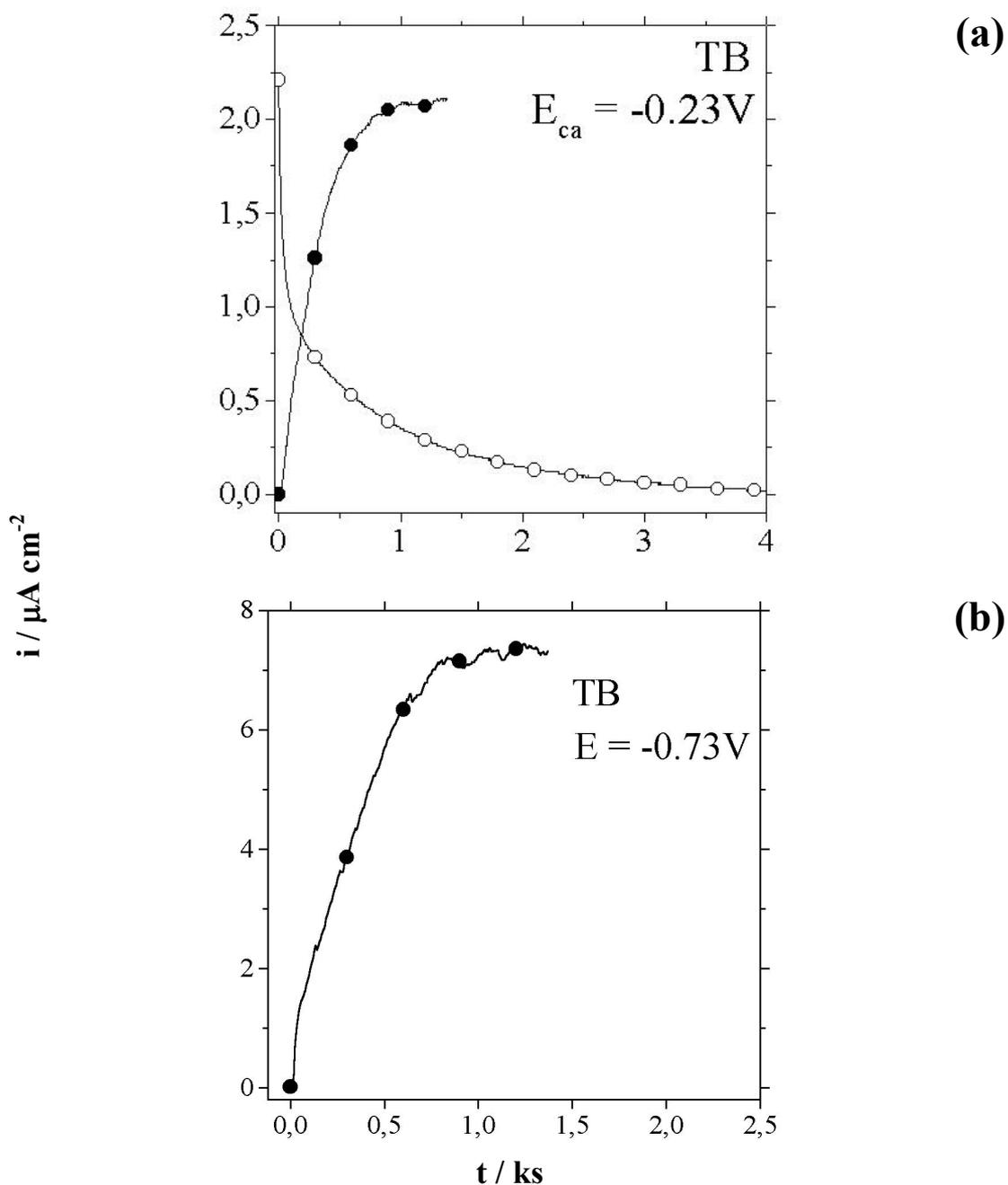
#### 4.6.2. Controle Potenciostático no Potencial de Corrosão

O objetivo desta parte do trabalho foi de obter transientes de permeação de hidrogênio mantendo o potencial de circuito aberto lido no compartimento de detecção antes da geração de hidrogênio. A metodologia deste ensaio está explicada no capítulo anterior, na página 34.

- *Sistema Ferro em Tampão Borato com e sem EDTA, pH 8,4*

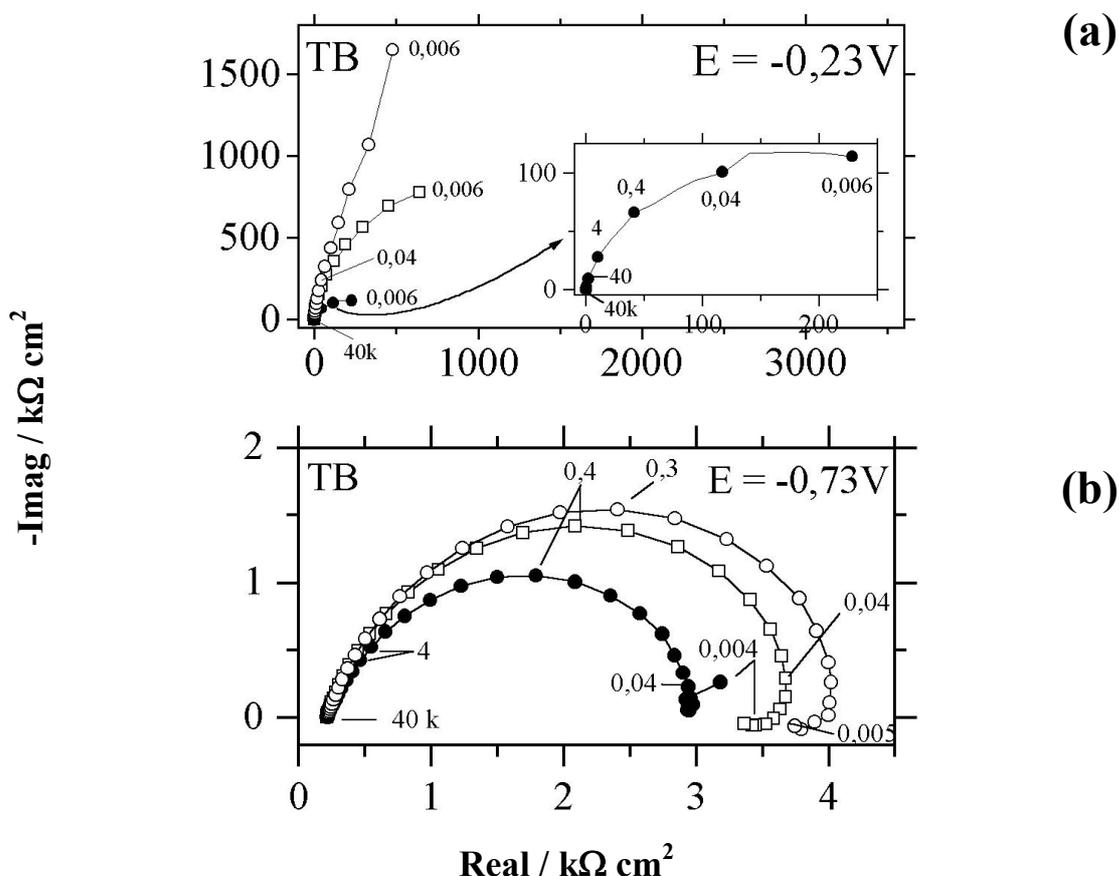
Para o sistema tampão borato sem EDTA, dois potenciais foram aplicados para obter os transientes de permeação: o primeiro (-0,23V), Figura 42 (a), o qual foi o potencial de circuito aberto lido após três horas de imersão do eletrodo na solução; o segundo (-0,73V), Figura 42 (b), foi o potencial de circuito aberto lido após três horas uma vez interrompida a polarização catódica realizada em -0,95V por 30 minutos, cujo objetivo foi reduzir o filme passivo formado ao ar.

Na Figura 42 (a) observa-se que a corrente de permeação em -0,23V atinge um valor de  $2,3 \mu\text{A cm}^{-2}$ , enquanto na superfície ativa (b) -0,73V, o valor de corrente se estabilizou em  $7,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Além disto, o estado estacionário é atingido em quase uma hora pelos dois sistemas.



**Figura 42.** Polarização Anódica do Ferro no potencial de circuito aberto 0,25V. Sistemas: (a) 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , TB (-0,23V); e, (b) 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  TB (-0,73V). (●) durante e, (○) após a permeação de hidrogênio.

Medidas de impedância foram realizadas (□) antes, (●) durante e, (○) depois da permeação de hidrogênio. (Figura 43).

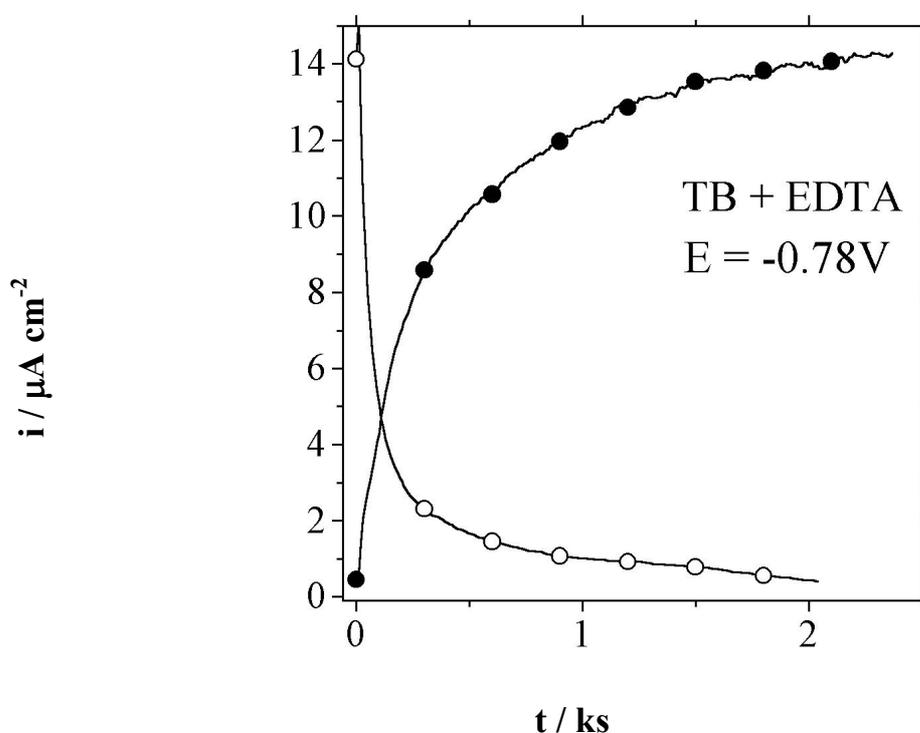


**Figura 43.** Medidas de Impedância Eletroquímica durante o ensaio de Permeação. Sistemas: (a) 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , TB; e, (d) 0,3 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,075 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 0,01 M EDTA. ( $\square$ ) antes, ( $\bullet$ ) durante, e, ( $\circ$ ) após a permeação de hidrogênio.

As medidas de impedância realizadas no sistema ferro em tampão borato  $E = -0,23\text{V}$ , Figura 43 (a), mostraram três arcos capacitivos abertos. O arco capacitivo depois da permeação de hidrogênio ( $\circ$ ) foi a maior que o arco capacitivo obtido antes da permeação ( $\square$ ), indicando que houve uma reconstrução do filme passivo após passagem de hidrogênio e possivelmente aumento da área. Por outro lado, a medida de impedância durante a permeação de hidrogênio ( $\bullet$ ) foi o menor das três medidas, indicando que o hidrogênio está desestabilizando o filme passivo. Na Figura 43 (b), as impedâncias no potencial ativo foram diferentes. A impedância antes da permeação ( $\square$ ) descreve um estado ativo da superfície, como já foi mencionado anteriormente; o mesmo que mostra a impedância depois da permeação ( $\circ$ ). No entanto, a capacitância do primeiro arco na impedância depois da permeação ( $\circ$ ) é maior do que no arco da capacitância antes da permeação ( $\square$ ), indicando

que existiu um aumento na área superficial do eletrodo. Com respeito à impedância durante a permeação de hidrogênio (●) observou-se um arco capacitivo menor e fechado, e o arco indutivo em baixas frequências desapareceu.

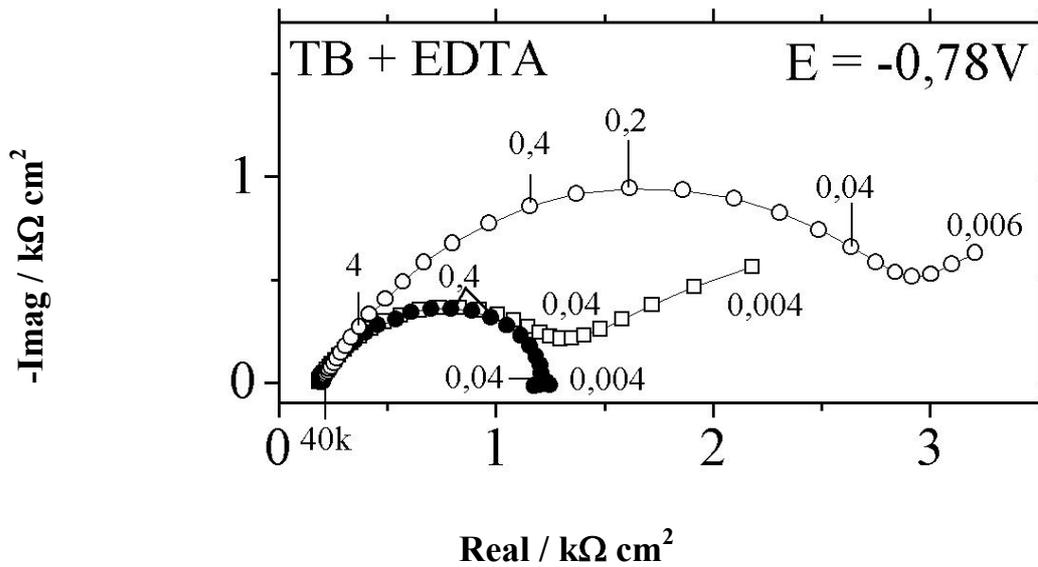
Referente ao sistema ferro em tampão borato com EDTA, Figura 44, o potencial de circuito aberto lido antes da permeação de hidrogênio foi  $-0,78\text{V}$ , o que indica um potencial ativo da superfície do eletrodo. Neste potencial, durante permeação de hidrogênio (●) a corrente atingiu um valor estacionário em torno de  $14 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Este valor é maior do que aquele obtido com a solução sem EDTA e com potencial de  $-0,73\text{V}$ , indicando que há uma superfície ainda mais ativa na presença do EDTA.



**Figura 44.** Polarização Anódica do Ferro no potencial de circuito aberto.  $0,3 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,075 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,01 \text{ M EDTA}$ . (●) com, e, (○) depois da permeação de hidrogênio.

As medidas de impedância para o caso do sistema com EDTA estão representadas na Figura 45. A impedância antes (□) e depois (○) da permeação no potencial de  $-0,78\text{V}$  tem o mesmo comportamento: dois arcos capacitivos, sendo o arco de baixas frequências aberto. O arco capacitivo obtido durante a permeação (●) é menor e fechado, apresentando dispersão em baixas frequências devido à formação de  $\text{H}_2$ . Contrariamente ao sistema sem

EDTA em  $-0,73V$ , os arcos de impedância não apresentam arcos indutivos, mostrando que o EDTA está participando do processo de dissolução do metal, talvez introduzindo complexos que possam interferir com etapas de transporte de massa, sendo este assunto fora do escopo do nosso trabalho.

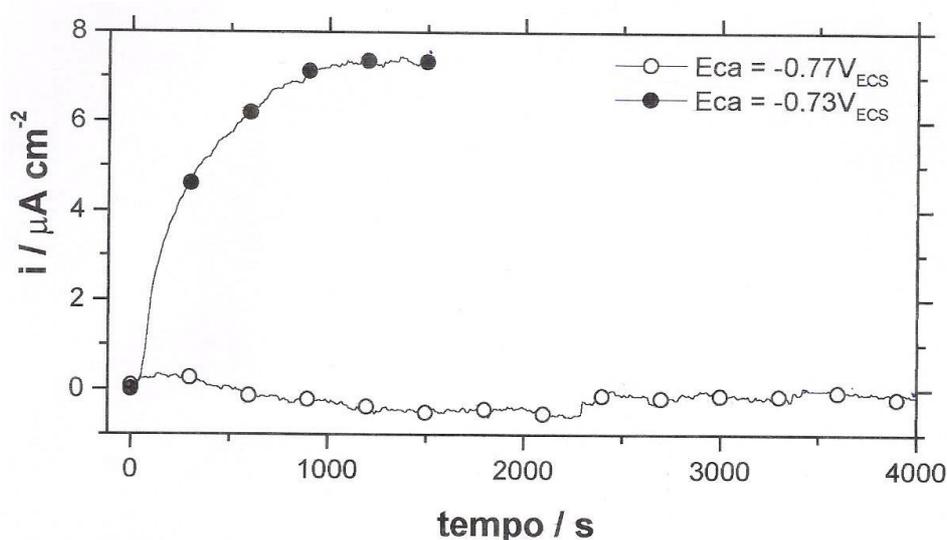


**Figura 45.** Polarização Anódica do Ferro em  $0,25V$ . Sistemas  $0,3 M H_3BO_3 + 0,075 M Na_2B_4O_7 + 0,01 M EDTA$ . (□) antes, (●) durante e, (○) depois da permeação de hidrogênio.

• *Permeação de Hidrogênio próximo da linha de estabilidade da água - Sistema Ferro em Tampão Borato, pH 8,4*

Como já foi observado no sistema tampão borato (pH 8,4) a presença de hidrogênio no filme passivo leva o potencial de circuito aberto a um valor em torno de  $-0,77V$  (Figura 32(a)), o qual é considerado ativo, e, quando mantemos o potencial de  $-0,73V$  atingimos correntes de permeação de hidrogênio em torno de  $6 \mu A cm^{-2}$ . Esses valores estão próximos à linha de estabilidade da água e precisa-se conhecer se nesses valores de potenciais existe a reação de oxidação do hidrogênio. Neste sentido, transientes de corrente mantendo-se  $-0,77V$  e  $-0,73V$  durante geração de hidrogênio no compartimento catódico foram obtidos, como mostra a Figura 46.

O transiente em  $-0,73\text{V}$  (●) foi assim obtido: primeiramente foi feita a permeação de Hidrogênio, registrando o potencial de circuito aberto conforme os ensaios anteriores; foi desligada a geração e registrado o potencial de circuito aberto por alguns minutos; por último, aplicou-se esse potencial ( $-0,73\text{V}$ ) e ligou-se de novo a geração no lado catódico ( $-7\text{mA cm}^{-2}$  em  $0,1\text{M NaOH} + 2\text{mg l}^{-1} \text{As}_2\text{O}_3$ ). O transiente em  $-0,77\text{V}$  (○) foi assim obtido: primeiramente, da mesma forma que o ensaio anterior, foi reduzido o filme via permeação de hidrogênio; logo, sem desligar a geração de hidrogênio ( $-7\text{mA cm}^{-2}$  em  $0,1\text{M NaOH} + 2\text{mg l}^{-1} \text{As}_2\text{O}_3$ ), quando o sistema se estabilizou em  $-0,77\text{V}$  foi aplicado este potencial.

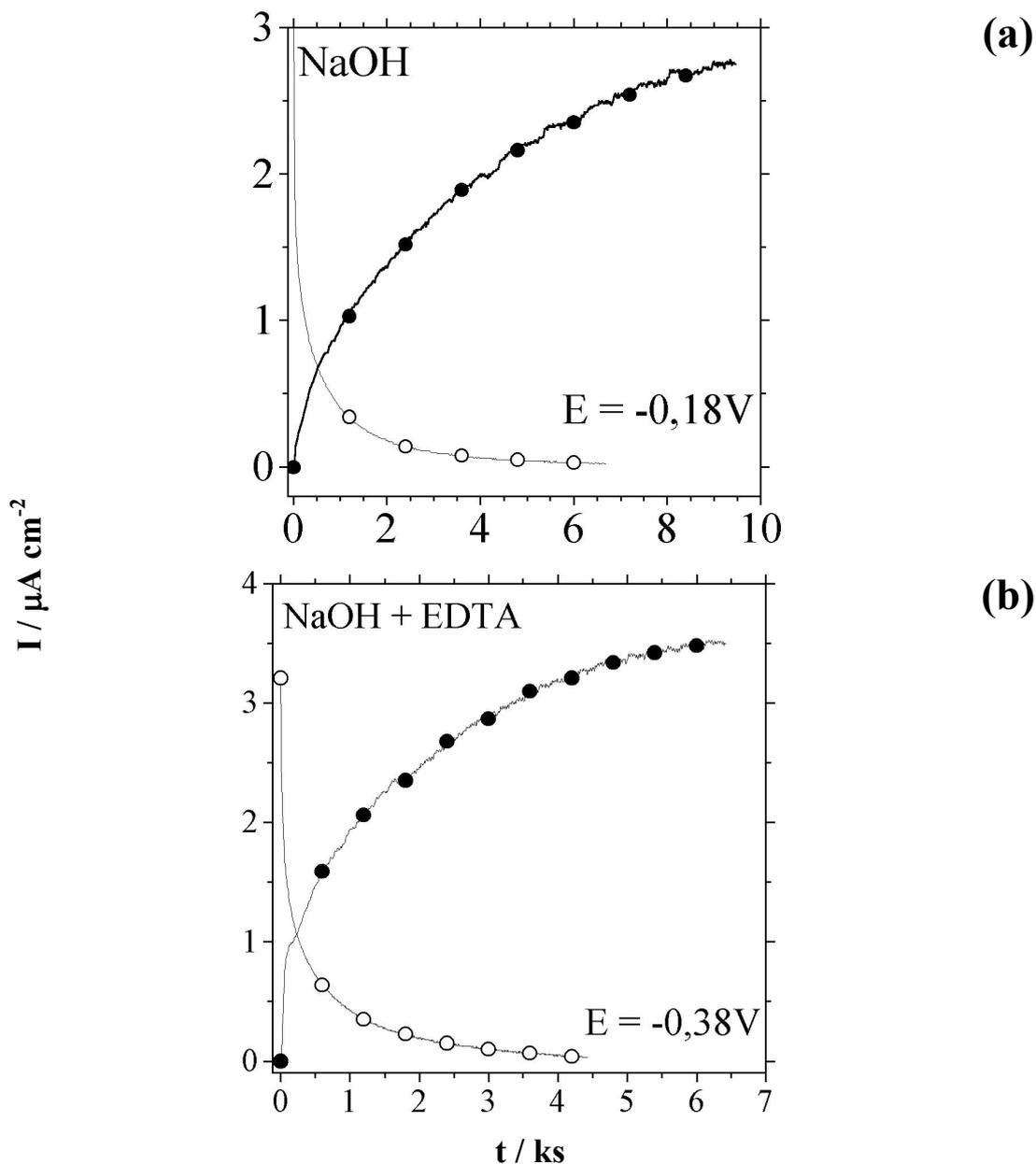


**Figura 46.** Polarizando no Potencial de Circuito Aberto. Sistema Ferro em  $0,3\text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,075\text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , TB. (●) Desligou-se a geração antes de aplicar o potencial, (○) não se desligou a geração antes de aplicar o potencial.

Da Figura anterior observa-se que em  $-0,73\text{V}$  (●) há um aumento significativo da corrente, querendo dizer que essa corrente está relacionada também à oxidação do hidrogênio ( $\text{H}^0 \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$ ); entretanto, em  $-0,77\text{V}$  a corrente fica em torno de zero, querendo dizer que neste potencial não há oxidação de hidrogênio e a reação que predomina é o desprendimento de  $\text{H}_2$  sobre a superfície do eletrodo. Portanto neste pH, a permeação de hidrogênio leva o eletrodo a se estabilizar um pouco em baixo da linha de estabilidade da água, onde só há desprendimento de hidrogênio.

- Sistema Ferro em Hidróxido de Sódio com e sem EDTA, pH 12,5

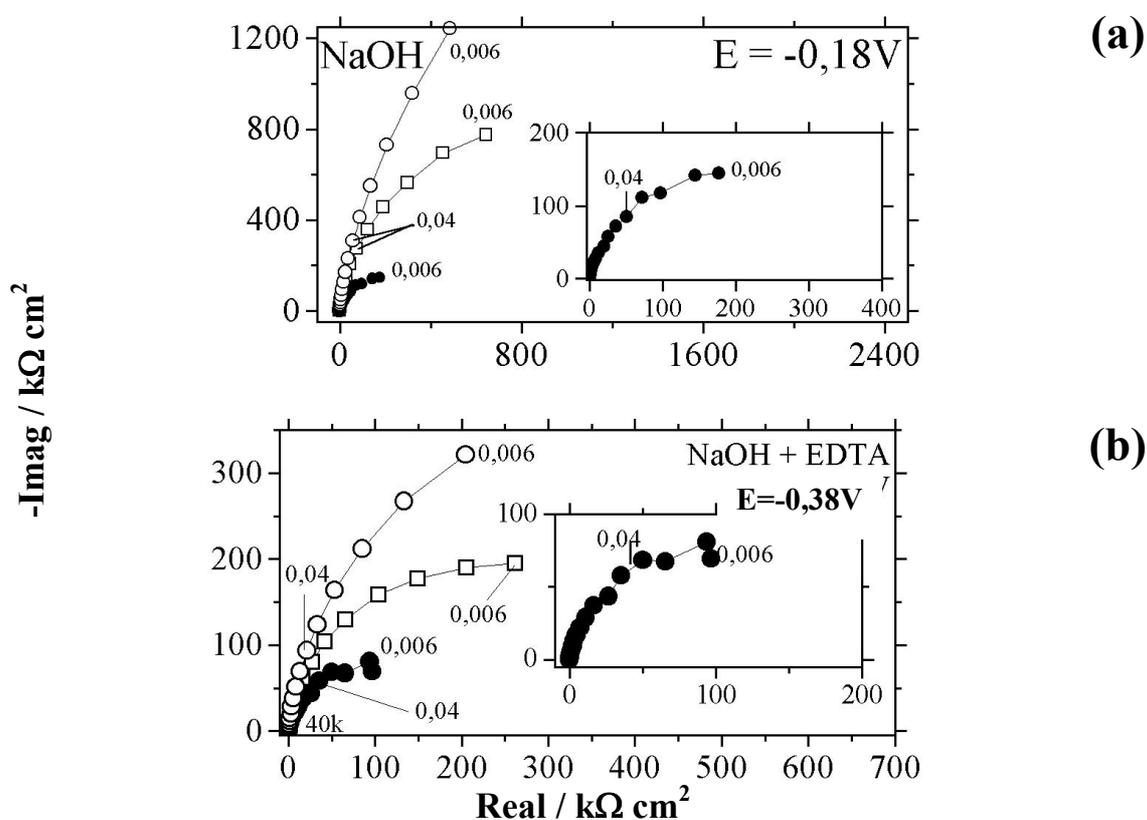
Na Figura 47 são apresentados os transientes obtidos na solução 0,1M NaOH, com e sem adição de EDTA. Nestes sistemas não é possível obter um potencial de circuito aberto considerado ativo, devido ao fato de que após a redução do filme passivo, este se reconstrói rapidamente por causa do pH da solução. Por isto, o potencial de circuito aberto se estabilizou em torno de -0,2V na solução sem EDTA e em torno de -0,4V na solução com EDTA.



**Figura 47.** Polarização Anódica do Ferro no potencial de circuito aberto. Sistemas: (a) 0,1 M NaOH; e, (b) 0,1 M NaOH + 0,01M EDTA. (●) durante e, (○) depois da permeação de hidrogênio.

Nos transientes de permeação (●), Figura 47, a corrente estabilizou-se em  $2,71 \mu\text{A cm}^{-2}$  no sistema sem EDTA (a) e em  $3,81 \mu\text{A cm}^{-2}$  no sistema com EDTA (b). Como se pode observar a diferença entre essas correntes é muito pequena, portanto não se vê uma diferença de influência considerável do hidrogênio nos dois sistemas. Por outro lado, observa-se que os transientes após a permeação (○) caem para zero, mostrando que o filme passivo é re-estruturado após passagem de hidrogênio.

As medidas de impedância obtidas durante estes ensaios estão representadas na Figura 48.



**Figura 48.** Polarização Anódica do Ferro no Potencial de Circuito Aberto. Sistemas: (a) 0,1 M NaOH,; e, (b) 0,1 M NaOH + 0,01M EDTA. (□) antes, (●) durante e, (○) depois da permeação de hidrogênio.

Para cada sistema, as impedâncias obtidas depois da permeação (○) são arcos capacitivos maiores e abertos comparados aos arcos obtidos da impedância antes da permeação (□); indicando a re-estruturação do filme passivo após passagem de hidrogênio ou aumento de área. Referente às impedâncias obtidas durante a permeação de hidrogênio

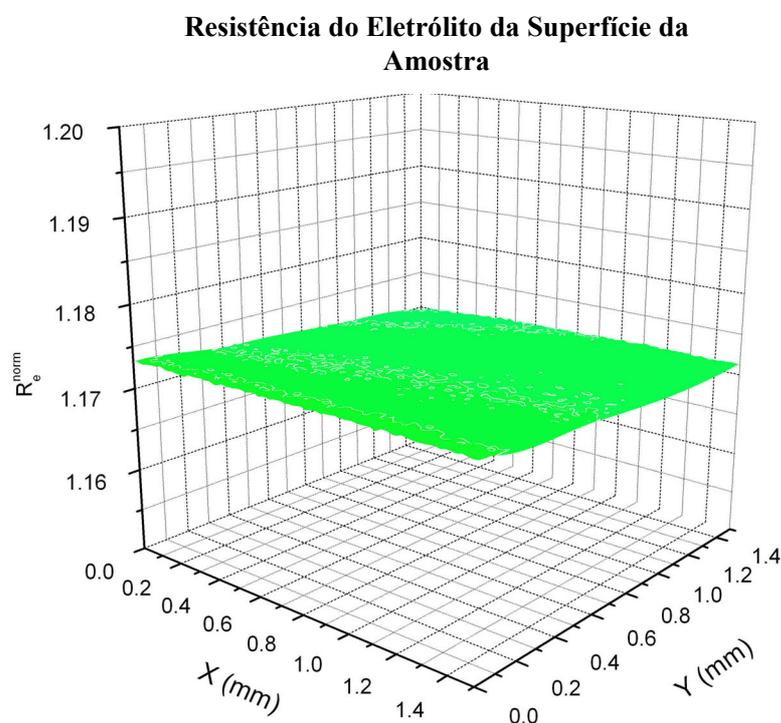
(●) o arco capacitivo é menor, o qual é um comportamento relacionado à desestabilização do filme passivo causada pelo hidrogênio.

#### 4.7. RESULTADOS DO SECM

Usamos o Microscópio de Varredura Eletroquímico (SECM) para observar o que acontece na superfície de uma célula de Permeação de Hidrogênio em tempo real. O funcionamento desse microscópio foi brevemente explicado no capítulo anterior.

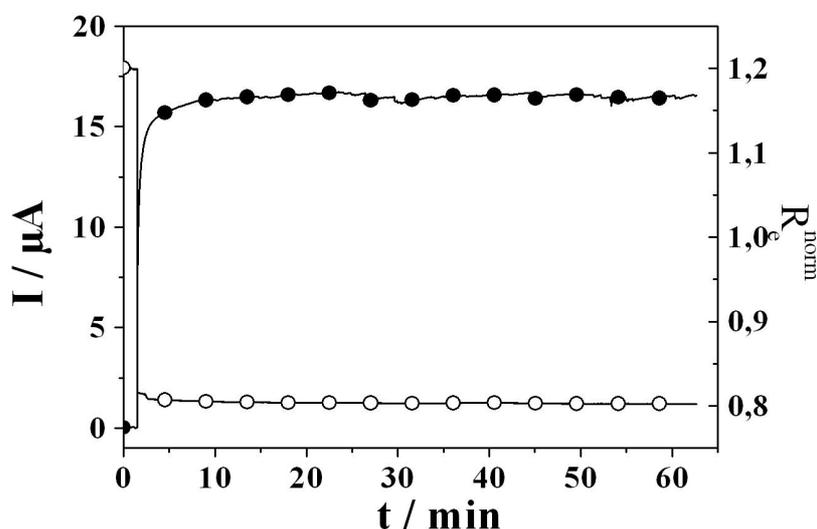
No compartimento de detecção, com um volume de 0,5 mL de solução 0,1M NaOH, foi aplicado um potencial anódico. Neste estado foi obtida uma imagem por meio do microscópio. Logo, começou-se a circular solução de geração no compartimento catódico, aplicando  $-7\text{mA cm}^{-2}$  durante todo o ensaio. Quando o sistema se estabilizou uma nova imagem foi obtida.

Inicialmente, uma imagem da superfície anódica foi obtida durante a passivação, do ferro, em 0,1V por 30 minutos. A corrente de passivação foi de  $0,83\ \mu\text{A}$ . Na figura 49 é apresentada a imagem de resistência do eletrólito sobre a superfície da amostra.



**Figura 49.** Resistência do Eletrólito antes da permeação. Sistema 0,1 M NaOH.

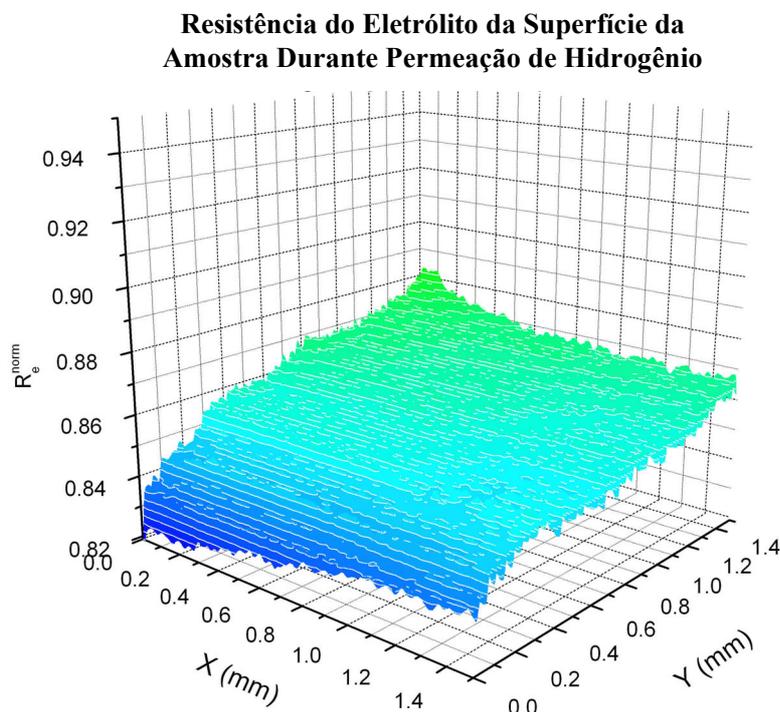
Esta imagem exhibe valores de  $R_e$  maiores que um, indicando que a superfície da amostra é homogênea e está coberta por uma camada de óxido isolante.



**Figura 50.** Curva de Permeação de Hidrogênio e Variação de  $R_e$  sobre a superfície anódica. (●), Corrente de permeação, e (○), resistência do eletrólito.

Na figura 50 se apresenta a curva de permeação de hidrogênio, a qual atingiu um valor estacionário de  $16 \mu\text{A}$ . Esta Figura mostra que a corrente e a resistência do eletrólito variam simultaneamente. A resistência varia de um valor maior que um, antes de começar a permeação, a um valor em torno de 0,8. Isto indica que a condutividade da superfície da amostra foi modificada imediatamente com a corrente de permeação. Isto mostra “*in-situ*” que a hipótese da modificação do filme de óxido na interface do ferro existe como foi detectado anteriormente pelas medidas de impedância.

Na Figura 51 apresenta-se a imagem adimensional da resistência do eletrólito feita durante a permeação. Vê-se que a camada de óxido em toda a superfície está reagindo com a passagem de hidrogênio, comparando-se com o resultado anteriormente obtido; Figura 50. Este valor menor do que 1 indica que a resistência do eletrólito diminuiu em relação à situação precedente quando não havia passagem de  $\text{H}^0$ . Este resultado está associado a uma superfície mais condutora sendo que a camada de óxido não se faz mais presente ou reduziu significativamente a sua espessura.



**Figura 51.** Imagem da Resistência do eletrólito durante permeação de hidrogênio.

Para finalizar, cabe neste momento uma breve análise sobre o modo como o hidrogênio desestabiliza o filme passivo. A primeira questão é saber onde ocorre a reação

$H^0 \rightarrow H^+ + e^-$  : na interface metal/filme-passivo ou na interface filme-passivo/solução? Nesta última hipótese o  $H^0$  tem que se difundir pelo filme passivo (óxido) até a interface filme/solução. Este processo é praticamente impossível, segundo os especialistas da mecânica quântica e também pela difusividade de H em óxidos. Entretanto, há o aparecimento de bolhas na superfície do eletrodo que somente poderia ocorrer via  $H^0 + H^0 \rightarrow H_2$ . Este processo acontecendo na interface metal/filme-passivo poderia levar ao rompimento mecânico do filme pelo  $H_2$ . Este fato, embora possível, é pouco provável, pois o rompimento deveria ser detectado na forma de “ruído” nas experiências realizadas. A curva potencial-tempo, por exemplo, é perfeitamente monotônica com a passagem de hidrogênio, o que não seria compatível com a hipótese de explosão do filme passivo, salvo

se este processo existisse, mas não sendo a principal causa da desestabilização do filme passivo. Uma outra hipótese para desestabilizar o filme seria sua redução via  $2\text{H}^0 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$  e posteriormente  $2\text{H}^0 + \text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ . Estas reações poderiam ocorrer em toda a interface filme-metal aonde chegasse o  $\text{H}^0$  e iria progredindo na direção da superfície na medida em que o filme fosse sendo reduzido. Esta deve ser a parcela de maior peso na deterioração do filme passivo não eliminando, entretanto, há possibilidade de deterioração do filme via  $\text{H}^0 + \text{H}^0 \rightarrow \text{H}_2$ . Portanto, do hidrogênio que permeia a membrana, parte será oxidado  $\text{H}^0 \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$ , parte será utilizado para reduzir o filme passivo e uma outra, talvez menor, para produzir  $\text{H}_2$ .

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A principal conclusão de nosso trabalho é que o hidrogênio na forma de  $H^0$ , ao permear a membrana de ferro, reduz o filme passivo presente na superfície do mesmo. Isto tem, necessariamente, consequência na interpretação das curvas de permeação-tempo que quase não é levada em consideração na literatura.

A capacidade de redução do hidrogênio depende de como o óxido foi formado (se ao ar ou sob polarização) e do pH da solução. De um modo geral, em pH mais alcalino facilita-se a recomposição do filme passivo e dificulta-se a sua redução. Isto foi visto ao se trabalhar em pH 8,4 e 12,5. Quanto à polarização, quanto maior for o potencial anódico aplicado, mais difícil fica a redução do óxido ou é mais rápida sua reconstrução. O efeito do EDTA depende do pH e da polarização anódica. Em geral, o efeito do EDTA é diminuir a espessura do filme anódico, sempre que não polarizado. Sob polarização, parece que o EDTA passa a ter um efeito de incorporação ao filme passivo que leva a um filme distinto na presença e ausência dele.

Entre as perspectivas, ficaria para futuros trabalhos aprofundar o estudo da transformação pelo hidrogênio tentando entender o mecanismo deste processo. Seria ainda interessante tentar generalizar estes resultados para outros metais utilizados na permeação tais como paládio e níquel.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] J. G. EDMONDSON and J. R. RUE, "Wet H<sub>2</sub>S Corrosion and Inhibition", *Corrosion*, 92, 441, pp 1992.
- [2] J. P. HIRT, "Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel", *Metallurgical and Transactions A*, 11 A, pp 861-890, 1980.
- [3] H. H. JOHNSON, "Hydrogen in Iron", *Metallurgical and Transactions A*, 19 A, pp 2371-2387, 1980.
- [4] R. GIBALA, *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, Metals Park, Ohio, 1995.
- [5] ASM, *Metals Handbook*, 13 - Corrosion, pp 1975.
- [6] W. C. LUU and J. K. WU, "The Influence of Microestructure on Hydrogen Transport in Carbon Steels", *Corrosion Science*, 38, 2, pp 239-245, 1996.
- [7] P. MANOLATOS, C. DURET-THUAL, J. LE COZE, M. JEROME and E. BOLLINGER, "The Electrochemical Permeation of Hydrogen in Steels Without Palladium Coating. Part I: Interpretation Difficulties", *Corrosion Science*, 37, 11, pp 1773 - 1783, 1995.
- [8] J. O. M. BOCKRIS, M. GENSHAW and M. A. FULLENWIDER, "The Electro - Permeation of Hydrogen into Metals", *Electrochimica Acta*, 15, pp 47-60, 1970.
- [9] A. N. FRUMKIN, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, New York, P. Delayay, 1963.
- [10] J. M. COSTA, *Fundamentos de Electrólica. Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones*, Ed. Alhambra S.A, 1981.
- [11] J. O. M. BOCKRIS, J. McBRENN and L. NANIS, *Journal Electrochemical Society*, 112, pp 1025, 1965.
- [12] M. A. V. DEVANATHAN and Z. STACHURSKI, "The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium", *Proceedings of the Royal Society of London*, 270, pp 90, 1962.

- 
- [13] J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, 1979.
- [14] ASTM. G148-97, "Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique", *ASTM*, pp 10, 1997.
- [15] N. BÖES and H. ZÜCHNER, "Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals", *Journal Less-Common Metals*, 49, pp 223-240, 1976.
- [16] P. BRUZZONI, R. M. CARRANZA, J. R. COLLET LACOSTE and E. A. CRESPO, "Hydrogen Diffusion in  $\alpha$ -iron studied using an electrochemical permeation transfer function", *Electrochimica Acta*, 00, pp 1-12, 1998.
- [17] P. P. GRAND, *Etude de Processus Impliquant L'Hydrogene Sur des Films Minces de Palladium en Milieu Acide*, Ph.D, Chimie, L'Universite Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2001.
- [18] J. A. CARREÑO, *Alguns Aspectos sobre a Obtenção do Coeficiente de Difusão de Hidrogênio Via Permeação e Impedância Eletroquímica*, M.Sc, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.
- [19] M. A. V. DEVANATHAN and Z. STACHURSKI., "The mechanics of the hydrogen evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates", *Journal of the Electrochemical Society*, 11, 5, pp 619-623, 1964.
- [20] J. O. M. BOCKRIS, "On the damage and the electrical properties of interfaces", *Congrès Unieux*, pp 286, 1973.
- [21] J. GRABKE and E. RIECKE, "Absorption and diffusion of hydrogen in steels", *Material in Tehnologije*, 34, 6, pp 331-342, 2000.
- [22] B. G. A. M. H. ABD ELHAMID, AND H. W. PICKERING, "Determination of the Rate Constants of Hydrogen Absorption into Metals", *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 8, pp 2959-2963, 2000.
- [23] T. ZAKROCZYMSKI AND Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, "Activation of the iron surface to hydrogen absorption resulting from anodic treatment in NaOH solution", *Journal of the Electrochemical Society*, 132, 2, pp 2548-2552, 1985.

- [24] J. FLIS, T. ZAKROCZYMSKI, V. KLESHNYAL, T. KUBIELA AND R. DÚS, "Changes in hydrogen entry rate and in surface of iron during cathodic polarization in alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, 44, pp 3989-3997, 1999.
- [25] T. ZAKROCZYMSKI AND J. FLIS, "Impedance characterization of the activation of iron surface for hydrogen entry alkaline solution", *Electrochimica Acta*, 41, 7/8, pp 1245-1250, 1996.
- [26] S. MONDIANO, *Influência do Hidrogênio no Comportamento Eletroquímico e no Processo de Corrosão do Aço ao Boro ABNT 10B22 Temperado e Revenido*, Tese de Doutorado, Química, UNESP, Araraquara, 2005.
- [27] S. MODIANO, J. A. CARREÑO, C. S. FUGIVARA, A. V. BENEDETTI AND O. R. MATTOS, "Effect of hydrogen charging on the stability of SAE 10B22 steel surface in alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, 51, pp 641-648, 2005.
- [28] P. MANOLATOS, JEROME, M., GALLAND, J., "Necessity of a Palladium Coating to Ensure Hydrogen Oxidation During Electrochemical Permeation Measurements on Iron", *Electrochimica Acta*, 40, 7, pp 867-871, 1995.
- [29] P. MANOLATOS, C. DURET-THUAL, J. LE COZE and M. JEROME, "The electrochemical permeation of hydrogen in palladium: Boundary conditions during a galvanostatic charging under low charging current densities", *Corrosion Science*, 37, 11, pp 1797 - 1807, 1995.
- [30] C. MONTELLA, "Discussion on permeation transients in terms of interstitial reaction mechanism and kinetics", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 465, pp 37-50, 1999.
- [31] B. G. POUND, "Electrochemical Techniques to Study Hydrogen Ingress in Metals", *Modern Aspects of Electrochemistry*, 25, pp 63-133, 1993.
- [32] C. AZEVEDO, BEZERRA, P.S.A., ESTEVES, F., JOIA, C.J.B.M., MATTOS, O. R., "Hydrogen Permeation Studied by Electrochemical Techniques", *Electrochimica Acta*, 44, pp 4431-4442, 1999.
- [33] P. MANOLATOS, JEROME, M., "A Thin Palladium Coating on Iron for Hydrogen Permeation Studies", *Electrochimica Acta*, 47, 3, pp 359-365, 1996.

- [34] L. PÉTER, E. SZÜCS, L. FILAK, B. VERÖ AND H. SCHNEIDER, "Electrochemical hydrogen permeation on steel sheets with *in situ* electrodeposition of a Pd layer at the exist side", *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, pp 2003.
- [35] S. YOSHIKAWA, TSURUTA, T., YAMAKAWA, K., "Development of ickel Plating Method in Electrochemical Measurement of Hydrogen Content in Steel", *Tecnologia e Prevenção contra a Corrosão*, 24, 10, pp 511-515, 1975.
- [36] C. AZEVEDO, JOIA, C.J.B.M., LESSA J., M, "Avaliação da Integridade de Equipamentos Usados no Refino de Oléos Pesados." pp 1997.
- [37] E. CARDOSO, *Estudo do Processo de Permeação de Hidrogênio Via Método Clássico de Impedância Eletroquímica*, Tese de M.Sc., PEMM/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2000.
- [38] T. CASANOVA and J. CROUSIER, "The Influence of an Oxide Layer on Hydrogen Permeation through Steel", *Corrosion Science*, 38, 9, pp 1535 - 1544, 1996.
- [39] R. SONG, PYUN, ORIANI, S., "Hydrogen Permeation Through the Passivation Film on Iron by Time-Lag Method." *Journal de Electrochemical Society*, 137, 6, pp 1703-1706, 1990.
- [40] P. BRUZZONI, RIECKE, E., "On the Mechanics of Hydrogen Transport Through the Passive Oxide Film Iron", *Corrosion Science*, 36, 9, pp 1597-1614, 1994.
- [41] P. BRUZZONI, GARAVAGLIA, R., "Anodic Iron Oxide Films and their Effect on the Hydrogen Permeation Through Steel", *Corrosion Science*, 36, 9, pp 1797-1807, 1992.
- [42] P. MANOLATOS, C. DURET-THUAL, J. LE COZE, M. JEROME and E. BOLLINGER, "The Electrochemical Permeation of Hydrogen in Steels Without Palladium Coating. Part II: Study of the Influence of Microstructure on Hydrogen Diffusion", *Corrosion Science*, 37, 11, pp 1785 - 1796, 1995.
- [43] M. Z. YANG, J. L. LUO, Q. YANG, L. J. QIAO, Z. Q. QIN AND P. R. NORTON, "Effects of Hydrogen on Semiconductivity of Passive Films and Corrosion Behavior of 310 Stainless Steel", *Journal Electrochemical Society*, 146, 6, pp 2107-2112, 1999.
- [44] J. L. L. J. G. YU, P.R. NORTON, "Effects of Hydrogen on the Electronic Proprieties and Stability of the Films on Iron", *Applied Surface Science*, 177, pp 129-138, 2001.

- [45] E. M. A. MARTINI AND I. L. MULLER, "Characterization of the film former on iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy", *Corrosion Science*, 42, pp 443-454, 2000.
- [46] J. G. YU, J. L. Luo and P. R. Norton, "Electrochemical investigation of the effects of hydrogen on the stability of the passive film on iron", *Electrochimica Acta*, 47, pp 1527-1536, 2002.
- [47] J. L. L. Y. M. ZENG, P. R. NORTON, "New Interpretation of the Effect of Hydrogen on the Ion Distributions and Structure of Passive Films on Microalloyed Steel", *Journal of the Electrochemical Society*, 151, 6, pp B291-B298, 2004.
- [48] J. L. C. ZHANG, D. MUNOZ-PANIAGUA, P. R. NORTON, "The hydroxylation of passive films on X70 steel by dissolved hydrogen studied by nuclear reaction analysis, Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and secondary ion mass spectroscopy." *Thin Solids Films*, 503, pp 149-157, 2006.
- [49] U. K. S. NINGSHEN, G. MARENDRA, P. GOPALAN, R. K. DAYAL, H.S. KHATAK, "Hydrogen effects on the passive film formation and pitting susceptibility of nitrogen containing type 316L stainless steels", *Corrosion Science*, 48, pp 1106-1121, 2006.
- [50] D. L. PIRON, *The Electrochemistry of Corrosion*, 2da Edição, New York, Nace International, 1994.
- [51] M. SEO, K. YOSHIDA AND K. NODA, "A quartz crystal microbalance study of the corrosion of iron thin films in the neutral aqueous solutions", *Materials Science and Engineering*, A198, pp 197-203, 1995.
- [52] S. U. M. KHAN. J. O' M. BOCKRIS, *Surface Electrochemical*, New York, Plenum Press, 1993.
- [53] S. Q. K. W. S. LI, J.L.LUO, "Chronopotentiometric Responses and Capacitance Behaviors of Passive Film Formed on Iron Borate Buffer Solution", *Journal Electrochemical Society*, 151, 4, pp B220-B226, 2004.
- [54] S. JORIET, M. KEDDAM, X. R. NÓVOA, M. C. PÉREZ, C. RANGEL AND H. TAKENOUTI, "Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1M NaOH", *Cement and Concrete Composites*, 24, pp 7-15, 2002.

- [55] U. S. R. M. CORNELL, *The Iron Oxides.*, Weinheim, VCH Publishers, 1996.
- [56] E. SIKORA. and D. D. MacDONALD., "The Passivity of Iron in the Presence of Ethylenediaminetetraacetic. I. General Electrochemical Behavior", *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (11), pp 4087-4092, 2000.
- [57] M. BOGINOV, T. LAITINEN, K. MÄKALÄ AND T. SAARIO, "Conduction mechanism of the passive film on iron based on contact electric impedance and resistance measurement", *Journal of the Electrochemical Society*, 148, 6, pp B243-B250, 2001.
- [58] J. LI AND D. J. MEIER, "An AFM study of the properties of passive films on iron surfaces", *Journal of the Electrochemical Chemistry*, 454, pp 53-58, 1998.
- [59] I. DÍEZ-PÉREZ, P. GOROSTIZA, F. SANZ AND C. MÜLLER, "First Stages of Electrochemical Growth of the Passive Film on Iron", *Journal of The Electrochemical Society*, 148, 8, pp B307-B313, 2001.
- [60] O. R. MATTOS, *Sur une étude systématique des mécanismes de dissolution anodique de fer par analyse de l'impédance interfaciale. Extension aux alliages ferchrome*, Tese de Doutorado, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, França, 1981.
- [61] F. H. C. Gabrielli, M. Keddam, P. Rousseau and V. Vivier., "Scanning Electrochemical Microscopy Imaging by Means of High-Frequency Impedance Measurements in Feedback Mode", *Journal Physical Chemistry B*, 108, pp 1160-1126, 2004.
- [62] H. S. W. ERIC NATHAN ERVIN, LANE A. BAKER., "Alternating Current Impedance Imaging of Membrane Pores Using Electrochemical Microscopy", *Analytical Chemistry*, 77, 17, pp 5564-5569, 2005.
- [63] S. J. C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. PERROT, N. PORTAIL, P. ROUSSEAU AND V. VIVIER, "Development of Coupled SECM-EQCM technique for study of Pitting Corrosion on Iron", *Journal of the Electrochemical Society*, 153, 3, pp B68-B74, 2006.
- [64] ASTM. G1, "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", *ASTM*, pp 1-10, 1997.

- [65] M. E. VELA, J. R. VILCHE AND A. J. ARVIA, "The dissolution and passivation of polycrystalline iron electrodes in boric acid-borate buffer solutions in the 7.5–9.2 pH range", *Journal Applied Electrochemical*, 16, 4, pp 490-504, 1986.
- [66] M. BUCHLER, P. SCHMUKI AND H. BOHNI, "Iron Passivity in Borate Buffer", *Journal of The Electrochemical Society*, 145, 2, pp 609-614, 1998.
- [67] E. SIKORA AND D. D. MACDONALD, "The Passivity of Iron in the Presence of Ethylenediaminetetraacetic Acid I. General Electrochemical Behavior", *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 11, pp 4087-4092, 2000.
- [68] J. C. RUBIM, "In Situ Raman and Reflectance Spectra of Iron Electrodes in Borate Buffer Solution Containing 2,2-Bipyridine", *Journal Electrochemical Society*, 140, 6, pp 1601-1606, 1993.
- [69] J. G. I. I. GONZALEZ, M. A. CARDENAS and A. ROJAS-HERNANDEZ., "The electrochemical behavior of the Fe(II)-Fe(III) system in the presence of EDTA at pH 4.3", *Electrochimica Acta*, 33, pp 1325-1329, 1990.
- [70] S. T. AMARAL, E. M. A. MARTINI AND I. L. MÜLLER, "An Attempt of Experimental Separation of the Potentiodynamic Anodic Peaks of Iron in Alkaline Solutions and Application of the Ohmic Model for Passive Film Growth", *Corrosion Science*, 43, pp 853-879, 2001.
- [71] J. LIU AND D. D. MACDONALD, "The Passivity of Iron in the Presence of Ethylenediaminetetraacetic Acid. II. The Defect and Electronic Structures of the Barrier Layer", *Journal of The Electrochemical Society*, 148, 11, pp B425\_B430, 2001.
- [72] O. R. MATTOS. M. KEDDAM, H. TAKENOUTI., "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance Spectroscopy. Part I. Experimental Results and Reactions Model", *Journal of the Electrochemical Society*, 128, pp 257-266, 1981.