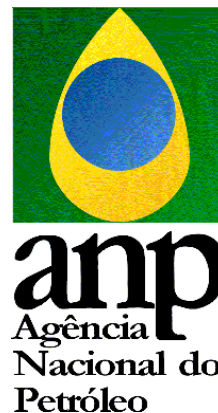


**PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA ANP
PARA O SETOR DE PETRÓLEO E GÁS
(PRH-24/ANP/MME/MCT)**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA INTERDISCIPLINAR DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA (PIPE)

ALUNO: ALEXANDRE MICHEL MAUL

**AVALIAÇÃO DE SENSORES BIMETÁLICOS PARA A DETECÇÃO E
MEDIÇÃO DE HIDROGÊNIO PERMEADO ATRAVÉS DE ESTRUTURAS
METÁLICAS**

Projeto apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, apresentado ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

Início da bolsa: maio/2001

CURITIBA

Junho - 2002

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	III
1. INTRODUÇÃO	1
2. ESTADO DA ARTE	4
2.1. SENSORES DE PRESSÃO	5
2.1.1. SENSORES DE PRESSÃO POR INSERÇÃO	5
2.1.2. SENSORES DE PRESSÃO EXTERNOS	6
2.2. SENSORES DE VÁCUO	7
2.3. SENSORES ELETROQUÍMICOS	8
2.4. SENSORES DE CÉLULA COMBUSTÍVEL	9
3. O MODELO PROPOSTO	11
3.1. CONSTRUÇÃO DO SENSOR	12
4. OBJETIVOS	15
5. MATERIAIS E MÉTODOS	16
6. EQUIPAMENTOS NECESSÁRIOS	20
7. RESULTADOS ESPERADOS	23
8. CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO	24
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25
10. ASSINATURAS	28

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – SENSOR DE PRESSÃO POR INSERÇÃO	5
FIGURA 2 – SENSORES DE PRESSÃO EXTERNOS	6
FIGURA 3 – VISTA DE UMA SONDA DE PRESSÃO EXTERNA PRESA AO TUBO SOB MONITORAÇÃO ATRAVÉS DE BRAÇADEIRAS	7
FIGURA 4 – SENSOR DE PALÁDIO	8
FIGURA 5 – SENSOR DE NÍQUEL	9
FIGURA 6 – SENSOR DE CÉLULA COMBUSTÍVEL	10
FIGURA 7 – DIAGRAMA ELÉTRICO DO SENSOR DESCRITO NA PRESENTE PATENTE ..	13
FIGURA 8 – CÉLULA DE HIDROGÊNIO E SENSOR A SER UTILIZADO NO DESENVOLVIMENTO DESTE TRABALHO	14
FIGURA 9 – FLUXO DE HIDROGÊNIO PERMEADO VS. VARIAÇÃO DE POTENCIAL MEDIDO	14
FIGURA 10 – VISTA POSTERIOR DA MEIA-CÉLULA DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	17
FIGURA 11 – VISTA ANTERIOR DA MEIA-CÉLULA DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	18
FIGURA 12 – PLACAS SUBSTITUÍVEIS NA MEIA-CÉLULA DE GERAÇÃO, POSSIBILITANDO O ENSAIO DE 2, 3 OU 4 AMOSTRAS (SENSORES) DIFERENTES	19
FIGURA 13 – VISTA POSTERIOR DA MEIA-CÉLULA DE DETECÇÃO (CÉLULA DE DEVANATHAN-STACHURSKI)	19

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CUSTO APROXIMADO DOS EQUIPAMENTO/MATERIAIS NECESSÁRIOS AO DESENVOLVIMENTO DO PROJETO – VALORES EM REAIS	21
TABELA 2 – CUSTO APROXIMADO DOS EQUIPAMENTO/MATERIAIS NECESSÁRIOS AO DESENVOLVIMENTO DO PROJETO – VALORES EM DÓLARES	21
TABELA 3 – CRONOGRAMA PREVISTO PARA REALIZAÇÃO DAS ATIVIDADES	24

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas encontrados em refinarias de petróleo é o controle da deterioração nas estruturas dos aços das unidades que compõe o processo de refino de petróleo. Esta deterioração está relacionada a mecanismos envolvendo a penetração de hidrogênio no aço e corrosão sob tensão^{(1) (2) (3) (4)}.

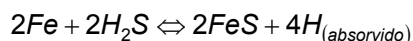
Trincas em vasos de aço utilizados no processo de refino de petróleo, que operam a altas pressões, têm sido identificadas como um dos maiores problemas em refinarias. Embora aproximadamente a metade destas trincas parecem ser causadas por defeitos de soldagem, o restante tem sido consequência da penetração de hidrogênio no aço⁽¹⁾. Existem quatro tipos de corrosão dependentes do hidrogênio: trincas induzidas por hidrogênio (hydrogen induced cracking - HIC), trinca induzida por empolamento de hidrogênio (hydrogen blistering induced cracking - HBIC), trinca induzida por tensões orientadas provocadas por hidrogênio (stress oriented hydrogen induced cracking - SOHIC) e trinca sob tensão por enxofre (sulfur stress cracking - SSC). Em todos os quatro tipos de corrosão dependentes de hidrogênio, o cianeto é considerado como principal agente promotor do mecanismo de corrosão^{(1) (6)}.

Como é bem conhecido pelos usuários e técnicos da área de corrosão, danos estruturais são causados, em muitos casos, pela inclusão de hidrogênio em estruturas metálicas, sendo este hidrogênio gerado por meios ácidos que contêm prótons livres (cátion H^+), por processos químicos que conduzem à formação de prótons, por formação de hidrogênio atômico (H^0), ou até mesmo por gás hidrogênio (H_2), adsorvido na estrutura metálica⁽⁶⁾. Estas condições são freqüentemente encontradas na correntes líquidas e gasosas que circulam por uma refinaria, indústria química ou petroquímica. Como resultado, o hidrogênio atômico, eventualmente formado na superfície do aço em contato com estes meios, pode penetrar na parede de aço e ficar retido em inclusões ou descontinuidades como hidrogênio molecular gerando tensões que provocam trincas e corrosão⁽¹⁾.

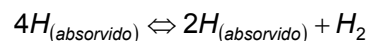
O tipo de dano causado aos materiais é dependente da resistência do material e da microestrutura⁽⁷⁾. Aços relativamente pouco resistentes geralmente sofrem com a formação de vazios, próximo a inclusões e no caso de estruturas forjadas, isto pode levar à processos de trinca induzida por hidrogênio (step-wise cracking – SWC ou hydrogen induced cracking – HIC) ⁽⁷⁾. As grandes concentrações de hidrogênio encontradas em aplicações de processamento de hidrocarbonetos e na indústria petroquímica podem causar

decarbonização superficial, delaminação e formação de bolhas. Em contraste aos aços pouco resistentes, os aços mais resistentes, quando submetidos à tensões, podem falhar por processos de fragilização por hidrogênio com poucas outras evidências microestruturais⁽⁷⁾.

Os principais fatores estruturais relacionados com a fragilização por hidrogênio consistem de elementos de liga, microestrutura, resistência, segregação e forma de inclusões não-metálicas⁽⁸⁾. Nas indústrias onde os hidrocarbonetos são tratados, a fonte mais comum de hidrogênio ocorre quando íons sulfeto estão e água estão presentes. Quando o aço presente em dutos ou reatores está submetida a um ambiente o qual contém H₂S úmido, a reação química irá ocorrer entre o metal e o H₂S, de acordo com a seguinte reação⁽¹⁰⁾:

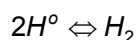


O ferro é removido da superfície de aço e o sulfeto férrico é formado, constituindo-se assim uma perda de massa que configura o processo corrosivo. O hidrogênio é produzido como hidrogênio atômico (H⁰) ou hidrogênio nascente, o qual é absorvido na superfície metálica, configurando a reação abaixo⁽¹⁰⁾:



O hidrogênio absorvido se difunde através do aço, enquanto o hidrogênio gasoso é liberado no meio líquido em contato com o aço⁽¹⁰⁾. Uma camada de sulfeto na superfície do aço retarda esta reação de recombinação. Como resultado, o hidrogênio atômico pode penetrar na parede de aço e ficar retido em inclusões ou descontinuidades como hidrogênio molecular gerando tensões que provocam trincas e corrosão⁽¹⁾. Outras substâncias podem causar a difusão de hidrogênio, mas o H₂S é o mais comum nas indústrias que tratam hidrocarbonetos⁽¹⁾.

O hidrogênio atômico, H⁰, que se difundiu através do aço, quando emerge na superfície externa, se recombina para formar hidrogênio molecular, H₂, conforme^{(1) (10)}:



A detecção da penetração do hidrogênio, por sensores de hidrogênio, é uma das formas de monitoramento mais eficientes utilizadas no momento permitindo o controle do processo de deterioração, aumentando a vida útil dos vasos de processo⁽¹⁾. O principal inconveniente como a condição para monitoramento deste último caso, é que o mesmo requer a geração e penetração de hidrogênio, havendo o comprometimento do aço pelo

hidrogênio que fica retido. O ideal seria que se pudesse identificar o início do processo de permeação, através da inserção de sensores, com espessura de parede reduzida no interior dos vasos, detectando o início da geração de hidrogênio atômico antes mesmo que houvesse uma permeação considerável de hidrogênio⁽¹⁾.

A permeação de hidrogênio em aços com uma microestrutura ferrítica de alta resistência é dependente da passividade da superfície e, como já comentado, da presença de H_2S . No caso onde H_2S não está presente, um óxido na superfície do aço reduz a taxa da reação de descarga de prótons e a taxa de evolução de hidrogênio molecular, aumentando a permeação de hidrogênio. Removendo o filme de óxido, as taxas de descarga de prótons e evolução de hidrogênio aumentam, diminuindo a quantidade de hidrogênio que permeia o aço⁽⁹⁾.

2. ESTADO DA ARTE

A permeação de hidrogênio através de metais está presente em máquinas, equipamento, tubulações, ou outros equipamentos metálicos, utilizados na indústria de petróleo, refinarias, indústrias químicas, indústrias petroquímicas, unidades para produção, bombeamento, transporte e armazenamento de petróleo e gás, tanques, máquinas, e equipamentos que trabalham com hidrogênio, ou substâncias químicas que podem gerar hidrogênio, e indústrias nucleares, provocando, na maioria das vezes a destruição catastrófica do item sob permeação.

Os danos estruturais causados pelo hidrogênio são bastante variados e vários processos foram concebidos para controlar estes danos, como formar uma camada de material protetor, controlar as condições do fluido em contato com o material submetido à corrosão, etc. O problema principal relacionado ao hidrogênio é como medir de modo seguro e economicamente viável, e principalmente, no menor tempo possível, a formação de hidrogênio próximo a uma superfície sujeita à corrosão, de modo a utilizar medidas de controle para evitar os danos severos que podem ser causados⁽⁶⁾.

Um grande esforço tem sido feito no momento para obter um sensor de hidrogênio com tempo de resposta curto, de fácil instalação, com pouca manutenção, e que forneça resultados precisos e exatos, com integração para sistemas de processamento de dados e, é claro, com o menor custo possível, uma vez que o processo de deterioração que ocorre em plantas de processamento contínuo necessita de uma ação corretiva rápida⁽⁶⁾.

Métodos de determinação de hidrogênio a alta temperatura que freqüentemente empregam extração à vácuo, medem a quantidade total de hidrogênio no aço, incluindo o hidrogênio retido em contornos de grão e em inclusões da microestrutura⁽⁷⁾. Estes métodos são geralmente destrutivos e pouco práticos para serem aplicados na indústria. Em contraste, métodos eletroquímicos, baseados na oxidação do hidrogênio que emerge da superfície do metal, detectam apenas o hidrogênio móvel e aquele retido em sítios reversíveis⁽⁷⁾. São essas formas de hidrogênio que acredita-se serem mais importantes, pois podem difundir-se para defeitos do material e causar fragilização⁽⁷⁾.

Os sensores para hidrogênio permeado em estruturas metálicas desenvolvidos até agora pode ser classificados em 4 grupos principais: sensores de pressão, sensores de vácuo, sensores eletroquímicos, e sensores de células combustíveis, os quais serão descritos a seguir⁽⁶⁾.

2.1. SENSORES DE PRESSÃO

Sensores de pressão estão baseados em medir a pressão gerada por hidrogênio gasoso (H_2) formado pela recombinação entre átomos de hidrogênio (H^0), de acordo com as equações já apresentadas, quando estes átomos atravessam a superfície permeada pelo hidrogênio, ou as paredes de um tubo de reacional inserido no meio gerador de hidrogênio⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾. Estes sensores podem ser de 2 tipos⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾.

2.1.1. Sensores de pressão por inserção

Este modelo é feito de um tubo de aço-carbono (tubo reacional) de paredes finas que tem uma de suas extremidades fechada, enquanto a outra extremidade está conectada a um medidor de pressão, sendo este sensor inserido no meio gerador de hidrogênio. Na Figura 1, apresentamos um sensor de pressão por inserção típico, o qual possui um medidor de pressão (11), tipicamente um manômetro, uma conexão (12), um corpo externo (13 e 14) e um tubo reacional (15) inserido no meio gerador de hidrogênio (16). Hidrogênio atômico (H^0) é formado por reações de corrosão na parede externa do tubo reacional (15), atravessam esta parede e então transformam-se em hidrogênio molecular gasoso (H_2)⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾.

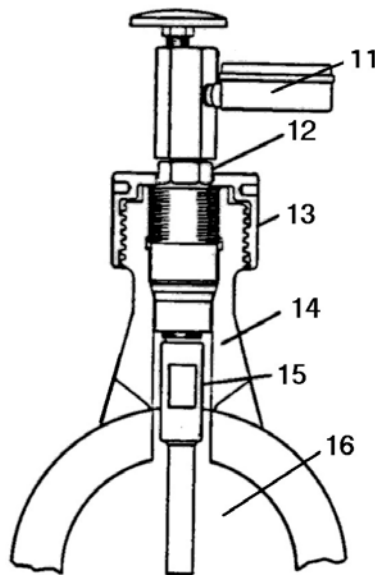


FIGURA 1 – SENSOR DE PRESSÃO POR INSERÇÃO

O hidrogênio molecular gasoso possui um volume molecular maior que H^0 , de modo que não podem retornar ao meio gerador de hidrogênio, acumulando-se dentro do tubo e elevando a pressão interna, a qual é medida pelo medidor de pressão (11)⁽⁶⁾. Este tipo de

sensor permite checar a eficiência de inibidores de corrosão baseado na supressão da formação de hidrogênio no meio, ocorrendo a estabilização da pressão quando um inibidor está atuando. Estes sensores não possuem um tempo de resposta rápido (podendo levar até mesmo um mês para atingir níveis de pressão mensuráveis), nem grande sensibilidade, e podem, devido a estas limitações, indicar a presença de um processo corrosivo quando o mesmo já está irreparavelmente avançado^{(6) (10)}.

2.1.2. Sensores de pressão externos

Este modelo de sensores trabalha de forma semelhante ao descrito anteriormente, mas o sensor é instalado externamente, formando uma câmara entre a parede externa da superfície sujeita à corrosão e o sensor, onde o hidrogênio molecular (H_2) se acumula, gerando um aumento da pressão, da mesma forma que acontece em sensores de pressão por inserção. Na Figura 2, apresentamos um sensor de pressão externo típico, com uma junção externa (21), um conjunto manômetro-termômetro (22), uma câmara pressurizável (23), sendo este conjunto preso diretamente à superfície sob abaixo corrosão por hidrogênio (24). Este sensor tem a vantagem, sobre o do tipo por inserção mostrado no item 2.1.1, que o mesmo pode ser montado externamente à superfície sujeita à corrosão, sem interferência no processo industrial, mas ele ainda apresenta todas as outras desvantagens⁽⁶⁾. Seu tempo de resposta é ainda menor, devido à maior espessura das paredes sujeitas à corrosão, quando comparadas com as espessuras da parede do tubo reacional dos sensores do tipo por inserção, citados no item 2.1.1^{(6) (10)}.

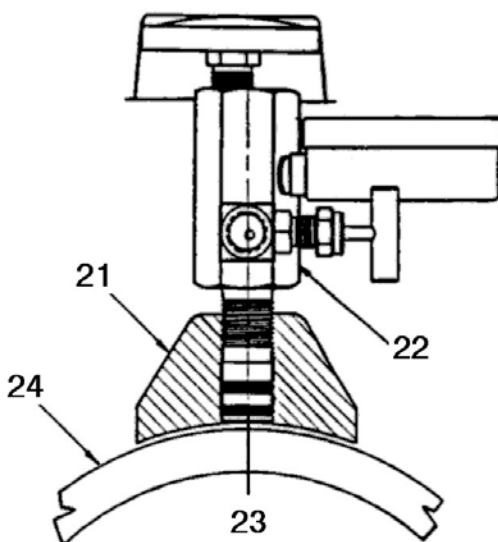


FIGURA 2 – SENSORES DE PRESSÃO EXTERNOS

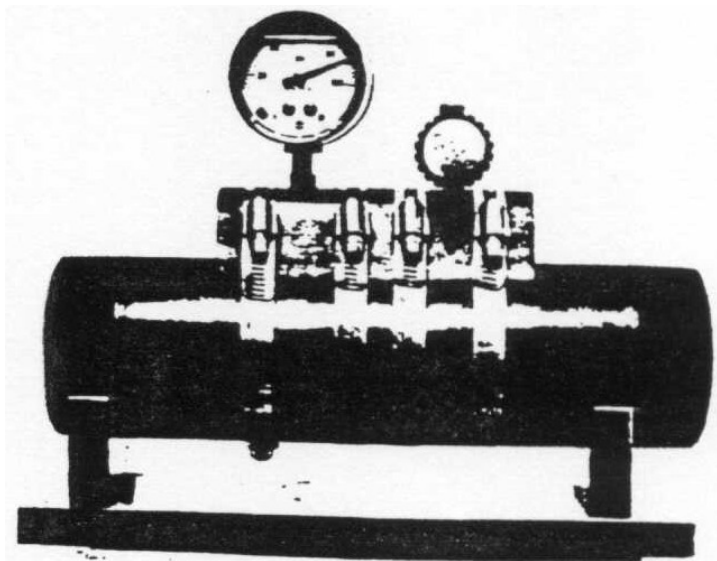


FIGURA 3 – VISTA DE UMA SONDA DE PRESSÃO EXTERNA PRESA AO TUBO SOB MONITORAÇÃO ATRAVÉS DE BRAÇADEIRAS

2.2. SENSORES DE VÁCUO

Estes sensores são baseados na alteração da corrente de uma válvula eletrônica de vácuo, quando seu lado exterior, feito em aço, sofre corrosão por hidrogênio e sendo a corrente proporcional à massa de hidrogênio que chega ao tubo^{(2) (3) (4) (6)}. Eles podem ser instalados externamente à superfície sob corrosão, como também inseridas no meio corrosivo e, tem sido grandemente melhorados ultimamente, tendo, com relação aos sensores de pressão, a vantagem de uma maior sensibilidade⁽⁶⁾. Sensores de vácuo modernos trabalham com a cavidade coletora de hidrogênio sob alto vácuo, da ordem de 10^{-6} Pa, de modo que eles podem medir quantidades de hidrogênio menores que 10^{-9} g. Apesar de sua grande sensibilidade, os sensores de vácuo são indicados somente para trabalhos de laboratório ou em unidades industriais com um ambiente muito controlado, como por exemplo em plantas nucleares. As limitações deste tipo de sensores é o custo elevado dos equipamentos periféricos, eletrônicos e instrumentação necessários à sua construção e a fragilidade para serem utilizados nas condições severas de funcionamento de uma planta de óleo^{(6) (10)}.

2.3. SENSORES ELETROQUÍMICOS

Começando com os trabalhos de Devanathan e Stachurski^{(11) (12)}, que tentaram inicialmente determinar a difusividade de hidrogênio através de pratos metálicos, utilizando uma célula eletroquímica dupla, na qual a peça metálica a ser testada era a superfície que separava as duas semi-células uma da outra⁽⁶⁾. Foram desenvolvidos sensores eletroquímicos baseados na oxidação de hidrogênio atômico (H^0) e redução eletroquímica hidrogênio iônico (H^+) formado, produzindo hidrogênio molecular (H_2), com a corrente elétrica de oxidação sendo proporcional à massa de hidrogênio permeado^{(6) (10)}. Baseados neste princípio, foram desenvolvidas algumas variantes: sonda de paládio⁽¹³⁾, sonda de níquel (Barnacle cell)^{(14) (15) (16)}, sonda de níquel – NiOOH (Yoshizawa)^{(17) (18)}, sondas de eletrólito sólido^{(10) (19)}.

Como um exemplo comercial deste tipo de sensor, temos o sensor de Paládio, mostrado na Figura 4. Neste modelo, hidrogênio atômico (31) que permeia a superfície sujeita à corrosão (32), é oxidado quando permeia uma folha de paládio metálico (33), polarizada por um potenciostato, formando o cátion hidrogênio (H^+) quando entra em contato com o eletrólito (34)^{(6) (10)}. O cátion de hidrogênio produzido é então reduzido no eletrodo auxiliar (35), formando hidrogênio molecular.

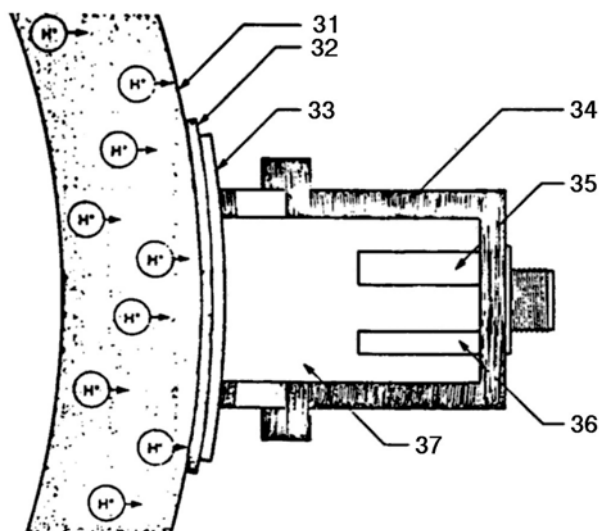


FIGURA 4 – SENSOR DE PALÁDIO

Neste modelo, a principal desvantagem é o uso de um metal nobre (paládio), resultado em um aumento dos custos de fabricação. Sensores eletroquímicos são geralmente de construção complexa e necessitam de instrumentação cara, possuem uma velocidade de resposta baixa, agravada pela necessidade de um conjunto externo para

polarização do conjunto, e com a desvantagem adicional de uma vida útil limitada, uma vez que as reações eletroquímicas implicam no consumo das células⁽⁶⁾. Além disso, os processos eletroquímicos podem ser muito complicados e podem estar sujeitos a interferência provocadas pelo meio ou por contaminantes do eletrólito, pela temperatura, etc. Diversas variantes foram desenvolvidas recentemente, como sensores de eletrólito sólido, mas nenhum destes esforços conseguiu eliminar as desvantagens citadas^{(6) (10)}.

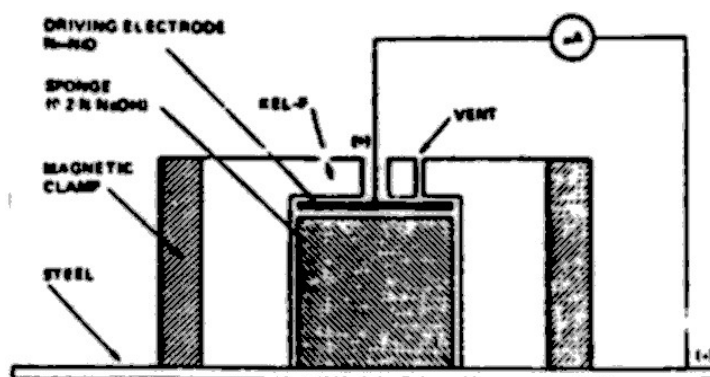


FIGURA 5 – SENSOR DE NÍQUEL

A Célula de Devanathan e Stachurski (CDS), na sua concepção original ou modificada para superar limitações construtivas ou operacionais (meio líquido, instrumentação e eletrônica relativamente cara e complicada, vida útil reduzida), têm sido utilizada por diversos pesquisadores^{(7) (8) (9) (20)} como referência no desenvolvimento e teste de outros sensores de hidrogênio.

2.4. SENSORES DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Este tipo de sensor, recentemente desenvolvido, e objeto de uma patente nos EUA (USNN 09/119.088, de Yépez & Vera), faz uso do princípio de uma célula combustível onde existe geração de corrente elétrica quando o hidrogênio gerado pelo meio corrosivo reage com ar formando água^{(6) (26) (22)}. O hidrogênio atravessa a superfície sob corrosão (ânodo) na forma sua atômica (H^0), é transformado em hidrogênio iônico (H^+) quando entra em contato com um eletrólito, reagindo com oxigênio do ar em um cátodo poroso, formando água e gerando assim uma corrente elétrica. Uma vez que cada átomo de hidrogênio fornece um elétron, a corrente medida é proporcional ao fluxo de hidrogênio pela superfície^{(6) (26)}. Um exemplo deste tipo de sensor utilizando como eletrólito sólido uma membrana catiônica de ácido sulfônico perfluorada é apresentado na Figura 6, onde observa-se a superfície sujeita a corrosão e cujo fluxo de hidrogênio se deseja medir (41), a qual corresponde ao ânodo de

célula combustível, o ponto de admissão de hidrogênio (42), o eletrólito tipo membrana-sólida (43), o eletrólito poroso (44), o qual retira oxigênio do ar e corresponde ao cátodo da célula combustível, e o coletor de corrente (45) que é conectado, assim como o material sob corrosão (41), a um microamperímetro para medição da corrente elétrica que é proporcional ao fluxo de hidrogênio⁽²⁶⁾. Para obter o maior transporte possível de oxigênio do ar, o cátodo é feito de grafite prensado com partículas de platina com uma grande superfície de contato, o que torna este sensor caro⁽²⁶⁾. Além disso, sua construção mecânica é relativamente complexa, aumentando os custos de produção em série deste modelo. Este tipo de sensor não elimina as desvantagens dos sensores eletroquímicos, ainda necessitando de um conjunto eletrônico externo, com um aumento do tempo de resposta e instrumentos de medida complexos e caros^{(6) (10) (26)}.

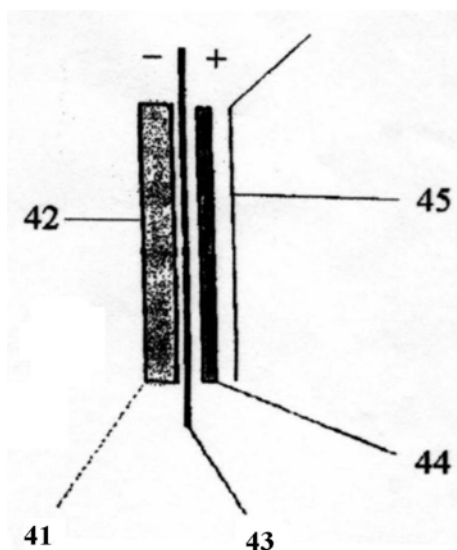


FIGURA 6 – SENSOR DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Este sensor têm sido adaptado para trabalhar a temperaturas elevadas, pois podem ser construídos em materiais cerâmicos e não necessitam de eletrólitos líquidos⁽²¹⁾. Os tipos mais promissores de óxidos condutores são alguns tipos de óxidos complexos próton-condutores⁽²³⁾, conhecidos como óxidos do tipo perovskita⁽²⁴⁾.

3. O MODELO PROPOSTO

O modelo proposto consiste num sensor que utiliza alterações nas propriedades físicas de uma junção de condutores dissimilares, como os largamente utilizados em termopares para medir temperatura. Tais alterações são uma função da diferença de densidade eletrônica na rede atômica de cada material, a qual é extremamente influenciada pelo fluxo de hidrogênio atômico (H^0 , o qual contém um elétron desemparelhado) através desta junção. O modelo proposto deve ser construído e instalado de modo a permitir medir adequadamente valores de potencial entre um par sensor e um par de referência. O valor medido é uma função da taxa de fluxo de hidrogênio que permeia a superfície metálica sendo monitorada. Este sensor foi desenvolvido recentemente e encontra-se registrado sob uma patente de invenção⁽⁶⁾. O presente projeto é resultado de um acordo entre as partes interessadas, visando desenvolver e compreender melhor a performance deste tipo de sensor.

O sensor proposto têm grandes possibilidades de superar as desvantagens dos sensores e processos em uso atualmente. Utilizando conceitos de instrumentação básico, como termopares, para uma nova aplicação, através do uso das propriedades físicas da junção de materiais dissimilares, e composta de duas partes, sendo uma das partes um *par sensor*, soldado na superfície metálica em contato com o meio gerador de hidrogênio que se deseja medir de tal um modo formar uma continuidade metalúrgica com aquela superfície, ou unida àquela superfície de qualquer outro modo que garanta a difusão de hidrogênio por este par, sendo, desta forma sujeito à permeação por hidrogênio, e a outra parte, o *par de referência*, apenas fixo à superfície metálica em contato com o meio gerador de hidrogênio, de tal um modo que não forme nenhuma continuidade metalúrgica com aquela superfície, não havendo desta forma nenhuma permeação de hidrogênio pela superfície. O par sensor e o par de referência são ambos conectados a medidores de propriedades elétricas, como por exemplo potencial elétrico, sendo a diferença daquelas propriedades elétricas entre os pares uma função do fluxo de massa de hidrogênio que atravessa a superfície⁽⁶⁾.

Para garantir a existência deste fluxo, o *par sensor* precisa formar uma rede cristalina com continuidade metalúrgica com a superfície a ser medida⁽⁶⁾. A temperatura também possui influência sobre estas propriedades sendo necessário um *par de referência*, construído com os mesmos materiais dissimilares do *par sensor*, e em contato com a mesma superfície de tal um modo a permanecer à mesma temperatura que o *par sensor* e

eliminar a influência da temperatura sobre o potencial medido⁽⁶⁾. Como o potencial medido no *par de referência* deve apenas ser gerado pela temperatura, é necessário que este não seja permeado pelo hidrogênio. Assim, o *par de referência* é fixo à superfície a ser medida de modo a não formar nenhuma continuidade metalúrgica com aquela superfície, não sendo permeado pelo hidrogênio⁽⁶⁾.

A vantagens deste sensor são que podemos obter um processo para medir o fluxo mássico de hidrogênio com um sensor de construção fácil, barato (fabricação) e de instalação simples, que pode ser montado externamente (para o caso da superfície metálica sob permeação por hidrogênio ser a própria superfície monitorada) como também por inserção (para o caso da superfície metálica sob permeação por hidrogênio ser uma parede fina de um tubo reacional inserido no fluido de processo, esta configuração possui a vantagem de um tempo de resposta mais curto que o conjunto montado externamente), com um baixo custo de manutenção, com uma vida útil ilimitada, com altas velocidade de resposta, com um pequeno número de equipamentos periféricos, e com precisão e exatidão equivalentes ou melhores que as obtidas pelos métodos utilizados atualmente⁽⁶⁾.

3.1. CONSTRUÇÃO DO SENSOR

O sensor (**Ver** Figura 7) consiste em duas partes com um formato de “U” (2-A e 2-B), sendo um dos lados (2-A-1 e 2-B-1) e a base do “U” (2-A-2 e 2-B-2) do mesmo material, e o lado restante do “U” (2-A-3 e 2-B-3) de outro material e soldado na base do “U”, com um das partes (*par sensor*) (2-A) soldado na face externa da tampa (1), de modo a formar uma continuidade metalúrgica com a tampa circular (1), e a outra parte (*par de referência*) (2-B), apenas fixa pela base do “U” (2-B-2) com a face externa da tampa (1), de tal modo a não formar nenhuma continuidade metalúrgica entre as superfícies. Ambas as partes do sensor são conectadas pelo condutor de medição (3) e condutor de referência (4) a um voltímetro que mede diferença de potencial elétrico⁽⁶⁾.

Para desenvolver os conceitos técnicos necessário à avaliação do presente sensor, deve ser realizada uma pesquisa com diversos experimentos que usam uma célula geradora hidrogênio, medidor de volume, e conjunto sensor (**Ver** Figura 8) alterando os materiais e técnicas de fabricação do sensor.

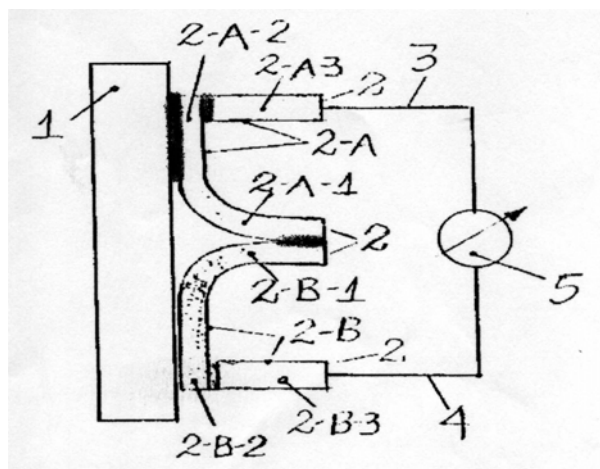


FIGURA 7 – DIAGRAMA ELÉTRICO DO SENSOR DESCRITO NA PRESENTE PATENTE

A célula de geração de hidrogênio (8), em formato adequado, simulando um item sob permeação por hidrogênio deve ser montada. Esta célula contém uma superfície sob permeação (1), em forma de uma tampa circular ou retangular, de acordo com o formato da célula de geração, fechada por um flange ou similar. A esta célula, deverá ser acoplado um sistema gerador de corrente (9), conectando um condutor (eletrodo) (9-A) com uma haste na parte interna da célula, a um potenciostato (ou fonte de corrente contínua) (9-B), a partir do qual outro condutor (contra-eletrodo) (9-C), foi conectado à face externa da superfície sob permeação (1). A função deste potenciostato é gerar corrente elétrica para acelerar a formação de hidrogênio na solução ácida contida na célula. O medidor volumétrico de hidrogênio permeado (10) foi montado formando uma câmara (10-A) na face externa da superfície sob permeação (1) soldando totalmente um pequeno disco metálico (10-B) ligeiramente afastado da superfície sob permeação, o referido disco que contém um orifício que se comunica com um tubo em “U” (10-C) contendo etileno glicol⁽⁶⁾.

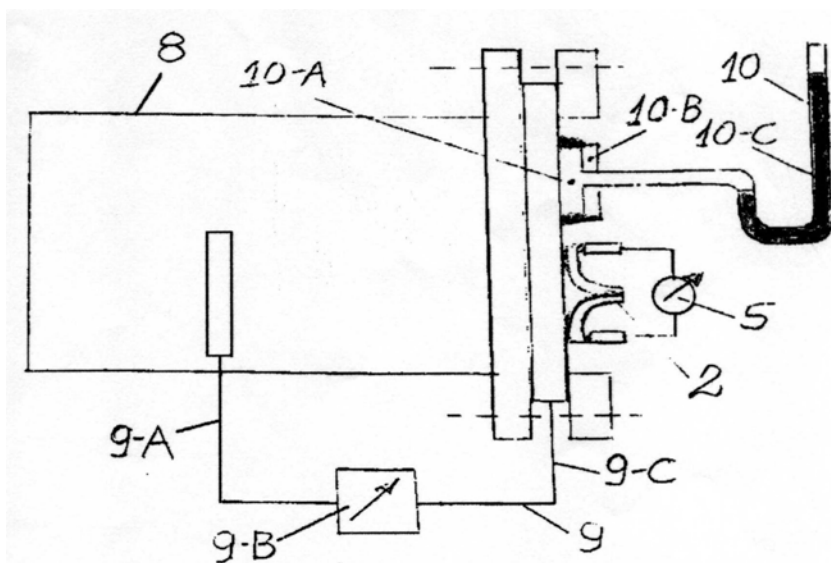


FIGURA 8 – CÉLULA DE HIDROGÊNIO É SENSOR A SER UTILIZADO NO DESENVOLVIMENTO DESTES TRABALHOS

Resultados preliminares, obtidos por Corrêa (1999) e registrados sob uma patente de invenção⁽⁶⁾ são apresentados na Figura 9.

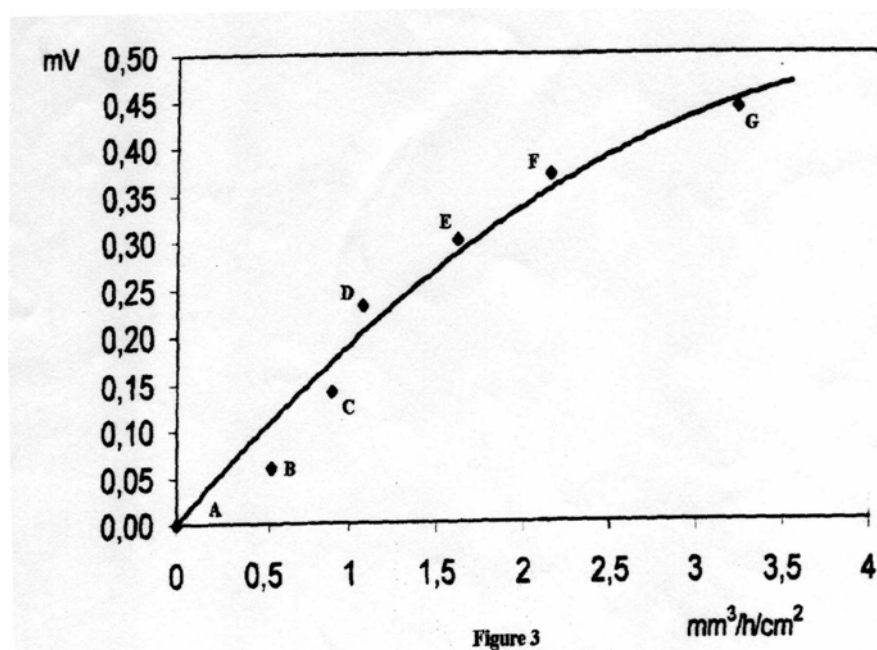


FIGURA 9 – FLUXO DE HIDROGÊNIO PERMEADO VS. VARIAÇÃO DE POTENCIAL MEDIDO

4. OBJETIVOS

Como discutido, um dos grandes problemas encontrados em refinarias de petróleo é o controle da deterioração nas estruturas de aços das unidades⁽¹⁾. Esta deterioração está relacionada a mecanismos envolvendo a entrada de hidrogênio e corrosão sob tensão⁽¹⁾.

Este trabalho tem como objetivo o estudo do comportamento eletroquímico do hidrogênio na célula de geração e de detecção. Serão avaliados os potenciais de redução e oxidação do hidrogênio molecular e do hidrogênio atômico que permeia uma amostra de aço e também o comportamento de sensores bimetálicos, de construção semelhante a termopares, para a detecção e medição da quantidade de hidrogênio permeado através de uma placa de aço, comparando-se a resposta deste sensor com a resposta de sensores tradicionais, construídos de acordo com Devanathan. Também é objetivo deste trabalho a avaliação dos efeitos de carregamentos e descarregamentos sucessivos sobre a resposta do sensor, tempo de resposta, histerese do sinal de resposta, vida útil, efeito da temperatura sobre a resposta do sensor, influência do par bimetálico sobre a resposta do sensor, entre outras variáveis que venham a ser consideradas de interesse para a avaliação da performance dos sensores sob investigação.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste projeto serão utilizadas técnicas de voltametria linear (VL) para o estudo das regiões de redução e oxidação do hidrogênio.

Será construída uma célula em acrílico que permita a comparação entre o desempenho de sensores bimetálicos e convencionais (Célula de Devanathan) monitorada e controlada através de uma placa de aquisição de dados, com entradas e saídas analógicas e digitais.

Utilizando o software MatLab™ e uma de suas toolboxes (Data Acquisition Toolbox) será feita uma rotina para aquisição de dados e controle do experimento. O software faz a aquisição de dados através de uma placa, analisa os valores obtidos e de acordo com o comportamento das variáveis (potencial, temperatura e corrente), age sobre o sistema, ligando e desligando equipamentos. Esta construção possibilita a obtenção de dados durante longos períodos de tempo, sem a necessidade de intervenção manual para ajuste, gravação de resultados e inicialização de novas rotinas experimentais.

A rotina em MatLab, associada a uma fonte microprocessada, permite que o software ligue ou desligue a fonte, iniciando e finalizando os ciclos de carregamento. A análise simultânea dos valores de potenciais gerados pelos diferentes sensores acoplados à célula de geração (até quatro sensores bimetálicos ou dois sensores bimetálicos e um sensor convencional) possibilita uma comparação entre o desempenho dos diferentes sensores, quando submetidos a uma mesma seqüência de carregamento e descarregamento. Esta configuração também permite a execução de experimentos por longos períodos de tempo, avaliando fenômenos como histerese, vida útil e tempo de resposta.

Os sensores bimetálicos serão construídos de diversos materiais e ligas diferentes, visando obter a configuração que apresente a melhor resposta (intensidade do sinal) no menor tempo e sem a presença de efeitos de histerese (amortecimento do sinal).

Desta forma, o desenvolvimento deste novo sistema de monitoramento será realizado através das seguintes atividades:

- Construção de célula de geração de hidrogênio e detecção de hidrogênio modificada;
- Construção de diversos sensores utilizando pares bimetálicos diferentes;
- Construção de sensor volumétrico de hidrogênio permeado;

- Avaliação do comportamento dos novos sensores, com relação à tempo de resposta, histerese após carregamentos e descarregamentos sucessivos, influência da temperatura, vida útil, entre outros;
- Comparação dos resultados obtidos com os novos sensores com os resultados obtidos com sensores tradicionais (Célula de Devanathan);
- Estudos objetivando compreender os fenômenos que levam à existência de uma diferença de potencial em função da concentração ou fluxo de hidrogênio através do sensor;
- Comparação entre sensores compostos de pares bimetálicos diferentes.

A célula de geração e detecção a ser construída consiste de uma célula de Devanathan-Stachursky (CDS) modificada. As modificações incluem a possibilidade de utilização paralela de sensores bimetálicos, sensores de pressão e da célula detectora normal de Devanathan. A Figura 10 apresenta uma vista da meia-célula de geração de hidrogênio. Nesta figura podem ser vistos as entradas para os eletrodos de referência, contra-eletródo (auxiliar), termopar e saída de nitrogênio na parte superior da célula. Os tubos na parte posterior são para a entrada de água de aquecimento/resfriamento e drenagem da solução contida o interior da célula.

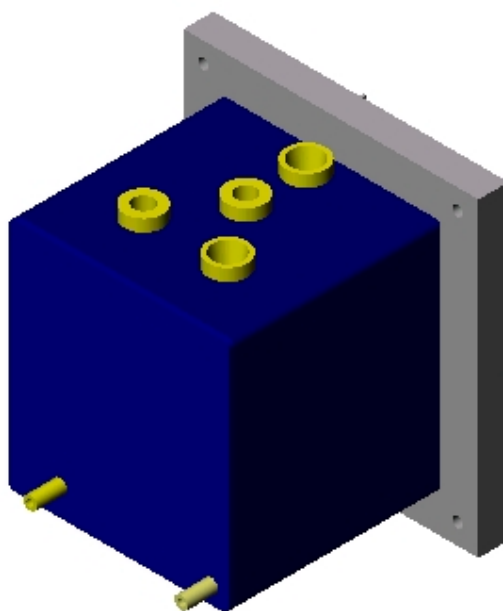


FIGURA 10 – VISTA POSTERIOR DA MEIA-CÉLULA DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Na Figura 11 podemos observar as aberturas para a colocação de amostras

(sensores) a serem analisados. As aberturas situadas do lado esquerdo podem ser utilizadas para sensores bimetálicos e/ou sensores de pressão diferencial. A abertura do lado direito (abertura maior) será utilizada para a construção de uma célula de detecção conforme descrito por Devanathan e Stachurski. Esta placa com três aberturas, pode ser substituída por outras com um número maior ou menor de aberturas, de acordo com o tipo e número de eletrodos a serem testados (**Ver** Figura 12).

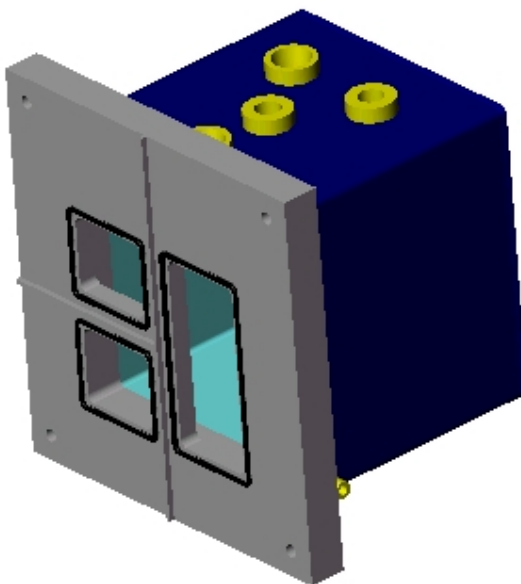


FIGURA 11 – VISTA ANTERIOR DA MEIA-CÉLULA DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

A Figura 13 apresenta uma vista da meia-célula de detecção de hidrogênio. Nesta figura podem ser vistos as entradas para os eletrodos de referência, contra-eletródo (auxiliar), termopar e saída de nitrogênio na parte superior da célula. Os tubos na parte posterior são para a entrada de água de aquecimento/resfriamento e drenagem da solução contida o interior da célula. As aberturas do lado esquerdo da figura serão utilizados para a colocação de sensores bimetálicos (abertura superior) e de pressão diferencial (abertura inferior), possibilitando a comparação das respostas dos três tipos de sensores.

As duas meias-células de geração e detecção são mantidas unidas com a utilização de parafusos e as amostras de aço funcionam como membranas para a difusão do hidrogênio.

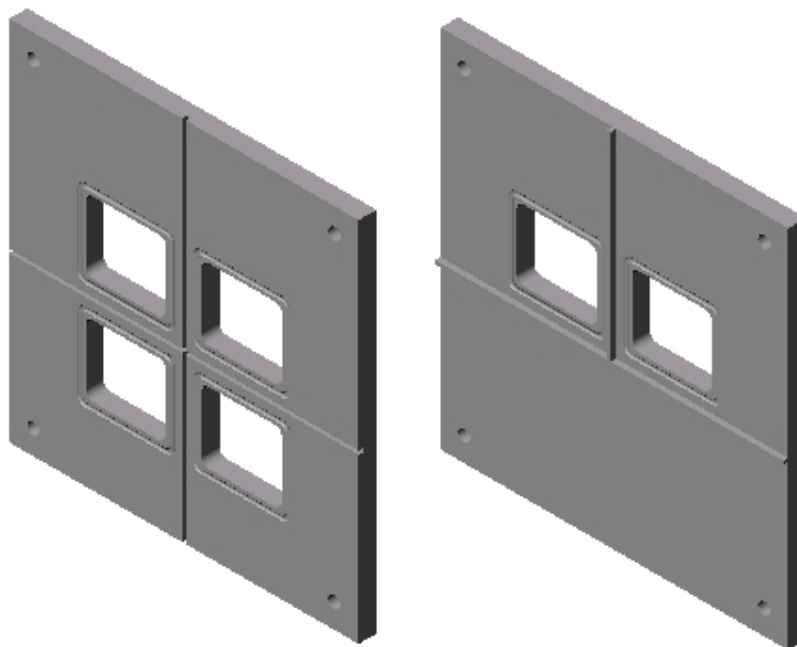


FIGURA 12 – PLACAS SUBSTITUÍVEIS NA MEIA-CÉLULA DE GERAÇÃO, POSSIBILITANDO O ENSAIO DE 2, 3 OU 4 AMOSTRAS (SENSORES) DIFERENTES

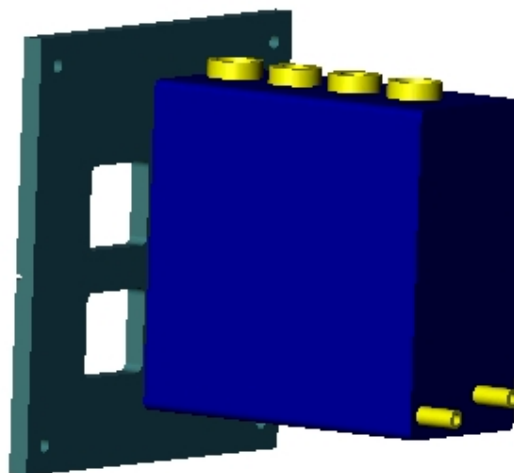


FIGURA 13 – VISTA POSTERIOR DA MEIA-CÉLULA DE DETECÇÃO (CÉLULA DE DEVANATHAN-STACHURSKI)

6. EQUIPAMENTOS NECESSÁRIOS

Os equipamentos principais necessários para o desenvolvimento deste trabalho são: potenciostato, fonte de corrente contínua, placa de aquisição de dados e microcomputador, banho termostatizado, termopar além outros equipamentos auxiliares.

Alguns dos equipamentos necessário para o desenvolvimento do trabalho já se encontram disponíveis no Laboratório de Eletroquímica Aplicada da Universidade Federal do Paraná, sob responsabilidade do Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, orientador deste trabalho. Os principais equipamentos e infra-estrutura disponíveis no laboratório de eletroquímica são: potenciostato Voltalab 10, potenciostato Voltalab 40, potenciostato PAR modelo 273, banho termostatizado (-20 a 100 °C), eletrodo rotatório, células eletroquímicas, microcomputadores, capela para exaustão de gases, rede de nitrogênio, politrizes e equipamentos auxiliares para preparação de amostras e eletrodos, entre outros.

Os equipamentos faltantes podem ser adquiridos com recursos do PRH-24, recursos de dois projetos CTPETRO/ANP já aprovados, sendo eles o projeto “OCCUC”, sob coordenação do Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas, e o projeto “MONITOR”, sob coordenação do Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte. Existe ainda a possibilidade de obtenção de recursos através de um novo projeto, submetido ao EDITAL 01/2001 CTPETRO/ANP, e cujo resultado deverá ser divulgado nos meses de agosto-setembro/2001.

Além dos equipamentos são necessários materiais para a confecção da célula de geração de hidrogênio, célula de detecção, amostras e eletrodos de referência. Destes materiais, alguns já estão disponíveis no laboratório, outros necessitam ser adquiridos.

Existindo necessidade, equipamentos como microscópio eletrônico de varredura (MEV), Raio-X, ESCA e Microscópio Ótico já se encontram disponíveis em laboratórios de diversos Setores e Departamentos na UFPR, podendo ser feito acordo para a utilização dos mesmos.

A Tabela 1 e a Tabela 2 apresentam uma previsão dos recursos necessários para aquisição dos equipamentos necessários e material diverso para a realização deste trabalho.

TABELA 1 – CUSTO APROXIMADO DOS EQUIPAMENTO/MATERIAIS NECESSÁRIOS AO
DESENVOLVIMENTO DO PROJETO – VALORES EM REAIS

Equipamento ou material	Aplicação/finalidade	Custo unitário (R\$)	Quantidade	Custo total (R\$)
Acrílico em placas de diferentes espessuras	Material para construção de células de geração e detecção	840,00	1	840,00
Serviços de terceiros**	Desenho/projeto em autocad da célula de geração e detecção	250,00	1	250,00
Serviços de terceiros	Montagem da célula de geração e detecção	800,00	1	800,00
Metais puros e ligas (Fe, Ni, Cu, CuNi, NiCr, FeNi, NiAl, Pt10, PtRh, Pt30)	Construção de sensores bimetálicos para avaliação da permeação de hidrogênio, construção de eletrodos de referência e amostras de aço	-	Diversos	2000,00
Borneira para conexão, 37 pinos	Conexão de sensores de hidrogênio e termopares	220,00	1	220,00
Cabo blindado 2,5 m	Interligação entre borneira e placa de aquisição de dados	235,00	1	235,00
Reagentes	Preparação de soluções, limpeza de amostras, entre outros	-	Diversos	500,00
Lazaran™	Eletrodo de referência para célula de geração e detecção	508,00	2	1016,00
Termopar tipo T, isolamento mineral	Controle da temperatura da célula de geração e detecção	59,42	4	237,68
			Total (R\$)	6166

* Produtos importados.

** Serviço já contratado.

Os valores apresentados nestas tabelas foram obtidos através de consulta a diversos fabricantes, vendedores e/ou representantes dos mesmos. A pesquisa dos equipamentos foi realizada através de consulta a catálogos, manuais e pesquisas na internet, acessando sites de fabricantes e representantes das marcas/modelos adequados à determinada função. Em muitos casos, os valores apresentados são para os produtos e/ou equipamentos entregues na cidade do fabricante preço FOB, sendo necessário adicionar os custos de transporte e seguro.

TABELA 2 – CUSTO APROXIMADO DOS EQUIPAMENTO/MATERIAIS NECESSÁRIOS AO

Avaliação de sensores bimetálicos para a detecção e medição de hidrogênio permeado através de estruturas metálicas

DESENVOLVIMENTO DO PROJETO – VALORES EM DÓLARES

Equipamento ou material	Aplicação/finalidade	Custo unitário (US\$)	Quantidade	Custo total (US\$)
Data Acquisition Toolbox para software MatLab™ 5.0 *	Controle e aquisição de dados e controle do experimento	545,78	1	545,78
Placa de aquisição de dados A/D multifunção, resolução de 12 bits *	Aquisição de dados em microcomputador e controle do experimento	697,00	1	697,00
Placa PCI GPIB *	Controle do potenciostato PAR, modelo 273	595,00	1	595,00
Cabo blindado, 2 m *	Interligação entre borneira e placa de aquisição de dados	240,00	1	240,00

* Produtos cotados em dólar mas à venda no Brasil.

CONTINUAÇÃO TABELA 2 – CUSTO APROXIMADO DOS EQUIPAMENTO/MATERIAIS NECESSÁRIOS AO

DESENVOLVIMENTO DO PROJETO – VALORES EM DÓLARES

Equipamento ou material	Aplicação/finalidade	Custo unitário (US\$)	Quantidade	Custo total (US\$)
Fonte de corrente contínua processada, 0-18 V, 10 A **	Geração de hidrogênio na célula de geração e detecção de hidrogênio permeado	487,00	1	487,00
Medidor de vazão, tipo pressão diferencial **	Medidor de vazão (faixa de operação 0 a 5 ml/min) adaptado para determinação do fluxo de hidrogênio permeado com saída de 0 a 5V	1170,00	1	1170,00
Medidor de vazão, tipo rotâmetro **	Medidor de vazão (faixa de operação 0,002 a 1 ml/min) adaptado para determinação do fluxo de hidrogênio permeado (sem saída analógica)	164,00	1	164,00
Mini-válvulas em PVC, 1/4" x 1/4" NPT (F) **	Controle da entrada e saída de água de resfriamento e/ou aquecimento da camisa e/ou interior da célula de geração e de detecção	13,50	4	54,00
			Total (US\$)	4030,00

* Produtos cotados em dólar mas à venda no Brasil.

** Produtos importados.

7. RESULTADOS ESPERADOS

Espera-se que os resultados obtidos neste trabalho capacitem um corpo de pesquisadores com relação à avaliação completa de sensores bimetálicos, seu desempenho sob condições contínuas de carregamento e descarregamento, possibilitando a escolha do par que apresente a melhor resposta, sem ruídos e sem amortecimento do sinal.

Esta capacitação envolve o conhecimento de questões fundamentais dos mecanismos e processos envolvidos na medida de permeação de hidrogênio através de sensores bimetálicos.

Com o desenvolvimento do trabalho pretende-se construir uma célula multifunção monitorada e controlada por microcomputador. Esta célula poderá ser utilizada como um dispositivo para teste, calibração, validação e condicionamentos de diversos tipos de sensores.

Pretende-se com os estudos compreender o mecanismo responsável pelo aparecimento de uma diferença de potencial entre as extremidades do sensor bimetálico, possibilitando a previsão de propriedades de diferentes combinações de metais e ligas, e também proporcionando a previsão de valores de diferença de potencial para uma dada quantidade de hidrogênio permeado.

8. CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO

A programação das atividades previstas para o presente projeto é apresentada na Tabela 3.

TABELA 3 – CRONOGRAMA PREVISTO PARA REALIZAÇÃO DAS ATIVIDADES

Previsão de Término	Atividade
Maio-agosto/2001	Levantamento bibliográfico preliminar
Agosto/2001	Elaboração de projeto e primeiro relatório semestral
Agosto-dezembro/2001	Planejamento dos experimentos Projeto da célula e do sistema de aquisição de dados Cotação de preços e aquisição de equipamentos e materiais Montagem da célula e implantação do sistema de aquisição de dados Construção de eletrodos de trabalho, referência e sensores bimetálicos Levantamento bibliográfico
Janeiro-fev/2002	Elaboração do segundo relatório semestral
Janeiro-agosto/2002	Definição das condições de geração e detecção Conclusão das disciplinas do programa Levantamento bibliográfico
Agosto/2002	Elaboração do terceiro relatório semestral Exame de qualificação
Agosto-dezembro/2002	Comparação entre sensores bimetálicos e sensor tradicional Análise de tempo de resposta, precisão, repetitibilidade, histerese, vida útil, entre outros
Janeiro-fev/2003	Elaboração do quarto relatório semestral
Janeiro-dezembro/2003	Avaliação dos sensores bimetálicos
Agosto/2003	Elaboração do quinto relatório semestral
Janeiro-fev/2004	Elaboração do sexto relatório semestral
Janeiro-dezembro/2004	Avaliação dos sensores bimetálicos Elaboração da tese
Agosto/2004	Elaboração do sétimo relatório semestral
Janeiro-fev/2005	Finalização da tese Defesa da tese

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SILVA, Patrícia Raquel. Plano de trabalho: Estudo da influência de propriedades dos filmes de polissulfeto de ferro no comportamento eletroquímico do aço em unidades de craqueamento catalítico de petróleo, **Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor petróleo e gás (PRH/ANP/MME/MCT)**, Curitiba. p. 28. 2000.
- (2) WARREN, D. Hydrogen effects on steel, **Materials Performance**, v. 26, n. 1, p. 38-48. 1987.
- (3) NACE. Monitoring internal corrosion in oil and gas production operations with hydrogen probes, **Materials Performance**, v. 23, n. 6, p. 49-56. 1984.
- (4) THOMASON, W.H. Corrosion monitoring with hydrogen probes in the oilfield, **Materials Performance**, v. 23, n. 5, p. 24-29. 1984.
- (5) BROWN G.K. Hydrogen probes – Do they work?, In. Conference of corrosion monitoring and inspection in the oil, **Petrochemical Process Industries 1984**, London, UK, p. 67-74. 1984.
- (6) CORREA, L.A. Process for metering hydrogen permeated in a metallurgical structure, and apparatus thereof, Patent, **File#CRI 005 United Stated Patent Office and International Application PCT/BR 00/00131**. Processo de Medição de Hidrogênio Permeado em Estrutura Metalúrgica e Aparelho Correspondente, **INPI PI9905430-2 (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) de 01/02/99**. 1999.
- (7) ROBINSON, M.J. e HUDSON, D.R.J. Measurement of hydrogen concentrations in BS4360 grade 50D carbon-manganese steel using an electrochemical probe, **Br. Corrosion J.**, v. 25, n. 4, p. 279-284. 1990.
- (8) ELBOUJDAINI, M.; SASTRI, V.S. e REVIE, R.W. Field measurement of

- hydrogen in sour gas pipelines, **Corrosion**, v. 50, n. 8, p. 636-640. 1994.
- (9) BERKOWITZ, B.J. e HOROWITZ, H.H. The role of H₂S in the corrosion and hydrogen embrittlement of steel, **J. Electrochemical Soc.**, v. 129, n. 3, p. 468-474. 1982.
- (10) CORRTEC. **Levantamento e avaliação da utilização de sondas de hidrogênio em plantas de processo**, 1º Relatório Parcial – PD12, REPLAN, DEPIN/DIEQ/NUTEQ. 1991.
- (11) DEVANATHAN, M.A.V. e STACHURSKI, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium, **Proc. Royal Soc.**, A270, p. 90. 1962.
- (12) DEVANATHAN, M.A.V. e STACHURSKI, Z. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths, **J. Electrochemical Soc.**, v. 110, n. 8, p. 886-890. 1963.
- (13) FONDEUR, F.; MOZHL, T.A. e WILDE, B.E. The effect of palladium on hydrogen absorption and mobility in AISI 4130 Steels, **Corrosion Science**, v. 28, n. 5, p. 461-470. 1983.
- (14) BERMAN, D.A.; DE LUCCIA, J.J. e MANSFELD, F. Barnacle electrode: New tool for measuring hydrogen in the high strenght steels, **Metal Progress**, p. 58-61. 1979.
- (15) MANSFELD, F.; JEANJAQUET, S. e ROE D.K. Barnacle electrode measurement system for hydrogen in steels, **Materials Performance**, p. 35-38, 1982.
- (16) BERMAN, D.A.; AGARWALA, V.S. **The barnacle electrode method to determine diffusible hydrogen in steels**, In. Hydrogen embrittlement: Prevention and control, ASTM STP 962, American Soc. For Testing and Materials, p. 98-104. 1968.
- (17) YAMAKAWA, K.; TSUBAKINO, H. e YOSHIZAWA. A new electrochemical hydrogen probe, In. **Corrosion monitoring in industrial plants using**

- nondestructive testing and electrochemical methods**, ASTM STP 908, p. 221-236. 1986.
- (18) YAMAKAWA, K.; TSUBAKINO, H. e YOSHIKAWA. Electrochemical monitoring hydrogen in steel exposed in corrosive environment, **In. Conference: Critical issues reducing the corrosion of steels**, Nikko, Japan, 1986.
- (19) LYON, S.B. e FRAY D.J. Detection of hydrogen generated by corrosion reactions using a solid electrolyte probe, **Materials Performance**, p. 23-25. 1994.
- (20) CHENG, Y.F. e Du, Y.L. Design of an electrochemical probe for monitoring susceptibility of steel in pickling to hydrogen-induced cracking, **Corrosion**, v. 49, n. 9, p. 776-781. 1993.
- (21) NISHIMURA, R., TOBA, K. e YAMAKAWA, K. The development of a ceramic sensor for the prediction of hydrogen attack, **Corrosion Science**, v. 38, n. 4, p. 611-621. 1996.
- (22) APPLEBY, A.J. Corrosion in low and high temperature fuel cells – An overview, **Corrosion**, v. 43, n. 7, p. 398-408. 1987.
- (23) FUKATSU, N.; KURITA, N.; YAJIMA, T.; KOIDE, K. e OHASHI, T. Proton conductors of oxide and their application to research into metal-hydrogen systems, **J. Alloys and Compounds**, v. 231, p. 706-712. 1995.
- (24) YANG, Du e NOWICK, A.S. Galvanic cell measurements on a fast proton conducting complex perovskite electrolyte, **Solid State Ionics**, v. 91, p. 85-91. 1996.
- (25) JAMBO, H.C.M. et al. **Avaliação dos métodos amperométricos de permeação de hidrogênio**, TT-48, 20º Seminário de Inspeção de Equipamentos, Instituto Brasileiro do Petróleo.
- (26) YÉPES, O.; BÁEZ, V. e VERA, J.R. A new concept for hydrogen permeation monitoring, **Corrosion 99**, paper n. 228, NACE INTERNATIONAL. 1999.

10. ASSINATURAS

Local e data: Curitiba, 28 de fevereiro de 2003.

Alexandre Michel Maul
Bolsista PRH-24/ANP

Haroldo de Araújo Ponte
Comissão Gestora

Ana Sofia Clímaco D'Oliveira
Comissão Gestora

Oscar Fellippe Von Meien
Comissão Gestora

José Viriato Coelho Vargas
Coordenador