

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE GUARATINGUETÁ
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

WILLIAM ALVARENGA FILHO

Obtenção e caracterização de membranas de Pd-Ni obtidas por eletrodeposição

Guaratinguetá-SP

2016

William Alvarenga Filho

Obtenção e caracterização de membranas de Pd-Ni obtidas por eletrodeposição

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

Guaratinguetá - SP

2016

A473o	Alvarenga Filho, William Obtenção e caracterização de membranas de Pd-Ni obtidas por eletrodeposição / William Alvarenga Filho – Guaratinguetá, 2016. 63 f. : il. Bibliografia: f. 62-63
	Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016. Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato
	1. Eletrodeposição. 2. Hidrogênio. 3. Ligas. I. Título CDU 621.357

WILLIAM ALVARENGA FILHO

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO
DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato
UNESP-FEG


Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes
UNESP-FEG


Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Ciapina
UNESP-FEG

Dezembro 2016

DADOS CURRICULARES

WILLIAM ALVARENGA FILHO

NASCIMENTO	15.09.1993 – SÃO PAULO / SP
FILIAÇÃO	William Alvarenga Rosemeire Benedita Zacari Alvarenga
2012/2016	Curso de graduação Universidade Estadual Paulista –“Júlio de Mesquita Filho”, Campus Guaratinguetá

Dedico este trabalho, de modo especial, à minha
família

AGRADECIMENTOS

Agraço a Deus por todas as oportunidades que tive e por tudo que conquistei durante toda minha vida.

A minha família, por sempre me apoiarem e instruírem nos caminhos e nas escolhas que fiz.

Aos meus amigos e companheiros da Republica 6 de paus, minha segunda família, por todos os momentos durante minha graduação.

Ao meu orientador , *Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato* que me auxiliou no desenvolvimento deste estudo durante toda minha graduação, por toda a paciência e dedicação

Ao *CNPQ* pelo auxílio financeiro

“Nossa maior fraqueza está em desistir. O caminho mais certo de vencer é tentar mais uma vez”

Thomas Edison

RESUMO

O hidrogênio consiste em uma valiosa substância amplamente utilizada no mundo, chegando à ordem de 5 bilhões de metros cúbicos por ano. Considerado um combustível limpo, pois gera apenas água na sua combustão, este gás, quando no estado líquido, produz até três vezes mais calor por libra que o petróleo, por exemplo¹. Uma das principais etapas na produção deste gás é a sua purificação, a separação deste gás de outros, e a utilização de membranas de Pd-Ni tem ganhado elevado suporte devido à suas propriedades, de alta seletividade e permeabilidade ao hidrogênio. Neste trabalho membranas de Pd e Ni puros e Pd-Ni com diferentes teores de Ni foram obtidas sobre carbono vítreo e aço carbono, caracterizadas quanto a morfologia, estrutura, composição química, comportamento eletroquímico e permeação de hidrogênio. Foi possível verificar a viabilidade de se obter membranas de Pd-Ni com diferentes teores de Ni variando a composição da solução de eletrodeposição. Além disso, uma maior densidade de corrente durante a eletrodeposição aumenta o teor de Ni na liga. Também foi possível notar, através dos difratogramas de raios-x que houve formação de uma liga, através da incorporação de Ni na estrutura do Pd. Essas ligas apresentaram uma superfície mais rugosa quanto maior fosse o teor de Ni em sua estrutura. Com relação à permeação de hidrogênio, membranas de Pd-Ni apresentaram comportamentos intermediários, quando comparadas ao Pd e ao Ni.

PALAVRAS-CHAVE: Membrana Pd-Ni. Eletrodeposição. Paládio. Níquel. Hidrogênio.

ABSTRACT

Hydrogen consists in a valuable substance, largely used in the world, reaching the order of 5 billion cubic meters per year. Considered a clean fuel, since it generates only water in its combustion, this gas, when in the liquid state, produces up to three times more heat than petroleum, for example¹. One of the main stages in the production of this gas is its purification, the separation of this gas from others. And the usage of Pd-Ni membranes has gained high support due to its properties, of high selectivity and permeability to hydrogen. In this paper, Pd, Ni and Pd-Ni membranes with different Ni contents were obtained on vitreous carbon and carbon steel, studied about its electroplating parameters and characterized about morphology, structure, chemical composition and hydrogen permeation. Thus, it was possible to verify the viability of obtaining Pd-Ni membranes with different Ni content varying the the electroplating solution composition. Beside that, a higher current density during the electroplating raises the Ni content in the alloy. It was also possible to verify through ray-x diffractograms there was formation of the alloy, through the incorporation of Ni in the Pd structure. In relation to the hydrogen permeation, Pd-Ni membranes showed an intermediary behavior compared to the Pd and Ni.

KEYWORDS: Membrane Pd-Ni. Electroplating. Palladium. Nickel. Hydrogen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema da dupla camada elétrica (WOLYNEC, 2003).....	18
Figura 2-Esquema de deposição direta e indireta	19
Figura 3- Esquema da síntese do precursor Pd(MeCN)CL ₂	24
Figura 4- Esquema da síntese do complexo Pd(en)CL ₂	25
Figura 5– Esquema de montagem do eletrodo de carbono vítreo	26
Figura 6 - Representação das dimensões dos substratos utilizados nos ensaios para estudo os parâmetros de eletrodeposição	27
Figura 7- Esquema de montagem da célula empregada nos ensaios eletroquímicos com eletrodo de carbono vítreo.	31
Figura 8- Esquema de montagem da célula empregada na eletrodeposição das ligas de Pd-Ni sobre aço.	32
Figura 9-Desenho esquemático do sistema de medição e montagem da célula de permeação de hidrogênio.	33
Figura 10– Montagem empregada nos ensaios de permeação de hidrogênio: a) conjunto; b) detalhe da célula de permeação (A-contras-eletrodo Pt; B-eletrodo trabalho; C- eletrodo de referência (Ag/AgCl, KCl sat); D-borbulhador de gás; E-compartimento de geração (carga).....	33
Figura 11- Curvas galvanostáticas de eletrodeposição das membranas de Ni e ligas de Pd-Ni sobre carbono vítreo à 5mA/cm ² por 120 segundos, nas respectivas soluções de eletrodeposição	34
Figura 12- Voltamograma de dissolução anódica da membrana de Ni sobre Carbono vítreo, em solução de HCl 2,0 mol/L, com uma velocidade de varredura de 5mV/s.....	36
Figura 13- Voltamograma de dissolução anódica da membrana de Pd sobre Carbono vítreo, em solução de HCl 2,0 mol/L, com uma velocidade de varredura de 5mV/s.....	36
Figura 14 - Voltamograma de dissolução anódica da membrana de liga de Pd-10%Ni sobre Carbono vítreo, em solução de HCl 2,0 mol/L, com uma velocidade de varredura de 5mV/s	37
Figura 15-Voltamograma de dissolução anódica da membrana de liga de Pd-20%Ni sobre Carbono vítreo, em solução de HCl 2,0 mol/L, com uma velocidade de varredura de 5mV/s	37
Figura 16- Voltamograma de dissolução anódica da membrana de liga de Pd-30%Ni sobre Carbono vítreo, em solução de HCl 2,0 mol/L, com uma velocidade de varredura de 5mV/s	38
Figura 17-Voltamograma de dissolução anódica da membrana de liga de Pd-40%Ni sobre Carbono vitreo, em solução de HCl 2,0 mol/L, com uma velocidade de varredura de 5mV/s	38
Figura 18- Voltamograma de dissolução anódica das membranas de Pd, Ni e Pd-Ni sobre carbono vítreo, em solução de HCl 2,0 mol/L, com uma velocidade de varredura de 5mV/s	39

Figura 19- Voltamograma cíclico sobre carbono vítreo na solução de Ni (Ni^{2+} como espécie eletroativa), pH 7,7, a uma velocidade de 5mV/s	41
Figura 20- Voltamograma cíclico sobre carbono vítreo na solução de Pd (Pd(en)^{2+} como espécie eletroativa), pH 7,7, a uma velocidade de 5mV/s	41
Figura 21- Voltamograma comparativo das regiões de oxidação dos voltamogramas cíclicos das soluções de Ni e Pd e das ligas Pd-Ni. pH7,7 a uma velocidade de 5mV/s.....	42
Figura 22- Voltamograma cíclico das quatro soluções de Pd-Ni. pH7,7 a uma velocidade de 5mV/s	42
Figura 23- Curvas galvanostáticas de eletrodeposição das membranas de ligas de Pd-Ni sobre carbono vítreo para diferentes densidades de corrente (-5 a -40 mA/cm ²) na solução de eletrodeposição.....	43
Figura 24 - Voltamograma de dissolução anódica das membranas de Pd-Ni depositadas em diferentes densidades de corrente, sobre carbono vítreo, em solução de HCl 2,0 mol/L. $v = 5 \text{ mV/s}$	44
Figura 25- Difrátograma de raios X das membranas de Pd e Ni e das ligas de Pd-Ni sobre substrato de aço carbono, assim como o difratograma do próprio substrato de aço.	46
Figura 26- Difrátogramas de raios X das membranas de Pd e Ni e das ligas de Pd-Ni obtidas em diferentes densidades de corrente sobre substrato de aço.	48
Figura 27– Espectro de EDS da membrana de liga Pd-10%Ni.....	50
Figura 28– Espectro de EDS da membrana de liga Pd-20%Ni.....	51
Figura 29– Espectro de EDS da membrana de liga Pd-30%Ni.....	51
Figura 30– Espectro de EDS da membrana de liga Pd-40%Ni.....	52
Figura 31- Imagem MEV da superfície da membrana Pd-10%Ni obtida sobre substrato metálico de aço carbono	52
Figura 32- Imagem MEV da superfície da membrana Pd-20%Ni obtida sobre substrato metálico de aço BFE carbono	53
Figura 33- Imagem MEV da superfície da membrana Pd-30%Ni obtida sobre substrato metálico de aço carbono	53
Figura 34- Imagem MEV da superfície da membrana Pd-40%Ni obtida sobre substrato metálico de aço carbono	54
Figura 35– (a) Imagem MEV e (b) espectro de EDS da superfície da membrana Pd-Ni depositada em -5mA/cm ²	56
Figura 36– (a) Imagem MEV e (b) espectro de EDS da superfície da membrana Pd-Ni depositada em -10mA/cm ²	57

Figura 37– (a) Imagem MEV e (b) espectro de EDS da superfície da membrana Pd-Ni depositada em -20 mA/cm ²	58
Figura 38- Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para as membranas de Pd, Ni e membranas de Pd-Ni em solução de tampão borato (pH 8,4), durante a geração de hidrogênio a -7 mA/cm ² em solução tampão borato + EDTA 0,01mol/L. E _{aplic} = +0,25V.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Concentração dos reagentes empregados na preparação da solução de eletrodeposição de Pd, Ni e Pd-Ni	26
Tabela 2– Valores de 2θ correspondentes aos picos nos difratogramas do substrato de aço, membrana de Pd e Ni puros e de ligas Pd-Ni para densidades de corrente de -5, -10 e -20 mA/cm ²	49
Tabela 3- Composição em porcentagens atômica e mássica das ligas Pd-Ni	50
Tabela 4- Composição em porcentagens mássica e atômica da liga Pd-Ni depositada em -5mA/cm ²	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	HIDROGÊNIO.....	15
1.1.1	Processo de separação de Hidrogênio por membranas	15
1.1.2	Ensaio de Permeação de Hidrogênio	16
1.2	ELETRODEPOSIÇÃO	17
1.2.1	Estágios iniciais da eletrodeposição	17
1.2.2	Parâmetros que influenciam a eletrodeposição	20
2	OBJETIVOS.....	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1.1	Síntese do complexo Pd(en)Cl ₂	23
3.1.1.1	Síntese do precursor Pd(MeCN) ₂ Cl ₂	23
3.1.1.2	Síntese do complexo Pd(en)Cl ₂	24
3.1.2	Preparo das soluções de eletrodeposição de Pd, Ni e ligas de Pd-Ni	25
3.1.3	Preparação dos eletrodos de trabalho	26
3.1.3.1	Eletrodo de carbono vítreo.....	26
3.1.3.2	Eletrodo de aço carbono	27
3.1.4	Parâmetros de Eletrodeposição	27
3.1.4.1	Parâmetros de eletrodeposição em carbono vítreo	27
3.1.4.2	Parâmetros de eletrodeposição em aço carbono	28
3.1.5	Célula eletroquímica e eletrodos.....	29
3.1.6	Equipamentos	29
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
3.2.1	Estudo Eletroquímico	30
3.2.1.1	Voltametria cíclica.....	30
3.2.1.2	Eletrodeposição sobre carbono vítreo e voltametria de dissolução anódica.....	30
3.2.1.3	Eletrodeposição sobre aço carbono	31
3.2.1.4	Ensaio de Permeação de hidrogênio	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1	ESTUDOS INICIAIS.....	34
4.1.1	Estudos eletroquímicos	34
4.1.1.1	Estudo eletroquímico das membranas de Pd, Ni e ligas de Pd-Ni.....	34

4.1.1.2	Ensaio de dissolução anódica.....	34
4.1.1.3	Ensaio de Voltametria cíclica.....	39
4.1.1.4	Ensaio de dissolução anódica para diferentes densidades de corrente.....	43
4.2	ESTUDOS FINAIS	44
4.2.1	Obtenção das membranas de Pd-Ni sobre aço carbono	44
4.2.2	Análise das membranas de ligas de Pd-Ni através da difração de raios X	45
4.2.2.1	Membranas com diferentes composições de liga	45
4.2.2.2	Membranas com diferentes densidades de corrente	47
4.2.3	Caracterização das membranas de Pd, Ni e ligas de Pd-Ni através de MEV/EDS.	49
4.2.3.1	Membranas com diferentes composições de liga	49
4.2.3.2	Membranas com diferentes densidades de corrente	54
4.2.4	Estudo da permeação de Hidrogênio nas membranas de Pd, Ni e ligas de Pd-Ni ..	59
5	CONCLUSÕES	61
	REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

1.1 HIDROGÊNIO

O hidrogênio tem sido um valioso material desde que foi primeiramente produzido artificialmente por Hohenheim pela mistura de metais e ácidos fortes e é altamente consumido no mundo todo (YUN; TED OYAMA, 2011), chegando à ordem de 5 bilhões de metros cúbicos por ano (LU et al., 2007), em diversos ramos industriais. Hidrogênio é amplamente utilizado na indústria petroquímica e recentemente tem chamado muita atenção como uma possível fonte de energia para aliviar problemas devido ao atual uso excessivo de combustíveis fósseis (YUN; TED OYAMA, 2011). Cerca de 80% de toda a energia no mundo é proveniente de combustíveis fósseis e ao contrario destes, que geram subprodutos nocivos ao meio ambiente na combustão, o hidrogênio tem como produto apenas a água (SUSHIL e FERNANDO, 2006), sendo considerado assim, um combustível seguro e que não polui a atmosfera. O hidrogênio é ainda, o elemento que possui maior quantidade de energia por unidade de massa. Quando comparado com outros combustíveis, como o petróleo, por exemplo, produz até cerca de três vezes mais calor por libra (52.000 BTU/libra ou 120,7 kJ/g), quando no estado líquido. Neste estado, o hidrogênio ocupa 1/700 de seu volume na forma de gás, tornando assim, viável seu armazenamento e transporte (TOMAZELLA, 2011).

Nas últimas décadas a importância do hidrogênio tem crescido devido à procura por fontes alternativas de energia e, conseqüentemente, sua demanda tem crescido e motivado pesquisas envolvendo métodos de produção e purificação desse gás. Os principais meios de produção de H₂ são através da reforma de hidrocarbonetos a vapor, pela oxidação parcial de hidrocarbonetos, pela reforma auto térmica de hidrocarbonetos, pela reforma de metanol a vapor e a reforma de etanol a vapor (BASILE, 2008). Independente do processo de obtenção utilizado, sempre há a necessidade de separar o hidrogênio de outros gases como CH₄, N₂, CO e CO₂.

1.1.1 Processo de separação de Hidrogênio por membranas

As tecnologias mais comuns utilizadas na separação do hidrogênio incluem adsorção (Pressure Swing Adsorption - PSA) recuperação criogênica e separação por membranas. Comparada com outros métodos, a tecnologia de separação por membranas tem um potencial econômico reduzindo custos operacionais e consumo de energia e minimizando operações unitárias. Por essas razões e devido a crescente demanda por hidrogênio de alta pureza, um desenvolvimento

por membranas para separação de hidrogênio tem gerado considerável interesse tanto na área acadêmica quanto na industrial (YUN; TED OYAMA, 2011).

Membranas feitas de paládio, níquel ou platina, que pertencem ao grupo 10 da tabela periódica, apresentam a habilidade de dissociar e dissolver hidrogênio, mas apenas membranas de paládio mostraram uma marcante habilidade de transportar o gás através do metal, graças a uma maior solubilidade do hidrogênio em uma ampla faixa de temperatura (YUN; TED OYAMA, 2011). Tais membranas de paládio para separação de hidrogênio tem sido o foco de muitos estudos devido ao seu potencial na separação de hidrogênio exclusivamente de outros gases, e a alta mobilidade do gás na sua rede. No entanto, membranas puras de paládio apresentam um problema de fragilização pelo hidrogênio, onde há uma expansão da rede da membrana causada pela dissolução gás e a formação de uma nova fase, β -PdH (NAM et al., 2009). Este problema causa ainda perda de ductilidade do metal e fissuras no mesmo (YUN; TED OYAMA, 2011). Devido a isso, membranas de paládio puro não podem ser utilizadas para separação de hidrogênio em temperaturas inferiores a 573K (300°C) (NAM; LEE, 2001). Para contornar esse problema, outros metais como Ni, Au, Ag e Cu foram introduzidos para formar ligas com o paládio a fim de garantir uma maior estabilidade da membrana. (NAM et al., 2009).

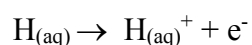
No caso de ligas binárias de paládio, observou-se que a permeação de H₂ é geralmente proporcional à distância média de ligação entre os elementos na liga. Este resultado mostra-se aceitável, visto que a permeação de hidrogênio é controlada pela difusão de hidrogênio atômico pela rede da liga, e uma maior distância interatômica facilita este processo (YUN; TED OYAMA, 2011). De acordo com Lee (2010), ligas formadas por Pd e Ni possuem estrutura cristalina c.f.c., devido à proximidade de seus raios atômicos, sendo que a solubilidade do hidrogênio em Ni é muito inferior à do Pd, nas mesmas condições.

1.1.2 Ensaio de Permeação de Hidrogênio

O estudo da permeação de hidrogênio em metais é realizado em uma célula de permeação constituída de dois compartimentos: o de geração de hidrogênio (catódico) e o de oxidação de hidrogênio (anódico). Estes compartimentos são separados por uma membrana metálica (eletrodo de trabalho). Cada um dos compartimentos é composto por eletrodo de referência, um contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho (membrana metálica) são comuns às duas células (VELASCO, 2007). Estes componentes são conectados ao potenciostato/galvanostato que controla o ensaio. Alternativamente, na célula de geração de hidrogênio pode-se usar uma fonte de corrente controlada, portanto não sendo necessária a utilização do eletrodo de referência.

O ensaio de permeação de hidrogênio no material em estudo é feito a partir da medição, na célula de oxidação, da corrente de oxidação de hidrogênio (corrente de permeação), que permite avaliar a concentração de hidrogênio absorvido para dentro do metal (g/cm^3 ou mol/cm^3 , por exemplo) (ASTM G148,2003).

No compartimento de geração, o hidrogênio é produzido através de polarização catódica (ou ainda a partir de um meio agressivo que gere um processo corrosivo severo). O hidrogênio atômico gerado adsorve-se à superfície do metal e, em seguida, é absorvido, difundindo-se até a outra superfície da membrana metálica, onde encontra um potencial suficientemente positivo, sendo então oxidado de acordo com a reação:



Como resultado da oxidação, obtém-se a corrente, que é proporcional ao fluxo de hidrogênio que atravessa o metal. A curva obtida de corrente, i , em função do tempo denomina-se curva de permeação de hidrogênio, a partir da qual se pode obter parâmetros como difusibilidade, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio no metal. Neste trabalho, foi empregado o método galvanostático (BÖES e ZÜCHNER, 1976), o qual consiste em aplicar uma corrente catódica constante no compartimento de geração e, no lado da detecção o hidrogênio é oxidado através de polarização anódica, sendo registrada a corrente de oxidação. Dessa forma garante-se, na superfície de geração um fluxo constante de hidrogênio durante o ensaio e no lado da detecção a concentração de hidrogênio na superfície de saída é nula, ou seja, todo H permeado é oxidado a H^{+} .

1.2 ELETRODEPOSIÇÃO

1.2.1 Estágios iniciais da eletrodeposição

O crescimento de um metal sobre o outro depende de processos de deposição e cristalização. A deposição consiste numa série de etapas que vai do deslocamento do íon solvatado do interior do eletrólito (seio da solução) em direção ao catodo até a perda da camada de solvatação, e também de carga, em um sítio adequado da superfície do catodo. E a cristalização consiste na incorporação do átomo na rede cristalina do metal substrato (CHAGAS, 1980).

Os principais passos para a deposição catódica são:

1- Migração de íons hidratados do eletrólito para o catodo em consequência do potencial aplicado, assim como através da difusão e/ou convecção.

2- Na superfície do catodo, os íons metálicos hidratados (ad-íons) são alinhados pelo campo elétrico da camada de difusão da dupla camada elétrica (Camada de Gouy-Chapman), perdendo total ou parcialmente a camada de hidratação. Depois se aproximam mais entrando no Plano Interno

de Helmholtz, que tem um campo elétrico mais intenso, perdem a camada de hidratação que ainda resta, transferem seus elétrons se adsorvendo na superfície do catodo.

3- O átomo adsorvido percorre a superfície do filme até um ponto específico (degraus, cantos, descontinuidades, etc.) de crescimento onde é incorporado na estrutura cristalina crescente (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006).

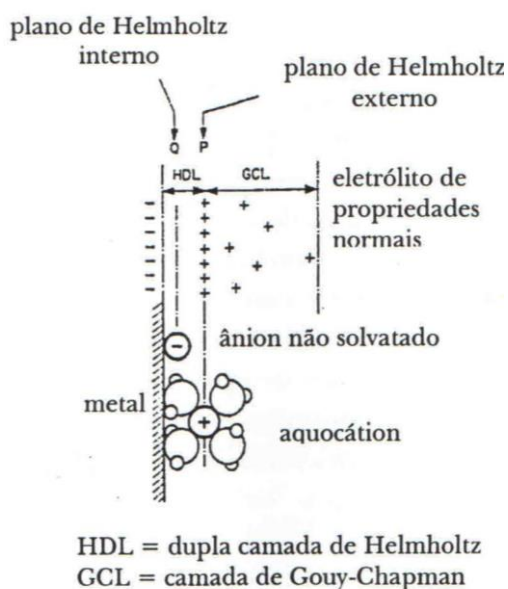
De acordo com a Figura 1, a dupla camada elétrica é constituída por:

Camada difusa - conhecida também como camada de Gouy-Chapman - onde os íons estão a uma distância de aproximadamente um micron do eletrodo.

Plano de Helmholtz externo - saturado com íons metálicos.

Plano de Helmholtz interno - região em que os íons estão apenas parcialmente solvatados ou sem a bainha de solvatação. Encontram-se também no plano interno os íons adsorvidos especificamente. Ânions pouco hidratados têm fortes interações com a superfície eletródica, de forma que podem deslocar as moléculas de água que recobrem a superfície e entrar em contato direto com o eletrodo (WOLYNEC, 2003; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Figura 1- Esquema da dupla camada elétrica



Fonte: Wolynec (2003).

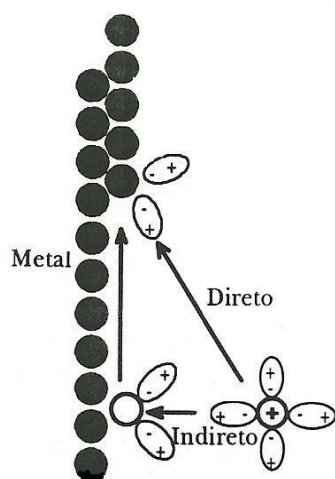
A partir da incorporação do átomo na estrutura cristalina, segue-se a chamada nucleação, que consiste na aglomeração de um número mínimo de ad-íons metálicos que, na superfície do eletrodo, poderão iniciar a formação de um novo cristal. Considerando que a superfície do eletrodo pode ter

defeitos, como degraus, cantos, vazios e buracos, a deposição é classificada em direta ou indireta, dependendo do local onde ocorre a reação de transferência de carga, como mostra o esquema da Figura 3 (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006).

Deposição direta - o ad-íon é eletrodepositado diretamente em um sítio estável, como por exemplo, borda de um plano atômico em crescimento ou mesmo em defeitos cristalográficos citados anteriormente.

Deposição indireta - o ad-íon é eletrodepositado num sítio ativo, ou seja, em uma posição em que ele fica em contato apenas com átomos do plano sobre o qual ele descarregou e não com átomos do mesmo plano. Neste caso, ficando livre para se movimentar ao longo desse plano até encontrar algum sítio ativo e aí permanecer integrado à camada depositada. Quando a velocidade deste processo não é muito grande, a difusão superficial do ad-íon pode passar a controlar o processo de deposição (CHAGAS, 1980).

Figura 2-Esquema de deposição direta e indireta



Fonte: Wolyne (2003).

Na nucleação e no crescimento, a corrente aplicada determinará o tipo de sobretensão e o potencial crítico em que ocorrerá a mudança de morfologia.

Abaixo de 10 mV, os íons são descarregados através da dupla camada elétrica, a energia cinética é pequena e a nucleação é mais lenta; ocorre um processo de difusão na superfície. Em sobretensões maiores que 10 mV, o processo de crescimento de depósitos ocorre por transferência de carga (polarização por ativação). A nucleação é generalizada e bidimensional e o crescimento se dá com orientações cristalográficas bem definidas. Quando se aumenta mais a sobretensão, chega-se

a um estágio em que a sobretensão de concentração é comparável à sobretensão de ativação. A transferência de carga é perdida em parte e o crescimento do depósito torna-se nodular.

1.2.2 Parâmetros que influenciam a eletrodeposição

As propriedades físicas dos depósitos, tais como porosidade, rugosidade, resistência a esforços mecânicos, resposta às variações de temperatura, pureza e dureza, são dependentes fundamentalmente das características estruturais do depósito. Para se obter um depósito com as características desejadas, outros fatores também devem ser considerados, como por exemplo, a própria natureza do metal. Se a natureza do metal não puder ser modificada, modificam-se as condições de eletrólise: a densidade de corrente, a natureza e a concentração do eletrólito, a agitação, a temperatura, os aditivos (tais como niveladores complexantes e abrillantadores) e, com isso, a estrutura do revestimento poderá ser alterada. (CHAGAS, 1980).

Tais variáveis estão intrinsecamente relacionadas e, se uma delas for alterada, as outras também deverão ser, pois, como regra, nenhuma variável ou parâmetro tem efeito independente (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006).

Efeito da densidade de corrente: o aumento da densidade de corrente torna o campo elétrico do catodo mais intenso, aumentando a velocidade de descarregamento de íons, favorecendo a nucleação e a formação de grãos cristalinos mais finos. Esse efeito ocorre até o valor da corrente limite e, se ultrapassado, haverá desprendimento de H_2 e os depósitos se tornam porosos, esponjosos e pouco aderentes.

Efeito da polarização: aumentando-se a polarização, há um aumento de cargas negativas livres no eletrodo, com aumento na descarga de íons e consequente formação de novos núcleos. Isso favorece a obtenção de depósitos de granulação mais fina, pois há formação de núcleos, mas o crescimento dos cristais permanece inalterado.

Efeito da natureza do eletrólito: banhos de sais complexos originam depósitos de grãos mais finos do que banhos de sais simples. A explicação para essa variação reside na força de ligação dos íons complexos que, quanto mais estáveis, mais eficiente será a inibição da cristalização. Além de cátions e ânions, outras espécies presentes no banho podem se adsorver na superfície do catodo impedindo a difusão superficial dos ad-íons e favorecendo a nucleação. Exemplos para esse caso são os abrillantadores e niveladores que podem se adsorver em planos específicos dos cristais, diminuindo a velocidade de crescimento preferencial e favorecendo o crescimento uniforme dos depósitos.

Efeito da concentração: soluções diluídas favorecem a formação de depósitos de granulação grosseira e soluções concentradas resultam em depósitos brilhantes e finos. O aumento da

concentração diminui a polarização catódica, aumenta a concentração no filme por difusão favorecendo o crescimento dos cristais já existentes e não a espessura do filme.

Efeito da agitação: favorece a difusão, assim como a temperatura. Provoca a convecção de íons metálicos e com isso aumenta a densidade de corrente limite, favorecendo a nucleação.

Efeito da temperatura: aumenta a mobilidade de íons metálicos, reduz a viscosidade do eletrólito e aumenta a densidade de corrente limite. Há uma diminuição da polarização catódica, o que favorece a velocidade de formação de novos núcleos e de cristalização e dá origem a depósitos de grãos grosseiros (CHAGAS, 1980).

Neste trabalho membranas de Pd-Ni com diferentes teores de Ni foram preparadas a partir de soluções de eletrodeposição com diferentes concentrações de Pd e Ni e caracterizadas quanto à morfologia, composição química, presença de fases e comportamento eletroquímico

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar membranas de Pd-Ni com diferentes teores de Ni.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Preparar membranas de Pd-Ni a partir de soluções de eletrodeposição, com diferentes proporções $\text{Pd(etilenodiamina)}^{2+}$ e Ni^{2+} ;
- Estudar a influência da densidade de corrente na obtenção das membranas de Pd-Ni;
- Caracterizar as membranas Pd-Ni quanto à morfologia, composição química, presença de fases e comportamento eletroquímico;
- Estudar a permeação de hidrogênio nas membranas com diferentes teores de Ni.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 Síntese do complexo Pd(en)Cl₂

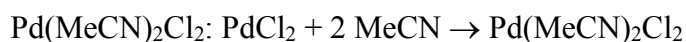
A síntese do complexo Pd(en)Cl₂ foi realizada em duas etapas:

1. Síntese do precursor acetonitrila-paládio, Pd(MeCN)₂Cl₂;
2. Síntese do complexo etilenodiamina-paládio, Pd(en)Cl₂;

Tanto a síntese do precursor como do complexo foram realizadas em meio não aquoso.

3.1.1.1 Síntese do precursor Pd(MeCN)₂Cl₂

Reação de síntese

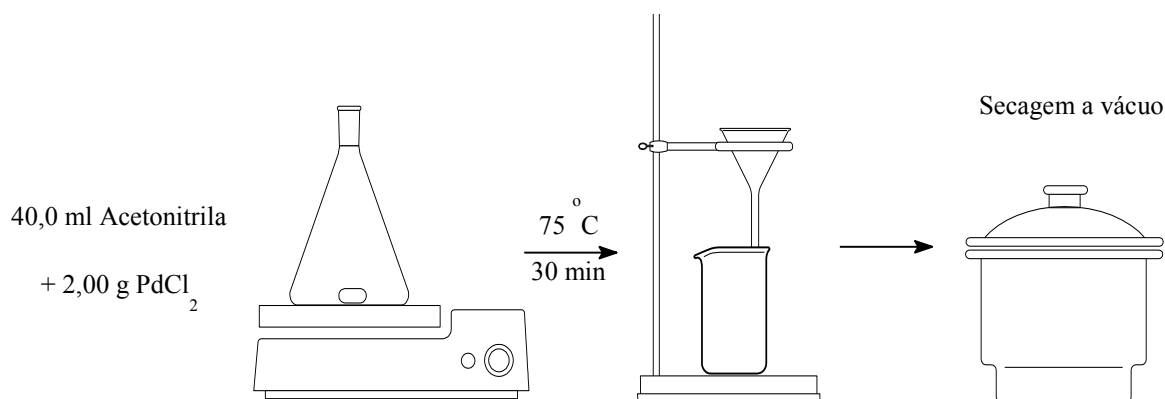


A síntese do precursor segue o seguinte procedimento, descrito por Heck (1985):

- I. Foram adicionados 40,0 mL de acetonitrila (MeCN) em um erlenmeyer de 125 mL;
- II. Aqueceu-se a acetonitrila até uma temperatura próxima a 75°C, sob agitação de um bastão magnético, tomando cuidado para que a solução não atingisse os 75°C, pois neste ponto, a acetonitrila entra em ebulição;
- III. Adicionou-se um borbulhamento de N₂ durante todo o processo de agitação e aquecimento para desaerar o meio;
- IV. Adicionou-se, aos poucos, 2,00g (0,011 mol) de cloreto de paládio (PdCl₂) com uma espátula de plástico, já que o paládio oxidaria a região em contato com uma espátula metálica.
- V. Após 30 minutos de agitação e borbulhamento de N₂ houve a formação de um sólido amarelado, Pd(MeCN)₂Cl₂. Ao mesmo tempo, foi observada uma pequena quantidade de um sólido escuro em meio à solução (óxido de paládio);
- VI. O precipitado final foi filtrado e lavado com éter etílico e por fim, secado a vácuo em um dessecador;

000A Figura 3 ilustra o procedimento descrito acima:

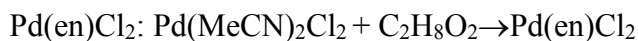
Figura 3- Esquema da síntese do precursor Pd(MeCN)Cl₂



Fonte: Produção do próprio autor

3.1.1.2 Síntese do complexo Pd(en)Cl₂

Reação de síntese



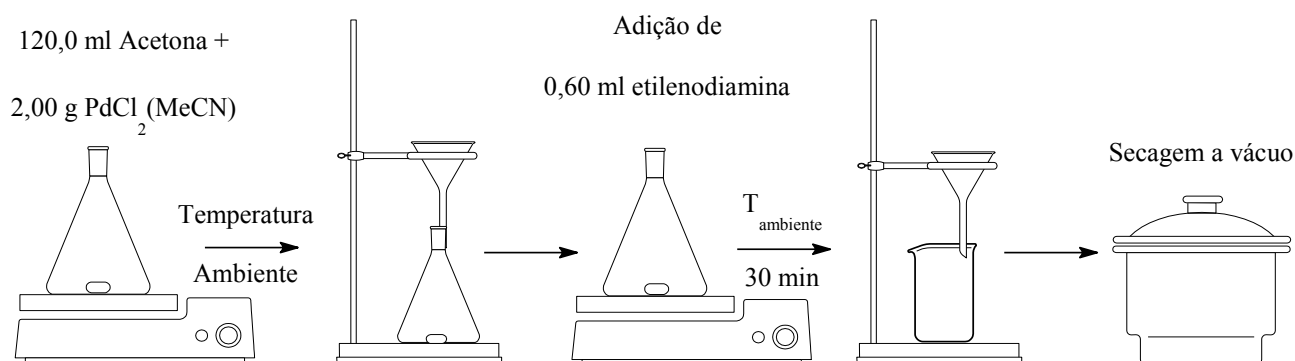
A Síntese do complexo de Pd(en)Cl₂ seguiu o seguinte procedimento, no qual a acetonitrila do precursor Pd(MeCN)Cl₂ é substituída pelo etilenodiamina, formando o cloreto de etilenodiamina-paládio, em meio de acetona:

- I. Foram adicionados 120,0 mL de acetona (60 mL/g de PdCl₂ utilizado) em um erlenmeyer de 125 mL;
- II. Adicionou-se um borbulhamento de N₂ durante todo o processo de agitação e aquecimento para desarear o meio;
- III. 2,00 g do precursor foram adicionadas lentamente à solução, deixando-a com uma tonalidade avermelhada, e desprovida de qualquer precipitado;
- IV. A Solução foi então filtrada, para garantir que estivesse isenta de quaisquer impurezas sólidas;
- V. A solução foi então retornada para agitação, aquecimento e borbulhamento de N₂, onde, lentamente, foram adicionados 0,60ml de etilenodiamina, e assim permaneceu durante 30 minutos;

- VI. Durante os 30 minutos de aquecimento e agitação notou-se a precipitação de um sólido de cor amarelo avermelhado;
- VII. A solução foi novamente filtrada;
- VIII. O precipitado presente no papel filtro foi lavado com éter dietílico;
- IX. Finalmente, o precipitado final foi posto em um béquer e seco a vácuo, em um dessecador;

A Figura 4 ilustra o procedimento descrito acima:

Figura 4- Esquema da síntese do complexo Pd(en)Cl_2



Fonte: Produção do próprio autor

3.1.2 Preparo das soluções de eletrodeposição de Pd, Ni e ligas de Pd-Ni

As soluções para eletrodeposição das membranas de Ni, Pd e Pd-Ni foram preparadas, respectivamente, de acordo com as relações de massa presentes na Tabela 1. Todas as soluções foram preparadas à temperatura ambiente, e seus respectivos pH ajustados para o valor de 7,7 sempre que necessário. Para tanto, foram utilizadas soluções diluídas de H_2SO_4 ou NaOH .

Tabela 1- Concentração dos reagentes empregados na preparação da solução de eletrodeposição de Pd, Ni e Pd-Ni

Reagente	Concentração (g/L)					
	Ni	Pd	Pd-10%Ni	Pd-20%Ni	Pd-30%Ni	Pd-40%Ni
Pd(en)Cl_2	-	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	33,3	-	13,6	22,1	33,3	46,3
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
NH_3	45,0 mL	45,0 mL	45,0 mL	45,0 mL	45,0 mL	45,0 mL

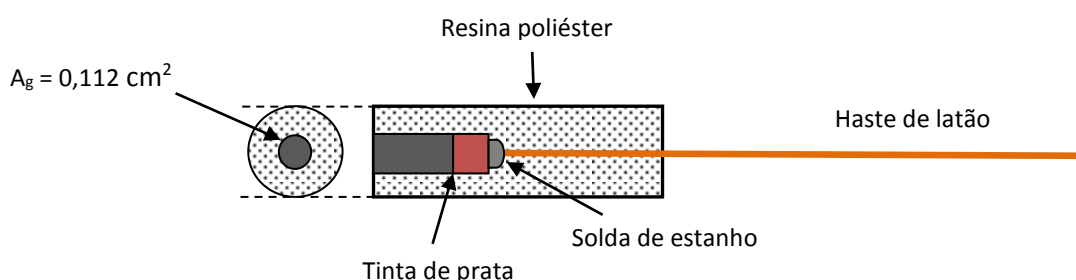
Fonte: Produção do próprio autor

3.1.3 Preparação dos eletrodos de trabalho

3.1.3.1 Eletrodo de carbono vítreo

Um pequeno tarugo cilíndrico de cobre foi soldado a uma haste de latão através de solda de estanho. Em seguida, um pequeno corpo de prova de carbono vítreo, medindo 10 mm de comprimento e 3,78 mm de diâmetro foi colado ao suporte de cobre com auxílio de cola de prata, obtendo uma área exposta de $0,112 \text{ cm}^2$, na forma de disco-plano. O esquema da montagem do eletrodo pode ser observado na Figura 5:

Figura 5– Esquema de montagem do eletrodo de carbono vítreo



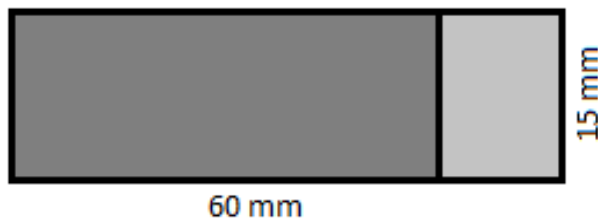
Fonte: Produção do próprio autor

3.1.3.2 Eletrodo de aço carbono

As amostras para os ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) difratometria de raios X (DRX) foram preparadas por deposição das membranas sobre chapas de aço carbono (chapa fina laminada a frio, BFE-CSN).

Chapas com espessura de 0,30 mm foram seccionadas com dimensões de (60 x 15) mm. A eletrodeposição da membrana foi feita em apenas uma das faces das chapas, recobrindo uma área de 1,5 cm² (10 mm x 15 mm), como mostra a figura 6.

Figura 6 - Representação das dimensões dos substratos utilizados nos ensaios para estudo os parâmetros de eletrodeposição



Fonte: Produção do próprio autor

3.1.4 Parâmetros de Eletrodeposição

O parâmetro de eletrodeposição que foi estudado neste trabalho foi a densidade de corrente. As densidades de corrente utilizadas foram de -5, -10, -20, -30 e -40 mA/cm².

Para garantir que todos os depósitos tivessem a mesma massa, a carga foi mantida em todos os ensaios.

Nos ensaios em que se variou a densidade de corrente, a temperatura foi mantida constante em 25°C.

3.1.4.1 Parâmetros de eletrodeposição em carbono vítreo

Para o eletrodo de carbono vítreo, com uma área (A) de 0,112cm², a densidade de corrente utilizada nos primeiros ensaios era de 5mA/cm² durante um intervalo de tempo (t) de 120s, e uma corrente (i) de -0,56 mA. Portanto, a carga (Q) utilizada era de:

$$Q = i * t = \rho * A * t$$

$$Q = \frac{-5mA}{cm^2} * 0,112cm^2 * 120s = 67,2 mC$$

Portanto, para os depósitos em carbono vítreo, a carga foi mantida em 67,2 mC. Dessa forma, a corrente utilizada e o tempo, para as outras densidades de corrente foram:

$$t = \frac{Q}{i}$$

$$i = \rho * A$$

- 10mA/cm² :

$$i = \frac{-10mA}{cm^2} * 0,112cm^2 = -1,12 mA$$

$$t = \frac{67,2 mC}{1,12mA} = 60s$$

De forma análoga, as correntes e os tempos utilizados para as demais densidades de corrente foram:

- 20mA/cm² : $i = -2,24 mA$ e $t = 30s$
- 30mA/cm² : $i = -3,36 mA$ e $t = 20s$
- 40mA/cm² : $i = -4,48 mA$ e $t = 15s$

3.1.4.2 Parâmetros de eletrodeposição em aço carbono

Para o eletrodo de aço carbono, com uma área (A) de 1,5 cm², a densidade de corrente utilizada nos primeiros ensaios era de 5mA/cm² durante um intervalo de tempo (t) de 600s, e uma corrente (i) de -7,5 mA. Portanto, a carga (Q) utilizada era de:

$$Q = i * t = \rho * A * t$$

$$Q = \frac{5mA}{cm^2} * 1,5 cm^2 * 600s = 4500 mC$$

Logo, para os depósitos em aço carbono, a carga deveria ser mantida a 4500 mC . Dessa forma, a corrente utilizada e o tempo, para as outras densidades de corrente foram:

$$t = \frac{Q}{i}$$

$$i = \rho * A$$

De forma análoga, as correntes e os tempos utilizados para a densidades de corrente foram:

- 10mA/cm² : $i = -15,00 \text{ mA}$ e $t = 300 \text{ s}$
- 20mA/cm² : $i = -30,00 \text{ mA}$ e $t = 150 \text{ s}$

3.1.5 Célula eletroquímica e eletrodos

Uma célula de vidro borosilicato, em forma de copo, com tampa em resina poliéster e capacidade para 60 mL de solução foi empregada nos ensaios eletroquímicos. A tampa possuía orifícios para adaptação dos eletrodos de referência de Ag/AgCl (KCl_{sat}), contra eletrodo de platina, eletrodo de trabalho (carbono vítreo e chapas de aço) e borbulhador de gás..

3.1.6 Equipamentos

Os ensaios eletroquímicos nas soluções de Pd, Ni e de Pd-Ni foram realizados com auxílio de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT 302N e/ou MICROQUÍMICA, MQPG02, munidos de programas de voltametria linear e cíclica, cronopotenciometria e cronoamperometria.

Os ajustes de pH das soluções foram realizados em um pHmetro HANNA, PH21.

A caracterização morfológica das membranas depositadas sobre o substrato metálico foi realizada por microscopia eletrônico de varredura (MEV) e as composições das ligas Pd-Ni foram obtidas a partir da espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS). Ambos os ensaios foram realizados em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo EVO LS15, munido com analisador de dispersão de energia de raios X-EDS, OXFORD INCAx-act (LAImat-DMT/FEG).

A presença de fases na liga foi verificada por meio da difratometria de raios X utilizando um difratômetro BRUKER, D8 Advance.

Um banho ultrassônico THORNTON foi utilizado para a limpeza dos corpos de prova em álcool isopropílico.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Estudo Eletroquímico

3.2.1.1 Voltametria cíclica

A voltametria é uma técnica de polarização cíclica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. A voltametria cíclica é a técnica mais comumente utilizada para adquirir informações qualitativas sobre processos eletroquímicos (VOLTAMETRIA, 2004).

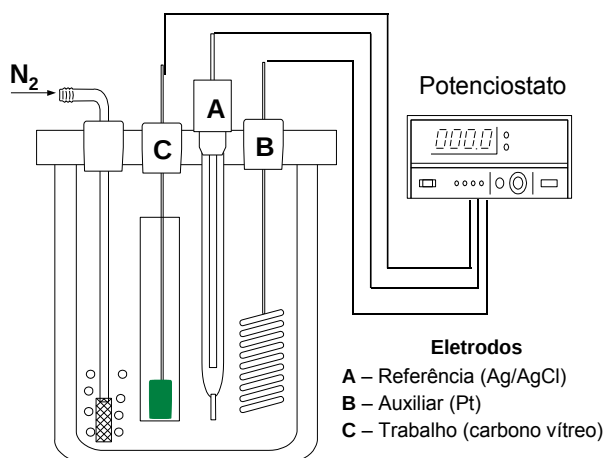
Na técnica de voltametria cíclica é feita a aplicação de um potencial de um valor no qual nenhum processo de oxidação-redução (não se observa corrente faradaica) ocorre, com o aumento desse potencial nas regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto, quando o potencial já tiver atingido um valor no qual nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso, até o valor inicial, e no caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto (e se localizam ainda próximos à superfície do eletrodo) serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico de redução (VOLTAMETRIA, 2004).

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados a uma velocidade de 5mV/s, em um intervalo de -1,3V a +1,4V para a membrana Ni e de -1,1V a +1,6V para a membrana de Pd. Já para as membranas de Pd-Ni, o intervalo utilizado foi de -1,3V até +1,6V.

3.2.1.2 Eletrodeposição sobre carbono vítreo e voltametria de dissolução anódica

Antes de cada ensaio, o eletrodo de carbono vítreo era polido mecanicamente com lixas até grana 1500, a fim de se obter sempre as mesmas condições de superfície. Os ensaios de eletrodeposição em carbono vítreo foram realizados em meio desaerado, com borbulhamento de N₂ analítico. Os eletrodepósitos de liga de Pd-Ni sobre carbono vítreo foram preparados em modo galvanostático, com as correntes de -0,56, -1,12, -2,24, -3,36 e -4,48 mA durante 120, 60, 30, 20 e 15 segundos, respectivamente, como mostra o esquema da figura 7

Figura 7- Esquema de montagem da célula empregada nos ensaios eletroquímicos com eletrodo de carbono vítreo



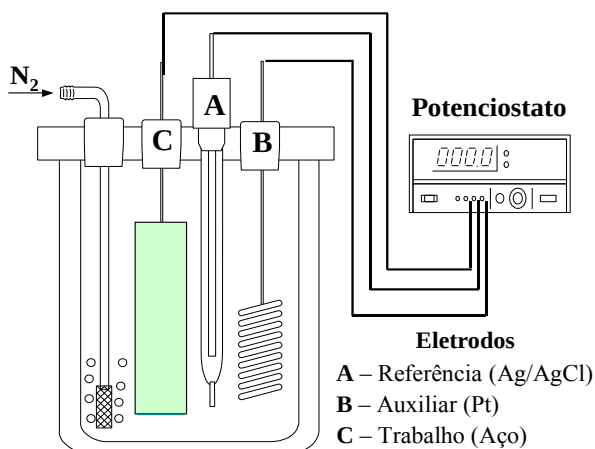
Fonte: Produção do próprio autor

Após a eletrodeposição da membrana, o eletrodo era lavado em água deionizada e colocado em uma célula com as mesmas características daquela usada na eletrodeposição, porém com uma solução de HCl 2,0 mol/L, desaerada por borbulhamento de N_2 . Os ensaios de dissolução anódica foram realizados através de varredura linear a uma velocidade de 5 mV/s, com a varredura iniciando-se na região de potenciais próximo ao de desprendimento de hidrogênio até um valor de potencial em que o filme depositado sobre o eletrodo de carbono vítreo era totalmente removido por dissolução.

3.2.1.3 Eletrodeposição sobre aço carbono

Antes de cada ensaio de eletrodeposição das membranas de Pd-Ni sobre o substrato de aço, estas passavam por lixas de grana 320, 600, 1200 e 1500. Posteriormente as chapas de aço eram polidas com alumina 1 μ m e limpas em acetona em banho de ultra-som. Antes de iniciar a eletrodeposição sobre o aço, a célula de eletrodeposição permanecia por 10 minutos sob borbulhamento de N_2 para o desareamento da solução. Os ensaios foram realizados no modo galvanostático aplicando-se as diferentes densidades de corrente com o respectivo intervalo de tempo de eletrodeposição. A Figura 8 ilustra a montagem empregada nos ensaios supracitados.

das ligas de Pd-Ni sobre

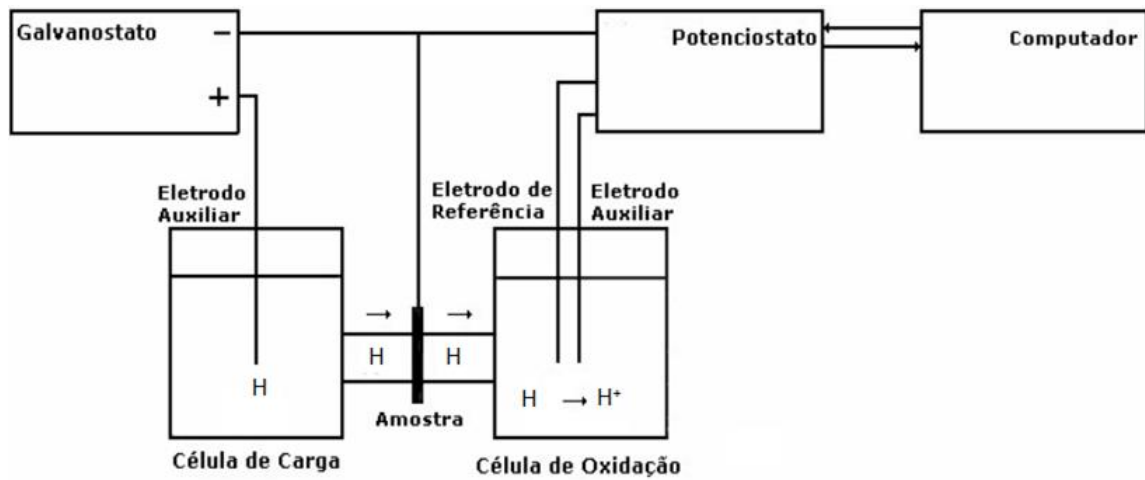


Fonte: Produção do próprio autor

3.2.1.4 Ensaio de Permeação de hidrogênio

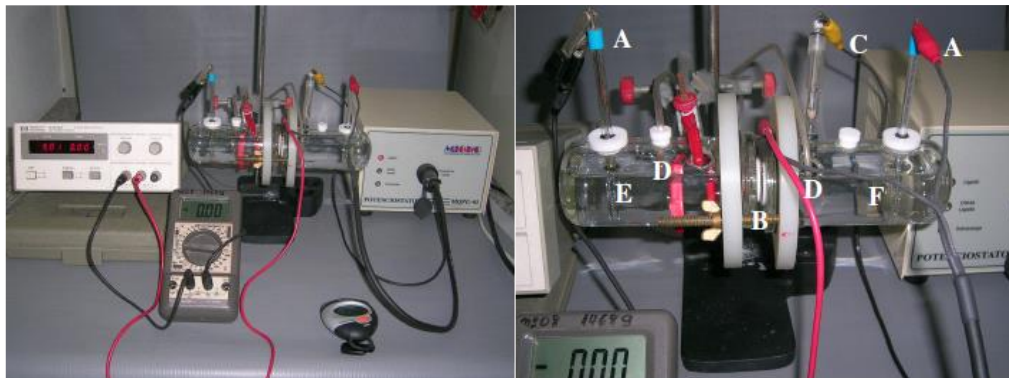
Os ensaios de permeação de hidrogênio foram realizados em uma célula eletroquímica de vidro do tipo proposto por Devanathan e Stachurski (1963) composta por dois compartimentos de vidro, um denominado de célula de carga - lado catódico - onde há geração de hidrogênio atômico a partir de soluções hydrogenantes, e outro compartimento denominado célula de oxidação - lado anódico - onde há extração do hidrogênio. O corpo de prova (eletrodo de trabalho) separa os dois lados da célula. A área exposta à solução é de $1,0 \text{ cm}^2$. O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl. Na geração de hidrogênio foi utilizada uma fonte de tensão e corrente controlada HP, modelo E3610A e no lado da detecção um potenciostato/galvanostato Microquímica MQPG02 controlado por meio de um programa de salto de potencial a corrente controlada (cronopotenciometria). A solução utilizada no lado da detecção (tampão borato - H_3BO_3 0,3 mol/L + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,075 mol/L - pH 8,4) foi desaerada através de borbulhamento de nitrogênio durante todo o período de ensaio. No lado da geração de hidrogênio, foi empregada uma solução tampão borato (TB) + ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) 0,01 mol/L, também desaerada com N_2 . A Figura 9 mostra um desenho esquemático de montagem e medição empregado nas medidas de permeação de hidrogênio e a Figura 10 mostra uma imagem da célula empregada e montagem empregada.

Figura 9-Desenho esquemático do sistema de medição e montagem da célula de permeação de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de. ASTM G-148 (2003)

Figura 10– Montagem empregada nos ensaios de permeação de hidrogênio: a) conjunto; b) detalhe da célula de permeação (A-contrá-eletródo Pt; B-eletródo trabalho; C- eletródo de referência (Ag/AgCl, KCl sat); D-borbulhador de gás; E-compartimento de geração (carga)



Fonte: Produção do próprio autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESTUDOS INICIAIS

4.1.1 Estudos eletroquímicos

4.1.1.1 Estudo eletroquímico das membranas de Pd, Ni e ligas de Pd-Ni

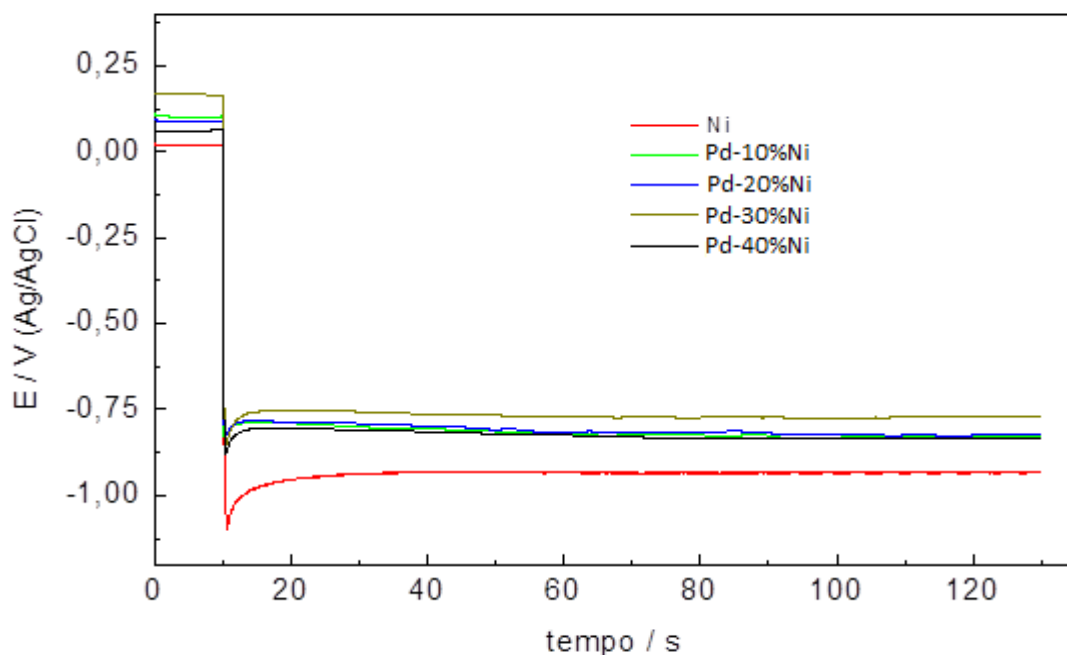
Os ensaios eletroquímicos de dissolução anódica e de voltametria cíclica foram realizados nas próprias soluções de eletrodeposição. Tais ensaios foram realizados a fim de se verificar a presença dos respectivos metais nas soluções de Pd e Ni e a presença de liga nas demais soluções de Pd-Ni nas soluções de eletrodeposição.

O estudo da influência da densidade de corrente foi realizado em duas etapas: (a) obtenção das membranas Pd-Ni por eletrodeposição para diferentes valores de densidade de corrente; (b) dissolução anódica das membranas depositadas em solução de HCl 2,0 mol/L. Tais ensaios foram realizados a fim de se verificar a influência da densidade de corrente no processo de oxidação das ligas Pd-Ni

4.1.1.2 Ensaios de dissolução anódica

A figura 11 apresenta as curvas obtidas nos ensaios galvanostáticos em carbono vítreo. O potencial registrado durante a eletrodeposição de Ni é de cerca de -0,93V, enquanto que para as demais ligas, os potenciais são bem próximos, variando de aproximadamente -0,77V a -0,83V para as quatro ligas. Este comportamento sugere que as membranas de Pd-Ni se aproximam mais do comportamento do paládio que do próprio níquel. Com isso pode-se inferir que as ligas são ricas em paládio.

Figura 11- Curvas galvanostáticas de eletrodeposição das membranas de Ni e ligas de Pd-Ni sobre carbono vítreo à 5mA/cm² por 120 segundos, nas respectivas soluções de eletrodeposição

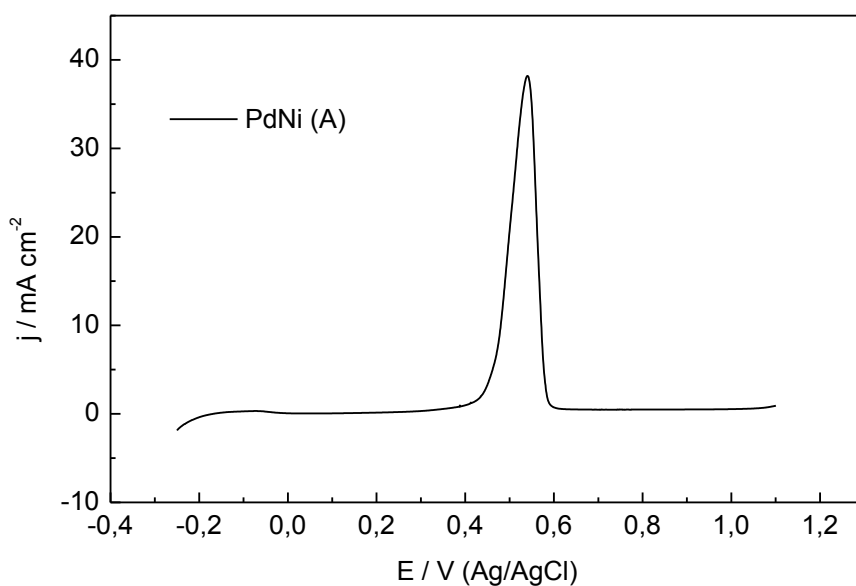


Fonte: Produção do próprio autor

As figuras 12 e 13 representam, respectivamente, os voltamogramas de dissolução anódica das membranas de Ni e Pd puros em HCl 2,0 mol/L. Já as figuras 14,15,16 e 17 representam as mesmas curvas para as dissoluções das quatro ligas de Pd-Ni. Na figura 10 pode-se observar um pico de corrente, devido à oxidação do Ni, em aproximadamente +0,063V. A dissolução da membrana de paládio revelou a presença de 2 picos de corrente. O primeiro, em +0,02V ocorre devido à oxidação de hidrogênio absorvido pela membrana, enquanto que o segundo pico ocorre em +0,61 V, este devido à oxidação do paládio. Esta característica de apresentar 2 picos, sendo o primeiro devido à oxidação de hidrogênio é própria do paládio. As ligas Pd-Ni apresentaram apenas um pico de corrente bem intenso, com valores de potencial intermediários aos das membranas de Pd e Ni puros. Os valores foram: +0,54V, para a liga Pd-10%Ni, +0,52V para a liga Pd-20%Ni, +0,51V para a liga Pd-30%Ni e +0,48V para a liga Pd-40%Ni. Estes valores de potenciais de oxidação/dissolução confirmam a formação de ligas de Pd-Ni, com altos teores de Pd, visto que os picos estão deslocados para valores bem próximos ao do Pd. Estes valores decrescentes de potencial indicam a formação de ligas com maiores teores de Ni, da liga Pd-10%Ni com menor teor de Ni e potencial mais elevado, à liga Pd-40%Ni, com o menor valor de potencial dentre as quatro ligas, e maior teor de Ni.

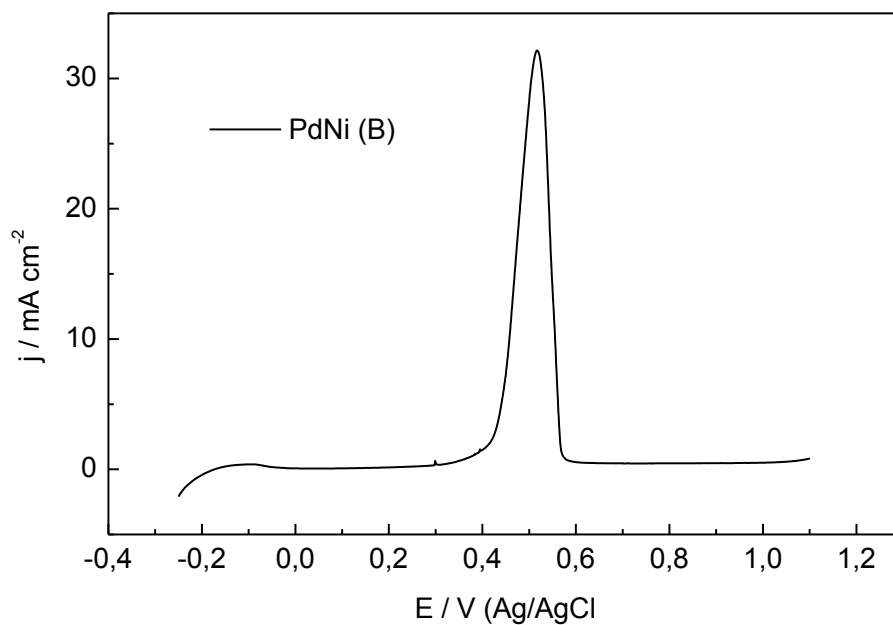
A figura 18 mostra comparativamente os valores dos potenciais dos voltamogramas de dissolução anódica das membranas de Pd, Ni e ligas de PdNi. Estes ensaios de dissolução anódica revelaram que as Ligas de PdNi não apresentam um pico de corrente de oxidação de hidrogênio,

Figura 14 - Voltamograma de dissolução anódica da membrana de liga de Pd-10%Ni sobre Carbono vítreo, em solução de HCl 2,0 mol/L, com uma velocidade de varredura de 5mV/s



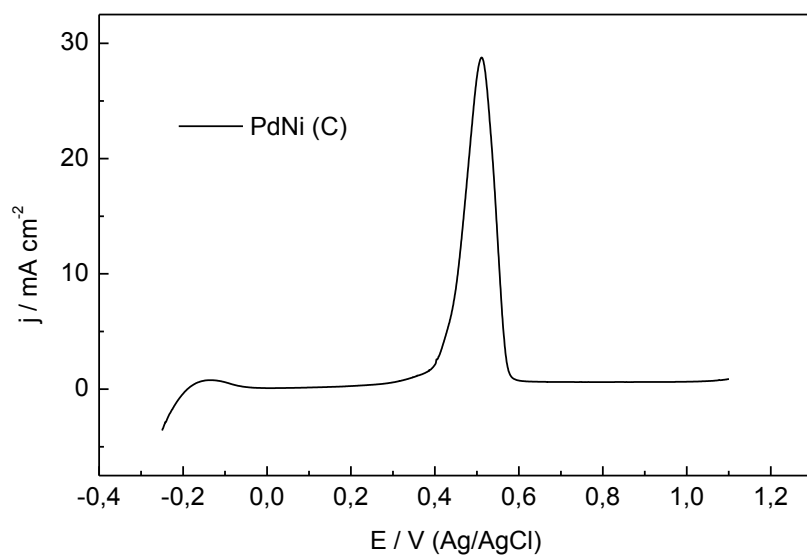
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 15-Voltamograma de dissolução anódica da membrana de liga de Pd-20%Ni sobre Carbono vítreo, em solução de HCl 2,0 mol/L, com uma velocidade de varredura de 5mV/s



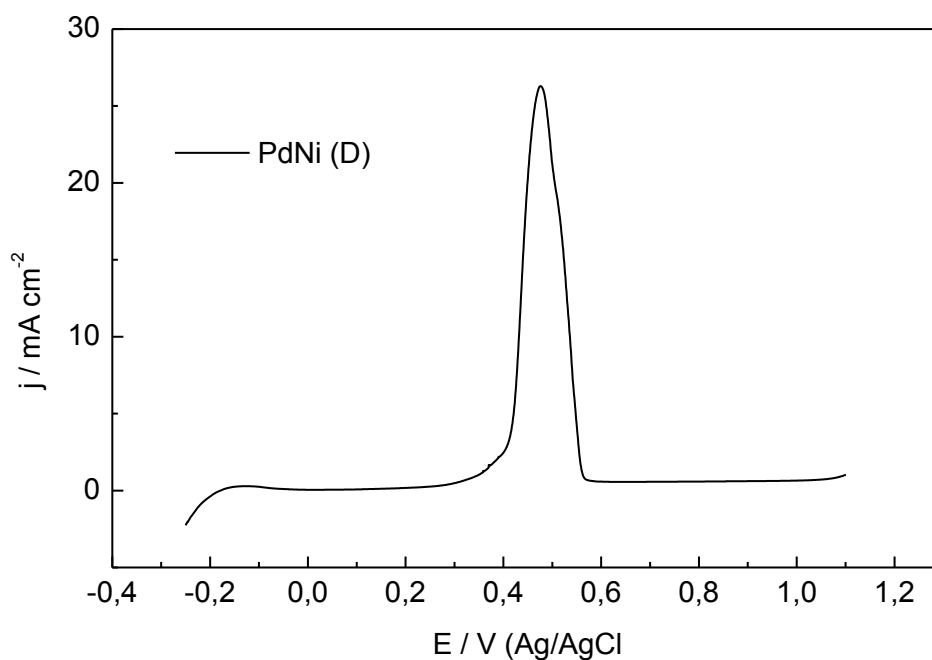
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 16- Voltamograma de dissolução anódica da membrana de liga de Pd-30%Ni sobre Carbono vítreo, em solução de HCl 2,0 mol/L, com uma velocidade de varredura de 5mV/s



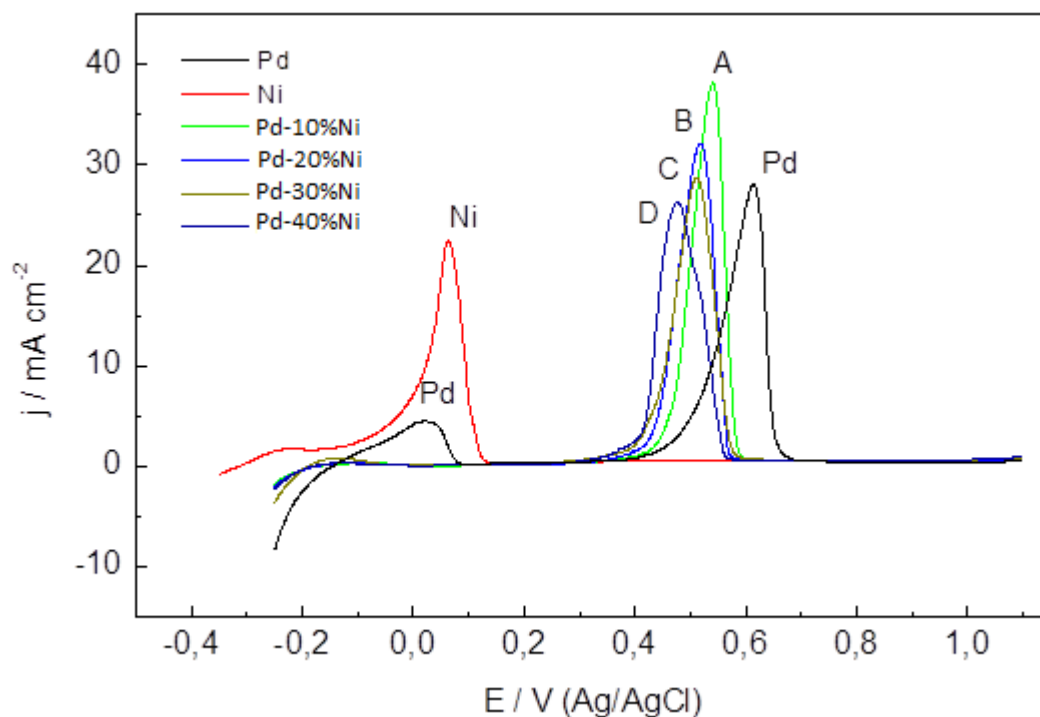
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 17-Voltamograma de dissolução anódica da membrana de liga de Pd-40%Ni sobre Carbono vítreo, em solução de HCl 2,0 mol/L, com uma velocidade de varredura de 5mV/s



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 18- Voltamograma de dissolução anódica das membranas de Pd, Ni e Pd-Ni sobre carbono vítreo, em solução de HCl 2,0 mol/L, com uma velocidade de varredura de 5mV/s

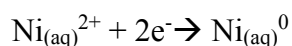


Fonte: Produção do próprio autor

4.1.1.3 Ensaios de Voltametria cíclica

A voltametria cíclica nas soluções de eletrodeposição foi realizada a 5mV/s. A varredura de potenciais iniciou-se no potencial de circuito aberto da solução, ou seja, um potencial cujo valor de corrente era praticamente zero.

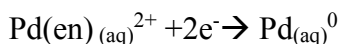
A figura 19 representa o voltamograma cíclico realizado na solução de eletrodeposição de Ni sobre carbono vítreo, no intervalo de potenciais de -1,3V a +1,4V. A eletrodeposição de Ni, ou seja, a redução de Ni^{2+} na solução a Ni^0 inicia-se em um potencial de -0,93V e termina em um potencial de aproximadamente -1,1V, de acordo com a seguinte reação:



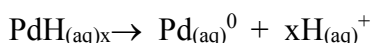
Com relação à reação de desprendimento de hidrogênio sobre o níquel, esta ocorre em potenciais inferiores a -1,1V. Na varredura em potenciais positivos, observam-se dois picos de corrente. O primeiro, em -0,36V, provavelmente está associado ao início do processo de oxidação do Ni^0 , que para alguns metais consiste na adsorção de OH^- sobre a superfície do metal. O segundo pico, maior que o primeiro, está associado à oxidação do Ni metálico a íons Ni^{2+} pela reação:



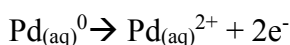
A figura 20 representa o voltamograma cíclico obtido no ensaio na solução de eletrodeposição paládio sobre carbono vítreo, no intervalo de potenciais -1,1V ate +1,6V. Na varredura no sentido de potenciais negativos observa-se um pico de corrente em -0,82V, devido à eletrodeposição de paládio sobre o eletrodo de carbono vítreo, de acordo com a seguinte reação:



Em potenciais ainda mais negativos nota-se um aumento significativo da corrente, devido à reação de desprendimento de hidrogênio. No sentido inverso da varredura, em potenciais mais positivos nota-se um primeiro pico em -0,22V e um segundo pico em +0,58V. Segundo Abhys e Dullaghan (2000), o primeiro pico de corrente anódica, localizado em -0,22V, está associado à oxidação do hidrogênio, absorvido pela estrutura do paládio, de acordo com a seguinte reação:



O segundo pico de corrente anódica esta associado à oxidação do paládio metálico a íons Pd^{2+} pela reação:

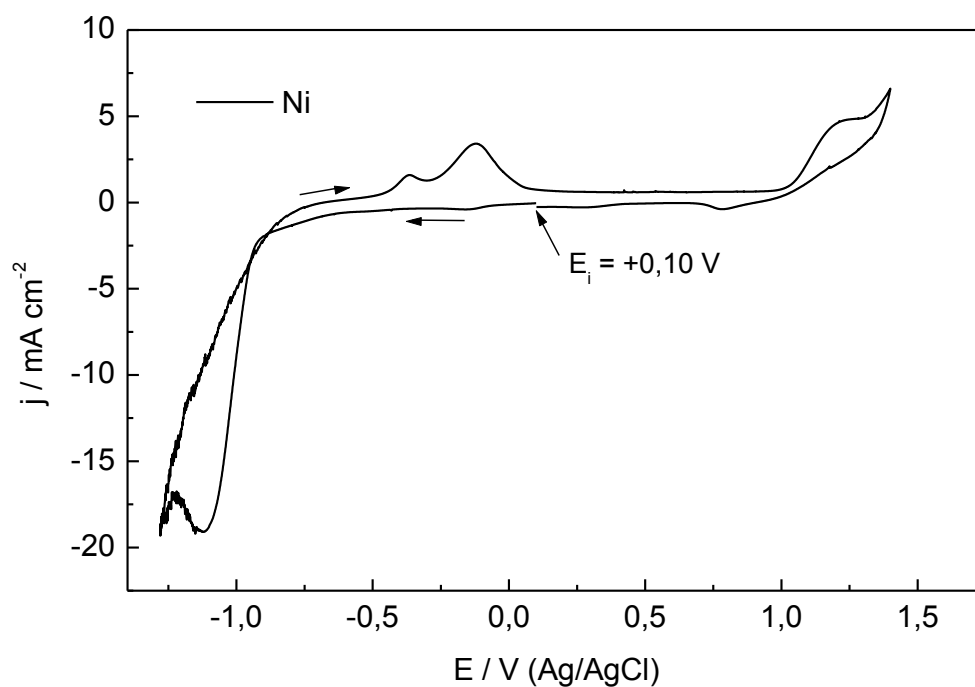


A figura 21 representa uma comparação entre as regiões de oxidação dos voltamogramas cíclicos das soluções de níquel paládio e das quatro ligas de Pd-Ni. Pelo gráfico nota-se que as regiões de oxidação das ligas encontram-se entre as regiões de oxidação do níquel e paládio puros, sendo possível, assim, perceber com maior nitidez o comportamento intermediário das ligas. Ou seja, os processos de oxidação observados apresentam valores de potencial intermediários entre os metais puros, indicando formação de fase.

Como as curvas estão em cada vez mais se aproximando da curva de oxidação de níquel, pode-se inferir que as ligas apresentam composições diferentes e crescentes de níquel. Nota-se que a Curva de oxidação da liga Pd-20%Ni encontra-se ligeiramente deslocada para o sentido da curva de níquel em relação à curvada ligaPd-10%Ni, o que provavelmente significa uma maior concentração de níquel na liga e na solução.

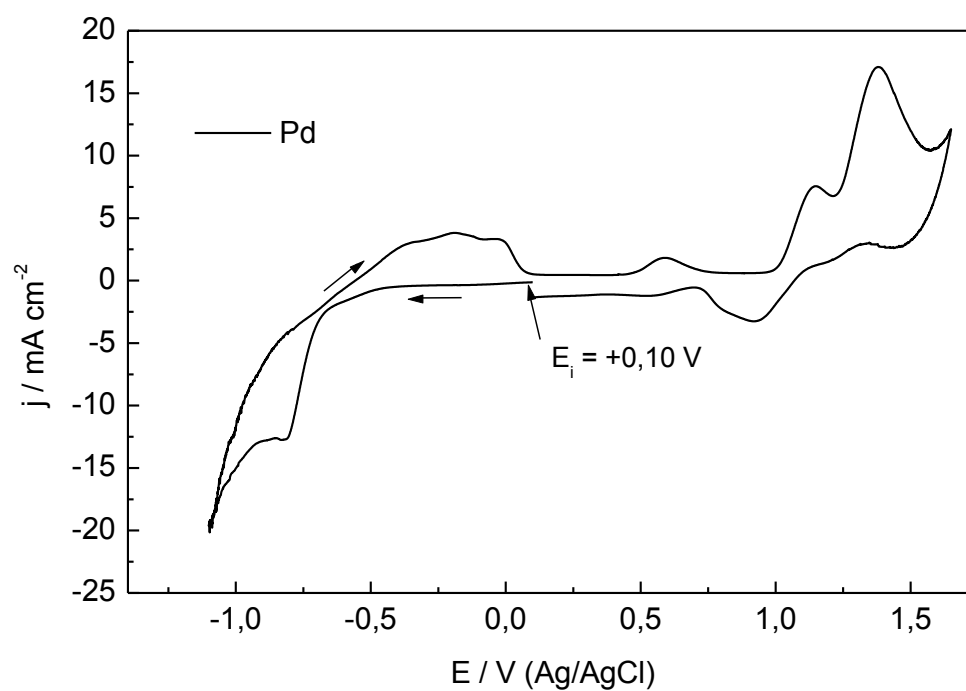
A figura 22 mostra o comportamento das quatro soluções de Pd-Ni nos ensaios de voltametria cíclica. Neste, nota-se que as ligas apresentam dois pequenos picos, um em -0,20V e outro em +0,57V. Comparando-se estes picos de corrente com os das soluções de Pd e Ni puros, percebe-se que estes apresentam valores de potencial intermediários e muito próximos dos metais puros, o que indica a formação de uma liga.

Figura 19- Voltamograma cíclico sobre carbono vítreo na solução de Ni (Ni^{2+} como espécie eletroativa), pH 7,7, a uma velocidade de 5mV/s



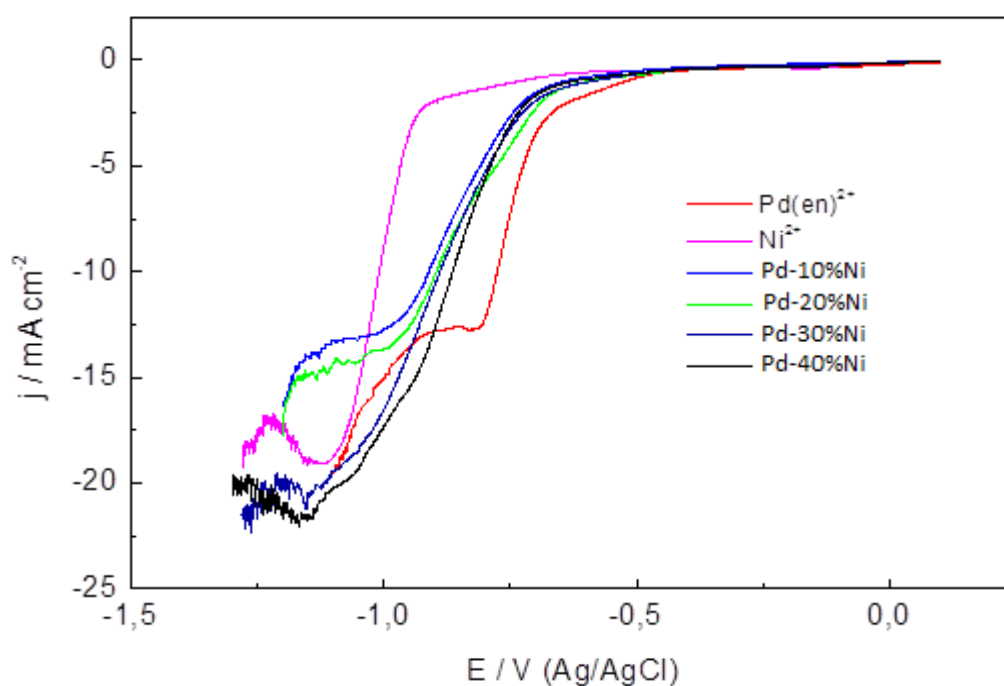
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 20- Voltamograma cíclico sobre carbono vítreo na solução de Pd (Pd(en)^{2+} como espécie eletroativa), pH 7,7, a uma velocidade de 5mV/s



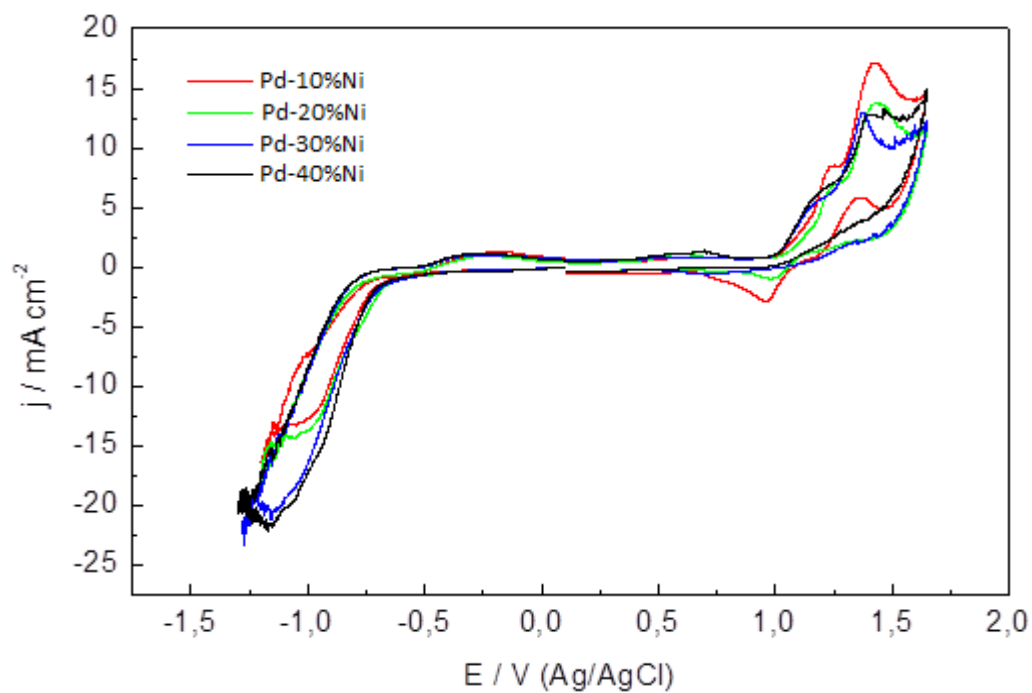
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 21- Voltamograma comparativo das regiões de oxidação dos voltamogramas cíclicos das soluções de Ni e Pd e das ligas Pd-Ni. pH7,7 a uma velocidade de 5mV/s



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 22- Voltamograma cíclico das quatro soluções de Pd-Ni. pH7,7 a uma velocidade de 5mV/s

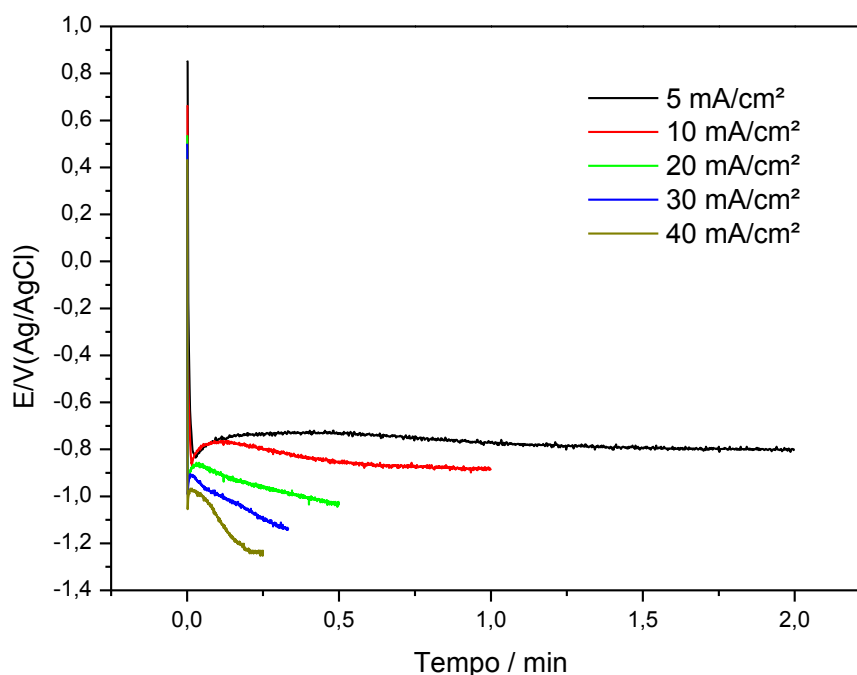


Fonte: Produção do próprio autor

4.1.1.4 Ensaios de dissolução anódica para diferentes densidades de corrente

A Figura 23 apresenta as curvas obtidas nos ensaios galvanostáticos, com diferentes densidades de corrente, sobre carbono vítreo. As curvas galvanostáticas revelam uma diminuição do potencial durante a eletrodeposição, quando são aplicadas densidades de corrente mais elevadas. O potencial registrado, durante a eletrodeposição da liga de Pd-Ni, utilizando uma densidade de corrente de -5 mA/cm^2 é de cerca de $-0,80 \text{ V}$, enquanto que para as demais ligas os potenciais de eletrodeposição foram de $-0,88 \text{ V}$, $-1,03 \text{ V}$, $-1,14 \text{ V}$ e $-1,24 \text{ V}$, para densidades de corrente de -10 mA , -20 mA , -30 mA e -40 mA/cm^2 , respectivamente. Com isso, pode-se notar que o potencial das membranas se aproxima cada vez mais do potencial do Ni. Este comportamento sugere que o aumento da densidade de corrente na deposição das membranas de Pd-Ni favorece a formação de ligas com maior teor de Ni, por sua vez catalisa a reação a reação de formação de hidrogênio.

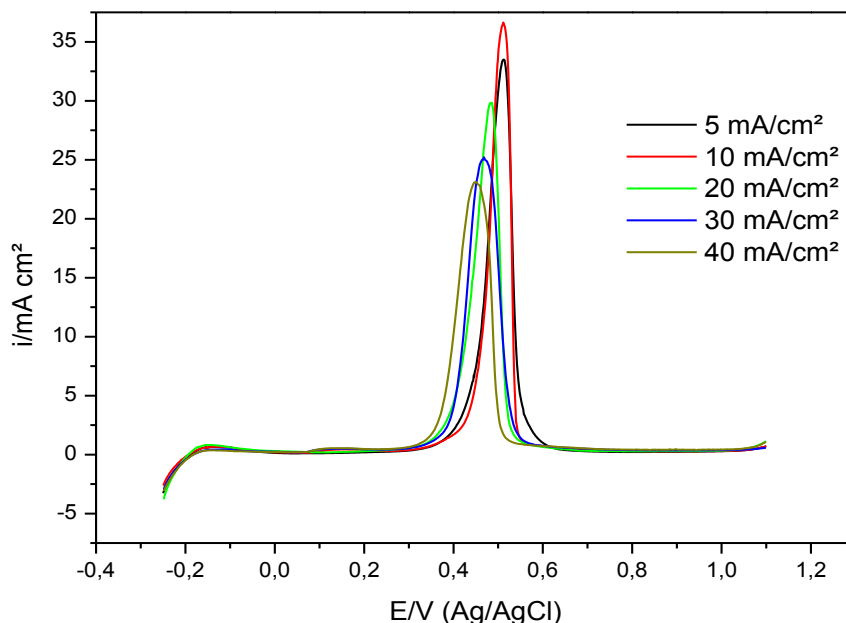
Figura 23- Curvas galvanostáticas de eletrodeposição das membranas de ligas de Pd-Ni sobre carbono vítreo para diferentes densidades de corrente (-5 a -40 mA/cm^2) na solução de eletrodeposição.



Fonte: Produção do próprio autor

A Figura 24 mostra comparativamente os voltamogramas de dissolução anódica das membranas de ligas de Pd-Ni. Estes ensaios de dissolução anódica revelaram que as ligas de Pd-Ni apresentam apenas pequeno pico de corrente de oxidação de hidrogênio, localizado em $-0,15 \text{ V}$, como ocorre com o paládio puro. Este comportamento indica que a liga possui uma baixa absorção de hidrogênio, comprando-as ao paládio puro.

Figura 24 - Voltamograma de dissolução anódica das membranas de Pd-Ni depositadas em diferentes densidades de corrente, sobre carbono vítreo, em solução de HCl 2,0 mol/L. $v = 5 \text{ mV/s}$.



Fonte: Produção do próprio autor

4.2 ESTUDOS FINAIS

4.2.1 Obtenção das membranas de Pd-Ni sobre aço carbono

A preparação das membranas de Pd e Ni e das ligas de Pd-Ni sobre substrato de aço carbono foi realizada através de eletrolise em corrente controlada para as membranas com diferentes teores de Ni. O eletrodo de trabalho foi limitado à uma área de $4,5 \text{ cm}^2$ em apenas uma das faces. A densidade de corrente utilizada durante a eletrodeposição das membranas com diferentes teores de Ni foi de -5 mA/cm^2 durante 600 segundos. Já para os depósitos com diferentes densidades de corrente (composição fixa da liga), foram utilizadas densidades de corrente de -5, -10 e -20 mA/cm^2 durante 600, 300, 150 segundos, respectivamente. Durante toda a eletrolise houve um borbulhamento intenso de N_2 para desarear o meio e evitar formação de óxidos e homogeneizar o banho eletroquímico.

Durante os ensaios de eletrodeposição notou-se que as membranas de Ni e Pd-Ni apresentam uma maior aderência ao substrato de aço carbono do que as membranas de Pd.

Durante os ensaios de eletrodeposição notou-se que as membranas de liga Pd-Ni não depositavam sobre o substrato de aço carbono em temperaturas acima dos 30°C , formando um depósito escuro e não aderente.

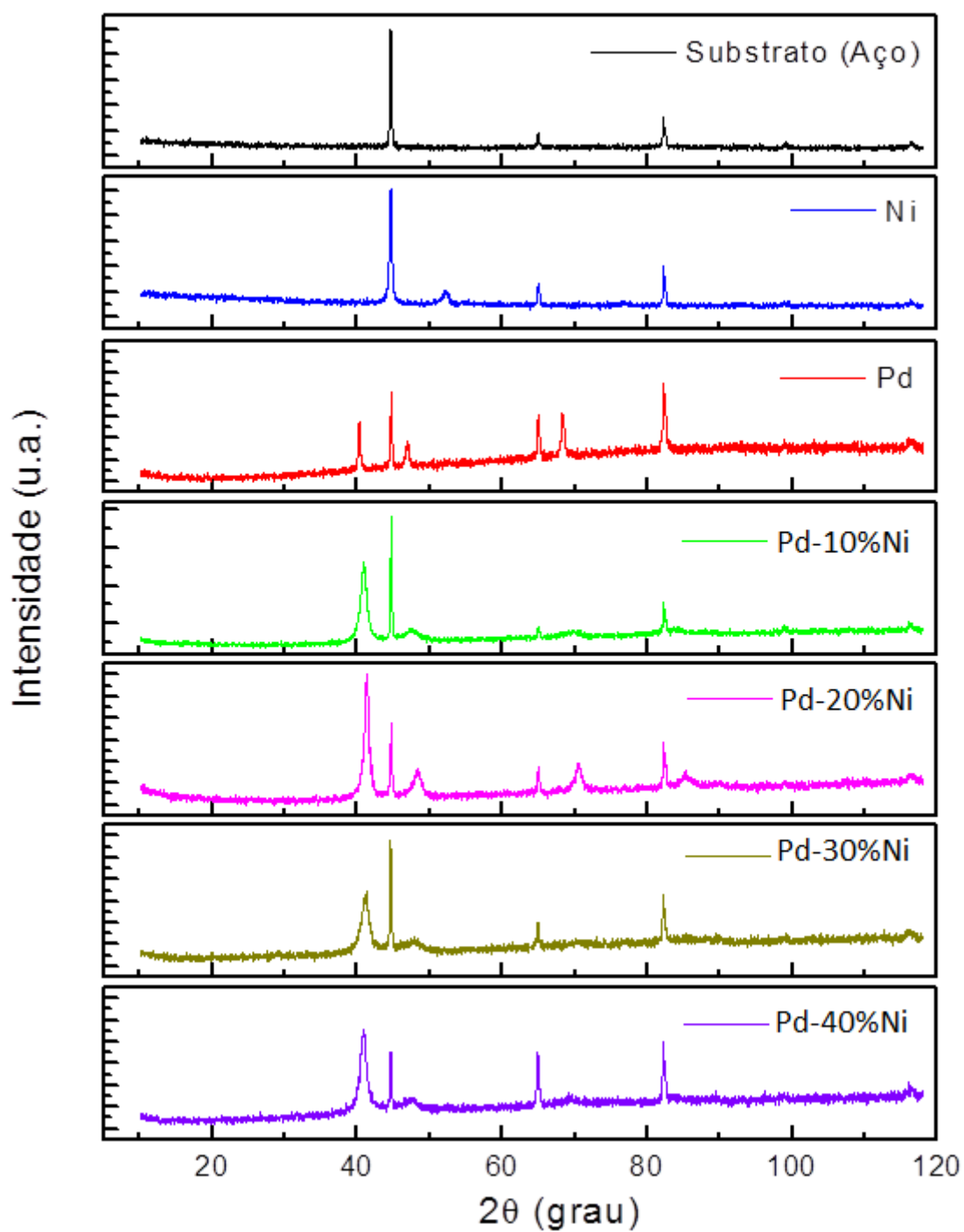
4.2.2 Análise das membranas de ligas de Pd-Ni através da difração de raios X

4.2.2.1 Membranas com diferentes composições de liga

A figura 25 mostra a difratometria de raios X das membranas de Pd, Ni e das ligas de Pd-Ni sobre substrato de aço carbono foram realizadas no intervalo de 10 a 120°. Tais análises da superfície das membranas mostram que tanto as membranas de Pd e Ni, assim como as ligas de Pd-Ni apresentam boa cristalinidade, visto que os difratogramas apresentaram picos bem definidos.

Os difratogramas das ligas de Pd-Ni apresentaram um leve deslocamento nos valores de 2θ , principalmente quando em relação aos picos do paládio puro. Este deslocamento nos valores de 2θ permitem inferir que a presença de uma nova fase, o que caracteriza a formação de uma liga.

Figura 25- Difratoograma de raios X das membranas de Pd e Ni e das ligas de Pd-Ni sobre substrato de aço carbono , assim como o difratograma do próprio substrato de aço.



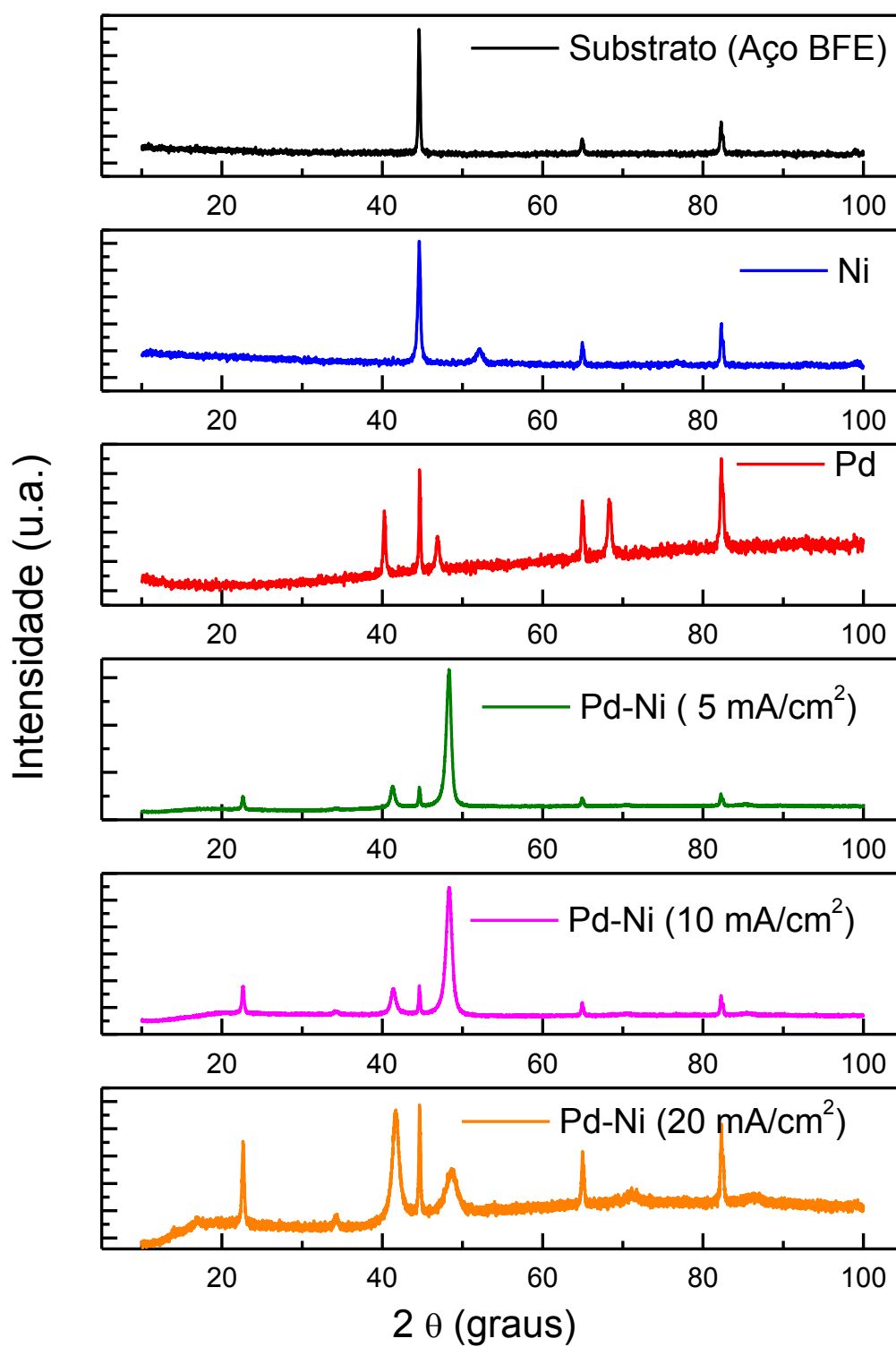
Fonte: Produção do próprio autor

4.2.2.2 Membranas com diferentes densidades de corrente

A análise de difração de raios X das membranas de ligas de Pd-Ni sobre substrato de aço foram realizadas empregando-se radiação $\text{Cu(K}\alpha\text{)}$, no intervalo 2θ de 10 a 100° . Na Figura 35 são apresentados os difratogramas do substrato de aço, membranas de Ni e de Pd puros e de ligas de Pd-Ni obtidas em diferentes densidades de corrente de deposição. Tais análises mostram que tanto as membranas de Pd e Ni, assim como as ligas de Pd-Ni apresentam boa cristalinidade, visto que os difratogramas apresentaram picos bem definidos, como pode ser observado na Figura 26.

Os difratogramas das ligas de Pd-Ni apresentaram um leve deslocamento nos valores de 2θ , principalmente, em relação aos picos do paládio puro. Este deslocamento nos valores de 2θ permitem inferir que a presença de uma fase Pd-Ni, o que caracteriza a formação de uma liga.

Figura 26- Difratomogramas de raios X das membranas de Pd e Ni e das ligas de Pd-Ni obtidas em diferentes densidades de corrente sobre substrato de aço.



Fonte: Produção do próprio autor

Na Tabela 2 são apresentados os valores de 2θ obtidos dos difratogramas de raios X para o substrato de aço, membranas de Ni e Pd puros e de ligas de Pd-Ni obtidas em densidades de corrente de -5, -10 e -20 mA/cm².

Tabela 2– Valores de 2θ correspondentes aos picos nos difratogramas do substrato de aço, membrana de Pd e Ni puros e de ligas Pd-Ni para densidades de corrente de -5, -10 e -20 mA/cm².

Material		2 θ (graus)						
Aço		44,63 64,92 82,31						
Ni/Aço		44,63 52,14 64,92 82,31						
Pd/Aço		40,25	44,63	46,86	64,92 68,31 82,31			
Pd-Ni(-5 mA/cm ²)	22,56 34,21	41,27	44,63	48,30	64,92 70,56 82,31			
Pd-Ni (-10 mA/cm ²)	22,68 34,21	41,41	44,63	48,35	64,92 70,56 82,31			
Pd-Ni (-20 mA/cm ²)	22,64 34,27	41,66	44,63	48,66	64,92 71,06 82,31			

Fonte: Produção do próprio autor

A partir da Tabela pode-se verificar que os picos correspondentes ao substrato de aço estão presentes em todos os difratogramas. No caso do níquel observa-se um pico em 2θ 52,14°, sendo que os demais coincidem com os picos do ferro no aço. O paládio puro apresenta três picos localizados em 2θ igual a 40,25°, 46,86° e 68,31°, respectivamente. Já as ligas de Pd-Ni apresentam dois picos localizados em 2θ igual a 22,6 e 34,21, os quais não foram observados em estudos anteriores e ainda não foram indexados. Já, os picos correspondentes liga Pd-Ni, obtida em 5 mA/am², foram observados em 2θ igual a 41,27o, 48,30o e 70,56o, ou seja, todos deslocados para valores maiores de 2θ , indicando que houve a incorporação do Ni na estrutura do Pd. Para as demais membranas de liga Pd-Ni os picos correspondentes à fase Pd-Ni estão ainda deslocados em relação aos da membrana de Pd puro. Observa-se também um alargamento desses picos, quando a densidade de corrente na deposição aumenta. Este comportamento pode estar relacionado ao aumento de teor de Ni na Liga e à diminuição do tamanho de grão.

4.2.3 Caracterização das membranas de Pd, Ni e ligas de Pd-Ni através de MEV/EDS

4.2.3.1 Membranas com diferentes composições de liga

Os ensaios de MEV/EDS revelaram que as membranas das ligas Pd-10%Ni e Pd-20%Ni apresentaram composição de 11 e 21% de Ni, que representa os dados, em porcentagens atômicas e mássicas, obtidos nos espectros de EDS das respectivas ligas (Figuras 27 e 28.). Por outro lado, as

membranas das ligas Pd-30%Ni e Pd-40%Ni apresentaram composições de 14 e 11%, respectivamente, quando o esperado para tais membranas eram valores próximos de 30%, para a membrana Pd-30%Ni e de 40%, para a membrana Pd-40%Ni, que representam os resultados obtidos, em porcentagens atômicas e mássicas, nos espectros de EDS das respectivas ligas (Figuras 29 e 30). Todos estes valores são mostrados na tabela 3.

AS figuras 31, 32, 33 e 34 mostram a morfologia da superfície das membranas de ligas de Pd-Ni. Nota-se que as membranas com menos teores de níquel apresentam grãos mais finos e poucos defeitos, comportamento este, similar ao do paládio puro.

As figuras 31 e 32, quando comparadas, que representam os MEV das ligas Pd-10%Ni e Pd-20%Ni, mostram que a segunda apresenta uma rugosidade muito maior que a primeira. Este fato esta associado com a composição de níquel nas amostras. Ou seja, comparativamente, quanto mais teor de níquel tiver a liga, mais rugosa será sua superfície.

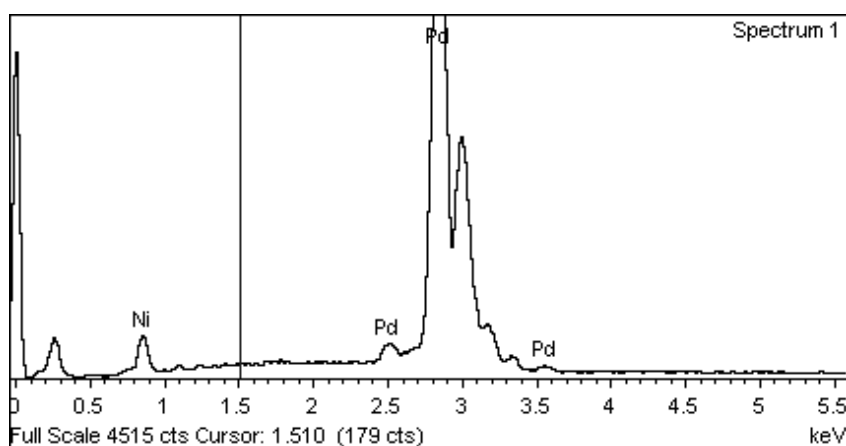
Já as imagens 33 e 34 não apresentam boa nitidez. Este fato pode ocorrer devido a formação de oxido na membrana, o que pode ter interferido com as análises de microscopia.

Tabela 3- Composição em porcentagens atômica e mássica das ligasPd-Ni

Elemento	Composição							
	Pd-10%Ni		Pd-20%Ni		Pd-30%Ni		Pd-40%Ni	
	% massa	% atômica	% massa	% atômica	% massa	% atômica	% massa	% atômica
Ni	11,2	18,6	21,0	32,5	14,7	23,8	10,9	18,1
Pd	88,8	81,5	79,0	67,5	85,3	76,2	89,1	81,9

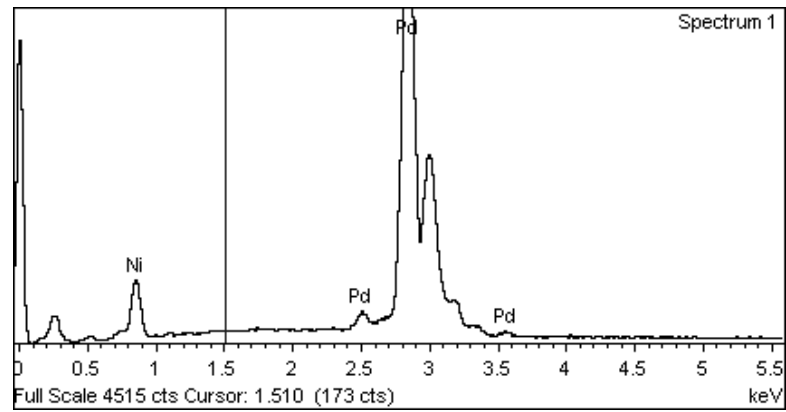
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 27– Espectro de EDS da membrana de liga Pd-10%Ni



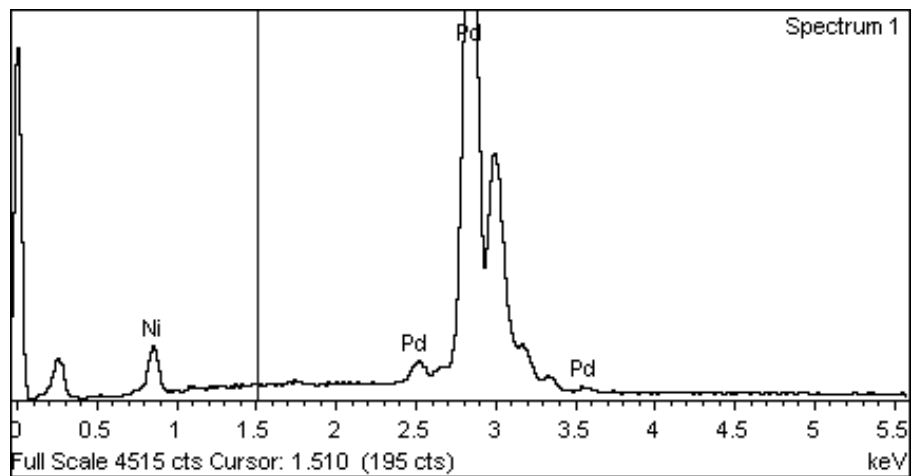
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 28– Espectro de EDS da membrana de liga Pd-20%Ni



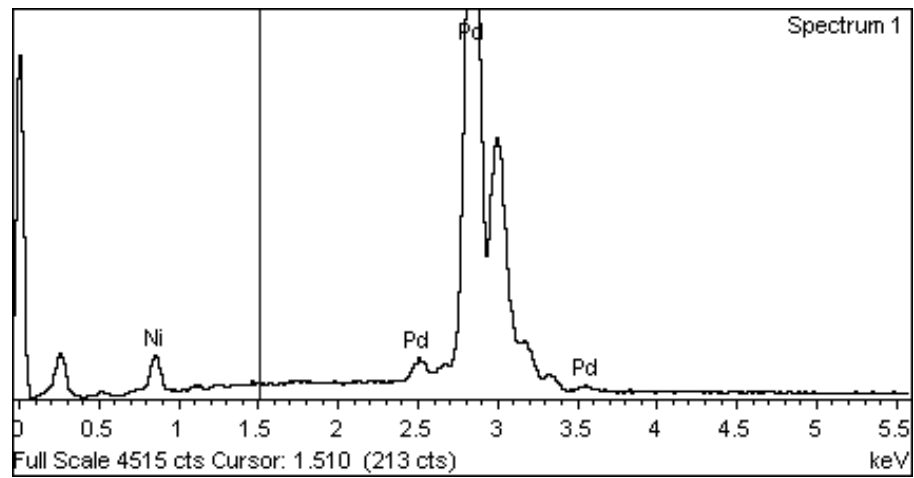
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 29– Espectro de EDS da membrana de liga Pd-30%Ni



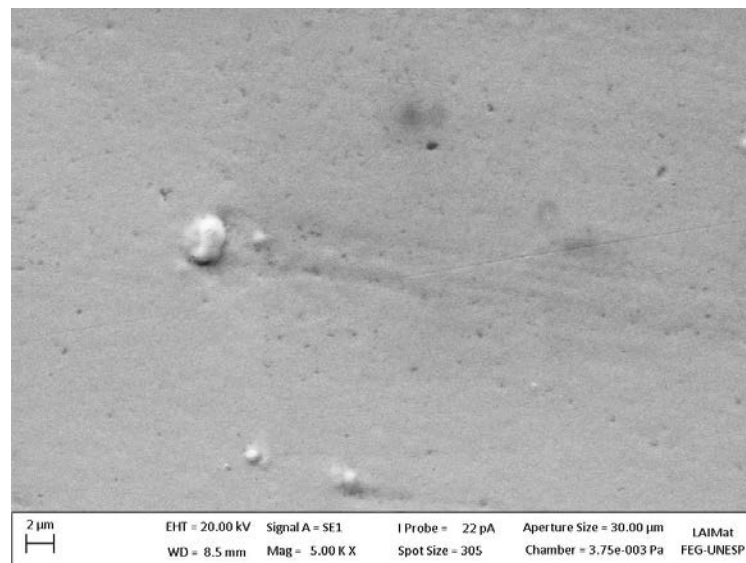
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 30– Espectro de EDS da membrana de liga Pd-40%Ni



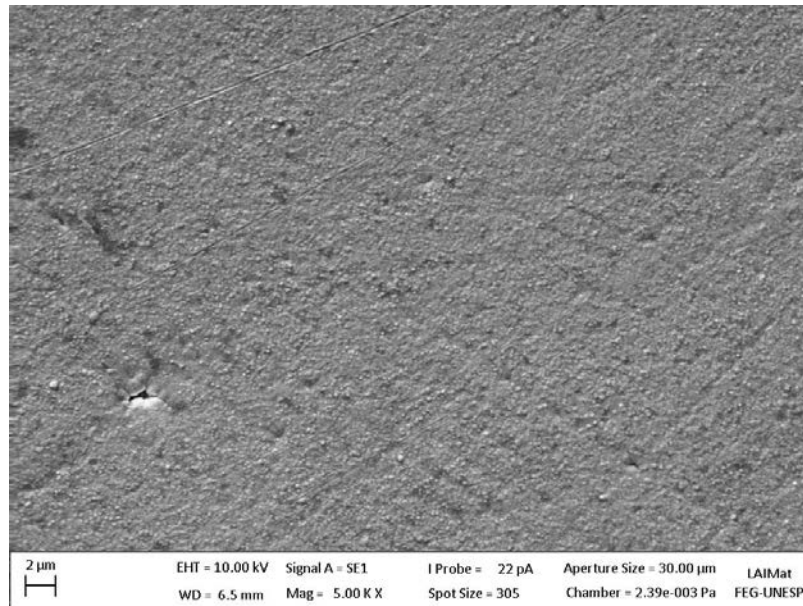
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 31- Imagem MEV da superfície da membrana Pd-10%Niobtida sobre substrato metálico de aço carbono



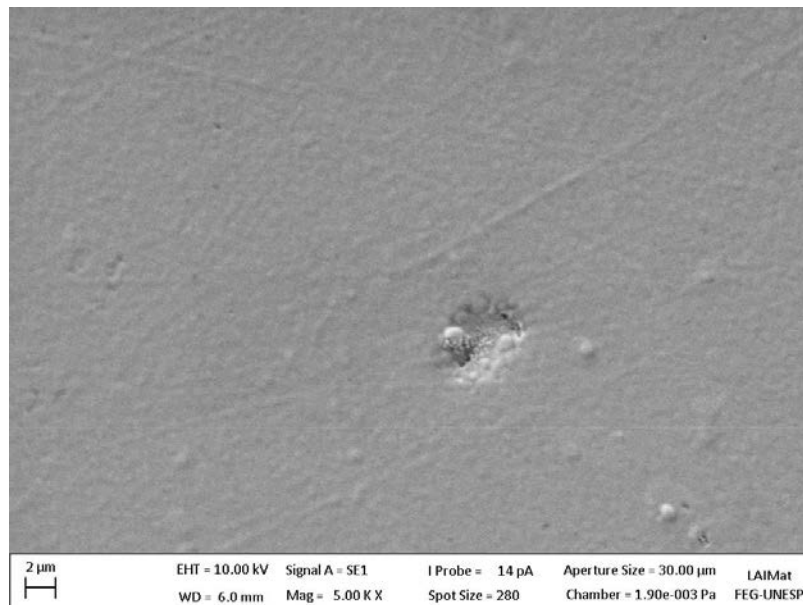
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 32- Imagem MEV da superfície da membrana Pd-20%Ni obtida sobre substrato metálico de aço BFE carbono



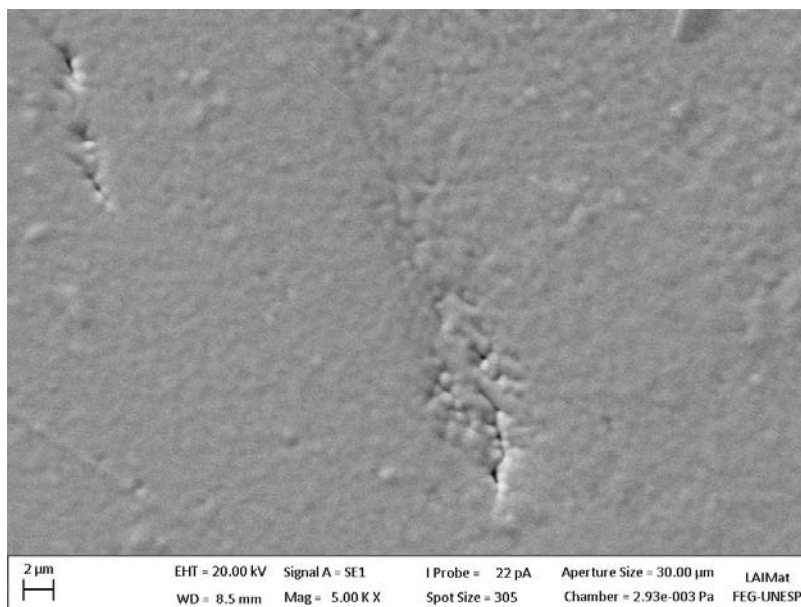
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 33- Imagem MEV da superfície da membrana Pd-30%Ni obtida sobre substrato metálico de aço carbono



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 34- Imagem MEV da superfície da membrana Pd-40%Ni obtida sobre substrato metálico de aço carbono



Fonte: Produção do próprio autor

4.2.3.2 Membranas com diferentes densidades de corrente

Os ensaios de MEV/EDS revelaram que as membranas de liga de Pd-Ni depositadas com densidade de corrente de -5 mA/cm^2 apresentou composição de 19,5% Ni(m/m), enquanto que as membranas depositadas com densidades de -10 e -20 mA/cm^2 apresentaram composições de 22,1% Ni (m/m) e 26,2 %Ni (m/m), respectivamente, como pode verificado na tabela 4.

Tabela 4- Composição em porcentagens mássica e atômica da liga Pd-Ni depositada em -5 mA/cm^2 .

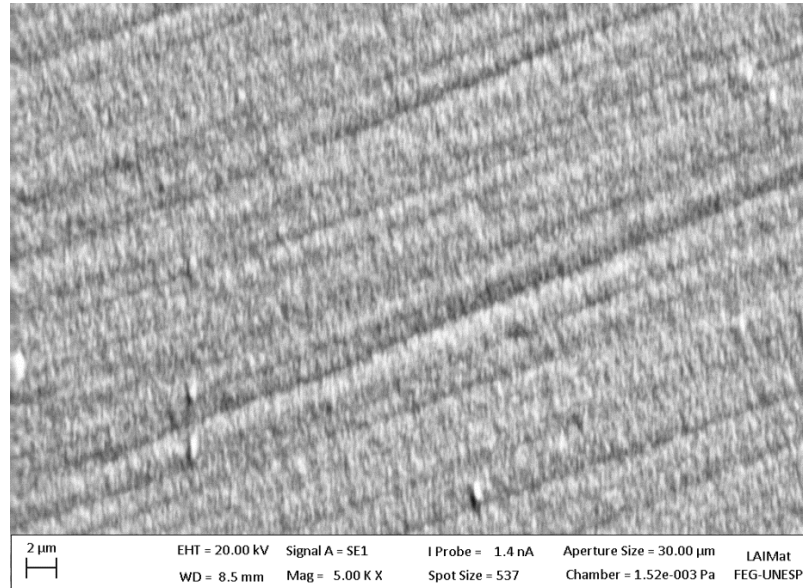
Elemento	Densidade de corrente					
	-5 mA/cm^2		-10 mA/cm^2		-20 mA/cm^2	
	% massa	% atômica	% massa	% atômica	% massa	% atômica
Ni	11,2	18,6	21,0	32,5	14,7	23,8
Pd	88,8	81,5	79,0	67,5	85,3	76,2

Fonte: Produção do próprio autor

As Figuras 35a e b, 36a e b e 37a e b mostram, respectivamente, a morfologia da superfície das membranas de ligas de Pd-Ni obtidas em diferentes valores de densidade de corrente e o respectivo espectro de EDS, realizados sobre essas superfícies. Nota-se que as membranas obtidas em densidade de corrente mais elevadas apresentam grãos mais finos, mesmo com o aumento do teor de Ni na liga. O refinamento dos grãos é atribuído à maior nucleação, ou seja, o aumento do campo elétrico próximo ao catodo faz com que a velocidade de descarga dos íons aumente, o que também pode explicar o aumento do teor de Ni na liga para densidades de corrente mais elevadas. Na competição entre os íons Ni^{2+} e Pd(en)^{2+} , o primeiro é favorecido por ser um íon menor.

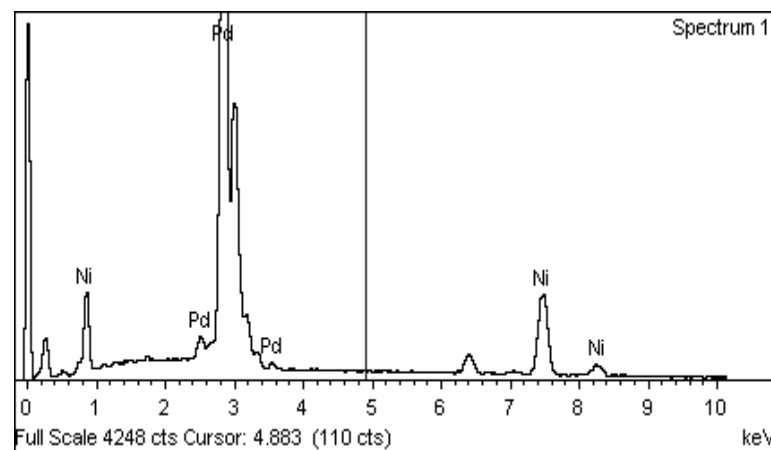
Figura 35– (a) Imagem MEV e (b) espectro de EDS da superfície da membrana Pd-Ni depositada em $-5\text{mA}/\text{cm}^2$.

(a)



Fonte: Produção do próprio autor

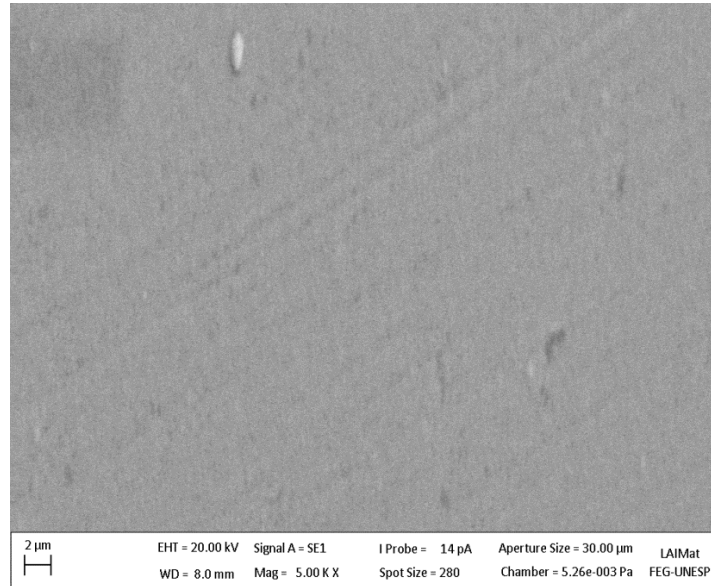
(b)



Fonte: Produção do próprio autor

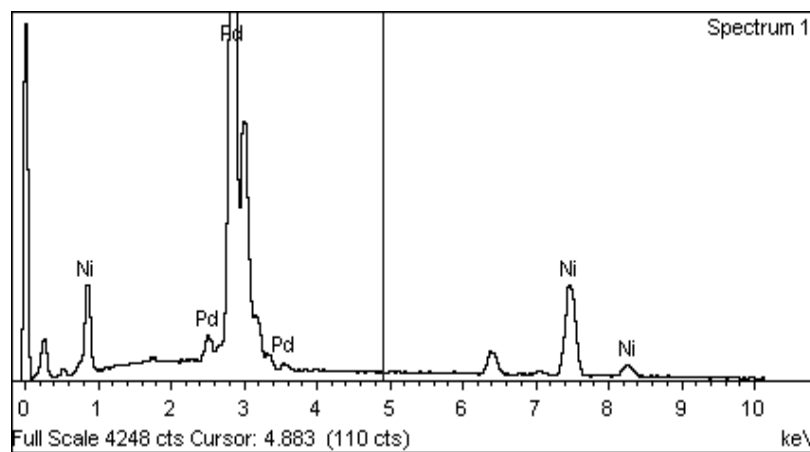
Figura 36– (a) Imagem MEV e (b) espectro de EDS da superfície da membrana Pd-Ni depositada em $-10\text{mA}/\text{cm}^2$.

(a)



Fonte: Produção do próprio autor

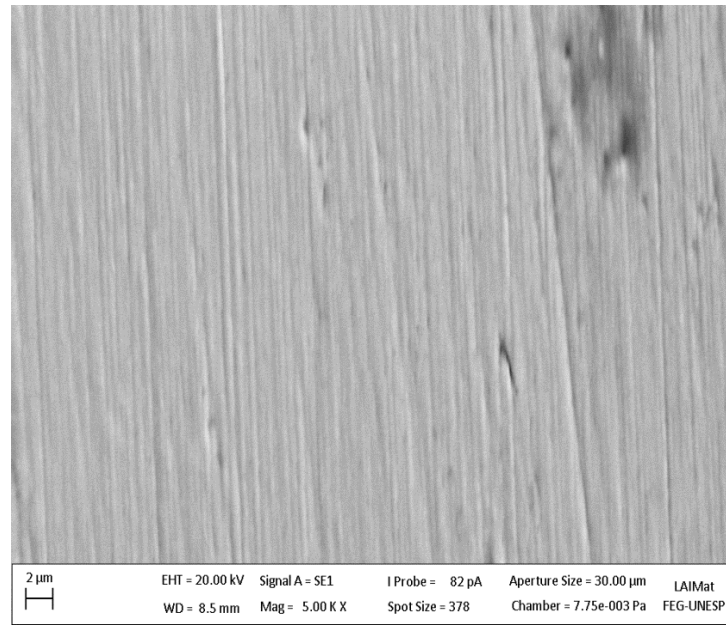
(b)



Fonte: Produção do próprio autor

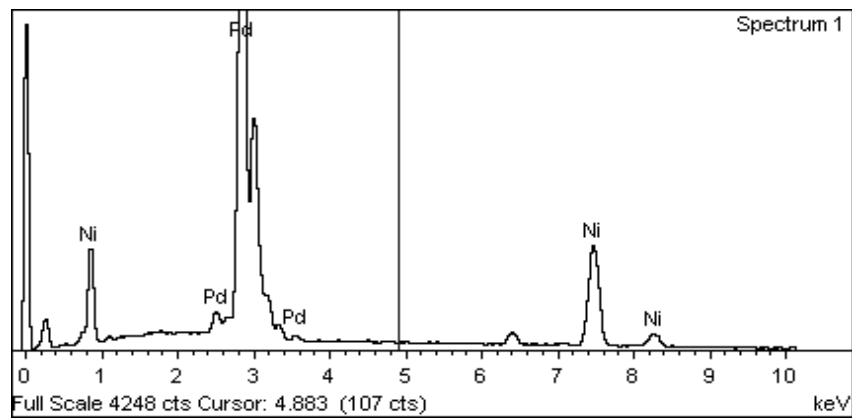
Figura 37– (a) Imagem MEV e (b) espectro de EDS da superfície da membrana Pd-Ni depositada em -20 mA/cm^2 .

(a)



Fonte: Produção do próprio autor

(b)



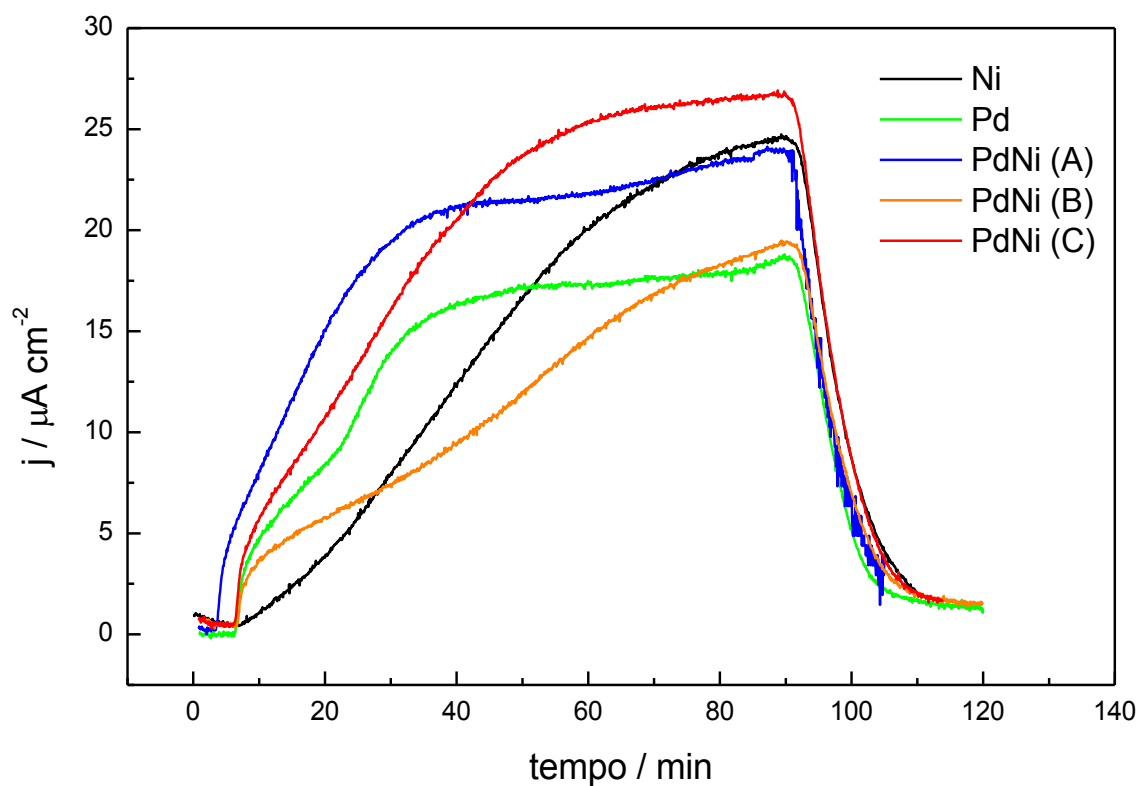
Fonte: Produção do próprio autor

4.2.4 Estudo da permeação de Hidrogênio nas membranas de Pd, Ni e ligas de Pd-Ni

Os ensaios de permeação de hidrogênio foram realizados sobre o substrato de aço para comparar o comportamento das membranas de ligas Pd-Ni e os metais puros. A liga de Pd-40%Ni não foi utilizada nestes ensaios pois apresentou uma composição muito próxima da liga Pd-10%Ni. Os ensaios foram realizados a -0,240V, com uma corrente controlada de -0,07mA durante 7200 segundos.

A Figura 38 mostra as curva de permeação de hidrogênio para as membranas de Ni, Pd e Ligas de Pd-Ni sobre aço, em solução de tampão borato. Nota-se, no início da curva, uma corrente residual mesmo quando não há produção de hidrogênio no compartimento de geração. Após o início da geração de H₂, observa-se um aumento de corrente devido à oxidação do H a H⁺permeado. A corrente no estado estacionário para o aço revestido com a membrana de Ni é atingida após cerca de 80 minutos e a densidade de corrente de permeação observada foi cerca de 27 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. A análise da curva de permeação para o aço revestido com a membrana de Pd mostra que a corrente estacionária é atingida num intervalo de tempo menor, cerca de 45 minutos, sendo a densidade de corrente de 17 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. O mesmo ensaio realizado para as membranas de liga Pd-Ni Pd-10%Ni (Pd-11,2%Ni), Pd-20%Ni (Pd-21%Ni) e Pd-30%Ni (Pd-15%Ni), revelaram de um modo geral um intervalo de tempo menor para atingir a corrente no estado estacionário. Os valores de intervalo de tempo e a respectiva densidade de corrente estacionária foram: liga Pd-10%Ni (38 min e 21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$); Pd-20%Ni (65 min e 26 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e liga Pd-30%Ni (88 min e 19 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Os ensaios de permeação permitem inferir que as membranas de ligas Pd-Ni, com teores de 10 a 20%Ni (m/m) resultaram menores intervalos de tempo para atingir o estado estacionário, cujo comportamento é semelhante ao da membrana Pd puro. Além disso, as densidades de corrente de permeação apresentam valores mais elevados que o do Pd puro e comparáveis ao Ni puro, o que indica maior eficiência na propriedade de permeação de hidrogênio.

Figura 38- Curvas de permeação de hidrogênio obtidas para as membranas de Pd, Ni e membranas de Pd-Ni em solução de tampão borato (pH 8,4), durante a geração de hidrogênio a -7 mA/cm^2 em solução tampão borato + EDTA 0,01mol/L. $E_{\text{aplic}} = +0,25 \text{ V}$.



Fonte: Produção do próprio autor

5 CONCLUSÕES

- Este estudo mostra a viabilidade de se obter membranas Pd-Ni com diferentes teores de Ni variando a $[\text{Pd(en)}^{2+}]$ e $[\text{Ni}^{2+}]$ na solução de eletrodeposição.
- A composição da liga Pd-Ni tem influência significativa na morfologia do depósito. Ligas Pd-Ni com teor de Ni maior apresentam aumento no tamanho dos grãos;
- Os ensaios eletroquímicos revelaram que: a) na varredura catódica, onde se observa a deposição dos metais puros e das ligas Pd-Ni, os processos relacionados às ligas apresentam em valores intermediários aos observados para os metais puros; b) nos ensaios de dissolução anódica os picos de dissolução observados para as ligas apresentam valores de potenciais intermediários aos dos metais puros, indicando a formação de ligas ricas em paládio;
- Os difratogramas de raios X dos metais puros e da liga sobre aço BFE mostraram um deslocamento nos valores de 2θ e um alargamento dos picos, indicando a formação da liga Pd-Ni através da incorporação de Ni na estrutura do Pd.
- A densidade de corrente de deposição tem influência na composição da liga Pd-Ni e na morfologia do depósito. O aumento na densidade de corrente no intervalo de -5 a -20 mA/cm^2 resultou no aumento do teor de Ni na liga Pd-Ni de 20% a 26% e na diminuição do tamanho dos grãos;
- Os ensaios de permeação de hidrogênio permitem inferir que a corrente de permeação nas membranas de Pd e Pd-Ni atingem o estado estacionário mais rapidamente em relação as de Ni. As densidades de correntes de permeação de hidrogênio para as ligas são comparáveis ou maiores que a do Ni, indicando uma maior eficiência na propriedade de permeação de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

ABYS, J.A., DULLAGHAN, C.A. Electrodeposition of Nickel. In: SCHLSINGER, M.; PAUNOVIC, M. **Modern Electroplating**, 4.ed. Ed.: New York: John Wiley & Sons, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G148**: Standard practice for evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, 1997, Reapproved 2003.

BASILE A. hydrogen Produstion Using Pd-based Membrane Ractors for Fuel cells.**Top.Catal.**, v.51, p. 107-122, 2008.

DEVANATHAN, M. A. V.; STACHURSKI, Z.; BECK, W.A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths.**Journal of the Electrochemical Society**, Baltimore, v. 110, p. 886-890, 1963.

LU, G. Q. et al. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective. **Journal of colloid and interface science**, v. 314, n. 2, p. 589–603, 15 out. 2007.

NAM, S.; LEE, K. Hydrogen separation by Pd alloy composite membranes : introduction of diffusion barrier. **Journal of Membrane Science**, v. 192, p. 177–185, 2001.

NAM, S.-E. et al. Preparation of highly stable palladium alloy composite membranes for hydrogen separation. **Desalination**, v. 236, n. 1-3, p. 51–55, jan. 2009.

SUSHIL, A.; FERNANDO, S. Hydrogen membrane separation techiniques. **Industrial & Engineering Chemistry Research.**, v. 45, p.875-881, 2006.

TOMAZELLA, M.O. **Estudo de reatores de membrana para produção de hidrogênio**. Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011. 86f

PACHECO, W.F. **Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina**. Tese (Mestrado em química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004. 111f

VELASCO, J. A. C. **Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação**. 2007. 92 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

YUN, S.; TED OYAMA, S. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1-2, p. 28–45, jun. 2011.