

PRODUÇÃO DE LIGAS DE MAGNÉSIO
PARA ARMAZENAMENTO EMBARCADO DE HIDROGÊNIO

Luiz Alberto da Cunha Bustamante

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

Aprovada por:

Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda, D.Sc.

Prof. Marlete Aparecida Zampronio, D.Sc.

Prof. Antonio Carneiro de Mesquita Filho, D.d'Etat.

Prof. Jorge Néstor Feugeas, Ph.D.

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
DEZEMBRO DE 2005

BUSTAMANTE, LUIZ ALBERTO DA CUNHA

Produção de Ligas de Magnésio para
Armazenamento Embarcado de Hidrogênio
[Rio de Janeiro] 2005

XXVIII, 209 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,
D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
2005)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Armazenamento de Hidrogênio

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“Quando eu crescer, vou ser cientista ou motorista de táxi.”

(Leonardo Monteiro Bustamante, aos cinco anos)

Agradecimentos

Um Doutorado é um investimento tão notável de recursos econômicos, intelectuais e emocionais, que muitas vezes me questionei se realmente valia a pena. Mas, nesses momentos, sempre houve quem me incentivasse a continuar. É, sem dúvida, injusto que o Grau de Doutor em Ciências seja obtido apenas pelo “autor” desta Tese, pois esta resulta mais do trabalho de uma equipe dedicada do que do esforço individual de quem a escreve. Cabe agora demonstrar a minha gratidão a todos que colaboraram de maneira tão altruísta para que este projeto chegasse a bom termo. Temo esquecer alguém, desde já me desculpo por tamanha injustiça.

À Sandra, ao Leonardo e ao Gabriel, minha esposa e meus filhos, aos quais não pude dedicar toda a atenção merecida durante a realização deste trabalho.

À minha mãe, ao meu pai, aos meus irmãos, às minhas irmãs e às minhas tias, por todo o apoio e carinho.

Aos meus amigos, que sentiram minha falta quando não pude estar com eles.

A toda a equipe do Laboratório de Hidrogênio, a começar pelo Prof. Paulo Emílio, meu orientador, ao Prof. Mesquita e também aos meus colegas: Sérgio Pinheiro, Bianca, Cristia, Guilherme, Aurélio, Pedro, Gilmar, Coutinho, Edvaldo e Roberto, pela amizade e pelo espírito prestimoso. Um agradecimento especial ao Carlos Guilherme, ao Alexandre, ao Marcos e ao André, que tiveram participação mais direta nos experimentos.

À Gloria, graças a sua persistência e a sua competência, este trabalho sobreviveu aos seus momentos mais críticos.

À Claudia, ao Bruno, ao Francisco, ao Osvaldo, à Márcia e a todo o pessoal do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo apoio administrativo e de laboratório.

Ao pessoal da Coppe e da Fundação Coppetec pelo apoio administrativo.

Ao Carlos André, ao Ayr, ao Levi e ao Sidnei, este último, com muito engenho, construiu o equipamento de Sievert.

À Câmara dos Deputados, que concedeu a licença que me permitiu concluir este trabalho.

À Renault e ao CNPq pelo apoio financeiro.

A Deus, que me deu forças e inspiração e colocou todas essas pessoas no meu caminho.

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

PRODUÇÃO DE LIGAS DE MAGNÉSIO
PARA ARMAZENAMENTO EMBARCADO DE HIDROGÊNIO

Luiz Alberto da Cunha Bustamante

Dezembro/2005

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

As modificações climáticas provocadas pelos gases de efeito estufa impõem urgência no desenvolvimento de tecnologias menos poluidoras. Entre estas, ganha grande destaque o uso de pilhas a combustível em automóveis. Entretanto, a falta de um sistema para o armazenamento embarcado de hidrogênio com desempenho comparável (peso, volume, autonomia, custo) ao armazenamento de gasolina dos automóveis atuais obstaculiza a adoção das pilhas a combustível veiculares. Os hidretos metálicos são um meio armazenador de hidrogênio com potencial para aplicação automotiva. O magnésio, por possuir a maior capacidade de armazenamento de hidrogênio entre os metais e ligas metálicas, seria uma escolha natural para esta aplicação. Porém, a temperatura elevada necessária para a liberação do hidrogênio e a cinética relativamente lenta dos processos de formação e de decomposição deste hidreto inviabilizam o uso do magnésio puro como meio armazenador de hidrogênio em automóveis. É possível melhorar o desempenho do magnésio nesses aspectos através da adição de elementos de liga, da geração de microestruturas favoráveis à difusão do hidrogênio e da utilização de tratamentos superficiais.

Nesta Tese, descreve-se o desenvolvimento de ligas de magnésio para armazenamento de hidrogênio, com adições de alumínio, níquel e neodímio e com deposição química de níquel na superfície. Os resultados experimentais mostraram melhoras na cinética dos processos de dessorção de hidrogênio e na desestabilização do hidreto de magnésio.

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

PRODUCTION OF MAGNESIUM ALLOYS FOR ON-BOARD HYDROGEN STORAGE

Luiz Alberto da Cunha Bustamante

December/2005

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The development of less pollutant technologies is urgent because of the climate changes caused by green house gases emissions. Among them, fuel cells vehicles are noteworthy. However, the performance of on-board hydrogen storage devices (weight, volume, driving range, cost) is worse than the gasoline storage devices of the vehicles produced nowadays, impeding the use of vehicular fuel cells. Metallic hydrides are a promising on-board hydrogen storage material for vehicles. Magnesium has the highest hydrogen storage capacity among metals and alloys, so it would be a natural choice for this purpose. However, pure magnesium is not viable as an on-board hydrogen storage material due to the high temperature necessary to the desorption of the stored hydrogen and the slow kinetics of magnesium hydriding and dehydriding. It is possible to improve hydrogen properties of magnesium by alloying, producing microstructures more favorable to hydrogen diffusion and using surface treatments.

This Thesis describes the development of magnesium alloys for hydrogen storage, alloyed with aluminum, nickel and neodymium and surface treated by nickel deposition. The experimental results showed improvement of the kinetics of hydrogen desorption and destabilization of the magnesium hydride.

Índice

1.	Introdução	1
2.	Armazenamento Embarcado de Hidrogênio	5
2.1	Tecnologias para Armazenamento Embarcado de Hidrogênio	14
2.1.1	Hidrogênio Comprimido	16
2.1.2	Hidrogênio Líquido	30
2.1.3	Combustíveis Líquidos	38
2.1.4	Hidretos Complexos e Hidretos Químicos	49
2.1.5	Hidretos Metálicos	55
2.2	Comparação entre as Tecnologias para Armazenamento de Hidrogênio	65
3.	Hidretos Metálicos	73
3.1	Reação Metal-Hidrogênio	73
3.2	Termodinâmica da Hidretação	79
3.3	Cinética da Hidretação	83
3.4	Comportamento Real dos Hidretos	85
3.5	Tipos de Hidretos	92
3.5.1	Hidretos Intermetálicos AB_5	95
3.5.2	Hidretos Intermetálicos AB	96
3.5.3	Hidretos Intermetálicos A_2B	96
3.5.4	Hidretos Intermetálicos AB_2	96

3.5.5	Hidretos Intermetálicos Diversos	97
3.5.6	Solução Sólida	97
3.6	Desenvolvimento de Hidretos Metálicos para Armazenamento Embarcado de Hidrogênio	98
3.6.1	Modificação de Ligas com Baixa Temperatura de Dessorção de Hidrogênio	99
3.6.2	Modificação de Ligas com Alta Temperatura de Dessorção de Hidrogênio	100
4.	Solidificação Rápida	107
4.1	Introdução	107
4.2	Processo de <i>Melt Spinning</i>	108
5.	Materiais e Métodos Experimentais	114
5.1	Materiais	114
5.2	Produção das Ligas de Magnésio	114
5.3	Produção das Ligas de Mg-Al e Mg-Al-Nd	120
5.4	Produção da Liga de Mg-Al-Nd-Ni	120
5.5	Tratamento Superficial de Niquelação das Amostras	120
5.6	Tratamento Superficial de Nitretação das Amostras	121
5.7	Hidrogenação das Amostras	122
5.8	Caracterização Mecânica e Metalúrgica das Amostras	126
6.	Resultados Experimentais	127
6.1	Efeito dos Parâmetros Operacionais do <i>Melt Spinner</i> sobre a	127

Geometria das Fitas

6.2	Efeito do Teor de Alumínio das Ligas de Magnésio sobre as Fitas Produzidas por <i>Melt Spinning</i>	129
6.3	Niquelação Química das Fitas de Mg-Al Produzidas por <i>Melt-Spinning</i>	132
6.4	Nitretação por Plasma Pulsado das Ligas Mg-Al	134
6.5	Ligas Produzidas para Ensaio no Equipamento de Sievert	137
6.6	Curvas P-C-T das ligas Mg-Al, Mg-Al-Nd e Mg-Al-Nd-Ni	146
6.7	Curvas de Cinética de Absorção e Dessorção das Ligas Mg-Al, Mg-Al-Nd e Mg-Al-Nd-Ni	151
7.	Discussão dos Resultados	156
7.1	Efeito dos Parâmetros Operacionais do <i>Melt Spinner</i> sobre a Geometria das Fitas	156
7.2	Efeito do Teor de Alumínio sobre a Célula Unitária do Magnésio	164
7.3	Avaliação da Niquelação Química das Amostras de Ligas Mg-Al	165
7.4	Avaliação da Nitretação por Plasma Pulsado das Amostras de Ligas Mg-Al	168
7.5	Efeito da Forma de Produção das Ligas sobre as Propriedades Relativas ao Hidrogênio	170
7.6	Efeito da Adição de Neodímio sobre as Propriedades Relativas ao Hidrogênio	175
7.7	Efeito da Niquelação sobre as Propriedades Relativas ao Hidrogênio	178
7.8	Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-7Al-21Nd-9Ni	184

7.9	Análise Geral dos Resultados	189
8.	Conclusões	191
9.	Referências Bibliográficas	193

Índice de Figuras

- FIGURA 1:** Variação da temperatura da terra nos últimos 140 anos em relação à média verificada entre 1961 e 1990. As linhas vermelhas correspondem às medidas anuais; a linha contínua, à média por década e as barras de distribuição, às incertezas nas medidas anuais. Nos últimos 140 anos, a melhor estimativa é que a temperatura média da superfície da Terra aumentou de $0,6 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Adaptado de IPCC (2001b). 1
- FIGURA 2:** Variação da concentração dos principais GEE nos últimos 1.000 anos. Os dados foram obtidos a partir de análise de gelo extraído da Antártica e da Groelândia e de medições atmosféricas (nas últimas décadas). A estimativa do efeito irradiante de cada gás é mostrada no eixo à direita. Adaptado de IPCC (2001a). 2
- FIGURA 3:** Dispositivos de segurança adotados no modelo Honda FCX. Adaptado de <http://world.honda.com/FuelCell/FCX/safety/>. 11
- FIGURA 4:** Cálculo dos volumes que seriam ocupados por 5 Kg de hidrogênio comprimido a 293 K, considerando a correção de Van der Waals, a equação dos gases ideais e resultados experimentais. 17
- FIGURA 5:** Variações na ρ_{EV} e na ρ_{EG} à medida que aumenta a pressão interna, considerando cilindros de aço (aço cujo limite de resistência é 460 MPa e cuja densidade é 7.850 kgm^{-3}) e de material compósito (compósito hipotético cujo limite de resistência é 1.500 MPa e cuja densidade é 3.000 kgm^{-3}). Adaptado de (ZÜTTEL, 2003). 20
- FIGURA 6:** Esquema do tanque de hidrogênio comprimido do tipo 3, utilizado no Honda FCX, mostrando a montagem das três camadas que o compõem. (Adaptado de <http://world.honda.com/FuelCell/FCX/tank/>). 22
- FIGURA 7:** Diminuição da ρ_{EV} de um cilindro de 35 MPa provocada pelo comportamento não-ideal do hidrogênio, pelo volume e pela não conformabilidade do tanque. (Adaptado de THOMAS, 2005). 23
- FIGURA 8:** Corte transversal mostrando o preenchimento de um 24

espaço em forma de paralelepípedo por cilindros; os cilindros não conseguem ocupar todo o espaço. Mas com a utilização de tanques conformáveis, o índice de aproveitamento do espaço disponível aumenta e pode passar de 80%. Adaptado de (THIOKOL, 2000).

FIGURA 9: Tanque conformável, formado por duas células, para 35 MPa de pressão interna (THIOKOL, 2000). 24

FIGURA 10: Estrutura interna de tanque de hidrogênio comprimido desenvolvida segundo a concepção de macro-redes (WEISBERG, 2004). 25

FIGURA 11: Trabalho teórico consumido na compressão de 1 kg de hidrogênio a 298 K . 29

FIGURA 12: Comparação entre as p_{EV} do hidrogênio gasoso e do hidrogênio líquido em função da pressão. (Adaptado de KRAINZ, BARTLOKER *et al.*, 2004). 31

FIGURA 13: (a) Tanque de hidrogênio líquido, com capacidade para 4,6 kg, utilizado pela GM no projeto HydroGen3 (www.gm.com); (b) Esquema interno de um tanque de hidrogênio líquido (www.magnasteyr.com). 32

FIGURA 14: Tanque de hidrogênio líquido com sistema de retardo de evaporação. O hidrogênio gasoso, em baixa temperatura, ao sair do tanque, passa por um trocador de calor em contra-corrente e liquefaz o ar. O ar líquido é acumulado entre as paredes do tanque e atua como barreira térmica, estendendo o período de dormência para até doze dias (LINDE, 2005). 36

FIGURA 15 – Desenvolvimentos tecnológicos e investimentos em infra-estrutura para diferentes combustíveis para automóveis com PaC. 42

FIGURA 16: Reformador autotérmico de gasolina com 75 kWe de potência, produzido pela empresa NUVERA (www.nuvera.com). 43

FIGURA 17: (a) Reformador de metanol (Toyota); (b) Localização do reformador abaixo da cabina (www.toyota.com); (c) Reformador de 45

metanol (DaimlerChrysler); (d) Reformador de gasolina (GM).

FIGURA 18: Representação esquemática da estrutura do NaBH_4 . Há outros hidretos complexos com essa estrutura geral, nos quais a posição no centro do tetraedro, além do B, também pode ser ocupada por átomos de Al ou Ni. O cátion, além do Na, também pode ser Li, K, Be, Mg e Ca.

49

FIGURA 19: Sistema para geração de hidrogênio a partir da hidrólise do NaBH_4 . (WU, 2003).

51

FIGURA 20: (a) Esquema de tanque de hidreto mostrando os dutos para passagem do para o refrigerante e o espaço disponível para a expansão do hidreto (HEUNG, 2003); (b) Veículo com tanque de hidreto com capacidade para 1 kg de hidrogênio (HEUNG, 2003) ; (c) Tanque de hidreto com capacidade para 7,5 kg de hidrogênio (HEUNG, 2003) ; (d) Tanque de hidreto para carro com capacidade para 3 kg de hidrogênio (www.ovonic.com); (e) Sistema para carregamento de tanque de hidreto anterior adaptado a um Toyota Prius MCI híbrido, note-se as mangueiras (são as de menor diâmetro) para refrigerante (www.ovonic.com).

58

FIGURA 21: ρ_{EV} e ρ_{EG} de sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio. As linhas pontilhadas delimitam as áreas que atendem às metas do DOE.

66

FIGURA 22: Variação da ρ_{EV} e da ρ_{EG} entre o meio armazenador e o sistema de armazenamento de hidrogênio. Os símbolos vazios representam os meios armazenadores. Os valores para a gasolina foram calculados a partir da quantidade de hidrogênio que esta possui. Os valores para os hidretos consideraram o hidrogênio reversível. Os símbolos cheios representam os sistemas de armazenamento. As linhas pontilhadas delimitam as áreas que atendem às metas do DOE.

67

FIGURA 23: Outros meios armazenadores de hidrogênio em estudo atualmente (escritos em vermelho), além dos já apresentados na FIGURA 18. Adaptado de THOMAS (2005).

69

FIGURA 24: Etapas da reação metal-gás aplicadas ao hidrogênio: I) fisissorção II) quimissorção III) penetração através da superfície IV) difusão no metal. Adaptado de (ZÜTTEL, 2005).	75
FIGURA 25: Posição dos sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos dos arranjos cristalinos a) cúbico de corpo centrado; b) cúbico de face centrada; c) hexagonal compacto. Adaptado de RODRIGUES (1994).	77
FIGURA 26: Mecanismo de difusão de hidrogênio em hidretos. Adaptado de LIBOWITZ (1965).	78
FIGURA 27: Gráfico $p_{H_2} \times C_H$ da hidrogenação gasosa de um metal hidretável: na região 1, o metal possui hidrogênio em solução sólida; na região 2, convivem metal com hidrogênio em solução sólida e hidreto não estequiométrico; na região 3, todo o metal já foi transformado em hidreto, que pode absorver mais hidrogênio até atingir a composição estequiométrica. Acima da temperatura crítica (TCR), não existe patamar. Adaptado de SANDROCK (1999).	80
FIGURA 28: Diagrama de Van't Hoff para diversos hidretos de interesse prático.	82
FIGURA 29: Curva PCT esquemática retratando o comportamento real dos hidretos. O patamar não é realmente horizontal, e a pressão do patamar na curva de absorção é maior do que na curva de dessorção, caracterizando a histerese da sequência formação e decomposição de hidreto.	87
FIGURA 30: “Árvore genealógica” dos hidretos. Adaptado de SANDROCK (1999).	93
FIGURA 31: Tipos de hidretos formados com os elementos da Tabela Periódica. Adaptado de ZÜTTEL (2004).	94
FIGURA 32: Divisão dos elementos da Tabela Periódica em elementos formadores de intermetálicos do tipo A e do tipo B.	95
FIGURA 33: Representação esquemática do equipamento	107

desenvolvido por Duwez e col. em 1960, este processo foi denominado *gun technique* (SURYANARAYANA, 1991).

FIGURA 34: Conseqüências microestruturais de solidificação rápida (FLYNN, 1985). 108

FIGURA 35: Parâmetros de produção mais importantes no processo de *melt spinning*. Adaptado de CALVO-DAHLBORG (1997). 110

FIGURA 36: Principais partes do equipamento de *melt spinning*: 1 – unidade de potência; 2 – unidade de fusão; 3 – sistema de resfriamento (localizado no porão) e distribuição de água; 4 – câmara principal; 5 – tubo; 6 – pirômetro ótico; 7 – carga metálica; 8 - cadinho; 9 – bobina de indução; 10 – roda giratória; 11 – bomba de vácuo mecânica; 12 – bomba de vácuo difusora; 13 – reservatório de gás. 115

FIGURA 37: Desenho do cadinho de quartzo para produção de fitas (dimensões em mm). 116

FIGURA 38: Adaptadores de aço, fixadores de cadinho de quartzo na câmara principal do *melt spinner*. 117

FIGURA 39: (a) Carga fundida no interior do cadinho logo antes da expulsão; (b) contato inicial entre o metal líquido e a roda de cobre; (c) contato entre o metal líquido e a roda de cobre na produção da fita; (d) fita obtida após a solidificação. 118

FIGURA 40: (a) Cavacos de magnésio utilizados na fabricação de pré-cargas; (b) cavacos de magnésio “sinterizados” apenas por compressão; (c) pré-carga fundida; (d) fita. 119

FIGURA 41: Amostras de fitas de ligas de magnésio produzidas no *melt spinner* sendo nitretadas por plasma pulsado; e montagem de discos de ligas de magnésio no suporte de amostras do equipamento para nitretação por plasma pulsado. 122

FIGURA 42: Reator para hidrogenação gasosa de amostras. 123

FIGURA 43: Equipamento de Sievert utilizado para medir as propriedades relativas ao hidrogênio.	124
FIGURA 44: Desenho esquemático de equipamento de Sievert utilizado para medir as propriedades relativas ao hidrogênio.	125
FIGURA 45: Difratoograma de raios X das fitas da liga Mg-10Al.	128
FIGURA 46: Difratoogramas das fitas de ligas Mg-Al.	130
FIGURA 47: Efeito do teor de alumínio sobre o parâmetro <i>a</i> da célula unitária do magnésio.	131
FIGURA 48: Efeito do teor de alumínio sobre o parâmetro <i>c</i> da célula unitária do magnésio.	131
FIGURA 49: Difratoogramas de raios X de fitas da liga Mg-10Al niqueladas com tempos diversos de banho. Legenda: verde acinzentado: sem niquelação; violeta: 6 minutos; verde escuro: 10 minutos; magenta: 20 minutos; azul: 30 minutos; vermelho: 60 minutos.	132
FIGURA 50: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície das amostras revestidas com Ni-P onde se mostram as duas morfologias encontradas: (a) lisa; (b) áspera.	133
FIGURA 51: Micrografia obtida com MEV mostrando a camada de revestimento de Ni-P (faixa clara) depositada sobre a fita da liga Mg-10Al.	134
FIGURA 52: Difratoograma de raios-X de uma amostra da liga Mg-10Al nitretada por plasma pulsado.	135
FIGURA 53: MEV-EDS da camada nitretada de uma amostra da liga Mg-5Al.	136
FIGURA 54: Difratoogramas de raios X da liga Mg-5Al na forma de disco (a) como fundida; (b) depois do processo de hidrogenação.	138
FIGURA 55: Difratoogramas de raios X da liga Mg-5Al na forma de fita	139

(a) como fundida; (b) depois do processo de hidrogenação.

FIGURA 56: Difrátogramas de raios X da liga Mg-5Al na forma de fita revestida com níquel (a) como fundida; (b) depois do processo de hidrogenação. 140

FIGURA 57: Difrátogramas de raios X da liga Mg-5Al-5Nd na forma de disco (a) como fundida; (b) depois do processo de hidrogenação. 141

FIGURA 58: Difrátogramas de raios X da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni na forma de disco (a) como fundida; (b) depois do processo de hidrogenação. 142

FIGURA 59: Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al na forma de disco. 143

FIGURA 60: Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al na forma de fita. 143

FIGURA 61: Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al na forma de fita com revestimento de níquel. 144

FIGURA 62: Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al-5Nd na forma de disco. 144

FIGURA 63: Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni na forma de disco. 145

FIGURA 64: Curvas P-C-T de dessorção da liga Mg-5Al, na forma de discos, sem revestimento. 147

FIGURA 65: Curvas P-C-T de dessorção da liga Mg-5Al, na forma de fitas, sem revestimento. 147

FIGURA 66: Curvas P-C-T de absorção e de dessorção na temperatura de 673 K da liga Mg-5Al, na forma de fitas, sem revestimento. 148

FIGURA 67: Curvas P-C-T de dessorção da liga Mg-5Al, na forma de fitas, com revestimento de níquel. 148

FIGURA 68: Curva P-C-T de dessorção da liga Mg-5Al-5Nd, na forma de disco, sem revestimento.	149
FIGURA 69: Curvas P-C-T de dessorção da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, na forma de discos, sem revestimento de níquel.	149
FIGURA 70: Curvas P-C-T de absorção e de dessorção na temperatura de 673 K da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, na forma de discos, sem revestimento.	150
FIGURA 71: Curvas P-C-T de absorção e de dessorção na temperatura de 623 K da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, na forma de discos, sem revestimento.	150
FIGURA 72: Curvas de cinética de dessorção a 673 K da liga Mg-5Al, na forma de disco, sem revestimento, no 1º ciclo e na ativação máxima conseguida.	151
FIGURA 73: Curvas de cinética de dessorção a 573, 623 e 673 K da liga Mg-5Al, na forma de disco, sem revestimento.	152
FIGURA 74: Curvas de cinética de dessorção a 673 K da liga Mg-5Al, na forma de fita, sem revestimento, no 1º ciclo, no 5º ciclo e na ativação máxima conseguida.	152
FIGURA 75: Curvas de cinética de dessorção a 573, 623 e 673 K da liga Mg-5Al, na forma de fita, sem revestimento.	153
FIGURA 76: Curvas de cinética de dessorção a 673 K da liga Mg-5Al, na forma de fita, com revestimento de níquel, no 1º ciclo e na ativação máxima conseguida.	153
FIGURA 77: Curvas de cinética de dessorção a 523, 573, 623 e 673 K da liga Mg-5Al, na forma de fita, com revestimento de níquel.	154
FIGURA 78: Curvas de cinética de dessorção a 673 K da liga Mg-5Al-5Nd, na forma de disco, sem revestimento, no 1º ciclo e na ativação máxima conseguida.	154

FIGURA 79: Curvas de cinética de dessorção a 573 e 673 K da liga Mg-5Al-5Nd, na forma de disco, sem revestimento.	155
FIGURA 80: Melhores coeficientes para a Equação 35 pesquisados a partir das espessuras medidas nos experimentos.	161
FIGURA 81: Melhores coeficientes para a Equação 34 pesquisados a partir das larguras medidas nos experimentos.	161
FIGURA 82: Efeito da redução da pressão da câmara e da colocação de um anteparo, para dispersar a corrente de gás arrastada pela roda, sobre a qualidade superficial da tira: (a) antes; (b) depois.	163
FIGURA 83: (a) EDS da camada niquelada; (b) mapeamento de fósforo; (c) mapeamento de níquel.	166
FIGURA 84: Camada de níquel depositada sobre a amostra de liga Mg-10Al.	167
FIGURA 85: Destacamento da camada nitretada sobre a superfície da liga Mg-5Al.	169
FIGURA 86: Diagrama de Van't Hoff das amostras da liga Mg-5Al, pontos vermelhos, na forma de fita; pontos azuis na forma de disco.	172
FIGURA 87: Curva P-C-T a 623 K da liga Mg-5Al na forma de disco, onde se notam dois patamares.	173
FIGURA 88: Curvas de cinética de dessorção das amostras de Mg-5Al na forma de disco e de fitas.	174
FIGURA 89: Mapeamento linear dos elementos presentes em uma lamela de segunda fase do eutético da liga Mg-5Al-5Nd, em vermelho, o alumínio e, em verde, o neodímio.	176
FIGURA 90: Comparação da fração de hidrogênio dessorvida entre a liga Mg-5Al e Mg-5Al-5Nd, a 673 K.	177
FIGURA 91: Sobreposição das curvas P-C-T da liga Mg-5Al, a 623 K,	179

na forma de disco, fita e fita com revestimento de Ni.

FIGURA 92: Diagrama de Vant't Hoff das amostras da liga Mg-5Al: pontos vermelhos, na forma de fita niquelada; pontos azuis, na forma de fita. 180

FIGURA 93: Curvas P-C-T de dessorção das fitas de Mg-5Al, a 523 K, com e sem revestimento de níquel. 182

FIGURA 94: Curva de cinética de dessorção, no primeiro ciclo de ativação, da liga Mg-5Al, na forma de fita, com e sem revestimento de níquel. 182

FIGURA 95: Curvas de cinética de dessorção em função da fração dessorvida, a 673 K, das fitas de Mg-5Al, com e sem revestimento de níquel. 183

FIGURA 96: Mapeamento dos elementos da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, na forma de disco. 185

FIGURA 97: Mapeamento dos elementos da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, na forma de disco. 186

FIGURA 98: Aspectos microestruturais da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni antes da hidrogenação, (a) e (c), e após a hidrogenação, (b) e (d), mostrando as mudanças morfológicas provocadas pela desproporcionação. 187

FIGURA 99: Aspectos microestruturais da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni hidrogenada: (a) trincas abertas na interface lâmina pré-eutética / matriz; (b) células eutéticas de magnésio hidrogenadas a partir da interface com as fases interdendríticas. 188

FIGURA 100: Diagrama de Van't Hoff da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni. 189

Índice de Tabelas

TABELA 1: Densidade energética, considerando poder calorífico inferior (PCI), dos combustíveis mais comuns. (Adaptado de TIAx, 2004)	3
TABELA 2: Consumo específico de automóveis com PaC e armazenamento com hidrogênio comprimido e massa de hidrogênio necessária para 500 km de autonomia.	7
TABELA 3: Consumo específico e autonomia dos protótipos de automóveis com PaC com mais unidades produzidas. Adaptado de (FUEL CELLS 2000, 2005).	7
TABELA 4: Comparação de propriedades físicas e químicas do hidrogênio, da gasolina e do metano. (Adaptado de ISO, 2001; Schlapbach e Züttel, 2001; INEEI, 1999)	9
TABELA 5: Comparação dos riscos de utilização do hidrogênio em relação a outros combustíveis. (Adaptado de TIAL, 2004).	10
TABELA 6: Metas técnicas estabelecidas pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) para sistemas* embarcados de armazenamento de hidrogênio (DOE, 2005).	13
TABELA 7: Características de um tanque com capacidade de armazenamento de 5 kg de hidrogênio para atender as metas técnicas estabelecidas pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) para sistemas embarcados de armazenamento de hidrogênio. (Adaptado de BOUZA, READ, SATYAPAL <i>et al.</i> , 2004).	14
TABELA 8: Formas de armazenamento de hidrogênio.	15
TABELA 9: Densidade energética volumétrica (ρ_{EV}) do hidrogênio a 293 K.	17
TABELA 10: Densidade energética volumétrica (ρ_{EV}) de tanques e sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio comprimido.	18

TABELA 11: Densidade energética gravimétrica (ρ_{EG}) de tanques e sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio comprimido.	21
TABELA 12: Hidrogênio armazenado e autonomia dos protótipos de automóveis com PaC com mais unidades produzidas. Adaptado de (FUEL CELLS 2000, 2005).	22
TABELA 13: Previsão de custo dos tanques para armazenamento de hidrogênio comprimido.	27
TABELA 14: Densidade energética volumétrica (ρ_{EV}) de tanques e sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio líquido.	31
TABELA 15: Densidade energética gravimétrica (ρ_{EG}) de tanques e sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio líquido.	32
TABELA 16: Previsão de custo dos tanques de armazenamento de hidrogênio líquido.	37
TABELA 17: Densidade energética volumétrica (ρ_{EV}) de reformadores embarcados.	43
TABELA 18: Densidade energética gravimétrica (ρ_{EG}) de reformadores embarcados.	44
TABELA 19: Custo associado ao reformador embarcado.	47
TABELA 20: Propriedades de hidretos de interesse prático para o armazenamento embarcado de hidrogênio (Adaptado de BOWMAN Jr. e FULTZ, 2002).	56
TABELA 21: Densidade energética volumétrica (ρ_{EV}) de tanques e sistemas de armazenamento com hidreto (Adaptado de PETTERSSON e HJORTSBERG, 1999).	57
TABELA 22: Densidade energética gravimétrica (ρ_{EG}) de tanques e sistemas de armazenamento com hidreto (Adaptado de PETTERSSON e HJORTSBERG, 1999).	59

TABELA 23: Resultados de testes de piroforicidade com ligas hidretáveis. (Adaptado de STETSON, BOUCARD <i>et. al.</i> 2003).	61
TABELA 24: Custo de ligas hidretáveis. (Adaptado de SANDROCK, 2003).	63
TABELA 25: Comparação da a densidade energética volumétrica (ρ_{EV}) e da densidade energética gravimétrica (ρ_{EG}) dos diversos sistemas de armazenamento de hidrogênio com as metas estabelecidas pelo DOE.	65
TABELA 26: Conclusões sobre o potencial dos sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio quanto ao atendimento das metas do DOE para ρ_{EV} e ρ_{EG} .	68
TABELA 27: Consumo energético, em % do PCI do hidrogênio, relacionado às tecnologias de armazenamento embarcado de hidrogênio.	72
TABELA 28: Tamanho relativo dos sítios intersticiais.	76
TABELA 29: Entalpia e entropia de formação a 298 K de hidretos representativos. (Adaptado de WISWALL, 1978).	82
TABELA 30: Equações para a cinética de dessorção térmica em sólidos. (Adaptado de DOUGLAS, 1977).	84
TABELA 31: Interação entre impurezas gasosas e hidretos metálicos. (Adaptado de SANDROCK e GOODELL, 1984 e SANDROCK, 1999).	89
TABELA 32: Correlação entre as propriedades dos hidretos e os requisitos dos sistemas embarcados de armazenamento de hidrogênio.	90
TABELA 33: Massa molecular de metais e ligas para atender às metas de densidade energética gravimétrica do DOE, considerando apenas o meio armazenador. Entre parênteses está especificado o elemento de maior massa molecular que atende à meta.	91
TABELA 34: Comparação entre hidretos intermetálicos dos diversos	98

tipos. (Adaptado de SANDROCK, 1999).

TABELA 35: Modificações que resultam na melhora da cinética dos processos de absorção e de dessorção de hidrogênio em ligas de magnésio.	104
TABELA 36: Composição química nominal das ligas estudadas.	114
TABELA 37: Descrição do experimento para analisar os efeitos dos parâmetros operacionais sobre as características das fitas produzidas no <i>melt spinner</i> .	127
TABELA 38: Média e desvio padrão da largura das fitas produzidas no <i>melt spinner</i> .	128
TABELA 39: Média e desvio padrão da espessura das fitas produzidas no <i>melt spinner</i> .	129
TABELA 40: Média e desvio padrão da microdureza das fitas produzidas no <i>melt spinner</i> .	129
TABELA 41: Espessura e dureza de fitas produzidas por <i>melt spinning</i> com ligas de magnésio com teores variados de alumínio.	130
TABELA 42: Estimativa da espessura do revestimento de Ni-P	134
TABELA 43: Fases identificadas nos difratogramas de raios X das ligas produzidas, antes e depois do processo de hidrogenação.	137
TABELA 44: Curvas P-C-T realizadas.	146
TABELA 45: Matriz do experimento fatorial 2 ³ , resultados de largura.	157
TABELA 46: Matriz do experimento fatorial 2 ³ , resultados de espessura.	157
TABELA 47: Matriz do experimento fatorial 2 ³ , resultados de microdureza.	158

TABELA 48: Valor de $2n$ na equação Espessura α ($Q_n / V 2n$) (VINCENT, HERBERTSON et al. 1981).	162
TABELA 49: Cálculo do alumínio dissolvido na matriz de magnésio (hexagonal compacto).	165
TABELA 50: Quantidade de hidrogênio desorvido (% em peso e em H/metal formador de hidreto) em função da forma de produção e da temperatura.	170
TABELA 51: Valores de entalpia e de entropia de formação do MgH_2 medidos experimentalmente neste trabalho e compilados da literatura por BOGDANOVIC, BOHMHAMMEL <i>et al.</i> (1999).	172
TABELA 52: Quantidade de hidrogênio desorvido (% em peso e em H/metal formador de hidreto) das ligas Mg-5Al-5Nd e Mg-5Al na forma de disco.	175
TABELA 53: Características da fita da liga Mg-5Al revestida com níquel.	178
TABELA 54: Quantidade de hidrogênio desorvido (% em peso e em H/metal formador de hidreto) em função do uso, ou não, de revestimento e da temperatura.	178
TABELA 55: Quantidade de hidrogênio desorvido (% em peso e em H/metal formador de hidreto) das ligas Mg-5Al-5Nd e Mg-5Al, na forma de disco.	184
TABELA 56: Porcentagem de hidrogênio desorvida e cinéticas de desorção das ligas produzidas.	190

Acrônimos, Abreviaturas e Unidades de Medida

A : componente formador de hidreto de composto intermetálico
B : componente não formador de hidreto de composto intermetálico
C : número componentes do sistema
 C_H : teor de hidrogênio no sólido
CCC : cúbico de corpo centrado
CFC : cúbico de face centrada
CNTp : condições normais de temperatura e pressão
CO₂ : dióxido de carbono;
DOE : Departamento de Energia dos Estados Unidos
F : número de graus de liberdade do sistema
GEE: gás(es) de efeito estufa
HC : hexagonal compacto
HTAP : U.S. Department of Energy Hydrogen Technical Advisory Panel
IEA : International Energy Agency
K : constante de equilíbrio da reação química
M : metal
MCI: motor(es) de combustão interna
MH_b : hidretos de elemento constituinte de composto intermetálico
MJ : 10⁶ J
MN_a : composto intermetálico
MN_aH_{b+c} : hidreto de composto intermetálico
MPa : 10⁶ Pa
nm : 10⁻⁹ m
N_aH_c : hidreto de elemento constituinte de composto intermetálico
p : número de fases presentes no sistema
p_{eq} : pressão de equilíbrio ou pressão do patamar
P_{H2} : pressão de hidrogênio molecular
PCI : poder calorífico inferior
PEMFC: “proton exchange membrane fuel cell(s)” pilha(s) a combustível com membrana trocadora de prótons, mais comumente chamadas de pilhas a combustível com membrana polimérica
ppb: partes por bilhão (em volume)
ppm: partes por milhão (em volume)
R : constante de Boltzmann
T : temperatura absoluta
T_{CR} : temperatura crítica

WE-NET : World Energy Network System Using Hydrogen

ΔG_f : energia livre de formação

ΔH_f , ΔH : entalpia de formação

ΔS_f : entropia de formação

1. Introdução

O aquecimento global que vem acontecendo desde o século passado, como mostra a FIGURA 1, é atribuído ao aumento da concentração atmosférica de gases de efeito estufa (GEE) verificado a partir do advento da revolução industrial, como pode ser visto na FIGURA 2. Em consequência do aquecimento global, poderão ocorrer o aumento do nível do mar e alterações no ciclo hidrológico, entre outros efeitos potencialmente catastróficos (IPCC, 2001a).

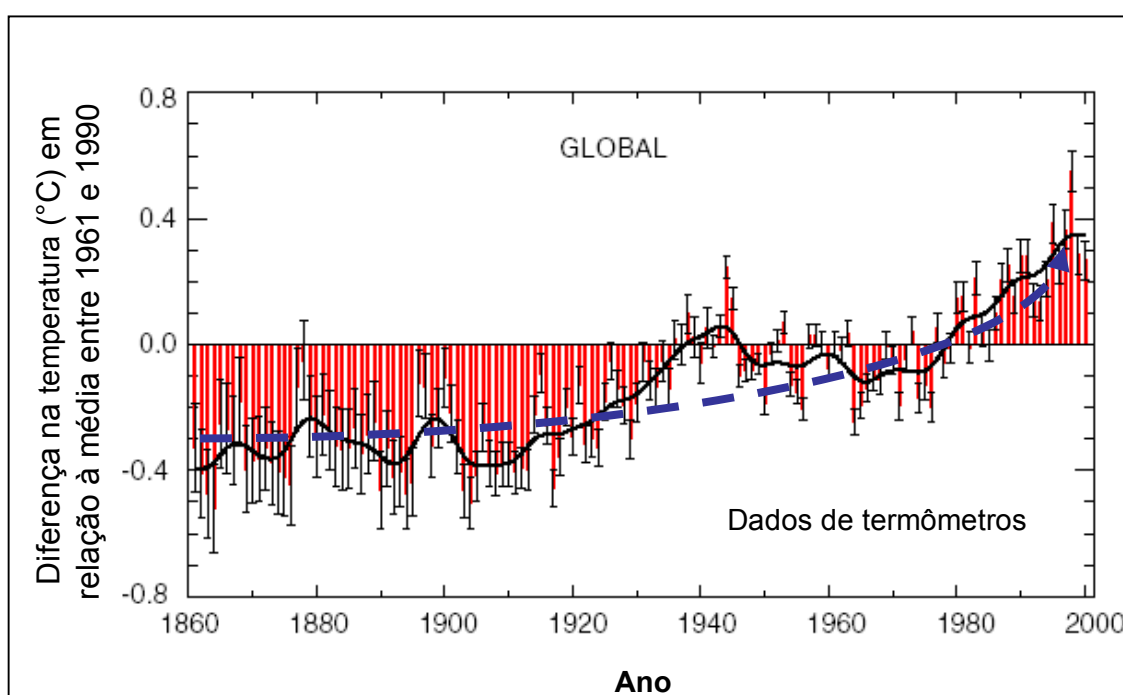


FIGURA 1: Variação da temperatura da terra nos últimos 140 anos em relação à média verificada entre 1961 e 1990. As linhas vermelhas correspondem às medidas anuais; a linha contínua, à média por década e as barras de distribuição, às incertezas nas medidas anuais. Nos últimos 140 anos, a melhor estimativa é que a temperatura média da superfície da Terra aumentou de $0,6 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Adaptado de IPCC (2001b).

A concentração atmosférica de dióxido de carbono (CO_2), principal responsável pela intensificação do efeito estufa provocada pelo homem, aumentou de 280 ppm, na era pré-industrial, para 375 ppm em 2003 (CMDL, 2003). Nos últimos 20 anos, a queima de combustíveis fósseis respondeu por cerca de 75% das emissões

antropogênicas de CO₂, (IPCC, 2001b). Embora o setor de transportes não seja o principal gerador de GEE, contribui com cerca de 20% dessa fração (WATSON, ZINYOWERA et al., 1996), é o que apresentou maior taxa de crescimento anual do consumo de energia nas décadas de 70, 80 e 90 (WATSON, ZINYOWERA et al., 1996; IPCC, 2001c), e a tendência deve ser mantida na atual década e na próxima também (IEA, 2001). Assim, para a efetiva redução das emissões de GEE, é necessário desenvolver tecnologias mais limpas para o setor de transportes.

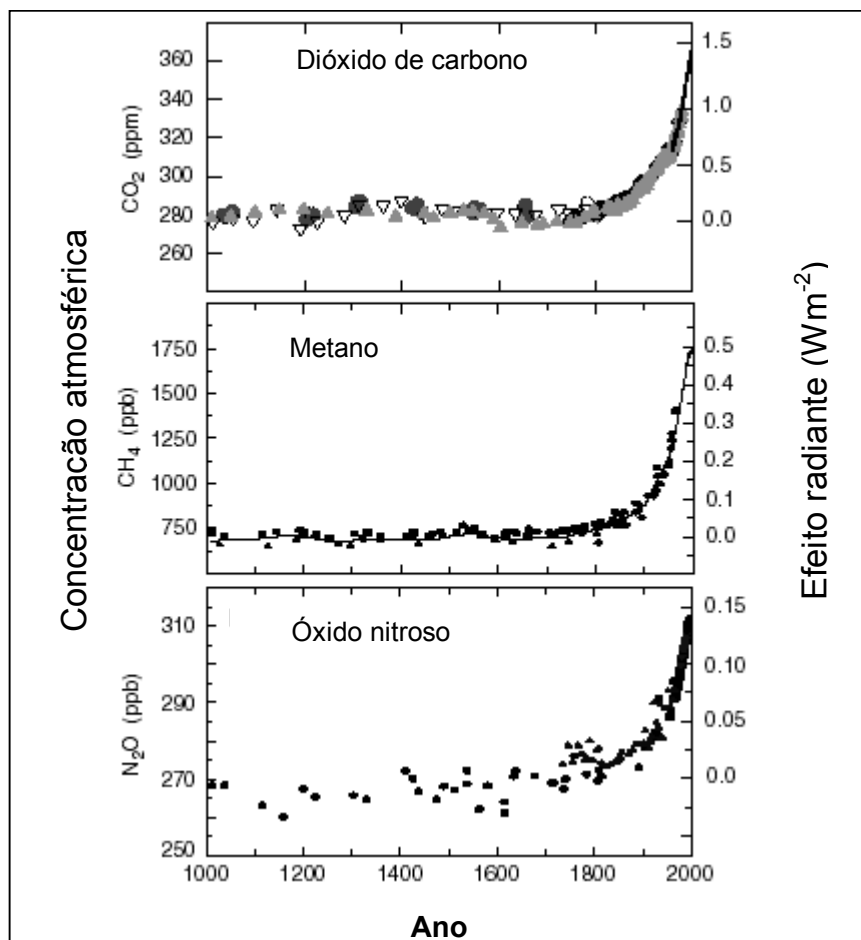


FIGURA 2: Variação da concentração dos principais GEE nos últimos 1.000 anos. Os dados foram obtidos a partir de análise de gelo extraído da Antártica e da Groelândia e de medições atmosféricas (nas últimas décadas). A estimativa do efeito irradiante de cada gás é mostrada no eixo à direita. Adaptado de IPCC (2001a).

No horizonte de longo prazo, os automóveis com pilha a combustível (PaC) são considerados pelas grandes montadoras como a tecnologia limpa mais viável para

substituição dos modelos atuais com motor de combustão interna (MCI) (STEINEMANN, 1999). A PaC é um dispositivo eletroquímico que converte diretamente a energia química do combustível em eletricidade através de reações de oxidação e de redução, ou seja, sem passar pela combustão. A energia elétrica gerada é processada e utilizada para alimentar o motor elétrico que traciona o automóvel. A PaC possui eficiência da ordem de 50%, muito acima dos 20 a 30% típicos do MCI e, além disso, emite apenas vapor d'água.

O combustível ideal para a PaC é o hidrogênio. Entretanto, existem dificuldades técnicas para uso deste gás. Apesar do hidrogênio possuir a mais alta densidade energética gravimétrica entre os combustíveis mais comuns, apresenta densidade energética volumétrica muito baixa, conforme mostrado na TABELA 1. Por exemplo, 1 kg de hidrogênio gasoso, na temperatura ambiente e pressão atmosférica, ocupa o volume aproximado de 12 m³.

TABELA 1: Densidade energética, considerando poder calorífico inferior (PCI), dos combustíveis mais comuns. (Adapatado de TIAX, 2004)

Combustível	Densidade (kgm ⁻³)	Energia/Massa (MJkg ⁻¹)	Energia/Volume (MJl ⁻¹)
Líquido nas CNTP			
Hidrogênio (20 K, 1 atm)	70,8	120	8,5
Metanol	795	20	15,9
Etanol	790	27	21,3
Gasolina	752	44	33,1
Diesel	857	42,6	36,5
Gasoso nas CNTP			
Hidrogênio	0,080	120	0,010
Metano	0,680	50	0,034
Propano	1,86	46,3	0,086
Metanol (vapor)	1,35	20	0,027
Etanol (vapor)	1,94	27	0,052
Gasolina (vapor)	2,88	44	0,127
Diesel (vapor)	5,5	42,6	0,234

Os automóveis atuais com MCI são resultado do aprendizado de mais de 100 anos de desenvolvimento e de mais de 1 bilhão de unidades produzidas. Os consumidores acostumaram-se ao desempenho destas máquinas. Assim sendo, qualquer nova concepção tecnológica de automóvel, ainda que ambientalmente amigável como o automóvel elétrico com PaC, para ser introduzida num processo guiado pelo mercado, deverá igualar ou superar este desempenho.

Os tanques para armazenamento embarcado de hidrogênio disponíveis são volumosos e/ou pesados e caros demais e, em sua maioria, não permitem que os automóveis com PaC tenham autonomia semelhante à dos automóveis com MCI. A solução deste problema deve ser foco dos investimentos em P&D, pois avanços nesta questão teriam impacto significativo na aceleração da comercialização dos automóveis com PaC (NAVC, 2000 e NAVC, 2003). O armazenamento embarcado de hidrogênio constitui o principal problema técnico não resolvido nos automóveis com PaC.

2. Armazenamento Embarcado de Hidrogênio

O hidrogênio pode ser utilizado com vários propósitos, como vetor energético estabilizador da oferta de uma fonte de energia primária intermitente ou sazonal, combustível de sistema estacionário de geração de energia elétrica e/ou calor, matéria-prima industrial, fluido refrigerante e combustível veicular. O sistema de armazenamento de hidrogênio mais apropriado vai depender da aplicação objetivada. Neste capítulo, serão revistos os sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio para uso em automóveis com PaC. Ao avaliar um sistema desse tipo, devem ser consideradas as seguintes características (EWALD, 1998):

- **Densidade Energética Volumétrica (ρ_{EV}):** A ρ_{EV} é calculada dividindo-se a energia química do combustível, geralmente o PCI, pelo volume ocupado pelo combustível. Para o cálculo da densidade ρ_{EV} , adotam-se o volume ocupado apenas pelo combustível ou, mais comumente, os volume ocupado pelo combustível e o tanque de armazenamento ou, ainda, o volumes ocupado pelo combustível e o sistema de armazenamento, isto é, tanque mais equipamentos auxiliares. Este último procedimento é tecnicamente mais correto, porém de aplicação mais difícil a sistemas que ainda estão em fase de desenvolvimento. O volume do sistema de armazenamento é um fator importante a considerar em veículos, pois o espaço disponível é limitado pelo próprio tamanho do veículo e os volumes destinados para carga, para passageiros e para outros sistemas. Esta restrição é mais crítica nos automóveis do que nos ônibus e caminhões. O aumento do volume do sistema de armazenamento geralmente resulta em aumento de peso, pois, se o espaço disponível para passageiros e carga for preservado, o carro terá que crescer para conter um sistema de armazenamento mais volumoso, adicionando mais peso estrutural. Há ainda pequeno aumento da força de arraste e leve perda de dirigibilidade (JAMES et al., 1996). As unidades de ρ_{EV} mais utilizadas são MJl^{-1} ou kWhl^{-1} .

- **Densidade Energética Gravimétrica (ρ_{EG}):** A ρ_{EG} é calculada dividindo-se a energia química do combustível, geralmente o PCI, pelo peso do combustível. De forma análoga ao cálculo da ρ_{EV} , o peso a ser considerado pode ser o do combustível apenas ou, mais comumente, o peso do combustível e o do tanque de armazenamento ou, ainda, o peso do combustível e o do sistema de armazenamento, isto é, tanque mais equipamentos auxiliares. O aumento do peso vai afetar diretamente a aceleração, a capacidade de vencer aclives e o consumo de combustível (YAMANE e FURUHAMA, 1998). Com relação ao peso, ocorre o

chamado efeito de amplificação (JAMES, BAUM *et al.*, 1996), isto é, a adição de mais peso acarreta outros aumentos indiretos de peso. Por exemplo, para manter a aceleração do automóvel, apesar do aumento de peso gerado pelo tanque de hidrogênio, é necessário uma PaC mais potente e, conseqüentemente, mais pesada. Mais peso exige estrutura mais reforçada, via de regra, mais pesada. Além disso, como o consumo de combustível aumenta com o peso, é necessário armazenar mais combustível para manter a autonomia desejada, o que implica em tanques mais pesados e volumosos e, mais uma vez, em estruturas mais reforçadas. As unidades de p_{EG} mais utilizadas são $MJkg^{-1}$ ou $kWhkg^{-1}$.

- **Capacidade de armazenamento:** Esta deve permitir que se alcance a autonomia projetada. Para o sucesso comercial dos automóveis com PaC, a autonomia deve ser semelhante à dos automóveis com MCI, de pelo menos 500 km (NAVC, 2003). Uma vez definida a autonomia, é a partir do consumo específico que é calculada a massa de hidrogênio a ser armazenada. Na TABELA 2 são apresentados alguns valores de consumo específico de automóveis com PaC e hidrogênio armazenado a bordo previstos pela literatura. Pelos dados apresentados, é necessário armazenar de 3 a 5 kg de hidrogênio para alcançar autonomia de 500 km. Entretanto, esses valores são mais baixos do que os apresentados pelos protótipos de automóveis com PaC atualmente em testes. Na TABELA 3 são apresentados dados de consumo dos protótipos com maior quantidade de unidades já produzidas. Verifica-se que a autonomia real está aquém dos 500 km. Para atingir a autonomia de 500 km, os automóveis listados na TABELA 3 deveriam armazenar de 6 a 7 kg de hidrogênio.

- **Compatibilidade geométrica com os outros componentes do automóvel:** Uma vez definido o volume de combustível a ser armazenado, a geometria dos tanques dos carros atuais com MCI pouco afeta o desempenho do sistema de armazenamento, pois eles são feitos de aço ou de outros materiais conformáveis, podendo facilmente assumir as formas adequadas para ocupar os espaços disponíveis; por exemplo, a base do pneu estepe. Para algumas alternativas de armazenamento de hidrogênio, como se verá posteriormente, as formas possíveis do tanque são restritas, principalmente em função de questões estruturais e de transmissão de calor. Nos automóveis, os espaços disponíveis geralmente são na forma de paralelepípedos, assim, ao empregarem-se tanques de formas diversas, além do espaço ocupado pelo tanque, restará também espaço morto, isto é, de difícil aproveitamento. Pragmaticamente, este espaço morto deve ser contabilizado no cálculo do volume do sistema de armazenamento.

TABELA 2: Consumo específico de automóveis com PaC e armazenamento com hidrogênio comprimido e massa de hidrogênio necessária para 500 km de autonomia.

Consumo Específico (MJkm ⁻¹)	H ₂ para 500 km (kg)	Referência
1,02	4,25	(WANG, 1999)
0,81	3,38	(WEISS et al., 2000)
1,01	4,21	(NIELSEN e JORGENSEN, 2000)
0,92	3,83	((S&T) ² CONSULTANTS INC. , 2000)
0,90	3,75	(PEMBINA INSTITUTE, 2000)
0,71	2,96	(OGDEN et al., 1999)
0,87	3,63	(HÖHLEIN et al., 1999)
1,15	4,8	(THOMAS et al., 2000)

TABELA 3: Consumo específico protótipos de automóveis com PaC com maior quantidade de unidades produzidas. Adaptado de (FUEL CELLS 2000, 2005).

Modelo	Consumo Específico (MJkm ⁻¹)
Mercedes Classe A “F-Cell”	1,49
Advanced Ford Focus FCV	1,66
GM Advanced HydroGen3	1,38
Honda FCX	1,26

- **Vida útil:** O sistema de armazenamento deve ser operacional pelo número de ciclos de reabastecimento compatível com a vida útil do veículo como um todo.

- **Confiabilidade:** É um fator crucial para a operação segura e econômica de um veículo e, portanto, fundamental para a aceitação dos automóveis com PaC pelos consumidores.

- **Segurança:** É pré-condição para a introdução de qualquer nova tecnologia, mormente quando esta se destina ao uso público. Ao analisar o risco

incorrido no uso de um combustível, devem ser considerados as possibilidades de ocorrência de acidentes, os danos potenciais advindos destes acidentes e as possibilidades de atuar antes e impedir que os danos efetivamente ocorram. Acidentes com combustíveis podem provocar explosões, incêndios, deterioração de materiais, contaminação de pessoas e do meio ambiente.

Anualmente, cerca de 50 milhões de toneladas de hidrogênio são produzidas no mundo, e a ocorrência de acidentes é bastante restrita. Entretanto, atualmente o hidrogênio é manipulado somente por pessoal especializado, o que não seria o caso quando de sua utilização como combustível automotivo. Por outro lado, é preciso lembrar que misturas ricas em hidrogênio (o chamado gás d'água, mistura de monóxido de carbono e hidrogênio produzida pela reação do carvão incandescente com o vapor d'água) já foram distribuídas por canalização e utilizadas para aquecimento domiciliar em muitas cidades no século XIX e início do século XX.

Devido à percepção, existente na opinião pública, de que o hidrogênio é um gás altamente perigoso, mesmo um índice estatisticamente pequeno de acidentes pode inviabilizar comercialmente o uso deste gás como combustível automotivo. Porém, esta percepção não corresponde à realidade. Os combustíveis apresentam propriedades físicas diferentes entre si, e não cabe, a priori, definir algum como mais ou menos perigoso, mas, sim, analisar os riscos, estabelecer as medidas de segurança e utilizar os procedimentos e os materiais apropriados às especificidades de cada um.

Na TABELA 4 são comparadas algumas das propriedades físicas e químicas do hidrogênio, do metano e da gasolina relevantes para caracterizar o risco dos combustíveis. É importante perceber que os limites superiores de flamabilidade e detonabilidade menores que 100% indicam que um reservatório contendo apenas o combustível não entrará em ignição ou explodirá. Apenas no evento de um vazamento, no espaço em torno, podem ocorrer incêndios ou explosões. A partir das propriedades apresentadas na TABELA 4, é possível avaliar qualitativamente em que situações o hidrogênio oferece maior risco do que outros combustíveis, como é mostrado na TABELA 5.

Ao analisar os riscos provocados pelo hidrogênio, é necessário considerar também a fragilização que este gás provoca, principalmente nos aços, podendo levar componentes a falhar prematuramente e causar acidentes.

TABELA 4: Comparação de Propriedades físicas e químicas do hidrogênio, da gasolina e do metano. (Adaptado de ISO, 2001; Schlapbach e Züttel, 2001; INEEI, 1999)

Propriedade	Unid.	Hidrogênio	Metano	Gasolina
Peso molecular		2,016	16,04	~105
Densidade	kgm ⁻³	0,080	0,680	752
Densidade Energética (volume)	MJl ⁻¹	0,010	0,034	33,1
Coeficiente de Difusão (no ar)	cm ² s ⁻¹	0,61	0,16	0,06
Viscosidade (Cntp)	gcm ⁻¹ s ⁻¹	0,00008	0,00011	0,000052
Odor		não	+/-	sim
Limites de Flamabilidade (no ar)	%	4,0 ~ 75,0	5,3 ~ 15,0	1,0 ~ 7,6
Energia de Ignição	mJ	0,02	0,24	0,29
Temperatura de Auto-ignição	°C	585	540	228~501
Temperatura de Chama (no ar)	°C	2.045	1.875	2.200
Propagação de Chama (no ar)	ms ⁻¹	2,65	0,4	0,4
Energia Térmica Radiante [#]	%	17 ~ 25	30 ~ 42	23 ~ 32
Visibilidade da Chama de Dia		Não	+/-	Sim
Limite de Detonabilidade (no ar)	%	18,3 ~ 59,0	6,3 ~ 13,5	1,1 ~ 3,3
Velocidade do Som no Gás	ms ⁻¹	1.294	448	154

Do que foi exposto, pode-se concluir que a periculosidade de cada combustível vai depender da situação específica que estiver sendo analisada. Vazamentos de hidrogênio apresentam maiores riscos quando ocorrem em locais confinados sem condições adequadas de ventilação, como túneis ou garagens (BARBIR, 1999).

Em qualquer tempo, é no tanque que estará concentrada a maior quantidade de hidrogênio, e, assim, nele devem ser concentradas as medidas de segurança (BARBIR, 1999). As linhas de distribuição de hidrogênio também estão sujeitas a vazamentos. Por isso, é desejável minimizar a extensão da linha de alta pressão, reduzindo a pressão o mais próximo possível da saída do tanque.

TABELA 5: Comparação dos riscos de utilização do hidrogênio em relação a outros combustíveis. (Adaptado de TIAL, 2004).

Propriedades e características que tornam o hidrogênio, relativamente a outros combustíveis, mais propício a vazamentos, incêndios e explosões.	Propriedades e características que tornam o hidrogênio, relativamente a outros combustíveis, menos propício a vazamentos, incêndios e explosões.
• O hidrogênio normalmente é armazenado em pressões muito elevadas ou temperaturas muito baixas, ambas as condições aumentam o potencial de vazamentos. • O pequeno tamanho das moléculas permite que o hidrogênio vaze por selos impermeáveis ao ar. A alta velocidade do som no hidrogênio e a baixa viscosidade do gás resultam em alta taxa volumétrica de vazamento. • O vazamento de hidrogênio é relativamente difícil de detectar (tanto pelos sentidos humanos quanto por sensores). • O vazamento de hidrogênio sobe (como o metano), assim, pode se acumular e formar misturas combustíveis em áreas fechadas, como tetos sem ventilação. • A ampla faixa de flamabilidade do hidrogênio no ar e sua excepcionalmente baixa energia de ignição fazem com que os vazamentos de hidrogênio sejam mais propícios à ignição. • A alta velocidade da chama do hidrogênio no ar torna essas misturas mais propícias à detonação. Deflagrações podem evoluir a detonações em alguns casos. • As chamas do hidrogênio são relativamente difíceis de detectar (tanto pela visão humana quanto por sensores). As telas anti-chama de outros combustíveis não servem para o hidrogênio, pois para este gás a abertura entre tramas deve ser menor.	• A baixa densidade faz com que o vazamento de hidrogênio tenha extrema fluatuabilidade. O rápido fluxo para cima e a diluição do hidrogênio em áreas abertas resultam em volume combustível relativamente pequeno. Combustíveis mais pesados do que o ar (como gasolina, diesel, álcoois) podem se espalhar pelo chão e envolver grandes áreas em chamas de longa duração quando eles entram em ignição. • A alta taxa de difusão do hidrogênio no ar faz com que o hidrogênio se dilua abaixo do limite de flamabilidade mais rapidamente que outros combustíveis. • A baixa energia de ignição e a ampla faixa de flamabilidade pode fazer com que o vazamento de hidrogênio entre em ignição imediatamente e queime como uma pequena chama constante de difusão, de forma que grandes volumes de mistura combustível não acumulam antes de entrar em ignição. • Se misturas de hidrogênio/ar se acumulam e a ignição ocorre quando se atinge o limite de flamabilidade inferior, a liberação de energia resultante e o dano potencial serão menores do que os de outros combustíveis (devido primariamente à baixa densidade do hidrogênio). • Combustíveis como diesel e gasolina emitem quantidade substancial de energia radiante quando queimam, o que faz com que esses incêndios provoquem, com maior probabilidade, danos ou incendeiem objetos próximos ou, ainda, firam pessoas. A queima do hidrogênio libera menos energia térmica por radiação. • Porque automóveis com PaC são mais eficientes do que automóveis com MCI que usam outros combustíveis, eles carregarão menos energia, na forma de combustível, que possa ser liberada em caso de acidente.

Para evitar acidentes com hidrogênio embarcado, medidas preventivas devem ser adotadas, como prover proteção mecânica aos componentes do sistema de armazenamento; utilizar sensores de hidrogênio; evitar vazamentos e, em caso de vazamento, impedir que a mistura ar/combustível atinja os limite de flamabilidade (EIHP2, 2004). No veículo, estas medidas se traduzem em sensores de hidrogênio, tubos de paredes duplas, válvulas de alívio de pressão, corte automático do fornecimento de hidrogênio em caso de vazamento ou colisão, válvulas de proteção redundantes, componentes dimensionados com elevados coeficientes de segurança, barras de proteção, espaços com ventilação forçada, etc. Na FIGURA 3 são apresentados alguns dos sistemas de proteção do Honda FCX.

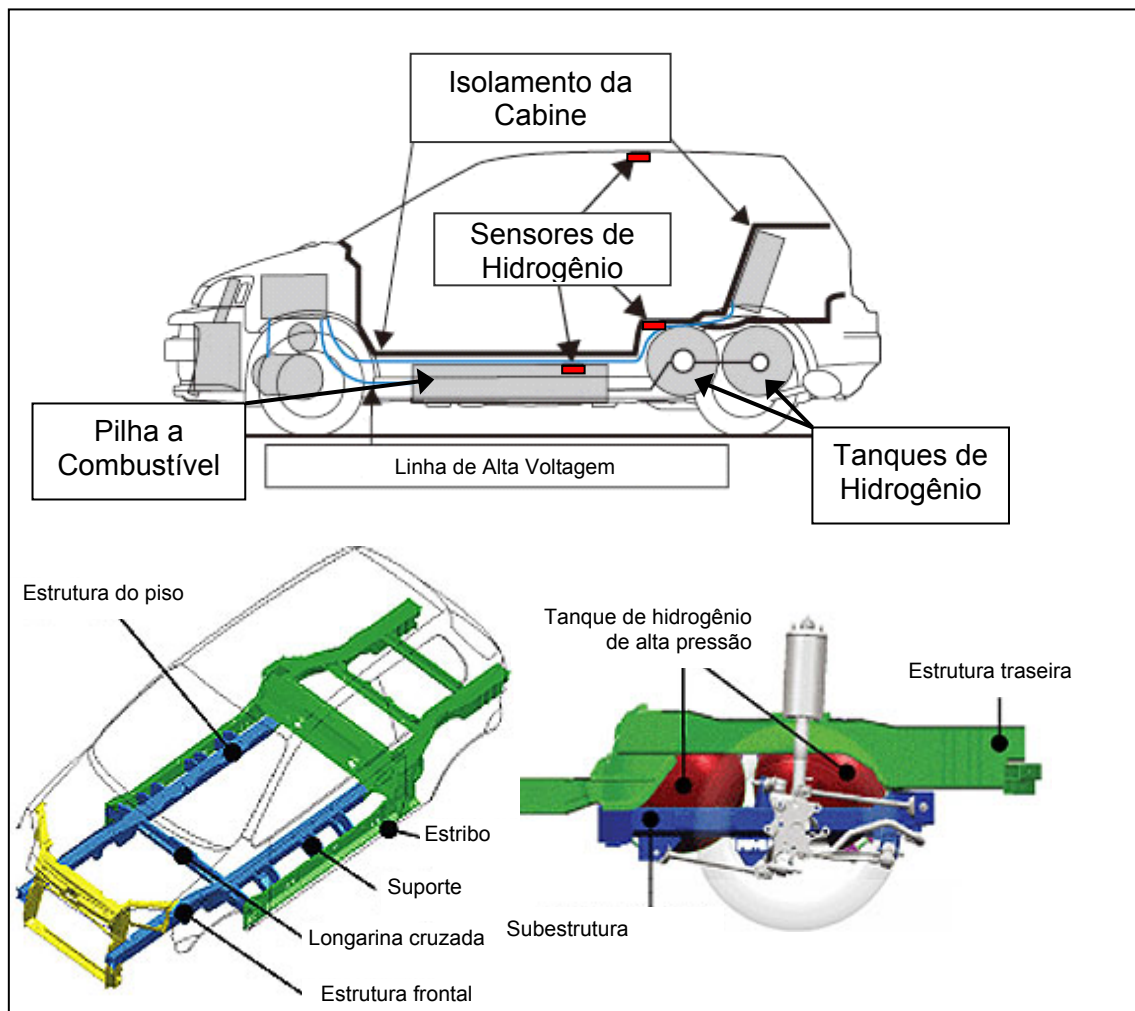


FIGURA 3: Dispositivos de segurança adotados no modelo Honda FCX. Adaptado de <http://world.honda.com/FuelCell/FCX/safety/>.

Ao analisar o hidrogênio como combustível automotivo, a maior preocupação com a segurança é relativa justamente àquelas propriedades que fazem de uma substância um combustível: a energia armazenada e a facilidade de extraí-la. Entretanto, o hidrogênio possui várias características favoráveis à segurança que normalmente não são lembradas: não é oxidante; não é corrosivo; não é tóxico; não é radiativo; não cheira mal; não polui a água, o ar e a terra, não é cancerígeno ou mutagênico (CRUTZEN, 2003).

- **Funcionalidade:** o sistema de armazenamento não é composto exclusivamente pelo tanque, mas também por uma série de equipamentos auxiliares, como dutos, bombas, compressores, válvulas, filtros, trocadores de calor, etc., que vão permitir que o hidrogênio seja introduzido no tanque e disponibilizado para a PaC. Os equipamentos auxiliares também devem possuir as mesmas características demandadas ao tanque de armazenamento. O sistema deve ser simples e de manutenção fácil. Mas o principal aspecto da funcionalidade a ser notado pelos consumidores é o tempo de reabastecimento. Este não deve ser muito mais prolongado do que nos automóveis atuais com MCI.

- **Custo:** o custo total (custo inicial + custo operacional) do sistema de armazenamento vai afetar o ritmo de aceitação da nova tecnologia, restringindo ou ampliando os mercados nos quais ela será competitiva, pois o preço é importante atributo do automóvel.

- **Reciclabilidade:** cerca de 24 milhões de automóveis são sucateados anualmente no mundo (ANL, 2004). Os materiais não reciclados são dispostos em aterros sanitários, causando grave problema ambiental. Qualquer decisão quanto à escolha de materiais na indústria automobilística deve levar em conta as consequências sobre o meio ambiente. A legislação de vários países já impõe aos fabricantes obrigações com relação ao descomissionamento de automóveis e metas de reciclagem dos materiais utilizados (ENVIRONMENT AGENCY, 2005). Desta forma, a reciclabilidade dos materiais empregados na fabricação dos sistemas de armazenamento é um fator a ser obrigatoriamente considerado.

As características que o sistema de armazenamento deve possuir podem ser quantificadas. Na TABELA 6 são apresentadas algumas das metas estabelecidas pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) para o desempenho de sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio.

TABELA 6: Metas técnicas estabelecidas pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) para sistemas* embarcados de armazenamento de hidrogênio (DOE, 2005).

Parâmetro	Unidade	2007	2010	2015	Automóvel com MCI a Gasolina
Densidade energética gravimétrica	kWhkg ⁻¹	1,5	2	3	8,9
	MJkg ⁻¹	5,4	7,2	10,8	32,0
	(%H ₂) em peso	(4,5%)	(6%)	(9%)	
Densidade energética volumétrica	kWhl ⁻¹	1,2	1,5	2,7	6,15
	MJl ⁻¹	4,3	5,4	9,7	22,1
	(%H ₂) em volume	(0,036)	(0,045)	(0,081)	
Custo do sistema	US\$/kWh	6	4	2	0,41
	US\$/MJ	1,7	1,1	0,6	0,1
	(US\$/kgH ₂)	(200)	(133)	(67)	
Vida útil	Ciclos de reabastecimento	500	1.000	1.500	N.A.
Tempo de reabastecimento para 5 kg H ₂	minutos	10	3	2,5	N.A.

* Consideram-se, além do tanque, os outros componentes do sistema de abastecimento.

Se os valores apresentados na TABELA 6 forem utilizados para fabricar um tanque com capacidade de armazenar 5 kg de hidrogênio, desconsiderando os periféricos, ele deverá possuir as características apresentadas na Tabela 7.

As características dos sistemas de armazenamento citadas anteriormente relacionam-se com os aspectos operacionais dos automóveis com PaC. Entretanto, não se pode esquecer que o objetivo básico do uso automotivo do hidrogênio é dar maior sustentabilidade ao atual modelo de transporte individual. Sendo assim, a eficiência energética relacionada com as diversas formas de armazenamento de

hidrogênio, ou seja, a quantidade de energia consumida para acondicionar o hidrogênio e posteriormente liberá-lo para a alimentação da PaC é de suma importância. A eficiência energética do armazenamento não deve ser melhorada apenas porque tem reflexos na viabilidade econômica dos automóveis com PaC, mas também porque tem que ser compatível com a própria razão que leva à adoção do modelo energético baseado no hidrogênio.

TABELA 7: Características de um tanque com capacidade de armazenamento de 5 kg de hidrogênio para atender as metas técnicas estabelecidas pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) para sistemas embarcados de armazenamento de hidrogênio. (Adaptado de BOUZA, READ, SATYAPAL et al., 2004).

Parâmetro	Unidade	2007	2010	2015
Peso do tanque vazio	kg	106	78	50,6
Volume do tanque	l	139	111	62
Custo do tanque	US\$	1.000	666	333

2.1 Tecnologias para Armazenamento Embarcado de Hidrogênio

O armazenamento embarcado de hidrogênio, em tese, pode ser realizado de diversas formas, listadas na TABELA 8. Porém, esta profusão de alternativas não é indicativo da facilidade de obtenção de soluções adequadas, muito pelo contrário, é fruto de décadas de esforço científico-tecnológico na tentativa, ainda não bem sucedida, de desenvolver uma tecnologia de armazenamento embarcado de hidrogênio capaz de atender às exigências rigorosas do mercado.

Nos itens a seguir, os diversos sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio que já chegaram a ser utilizados em protótipos de automóveis com PaC serão analisados e comparados. Muitos dos dados disponíveis na literatura estão incompletos ou são apenas estimativos, mas não a ponto de impedir conclusões importantes sobre as tecnologias atuais de armazenamento embarcado de hidrogênio.

TABELA 8: Formas de armazenamento de hidrogênio.

Estado do Hidrogênio	Forma de Armazenamento	Variante
Hidrogênio Molecular	Gás Comprimido	Temperatura ambiente
		Temperatura criogênica
	Líquido	Pressão atmosférica
		Alta pressão
	Pastoso	
	Adsorvido	Carvão ativado
		Materiais nanocarbonosos
		Zeólitas
		Materiais à base de boro
		Metal-orgânicos
	Microesferas de Vidro	
Hidrogênio Combinado	Combustíveis Líquidos	Hidrocarbonetos
		Álcoois
		Amônia
	Combustíveis Líquidos Reversíveis	Hidrocarbonetos
		Compostos com B e N
	Hidretos	Metais puros
		Intermetálicos
		Complexos
		Químicos
	Ferro Esponja	

2.1.1 Hidrogênio Comprimido

A baixa densidade energética volumétrica do hidrogênio obriga à utilização de formas de adensamento para seu armazenamento. Entre elas, a mais usual é a compressão no estado gasoso, que constitui uma tecnologia já bem dominada, pelo menos até 35 MPa de pressão interna.

2.1.1.1 Densidade Energética Volumétrica (ρ_{EV})

O comportamento do hidrogênio em temperatura ambiente é mais bem descrito pela equação de Van der Waals (Equação 1) do que pela equação dos gases ideais (Equação 2) (ZÜTTEL, 2003):

$$p(V) = \frac{n.R.T}{V - n.b} - a.\frac{n^2}{V^2} \quad \text{Equação 1}$$

$$p(V) = n.R.T \quad \text{Equação 2}$$

Onde p é a pressão do gás, V é o volume, T é a temperatura absoluta, n é o número de moles, R é a constante universal dos gases e os termos “ $a.(n/V)^2$ ” e “ $n.b$ ” fazem as correções devidas aos efeitos da atração entre as moléculas e ao volume real ocupados pelas moléculas do gás, respectivamente. Para o hidrogênio, o valor de a é $0,244 \text{atm}^2\text{mol}^{-2}$, e o de b é $0,02661 \text{l mol}^{-1}$. Na FIGURA 4 são apresentados os volumes que seriam ocupados por 5 kg de hidrogênio na temperatura de 293 K, calculados segundo a equação de Van der Waals, a equação dos gases ideais e medidos experimentalmente. Pode-se verificar que, de fato, a equação de Van der Waals está mais de acordo com o comportamento real do hidrogênio do que a equação dos gases ideais. É importante notar que mesmo empregando pressões tão elevadas quanto 100 MPa, o tanque de hidrogênio comprimido terá de ter mais de 100 litros de volume interno, ou seja, aproximadamente o dobro do volume de um tanque de gasolina de um carro de porte médio, mostrando claramente a principal desvantagem do armazenamento de hidrogênio como gás comprimido.

A TABELA 9 apresenta a ρ_{EV} do hidrogênio para algumas pressões de trabalho na temperatura de 293 K; as pressões de 20 MPa e 25 MPa são empregadas no armazenamento embarcado de gás natural, a pressão de 35 MPa é a mais utilizada

para armazenamento embarcado de hidrogênio e a pressão de 70 MPa, que parece estar próxima do limite prático para o armazenamento embarcado de hidrogênio.

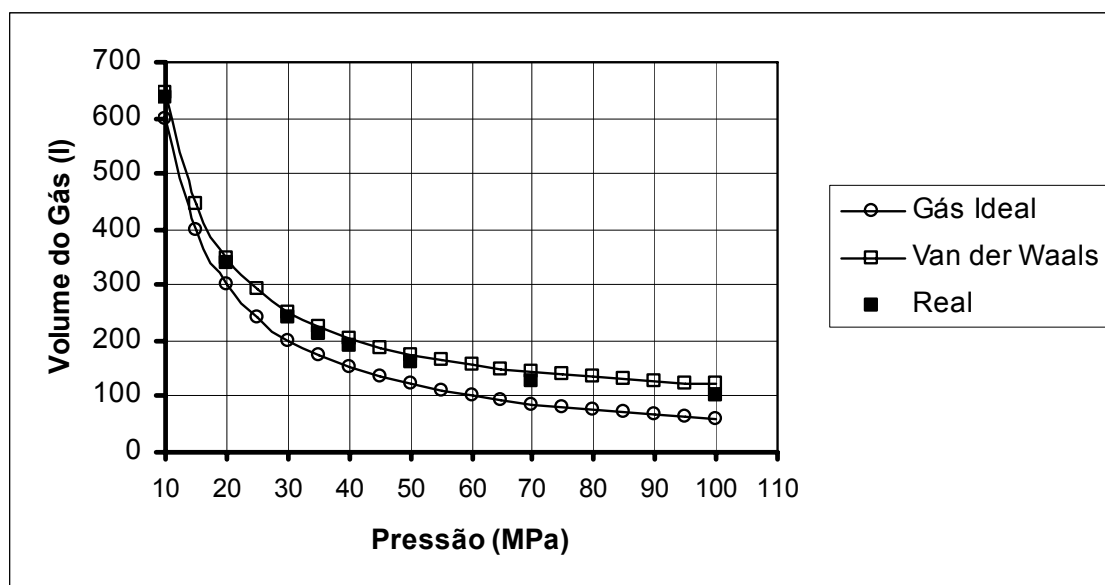


FIGURA 4: Cálculo dos volumes que seriam ocupados por 5 Kg de hidrogênio comprimido a 293 K, considerando a correção de Van der Waals, a equação dos gases ideais e resultados experimentais.

TABELA 9: Densidade energética volumétrica (ρ_{EV}) do hidrogênio a 293 K.

Pressão (MPa)	Densidade Energética por Volume MJl ⁻¹ (kWhl ⁻¹)	Indicação de Variação da Pressão	Indicação de Variação da Densidade
20	1,76 (0,49)	1,00	1,00
25	2,14 (0,59)	1,25	1,22
35	2,82 (0,78)	1,75	1,60
70	4,68 (1,30)	3,50	2,66

Os valores apresentados na TABELA 9 mostram que, mesmo em pressões tão elevadas quanto 70 MPa, não é possível atingir as metas do DOE para ρ_{EV} no

armazenamento de hidrogênio comprimido. Deve ser lembrado que os valores da TABELA 9 referem-se à ρ_{EV} do hidrogênio apenas, enquanto as metas do DOE consideram todo o sistema de armazenamento. Na TABELA 9 também pode ser verificado que a ρ_{EV} do hidrogênio aumenta menos do que a pressão, devido ao já mencionado comportamento não-ideal deste gás. Na TABELA 10 são apresentados valores para a ρ_{EV} de tanques e de sistemas de armazenamento de hidrogênio comprimido.

TABELA 10: Densidade energética volumétrica (ρ_{EV}) de tanques e sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio comprimido.

Tanque 35 MPa (MJl ⁻¹)	Tanque 70 MPa (MJl ⁻¹)	Sistema 35 MPa (MJl ⁻¹)	Sistema 70 MPa (MJl ⁻¹)	Referências
2,5	3,6	---	---	NIEDZWIECKI (2001)
---	3,0	---	---	HYNET (2003)
---	3,6*	---	---	HYNET (2003)
---	---	---	2,9	ABELE (2005)
2,4	3,8	1,8	3,0	BURK e GARDNIER (2005)
---	---	1,5	2,9	IJAZ (2000)

* Projeção considerando os desenvolvimentos em andamento.

2.1.1.2 Densidade Energética Gravimétrica (ρ_{EG})

A principal contribuição ao peso do sistema de armazenamento embarcado de hidrogênio provém do tanque. A espessura da parede que um vaso de pressão cilíndrico deve possuir, para suportar a pressão interna, pode ser calculada a partir das tensões atuantes no equipamento. Quando o raio do tanque é maior que 10 vezes a espessura da parede, o vaso de pressão é dito de paredes finas. Nesta situação, as tensões atuantes nas paredes do tanque são calculadas pelas equações 3, 4 e 5:

$$\sigma_L = \frac{R.p}{2.e} \quad \text{Equação 3}$$

$$\sigma_c = \frac{R.p}{e} \quad \text{Equação 4}$$

$$\sigma_R = 0$$

Equação 5

Onde, σ_L , σ_C e σ_R correspondem à tensão longitudinal, à tensão circunferencial e à tensão radial, respectivamente; e é a espessura da parede, R é o raio interno do cilindro e p é a pressão manométrica interna.

Aplicando-se o critério de escoamento de Tresca, a espessura mínima de parede que garante a não ocorrência do escoamento é dada pela Equação 6.

$$e_{min.} = \frac{2.R.p}{\sigma_0}$$

Equação 6

Onde $e_{min.}$ é a espessura mínima de parede que garante a não ocorrência do escoamento e σ_0 é o limite de escoamento do material da parede do tanque. Na Equação 6, verifica-se que a espessura mínima aumenta linearmente com a pressão interna. Por conseguinte, aumentar a pressão interna, sem alterar as outras condições, embora aumente a ρ_{EV} , resulta na diminuição da ρ_{EG} , pois o hidrogênio não se comporta como um gás ideal nas condições de armazenamento e, assim, como já foi visto, o aumento do número de moles de hidrogênio é inferior ao aumento da pressão. Deve ser lembrado que a espessura de parede nos tanques comercializados é maior do que a calculada pela Equação 6 devido à adoção de coeficientes de segurança que podem chegar a 3,5 (JAMES, BAUM *et al.*, 1996). Na FIGURA 5, como exemplo, é apresentada a simulação da variação da ρ_{EV} e da ρ_{EG} em função da pressão interna para cilindros fabricados com dois tipos diferentes de material: aço, cujo limite de resistência é 460 MPa e cuja densidade é 7.850 kgm⁻³, e um compósito hipotético, cujo limite de resistência é 1.500 MPa e cuja densidade é 3.000 kgm⁻³. Os valores de ρ_{EG} encontrados na simulação do cilindro de material compósito são bem superiores aos apresentados pelos cilindros atualmente fabricados. Na TABELA 11 são apresentados valores para a ρ_{EG} de tanques e sistemas de armazenamento de hidrogênio comprimido.

Os materiais apropriados para a fabricação de tanques para hidrogênio comprimido devem possuir alta resistência específica, isto é, resistência mecânica elevada e baixa densidade. Além disso, devem apresentar baixa permeabilidade ao hidrogênio e resistência à fragilização pelo hidrogênio. Atualmente, os tanques para armazenamento de hidrogênio comprimido são desenvolvidos com base nos tanques para gás natural veicular.

Os cilindros para armazenamento de hidrogênio comprimido foram classificados em 4 tipos pela norma ISO/DIS 15.869:

Tipo 1: Cilindro todo em metal, fabricado em aço ou alumínio.

Tipo 2: Cilindro em metal, fabricado em aço ou alumínio, reforçado externamente com fibras contínuas enroladas na direção circunferencial.

Tipo 3: Cilindro interno em metal, reforçado externamente com fibras contínuas enroladas nas direções circunferencial e longitudinal.

Tipo 4: Cilindro interno de material não-metálico, reforçado externamente com fibras contínuas enroladas nas direções circunferencial e longitudinal.

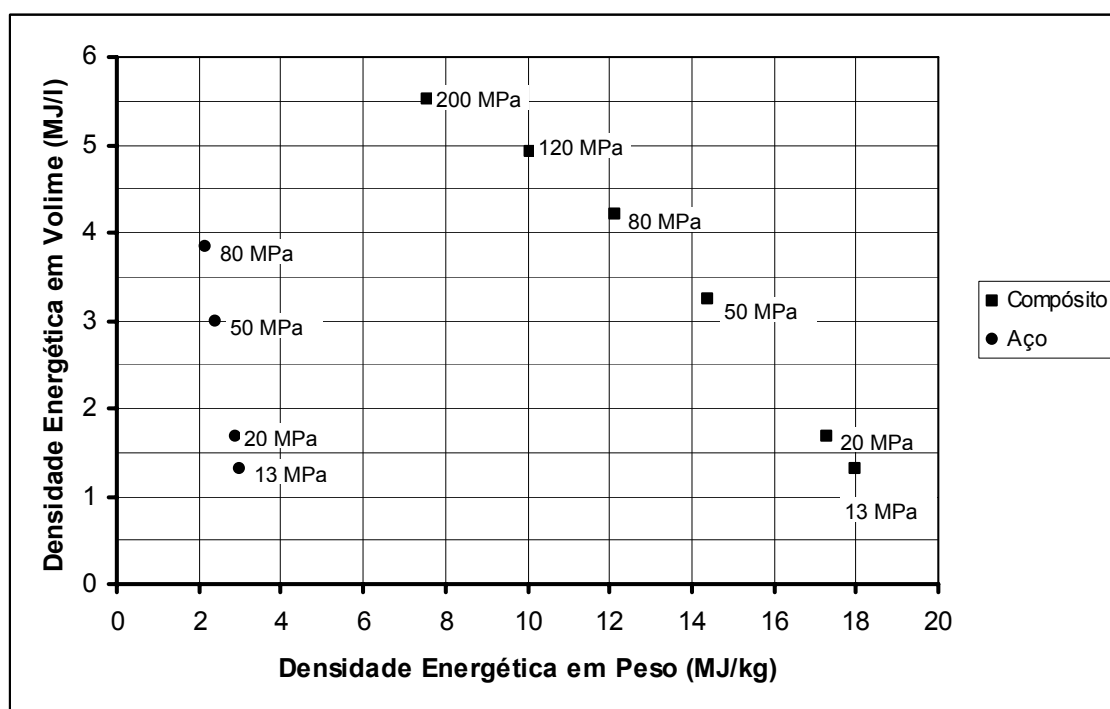


FIGURA 5: Variações na ρ_{EV} e na ρ_{EG} à medida que aumenta a pressão interna, considerando cilindros de aço (aço cujo limite de resistência é 460 MPa e cuja densidade é 7.850 kgm^{-3}) e de material compósito (compósito hipotético cujo limite de resistência é 1.500 MPa e cuja densidade é 3.000 kgm^{-3}). Adaptado de (ZÜTTEL, 2003).

TABELA 11: Densidade energética gravimétrica (ρ_{EG}) de tanques e sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio comprimido

Tanque 35 MPa (MJkg ⁻¹)	Tanque 70 MPa (MJkg ⁻¹)	Sistema 35 MPa (MJkg ⁻¹)	Sistema 70 MPa (MJkg ⁻¹)	Referências
7,0	---	---	---	DYNETEK (2005)
7,5	6,8	---	---	NIEDZWIECKI (2001)
---	6,7	---	---	HYNET(2003)
---	7,8*	---	---	HYNET (2003)
9,0*	8,0*	---	---	SIROSH (2002)
---	---	---	4,7	ABELE (2005)
7,2	6,1	5,4	4,2	BURK e GARDNIER (2005)
---	---	3,8	5,0	IJAZ (2000)

* Projeção considerando os desenvolvimentos em andamento.

Nos tanques do tipo 3 e 4, o cilindro interno apenas contém o hidrogênio, não possui função estrutural; esta é exercida pelas fibras externas. Para o armazenamento embarcado de hidrogênio, os tanques dos tipos 3 e 4 são os mais indicados. Nestas configurações, normalmente o tanque possui três camadas: a mais interna contém o gás e é constituída por um cilindro, fabricado em material com baixa permeabilidade ao hidrogênio e com alta resistência à fragilização pelo hidrogênio; a intermediária é formada pelas fibras que dão a resistência mecânica ao conjunto e a mais externa protege o conjunto de choques e de agressões ambientais. Nos tanques do tipo 3, a primeira camada geralmente é de alumínio, enquanto nos tanques do tipo 4, esta camada é de polímero de alta densidade. As fibras podem ser de vidro ou de carbono. A fibra de vidro é barata, mas é susceptível à fluência e possui resistência mecânica menor do que a fibra de carbono, por isso, esta última é a opção dos principais fabricantes de tanques para armazenamento de hidrogênio comprimido (JAMES, BAUM *et al.*, 1996). A camada mais externa é constituída por polímeros, normalmente epóxi ou fibra de vidro. Na FIGURA 6 é mostrada esquematicamente a estrutura de um tanque de hidrogênio comprimido do tipo 3.

Já são comercializados tanques para hidrogênio para pressões de até 45 MPa (DYNETEK, 2005), e há tecnologia para a fabricação de tanques embarcados de 70 MPa (SIROSH, 2002) e para tanques estacionários de 82 MPa (FRANZKY, 2002).

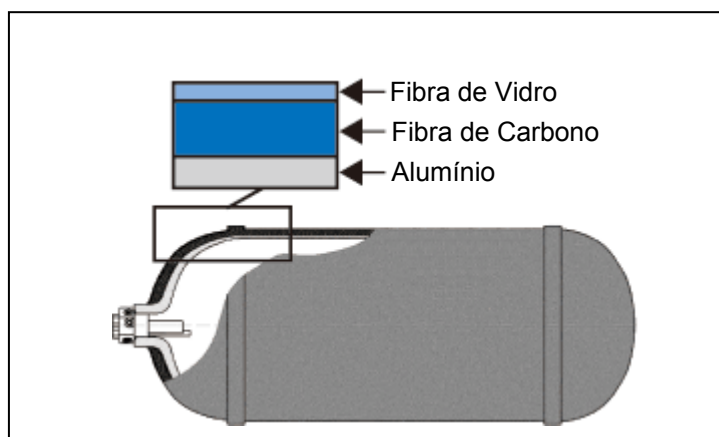


FIGURA 6: Esquema do tanque de hidrogênio comprimido do tipo 3, utilizado no Honda FCX, mostrando a montagem das três camadas que o compõem. (Adaptado de <http://world.honda.com/FuelCell/FCX/tank/>).

2.1.1.3 Capacidade de Armazenamento

A capacidade de armazenamento dos tanques atuais de hidrogênio comprimido é limitada principalmente pelo volume. Os valores de autonomia dos automóveis com PaC e armazenamento embarcado de hidrogênio comprimido, mostrados na TABELA 12, à exceção do modelo Honda FCX, são significativamente menores do que os 500 km considerados adequados.

TABELA 12: Hidrogênio armazenado e autonomia dos protótipos de automóveis com PaC com mais unidades já produzidas. Adaptado de (FUEL CELLS 2000, 2005).

Modelo	Armazenamento	Hidrogênio Armazenado (kg)	Autonomia (km)
Mercedes Classe A "F-Cell"	H ₂ comp. @ 35 MPa	1,8	145
Advanced Ford Focus FCV	H ₂ comp. @ 35 MPa	4,0	290
GM Advanced HydroGen3	H ₂ comp. @ 70 MPa	3,1	270
Honda FCX	H ₂ comp. @ 35 MPa	4,5	430

2.1.1.4 Compatibilidade Geométrica com os Outros Componentes do Automóvel

Como já foi mencionado, a maioria dos espaços disponíveis nos automóveis tem forma de paralelepípedo. Como os tanques para armazenamento de hidrogênio comprimido, por questões estruturais, devem ser cilíndricos, não ocorre a ocupação completa do espaço. Quando a razão entre a largura e a altura do espaço disponível é um número inteiro, o cilindro ocupa menos de 75% desse espaço; se a razão não for um número inteiro, esta ocupação pode atingir valores tão baixos quanto 50% (THIOKOL, 2000). Desta forma, a ρ_{EV} é penalizada. Na FIGURA 7 é apresentado um exemplo ilustrativo da diminuição da ρ_{EV} de um cilindro de 35 MPa provocada pelo comportamento não-ideal do hidrogênio, pelo volume do tanque e pela não-conformabilidade do tanque.

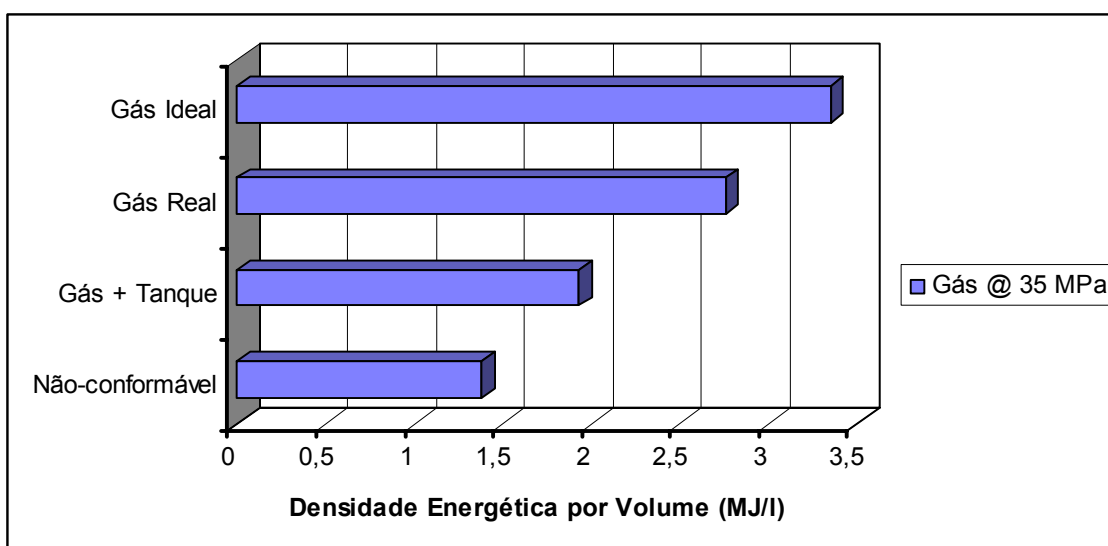


FIGURA 7: Diminuição da ρ_{EV} de um cilindro de 35 MPa provocada pelo comportamento não-ideal do hidrogênio, pelo volume e pela não conformabilidade do tanque. (Adaptado de THOMAS, 2005).

É possível melhorar esses valores com a utilização de tanques conformáveis, permitindo que, com várias células e ainda mantendo o comportamento estrutural de membrana, se ocupe melhor o espaço disponível. Porém, haverá diminuição da ρ_{EG} .

Na FIGURA 8 esta situação é exemplificada. Na FIGURA 9 é apresentado um tanque conformável para 35 MPa constituído por duas células.

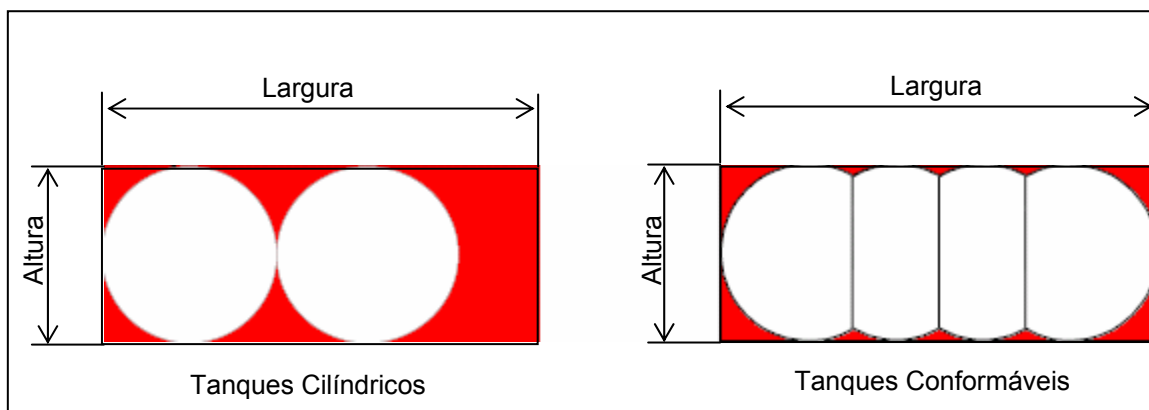


FIGURA 8: Corte transversal mostrando o preenchimento de um espaço em forma de paralelepípedo por cilindros; os cilindros não conseguem ocupar todo o espaço. Mas com a utilização de tanques conformáveis, o índice de aproveitamento do espaço disponível aumenta e pode passar de 80%. Adaptado de (THIOKOL, 2000).



FIGURA 9: Tanque conformável, formado por duas células, para 35 MPa de pressão interna (THIOKOL, 2000).

Uma outra abordagem, mais recente, para o problema da conformabilidade é o uso de tanques com “esqueleto” interno na forma de macro-redes. Estes tanques podem atingir eficiência volumétrica de 90% (WEISBERG, 2004). Com esta concepção, é possível construir tanques com as mais diversas geometrias externas e

que suportem pressões da ordem de 70 MPa. Na FIGURA 10 é mostrado um exemplo deste tipo de estrutura.

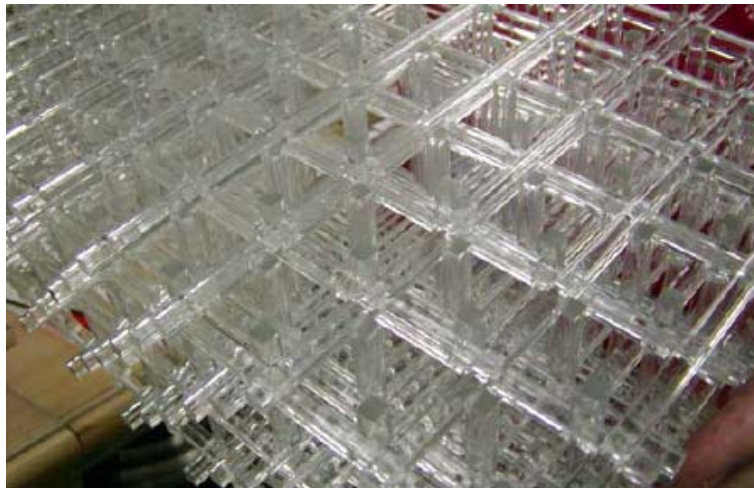


FIGURA 10: Estrutura interna de tanque de hidrogênio comprimido desenvolvida segundo a concepção de macro-redes (WEISBERG, 2004).

2.1.1.5 Vida Útil

Para certificação dos cilindros para hidrogênio comprimido, na falta de normas específicas; a norma ISO 15.869, para tanques de hidrogênio gasoso está em processo de homologação; são utilizadas as normas para cilindros de gás natural veicular: como a ANSI/CSA NGV2-2000 ou ISO – 11.439. Estas normas são bastante rigorosas; e os tanques por ela certificados têm vida útil compatível com a requerida para uso automotivo. Pelo menos um fabricante garante 15.000 ciclos de carregamento (ABELE, 2005).

2.1.1.6 Confiabilidade

A confiabilidade dos sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio comprimido não parece ser uma questão problemática, pode ser considerada semelhante à confiabilidade dos sistemas de gás natural veicular comprimido. Pois, embora aqueles trabalhem com pressões significativamente mais elevadas que estes, seus componentes são adequadamente dimensionados para as suas condições operacionais. Os testes aos quais os cilindros são obrigatoriamente submetidos

incluem (SIROSH, 2002): testes hidrostáticos, ciclagem das condições ambientais, penetração por projétil de arma de fogo, tolerância a defeitos, teste de queda, ciclagem com hidrogênio, propriedades de tração, teste do material do bocal, ciclagem de temperatura, ambiente ácido, incêndio externo, tensão acelerada, permeabilidade, temperatura de amolecimento, cisalhamento da resina e resistência do bocal à torção.

O rigor da certificação pode ser avaliado pelo coeficiente de segurança para pressão interna, determinado pela norma ISO 11.439, para tanques do tipo 3 e 4: 2,35 para tanques com reforço de fibra de carbono, 3,10 para tanques com reforço de fibra de aramida e 3,65 para tanques com reforço de fibra de vidro. E, ainda, os tanques não devem fragmentar ao sofrer penetração por projétil de arma de fogo.

2.1.1.7 Segurança

Além dos riscos inerentes ao hidrogênio como combustível, já discutidos anteriormente, o seu armazenamento como gás comprimido em alta pressão acarreta os seguintes riscos adicionais (CADWALLADER e HERRING, 1999): projeção de fragmentos em caso de explosão, açoitamento com tubo em caso de vazamento, deslocamento de oxigênio e asfixia em espaços confinados, ferimentos e danos provocados por jatos de alta pressão.

2.1.1.8 Funcionalidade

O tempo de reabastecimento de um tanque de hidrogênio comprimido não é um problema, dura cerca de 3 minutos (BURK e GARDNIER, 2005). Porém, durante o enchimento do tanque, ocorre o aquecimento do hidrogênio devido a uma mistura complexa de fatores envolvendo a compressão, a turbulência e o efeito Joule-Thompson, que para o hidrogênio é negativo em temperatura ambiente, ou seja, o hidrogênio se aquece durante a expansão. Experimentos mostraram que, em condições reais de enchimento de um cilindro de 35 MPa, o pico de temperatura pode atingir 85 a 105°C no início do abastecimento (LISS, RICHARDS *et al.*, 2002). A elevação da temperatura de 298 K para 368 K, a pressão constante de 35 MPa, resulta no aumento de 17,8% no volume ocupado pelo hidrogênio. Com a mesma variação de temperatura, se o número de moles for mantido constante, a pressão aumenta em 25%. Se não for permitida a elevação da pressão acima da nominal

durante o abastecimento, de forma a compensar o aquecimento do hidrogênio, não será possível utilizar a capacidade total de armazenamento do tanque, diminuindo a autonomia do automóvel. Os tanques para hidrogênio comprimido atualmente comercializados permitem uma sobrepressão de aproximadamente 25% da pressão nominal durante o abastecimento (DYNETEK, 2005). O aumento da temperatura deve ser controlado. A norma ISO 11.439 recomenda que a temperatura não ultrapasse de 65°C, em operação normal, e 82°C, durante o reabastecimento.

2.1.1.9 Custo

Na TABELA 13 são os preços para os tanques de armazenamento de hidrogênio comprimido. Mais da metade do custo do tanque é originado das fibras e da resina (MITLITSKY, WEIBERG e MYERS, 2000).

TABELA 13: Previsão de custo dos tanques para armazenamento de hidrogênio comprimido.

Tanque 35 MPa (US\$/MJ)	Tanque 70 MPa (US\$/MJ)	Sistema 35 MPa (US\$/MJ)	Sistema 70 MPa (US\$/MJ)	Referências
3,3	4,4	---	---	BURK E GARDNIER (2005)
12,7	11,5	---	---	CONCAWE e EUCAR (2003)
6,35*	5,75*	---	---	CONCAWE e EUCAR (2003)
---	---	---	2,8 ~ 4,7*	ABELE (2005)
0,8 ~ 1,6*	---	---	---	JAMES, BAUM <i>et al.</i> (1996)
1,5 ~ 2,3*	---	---	---	MITLITSKY, WEIBERG, <i>et al.</i> (2000)

* Projeção considerando os desenvolvimentos em andamento, * 2010

2.1.1.10 Reciclabilidade

Os cilindros de metal puro são facilmente recicláveis. Cilindros de compósitos são mais difíceis de reciclar por possuírem materiais diferentes, exigindo processos de separação.

2.1.1.11 Eficiência Energética

O trabalho consumido na compressão de um gás perfeito, em temperatura constante, é dado pela Equação 7:

$$W_1^2 = nRT_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \quad \text{Equação 7}$$

Onde w é o trabalho realizado, n é o número de moles, R é a constante universal dos gases e p é a pressão. Se a compressão do gás for feita sem troca de calor com meio externo, o trabalho consumido é dado pela Equação 8:

$$W_1^2 = nRT_1 \frac{k}{k-1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad \text{Equação 8}$$

Onde k é a razão entre o calor específico a pressão constante e o calor específico a volume constante. Para gases com moléculas diatômicas, como o hidrogênio, o valor de k é igual a 1,4. Na FIGURA 11 são apresentados os valores de energia consumida, em função da % PCI do hidrogênio, calculados pelas equações 7 e 8 para a compressão de um 1kg de hidrogênio de 0,1MPa até 100 MPa, assumindo que este se comporta como um gás ideal. Estes valores correspondem à energia mínima e à máxima que teoricamente seriam consumidas na compressão. Como as equações 7 e 8 são expressões logarítmicas, o trabalho aumenta proporcionalmente menos do que o aumento de pressão, isto é, aumentos adicionais na pressão final necessitam de cada vez menos energia adicional. Mantida a pressão final, o trabalho também é muito afetado pela pressão inicial, pois é função da razão entre as pressões inicial e final. Por exemplo, aumentar a pressão inicial de 0,1 para 0,2 MPa, reduz a energia de compressão até 70 MPa em 10% e 21% para compressão isotérmica e adiabática, respectivamente. Assim, métodos de produção de hidrogênio nos quais o gás é gerado com pressões elevadas resultam em redução significativa do trabalho de compressão. Há problemas práticos importantes na utilização de compressores com grande taxa de compressão. Para contorná-los, utiliza-se a compressão em estágios, onde o compressor seguinte aspira a partir da descarga do anterior. Cada estágio de compressão pode ser considerado adiabático. Entre dois estágios consecutivos faz-se um resfriamento. Desta forma, o trabalho consumido situa-se entre os valores calculados pelas Equações 7 e 8.

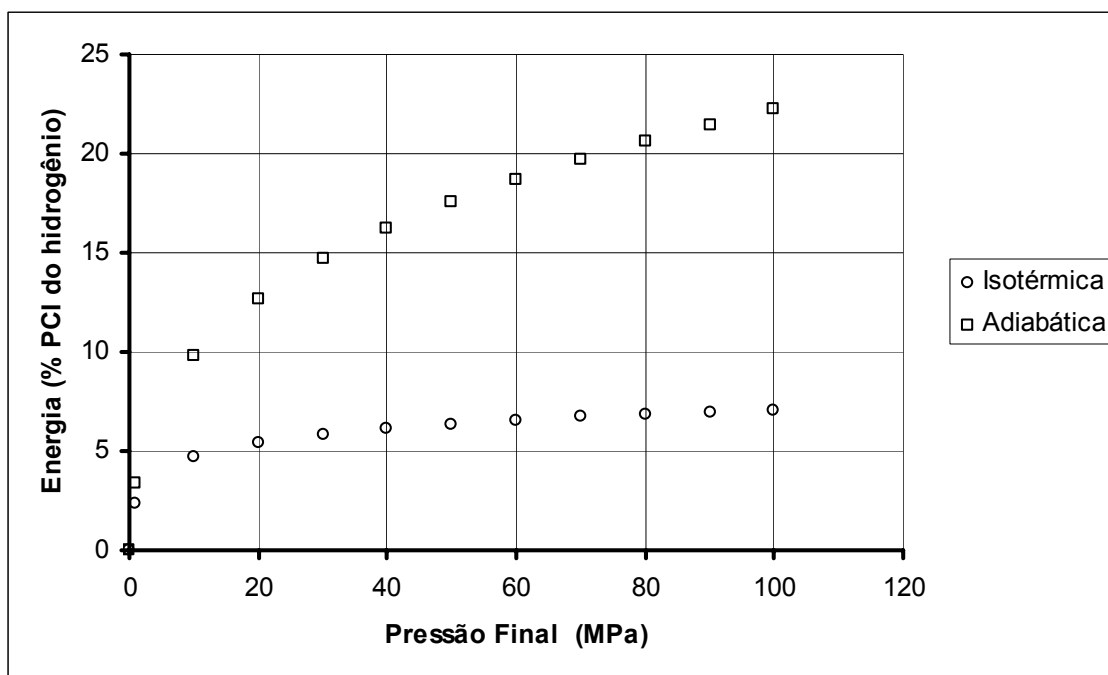


FIGURA 11: Trabalho teórico consumido na compressão de 1 kg de hidrogênio a 298 K .

O hidrogênio pode ser comprimido em compressores para gás natural, com pequenas modificações para evitar vazamentos. A energia consumida na compressão real do hidrogênio não pode ser calculada exatamente pelas Equações 7 e 8 devido ao comportamento não-ideal do hidrogênio e às perdas do compressor. A energia consumida por compressores modernos para compressão de 1 kg de hidrogênio de 0,1 MPa até as pressões finais de 20 MPa e 80 MPa é de 10 e 17 MJkg⁻¹, respectivamente, ou, de outra forma, 8 e 14% do PCI do hidrogênio (BOSSEL, 2003).

2.1.1.12 Conclusão

O armazenamento de hidrogênio na forma comprimida é uma tecnologia bem dominada até 35 MPa, pelo menos. Para pressões maiores, até 70 MPa, já há tanques desenvolvidos como protótipos. Esses tanques utilizam materiais caros, como fibras de carbono, o que penaliza comercialmente esta alternativa. Mas, mesmo na pressão de 70 MPa, a densidade energética volumétrica ainda é relativamente

baixa. Os riscos envolvidos no armazenamento de hidrogênio em pressões tão elevadas também pesam negativamente contra esta tecnologia.

2.1.2 Hidrogênio Líquido

O hidrogênio líquido, no ponto de ebulição normal, possui densidade de $70,8 \text{ kgm}^{-3}$, ou seja, 845 vezes maior do que a densidade do vapor na CNTP: $0,0838 \text{ kgm}^{-3}$. Assim sendo, torna-se uma opção interessante para contornar a baixa densidade do hidrogênio gasoso. Na FIGURA 12 são comparadas as ρ_{EV} do hidrogênio líquido e do hidrogênio comprimido, mostrando claramente o ganho advindo do uso do hidrogênio líquido. Entretanto, a temperatura de ebulição do hidrogênio a pressão atmosférica é de apenas 20,27 K. Portanto, é necessário que o tanque de armazenamento possua um sofisticado sistema de isolamento para impedir a transferência de calor, do ambiente para o interior do tanque, e a conseqüente vaporização do hidrogênio líquido, pois esta pode levar o tanque à ruptura pelo aumento da pressão interna. Por outro lado, o hidrogênio é extraído do tanque apenas na fase gasosa. Assim, no interior do tanque, é instalada uma resistência elétrica para vaporizar o hidrogênio líquido de acordo com a demanda da PaC.

2.1.2.1 Densidade Energética por Volume (ρ_{EV})

A ρ_{EV} do hidrogênio líquido é $8,5 \text{ MJl}^{-1}$, quase o dobro da ρ_{EV} do hidrogênio comprimido a 70 MPa. Porém, em termos práticos, é preciso considerar também o espaço ocupado pelo tanque, que é relativamente volumoso em função da necessidade do isolamento térmico. O tanque de hidrogênio líquido funciona como uma garrafa térmica. É um cilindro de alumínio ou aço inoxidável austenítico, com parede dupla e com elementos isolantes entre as paredes. Estes elementos isolantes devem minimizar a transmissão de calor por condução, convecção e radiação. Para minimizar as duas primeiras formas de transmissão de calor, o espaço entre as paredes é evacuado. A transmissão por radiação é minimizada pelo uso de diversas camadas de folhas finas altamente reflexivas, feitas com alumínio ou com polímero com deposição metálica. Como forma adicional de isolamento térmico, alguns tanques possuem um tubo enrolado helicoidalmente ao longo do cilindro, a meio caminho entre as duas paredes, por este tubo é extraído o hidrogênio na fase gasosa, ainda em baixa temperatura, de forma a resfriar o isolamento e reduzir a transmissão de calor

(JAMES, BAUM *et al.*, 1996). A parede de um tanque de hidrogênio líquido normalmente possui de 50 a 60 mm de espessura (IJAZ, 2000). A espessura elevada faz com que a ρ_{EV} do tanque seja baixa para cilindros de raio pequeno. Na TABELA 14 são apresentados valores para a ρ_{EV} de tanques e sistemas de armazenamento de hidrogênio líquido.

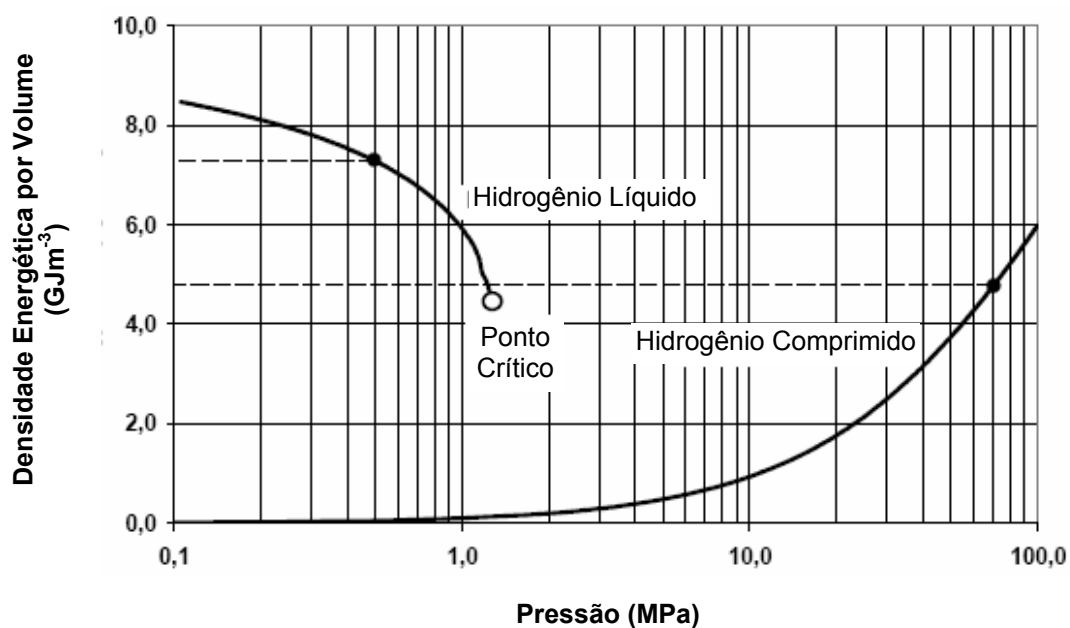


FIGURA 12: Comparação entre as ρ_{EV} do hidrogênio gasoso e do hidrogênio líquido em função da pressão. (Adaptado de KRAINZ, BARTLOKER *et al.*, 2004).

TABELA 14: Densidade energética volumétrica (ρ_{EV}) de tanques e de sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio líquido.

Tanque de Hidrogênio Líquido (MJl^{-1})	Sistema de Hidrogênio Líquido (MJl^{-1})	Referências
4,0	---	NIEDZWIECKI (2001)
3,8 ~ 5,6	---	HYNET (2005)
7,6	6,2	BURK e GARDNIER (2005)
---	2,0 ~ 3,3	IJAZ (2000)

Na FIGURA 13 são mostrados o tanque de hidrogênio líquido utilizado pela GM no projeto HydroGen3 e o esquema interno de um tanque de hidrogênio líquido.

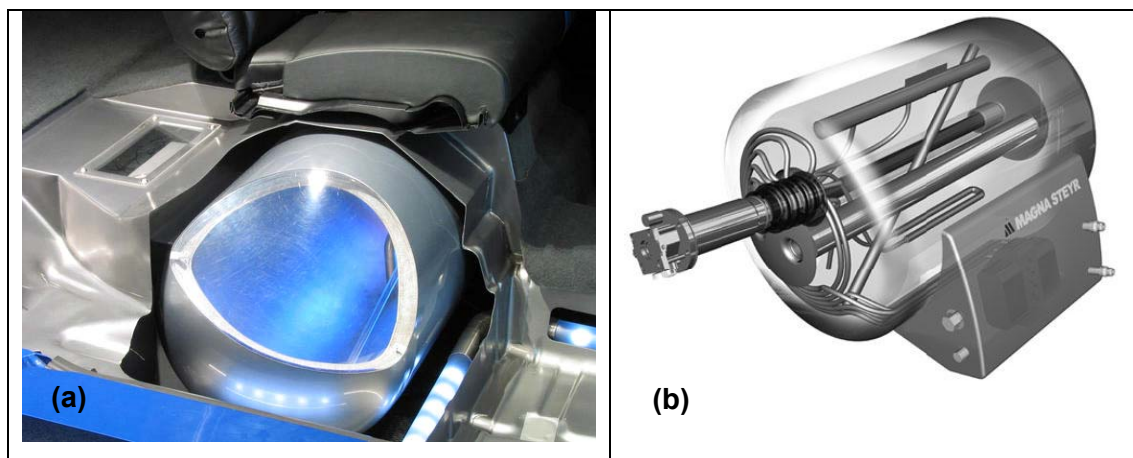


FIGURA 13: (a) Tanque de hidrogênio líquido, com capacidade para 4,6 kg, utilizado pela GM no projeto HydroGen3 (www.gm.com); (b) Esquema interno de um tanque de hidrogênio líquido (www.magnasteyr.com).

2.1.2.2 Densidade Energética Gravimétrica (ρ_{EG})

Aumentar o diâmetro do cilindro também melhora a ρ_{EG} , pois o volume aumenta proporcionalmente com o quadrado do raio do cilindro, enquanto a área da parede aumenta linearmente com o raio do cilindro. Na TABELA 15 são apresentados valores para a ρ_{EG} de tanques e sistemas de armazenamento de hidrogênio líquido.

TABELA 15: Densidade energética gravimétrica (ρ_{EG}) de tanques e de sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio líquido.

Tanque de Hidrogênio Líquido (MJkg ⁻¹)	Sistema de Hidrogênio Líquido (MJkg ⁻¹)	Referências
8,4	---	NIEDZWIECKI (2001)
6,4 ~ 14,4	---	HYNET (2005)
24	18	BURK e GARDNIER (2005)
---	4,2 ~ 5,0	IJAZ (2000)

Os tanques atualmente são produzidos em aço inoxidável austenítico ou, mais raramente, em alumínio. Há projetos objetivando aumentar a densidade energética volumétrica dos tanques de hidrogênio líquido para $28,8 \text{ MJkg}^{-1}$ fabricando-os com materiais compósitos (STORHY, 2005).

2.1.2.3 Capacidade de Armazenamento

A maior densidade energética volumétrica do hidrogênio líquido permite armazenar mais hidrogênio no automóvel, o que resulta em aumento da autonomia. Por exemplo, a versão com tanque de hidrogênio líquido do modelo HydroGen3 da GM possui autonomia de 400 km, garantida pelos 4,6 kg de hidrogênio armazenado, contra apenas 270 km do modelo com tanque de hidrogênio comprimido, que armazena 3,1 kg de hidrogênio.

2.1.2.4 Compatibilidade Geométrica com os Outros Componentes do Automóvel

A transmissão de calor é proporcional à área da superfície de troca. Portanto, reduzir a razão entre a superfície externa e o volume diminui a quantidade de calor, por unidade de massa do hidrogênio, que flui do meio externo para o interior do tanque. Diminuir a área específica traz a vantagem adicional de aumentar a ρ_{EG} , pois as paredes do tanque contribuem com a maior parte do peso do sistema de armazenamento. O sólido que possui menor relação área/volume é a esfera. Contudo, é muito problemático acomodar uma esfera de grande raio nos espaços disponíveis no automóvel. Normalmente adota-se o cilindro como solução alternativa; e incorre-se nos mesmos problemas de acomodação dos cilindros para armazenamento de hidrogênio comprimido. O espaço disponível para o comprimento do cilindro geralmente é a distância entre as rodas no eixo traseiro. O raio do cilindro vai depender do posicionamento do tanque, tanques posicionados em baixo do banco traseiro têm maiores restrições quanto ao raio do que tanques posicionados no porta-malas.

Já existem tanques para armazenamento de hidrogênio líquido com geometrias alternativas. Na Alemanha são fabricados tanques para ônibus com seção elíptica. São tanques com 190 l de volume interno, apresentam densidades energéticas de

16,2 MJkg⁻¹ e 7,7 MJl⁻¹ e evaporação de 1% ao dia (BMW, 2005). No futuro estes tanques poderão ter geometria livre (HARBIG, 2005).

2.1.2.5 Vida Útil

Como os tanques de hidrogênio líquido operam em pressões próximas da atmosférica, não há tantos problemas relativos à resistência mecânica como nos tanques de hidrogênio comprimido. Todavia, ocorre perda da capacidade de isolamento térmico devido a vibrações, o que tende acarretar maior perda por evaporação à medida que o tanque envelhece (JAMES, BAUM *et al.*, 1996).

2.1.2.6 Confiabilidade

Os sistemas de armazenamento de hidrogênio líquido são mais complexos do que os sistemas de armazenamento de hidrogênio comprimido, o que tende a aumentar a ocorrência de falhas operacionais. Quanto à robustez dos tanques, estes são testados com rigor, por exemplo, aquecimento até 1.000°C, ruptura por aumento de pressão devido à falha da válvula de alívio e *crash-test*. Em nenhuma dessas situações deve ocorrer a explosão do tanque (BMW, 2005). A norma ISO 13.985.3, referente a tanques automotivos de hidrogênio líquido, está em elaboração.

2.1.2.7 Segurança

Um dos riscos advindos dos tanques de armazenamento de hidrogênio líquido é o aumento da pressão interna devido à vaporização do líquido quando o automóvel não está em uso (quando o automóvel está funcionando, o hidrogênio vaporizado é consumido pela PaC). O volume do hidrogênio ao passar do estado líquido ao gasoso, nas condições normais de ebulição, aumenta 52,8 vezes. Para liberar o excesso de hidrogênio gasoso e manter a pressão interna nos níveis de projeto, os tanques de armazenamento de hidrogênio líquido são dotados com uma válvula de alívio de pressão. A liberação desse hidrogênio, principalmente em locais confinados, representa um risco. Há modelos dotados de um sistema especial que faz a mistura do hidrogênio com o ar e a oxida cataliticamente a vapor d'água (FISCHER, SCHNAGL, *et al.*, 2003).

A baixa temperatura do hidrogênio líquido traz uma série de riscos (CADWALLADER e HERRING, 1999):

- Nos seres humanos, pode provocar queimaduras criogênicas, queimaduras no pulmão devido à inalação de vapores gelados e hipotermia. Há, ainda, o risco de asfixia em espaços confinados.
- No caso de um vazamento de hidrogênio líquido no ambiente, a baixa temperatura esfria o ar em contato e a dispersão do hidrogênio evaporado é mais lenta que nos vazamentos de hidrogênio comprimido, aumentando o risco de incêndios ou explosões. Dependendo das condições do vazamento, pode também ocorrer a condensação do ar, gerando zonas ricas em oxigênio, mais susceptíveis a incêndios e explosões.
- Nos materiais, aumenta a chance da ocorrência de falhas mecânicas devido à fragilização por temperatura baixa ou por tensões provocadas devido à contração térmica.

2.1.2.8 Funcionalidade

O tempo de reabastecimento do hidrogênio líquido é semelhante ao dos combustíveis líquidos comuns (JAMES, BAUM *et al.*, 1996). Do ponto de vista da funcionalidade, o maior problema advém da evaporação do hidrogênio líquido. O hidrogênio gasoso, como já foi visto, deve ser purgado para evitar a escalada da pressão interna do tanque, é a chamada perda por evaporação. Portanto, mesmo o automóvel parado e desligado sofre perdas de hidrogênio. A evaporação é fruto do aquecimento do hidrogênio líquido pelo calor que penetra no tanque a partir do ambiente externo. As perdas diárias por evaporação podem representar de 1 a 3% do hidrogênio armazenado (WOLF, 2002), dependendo da qualidade do isolamento térmico e do tamanho do tanque. A evaporação do hidrogênio principia após um determinado tempo, chamado de tempo de dormência. Normalmente este tempo é de até três dias. O tempo de dormência pode ser estendido por até doze dias utilizando um sistema que resfria e liquefaz o ar, em contra-corrente, na saída do hidrogênio gasoso (LINDE, 2005). Com o ar liquefeito, preenche-se um espaço entre as duas paredes do tanque. Este “colchão” de ar líquido atua como uma barreira térmica, pois o calor que penetra no tanque é consumido na evaporação do ar líquido em vez de evaporar o hidrogênio líquido. Este sistema é mostrado na FIGURA 14.

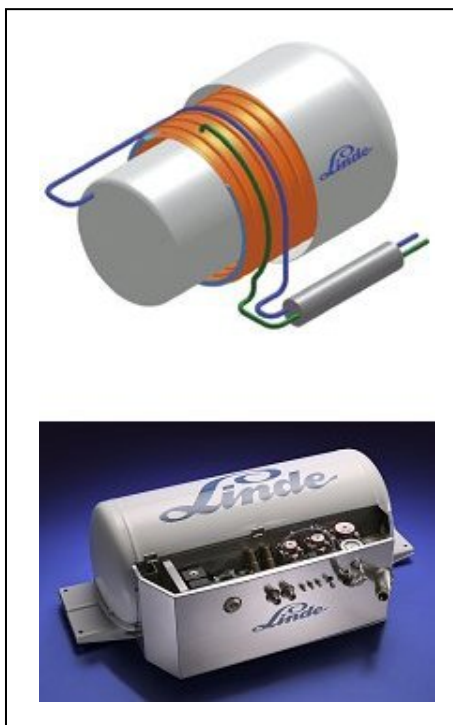


FIGURA 14: Tanque de hidrogênio líquido com sistema de retardo de evaporação. O hidrogênio gasoso, em baixa temperatura, ao sair do tanque, passa por um trocador de calor em contra-corrente e liquefaz o ar. O ar líquido é acumulado entre as paredes do tanque e atua como barreira térmica, estendendo o período de dormência para até doze dias (LINDE, 2005).

2.1.2.9 Custo

O custo dos tanques de armazenamento de hidrogênio líquido, menor do que o dos tanques de hidrogênio comprimido, é mostrado na TABELA 16. Os custos dos componentes e da montagem correspondem a mais de 2/3 do custo total do tanque (KRAINZ, BARTLOKER *et al.*, 2004).

2.1.2.10 Reciclabilidade

Os tanques de armazenamento de hidrogênio líquido feitos de aço ou alumínio são recicláveis sem maiores problemas, assim como os filmes metálicos isolantes.

TABELA 16: Previsão de custo dos tanques de armazenamento de hidrogênio líquido.

Custo do Tanque de Hidrogênio Líquido (US\$/MJ)	Ano	Fonte
1,7	Atual	BURK e GARDNIER (2005)
11,50	2002	CONCAWE e EUCAR (2003)
5,75	2010	CONCAWE e EUCAR (2003)
0,8	Futura	HYPNET (2005)
0,6	Futura	(JAMES, BAUM <i>et al.</i> , 1996)

2.1.2.11 Eficiência Energética

A produção de hidrogênio líquido consome grande quantidade de energia. Basicamente o processo consiste de compressão do gás seguida de expansão (TZIMAS, FILIOU *et al.*, 2003). Entretanto, a temperatura de inversão do efeito Joule-Thomson (acima da temperatura de inversão, o gás aquece durante a expansão; abaixo da temperatura de inversão, o gás esfria durante a expansão) do hidrogênio é baixa, 200 K na pressão atmosférica. Assim, o hidrogênio deve ser pré-resfriado antes da expansão. O hidrogênio líquido é obtido pela separação da fase líquida resultante de cada ciclo de compressão, pré-resfriamento e expansão. O trabalho ideal de liquefação é de 11, 7 MJkg⁻¹. A energia ideal de liquefação é composta pelas parcelas de redução da temperatura do hidrogênio até a temperatura de condensação, transformação de fase gás/líquido e conversão do orto-hidrogênio em para-hidrogênio. Porém, o consumo real é bem maior, entre 36 e 54 MJkg⁻¹, ou seja, de 30 a 45% do PCI do hidrogênio. Os menores valores de consumo energético correspondem às plantas maiores.

2.1.2.12 Tanque de Hidrogênio Comprimido Isolado Termicamente

É um tanque criogênico cuja parede interna pode suportar até 35 MPa de pressão (ACEVES, MARTNEZ-FRIAS *et al.*, 2002). Podem ser reabastecidos com hidrogênio líquido ou hidrogênio comprimido, permitindo maior flexibilidade na utilização da infra-estrutura de abastecimento. A resistência à pressão interna reduz

as perdas por evaporação, pois o tanque pode conter mais gás antes de realizar a purga pela válvula de alívio. A ρ_{EG} e a ρ_{EV} obtidas são, respectivamente, $8,4 \text{ MJkg}^{-1}$ e $4,4 \text{ MJl}^{-1}$ (WEISBERG, ACEVES *et al.*, 2005).

2.1.2.13 Conclusão

A tecnologia de armazenamento de hidrogênio na forma líquida já está dominada. A densidade energética por volume do hidrogênio líquido é superior àquela alcançável pelo hidrogênio comprimido nas pressões viáveis de serem empregadas na prática. Contudo, esta diferença diminui em função da necessidade de utilização de tanques com paredes espessas para acomodar o isolamento térmico necessário. O grande consumo de energia necessário para liquefazer o hidrogênio e as perdas por evaporação são questões que tornam esta tecnologia pouco viável para uso generalizado.

2.1.3 Combustíveis Líquidos

Para contornar a falta de infra-estrutura de produção e de distribuição de hidrogênio, assim como os problemas oriundos do armazenamento embarcado do gás, foram desenvolvidas tecnologias para utilização de combustíveis líquidos, principalmente metanol e gasolina, em automóveis com PaC. Note-se que em um litro de gasolina ou de metanol há mais hidrogênio do que em um litro de hidrogênio líquido (121g H_2 por litro de gasolina, 100g H_2 por litro de metanol e $70,8\text{g H}_2$ por litro de hidrogênio líquido a 20K e 1 atm de pressão).

Os combustíveis líquidos são armazenados em tanques, como os utilizados nos automóveis com MCI, e são processados termoquimicamente, a bordo, para a geração do hidrogênio que irá alimentar a PaC. O processamento termoquímico compreende três etapas principais: a reforma, quando o combustível é transformado em um gás rico em hidrogênio e CO; a conversão água/gás, onde o CO reage com vapor d'água e gera CO_2 e mais hidrogênio; e a purificação, geralmente a oxidação preferencial do CO remanescente.

Para o metanol, o processo termoquímico mais utilizado é a reforma a vapor, e para a gasolina, empregam-se a oxidação parcial ou a reforma autotérmica.

A reação total de reforma a vapor do metanol é descrita na Equação 9:

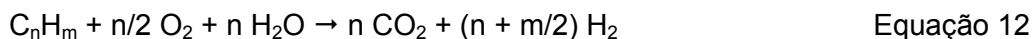


Esta reação é realizada em duas etapas: a decomposição do metanol, descrita na Equação 10, e a reação de conversão água/gás, descrita na Equação 11:



A reação total de reforma a vapor do metanol é endotérmica. O calor é fornecido pela combustão catalítica do gás de exaustão do anodo da PaC, que ainda contém hidrogênio não transformado (PETERS, DÜSTERWALD *et al.*, 2000). A reação de decomposição do metanol ocorre na faixa de temperatura de 250~300°C, com auxílio de catalisadores de CuO/ZnO.

Na oxidação parcial da gasolina, esta reage com oxigênio subestequiométrico em temperaturas bem mais elevadas do que na reforma a vapor do metanol, na faixa de 700 a 1.300°C, dependendo da tecnologia aplicada (DOCTER e LAMM, 1999). A reação total é descrita na Equação 12 .

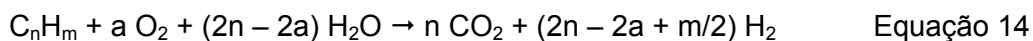


Esta reação também se processa em duas etapas: a oxidação parcial, propriamente dita, descrita na Equação 13, e a reação de conversão água/gás, já descrita na Equação 11. A reação de conversão água/gás ocorre em dois estágios: a 400°C e a 200°C.



Na realidade, como o ar é a fonte do oxigênio utilizado na reação, o produto final vai conter nitrogênio, em torno de 45% no gás seco (BROWN, 2001). A reação de oxidação parcial é exotérmica e não necessita de fontes externas de calor. Contudo, a reforma da gasolina, por ser realizada em temperaturas mais elevadas e exigir mais etapas, impõe mais desafios em P&D&E que a reforma do metanol.

Na reforma autotérmica, o combustível reage com oxigênio subestequiométrico (reação exotérmica) e com vapor d'água (reação endotérmica), as quantidades de reagentes são balanceadas de forma que não haja necessidade de aporte externo de energia. A reforma autotérmica é descrita na Equação 14.



Sendo o ar a fonte de oxigênio, também haverá nitrogênio no produto final.

Como teores de CO acima de 10 ppm envenenam o catalisador do anodo da PaC, é necessária a oxidação preferencial do CO ou, então, mais raramente, a metanação, descritas nas Equações 15 e 16, respectivamente:



O enxofre também é extremamente deletério para os catalisadores do processador e da PaC (BROWN, 2001). Assim, as gasolinas atuais precisam ser dessulfuradas previamente ao processamento termoquímico nos reformadores embarcados.

Além do metanol e da gasolina (e de outros hidrocarbonetos líquidos, como o diesel, querosene, nafta, etc.), outros combustíveis líquidos podem ser utilizados para gerar hidrogênio para a PaC: metano (CH₄) líquido, amônia (NH₃), hidrazina (N₂H₄) e etanol (C₂H₅OH). Todos apresentam algum tipo de desvantagem: o metano líquido tem temperatura criogênica, -175°C, e a reforma exige temperatura elevada (BROWN, 2001); a amônia é tóxica (RAISSI, 2002); a hidrazina é muito tóxica e instável; a reforma do etanol é mais complexa que a do metanol. Das alternativas apresentadas, o etanol teria mais possibilidades de vir a ser utilizado em larga escala por já ser utilizado como combustível automotivo e por ser renovável.

O reformador é um equipamento complexo, caro, pesado e muito volumoso. De tal sorte, que a vantagem da maior densidade dos combustíveis líquidos é em parte, se não totalmente, perdida. A Toyota lançou, no final de 2001, o modelo FCHV-5, automóvel com PaC e com reformador de gasolina a bordo. O tanque de gasolina tinha volume interno de 35 l, mas o volume do reformador era de 120 l (FCTODAY, 2001). Os reformadores de metanol atingiram um estágio mais avançado de desenvolvimento tecnológico do que os reformadores de gasolina, e muitas montadoras desenvolveram protótipos de automóveis com PaC e reformador de metanol.

As grandes montadoras descontinuaram ou diminuíram significativamente seus esforços no desenvolvimento de reformadores no início dos anos 2000 (NAE, 2004). Todavia, há grande interesse no desenvolvimento de reformadores para

aplicações estacionárias. Os reformadores multicomcombustíveis tornaram-se uma opção atraente para esta aplicação. Os avanços conseguidos nessa área podem estimular as montadoras a retomar esta alternativa. Por exemplo, a Renault pretende lançar em 2010 um automóvel com PaC e reformador de gasolina (BOUDJEMAA, 2004). Os automóveis com PaC e reformador de gasolina sofrem concorrência dos automóveis híbridos com MCI, dos quais já há modelos bem sucedidos no mercado e com excelente eficiência energética, $1,38 \text{ MJ km}^{-1}$ (TOYOTA, 2005). A possibilidade do uso do reformador de metanol é mais remota. Como o metanol é visto apenas como solução provisória até a implantação da infra-estrutura de produção e distribuição de hidrogênio, não seria compensador a implantação de uma infra-estrutura específica para esse álcool (NAE, 2004). Na FIGURA 15 são apresentados de forma esquemática a intensidade dos desenvolvimentos tecnológicos e dos investimentos em infra-estrutura necessários para o uso de hidrogênio puro ou combustíveis líquidos nos automóveis com PaC.

O teor de hidrogênio no gás resultante da reforma varia em função do tipo de processamento termoquímico. Na reforma a vapor, este teor varia entre 70 e 80%; na oxidação parcial, entre 30 e 45% (BROWN, 2001). A eficiência da PaC diminui, devido à diluição do hidrogênio no anodo, para 85% e 70% da eficiência obtida com hidrogênio puro quando se utiliza gás resultante da reforma a vapor do metanol e da oxidação parcial da gasolina, respectivamente (OGDEN, STEINBUGLER *et al.*, 1999). Assim, para manter o desempenho do automóvel com PaC alimentada com hidrogênio puro, é necessário aumentar a área de reação da PaC quando se adota a reforma embarcada. Evidentemente, isto vai ocasionar o aumento do peso, do volume e do custo.

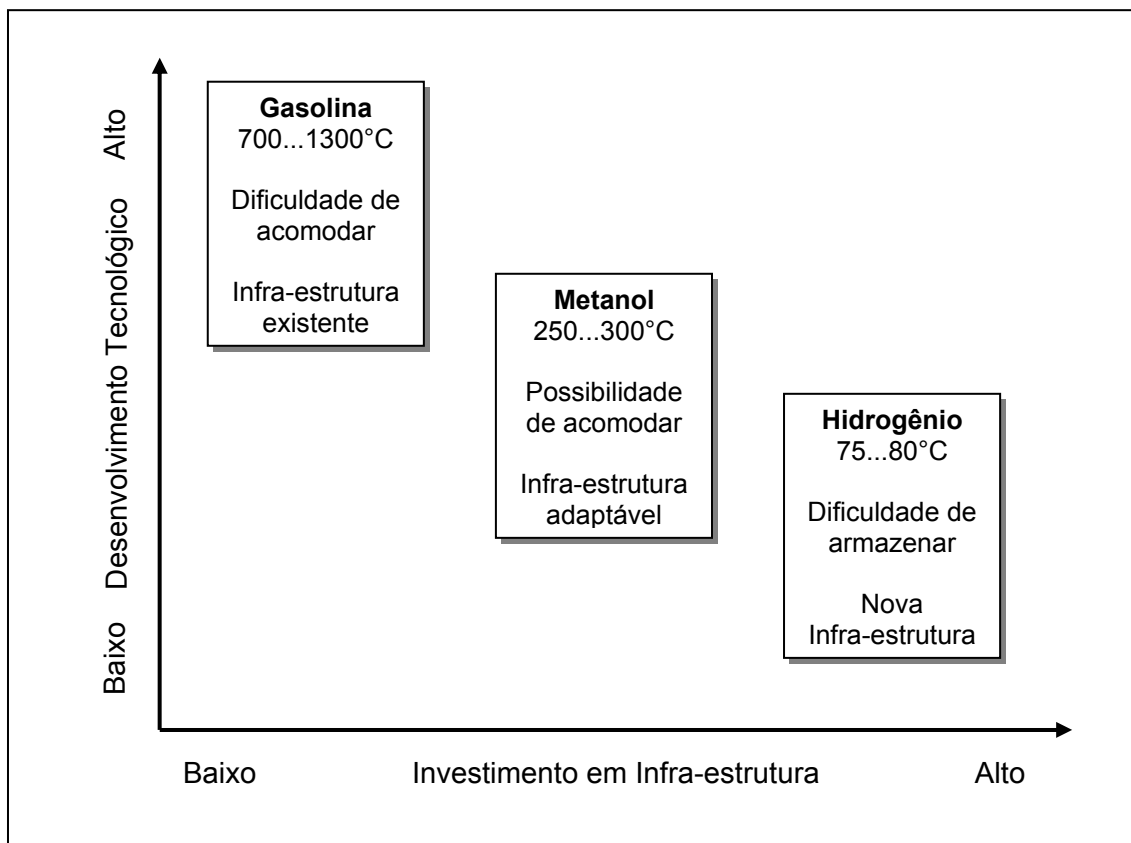


FIGURA 15 – Desenvolvimentos tecnológicos e investimentos em infra-estrutura para diferentes combustíveis para automóveis com PaC.

2.1.3.1 Densidade Energética Volumétrica (ρ_{EV})

A ρ_{EV} da gasolina é aproximadamente o dobro da ρ_{EV} do metanol. Portanto, o tanque de metanol deveria ter o dobro do volume do tanque de gasolina, para a mesma autonomia. Por outro lado, os reformadores de metanol são mais eficientes que os de gasolina, 82~89% x 80% (JUNG, 1999; NUVERA, 2005); logo, é necessário armazenar menos energia na forma de metanol. Porém, no cálculo da densidade energética por volume, há que se considerar não apenas o volume do tanque de armazenamento, mas também o volume ocupado pelo reformador. Como foi mostrado, este é uma miniplanta termoquímica, composta por pelo menos três reatores, trocadores de calor e outros dispositivos auxiliares. A reforma do metanol é mais simples e se realiza em menos etapas do que a da gasolina. Assim, o reformador de metanol tende a ser menos volumoso. No cômputo geral, os sistemas de reforma e de armazenamento do metanol e da gasolina se assemelham em volume

Nos últimos anos, houve um considerável avanço no desenvolvimento de reformadores. A empresa NUVERA (2005) anunciou o desenvolvimento de um reformador autotérmico de gasolina com densidade energética por volume e por peso de 1 kWel^{-1} e 640 Wekg^{-1} , respectivamente. Na FIGURA 16 é mostrado um desenho do reformador autotérmico de gasolina produzido pela empresa NUVERA. Considerando-se o tanque, o reformador e os periféricos, pode-se estimar que a densidade energética por volume do sistema seja de $8,7 \text{ MJl}^{-1}$. Se também for levado em conta o aumento do volume da PaC em função da queda de sua eficiência energética, a densidade energética por volume cairia para $7,1 \text{ MJl}^{-1}$. Na TABELA 17 são apresentados valores para a ρ_{EV} de sistemas com reformadores embarcados.

TABELA 17: Densidade energética volumétrica (ρ_{EV}) de sistemas com reformadores embarcados.

ρ_{EV} de Reformador de Metanol (MJl^{-1})	ρ_{EV} de Reformador de Gasolina (MJl^{-1})	Referências
2,7 ~ 3,6	---	IJAZ (2000)
---	7,1	A partir de NUVERA (2005)

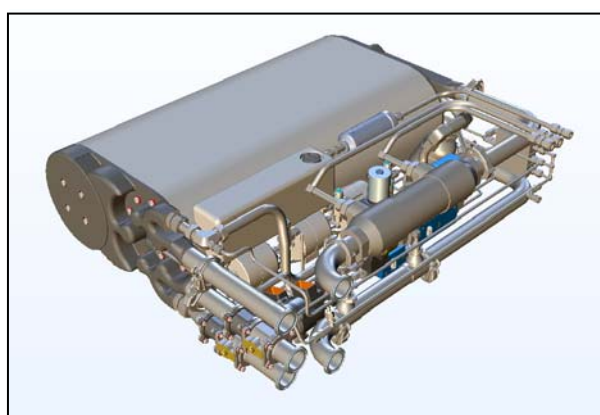


FIGURA 16: Reformador autotérmico de gasolina com 75 kW_e de potência, produzido pela empresa NUVERA (www.nuvera.com).

2.1.3.2 Densidade Energética Gravimétrica (ρ_{EG})

Para a estimativa da densidade energética por peso, valem as considerações feitas no item anterior. Na TABELA 18 são apresentados valores para a ρ_{EG} de sistemas com reformadores embarcados.

TABELA 18: Densidade energética gravimétrica (ρ_{EG}) de sistemas com reformadores embarcados.

ρ_{EG} de Reformador de Metanol (MJkg^{-1})	ρ_{EG} de Reformador de Gasolina (MJkg^{-1})	Referências
1,7 ~ 3,0	---	IJAZ (2000)
---	5,3	A partir de NUVERA (2005)

2.1.3.3 Capacidade de Armazenamento

Os sistemas de reforma embarcada de metanol ou de gasolina para automóveis com PaC têm permitido a autonomia de cerca de 500 km aos modelos mais modernos.

2.1.3.4 Compatibilidade Geométrica com os Outros Componentes do Automóvel

Os tanques de metanol e gasolina são fáceis de acomodar, pois mantêm as características de conformabilidade dos tanques dos automóveis com MCI. A maior dificuldade é provocada pelo reformador, que é volumoso e não pode ser dividido e distribuído por partes diferentes do automóvel porque tem que ser mantida a integração térmica. Na FIGURA 17 são mostrados reformadores de metanol e de gasolina.

2.1.3.5 Vida Útil

Quanto à vida útil, a maior vulnerabilidade dos sistemas de combustível com reformador de metanol ou de gasolina é a degradação dos catalisadores. Em reformadores de gasolina a vida útil alcançada foi de apenas 500 horas (CHINTAWAR, BOWERS *et al.*, 2004), ainda longe das 5.000 horas objetivadas.



FIGURA 17: (a) Reformador de metanol (Toyota); (b) Localização do reformador abaixo da cabina (www.toyota.com); (c) Reformador de metanol (DaimlerChrysler); (d) Reformador de gasolina (GM).

2.1.3.6 Confiabilidade

Por serem sistemas complexos, com maior número de componentes do que os sistemas de armazenamento de hidrogênio molecular e por operarem em condições de temperatura elevada, sujeitos à fadiga e a tensões térmicas, os sistemas de combustível com reformador de metanol ou de gasolina tendem a apresentar maior

índice de defeitos do que os sistemas de armazenamento de hidrogênio molecular. Outro problema potencial é a degradação da PaC por excesso de CO no hidrogênio, devido ao mau funcionamento do estágio de oxidação preferencial de CO do reformador.

A temperatura de operação mais alta e o maior número de estágios faz com que o reformador de gasolina tenda a ser mais problemático do que o de metanol.

2.1.3.7 Segurança

Em uso veicular o metanol apresenta menos riscos de incêndio do que a gasolina, pois possui limite de inflamabilidade inferior mais alto, 6,0 x 1,0% (ISO, 2001). Por outro lado, a chama do metanol é menos visível.

O risco maior relacionado ao metanol advém do fato deste ser altamente tóxico. A contaminação pelo metanol pode ocorrer por ingestão, inalação ou contato. A ingestão de pequenas quantidades de metanol pode causar cegueira ou até a morte. A morte pode se dar com doses pequenas, de 25 a 90 ml (AMI, 2000). A gasolina também é tóxica, além de possivelmente ser carcinogênica. Mas como o metanol é incolor, insípido e inodoro, a ingestão acidental deste é mais fácil de acontecer.

O metanol dissolve-se facilmente na água e na terra e é degradado naturalmente de forma rápida; o tempo de recuperação das áreas afetadas por vazamento de metanol é mais curto do que aquelas afetadas por vazamento de derivados de petróleo.

A maior quantidade de componentes e de conexões existentes nos reformadores aumenta a possibilidade de ocorrência de vazamentos de misturas explosivas ou de gases tóxicos produzidos no processo, como o CO. A existência de componentes em temperatura elevada aumenta o risco de ocorrência de incêndios por auto-ignição. Por operar em temperatura mais elevada e gerar mais CO, o nível de risco do reformador de gasolina é maior que o de metanol.

A sociedade aceita os riscos advindos do uso da gasolina. Para um “novo” combustível, as exigências tendem a serem relativamente mais rigorosas.

2.1.3.8 Funcionalidade

O tempo de reabastecimento com metanol ou com gasolina dos automóveis com PaC é semelhante ao dos automóveis com MCI. Entretanto, a funcionalidade destes sistemas fica prejudicada em função do tempo de partida do reformador e do tempo de resposta nos transientes. O tempo de partida é mais crítico para os reformadores de gasolina, pois operam em temperatura mais elevada. O tempo de partida de um reformador de gasolina moderno é de 10 minutos (CHINTAWAR, BOWERS *et al.*, 2004). O tempo de resposta aos transientes é mais problemático para a reforma a vapor do metanol, pois este processo termoquímico é endotérmico (BROWN, 2001). Para contornar os problemas de funcionamento do reformador em regimes de transiente, os automóveis com PaC e reformador deverão ser híbridos. Necessitando, portanto, de uma bateria capaz de acumular energia suficiente até que o reformador entre em regime operacional capaz de fornecer o hidrogênio necessário para a PaC.

2.1.3.9 Custo

O custo dos reformadores é elevado. Além disso, há também os custos indireto gerados pelas modificações da PaC (PaC com maior área de reação, catalisadores mais tolerantes ao CO, etc.) e dos sistemas de controle do balanço de planta (mais sensores, maior complexidade, etc.). Em estudo realizado pela CONCAWE e EUCAR (2003), estima-se que, em 2010, o custo de um automóvel com PaC e reformador, seja ele de gasolina ou de metanol, será 30% maior do que o de um automóvel semelhante com PaC e hidrogênio armazenado a bordo, como líquido ou como gás comprimido. JAMES, ARIFF *et al.* (2003), realizando projeções de custo de sistemas com PaC, estimaram que um sistema PaC com reformador custaria quase o dobro de um sistema com PaC alimentada com hidrogênio puro (sem considerar o sistema de armazenamento). É interessante notar que a maior parte desse aumento é devido às modificações na PaC para funcionar com hidrogênio “reformado”. Na TABELA 19 são apresentados os custos associados aos reformadores.

TABELA 19: Custo associado ao reformador embarcado.

Custo Associado ao Reformador (US\$/MJ)	Ano	Fonte
48,7	2010	CONCAWE e EUCAR (2003)
41,7	Futura	JAMES, ARIFF <i>et al.</i> (2003)

2.1.3.10 Reciclabilidade

Os reformadores são construídos basicamente com ligas metálicas, passíveis de serem recicladas. O maior desafio é recuperar os metais nobres utilizados nos catalisadores.

2.1.3.11 Eficiência Energética

A eficiência energética do sistema reformador e PaC pode ser avaliada em duas parcelas: a eficiência energética do reformador na conversão do combustível líquido em hidrogênio e a eficiência energética da PaC na conversão do hidrogênio em eletricidade. A primeira parcela pode ser comparada com a eficiência energética dos processos de produção de hidrogênio não-embarcados, e a segunda parcela pode ser comparada com a eficiência energética das PaC na conversão do hidrogênio em eletricidade quando alimentada com hidrogênio puro.

A comparação da eficiência energética entre a produção embarcada e a não-embarcada de hidrogênio é dificultada devido às inúmeras alternativas de produção e de distribuição de hidrogênio. Mas, *grosso modo*, pode-se dizer que a eficiência dos reformadores é beneficiada pelo fator de escala, isto é, reformadores com maior capacidade de produção tendem a ter maior eficiência energética. A forma de funcionar do reformador também afeta sua eficiência energética. Um reformador estacionário pode funcionar, a maior parte do tempo, naquelas condições operacionais que maximizam sua eficiência energética. Já um reformador embarcado funcionará em condições operacionais variáveis, em função da demanda energética resultante do padrão de condução do automóvel, ou seja, as condições de operação do reformador

embarcado não serão sempre as que maximizam a sua eficiência energética. Por conseguinte, a princípio, pode-se concluir que a produção estacionária de hidrogênio tende a ser mais eficiente do que a produção embarcada.

Como já foi dito, a eficiência energética da PaC é afetada pela diluição do hidrogênio. Quando a PaC é alimentada com gás reformado produzido pela reforma a vapor do metanol, a eficiência energética é de 85% daquela quando alimentada com hidrogênio puro, e quando a PaC é alimentada com gás reformado produzido pela oxidação parcial da gasolina, este valor cai para 70%. Estas perdas energéticas, 15 e 30%, podem ser comparadas com a energia despendida na compressão do hidrogênio a 70 MPa e na sua liquefação, respectivamente.

2.1.3.12 Conclusão

Embora a ρ_{EV} e a ρ_{EG} dos sistemas com combustíveis líquidos possam se tornar atrativas para uso automotivo, há ainda desafios científicos e tecnológicos a serem enfrentados na aplicação prática dos reformadores embarcados. Há dúvidas se esta alternativa, para muitos uma solução tampão, compensa ser desenvolvida, principalmente considerando a utilização de gasolina, que não atende aos objetivos de sustentabilidade buscados com a utilização do hidrogênio.

2.1.4 Hidretos Complexos e Hidretos Químicos

A maioria dos elementos químicos pode formar uma liga ou um complexo com o hidrogênio. Os hidretos complexos podem ser formados com metais de transição ou com metais que não são de transição. Forma-se uma ligação iônica entre um cátion de um elemento dos grupos 1 e 2 da tabela periódica, o qual doa um ou mais elétrons a um ânion formado por metal hidretado. Nos hidretos complexos com metais que não são de transição, o hidrogênio geralmente se localiza no vértice de um tetraedro com um átomo de boro ou de alumínio no centro. Entre os hidretos complexos, o NaAlH_4 e o NaBH_4 destacam-se por estarem em estágio de desenvolvimento mais adiantado para fins de armazenamento de hidrogênio. Na FIGURA 18 é apresentada esquematicamente a estrutura do NaBH_4 .

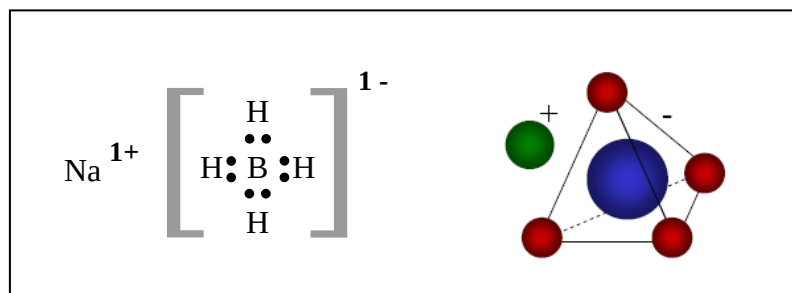
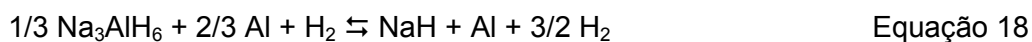


FIGURA 18: Representação esquemática da estrutura do NaBH₄. Há outros hidretos complexos com essa estrutura geral, nos quais a posição no centro do tetraedro, além do B, também pode ser ocupada por átomos de Al ou Ni. O cátion, além do Na, também pode ser Li, K, Be, Mg e Ca.

O hidrogênio é obtido a partir do NaAlH₄ por decomposição térmica com uso de titânio como catalisador (SANDROCK, GROSS *et al.*, 2002). A dessorção do hidrogênio ocorre em duas etapas, mostradas nas Equações 17 e 18 :



O NaH é muito estável, de forma que, na prática, sua decomposição não é viável. São liberados 3,7 e 1,9% em peso de hidrogênio na primeira e na segunda etapa, respectivamente, totalizando 5,6%. Este valor teórico não é atingido, experimentos demonstraram que a capacidade de armazenamento reversível de hidrogênio pode atingir 5% (SCHÜTH, BOGDANOVICH *et al.*, 2005).

Ainda não foi testado um protótipo de automóvel com PaC utilizando o Na(AlH₄) como armazenador de hidrogênio, pois há questões científicas e técnicas a serem resolvidas para o desenvolvimento do sistema (SANDROCK, GROSS *et al.*, 2002). O balanço de calor do leito de reação (temperaturas > 100°C) e as pressões elevadas para a absorção do hidrogênio (> 80 MPa) são os principais problemas (SCHÜTH, BOGDANOVICH *et al.*, 2005). Um sistema completo de armazenamento de hidrogênio com reator para Na(AlH₄) teria ρ_{EG} e ρ_{EV} de 2,2 MJkg⁻¹ e de 2,2 MJl⁻¹, respectivamente (THOMAS, 2005). Estes resultados ainda são inferiores aos obtidos com hidrogênio líquido.

A utilização do NaBH_4 é feita de forma diversa do NaAlH_4 , pois aquele composto é muito estável, não sendo prática a sua decomposição por via térmica. O processo utilizado para liberar o hidrogênio é a hidrólise, de acordo com a Equação 19 (SCHÜTH, BOGDANOVICH *et al.*, 2005) :



A densidade em peso teórica de hidrogênio é de 10,7%, considerando apenas o $\text{Na}(\text{BH}_4)$, ou 7 %, se também for considerada a mistura estequiométrica com a água. Na prática, o hidreto é utilizado na forma de solução aquosa (30% em peso de NaBH_4 , estabilizada com NaOH , cerca de 6,7% em peso de hidrogênio) e é hidrolisado, em um reator, sob a ação de catalisadores. A reação é exotérmica ; e os produtos são o metaborato de sódio hidratado ($\text{NaB}(\text{OH})_4$), hidrogênio e vapor d'água. A reação não é reversível, o metaborato deve ser reciclado fora do automóvel (INGOLFSSON, SKULASON, *et al.*, 2005). O processo apresenta as seguintes vantagens (WU, 2003) :

- O hidrogênio é gerado de forma controlável.
- O combustível é um líquido não-inflamável.
- O combustível é utilizado em temperatura ambiente e pressão atmosférica.
- Não há reações paralelas ou subprodutos voláteis.
- O hidrogênio gerado é de alta pureza e umidificado (o calor da reação exotérmica gera algum vapor d'água).

A Daimler-Chrysler lançou, em 2001, um protótipo de automóvel com PaC alimentada com hidrogênio proveniente da hidrólise do NaBH_4 .

2.1.4.1 Densidade Energética Volumétrica (ρ_{EV})

A ρ_{EV} da solução de NaBH_4 é de aproximadamente $7,8 \text{ MJ l}^{-1}$, equivalente a 65g H_2 por litro (a ρ_{EV} do hidrogênio líquido é de $70,8 \text{ g l}^{-1}$). Entretanto, este valor decresce substancialmente quando se considera o sistema de armazenamento. Além do tanque de combustível, há a câmara de reação, câmara de separação gás/líquido, tanque de

NaB(OH)_4 , bombas, compressores e trocadores de calor. Considerando todo o sistema de armazenamento, a ρ_{EV} é de $2,5 \text{ MJl}^{-1}$ (WU, 2003). Como é um sistema de desenvolvimento recente, a sua engenharia pode ser aprimorada. Na FIGURA 19 é mostrado um sistema de geração de hidrogênio a partir da hidrólise do NaBH_4 .



FIGURA 19: Sistema para geração de hidrogênio a partir da hidrólise do NaBH_4 . (WU, 2003).

2.1.4.2 Densidade Energética Gravimétrica (ρ_{EG})

A ρ_{EG} do sistema de geração de hidrogênio por hidrólise do NaBH_4 é de $5,1 \text{ MJkg}^{-1}$ (WU, 2003).

2.1.4.3 Capacidade de Armazenamento

A autonomia garantida pela capacidade de armazenamento no protótipo produzido pela Daimler-Chrysler era de cerca de 500 km, sem que o sistema de armazenamento interferisse no espaço da cabine.

2.1.4.4 Compatibilidade Geométrica com os Outros Componentes do Automóvel

O tanque de solução pode ser conformado como um tanque de gasolina. O gerador de hidrogênio tem restrições de conformabilidade semelhantes aos reformadores de gasolina ou de metanol. No protótipo construído pela Daimler-Chrysler, o gerador de hidrogênio era posicionado entre as rodas traseiras, e o tanque de solução de NaBH_4 , embaixo do porta-malas.

2.1.4.5 Vida Útil

O maior limitante à vida útil do sistema é a durabilidade do catalisador da reação de hidrólise. Já foi atingida duração de vida de até 700 horas (ZHANG, SMITH, *et al.*, 2005), mas ainda insuficiente para aplicação automobilística.

2.1.4.6 Confiabilidade

O reator para geração de hidrogênio a partir da hidrólise catalítica do NaBH_4 opera em condições menos exigentes do que os reformadores de gasolina e de metanol, assim sendo, tende a apresentar menos falhas operacionais que estes. O catalisador pode ser uma fonte de problemas.

2.1.4.7 Segurança

O pH elevado da solução de NaBH_4 e do resíduo após a hidrólise, maior do que 11 (se o pH for mais baixo, a reação de hidrólise passa a ocorrer), impõe cuidados especiais ao manuseio dos equipamentos e ao transporte das soluções.

Outra questão que afeta a segurança é a formação de hidrogênio no tanque devido à instabilidade da solução de NaBH_4 . Este hidrogênio deve ser liberado de forma segura.

2.1.4.8 Funcionalidade

Existem dois aspectos principais que prejudicam a funcionalidade do sistema: a não reversibilidade da reação de hidrólise e a instabilidade da solução de NaBH_4 .

Diferentemente dos sistemas com hidretos metálicos, que são reversíveis, o produto da hidrólise do NaBH_4 não é recuperável no próprio veículo, ou seja, é necessário carregar o resíduo no veículo até que possa ser descarregado num local adequado, para posterior tratamento.

Não é possível evitar completamente a ocorrência da reação de hidrólise do NaBH_4 no tanque. A instabilidade da solução de NaBH_4 aumenta com a elevação temperatura e com a diminuição das concentrações de NaBH_4 e de NaOH (BARRAL,

2005). Essa perda de hidrogênio é similar à ocorrida pelo efeito de evaporação do hidrogênio líquido (BARRAL, 2005).

2.1.4.9 Custo

No equipamento, propriamente dito, o custo é impactado pelo uso de metais nobres, como platina e rutênio, no catalisador da reação de hidrólise. Como são equipamentos em fase de desenvolvimento, não há estimativas seguras de custo. Pode-se fazer uma aproximação com os reformadores de gasolina ou de metanol, descontando os custos gerados pelas modificações na PaC. Com essas premissas, o custo do sistema de armazenamento de hidrogênio com NaBH_4 seria de aproximadamente US\$ 7,00/MJ.

Mas a principal restrição de custo deriva do preço do NaBH_4 , da ordem de US\$ 50 por kg. (INGOLFSSON, SKULASON *et al.*, 2005). A esse preço, para gerar 5 kg de hidrogênio, seria necessário gastar US\$ 1.120,00, apenas com o NaBH_4 .

2.1.4.10 Reciclabilidade

O resíduo da solução pode ser reciclado a NaBH_4 , mas é um processo que consome grande quantidade de energia. Novos processos, mais eficientes estão sendo estudados (WU, 2004).

2.1.4.11 Eficiência Energética

O consumo de energia elétrica para a produção de NaBH_4 é muito alto, cerca de $29,3 \text{ kWhkg}^{-1}$, 85% desse total é despendido na produção de sódio metálico (INGOLFSSON, SKULASON *et al.*, 2005). Para produzir a quantidade de NaBH_4 necessária para gerar 1 kg de hidrogênio por hidrólise são consumidos cerca de 470 MJ, quase quatro vezes o PCI do hidrogênio, 120 MJkg^{-1} . Considerando-se que a PaC tenha eficiência de 50%, serão gerados apenas 60 MJ de energia elétrica por quilograma de hidrogênio.

2.1.4.12 Conclusão

Embora os hidretos complexos já tenham sido empregados em automóveis com PaC, há ainda muitas questões de ordem científica e tecnológica a serem resolvidas. No caso específico do NaBH_4 , o principal problema é a energia consumida na sua fabricação e na sua regeneração. Como os estudos mais intensos com os hidretos complexos começaram apenas no final da década de 90 e ainda existem muitos compostos a serem investigados, espera-se que surjam muitas descobertas relacionadas a esses materiais. Os hidretos complexos são materiais promissores para o armazenamento embarcado de hidrogênio.

2.1.5 Hidretos Metálicos

Os hidretos metálicos são formados pela reação reversível de metais e de ligas com o hidrogênio. Este, na forma atômica, fica em solução sólida na matriz ou forma uma nova fase com o metal ou a liga metálica. As ligas normalmente são formadas por dois elementos: o metal *A*, que forma hidretos binários estáveis, e o metal *B*, que não forma hidretos estáveis. A formação do hidreto é uma reação exotérmica.

Os tanques de armazenamento de hidrogênio são constituídos por vasos de pressão, geralmente cilíndricos, preenchidos com as ligas metálicas formadoras de hidretos. A liga é hidretada ao ser exposta ao hidrogênio gasoso sob pressão. A reversão da reação com o hidrogênio é obtida pela variação da temperatura ou da pressão de hidrogênio gasoso. Assim, controlando estes parâmetros, é possível disponibilizar hidrogênio para o funcionamento da PaC. Na TABELA 20 são apresentados alguns dos hidretos de maior interesse prático.

Para fins de utilização como armazenador embarcado de hidrogênio, os hidretos podem ser classificados, de acordo com a temperatura de liberação de hidrogênio na pressão atmosférica, em três famílias (GROSS, 2003): hidretos de alta, de média e de baixa temperatura. Os hidretos de baixa temperatura são aqueles que liberam hidrogênio abaixo de 323 K, os de média temperatura o fazem entre 323 e 473 K e os de alta temperatura, acima de 473 K. As melhores condições operacionais para armazenamento embarcado de hidrogênio ocorrem quando a dessorção se dá entre 270 e 360 K, na faixa de pressão entre 0,1 e 1 MPa (BOWMAN Jr. e FULTZ, 2002). Portanto, os hidretos de baixa temperatura são os mais adequados para armazenamento embarcado de hidrogênio. Por outro lado, a capacidade de absorção

de hidrogênio desses hidretos é inferior àquela apresentada pelos hidretos de alta temperatura, em especial, os hidretos formados pelo magnésio e suas ligas.

Os protótipos de automóveis com PaC e tanque de hidretos já construídos utilizam hidretos de baixa temperatura, o que penaliza a ρ_{EG} desses tanques. Por isso, estuda-se a possibilidade de utilizar tanques com hidretos de alta temperatura, apesar dos problemas operacionais resultantes.

TABELA 20: Propriedades de hidretos de interesse prático para o armazenamento embarcado de hidrogênio (Adaptado de BOWMAN Jr. e FULTZ, 2002).

Tipo de Liga	Hidreto	H absorvido Máximo (% em peso)	H absorvido Reversível (% em peso)	Temperatura 1 atm (K)	Entalpia ($\text{kJmol}^{-1}\text{H}_2$)
A	MgH_2	7,66	<7,0	552	- 74,5
A	VH_2	3,81	1,9	285	- 40,1
A_2B	Mg_2NiH_4	3,59	3,3	528	- 64,5
AB	TiFeH_2	1,89	1,5	265	- 28,1
AB	ZrNiH_3	1,96	1,1	573	- 68,6
AB_2	$\text{TiMn}_{1,4}\text{V}_{0,62}\text{H}_{3,4}$	2,15	1,1	268	- 28,6
AB_2	$\text{ZrMn}_2\text{H}_{3,6}$	1,77	0,9	440	- 53,2
AB_5	$\text{LaNi}_5\text{H}_{6,5}$	1,49	1,28	285	- 30,8
AB_5	$\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}\text{H}_6$	1,40	1,24	312	- 32,8

2.1.5.1 Densidade Energética Volumétrica (ρ_{EV})

Os hidretos metálicos possuem ρ_{EV} elevada. Por exemplo, os hidretos de Mg, FeTi e LaNi_5 , absorvem reversivelmente 106, 96 e 89 $\text{kgH}_2\text{m}^{-3}$, respectivamente, densidade superior ao do próprio hidrogênio líquido, 70,8 kgm^{-3} (LARSEN, FEIDENHANS'L *et al.* 2004). Porém, os tanques de armazenamento são volumosos devido à necessidade de um sistema de manejo de calor, constituídos de tubos por onde circula um refrigerante, para controlar a temperatura do hidreto durante a dessorção (reação endotérmica) e a absorção de hidrogênio (reação exotérmica). A

transferência de calor, durante os processos de absorção e de dessorção, é um dos principais parâmetros que governam a cinética da reação (OI, MAKI *et al.*, 2004). A estrutura dos tanques de hidreto é semelhante à de um trocador de calor. Também há que se deixar um certo volume livre dentro do tanque para acomodar o aumento de volume que as ligas metálicas sofrem durante o processo de absorção de hidrogênio (HEUNG, 2003). Na TABELA 21 são mostrados valores de ρ_{EV} para tanques e sistemas de armazenamento de hidrogênio embarcado com hidretos metálicos, já testados em protótipos. Na FIGURA 20 são mostrados alguns tanques de hidretos.

TABELA 21: Densidade energética volumétrica (ρ_{EV}) de tanques e sistemas de armazenamento com hidreto (Adaptado de PETTERSSON e HJORTSBERG, 1999).

Volume do Tanque (l)	Hidreto	Capacidade de H ₂ (kg)	ρ_{EV} Tanque (MJl ⁻¹)	ρ_{EV}^* Sistema (MJl ⁻¹)
170	TiVMnTiFe	6,0	4,2	3,6
135	TiCrMnMg	5,0	4,4	3,7
130	LaNi ₅	3,4	3,1	2,6
550	FeMnTi	1,57	0,3	0,25
250	FeMnTi	0,68	0,3	0,25
190	FeMnTi	5,0	3,2	2,7
144	FeTi	5,44	4,5	3,8
60	Ovonic ¹	3,0	6,0	5,1
120	TiCrV ²	3,5	3,5	3,0
180	TiCrMn ²	7,3	4,9	4,1
~	AB ₅ ³	~	~	3,6
~	Liga de Mg ³	~	~	5,0

*estimativa 15 % de redução por causa dos equipamentos auxiliares

¹ www.ovonic.com; ² (Mori, Haraikawa *et al.* 2005); ³ IJAZ (2000)

2.1.5.2 Densidade Energética Gravimétrica (ρ_{EG})

Se a ρ_{EV} é um dos pontos fortes dos hidretos metálicos, a ρ_{EG} é justamente o contrário. Os hidretos metálicos apresentam ρ_{EG} baixa; e este quadro é agravado pelo

peso do tanque metálico de contenção. Na TABELA 22 são mostrados valores de ρ_{EG} para tanques e sistemas de armazenamento de hidrogênio embarcado com hidretos metálicos.

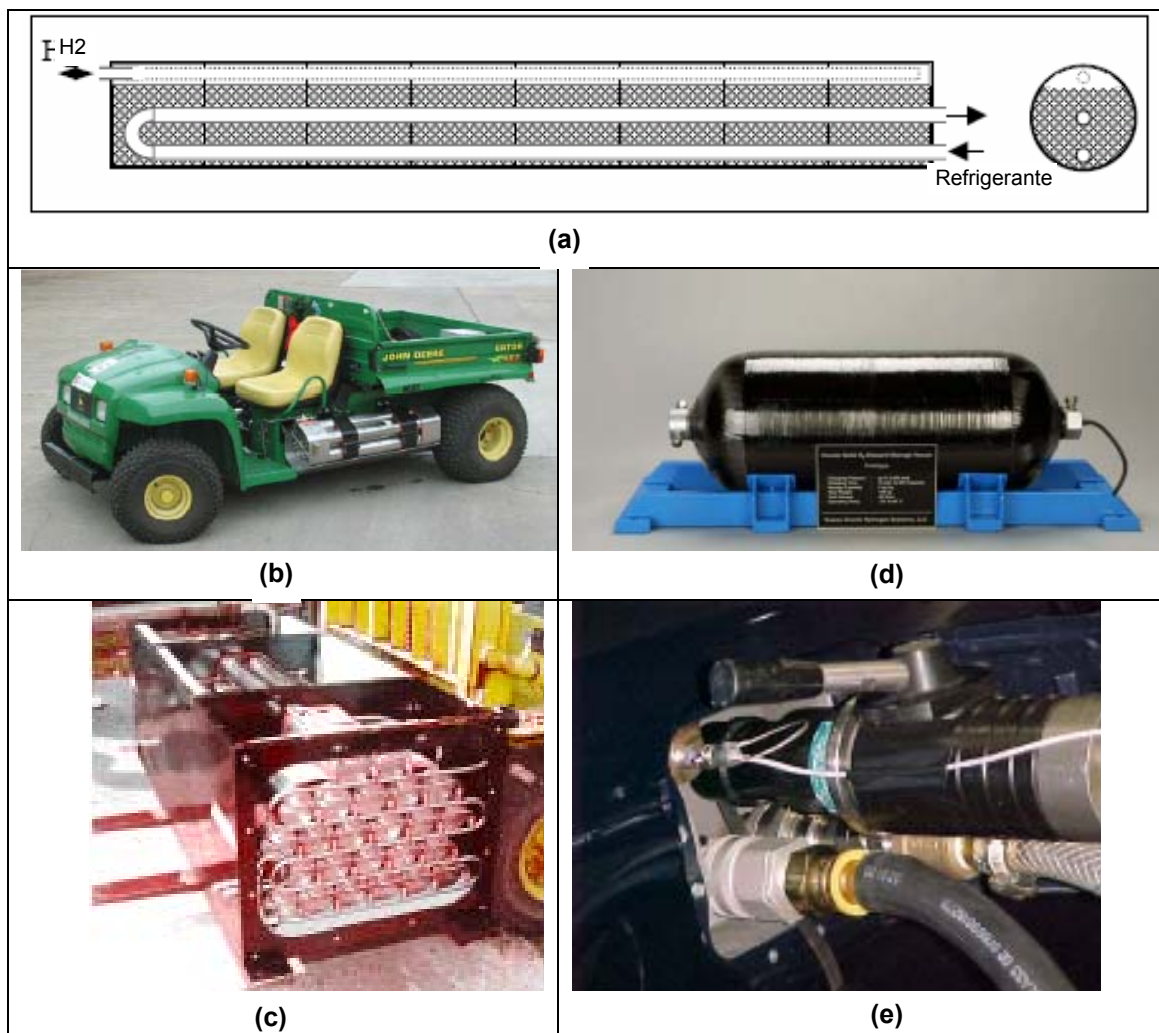


FIGURA 20: (a) Esquema de tanque de hidreto mostrando os dutos para passagem do para o refrigerante e o espaço disponível para a expansão do hidreto (HEUNG, 2003); (b) Veículo com tanque de hidreto com capacidade para 1 kg de hidrogênio (HEUNG, 2003) ; (c) Tanque de hidreto com capacidade para 7,5 kg de hidrogênio (HEUNG, 2003) ; (d) Tanque de hidreto para carro com capacidade para 3 kg de hidrogênio (www.ovonic.com); (e) Sistema para carregamento de tanque de hidreto anterior adaptado a um Toyota Prius MCI híbrido, note-se as mangueiras (são as de menor diâmetro) para refrigerante (www.ovonic.com).

2.1.5.3 Capacidade de Armazenamento

As montadoras japonesas foram as que mais investiram em tanques com hidretos nos anos 90. Nos primeiros modelos de automóveis com PaC e tanque com hidreto, a autonomia era de cerca de 170 km, semelhante à dos automóveis, de mesmo modelo, que armazenavam hidrogênio comprimido a 25 MPa. No início dos anos 2000, os modelos com tanque com hidreto alcançaram autonomia de 300 km, semelhante à dos automóveis que armazenavam hidrogênio comprimido a 35 MPa (FUEL CELL 2000, 2005).

TABELA 22: Densidade energética gravimétrica (ρ_{EG}) de tanques e sistemas de armazenamento com hidreto (Adaptado de PETTERSSON e HJORTSBERG, 1999).

Peso do Tanque (kg)	Hidreto	Capacidade de H ₂ (kg)	ρ_{EG} Tanque (MJkg ⁻¹)	ρ_{EG}^* Sistema (MJkg ⁻¹)
568	TiVMnTiFe	6,0	1,3	1,1
365	TiCrMnMg	5,0	1,6	1,4
450	LaNi ₅	3,4	0,9	0,8
113	FeMnTi	1,57	1,7	1,4
90	FeMnTi	0,68	0,9	0,8
433	FeMnTi	5,0	1,4	1,2
563	FeTi	5,44	1,2	1,0
190	Ovonic ¹	3,0	1,9	1,6
300	Ti-Cr-V ²	3,5	1,4	1,2
420	Ti-Cr-Mn ²	7,3	2,1	1,8
244	FeMnTi ³	2	1,0	0,9
~	AB ₅ ⁴	~	~	1,4
~	Liga de Mg ⁴	~	~	5,0

*estimativa 15 % de redução por causa dos equipamentos auxiliares

¹ www.ovonic.com; ² (Mori, Haraikawa *et. al* 2005); ³ HEUNG (2003); ⁴ IJAZ (2000)

2.1.5.4 Compatibilidade Geométrica com os Outros Componentes do Automóvel

Embora os tanques de hidreto apresentados sejam cilíndricos, a princípio, haveria liberdade de conformação dos tanques. Restrições quanto à forma podem surgir ao serem utilizados hidretos que absorvem hidrogênio em pressões muito elevadas. Neste caso, a solução mais usual, seria um vaso de pressão cilíndrico, provocando, então, todos os problemas relativos à geração de espaço morto, já discutidos na seção 2.1.1.4.

2.1.5.5 Vida Útil

O tanque de hidreto perde parte de sua capacidade de armazenamento de hidrogênio ao longo dos ciclos de carga e de descarga. A estabilidade do hidreto utilizado como elemento armazenador é uma das principais propriedades a serem avaliadas nesses materiais. Esta perda de capacidade de absorção reversível pode ser provocada pela decomposição dos hidretos intermetálicos, ou seja, ternários, em hidretos binários, mais estáveis, que não se decompõem e retêm o hidrogênio absorvido (SANDROCK, 1999). Este fenômeno é chamado de desproporcionamento. Em determinadas condições, o hidreto pode ser regenerado por aquecimento.

Já houve registro de hidretos de alta temperatura que mantiveram sua capacidade reversível por mais de 2.000 ciclos (OVSHINSKY, 2003). A montadora Toyota objetiva menos de 10% de perda de capacidade reversível de seus hidretos após 1.000 ciclos (MORI, HARAIKAWA, 2005).

2.1.5.6 Confiabilidade

A princípio, os tanques de hidreto podem ser considerados confiáveis, pois possuem poucas peças móveis, basicamente bombas, e trabalham em temperaturas de no máximo 300°C. Talvez a maior fragilidade desses sistemas seja a sua susceptibilidade a algumas das impurezas que podem estar presentes no hidrogênio, como o CO e compostos com enxofre. Estes compostos reagem com a superfície do hidreto, criando uma camada que dificulta a absorção do hidrogênio. Este envenenamento pode ser irreversível (SANDROCK, 1999).

O hidrogênio liberado pelo hidreto é puro, desta forma, protege-se a PaC da ação de contaminantes, o que aumenta a vida útil deste dispositivo.

A forma de armazenamento do hidrogênio, dissolvido em um material sólido, é bastante segura, já que a liberação do hidrogênio só ocorre em condições bem específicas de temperatura e de pressão. Sendo assim, a ocorrência de vazamentos significativos em caso de acidentes é muito pouco provável.

2.1.5.7 Segurança

O sistema de armazenamento de hidrogênio em tanques de hidreto é bastante seguro. Além da liberação do hidrogênio ocorrer de forma controlada, a maioria destes tanques opera em pressões baixas, geralmente abaixo de 1 MPa, e em temperaturas próximas da ambiente.

Alguns hidretos, principalmente os mais reativos, são pirofóricos, isto é, podem entrar em combustão espontânea em contato com o ar, provocando o risco de incêndios em caso de ruptura do tanque. Na TABELA 23 são apresentados alguns testes de piroforicidade; pode-se notar que esta é afetada pelo fato do hidreto estar carregado.

Os hidretos podem causar danos à saúde se inalados. As mudanças de volume durante os processos de absorção e de dessorção pulverizam alguns hidretos. Na saída do tanque, é colocado um filtro que objetiva impedir que essas partículas saiam e contaminem outros componentes. Entretanto, em procedimentos de manutenção ou descomissionamento, cuidados devem ser tomados para impedir que haja contaminação do meio ambiente.

2.1.5.8 Funcionalidade

A principal crítica que pode ser feita à funcionalidade dos tanques de hidreto é o tempo de reabastecimento do tanque, embora já tenham ocorrido progressos importantes nos últimos anos. A montadora Toyota, em seu primeiro tanque de hidreto utilizado em protótipo, carregava 3,5 kg de hidrogênio em 30 a 60 minutos, ou seja, 0,12 kg a 0,24 kg de hidrogênio por minuto, com auxílio de resfriamento externo. O novo tanque apresentado pela empresa pode ser carregado em 80% de sua

capacidade máxima, 7,3 kg de hidrogênio, em 5 minutos, resultando em taxa de carregamento de 1,2 kg de hidrogênio por minuto, e sem auxílio de resfriamento externo (MORI, HARAIKAWA *et al.* 2005). O tanque desenvolvido pela Ovonic pode ser carregado em até 90% de sua capacidade máxima em 10 minutos, cerca 0,27 kg de hidrogênio por minuto (OVSHINSKY, 2003), porém fazendo uso de resfriamento externo, com mostrado na FIGURA 16 (e).

Se a cinética de dessorção do hidrogênio e o manejo de calor no tanque não forem adequados, poderão ocorrer problemas de desempenho com o automóvel. O calor necessário para a ocorrência da reação endotérmica de dessorção deve ser rapidamente suprido e distribuído pelo tanque, assim como, o hidreto deve possuir intrinsecamente boa cinética de dessorção.

Os hidretos de alta temperatura precisam ser aquecidos para dessorver o hidrogênio em pressões superiores à atmosférica. Este fato tem implicações no gasto de energia e no tempo de resposta do sistema.

TABELA 23: Resultados de testes de piroforicidade com ligas hidretáveis. (Adaptado de STETSON, BOUCARD *et. al.*, 2003).

Tipo de Hidreto	Fórmula	Resultado
AB (comercial)	TiFe	Não-pirofórico
AB ₂ (comercial)	Ti _{0,98} Zr _{0,02} V _{0,43} Fe _{0,09} Cr _{0,05} Mn _{1,5}	Pirofórico
AB ₂ (Ovonic)	OVB94	Não-pirofórico
AB ₅ (comercial)	MmNi _{4,5} Al _{0,5}	Não-pirofórico
A ₂ B (comercial)	Mg _{2,4} Ni (não hidretado)	Pirofórico
A ₂ B (comercial)	Mg _{2,4} Ni (hidretado)	Não-pirofórico
(Ovonic)	TC04 (não hidretado)	Pirofórico
(Ovonic)	TC04 (hidretado)	Não-pirofórico

2.1.5.9 Custo

Na TABELA 24 são apresentados custos de algumas ligas hidretáveis. Embora os valores sejam de 1999, é possível comparar as ligas entre si. Elementos como vanádio e terras raras encarecem a liga. As ligas de magnésio são as mais

baratas por hidrogênio absorvido. Segundo HEUNG (2003), um tanque com $\text{La}_{1,06}\text{Ni}_{4,96}\text{Al}_{0,04}$ custaria US\$ 3,00 g^{-1}H_2 armazenado, contra US\$ 1,00 g^{-1}H_2 de um tanque com $\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}$.

2.1.5.10 Reciclabilidade

As ligas metálicas hidretáveis, a princípio, são recicláveis. Hidretos de composição química complexa, com vários elementos, são mais difíceis de reciclar para recuperação dos elementos formadores.

TABELA 24: Custo de ligas hidretáveis. (Adaptado de SANDROCK, 2003).

Liga Hidretável	US\$ kg^{-1}	US\$ $\text{g}^{-1} \text{H}_2$
LaNi_5	9,87	0,77
$\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$	9,69	0,78
MmNi_5	7,94	0,64
$\text{TiCr}_{1,8}$	8,64	1,02
$\text{TiMn}_{1,4}\text{V}_{0,62}$	29,40	2,67
TiFe	4,68	0,31
$\text{TiFe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}$	4,83	0,32
Mg_2Ni	6,26	0,19
$(\text{V}_{0,9}\text{Ti}_{0,1})_{0,95}\text{Fe}_{0,05}$	10,63	0,59

2.1.5.11 Eficiência Energética

A eficiência energética do armazenamento de hidrogênio vai depender de fatores, como a temperatura e a pressão para absorção e dessorção e a entalpia de formação.

Como já foi visto, a reação de formação do hidreto é exotérmica. O calor gerado no carregamento de um tanque de hidreto pode ser muito elevado; e se esse carregamento for feito rapidamente, será necessário utilizar um sistema de resfriamento de porte considerável. Por exemplo, o calor gerado para carregar 5 kg de hidrogênio em uma liga FeTi , cuja entalpia de formação é de $-28,1 \text{ kJ/mol H}_2$, é de

69,7 MJ; se este carregamento for feito em cinco minutos, será necessário um equipamento de resfriamento com capacidade de cerca de 66 TR's (toneladas de refrigeração). A energia elétrica consumida por uma torre de resfriamento para realizar esse trabalho seria de 2,42 kWh, ou seja, 1,5% da energia contida no hidrogênio carregado.

Se o calor gerado não for extraído, a temperatura do tanque subirá e, para que a absorção continue, será necessário elevar a pressão de hidrogênio. Por conseguinte, é consumida energia para compressão. A montadora Toyota optou por desenvolver tanques de hidreto de alta pressão, 35 MPa, sem resfriamento (MORI, HARAIKAWA *et al.* 2005). A energia consumida na compressão do hidrogênio já foi discutida na seção 2.1.1.11; para comprimir o hidrogênio até 35 MPa, a energia consumida por kg de hidrogênio equivale a cerca de 10% do PCI do gás. As vantagens desta alternativa são realizar o carregamento em menos tempo e prescindir de sistema de resfriamento externo (MORI, HARAIKAWA *et al.* 2005).

O problema é mais complexo no momento do descarregamento, quando é necessário fornecer energia para a reação de dessorção do hidrogênio, que é endotérmica. Para os hidretos de baixa temperatura, poder ser utilizada a água de refrigeração da PaC. Para os hidretos de alta temperatura, se não houver uma fonte de calor, parte do combustível vai ser consumida para fornecer essa energia. Por exemplo, a entalpia do MgH_2 é de $74,5 \text{ kJmol}^{-1}\text{H}_2$; para liberar 1 kg de hidrogênio, será necessário fornecer cerca de 37 MJ, ou seja, 31% do PCI do hidrogênio. Energia semelhante à consumida na liquefação do hidrogênio.

2.1.5.12 Conclusão

O armazenamento de hidrogênio em tanques de hidreto possui boa ρ_{EV} , mas a ρ_{EG} é baixa, à exceção de quando se usam ligas de magnésio. É uma forma segura de armazenamento de hidrogênio. O tempo de carregamento pode ser problemático, assim como, a operacionalização e a eficiência energética de tanques com hidretos de temperatura elevada.

2.2 Comparação entre as Tecnologias para Armazenamento de Hidrogênio

2.2.1.1 Densidade Energética Volumétrica (ρ_{EV})

Será discutida em conjunto com o próximo item.

2.2.1.2 Densidade Energética Gravimétrica (ρ_{EG})

As ρ_{EV} e ρ_{EG} das diversas tecnologias de armazenamento de hidrogênio, apresentadas na seção 2.1, são comparadas, na TABELA 25, com as metas estabelecidas pelo DOE. Foram utilizados os valores de IJAZ (2000) porque estes foram estimados a partir de uma mesma condição. Como o estudo de IJAZ (2000) não compreendeu os hidretos químicos, para esta tecnologia de armazenamento foram adotados os valores de WU (2003). Os valores da TABELA 25 são apresentados graficamente na FIGURA 21.

TABELA 25: Comparação da ρ_{EV} e da ρ_{EG} dos diversos sistemas de armazenamento de hidrogênio com as metas estabelecidas pelo DOE.

Sistema ou Meta	$\rho_{EV} (MJl^{-1})$	$\rho_{EG} (MJkg^{-1})$
Gasolina	26,9	28,5
DOE 2007	4,3	5,4
DOE 2010	5,4	7,2
DOE 2015	9,7	10,8
H ₂ 35 MPa	1,7	3,8
H ₂ 70 MPa	2,7	5,0
H ₂ Líquido	3,3	5,0
Reformador	3,0	2,1
Hidreto Químico	2,5	5,1
Hidreto de Baixa Temperatura	3,6	1,4
Hidreto de Alta Temperatura	5,0	5,0

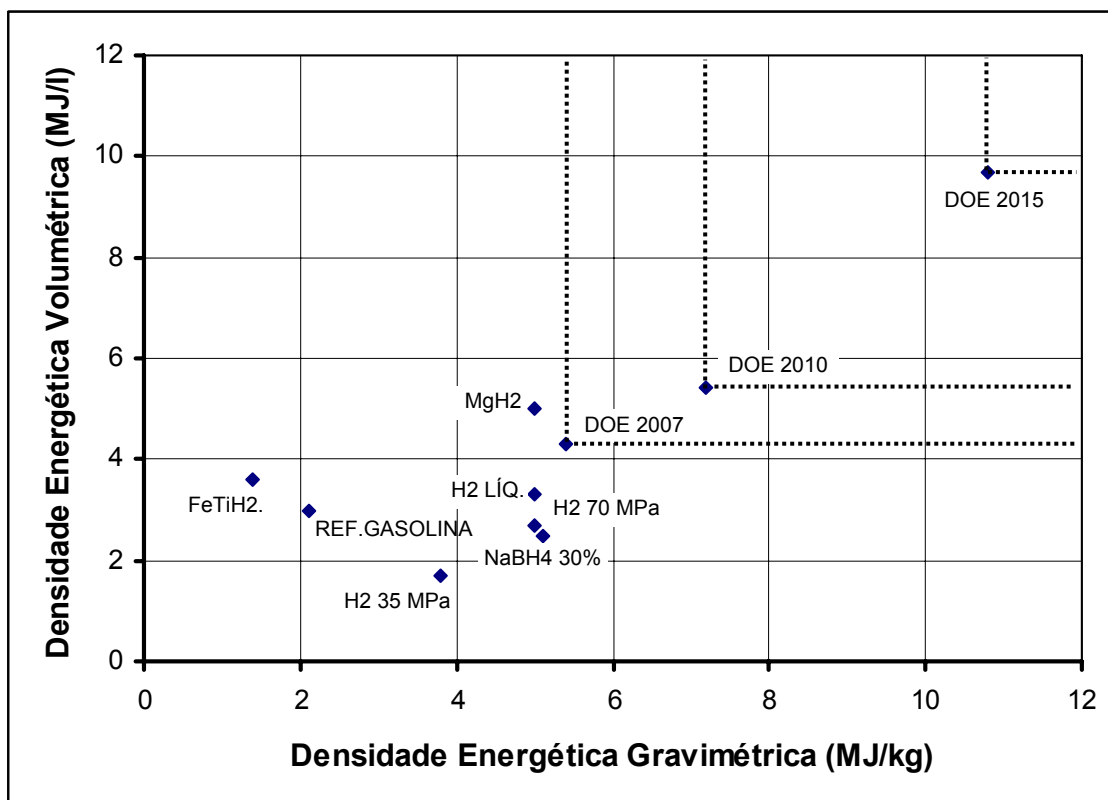


FIGURA 21: ρ_{EV} e ρ_{EG} de sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio. As linhas pontilhadas delimitam as áreas que atendem às metas do DOE.

O potencial de desenvolvimento das tecnologias de armazenamento de hidrogênio apresentadas é depreendido da FIGURA 22, onde são cotejadas a ρ_{EV} e a ρ_{EG} do material armazenador, isto é, as máximas alcançáveis na teoria, e a ρ_{EV} e a ρ_{EG} do sistema. Como exemplos de hidretos de baixa temperatura e de alta temperatura, foram escolhidos o TiFeH₂ e o MgH₂, respectivamente.

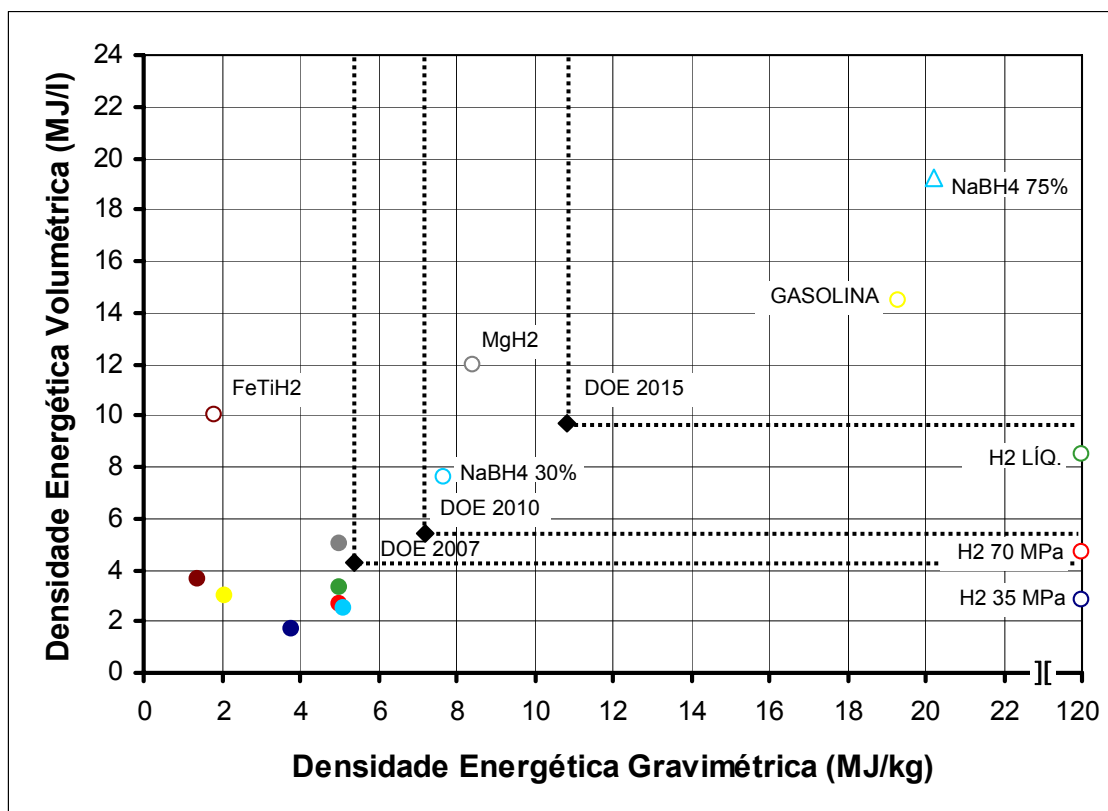


FIGURA 22: Variação da ρ_{EV} e da ρ_{EG} entre o meio armazenador e o sistema de armazenamento de hidrogênio. Os símbolos vazios representam os meios armazenadores. Os valores para a gasolina foram calculados a partir da quantidade de hidrogênio que esta possui. Os valores para os hidretos consideraram o hidrogênio reversível. Os símbolos cheios representam os sistemas de armazenamento. As linhas pontilhadas delimitam as áreas que atendem às metas do DOE.

Algumas observações, apresentadas na TABELA 26, devem ser feitas sobre os sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio descritos.

Ao que tudo indica, nenhum dos sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio já testados em protótipos atenderá às metas do DOE para 2015. Assim, um sistema de armazenamento embarcado de hidrogênio, para atender às metas do DOE para 2015, terá que evoluir do estágio científico e laboratorial do estudo do meio armazenador para o estágio tecnológico e fabril em apenas 10 anos, um prazo bastante curto. Na FIGURA 23 são apresentados alguns meios armazenadores de hidrogênio que teoricamente podem atender às metas do DOE para 2015.

TABELA 26: Conclusões sobre o potencial dos sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio quanto ao atendimento das metas do DOE para ρ_{EV} e ρ_{EG} .

Densidade Energética Volumétrica (ρ_{EV})	Densidade Energética Gravimétrica (ρ_{EG})
A ρ_{EV} dos sistemas com hidrogênio comprimido já está próxima do limite alcançável, é improvável que ocorram aumentos significativos. Não atenderão as metas do DOE, nem mesmo para 2007.	Os tanques de hidrogênio comprimido já são fabricados em materiais leves, como polímeros e compósitos, a ρ_{EG} deste sistema de armazenamento já está próxima de atingir seu limite prático. Não serão atendidas as metas do DOE para 2007.
A ρ_{EV} dos sistemas com hidrogênio líquido pode melhorar com o desenvolvimento de isolamento térmico mais avançado e, principalmente, com os tanques conformáveis e melhor disposição dos equipamentos auxiliares. É provável que seja atendida a meta do DOE para 2010.	Os tanques de hidrogênio líquido podem ter seu peso reduzido, de forma expressiva, com a utilização de materiais compósitos. Como estes tanques operam com pressões não muito elevadas (<1Mpa) e temperatura de -253 °C, os compósitos não precisam apresentar resistência mecânica elevada, mas não podem tornar-se frágeis em temperaturas criogênicas. A meta de ρ_{EG} do DOE para 2015 pode ser alcançada.
Os sistemas com reformador de gasolina estão se tornando mais compactos, e a tecnologia já existente permite antever o atendimento da meta para ρ_{EV} do DOE para 2010, mas é improvável que seja atendida a meta do DOE para 2015.	Para os sistemas com reformador de gasolina, há possibilidade de atender a meta de ρ_{EG} do DOE para 2010, mas é improvável que seja atendida a meta para 2015.
A ρ_{EV} dos sistemas com NaBH_4 é diminuída pela necessidade de um tanque para conter os rejeitos. Se for possível utilizar a água da PaC para diluir a solução, o tanque de armazenamento poderá ser carregado com solução mais concentrada, conseqüentemente aumentando a ρ_{EV} . Por exemplo, 1 litro de solução com 75% em peso de NaBH_4 mais água recirculada da PaC podem gerar 168,6 gH ₂ , isto é, ρ_{EV} de 20,2 MJl ⁻¹ . Com soluções mais concentradas, é possível que seja atendida a meta do DOE para 2010, mas é improvável que seja atendida a meta para 2015.	A ρ_{EG} dos sistemas com solução de NaBH_4 só poderá melhorar significativamente com a utilização de soluções mais concentradas. A solução de 75% em peso de NaBH_4 possui ρ_{EG} de 19,2 MJkg ⁻¹ . Com soluções mais concentradas, é possível que seja atendida a meta do DOE para 2010, mas é improvável que seja atendida a meta para 2015.
A ρ_{EV} dos sistemas com hidretos de baixa temperatura pode ser aumentada com o desenvolvimento da engenharia do tanque. É possível que seja atingida a meta do DOE para 2010, mas é improvável que seja atendida a meta para 2015.	Não há muito que possa ser feito para aumentar a ρ_{EG} dos sistemas com hidreto de baixa temperatura. A meta do DOE para 2007 não será atendida.
A ρ_{EV} dos sistemas com hidretos de alta temperatura pode ser aumentada com o desenvolvimento da engenharia do tanque. É bem possível que seja atingida a meta do DOE para 2010, mas é improvável que seja atendida a meta para 2015.	A ρ_{EG} dos sistemas com hidretos de alta temperatura está próxima de seu limite prático. É possível atingir a meta do DOE para 2007, mas é improvável atingir a meta para 2010.

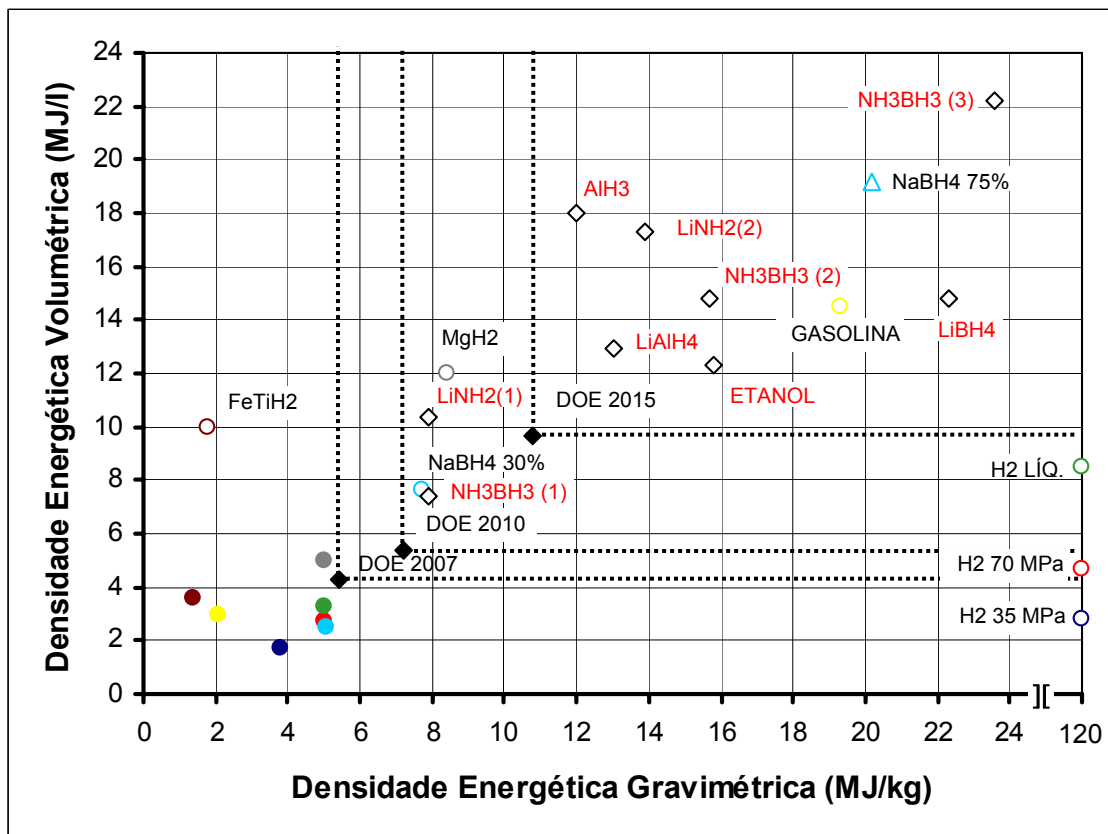


FIGURA 23: Outros meios armazenadores de hidrogênio em estudo atualmente (escritos em vermelho), além dos já apresentados na FIGURA 18. Adaptado de THOMAS (2005).

Os novos meios armazenadores, mostrados na FIGURA 23, apresentam problemas de mesmo gênero que os dos meios armazenadores citados anteriormente, como instabilidade ou estabilidade excessiva, dificuldade de reversibilidade ou síntese, temperatura de desidrogenação elevada, desidrogenação em mais de um estágio, regeneração fora do veículo, dificuldade de reforma, etc. Ao serem incorporados em sistemas embarcados de armazenamento de hidrogênio, haverá perdas expressivas de ρ_{EV} e de ρ_{EG} , semelhantes às que ocorreram com os sistemas de armazenamento já vistos. Assim, embora os meios armazenadores possuam ρ_{EV} e ρ_{EG} compatíveis com as metas do DOE para 2015, os sistemas embarcados poderão não atendê-las.

2.2.1.3 Capacidade de Armazenamento

A capacidade de armazenamento está intimamente relacionada com a ρ_{EV} e a ρ_{EG} . Apenas os sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio que operam com combustíveis líquidos apresentaram capacidade de armazenamento suficiente para atingir a autonomia desejada, de cerca de 500 km.

2.2.1.4 Compatibilidade Geométrica com os Outros Componentes do Automóvel

Os sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio com hidretos podem assumir, com menores dificuldades, formas de paralelepípedo, mais facilmente adaptáveis aos espaços disponíveis nos automóveis. Mas nenhum dos sistemas apresentados terá a mesma conformabilidade dos tanques de gasolina atuais.

2.2.1.5 Vida Útil

No atual estágio tecnológico, apenas os sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio na forma molecular, isto é, hidrogênio comprimido e hidrogênio líquido, tecnologias desenvolvidas há mais tempo, atendem à vida útil desejada.

2.2.1.6 Confiabilidade

Neste item, da mesma forma que no anterior, o maior tempo de desenvolvimento resultou na maior confiabilidade dos sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio na forma molecular. Adicionalmente, a menor complexidade destes sistemas, contribui para o aumento da confiabilidade.

2.2.1.7 Segurança

O sistema de armazenamento embarcado de hidrogênio com utilização de hidretos é o mais seguro, inclusive mais seguro do que os tanques de gasolina atuais.

2.2.1.8 Funcionalidade

Os sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio com gás comprimido são os mais funcionais. O reabastecimento já se faz em poucos minutos, e o tempo de partida e de resposta é adequado. Os sistemas com hidrogênio líquido também apresentam essas características, mas há a desvantagem da ocorrência da evaporação.

2.2.1.9 Custo

A previsão de custo é muito difícil de ser realizada, há que se estimar os ganhos advindos da produção em escala. Esta previsão é mais incerta para as tecnologias que não estão completamente desenvolvidas. O armazenamento de hidrogênio na forma de gás comprimido parece ser a tecnologia de custo mais baixo. Mas, devido à utilização de materiais caros como as fibras de carbono, será difícil atingir as metas do DOE para custos.

2.2.1.10 Reciclabilidade

A reciclabilidade dos componentes metálicos, a princípio, é mais fácil. Entretanto, a recuperação de elementos de ligas complexas, com quatro, cinco ou mais componentes, é um desafio metalúrgico. A maior parte dos resíduos de automóveis dispostos em aterros sanitários é de material polimérico. Os tanques de compósitos com polímeros podem agravar esta situação. A reciclabilidade dos diversos sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio deve ser estudada com mais profundidade.

2.2.1.11 Eficiência Energética

A eficiência energética é avaliada em duas etapas, o condicionamento do combustível no tanque e a disponibilização de hidrogênio para a PaC. Na TABELA 27 são apresentadas, de forma simplificada, as parcelas principais de consumo de energia em cada sistema de armazenamento embarcado de hidrogênio.

TABELA 27: Consumo energético, em % do PCI do hidrogênio, relacionado às tecnologias de armazenamento embarcado de hidrogênio.

Sistema de Armazenamento	Operação	Energia Consumida (%PCI)
Hidrogênio Comprimido 35 MPa	Compressão	10
Hidrogênio Comprimido 70 MPa	Compressão	13
Hidrogênio Líquido	Liquefação	30~40
Reformador (Gasolina)	Reforma + Perda de η PaC	44
Hidreto Químico (NaBH_4)	Regeneração	390
Hidreto de Baixa Temperatura (TiFeH_2)	Dessorção de H_2	8,6
Hidreto de Alta Temperatura (MgH_2)	Dessorção de H_2	31

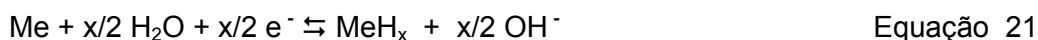
2.2.1.12 Conclusão

THOMAS (2005) afirma que nenhuma tecnologia conhecida de armazenamento embarcado de hidrogênio é capaz de atender às demandas de desempenho ditadas pelo mercado; e não será apenas o desenvolvimento dos sistemas de armazenamento que alterará esse quadro, mas também será necessário melhorar o desempenho de outras partes do automóvel, como a PaC e o motor.

3. Hidretos Metálicos

3.3 Reação Metal-Hidrogênio

Consideram-se como hidretos metálicos todas as fases metal-hidrogênio que não sejam uma solução sólida intersticial aleatória (FUKAI, 1993). A hidretação reversível de metais e de ligas para fins de armazenamento de hidrogênio pode ser feita ou através da quimissorção dissociativa de hidrogênio gasoso, H_2 , ou pela quebra eletroquímica da molécula de água, H_2O . Estas reações são descritas pelas equações 20 e 21.



Onde Me representa o metal formador de hidreto.

Para o armazenamento embarcado, a hidretação gasosa é a mais adequada. Nos metais e ligas de interesse prático, a reação de formação do hidreto é espontânea e exotérmica e, ainda, pode ser revertida pelo aquecimento.

A Equação 20 é uma forma bastante simplificada de representar a série de eventos que constitui a hidretação gasosa. Esta é composta por etapas comuns nas reações metal-gás e mais aquelas relacionadas especificamente com a formação do hidreto. A reação metal-gás pode ser subdividida nas seguintes etapas (RODRIGUES, 1994):

1. Adsorção física ou fisissorção: A quebra de periodicidade atômica em uma dimensão, devido à superfície, altera as propriedades eletrônicas, disponibiliza ligações atômicas que se “projetam” para fora do volume do material, provoca a relaxação dos átomos nas camadas superficial e subsuperficial e induz à transformação de fase nestas camadas. Em suma, os átomos na superfície estão em condições de energia mais alta do que no volume interior e, portanto, mais propensos a interagir com outros átomos. Uma molécula de hidrogênio, ao colidir com uma superfície, pode perder energia para os átomos da superfície, excitando-os por vibração ou eletronicamente. Dependendo desta perda de energia, o átomo pode se tornar efetivamente ligado à superfície, ou seja, adsorvido. Inicialmente

esta ligação é muito fraca, por exemplo, através de forças de Van der Waals, cuja energia de ligação é tipicamente da ordem de $10 \text{ kJ mol}^{-1}\text{H}$ (DORNHEIM, KLASSEN *et al.*, 2004). A molécula interage com vários átomos e pode se movimentar por sobre a superfície. A interação é composta por duas componentes: uma atrativa, que varia com a distância molécula/superfície elevada à potência -6, e outra repulsiva, que varia com a distância molécula/superfície elevada à potência -12. A energia potencial é mínima à distância de um raio da molécula aproximadamente. A vibração térmica dos átomos envolvidos pode facilmente provocar a quebra da ligação, fazendo com que o tempo de permanência da molécula, dita fisissorvida, seja muito curto.

2. Adsorção química dissociativa ou quimissorção: A molécula fisissorvida pode interagir quimicamente com sítios ativos da superfície metálica. Esta interação enfraquece a ligação intramolecular e provoca a dissociação da molécula. A energia de quimissorção é tipicamente da ordem de $50 \text{ kJ mol}^{-1}\text{H}$ (DORNHEIM, KLASSEN *et al.*, 2004). A reação de um sítio ativo com uma molécula fisissorvida “ocupa” este sítio e o impede de participar da adsorção química de uma nova molécula. Para reativá-lo, é necessário que o átomo quimissorvido penetre no material.
3. Penetração através da superfície: O tempo de permanência dos átomos quimissorvidos sobre a superfície do metal é maior do que o das moléculas fisissorvidas, o que aumenta a possibilidade de sua penetração através da superfície. A relaxação das camadas subsuperficiais tem um papel importante neste processo. O átomo de gás quimissorvido passa, então, a ser átomo em solução sólida intersticial. Esta fase, metal com hidrogênio em solução sólida, geralmente é conhecida como fase α .
4. O átomo em solução sólida intersticial difunde-se no metal de acordo com o gradiente de potencial químico.

Na FIGURA 24 são esquematicamente mostradas as etapas da reação metal-gás, comparando-se as interações entre a superfície de um metal e uma molécula de hidrogênio e entre a superfície de um metal e dois átomos de hidrogênio (LENNARD-JONES, apud SCHLAPBACH, SEILER, *et al.*, 1980).

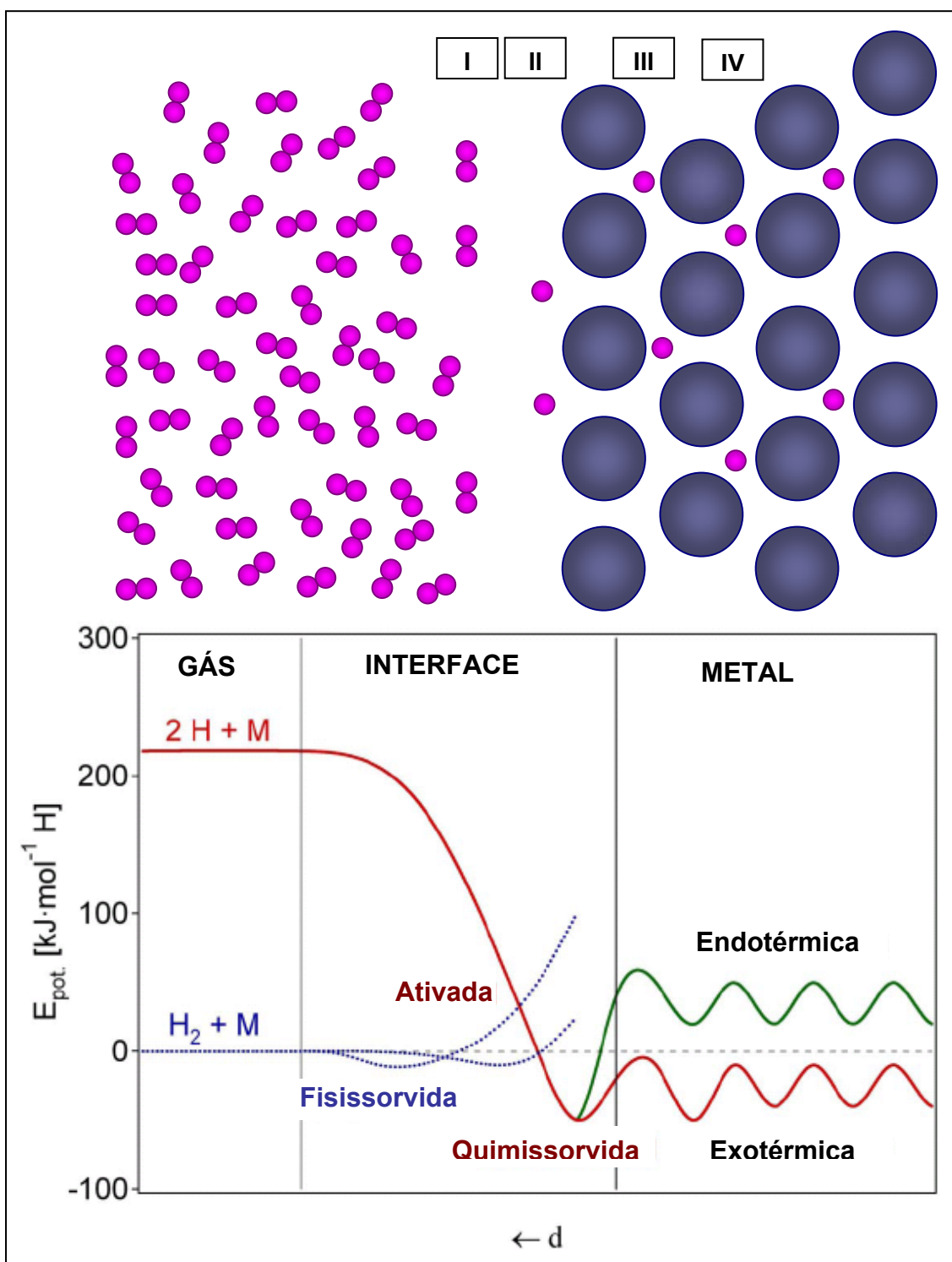


FIGURA 24: Etapas da reação metal-gás aplicadas ao hidrogênio: I) fisissorção II) quimissorção III) penetração através da superfície IV) difusão no metal. Adaptado de (ZÜTTEL, 2005).

O hidrogênio ocupa sítios intersticiais da matriz metálica. Os arranjos cristalinos mais comuns nos metais, isto é, o cúbico de corpo centrado (C.C.C.), o cúbico de face centrada (C.F.C.) e o hexagonal compacto (H.C.), apresentam dois tipos de sítios intersticiais: sítios tetraédricos e sítios octaédricos. Nos sítios tetraédricos, o hidrogênio ocupa a posição central entre quatro átomos da matriz que ocupam os vértices de um tetraedro imaginário. Nos sítios octaédricos, o hidrogênio ocupa a posição central entre seis átomos da matriz que ocupam os vértices de um octaedro imaginário. Na FIGURA 25 são mostrados os sítios intersticiais dos arranjos cristalinos mencionados. Geometricamente é possível calcular o raio máximo, em relação ao átomo da matriz, que um átomo soluto pode ter para ocupar um sítio intersticial, em tese, sem provocar distorção na rede cristalina. Estes valores são mostrados na TABELA 28. Nas estruturas CFC, o hidrogênio ocupa preferencialmente os interstícios octaédricos, e nas estruturas CCC, os interstícios tetraédricos.

TABELA 28: Tamanho Relativo dos Sítios Intersticiais

Arranjo Cristalino	Sítio Octaédrico	Sítio Tetraédrico
C.C.C.	$r = 0,115 R$	$r = 0,219 R$
C.F.C.	$r = 0,414 R$	$r = 0,225 R$
H.C.	$r = 0,414 R$	$r = 0,225 R$

Onde, R: raio do átomo da matriz; r: raio do interstício.

O raio atômico do hidrogênio varia em função do tipo de ligação com o átomo da matriz metálica: de 0,025 a 0,050 nm, quando a ligação é covalente, raio iônico de 10^{-5} nm para o próton e 0,126 nm para o H^- (SHIM e BYRNE, 1990). Pode-se depreender que o hidrogênio possui bastante mobilidade na matriz. Porém, o hidrogênio causa uma acentuada distorção elástica na estrutura do metal e é capaz de alterar as propriedades elétricas e magnéticas do mesmo. Em geral, a dissolução de átomos de hidrogênio resulta na expansão da célula unitária de 2 a 3 Å³ por átomo de hidrogênio dissolvido (SCHOBER e WENZEL apud DORNHEIM, KLASSEN *et al.*, 2004).

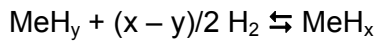
A concentração de hidrogênio na fase α é função da pressão e pode ser descrita pela lei de Sievert (DORNHEIM, KLASSEN *et al.*, 2004), apresentada na Equação 22:

$$C_H = k p^{1/2}$$

Equação 22

Onde, C_H é a concentração de hidrogênio, k é uma constante dependente da temperatura e p é a pressão de hidrogênio.

Geralmente a razão H/M na fase α é menor que 0,1. Aumentando a pressão, cresce a concentração de hidrogênio, passa a haver uma forte interação H-H, o limite de solubilidade no material é atingido e a fase α saturada transforma-se em hidreto, inicialmente na superfície do metal, de acordo com a reação mostrada na Equação 23:



Equação 23

Onde Me é o metal hidretável, y é o limite de solubilidade de hidrogênio (em átomos de hidrogênio por átomos de metal) na fase α e MeH_x é o hidreto, ou fase β .

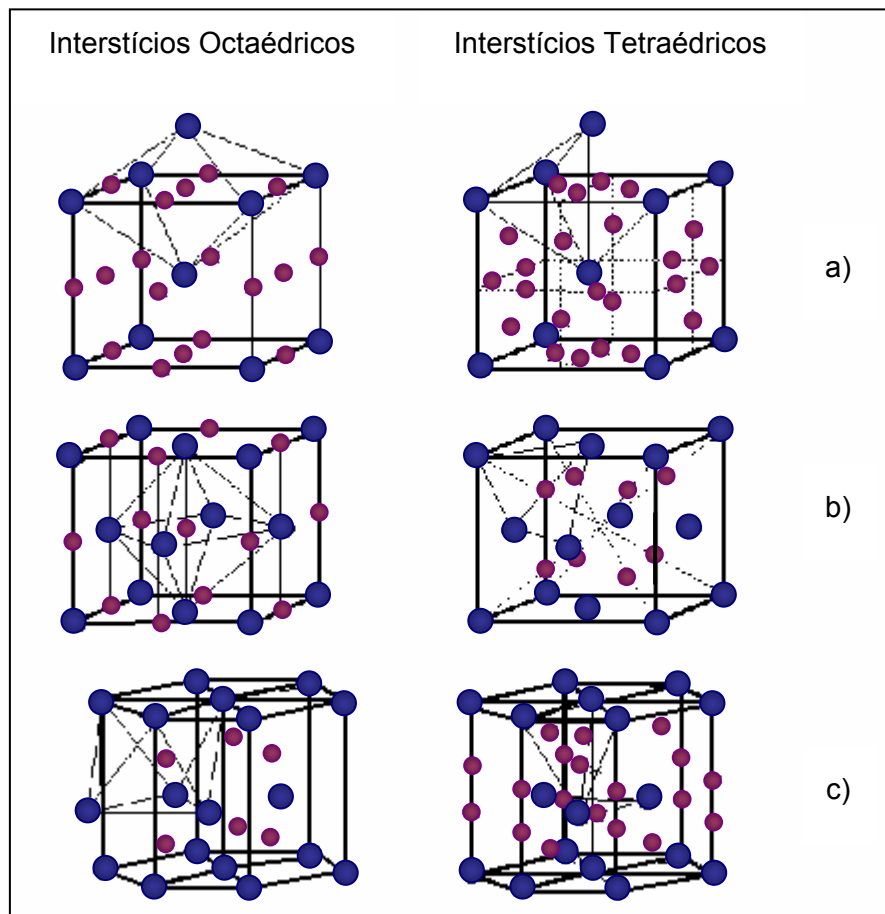


FIGURA 25: Posição dos sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos dos arranjos cristalinos a) cúbico de corpo centrado; b) cúbico de face centrada; c) hexagonal compacto. Adaptado de RODRIGUES (1994).

Como foi formada uma camada superficial de hidreto, é necessário que o hidrogênio se difunda através desta para alcançar a fase α remanescente. A difusão do hidrogênio nos hidretos deve ocorrer pela movimentação de defeitos de rede. Existem três mecanismos possíveis (LIBOWITZ, 1965):

1. Mecanismo lacunar: Um átomo de hidrogênio salta de uma posição na rede para uma lacuna. A lacuna criada é preenchida por outro átomo de hidrogênio que deixa sua posição na rede. Em cada ocasião, um átomo diferente de hidrogênio salta, mas é mais conveniente considerar como uma lacuna se difundindo através da rede.
2. Mecanismo intersticial: Um átomo de hidrogênio salta de um interstício para outro.
3. Mecanismo intersticial-lacunar: Um átomo intersticial salta para uma posição na rede e expulsa o hidrogênio que ocupava esta posição para um interstício adjacente.

Na FIGURA 26 são ilustrados os mecanismos de difusão do hidrogênio em hidretos.

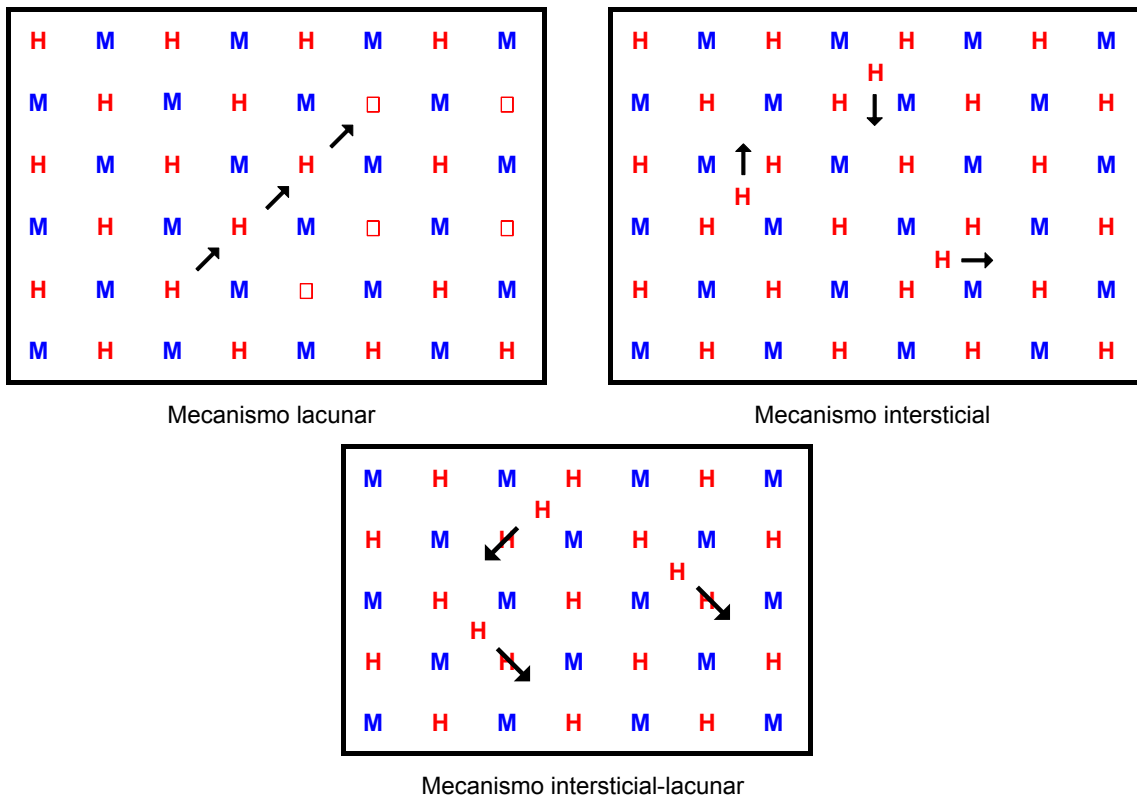


FIGURA 26: Mecanismo de difusão de hidrogênio em hidretos. Adaptado de LIBOWITZ (1965).

3.4 Termodinâmica da Hidretação

Como foi visto na seção anterior, a hidretação se dá em três etapas: na primeira, átomos de hidrogênio são dissolvidos na matriz metálica; na segunda, ocorre a transformação do metal com hidrogênio dissolvido em hidreto; na terceira, átomos de hidrogênio são dissolvidos no hidreto. Normalmente, o acompanhamento do processo de hidrogenação gasosa isotérmica para a formação de um hidreto metálico é feito através da variação de pressão do hidrogênio gasoso no volume em que se dá a reação. O gráfico $\ln p_{H_2}$ ou p_{H_2} (pressão de hidrogênio gasoso) x C_H (teor de hidrogênio no sólido), conhecido como curva P-C-T, é esquematicamente mostrado na FIGURA 27. O formato peculiar desta é explicado por LIBOWITZ e MAELAND (1979).

O primeiro trecho ascendente do gráfico reflete a dependência da solubilidade do hidrogênio no metal em relação à pressão e é uma parábola descrita pela Lei de Sievert. A região do patamar, ou de pressão constante, corresponde à convivência de duas fases: metal com solução sólida de hidrogênio e hidreto não estequiométrico. A composição será função da proporção de cada uma das fases, entretanto, a pressão permanece constante. Isto ocorre devido à regra das fases de Gibbs, mostrada na Equação 24:

$$F = C - P + 2 \quad \text{Equação 24}$$

Onde, F é o número de graus de liberdade do sistema, C é o número de componentes e P é o número de fases. No início, este sistema possui dois componentes: metal e hidrogênio. Quando a fase α começa a se transformar em fase β , passam a ser três as fases presentes: metal, hidrogênio e hidreto. Desta forma, com C igual a 2 e P igual a 3, F, na Equação 24, vale 1, isto é, há apenas um grau de liberdade e a pressão varia apenas com a temperatura e não, com a composição.

O segundo trecho ascendente surge quando toda a fase α , saturada de hidrogênio, se converteu em fase β . Para que o hidreto continue a absorver hidrogênio até atingir a composição estequiométrica, é necessário o aumento abrupto da pressão. Em alguns casos, pode surgir uma nova fase de hidreto e, conseqüentemente, um novo patamar.

No patamar da curva P-C-T, o seguinte equilíbrio é assumido entre as fases hidrogênio gasoso, metal puro e fase β (ANDREASEN, 2004):



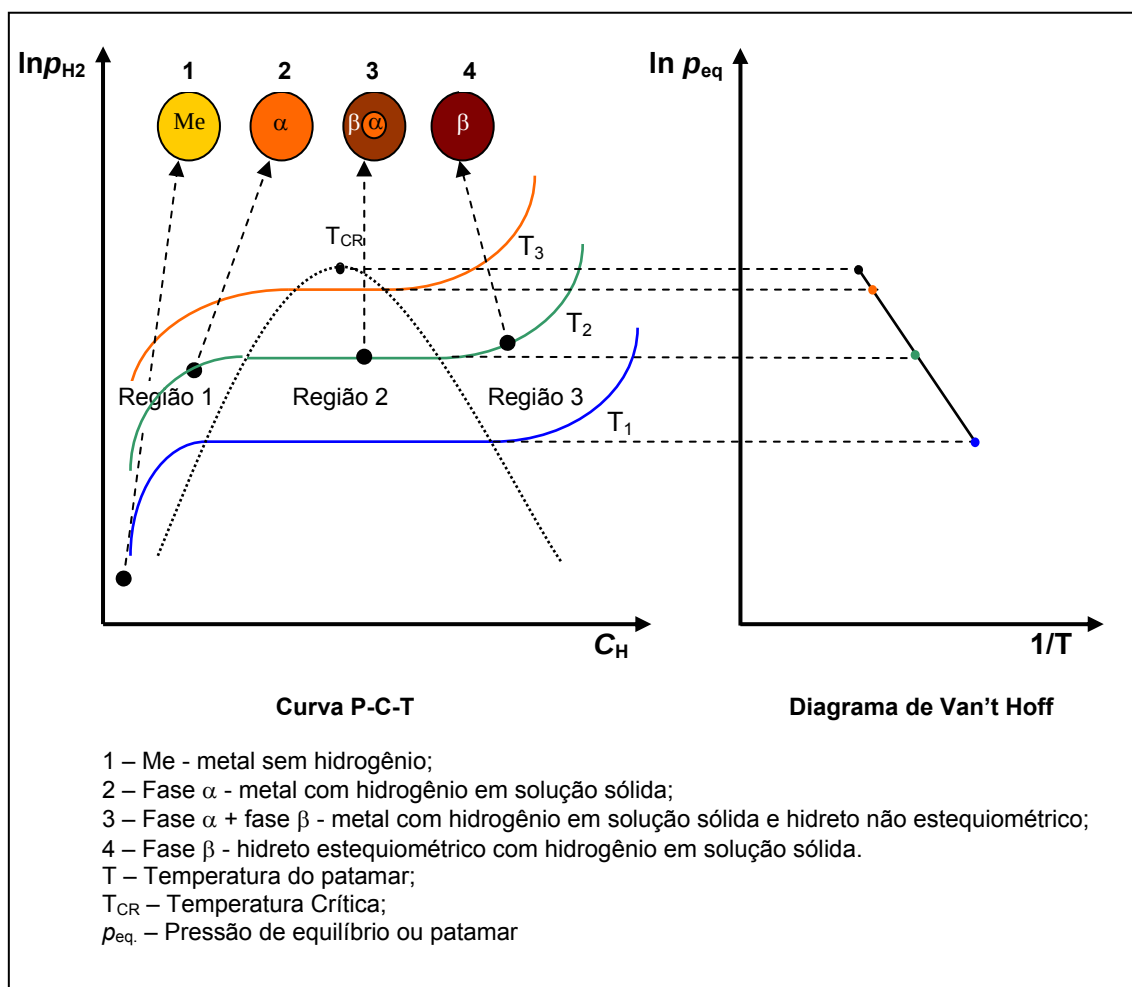


FIGURA 27: Gráfico $p_{H_2} \times C_H$ da hidrogenação gasosa de um metal hidretável: na região 1, o metal possui hidrogênio em solução sólida; na região 2, convivem metal com hidrogênio em solução sólida e hidreto não estequiométrico; na região 3, todo o metal já foi transformado em hidreto, que pode absorver mais hidrogênio até atingir a composição estequiométrica. Acima da temperatura crítica (TCR), não existe patamar. Adaptado de SANDROCK (1999).

Considera-se o hidrogênio dissolvido na matriz desprezível em relação ao hidrogênio existente no hidreto. No equilíbrio, a constante de equilíbrio K pode ser calculada por:

$$K = \prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} \quad \text{Equação 25}$$

Onde $\hat{a}_i$ e ν_i são os coeficientes de atividade e de estequiometria das espécies i .

Realizando as substituições na Equação 24, e considerando que $\hat{a}_{H_2} = p_{H_2}/p^0$, onde p^0 é a pressão de referência, e $\hat{a}_{Me\beta} = \hat{a}_{Me\beta} = 1$, tem-se:

$$K^{-1} = p_{H_2}/p^0 \quad \text{Equação 26}$$

Da definição de constante de equilíbrio têm-se que:

$$RT \ln K = \Delta G^0 \quad \text{Equação 27}$$

Onde ΔG^0 é a mudança na energia livre de Gibbs padrão durante a hidrogenação. A relação entre energia livre, entalpia e entropia é expressa pela Equação 28.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Equação 28}$$

A variação do logaritmo da pressão do patamar, também chamada de pressão de equilíbrio (p_{eq}), contra o inverso da temperatura resulta em uma reta, é o chamado diagrama de Van't Hoff.

Combinando as equações 26, 27 e 28, o resultado será:

$$\ln(p_{H_2}/p^0) = (\Delta H^0/RT) - (\Delta S^0/R) \quad \text{Equação 29}$$

A variação da entalpia padrão e a variação da entropia padrão passarão a ser denotadas por ΔH_f e ΔS_f , e a equação 29 será reescrita da seguinte forma:

$$\ln p_{H_2} = (\Delta H_f/RT) - (\Delta S_f/R) \quad \text{Equação 30}$$

Quando se marcam num gráfico os pontos correspondentes ao $\ln$ da pressão do patamar de curvas P-C-T realizadas em temperaturas diversas contra a temperatura recíproca, o resultado será uma reta, cuja inclinação será igual a ΔH_f e cujo intercepto será igual a ΔS_f . É o chamado diagrama de Van't Hoff, mostrado na FIGURA 27. Diagramas de Van't Hoff de diversos hidretos são mostrados na FIGURA 28.

A energia livre de formação é uma indicação da estabilidade do hidreto (LIBOWITZ e MAELAND, 1979). O valor de ΔH_f é uma medida da força de ligação Me-H no hidreto. Quanto mais forte é a ligação, maior é o valor absoluto de ΔH_f (LIBOWITZ, 1976). A variação de entropia é negativa e é ocasionada principalmente

pelo desaparecimento do hidrogênio gasoso (WISWALL, 1978). Na TABELA 29 são apresentados valores termodinâmicos de diversos hidretos.

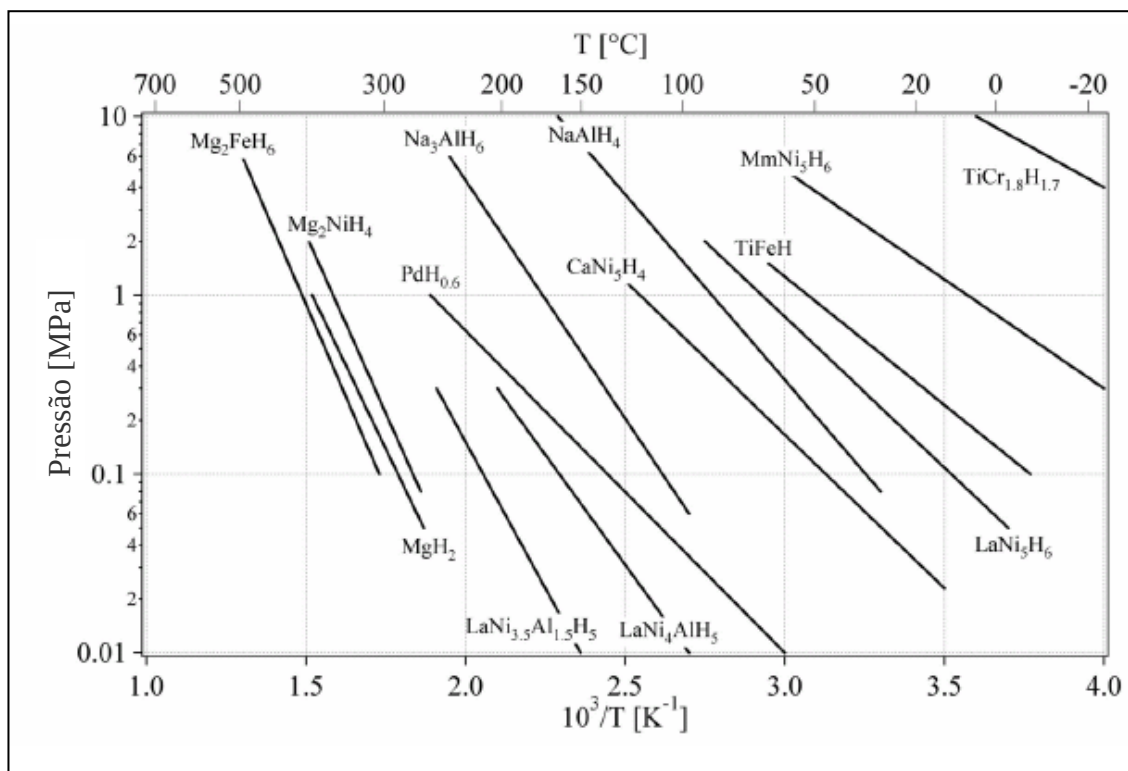


FIGURA 28: Diagrama de Van't Hoff para diversos hidretos de interesse prático.

TABELA 29: Entalpia e entropia de formação a 298 K de hidretos representativos. (Adaptado de WISWALL, 1978).

Composição Inicial e Final	$-\Delta H_f$ (kJ mol ⁻¹ H ₂)	$-\Delta S_f$ (JK mol ⁻¹ H ₂)
Li – LiH	181,3	137,3
Mg – MgH ₂	74,5	135,2
Mg ₂ NiH _{0,3} - Mg ₂ NiH _{4,2}	64,5	121,4
Ca – CaH ₂	174,6	127,3
Al – AlH ₃	11,3	129,4
LaNi ₅ - LaNi ₅ H ₂	31,8	108,9
Ti – TiH _{1,97}	125,2	125,6
TiFeH _{0,1} - TiFeH _{1,0}	28,1	104,7
VH _{0,9} – VH _{2,0}	40,2	142,4
U – UH ₃	84,6	121,0

Na TABELA 29 nota-se que a mudança de entropia durante a hidrogenação é mais ou menos a mesma, independente do tipo de metal. Assim, conhecendo-se ΔS_f de antemão, uma única curva P-C-T é suficiente para calcular ΔH_f . Rearranjando a Equação 30 com $p_{H_2}/p^0 = 1$, tem-se:

$$\Delta H_f = T\Delta S_f \quad \text{Equação 31}$$

Assumindo que ΔS_f seja $-130\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, para que um hidreto, em pressão atmosférica, sofra dessorção de hidrogênio em temperatura inferior a 100°C , sua entalpia de formação deve ser menor do que $48,5\text{kJmol}^{-1}$ (ANDREASEN, 2004).

3.5 Cinética da Hidretação

Na seção anterior, foi visto que o processo de hidretação é constituído por uma série de etapas. Cada uma dessas etapas possui propriedades cinéticas próprias. A etapa mais lenta, também chamada de controladora, determina a cinética do processo como um todo. A etapa controladora vai variar em função do metal (arranjo cristalino, microestrutura, qualidade superficial, etc.), da temperatura e da pressão de hidrogênio. A curva de cinética de cada etapa tem uma forma característica, a qual pode ser equacionada em expressões que relacionam a fração transformada com o tempo (DORNHEIM, KLASSEN *et al.*, 2004). DOUGLAS (1977) propôs diversas equações, mostradas na TABELA 30, para descrever a cinética de dessorção térmica em sólidos. Na realidade, há diversos modelos desenvolvidos para descrever a cinética de formação e de decomposição dos hidretos. Estes modelos, quando aplicados a materiais homogêneos e em condição de equilíbrio térmico, podem identificar a etapa controladora do processo. Entretanto, para materiais heterogêneos, não é tarefa simples a identificação desta etapa, pois os mecanismos limitantes atuantes em cada fase podem ser diferentes (GROSS, SPATZ *et al.*, 1997).

Como exemplo de modelo, pode-se citar o de MARTIN, GOMMEL *et al.* (1996). Os autores dividiram o processo de absorção de hidrogênio em 5 etapas parciais: i) fisissorção da molécula de hidrogênio, ii) dissociação da molécula de hidrogênio e quimissorção, iii) penetração do átomo de hidrogênio através da superfície, iv) difusão dos átomos de hidrogênio através da camada de hidreto, ou por mecanismo intersticial ou por mecanismo de lacunas, v) formação de hidreto na interface metal/hidreto. Já o

processo de dessorção inicia-se com a formação da fase α na interface hidreto/gás, e também foi dividido em 5 etapas: i) decomposição de hidreto na interface hidreto/metalo, ii) difusão de átomos de hidrogênio através da fase α , iii) saída de átomos de hidrogênio à superfície, iv) recombinação de átomos de hidrogênio quimissorvidos e fisissorção, v) dessorção para a fase gasosa.

TABELA 30: Equações para a cinética de dessorção térmica em sólidos. (Adaptado de DOUGLAS, 1977).

Tipo de Controle	Unidimensional	Bidimensional	Tridimensional
Cinética linear	$\alpha = kt$		
Difusão	$\alpha^2 = (k/x^2) t$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha = (k / r^2)t$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = (k/r^2)t$
Contorno de fase		$[1-(1-\alpha)^{1/2}] = (u/r)t$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}] = (u/r)t$
Nucleação e crescimento		$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$

α é a fração transformada, t é o tempo, k é a constante de reação, r é o raio do cilindro ou da esfera e u é a velocidade da interface.

Como duas das etapas dos processos de formação e de decomposição do hidreto ocorrem na superfície do metal, é compreensível a importância que o seu estado tem para a cinética destes processos. O efeito de superfície pode retardar ou acelerar os processos de formação e de decomposição do hidreto. Todos os metais formadores de hidreto, à exceção do paládio, têm maior afinidade pelo oxigênio do que pelo hidrogênio, e normalmente são recobertos por uma camada de óxido, que pode impedir as reações entre metal e gás, tanto na formação quanto na decomposição do hidreto (WISWALL, 1978). Por outro lado, alguns metais, mesmo com a superfície isenta de filmes de óxidos, têm pequena capacidade de dissociação da molécula do hidrogênio. Por exemplo, a probabilidade de uma molécula de hidrogênio ser dissociada sobre a superfície do magnésio é de $1/10^6$ (REINMANN apud OELERICH, KLASSEN, *et al.*, 2001). Os modelos, por simplificação, geralmente consideram a superfície como sendo energeticamente homogênea em relação ao potencial dos sítios ativos para quimissorção. Isto de fato não ocorre, pois existem diversos tipos de sítios ativos, cada qual com seu potencial energético (OKUYAMA, SIGA *et al.*, 1998). Nos metais, podem-se destacar os interstícios tetraédricos e octaédricos, degraus no plano cristalino, reentrâncias no plano cristalino, lacunas, discordâncias, contornos de grão, átomos em solução sólida, outras fases e contornos entre fases. A adsorção

ocorre nos sítios ativos, obedecendo à sequência decrescente de suas energias potenciais para quimissorção. Nas situações onde a etapa controladora são as reações de superfície, podem ser utilizados catalisadores.

Embora haja registros de que nem sempre seja necessário (SCHLAPBACH, SEILER, *et al.*, 1980), para que ocorra a penetração do átomo quimissorvido através da superfície, geralmente é preciso vencer uma barreira de potencial. Podem existir sítios em que essa barreira seja menor e haja maior facilidade para penetração do átomo de hidrogênio (OKUYAMA, SIGA *et al.*, 1998). Estes sítios atuam como “portas de entrada” para o hidrogênio. A possibilidade de relaxação, devido à proximidade da superfície, permite às camadas subsuperficiais acomodar as tensões elásticas geradas pelo hidrogênio na rede cristalina, diminuindo a barreira potencial. Se o potencial para difusão no volume do material for elevado, pode ocorrer o acúmulo de átomos de hidrogênio nas camadas subsuperficiais.

Os coeficientes de difusão típicos dos hidretos metálicos com estrutura CCC e CFC são da ordem de $10^{-10}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ e $10^{-13}\text{m}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente (ZÜTTEL, WENGER *et al.*, 2004). Como a distância entre os sítios intersticiais na estrutura CCC é menor do que na estrutura CFC, a barreira de potencial para a difusão do hidrogênio é menor na primeira do que na segunda estrutura (ALEFELD e VÖLKL, 1978). Já a difusão do hidrogênio no hidreto de magnésio, MgH_2 , é muito lenta, da ordem de $10^{-20}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ em temperatura ambiente (BOWMAN e FULTZ, 2002). A difusão geralmente é mais rápida nos contornos de grão, onde a densidade dos átomos é menor, o que acelera a cinética de difusão nos materiais nanocristalinos (DORNHEIM, KLASSEN *et al.*, 2004).

A mudança de volume na transformação da fase α para a fase β corresponde, em muitos casos, à expansão de 8 a 30% (LATROCHE, 2004). A resistência a esse processo pode retardar o avanço da interface e tornar a cinética do processo mais lenta. Segundo HAN, PEZAT *et al.* (1986), a etapa controladora na desorção do hidrogênio no hidreto de magnésio é a movimentação da interface entre a fase β e a fase α .

3.6 Comportamento Real dos Hidretos

Ao analisar uma curva P-C-T medida na prática, verifica-se que existem algumas diferenças com relação à curva teórica, mostrada na FIGURA 27. Na realidade, o patamar da curva P-C-T não é horizontal, isto é, possui uma certa

inclinação. Esta é atribuída às variações de composição na liga e às diferenças de temperatura no material, resultantes dos processos de absorção (exotérmico) e de dessorção (endotérmico) de hidrogênio (SANDROCK, 1999). Geralmente os hidretos não são bons condutores de calor.

Outro fenômeno verificado na prática é a histerese, ou seja, o patamar na curva P-C-T de dessorção de hidrogênio ocorre em pressão mais baixa do que o patamar na curva P-C-T de absorção de hidrogênio. A histerese nas reações metal-hidrogênio se origina das deformações resultantes da variação de volume na transformação reversível metal-hidreto (BALASUBRAMANIAM, 1997). A deformação é acomodada de maneira elástica no hidreto e de maneira plástica na matriz metálica. Mas é a energia de deformação plástica, que fisicamente implica na criação e movimentação de discordâncias na matriz metálica, a maior responsável pela histerese. Alguns autores consideram as curvas de dessorção mais representativas do equilíbrio real (WISWALL, 1978). Os pontos de dessorção são mais fáceis de medir, a pressão constante é mais rapidamente obtida do que na absorção, os resultados são mais reprodutíveis e os patamares são mais próximos da horizontal. Algumas vezes se verificou que a forma da curva de dessorção é menos sensível à variação no método de preparação da amostra do que a curva de absorção. Uma curva P-C-T esquemática, mais próxima da realidade, é mostrada na FIGURA 29.

Da curva P-C-T podem ser retiradas informações importantes para a aplicação prática do hidreto: a quantidade de hidrogênio armazenado de forma reversível, que corresponde ao comprimento do patamar, e as faixas de pressão e de temperatura do patamar. A capacidade reversível de hidrogênio é mais importante do que a capacidade máxima, pois se trata do hidrogênio realmente disponível para alimentar a PaC. Quanto maior for a capacidade reversível, menor serão o volume e o peso do tanque necessários para garantir uma determinada autonomia. A pressão do patamar na dessorção deve ser acima da atmosférica, mas não tão alta que implique na utilização de válvulas, tubos e tanques para alta pressão, o que aumentaria o peso e encareceria o sistema de armazenamento. A temperatura de dessorção também não deve ser alta, pois isto tornaria necessária a queima de parte do hidrogênio para aquecer o hidreto e reduziria a eficiência energética do sistema. O ideal é que se utilize alguma fonte de calor residual. Para aplicações automotivas, a faixa ótima de operação é entre 0,1 e 1 MPa para a pressão de dessorção, e a temperatura deve ser abaixo de 100°C (SANDROCK, 1999).

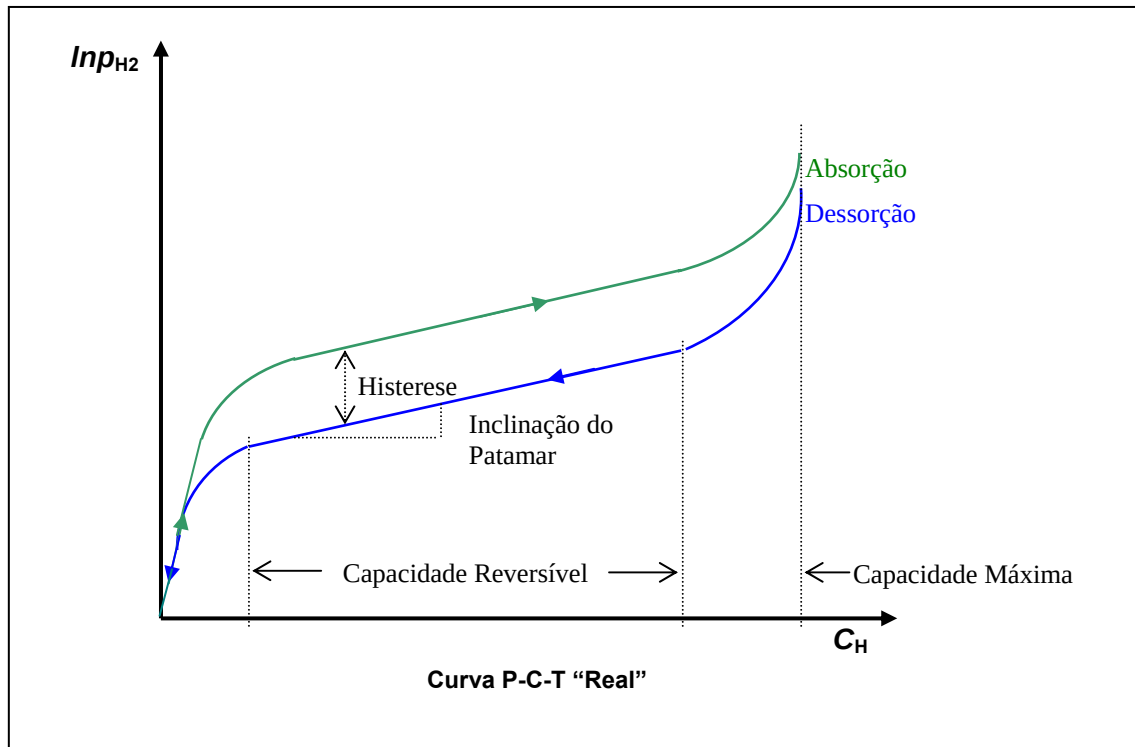


FIGURA 29: Curva PCT esquemática retratando o comportamento real dos hidretos. O patamar não é realmente horizontal, e a pressão do patamar na curva de absorção é maior do que na curva de dessorção, caracterizando a histerese da seqüência formação e decomposição de hidreto.

Além das características mostradas na curva P-C-T, citadas anteriormente, existem outras propriedades dos hidretos que devem ser consideradas quando se cogita de sua utilização para armazenamento embarcado de hidrogênio (SANDROCK, 1999):

- **Ativação:** É um procedimento necessário para as primeiras hidrogenações de um hidreto e para conferir-lhe a máxima capacidade e a cinética desejável de carga/descarga. Como já foi visto, o estado da superfície é de grande importância para a cinética da hidretação, mas os metais e ligas normalmente estão recobertos por uma camada de óxido. Este recobrimento provê uma grande proteção contra o ataque por reagentes gasosos e deve ser removido ou rompido preliminarmente à formação do hidreto. Na dessorção, o filme superficial de óxido também pode afetar a liberação de hidrogênio, provavelmente impedindo a recombinação dos átomos para a formação da molécula de hidrogênio. Em tais

casos, a pressão medida é significativamente mais baixa do que a pressão de equilíbrio. Para uma melhor hidretação, é necessário eliminar as barreiras superficiais, como óxidos e gases adsorvidos, e aumentar a área da superfície exposta ao hidrogênio. Isto é realizado através de ciclos de variação de temperatura ou, mais comumente, de ciclos de variação da pressão de hidrogênio. As mudanças de volume diferenciadas entre o metal e o óxido, causadas pela variação de temperatura ou hidretação parcial do metal durante a ciclagem, provocam o destacamento da camada de óxido e a fragmentação do metal, criando mais superfície livre, apta a reagir com o hidrogênio.

- **Decrepitação:** É a autopulverização de grandes partículas metálicas durante a formação e decomposição do hidreto. Ela ocorre em razão do aumento de volume do hidreto e da natureza frágil das ligas hidretáveis. Embora este processo aumente a área da superfície exposta ao hidrogênio, pode comprometer o desempenho do tanque do automóvel, com a diminuição do fluxo gasoso no leito fluidizado do tanque, e também pode causar danos às válvulas e outros dispositivos do automóvel.
- **Cinética:** A alta taxa de absorção de hidrogênio reduz o tempo de abastecimento, e a alta taxa de dessorção permite a rápida disponibilização de hidrogênio para a PaC. As taxas de absorção e de dessorção de hidrogênio serão controladas pela etapa de cinética mais desfavorável nestes processos. Em situações práticas nas quais as reações gás/sólido são rápidas, a transferência de calor pode ter efeito limitante sobre a cinética da reação. Este fator pode ser o mais importante a considerar sobre a reação, do ponto de vista de engenharia, especialmente na decomposição do hidreto (WISWALL, 1978). A taxa de calor que deve ser suprida ao tanque vai depender da área e do arranjo das superfícies de troca, da temperatura e do fluxo do fluido de transferência e da condutividade térmica do material. Esta última é função da natureza do material, do tamanho de partícula e da pressão do gás (WISWALL, 1978).
- **Resistência às impurezas gasosas:** Esta propriedade é importante quando o hidreto é carregado com hidrogênio impuro ou na eventualidade de entrada de ar no tanque. Impurezas, como oxigênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e outras, reagem com os átomos da superfície do metal e podem causar diversos tipos de danos, conforme mostrado na TABELA 31. Alguns processos podem ser utilizados para recuperar os hidretos danificados pelas impurezas:

aquecimento em atmosfera de hidrogênio, o monóxido de carbono pode reagir com o hidrogênio e formar metano (EISENBERG e GOODELL, 1983); aquecimento sob vácuo secundário, pode ocorrer a redução parcial dos óxidos secundários (KIM e LEE, 1988). Também podem ser tomadas medidas preventivas, como a geração de camadas protetoras na superfície do hidreto. WANG, HARAOKAWA *et al.* (1995) alteraram a condição superficial de ligas de magnésio através de tratamento químico com uma solução de ácido fluorídrico; além da melhora da cinética, houve aumento da resistência às impurezas.

- **Estabilidade durante a ciclagem:** Muitas ligas decompõem-se durante a ciclagem e formam hidretos estáveis de difícil reversibilidade. Este processo, conhecido como “desproporcionamento”, pode gerar perda da capacidade de armazenamento reversível, com a conseqüente redução de vida útil do hidreto.
- **Segurança:** Esta relacionada com a tendência de um hidreto incendiar-se em contato com o ar, ou seja, com seu comportamento pirofórico, mas também com a sua toxidez em caso de inalação ou ingestão.

TABELA 31 :Interação entre impurezas gasosas e hidretos metálicos. (Adaptado de SANDROCK e GOODELL, 1984 e SANDROCK, 1999).

Tipo de Interação	Definição	Impurezas
Envenenamento	Perda rápida da capacidade de armazenamento durante a ciclagem	H ₂ S ; CH ₃ HS ; CO
Retardamento	Redução da cinética dos processos de absorção e de dessorção de hidrogênio, sem perda significativa da capacidade de armazenamento.	NH ₃ ; CO ₂ ; CO (alta T)
Reação	Corrosão da liga, com perda irreversível da capacidade de armazenamento. As partes não atacadas do material mostram ainda boa cinética.	O ₂
Ausência de reação	Não se verifica a interação, mas a cinética é retardada pela cobertura da superfície metálica por moléculas gasosas não reativas.	N ₂ ; CH ₄

- **Custo:** Em geral os metais utilizados na fabricação de hidretos são caros devido aos requisitos de pureza, necessária para evitar fases indesejadas que possam prejudicar as propriedades relativas ao armazenamento de hidrogênio. Em certas

situações, eles são caros porque são metais raros ou preciosos, por exemplo, paládio, zircônio, lantânio, molibdênio. Outra fonte importante de custo é a elaboração das ligas, algumas contêm metais muito reativos que exigem cuidados especiais na preparação, outras demandam tratamentos térmicos demorados para homogeneização das fases.

- **Reciclagem:** As ligas metálicas devem ser recicláveis, de forma a não gerar resíduos sólidos após o descomissionamento dos automóveis. Como existe a tendência de usar ligas com grande número de componentes, é necessário desenvolver os processos metalúrgicos necessários para a recuperação dos constituintes, que muitas vezes são de grande valor comercial.
- **Entalpia de Formação:** A entalpia de formação de hidreto também possui grande importância prática, pois determinará a quantidade de calor a ser dissipado na absorção e a quantidade de calor a ser fornecido durante a dessorção.

Na TABELA 32, as características dos hidretos apresentadas neste capítulo podem ser correlacionadas com os requisitos para sistemas embarcados de armazenamento de hidrogênio, apresentados no capítulo 2.

TABELA 32: Correlação entre as propriedades dos hidretos e os requisitos dos sistemas embarcados de armazenamento de hidrogênio.

Requisitos do Sistema	Características dos Hidretos
Densidade Energética Volumétrica (ρ_{EV})	gHl^{-1} reversível, expansão volumétrica, entalpia, temperatura e pressão do patamar
Densidade Energética Gravimétrica (ρ_{EG})	$gH(gMeH)^{-1}$ reversível, expansão volumétrica, entalpia, temperatura e pressão do patamar
Capacidade de Armazenamento	gHl^{-1} e $gH(gMeH)^{-1}$ reversíveis, entalpia, temperatura e pressão do patamar, expansão volumétrica
Compatibilidade Geométrica	Entalpia, pressão e temperatura do patamar
Vida Útil	Resistência a impurezas, desproporcionamento
Confiabilidade	Resistência a impurezas, desproporcionamento, entalpia, temperatura e pressão do patamar
Segurança	Piroforicidade, toxidez, temperatura e pressão do patamar
Funcionalidade	Entalpia, cinética, temperatura e pressão do patamar
Custo	Custo, entalpia, temperatura e pressão do patamar
Reciclabilidade	Reciclabilidade
Eficiência Energética	Entalpia, temperatura e pressão do patamar

A relação entre a quantidade de hidrogênio armazenado reversivelmente pelo hidreto e a ρ_{EG} , a ρ_{EV} e a capacidade de armazenamento do sistema de armazenamento embarcado de hidrogênio é evidente. Para atingir valores elevados de ρ_{EG} , é necessário o uso de elementos leves, pois esta é fortemente relacionada com a massa molecular dos componentes da liga (LATROCHE, 2004). Na TABELA 33, são especificadas as massas moleculares que o elemento ou liga deve possuir para atingir as metas do DOE.

TABELA 33: Massa molecular de metais e ligas para atender às metas de densidade energética gravimétrica do DOE, considerando apenas o meio armazenador. Entre parênteses está especificado o elemento de maior massa molecular que atende à meta.

Relação H/M	DOE 2007 (4,5% em peso de H ₂)	DOE 2010 (6,0% em peso de H ₂)	DOE 2015 (9,0% em peso de H ₂)
1	21,4 ($\leq$ F)	15,8 ($\leq$ N)	10,2 ($\leq$ Be)
2	42,8 ($\leq$ Ca)	31,6 ($\leq$ P)	20,4 ($\leq$ F)
3	64,2 ($\leq$ Cu)	47,4 ($\leq$ Sc)	30,6 ($\leq$ Si)

A composição química da liga é menos significativa para a ρ_{EV} do que para ρ_{EG} , e muitos hidretos apresentam valores superiores ao do hidrogênio líquido.

A expansão volumétrica do hidreto resulta na necessidade de prover espaço livre no interior do tanque para acomodar o aumento de volume sem que este crie tensões mecânicas excessivas nas paredes, o resultado é aumento do volume e do peso do tanque.

A temperatura e a pressão do patamar, assim como a entalpia de formação, afetam diversas características do sistema de armazenamento embarcado de hidrogênio. Quando a entalpia de formação é elevada, há que ser manejada grande quantidade de calor, por conseguinte, há necessidade de mais tubos para o fluido de transferência de calor, de maior superfície para troca de calor e otimização da sua distribuição e geometria, de maior potência de bombeamento e/ou de compressão e de maior consumo de energia para a decomposição do hidreto.

Pressão de patamar abaixo da atmosférica e temperatura de patamar abaixo da ambiente não são funcionais. Enquanto pressões e temperaturas muito elevadas

implicam na necessidade de utilização de vaso de pressão reforçado no tanque, de compressores mais potentes, de válvulas e tubulações mais robustas, de controles mais complexos, de isolamento térmico do tanque, de manejo de calor e de maior consumo de energia.

As conseqüências da entalpia de formação, da pressão e da temperatura do patamar elevadas no sistema de armazenamento embarcado de hidrogênio são o aumento do peso e do volume, a redução da capacidade de armazenamento, restrições à forma do sistema, o aumento da complexidade do controle, o aumento do tempo de abastecimento e de resposta aos transientes, a diminuição da eficiência energética, a diminuição da segurança e o aumento do custo.

3.7 Tipos de Hidretos

O hidrogênio é um elemento altamente reativo, e muitos elementos, compostos intermetálicos e ligas metálicas são capazes de reagir com ele, geralmente formando hidretos sólidos. Uma “árvore genealógica” dos hidretos é mostrada na FIGURA 30. Esta revisão abordará principalmente o ramo esquerdo, aquele referente às ligas.

Na formação dos hidretos de metais, a ligação química entre o hidrogênio e o metal pode ser de três tipos (LIBOWITZ, 1965):

1. Hidretos salinos ou iônicos: A rede cristalina é constituída predominantemente por cátions de metal e ânions de hidrogênio, H^- . Este grupo abrange os hidretos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, desde o cálcio até o bário.
2. Hidretos metálicos: Possuem condutividade metálica. Três modelos são utilizados para descrever a ligação química hidrogênio/metal nestes hidretos: i) o hidrogênio está presente na forma protônica e seu elétron é usado para preencher buracos, por exemplo, na banda d do metal ii) o hidrogênio está ligado por ligações covalentes não localizadas iii) o hidrogênio atua como ânion em uma ligação iônica com o metal. Este grupo abrange os hidretos dos metais de transição dos Grupos 3 até 10 da Tabela Periódica, incluindo as terras raras e os actínídeos.
3. Hidretos covalentes: A ligação nestes hidretos é predominantemente covalente. Este grupo abrange hidretos dos metais dos Grupos 11 até 15 da Tabela Periódica.

Os hidretos covalentes ainda podem ser subdivididos em poliméricos e voláteis. Na FIGURA 31 são mostrados os diversos hidretos formados com os elementos da Tabela Periódica.

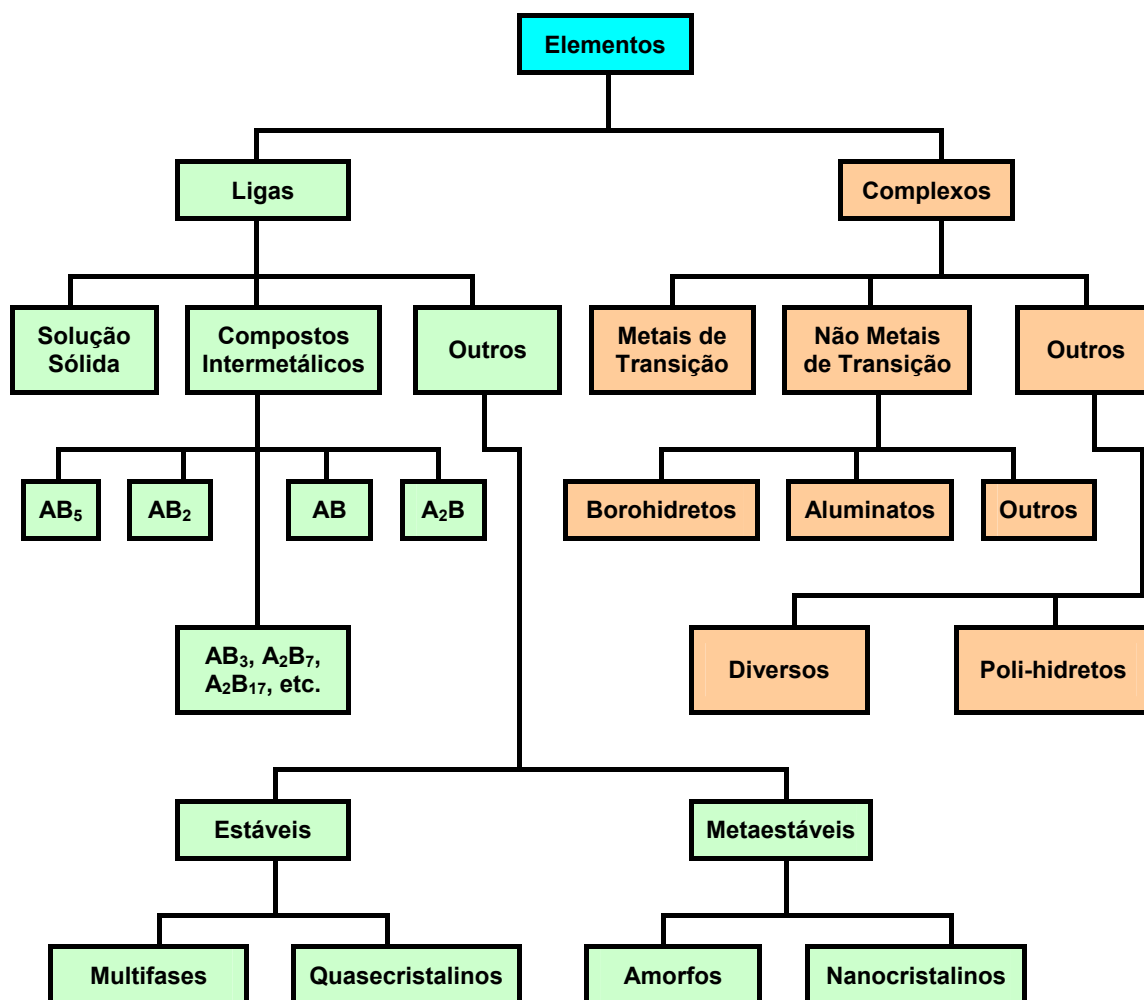


FIGURA 30: “Árvore genealógica” dos hidretos. Adaptado de SANDROCK (1999).

Objetivando obter hidretos com propriedades mais adequadas às aplicações práticas, diversos compostos intermetálicos foram desenvolvidos. Estes são comumente denominados com as letras *A* e *B*. Os elementos do tipo *A* normalmente formam hidretos altamente estáveis em temperatura ambiente, já os elementos do tipo *B* não o fazem. Analisando-se a Tabela Periódica, verifica-se que os elementos do tipo *A* estão à esquerda do Grupo 6, formado pelo Cr, Mo e W, enquanto os elementos do tipo *B* estão à direita deste mesmo grupo. Os elementos do Grupo 6 geralmente

não formam compostos intermetálicos. Por outro lado, os elementos à esquerda do Grupo 6 formam com certa facilidade compostos intermetálicos com os elementos à direita deste mesmo grupo. A FIGURA 32 ilustra estas observações. Certos elementos, como o Mg e o Be, podem se comportar ora como do tipo A, ora como do tipo B.

1	2											13	14	15	16	17	18
H		Allred-Rochow Electronegativity Ref: Huheey, J.E. Inorganic Chemistry ; Harper & Row: New York, 1983															He
2.20																	
LiH	BeH ₂	Hidretos Iônicos Hidretos Covalentes Poliméricos Hidretos Covalentes Voláteis Hidretos Metálicos										BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	Ne
0.97	1.47											2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	
NaH	MgH ₂											AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	Ar
1.01	1.23											1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	
KH	CaH ₂	ScH ₂	TiH ₂	VH VH ₂	CrH (CrH ₂)	Mn	Fe	Co	NiH ₂	CuH	ZnH ₂	(GaH ₃)	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	Kr
0.91	1.04	1.20	1.32	1.45	1.56	1.60	1.64	1.70	1.75	1.75	1.66	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	
RbH	SrH ₂	YH ₂ YH ₃	ZrH ₂	(NbH ₂)	Mo	Tc	Ru	Rh	PdH ₂	Ag	(CdH ₂)	(InH ₃)	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Tc	HI	Xe
0.89	0.99	1.11	1.22	1.23	1.30	1.36	1.42	1.45	1.35	1.42	1.46	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	
CsH	BaH ₂	LaH ₂ LaH ₃	HfH ₂	TaH	W	Re	Os	Ir	Pt	(AuH ₃)	(HgH ₂)	(TlH ₃)	PbH ₄	BiH ₃	H ₂ Po	HAt	Rn
0.86	0.97	1.05	1.23	1.33	1.40	1.46	1.52	1.55	1.44	1.42	1.44	1.44	1.55	1.67	1.75	1.90	
Fr	Ra	AcH ₃															
		1.00															
		CeH ₂	PrH ₂ PrH ₃	NdH ₂	Pm	SmH ₂ SmH ₃	EuH ₂	GdH ₂ GdH ₃	TbH ₂ TbH ₃	DyH ₂ DyH ₃	HoH ₂ HoH ₃	ErH ₂ ErH ₃	TmH ₂ TmH ₃	(YbH ₂) YbH ₃	LuH ₂ LuH ₃		
		1.06	1.07	1.07		1.07	1.01	1.15	1.16	1.10	1.10	1.11	1.11	1.06	1.14		
		ThH ₂	PaH ₂	UH ₂	NpH ₂ NpH ₃	PuH ₂ PuH ₃	AmH ₂ AmH ₃	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
		1.11	1.14	1.20	1.22	1.22	1.2										

FIGURA 31: Tipos de hidretos formados com os elementos da Tabela Periódica. Adaptado de ZÜTTEL (2004).

Os compostos intermetálicos do tipo AB_n , caso existam no diagrama de fase $A-B$, geralmente exibem propriedades termodinâmicas de hidrogenação intermediárias entre as dos elementos formadores A e B (LATROCHE, 2004). Um bom exemplo é o $LaNi_5$. O hidreto de lantânio, LaH_2 , a 25°C, possui entalpia de formação de $-208 \text{ kJmol}^{-1}\text{H}_2$ e pressão de dessorção de 3.10^{-29} atm . O hidreto de níquel, NiH , a 25°C, possui entalpia de formação de $-8,8 \text{ kJmol}^{-1}\text{H}_2$ e pressão de dessorção é de 3.400 atm . Por outro lado, o hidreto $LaNi_5H_6$, a 25°C, possui entalpia de formação de $-30,9 \text{ kJmol}^{-1}\text{H}_2$ e pressão de dessorção de $1,6 \text{ atm}$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	
3 Li	4 Be											5 B					
11 Na	12 Mg											13 Al					
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga					
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In					
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb				

Elementos do tipo A, formadores de intermetálicos;
 Elementos não formadores de intermetálicos;
 Elementos do tipo B, formadores de intermetálicos;
 Fronteira entre os elementos do tipo A e B.

FIGURA 32: Divisão dos elementos da Tabela Periódica em elementos formadores de intermetálicos do tipo A e do tipo B.

Os hidretos intermetálicos AB_n são classificados em tipos de acordo com sua estequiometria; as mais comuns são as que possuem estequiometria $n=1/2$, 1, 2 e 5. A seguir uma rápida descrição das principais famílias de hidretos com base em SANDROCK (1999).

3.7.1 Hidretos Intermetálicos AB_5

Os hidretos obtidos a partir dos compostos intermetálicos AB_5 são bem conhecidos e já são produzidos comercialmente. Em geral, possuem estrutura cristalina hexagonal e a enorme vantagem de absorverem e de desorverem hidrogênio em temperatura próxima à ambiente e pressão próxima à atmosférica. São

hidretos fáceis de ativar, e sofrem decrepitação até a forma de pós muito finos. Não são afetados pela contaminação com umidade e ar, mas são fortemente envenenados pelo monóxido de carbono. Contudo, para regenerá-los, basta aquecê-los até 100°C. Como desvantagem são muito pesados, ligeiramente pirofóricos, relativamente caros e, principalmente, apresentam ρ_{EG} da ordem de apenas 1,3%.

3.7.2 Hidretos Intermetálicos AB

Os hidretos do tipo AB mais utilizados são constituídos basicamente de variações da liga TiFe. São ligas de difícil produção e de difícil ativação também, devido a uma camada protetora de óxido que se forma rapidamente. A ρ_{EV} é semelhante à das ligas do tipo AB₅, mas a ρ_{EG} é ligeiramente superior.

3.7.3 Hidretos Intermetálicos A₂B

Os hidretos formados a partir das ligas intermetálicas do tipo A₂B possuem propriedades termodinâmicas bastante aquém daquelas exigidas para as aplicações práticas, devido a sua grande estabilidade. São hidretos de difícil ativação e com temperaturas de absorção e de dessorção em pressão atmosférica muito elevadas.

O elemento do tipo A pode pertencer ao grupo 4 (titânio, zircônio e háfnio) ou, então, ser o magnésio. O elemento do tipo B é um metal de transição, geralmente o níquel. O hidreto mais estudado entre os do tipo A₂B é o Mg₂NiH₄, às vezes também considerado um complexo de metal de transição. É um hidreto de difícil ativação e tende a piorar seu desempenho durante a ciclagem.

3.7.4 Hidretos Intermetálicos AB₂

São originados de fases de Laves com estrutura cristalina hexagonal ou cúbica, possuem como elementos do tipo A principalmente Ti, Zr, Hf, Th e lantanídeos, e V, Cr, Mn e Fe como elementos do tipo B. Aceitam uma grande variedade de outros elementos como substitutos de átomos do tipo A ou B, permitindo, desta forma, o controle apurado das propriedades termodinâmicas.

Os hidretos intermetálicos do tipo AB_2 são de ativação fácil, mas as ligas muito ricas em titânio podem rapidamente formar uma camada passivadora. Os hidretos ricos em zircônio e manganês são pirofóricos quando ativados. A sua fabricação é complexa devido à utilização de elementos de elevada temperatura de fusão e de grande reatividade.

3.7.5 Hidretos Intermetálicos Diversos

Além dos tipos apresentados nos itens anteriores, existem outros hidretos intermetálicos com estequiometrias diversas, como A_3B , A_2B_{17} , AB_{12} , etc. Alguns desses hidretos possuem alta ρ_{EG} , como $MgAl_{0,89}Mn_{0,19}$; Ce_5Mg_{41} ; La_2Mg_{17} ; $CeMg_{12}$

3.7.6 Solução Sólida

Diversas ligas formam soluções sólidas reversíveis com o hidrogênio, em particular aquelas baseadas no paládio, no titânio, no zircônio, no nióbio e no vanádio. De interesse prático, são as ligas de vanádio. Novas ligas associadas às fases de Laves tem sido objeto de estudo (AKIBA, 1999). Compostos intermetálicos do tipo AB_2 , com base no titânio, consistem de fases CCC e de fases de Laves. Estas fases CCC armazenam hidrogênio em solução sólida e possuem propriedades de hidrogenação similares às dos compostos intermetálicos. As novas ligas têm por base o vanádio, o zircônio e o titânio, como componentes mais eletropositivos, combinados com metais de transição 3d e 4d. A capacidade reversível de armazenamento de hidrogênio dessas ligas, em temperatura ambiente, é próxima de 3% em peso (LARSEN, FEIDENHANS'L *et al.*, 2004).

Como exemplo, a TABELA 34 apresenta algumas propriedades importantes de representantes dos diversos tipos de hidretos intermetálicos.

TABELA 34: Comparação entre hidretos intermetálicos dos diversos tipos. (Adaptado de SANDROCK, 1999).

Família	Intermetálico	$-\Delta H_{f+}$ (kJmol ⁻¹ H ₂)	Pressão (25°C, atm)	Temper. (1 atm, °C)	ρ_{EV} (MJl ⁻¹)	ρ_{EG} (MJkg ⁻¹)	US\$g ⁻¹ H
AB ₅	MmNi ₅	21,1	23	-56	10,4	1,49	0,64
AB ₅	LaNi ₅	30,8	1,8	12	10,4	1,54	0,77
AB ₅	CaNi ₅	31,9	0,5	43	6,8	1,19	0,76
AB ₂	TiCr _{1,8}	20,2	182	-91	5,4	1,02	1,02
AB ₂	TiMn _{1,5}	28,7	8,4	-21	7,6	1,38	0,44
AB ₂	ZrMn ₂	53,2	0,001	167	5,8	1,08	1,25
AB	TiFe	28,1	4,1	-8	10	1,8	0,31
AB	TiFe _{0,85} Mn _{0,15}	29,5	2,6	3	10	1,8	0,32
AB	TiFe _{0,8} Ni _{0,2}	41,2	0,1	73	5,8	0,96	0,68
A ₂ B	Mg ₂ Ni	64,5	10 ⁻⁵	255	10,4	3,96	0,19
S.Sólida	(V _{0,9} Ti _{0,1}) _{0,95} Fe _{0,05}	43,2	0,5	36	9,8	2,16	0,59
Elemento	Mg	74,5	10 ⁻⁶	279	13,3	9,19	~

3.8 Desenvolvimento de Hidretos Metálicos para Armazenamento Embarcado de Hidrogênio

Com fins ao armazenamento embarcado de hidrogênio, os hidretos metálicos podem ser subdivididos em dois grandes grupos: a) hidretos com temperatura de dessorção baixa em pressão atmosférica, mas também com baixa capacidade de armazenamento; b) hidretos com alta capacidade de armazenamento, mas também com alta temperatura de dessorção em pressão atmosférica, produzidos a partir de ligas de Mg.

Para desenvolver hidretos metálicos com desempenho mais adequado para o armazenamento embarcado de hidrogênio, duas abordagens podem ser seguidas:

1. Modificar ligas com baixa temperatura de dessorção de hidrogênio e cinética dos processos de absorção e de dessorção adequada, de forma a aumentar a capacidade reversível de armazenamento de hidrogênio.

2. Modificar ligas de Mg com alta capacidade de absorção de hidrogênio, de forma a diminuir a temperatura de dessorção e melhorar a cinética dos processos de absorção e de dessorção.

3.8.1 Modificação de Ligas com Baixa Temperatura de Dessorção de Hidrogênio

As modificações nas ligas de baixa temperatura objetivam aumentar a ρ_{EV} . O máximo teórico de hidrogênio que um hidreto intermetálico pode conter é dado pelo número de sítios intersticiais que atendem a dois critérios: o sítio pode conter uma esfera com no mínimo 0,37 Å de raio sem distorcer a rede cristalina, é o critério de Westlake (WESTLAKE apud ZÜTTEL, 2004a), e a distância entre dois átomos situados em sítios intersticiais deve ser, no mínimo, de 2,1 Å, é o critério de Switendick. Esta separação é resultante da força de repulsão entre os átomos de hidrogênio, que é gerada pela carga elétrica que estes adquirem ao interagir com os átomos da matriz (VAJEESTON, RAVINDRAN *et al.*, 2004).

A ρ_{EV} máxima teórica em um hidreto metálico, considerando um arranjo compacto dos átomos de hidrogênio é de 253 kgHm^{-3} , o que é 3,6 vezes a densidade do hidrogênio líquido. Porém, a máxima ρ_{EV} encontrada em um hidreto alcança 150 kgHm^{-3} para o Mg_2FeH_6 e $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ (ZÜTTEL, WENGER *et al.*, 2004). Apenas 20% dos sítios teoricamente disponíveis são ocupados em hidretos metálicos como $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,6}$.

A redução da distância mínima entre os átomos de hidrogênio cria a possibilidade de aumentar a capacidade de armazenamento de hidrogênio. Em diversas ligas têm sido medidas distâncias entre os átomos de hidrogênio menores do que 2,1 Å. A separação entre os átomos de hidrogênio no Th_2AlD_4 é de apenas 1,79 Å (MAELAND, 2003). Hidretos do tipo $\text{RNiInH}_{1,33}$; em que $R = \text{La, Ce, Nd}$; apresentam distancias entre átomos de hidrogênio na faixa de 1,5 a 1,8 Å (VAJEESTON, RAVINDRAN *et al.*, 2003). Embora os resultados encontrados sejam interessantes, ainda há dúvida de que estes levem a uma melhora da ρ_{EV} (MAELAND, 2003).

3.8.2 Modificação de Ligas com Alta Temperatura de Dessorção de Hidrogênio

Para adequar o desempenho das ligas de magnésio às necessidades dos sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio, busca-se atuar no sentido de melhorar a cinética dos processos de absorção e de dessorção de hidrogênio e diminuir a estabilidade da ligação magnésio-hidrogênio, de forma a reduzir a entalpia de formação e, conseqüentemente, abaixar a temperatura de dessorção de hidrogênio na pressão atmosférica.

3.8.2.1 Melhora da Cinética dos Processos de Absorção e de Dessorção de Hidrogênio

Materiais projetados para absorção de gases devem possuir alta razão superfície/volume, e esta superfície deve ser construída com alta densidade de sítios ativos para a quimissorção. Ao mesmo tempo, a microestrutura do material deve ser adequada para permitir a penetração dos átomos quimissorvidos e sua rápida difusão.

A superfície tem grande importância no desempenho dos hidretos, pois afeta características como a ativação, a resistência a impurezas e a cinética dos processos de absorção e de dessorção. Assim, as modificações na superfície buscam reduzir a susceptibilidade à formação de óxidos superficiais, que atuam como barreiras à penetração do hidrogênio, e ao envenenamento por impurezas gasosas e aumentar a taxa de quimissorção dissociativa da molécula de hidrogênio, na absorção, e de recombinação dos átomos de hidrogênio na dessorção.

Estes objetivos podem ser alcançados com aplicação de revestimentos sobre os hidretos. O revestimento ideal deve ter as seguintes características (DOE, 1996):

- Ter permeabilidade seletiva ao hidrogênio;
- Ser quimicamente inerte;
- Ser catalisador da dissociação da molécula de hidrogênio;
- Permanecer aderido ao hidreto;
- Ser de baixo custo.

As ligas de Mg podem ser protegidas por uma camada de Mg_3N_2 (DOE, 1996). Esta camada embora não seja catalisadora da dissociação do hidrogênio, é permeável

seletivamente a este e não reage com impurezas comumente encontradas no hidrogênio produzido a partir da reforma de hidrocarbonetos.

A atividade catalítica de quimissorção dissociativa da molécula de hidrogênio pode ser obtida com camadas contínuas de revestimento no grão de hidreto ou por partículas aderidas à sua superfície.

Hidretos de terras raras, como LaNi_5 , têm a ativação facilitada por tratamentos com soluções alcalinas como: LiOH , NaOH e KOH ou com tratamentos de fluoretação (UCHIDA, 1999). O efeito destes tratamentos vai além do simples ataque à camada de óxidos e, devido a reações de átomos das soluções na superfície dos hidretos, persiste mesmo após várias semanas de sua aplicação. A fluoretação também resultou em ativação mais fácil e em cinética inicial de absorção melhor para a liga Mg_2Ni (WANG, HARAOKAWA *et al.*, 1995). FRIEDLMAYER *et al.* (1999) sugeriram um tratamento semelhante para reduzir a temperatura de ativação de ligas de magnésio produzidas por “melt-spinning”. A fluoretação pode ser realizada simultaneamente com a deposição química de níquel, que é um metal catalisador da dissociação do hidrogênio molecular (LI, HIGUCHI *et al.*, 1999).

As partículas catalisadoras, como os aglomerados de níquel, promovem a dissociação da molécula de hidrogênio e aceleram a hidrogenação. A grande quantidade de átomos resultantes se difunde para a liga através da interface catalisador/liga ou pelo volume da partícula, este fenômeno é conhecido como *spillover*. O níquel, assim como o ferro e o cobalto, também é efetivo como catalisador em ligas de magnésio produzidas por moagem de alta energia em atmosfera reativa (BOBBET, AKIBA *et al.*, 2001). LIANG, HUOT *et al.* (1999) fizeram um estudo comparativo do efeito catalítico dos metais de transição: titânio, vanádio, manganês, ferro e níquel em ligas de magnésio produzidas por moagem de alta energia, onde concluíram que os melhores resultados foram obtidos com titânio e vanádio. O paládio finamente distribuído na superfície dos hidretos também age como catalisador da dissociação da molécula de hidrogênio e acelera a hidrogenação (ZALUSKI, ZALUSKA *et al.*, 1995). Óxidos de metais de transição mostraram grande atividade catalítica na reação magnésio-hidrogênio em materiais nanocristalinos produzidos por moagem de alta energia, mesmo com teores de apenas 1% em peso (OELERICH, KLASSEN *et al.*, 2001). A taxa de desorção destes hidretos, a 300°C , atingiu valores correspondentes a 40 kW/kg com adição de Fe_3O_4 e a 33 kW/kg com adição V_2O_5 . Terras raras, na forma de elemento ou de óxido, também possuem atividade catalítica

para as reações de absorção e de dessorção de hidrogênio (CHEN, ZHANG *et al.*, 1997; SPASSOV e KÖSTER, 1999).

O processo de catálise na absorção do hidrogênio principia na adsorção. Apenas as moléculas adsorvidas podem ser dissociadas e absorvidas. A estrutura eletrônica do catalisador é importante para a adsorção, já que esta ocorre por reações de troca eletrônica. Se o átomo pode assumir vários estados de valência, a atividade catalítica é melhor (OELERICH, KLASSEN *et al.*, 2001a). Defeitos na estrutura eletrônica, gerados como consequência de defeitos na estrutura cristalina, também aumentam a atividade catalítica (OELERICH, KLASSEN *et al.*, 2001a). Este efeito é facilmente notado nas ligas produzidas por moagem de alta energia (SCHULZ, HUOT *et al.*, 1999). Os defeitos microestruturais criados pela intensa deformação mecânica no processo de moagem de alta energia diminuem as barreiras de ativação e, juntos com o aumento da superfície específica, melhoram a cinética dos processos de absorção e de dessorção de hidrogênio, tornando desnecessária a etapa de ativação.

A difusão do hidrogênio, principalmente através do hidreto já formado, pode tornar-se a etapa controladora do processo de absorção. A existência de caminhos alternativos para a difusão, como contornos de grão, interface entre fases e fases amorfas, promovem a cinética do processo. Embora os contornos ajam como armadilhas para pequenas concentrações de hidrogênio, em grandes concentrações os contornos aceleram a difusão (ZALUSKI, ZALUSKA *et al.*, 1997). A rápida difusão do hidrogênio em interfaces entre fases é sugerida por DOUGLAS (1977). Em uma liga Mg-5Y, com colônias de eutético Mg₂₄Y₅, não houve a formação de hidretos na superfície das colônias, mas sim, no interior do material ao longo dos eutéticos. Nas regiões compostas apenas de Mg, os hidretos formaram-se na superfície.

A comprovação da rápida difusão do hidrogênio em contornos estimulou o estudo de ligas amorfas e de ligas nanocristalinas, ou seja, com tamanho de grão menor que 50 nm. Em materiais nanocristalinos, há uma quantidade significativa de átomos em contornos de grão ou próximos a eles. Numa primeira aproximação, um material nanocristalino pode ser considerado como uma estrutura mista contendo regiões cristalinas, no interior dos grãos, e regiões amorfas, no contorno de grão (KIRCHEIM, MÜTSCHLE *et al.*, 1988). A fase amorfa ao redor dos nanocristais fornece um acesso mais fácil para o hidrogênio chegar aos nanogrãos, evitando a difusão do hidrogênio através de hidreto já formado (SPASSOV e KÖSTER, 1999). LIANG, BOILY *et al.* (1998) atribuem uma parcela da melhora da cinética de absorção verificada no compósito Mg-50% em peso LaNi₅, produzido por moagem de alta

energia, à rápida difusão do hidrogênio através de fases nanocristalinas e de interfaces de fases. A amorfização provoca mudanças consideráveis em outras propriedades relativas ao hidrogênio, e não apenas na difusão, entre elas (UCHIDA e KUJI, 1999):

- Desaparecimento do patamar na P-C-T;
- Aumento da concentração de hidrogênio em solução sólida;
- Diminuição da concentração máxima de hidrogênio;
- Eliminação da decrepitação durante os ciclos de absorção e de dessorção de hidrogênio.

A maior diferença entre um material amorfo e um material cristalino é a variedade de sítios intersticiais disponíveis para o hidrogênio ou outros elementos intersticiais (KIRCHEIM, MÜTSCHLE *et al.*, 1988). Enquanto nos materiais cristalinos, o espectro da energia dos sítios intersticiais é discreto, correspondendo aos sítios tetraédricos e aos sítios octaédricos, em um material amorfo, a energia dos sítios intersticiais varia numa faixa ampla e contínua. Assim, o comportamento de uma liga amorfa hidrogenada é diferente de uma liga termodinamicamente estável, mesmo que os dois materiais possuam composição química igual.

A taxa de resfriamento necessária para amorfizar metais puros é impossível de ser atingida pelo processo de “melt-spinning”. A composição das ligas pode ser pensada de forma a diminuir a taxa de resfriamento necessária para alcançar a amorfização. Algumas regras podem ser seguidas (PARK, KANG *et al.*, 2001): sistema multicomponentes com mais de três elementos, grandes valores negativos para o calor de mistura no líquido; grandes diferenças no tamanho atômico dos constituintes. Para ligas de Mg, a formulação Mg–(Ni, Cu, Zr)–Y tem resultado em amorfos com taxas de resfriamento da ordem de 100 K/s (PARK, KANG *et al.*, 2001).

Na TABELA 35 é apresentado um quadro resumo de modificações que resultam na melhora da cinética dos processos de absorção e dessorção de hidrogênio em ligas de magnésio.

TABELA 35: Modificações que resultam na melhora da cinética dos processos de absorção e dessorção de hidrogênio em ligas de magnésio.

Etapa	Modificação
Cinéticas de absorção e de dessorção de Hidrogênio	Camada superficial de Mg_3N_2
	Deposição de níquel
	Tratamento superficial com solução de HF
	Partículas de metais de transição
	Óxidos de metais de transição
	Partículas de paládio
	Terras raras
	Óxidos de terras raras
	Inserir defeitos cristalinos por deformação mecânica
	Inserir defeitos cristalinos por solidificação rápida
Cinética de difusão	Amorfização ou diminuição do tamanho de grão por deformação mecânica
	Amorfização ou diminuição do tamanho de grão por solidificação rápida
	Aumentar a superfície de interfaces entre fases diferentes

3.8.2.2 Desestabilização da Ligação Metal-Hidrogênio

É possível produzir hidretos menos estáveis termodinamicamente, de forma que o hidrogênio seja dessorvido mais facilmente, através de alterações na composição química. O entendimento dos mecanismos que fazem com que a adição de elementos de liga desestabilize termodinamicamente o hidreto permitiria projetar ligas com propriedades adequadas ao armazenamento embarcado de hidrogênio.

Na década de 70 tentou-se, utilizando dados termodinâmicos dos hidretos de metais puros, prever a possibilidade de formação de novos hidretos em ligas combinando estes elementos e como seria a estabilidade dos hidretos formados (LIBOWITZ, 1976). É a chamada “Regra da Estabilidade Reversa”, proposta por MIEDEMA *et al.* apud ANDREASEN (2004). Esta regra estabelece de maneira qualitativa que quanto maior for a estabilidade de um composto intermetálico, menos estável é o hidreto correspondente. Este modelo é baseado no fato de que apenas no caso da ligação entre os metais estar, pelo menos parcialmente, quebrada é que será

possível estabelecer uma ligação hidrogênio/metal (ZÜTTEL, 2004a). Esta regra pode ser expressa pela Equação 32 (LIBOWITZ, 1976):

$$\Delta H (MN_aH_{b+c}) = \Delta H (MH_b) + \Delta H (N_aH_c) - \Delta H (MN_a) \quad \text{Equação 32}$$

Onde MN_a é um composto intermetálico, MN_aH_{b+c} é seu hidreto e MH_b e N_aH_c são os hidretos de seus elementos constituintes. Esta regra tem uso limitado, entre outros motivos, porque N pode não ser um elemento formador de hidreto. A Equação 32 funciona bem quando o valor de a é alto e todas as ligações entre M e N são rompidas devido à inserção de átomos de hidrogênio, como no $LaNi_5$ (ANDREASEN, 2004).

Mais recentemente vem sendo utilizada a teoria funcional de densidade (TFD ou DFT, do inglês *density functional theory*), que considera as mudanças ocorridas na estrutura de bandas e na densidade eletrônica em virtude da formação do hidreto. SMITHSON, MARIANETTI *et al.* (2002), aplicando a TFD, decompueram a energia necessária para formar um hidreto em três componentes: a energia para mudar a estrutura do metal para a estrutura do hidreto (efeito estrutural), a perda de energia coesiva entre os átomos do metal quando a estrutura é expandida para formar o hidreto (efeito elástico) e a energia de ligação química entre o hidrogênio e o metal (efeito químico). Esta última contribuição é a única negativa, ou seja, favorável à formação do hidreto. As previsões obtidas com o modelo foram confirmadas pelos dados experimentais com hidretos binários. WIMMER (2005) também usou métodos computacionais com base na TFD e obteve previsões acuradas da distância entre os metais de transição e o átomo de hidrogênio em hidretos binários cúbicos.

Modelos com base na TFD foram utilizados para avaliar o efeito de adição de elementos de liga sobre a estabilidade do MgH_2 . Entre os metais de transição, adicionados em pequena quantidade, o ítrio e o zircônio apresentaram o maior efeito desestabilizador no MgH_2 (CHEN, WANG *et al.*, 2004). Analisando a adição de metais de transição 3d, VEGGE e H-JENSEN *et al.* (2005) concluíram que os hidretos mais estáveis eram aqueles ligados com metais que possuíam mais da metade do nível 3d preenchido, que são justamente os melhores catalisadores da dissociação da molécula de hidrogênio. Confirmado este resultado, parece improvável que os problemas de cinética e de estabilidade do hidreto sejam resolvidos simultaneamente pelo mesmo tipo de adição.

Para estudar ligas intermetálicas, MORINAGA, YUKAWA *et al.* (2002) desenvolveram um modelo para prever a estabilidade de hidretos em função da

evolução estrutural do cristal durante a hidrogenação e da natureza das ligações químicas entre átomos dos metais formadores da liga, que ocupam os vértices de um poliedro onde o hidrogênio está posicionado, e o hidrogênio. Em compostos intermetálicos, o hidrogênio interage mais fortemente com o elemento B (não formador de hidreto) do que com o elemento A (formador de hidreto). Além disso, a distância interatômica B-H é mais curta que a A-H, porque geralmente o tamanho do átomo B é menor. O que reforça mais ainda a ligação B-H em relação à A-H. Entretanto, a ligação B-H é mais fraca do que a ligação A-H no hidreto de metal A puro. Assim, o resultado da adição do elemento B é o enfraquecimento da ligação metal-hidrogênio. Por conseguinte, o processo de dessorção do hidrogênio pode ser realizado mais prontamente no hidreto do composto intermetálico do que no hidreto do metal puro. Existe uma relação A/B ótima, função da resistência da ligação química entre os átomos A e B. Se o teor de A for alto, ocorre a desproporcionamento e a formação de hidretos estáveis. Se o teor de B for alto, ocorre a formação de hidretos instáveis. Para verificar a validade do modelo, diversos compostos intermetálicos do tipo A_2B foram analisados, onde A era Mg. Mas não foram propostas novas ligas a base de Mg.

Ainda não foi possível encontrar uma liga de Mg com baixa temperatura de dessorção de hidrogênio e que apresente alta capacidade de armazenamento reversível nestas condições. O desenvolvimento de modelos e de métodos computacionais para estudo dos hidretos já atingiu nível suficiente para transformar-se em ferramenta útil nesta busca.

4. Solidificação Rápida

4.1 Introdução

GENUNCIO (2003) realizou levantamento sobre a técnica de *melt spinning*, o qual serve de base para este capítulo. O primeiro processo de solidificação rápida foi desenvolvido por Duwez e seus colaboradores em 1960 (SURYANARAYANA, 1991). A chamada “técnica da arma”, mostrada na FIGURA 33. Sua concepção é simples, consiste basicamente da rápida retirada de calor, por condução, de uma fina camada de líquido ejetado de encontro a um substrato bom condutor de calor, geralmente de cobre. O bom contato térmico com o substrato e a pequena espessura da camada do metal líquido resultam em taxas de resfriamento de até $10^8 \text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$.

O aumento na taxa de solidificação provoca desvio do equilíbrio constitucional, extensão da solubilidade, formação de fases cristalinas metaestáveis, microestruturas finas e, sob circunstâncias especiais, o aparecimento de materiais metálicos amorfos. Os efeitos das taxas de resfriamento sobre as características microestruturais dos metais são apresentados na FIGURA 34.

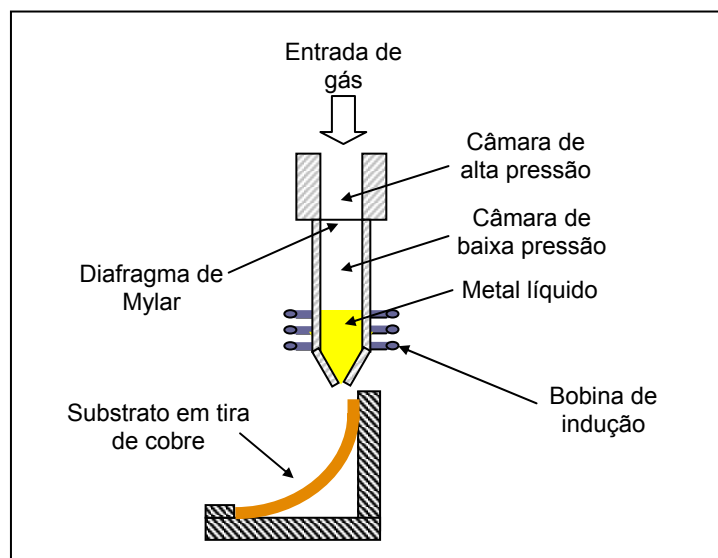


FIGURA 33: Representação esquemática do equipamento desenvolvido por Duwez e col. em 1960, este processo foi denominado *gun technique* (SURYANARAYANA, 1991).

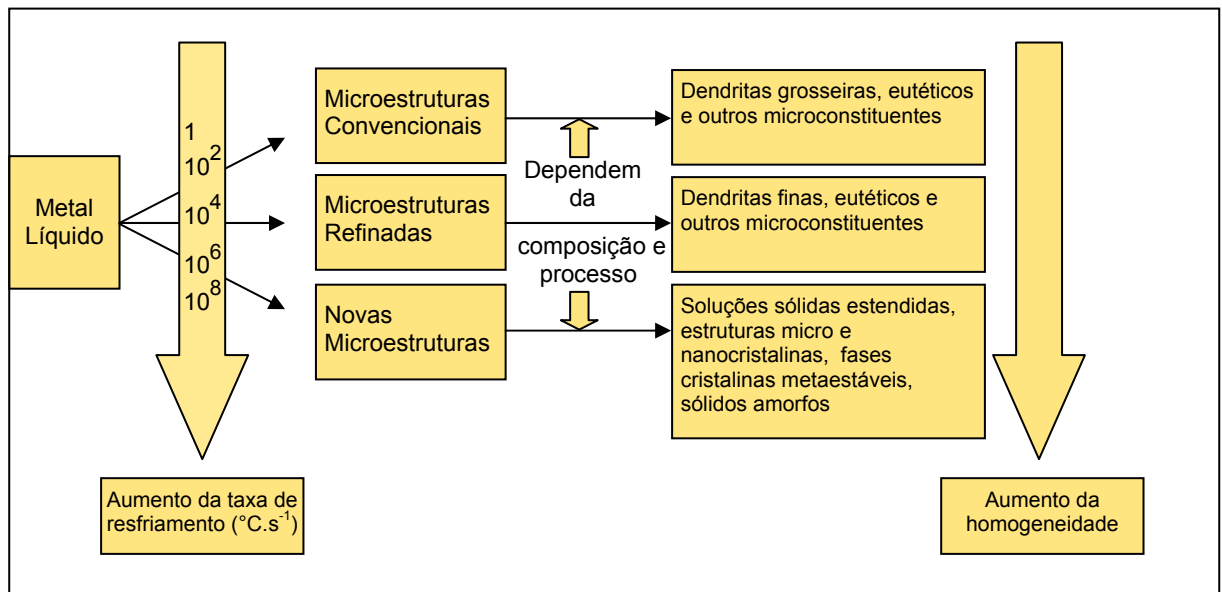


FIGURA 34: Conseqüências microestruturais de solidificação rápida (FLYNN, 1985).

Taxas de solidificação elevadas são atingidas através do aumento das taxas de resfriamento. Para tal, deve ser diminuído o volume de metal líquido a ser liberado, maximizando o contato entre o metal líquido e substrato condutor de calor. Com relação à condução de calor, para alcançar determinada taxa de resfriamento, existem alguns parâmetros a serem considerados, principalmente a limitação da espessura do filme de metal líquido. Para filmes de metal líquido com 10 mm de espessura, a taxa de resfriamento dificilmente será maior que $10^2 \text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$; com espessura de 0.1 mm, a taxa pode alcançar $10^6 \text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$, e com $1 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura, a taxa pode atingir $10^{10} \text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$ (KONCZOS, BÁRSONY *et al.*, 1998).

4.2 Processo de Melt Spinning

Entre os processos de produção de ligas metálicas amorfas e/ou nanocristalinas, o *melt spinning* é o mais utilizado atualmente. A capacidade instalada no mundo para a produção de fitas de metais amorfos provavelmente supera as 30.000 t/ano (WARLIMONT, 2001).

Neste processo, os constituintes da liga são inicialmente introduzidos e fundidos num cadinho posicionado no interior de um pequeno forno de indução que compõe o sistema. O metal líquido é ejetado do cadinho através de um orifício e lançado sobre um substrato frio em movimento. O metal líquido forma uma poça de fusão no substrato. Este substrato é geralmente uma roda de cobre que gira em alta velocidade. A taxa de resfriamento obtida neste sistema é, em média, da ordem de $10^6 \text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$. O metal solidificado na superfície em movimento desprende-se em alta velocidade na forma de fios, fitas ou flocos, dependendo do material e dos parâmetros operacionais utilizados.

Existe forte dependência da estrutura e das propriedades físicas das ligas metálicas solidificadas rapidamente em relação à história térmica, que, por sua vez, é função dos parâmetros do processo (TKATCH, LIMANOVSKII *et al.*, 2002).

Os principais parâmetros operacionais do processo de *melt spinning* são (CALVO-DAHLBORG, 1997):

- a) Composição química da carga metálica;
- b) Modo de aquecimento;
- c) Temperatura máxima de aquecimento;
- d) Temperatura de vazamento;
- e) Pressão e tipo de gás na câmara de fusão;
- f) Diferença de pressão cadinho/câmara de fusão e tipo de gás no cadinho;
- g) Tipo de cadinho;
- h) Tamanho e forma do orifício do cadinho;
- i) Distância do cadinho à roda;
- j) Ângulo de incidência do jato de metal líquido sobre a roda;
- k) Velocidade da roda;
- l) Qualidade e natureza da superfície da roda.

Na FIGURA 35, são mostrados os principais parâmetros do processo de *melt spinning*.

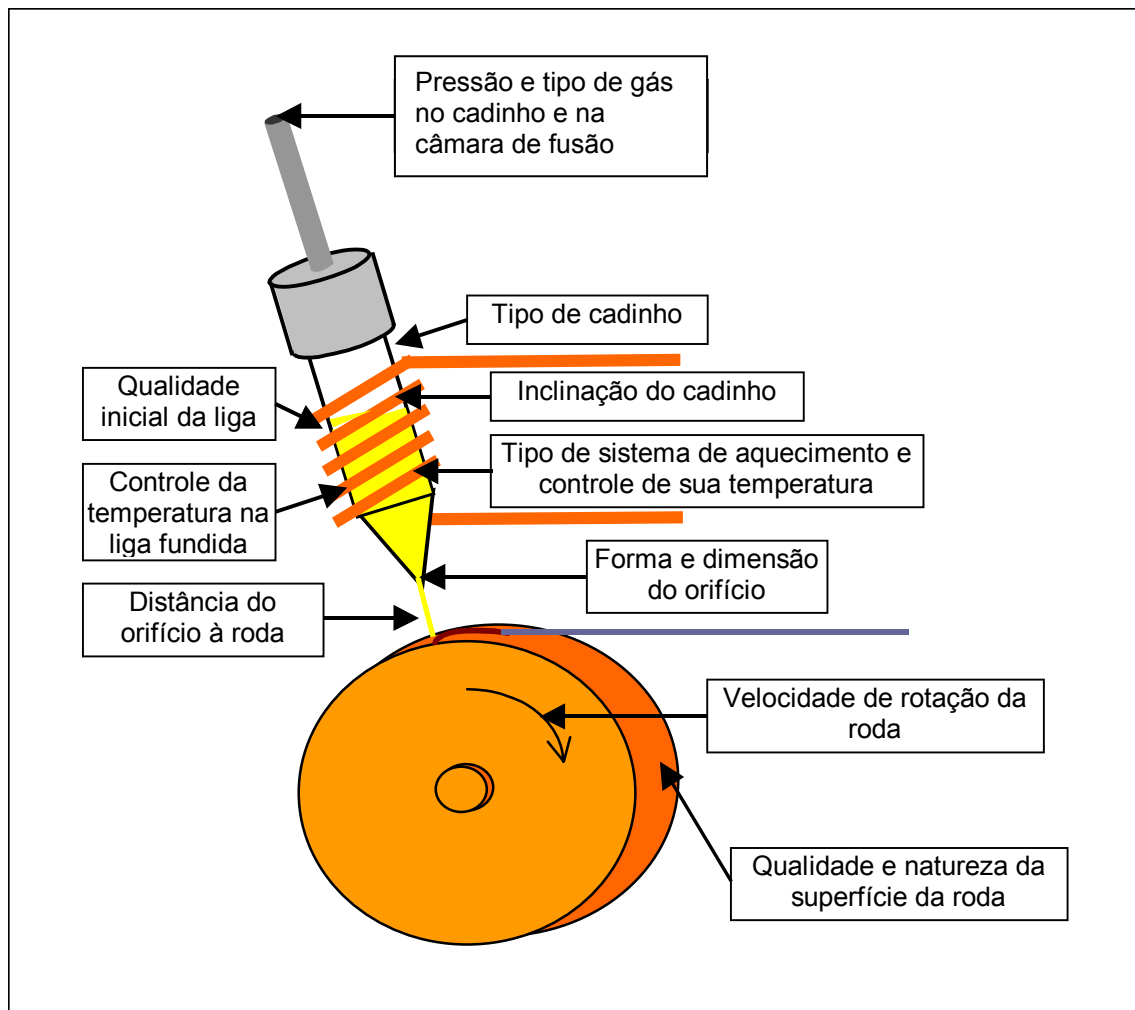


FIGURA 35: Parâmetros de produção mais importantes no processo de *melt spinning*. Adaptado de CALVO-DAHLBORG (1997).

a) A composição química da liga é um dos principais parâmetros a ser considerado na obtenção de metais amorfos. A escolha da composição química da liga a ser solidificada rapidamente deve ser objeto de um criterioso estudo. Não é qualquer metal, puro ou ligado, que após o processo de solidificação rápida apresenta estruturas nanocristalinas ou amorfas. Alguns critérios podem ser seguidos na formulação da composição química de forma a reduzir a taxa de resfriamento

necessária para a amorfização (PARK, KANG *et al.*, 2001): sistema multicomponente com mais de três elementos, grandes valores negativos para o calor de mistura no líquido e grandes diferenças no tamanho atômico dos constituintes.

b) O tipo de aquecimento pode afetar o resultado. Por exemplo, o aquecimento por indução eletromagnética provoca intensa agitação do metal líquido, o que favorece a homogeneização da liga.

c) A temperatura máxima de aquecimento afeta a microestrutura do metal após a solidificação (CALVO-DAHLBORG, 1997). O superaquecimento além da temperatura de fusão dissolve heterogeneidades que podem existir no metal líquido. A solidificação a partir de metais líquidos mais homogêneos favorece a amorfização.

d) Existe uma faixa adequada para a temperatura de vazamento. Esta não deve ser muito próxima da temperatura de fusão para evitar que seja atingida a temperatura de solidificação no trajeto para a roda, porque o resfriamento ocorrerá com as taxas baixas típicas da transmissão de calor por convecção. Por outro lado, se a temperatura de vazamento for muito alta, o líquido atingirá a roda com temperatura muito superior à de solidificação. À medida que o líquido é resfriado, aumenta a temperatura das camadas superficiais da roda. Como a transferência de calor por condução é função da diferença de temperatura entre os dois corpos, quando for alcançada a temperatura de solidificação, a taxa de resfriamento será menor do que teria sido caso o metal líquido tivesse atingido a roda com temperatura mais baixa. Assim, a temperatura de vazamento ideal é aquela em que o metal líquido atinge a roda com temperatura um pouco acima da temperatura de solidificação.

e) A pressão e o tipo de gás na câmara de fusão influem na qualidade superficial, na microestrutura e na geometria da fita produzida. Metais e ligas reativas devem ser produzidas em atmosfera protetora para evitar a oxidação da superfície. A proteção é feita com gases inertes, como argônio e hélio. A superfície da fita também é afetada pelo aprisionamento de bolhas de gás entre a roda e o metal líquido. Como resultado, a fita apresenta cavidades na superfície que resfriou em contato com a roda (YAPP, DAVIES *et al.*, 1999). Além desse efeito, pode ocorrer a formação de bordas serrilhadas, principalmente quando a pressão de gás na câmara é elevada. Fitas de muitas ligas metálicas produzidas sob vácuo apresentam bordas regulares e lisas, e a superfície do lado resfriado em contato com a roda é quase réplica da superfície da mesma. Por sua vez, as fitas das mesmas ligas metálicas produzidas em atmosfera de hélio podem apresentar bordas serrilhadas e a superfície resfriada em contato com a

roda com cavidades e irregularidades (SURYANARAYANA, 1991). A pressão a partir da qual não se formam mais as cavidades depende do tipo de gás (TODD, DAVIES *et al.*, 1999). Comparando argônio, ar e hélio, o primeiro provoca a ocorrência de cavidades em pressões mais baixas; o hélio, em pressões mais altas e o ar, em pressões intermediárias. A atmosfera gasosa afeta a microestrutura da fita ao atuar sobre a extração de calor do metal. O gás presente na câmara retira calor do metal por convecção, como já foi dito no item anterior. Além disso, o gás preso entre a roda e o metal líquido impede a transmissão de calor por condução.

f) A diferença de pressão cadinho/câmara é responsável pela ejeção do metal líquido. Mesmo sendo os gases inertes os mais usados, qualquer gás compatível com o metal líquido pode ser usado para pressurizar o cadinho no momento da ejeção. Diferenças de pressão cadinho/câmara de fusão na faixa entre 50 e 700 mbar podem ser usadas, dependendo da taxa de saída do metal líquido desejada (SURYANARAYANA, 1991). A utilização de pressões mais elevadas melhora a molhabilidade e, conseqüentemente, aumenta o contato térmico entre a poça de fusão e a roda.

g) Ao selecionar o tipo de cadinho, devem ser levadas em conta a compatibilidade química com o metal líquido, a temperatura máxima de trabalho, a resistência a choques térmicos, a condutividade térmica e a porosidade. Cadinhos de quartzo são normalmente seguros até temperaturas abaixo de 1400 °C. Eles são resistentes a choques térmicos, relativamente baratos e não existem muitas dificuldades em se fazer o orifício de ejeção. Limitação da temperatura máxima de trabalho e possíveis reações com os metais líquidos, como o magnésio, são as maiores desvantagens. Nitreto de boro e grafite também são utilizados para a fabricação de cadinhos.

h) A forma e o tamanho do orifício do cadinho têm forte influência no jato de metal líquido. Deve ser utilizado um cadinho que evite a grande turbulência provocada pela diferença de pressão aplicada ao metal líquido. O tamanho do orifício está ligado à área e à forma da poça de fusão sobre a roda. É claro que quanto maior o orifício do cadinho, maior será a poça de fusão formada, e maior será também a largura da fita. Mas quanto maior o orifício, maior também a possibilidade do metal líquido vazar espontaneamente.

i) A distância do cadinho à roda tem influência sobre as perturbações no jato de metal líquido. Jatos turbulentos geram poças de fusão cujas dimensões variam, e, conseqüentemente, as fitas resultantes não têm espessura e largura homogêneas.

j) O ângulo de incidência do jato de metal líquido sobre a roda é um parâmetro utilizado para variar o tamanho da poça de fusão. Normalmente são usados ângulos entre 5 e 15° (SURYANARAYANA, 1991).

k) A velocidade da roda afeta fortemente o tamanho da poça de fusão e, assim, tem importância significativa na geometria e na microestrutura da fita produzida.

l) A qualidade e a natureza da superfície da roda afetam a microestrutura e a qualidade superficial da fita. A principal razão para selecionar um tipo de material para a roda é que este possa extrair calor o mais rapidamente possível da fita metálica. Por isso, as rodas de cobre são as mais utilizadas, embora também sejam usadas rodas de aço, de cromo e de molibdênio. É muito importante que a roda seja refrigerada. Faz-se necessário que a roda esteja limpa e polida para obtenção de uma fita metálica com boa qualidade superficial, pois o lado da fita que resfria sobre a roda é cópia da superfície desta.

5. Materiais e Métodos Experimentais

5.1 Materiais

Os metais utilizados para produzir as ligas estudadas neste trabalho possuíam pureza de 99,9% e foram adquiridos na forma de barras, lingotes ou cavacos. Foram produzidas ligas Mg-Al, Mg-Al-Nd e Mg-Al-Ni-Nd, cujas composições químicas nominais são apresentadas na TABELA 36.

TABELA 36: Composição química nominal das ligas estudadas.

Liga	Mg (% peso)	Al (% peso)	Nd (% peso)	Ni (% peso)
Mg-2,5Al	97,5	2,5	~	~
Mg-5Al	95,0	5,0	~	~
Mg-7,5Al	92,5	7,5	~	~
Mg-10Al	90,0	10,0	~	~
Mg-20Al	80,0	20,0	~	~
Mg-5Al-5Nd	90	5	5	~
Mg-7Al-21Nd-9Ni	63,0	7,0	21,0	9,0

5.2 Produção das Ligas de Magnésio

As ligas foram produzidas no *melt spinner* do Laboratório de Hidrogênio da Coppe/UFRJ, apresentado na FIGURA 36. Por questões de custo, foram utilizados cadinhos de quartzo em vez dos cadinhos de nitreto de boro fornecidos pelo fabricante do equipamento. Os cadinhos são fabricados a partir de tubos, cortados no comprimento desejado. Os cadinhos têm a extremidade fechada, para produzir pré-cargas, ou sofrem estreitamento cônico em uma das extremidades, para produzir fitas. O ângulo do cone foi definido de forma a gerar um jato com baixa turbulência no momento da ejeção. Na FIGURA 37 é mostrado o desenho do cadinho. Como o quartzo reage com o magnésio fundido, o cadinho foi revestido internamente com folhas de grafita.

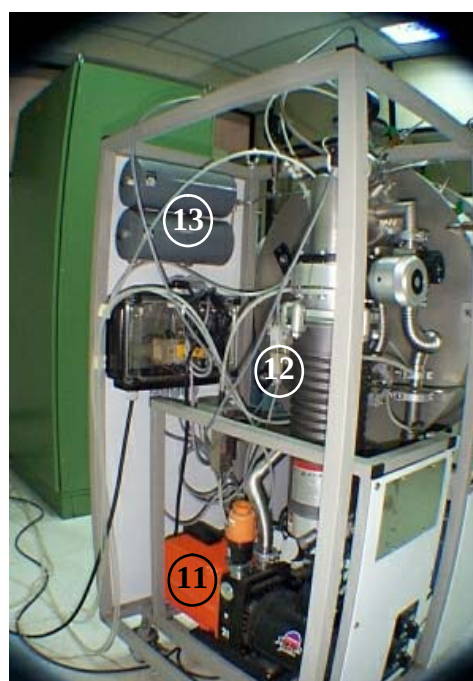
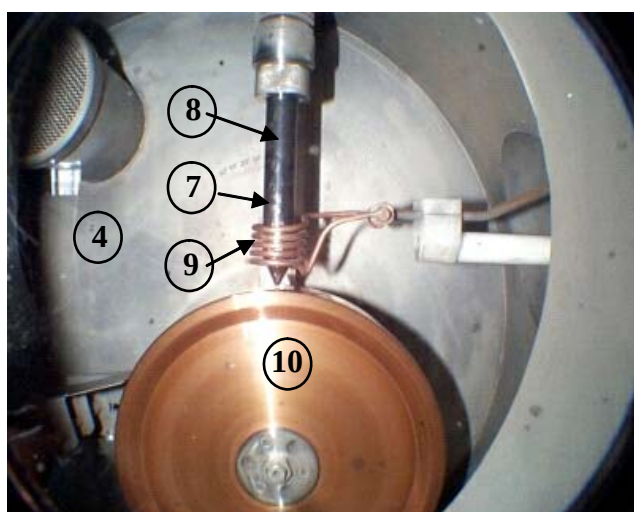


Figura 36: Principais partes do equipamento de *melt spinning*: 1 – unidade de potência; 2 – unidade de fusão; 3 – sistema de resfriamento (localizado no porão) e distribuição de água; 4 – câmara principal; 5 - tubo; 6 – pirômetro ótico; 7 – carga metálica; 8 - cadinho; 9 – bobina de indução; 10 – roda giratória; 11 – bomba de vácuo mecânica; 12 – bomba de vácuo difusora; 13 – reservatório de gás.

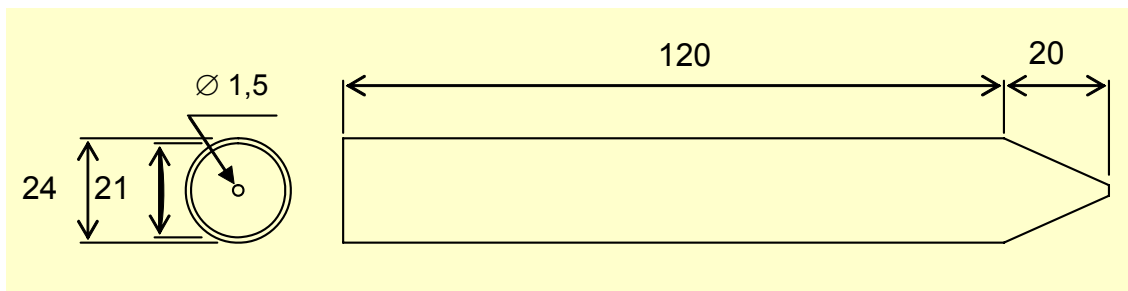


FIGURA 37: Desenho do cadinho de quartzo para produção de fitas (dimensões em mm).

Em decorrência do fato do *melt spinner* possuir apenas peças de fixação rosqueadas, foram projetadas e fabricadas as peças mostradas na FIGURA 38 para fixar o cadinho de quartzo no equipamento.

Os procedimentos operacionais para produzir fitas ou flocos no *melt spinner* são descritos a seguir. Os números entre parênteses referem-se à FIGURA 36.

- 1) O equipamento é composto de três unidades principais: a unidade de potência (1), a unidade de fusão (2) e a unidade de refrigeração (3).
- 2) Colocação da carga metálica (7) no cadinho (8) e fixação deste à peça suporte da câmara principal (4) da unidade de fusão (2).
- 3) Realização de vácuo de $5 \cdot 10^{-6}$ bar na câmara principal (4), no tubo (5) e no cadinho (8) com utilização de bombas de vácuo mecânica (11) e difusora (12).
- 4) Preenchimento com gás inerte ou protetor, na pressão de trabalho, da câmara principal (4), do tubo (5) e do cadinho (8).
- 5) Preenchimento com argônio puro, até a pressão de expulsão pré-definida, do reservatório independente (13), previamente evacuado. Este gás será utilizado para expulsar a carga fundida do cadinho.
- 6) Aquecimento e fusão da carga metálica por indução e, no momento adequado, expulsão pelo gás liberado do reservatório (13).

- 7) O metal fundido choca-se com a roda de cobre (10), solidifica-se, parcial ou totalmente, é e atirado em direção ao tubo (5).

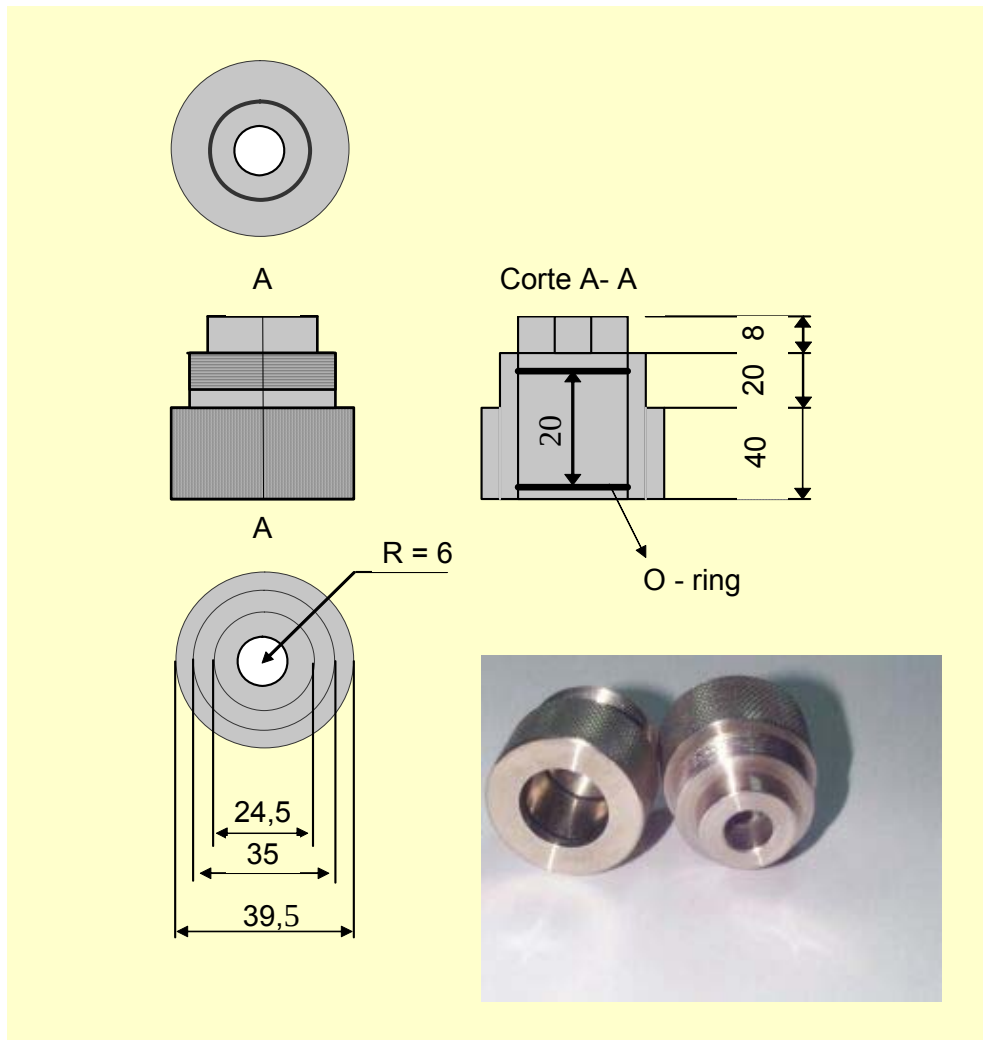


FIGURA 38: Adaptadores de aço, fixadores de cadinho de quartzo na câmara principal do *melt spinner*.

Estudos foram realizados para verificar a influência de parâmetros operacionais do *melt spinner* sobre as características da fita produzida.

Na FIGURA 39 é mostrada uma carga fundida, ainda no interior do cadinho, durante o contato com a roda de cobre e também a fita já pronta no fim do tubo.

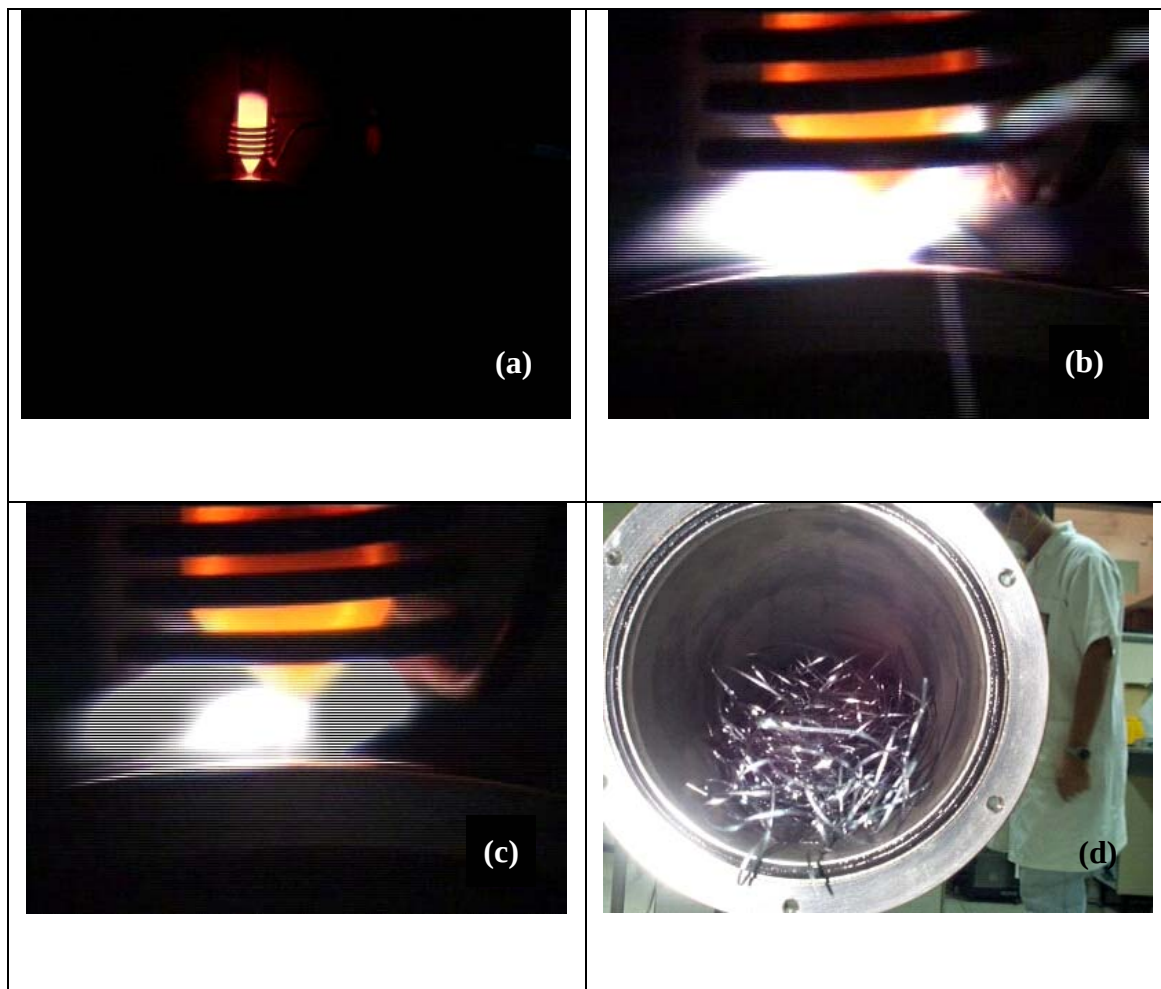


FIGURA 39: (a) Carga fundida no interior do cadinho logo antes da expulsão; (b) contato inicial entre o metal líquido e a roda de cobre; (c) contato entre o metal líquido e a roda de cobre na produção da fita; (d) fita obtida após a solidificação.

A pressão de vapor do magnésio é muito elevada. Para evitar que haja evaporação muito intensa do metal e perda da estequiometria desejada para a liga, foi utilizada atmosfera protetora com hexafluoreto de enxofre, SF_6 . Este gás reage com a superfície do metal líquido e inibe a evaporação. Análises das amostras produzidas não detectaram nenhum tipo de contaminação originária deste procedimento.

Para garantir a melhor homogeneidade das fitas, a sua preparação é realizada em duas etapas. Na primeira etapa, as cargas metálicas, previamente pesadas em balança eletrônica com sensibilidade de 0,0001 g, totalizando cerca de 15 g, são colocadas no cadinho e fundidas no *melt spinner* com os cuidados explicados anteriormente. As cargas metálicas podem ter a forma de pedaços de lingotes, barras ou, então, de cavacos “sinterizados” apenas por compressão mecânica. Na FIGURA 40 são mostradas cargas utilizadas e as fitas fabricadas. A carga não é vazada contra a roda de cobre. Ela permanece em agitação no cadinho, induzida pelas correntes elétricas, por dez minutos. A carga é resfriada naturalmente no interior do cadinho. Apenas na segunda etapa é que ocorre a produção da fita. A carga pré-fundida, agora denominada pré-carga, é colocada em um cadinho como o mostrado na FIGURA 37, e é realizado o processo completo de produção de fitas ou flocos.

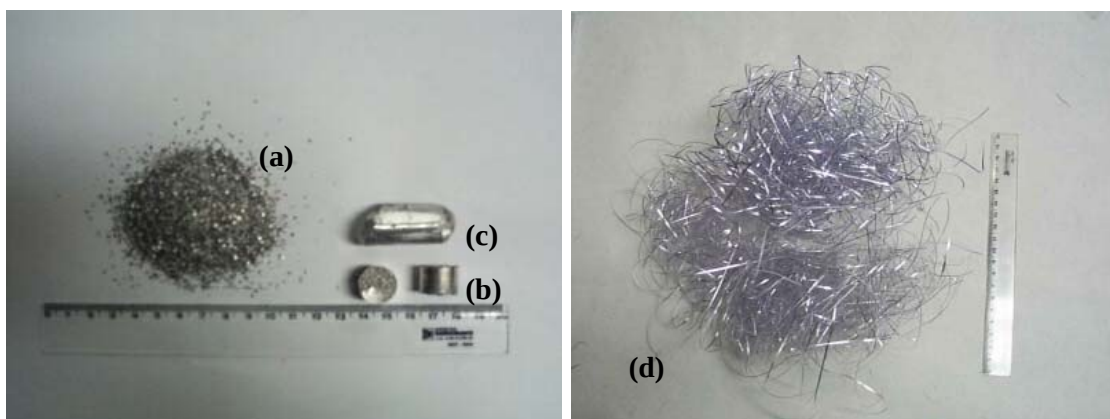


FIGURA 40: (a) Cavacos de magnésio utilizados na fabricação de pré-cargas; (b) cavacos de magnésio “sinterizados” apenas por compressão; (c) pré-carga fundida; (d) fita.

Foram utilizados dois métodos de produção de amostras: solidificação convencional, para a produção de discos, e solidificação rápida, para a produção de fitas. Os discos foram produzidos a partir de fatias das pré-cargas, e possuíam 1 mm de espessura.

5.3 Produção das Ligas de Mg-Al e Mg-Al-Nd

As ligas binárias de Mg-Al e as ligas ternárias Mg-Al-Nd foram produzidos em duas etapas:

- 1) Produção de uma pré-carga Mg-Al ou Mg-Al-Nd.
- 2) Produção das fitas de Mg-Al ou Mg-Al-Nd.

5.4 Produção da Liga de Mg-Al-Nd-Ni

A liga quaternária de Mg-Al-Nd-Ni foi produzida em quatro etapas:

- 1) Produção de uma pré-carga de Mg-Al.
- 2) Produção de uma pré-carga de Nd-Ni.
- 3) Produção de uma pré-carga Mg-Al-Nd-Ni a partir das pré-cargas produzidas na 1ª e 2ª etapas.
- 4) Produção das fitas de Mg-Al-Nd-Ni.

5.5 Tratamento Superficial de Niquelação das Amostras

Algumas amostras foram revestidas quimicamente com níquel. O procedimento utilizado é descrito a seguir:

- 1) Limpeza ultra-sônica para eliminação de óleos, graxas e outras impurezas aderidas à superfície da amostra.
- 2) Limpeza alcalina para remoção de partículas aderidas à superfície e outras impurezas.
- 3) Decapagem ácida para remoção de óxidos e produção de rugosidade adequada para a aderência do revestimento de níquel.

- 4) Ativação fluorídrica para remoção de óxidos e geração de uma fina camada de MgF_2 , que protege a superfície de oxidação e serve de substrato para a deposição da camada de níquel.
- e) Deposição química de níquel na forma de filme amorfo de níquel-fósforo.
- f) Tratamento térmico para secagem e estabilização da camada niquelada depositada.

Os parâmetros utilizados no processo de deposição química de níquel foram acertados através de experimentos.

5.6 Tratamento Superficial de Nitretação das Amostras

Algumas amostras, na forma de fitas e de discos, foram nitretadas por plasma pulsado com o objetivo de produzir uma camada superficial de Mg_3N_2 . No magnésio em contato com o ar, forma-se, naturalmente e de forma muito rápida, uma camada de óxido de magnésio aderente e contínua. Esta camada é retirada pelo processo de pulverização catódica, realizado numa câmara de baixa pressão. Uma vez limpa a superfície do material, na mesma câmara, inicia-se o processo de nitretação por plasma pulsado, com o cuidado de controlar a temperatura para evitar alterações microestruturais na amostra. Os parâmetros a serem controlados neste processo são: frequência de pulsação, tempo de ativação, potencial, pressão da câmara, tempo de exposição, material da amostra, forma da amostra e atmosfera gasosa. Na FIGURA 41, é mostrado o processo de nitretação por plasma pulsado de fitas e discos de ligas de magnésio.

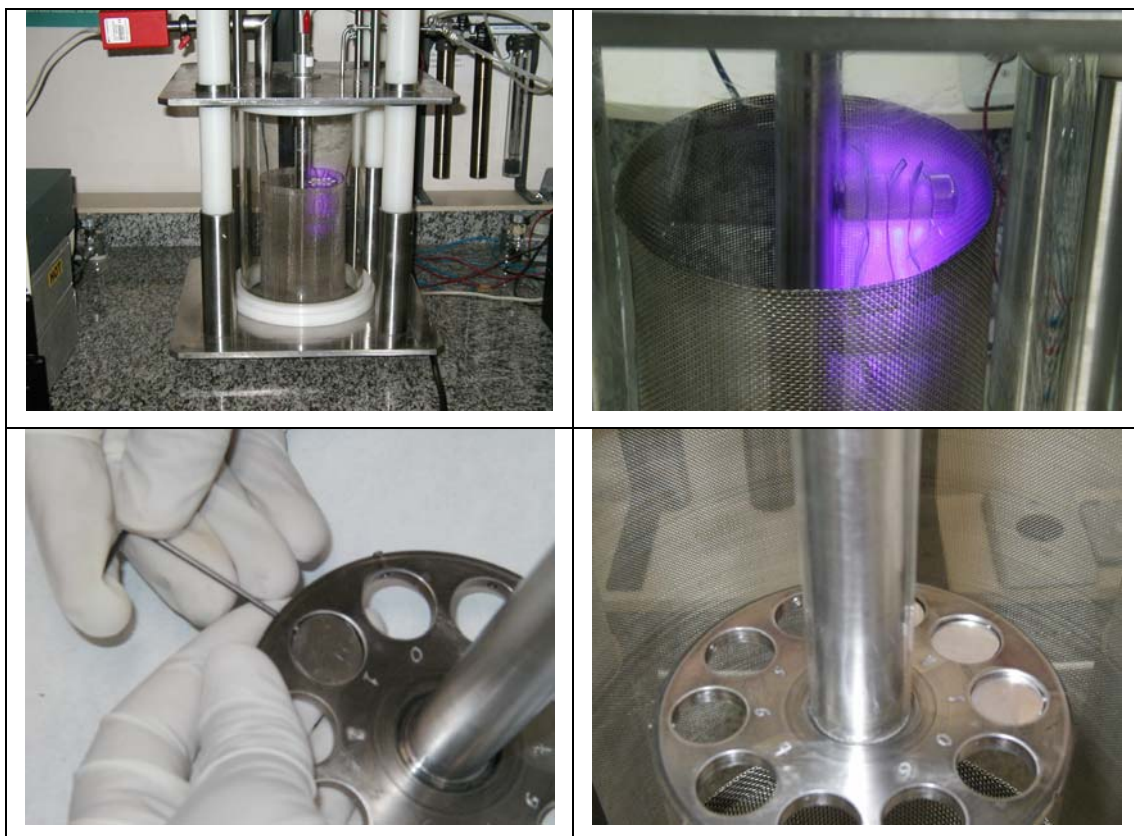


FIGURA 41: Amostras de fitas de ligas de magnésio produzidas no *melt spinner* sendo nitretadas por plasma pulsado e montagem de discos de ligas de magnésio no suporte de amostras do equipamento para nitretação por plasma pulsado.

5.7 Hidrogenação das Amostras

As amostras, na forma de fitas ou discos, sofreram hidrogenação gasosa em dois reatores diferentes. Ensaios preliminares eram realizados no reator mostrado na FIGURA 42.



FIGURA 42: Reator para hidrogenação gasosa de amostras.

O reator possui quatro postos, marcados de 1 a 4, usinados em um bloco cilíndrico de alumínio. Em cada posto é colocado um tubo de quartzo, com uma extremidade fechada e revestido internamente com grafita. A instrumentação é constituída por um termopar, acoplado ao controlador do forno, e um manômetro analógico. O bloco de alumínio encaixa-se no interior de um vaso de pressão de aço inoxidável AISI-316 L. Um forno cilíndrico aquece o corpo do vaso de pressão. O bloco de alumínio objetiva equalizar a temperatura no interior do reator. Mangueiras flexíveis ligam o reator a um cilindro de hidrogênio e a uma bomba de vácuo mecânica. Duas válvulas tipo globo controlam o fluxo de gases. A quantidade de hidrogênio absorvido é calculada através da diferença de peso das amostras.

Avaliações mais completas das propriedades relativas ao hidrogênio eram realizadas em um equipamento de Sievert desenvolvido pelo Laboratório de Hidrogênio. O equipamento é mostrado na FIGURA 43.

O equipamento de Sievert foi construído com tubos, conexões e válvulas em aço inoxidável austenítico. Os reatores também são de aço inoxidável austenítico. As válvulas são do tipo agulha. Os fornos são controlados individualmente por controladores programáveis. Há dois medidores de pressão, um transdutor de pressão utilizado para medir a pressão nos diversos ramos do equipamento, e um do tipo *baratron*, produzido pela empresa MKS Instruments, utilizado para acompanhar as variações de pressão devidas aos processos de absorção e de dessorção de hidrogênio. Este transdutor mede pressões na faixa de 0 a 1.000 psia e está ligado a um microcomputador para coleta dos dados.



FIGURA 43: Equipamento de Sievert utilizado para medir as propriedades relativas ao hidrogênio.

Na FIGURA 40 é mostrado um esquema simplificado do equipamento do tipo de Sievert utilizado.

Nos experimentos foi utilizado hidrogênio ultrapuro, ou seja, com 99,999% de pureza.

Utilizando um volume de referência acoplado ao equipamento, foram medidos os volumes de todos os segmentos através de expansões de gás e medidas de variação de pressão.

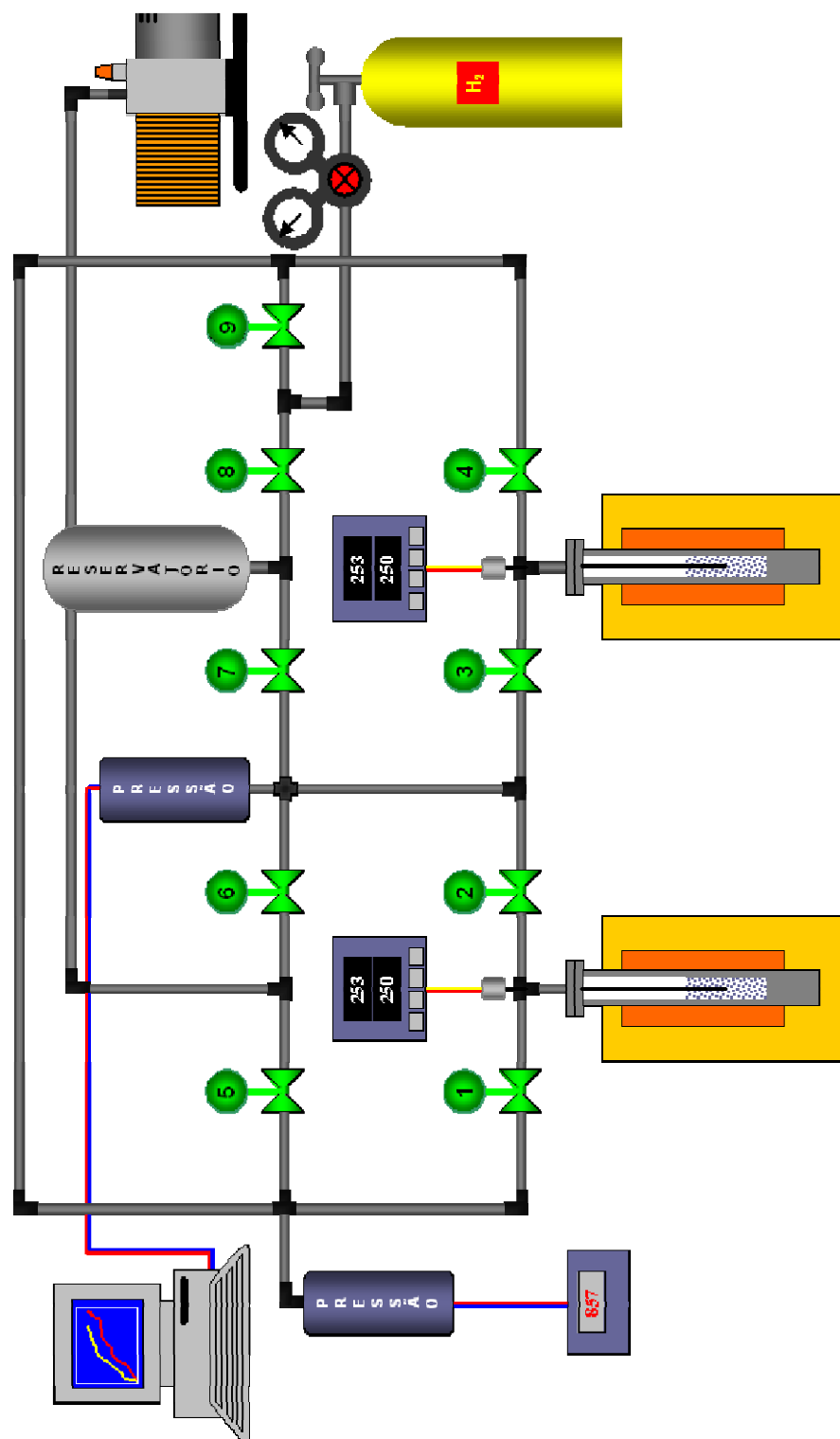


FIGURA 44: Desenho esquemático de equipamento de Sievert utilizado para levantamento das propriedades das amostras relativas ao hidrogênio.

5.8 Caracterização Mecânica e Metalúrgica das Amostras

As análises químicas foram realizadas por espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado, ICP-OES (*induced coupled plasma optical emission spectrometry*), externamente à Coppe/UFRJ.

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$ (comprimento de onda de 1,5418 Å). As condições de aquisição foram otimizadas de acordo com as características de cada amostra. As condições típicas de trabalho foram: voltagem do tubo = 40 kV, corrente do tubo = 40 mA, velocidade de varredura = 1 grau por minuto (2 θ). As amostras foram analisadas usando dois tipos diferentes de equipamentos de difração, o primeiro, marca Shimadzu, modelo XRD-6000, do Laboratório de Hidrogênio da Coppe/UFRJ, para identificação das fases; o segundo marca Rigaku, modelo DMax2200, do Núcleo de Catálise da Coppe/UFRJ, para caracterização estrutural.

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas utilizando um equipamento MEV-EDS, marca Jeol, modelo JSM-6460LV, de 30 kV, pertencente ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Coppe/UFRJ. As amostras foram revestidas de ouro, sendo que algumas, foram previamente polidas e atacadas por 20s com uma solução de 0,7 ml de ácido fosfórico e 5 g de ácido pícrico diluído em etanol.

Para metalografia ótica com luz polarizada foi utilizado o microscópio fotônico metalográfico, marca Olympus, modelo BH2-UMA, dotado de contraste por interferência diferencial (DIC) com câmera CCD acoplada, que utiliza prisma de Nomarski, do Laboratório de Hidrogênio da Coppe/UFRJ.

A dureza das amostras foi medida usando o microdurômetro Vickers, marca Leitz, com carga de 15 g.

A largura das amostras, em forma de fita, foi medida em projetor de perfil, marca Nikon, modelo 6C. A espessura das fitas foram medidas com uma máquina universal de medições, marca Carl Mahr, modelo 828, e também com micrômetro com sensibilidade de 0,001 mm.

6. Resultados Experimentais

6.1 Efeito dos Parâmetros Operacionais do *Melt Spinner* sobre a Geometria das Fitas

Para melhor entendimento dos efeitos da velocidade da roda, da sobrepressão de expulsão e da distância cadinho roda sobre a espessura, a largura, a microdureza e a cristalinidade das fitas produzidas no *melt spinner* foi realizado o experimento fatorial descrito na TABELA 37. Foram realizadas 30 medições em cada fita.

TABELA 37: Descrição do experimento para analisar os efeitos dos parâmetros operacionais sobre as características das fitas produzidas no *melt spinner*.

Parâmetros Fixos		
Pressão na câmara principal	20 mbar	
Diâmetro interno do cadinho	21 mm	
Diâmetro do furo	1,5 mm	
Composição química da liga	Mg -10% Al (% em peso)	
Massa da carga	15 g	
Temperatura da liga na expulsão	900°C	
Parâmetros Variáveis	Nível Baixo	Nível Alto
Velocidade da superfície da roda	15,1 m/s	22,6 m/s
Distância cadinho/roda	3 mm	6 mm
Sobrepressão de expulsão	70 mbar	120 mbar

Todas as fitas produzidas de acordo com os parâmetros mostrados na TABELA 37 apresentaram estrutura cristalina. Um difratograma representativo das fitas produzidas é apresentado na FIGURA 45.

A média e o desvio padrão das medidas de largura, de espessura e de microdureza das fitas são apresentados nas TABELAS de 38 a 40.

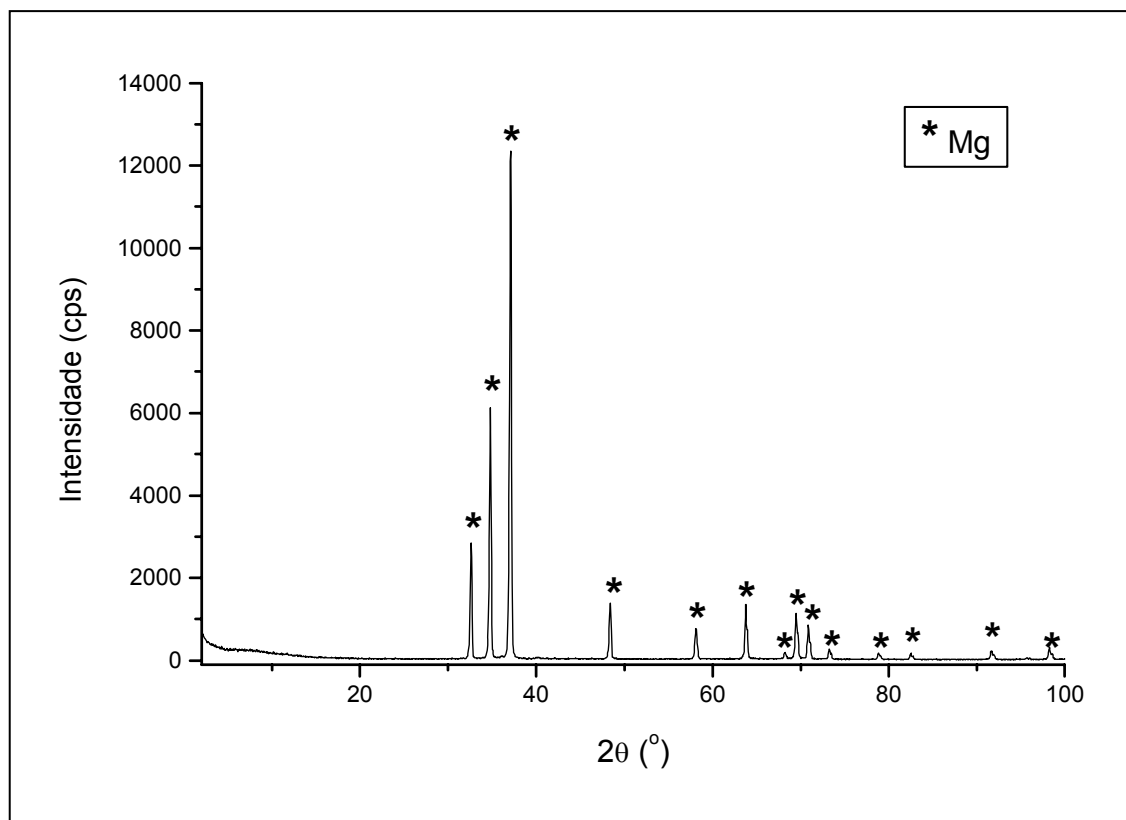


FIGURA 45: Difratograma de raios X das fitas da liga Mg-10Al.

TABELA 38: Média e desvio padrão da largura das fitas produzidas no *melt spinner*.

Média e desvio padrão das medidas de largura (entre parênteses), μm				
Distância cadinho/roda	Sobreprensão de expulsão			
	70 mbar		120 mbar	
	Velocidade superficial da roda		Velocidade superficial da roda	
	15,1 m/s	22,6 m/s	15,1 m/s	22,6 m/s
3 mm	3.077 (115)	2.044 (125)	3.986 (188)	3.437 (85)
6 mm	3.582 (110)	3.104 (112)	4.122 (204)	2.995 (87)

TABELA 39: Média e desvio padrão da espessura das fitas produzidas no *melt spinner*.

Média e desvio padrão das medidas de espessura (entre parênteses), μm				
Distância cadinho/roda	Sobrepessão de expulsão			
	70 mbar		120 mbar	
	Velocidade superficial da roda		Velocidade superficial da roda	
	15,1 m/s	22,6 m/s	15,1 m/s	22,6 m/s
3 mm	165 (11)	92 (5)	178 (20)	128 (16)
6 mm	174 (17)	156 (21)	206 (24)	160 (12)

TABELA 40: Média e desvio padrão da microdureza das fitas produzidas no *melt spinner*.

Média e desvio padrão das medidas de microdureza (entre parênteses), $\text{HV}_{15\text{g}}$				
Distância cadinho/roda	Sobrepessão de expulsão			
	70 mbar		120 mbar	
	Velocidade superficial da roda		Velocidade superficial da roda	
	15,1 m/s	22,6 m/s	15,1 m/s	22,6 m/s
3 mm	113,7 (6,4)	159,4 (4,6)	141,1 (3,5)	120,5 (2,7)
6 mm	97,8 (3,2)	156,6 (4,4)	153,4 (2,4)	164,5 (3,9)

6.2 Efeito do Teor de Alumínio das Ligas de Magnésio sobre as Fitas Produzidas por *Melt Spinning*

Foram produzidas fitas por *melt spinning* com ligas de magnésio de teores variados de alumínio. A espessura e a dureza das ligas produzidas nesses experimentos são mostradas na TABELA 41.

Foram feitas análises de raios X das fitas produzidas. Os difratogramas de raios X são mostrados, em conjunto, na FIGURA 46. Utilizando o método de Rietveld foi avaliado o efeito do teor de alumínio sobre as dimensões da célula unitária do magnésio. Os resultados são mostrados nas FIGURAS 47 e 48.

TABELA 41: Espessura e dureza de fitas produzidas por *melt spinning* com ligas de magnésio com teores variados de alumínio.

Material	Espessura (μm)	Dureza Vickers ($\text{HV}_{15\text{g}}$)
Mg	$65,40 \pm 5,18$	$60,48 \pm 4,86$
Mg-2,5 % em peso de Al	$53,60 \pm 2,80$	$68,20 \pm 6,16$
Mg-5 % em peso de Al	$45,11 \pm 7,15$	$108,40 \pm 26,60$
Mg-7,5 % em peso de Al	$56,00 \pm 1,70$	$112,15 \pm 12,16$
Mg-10 % em peso de Al	$72,30 \pm 8,33$	$105,19 \pm 27,24$
Mg-20 % em peso de Al	$40,20 \pm 7,33$	$183,40 \pm 27,85$
Mg-33 % em peso de Al	$57,80 \pm 3,68$	$337,40 \pm 50,10$

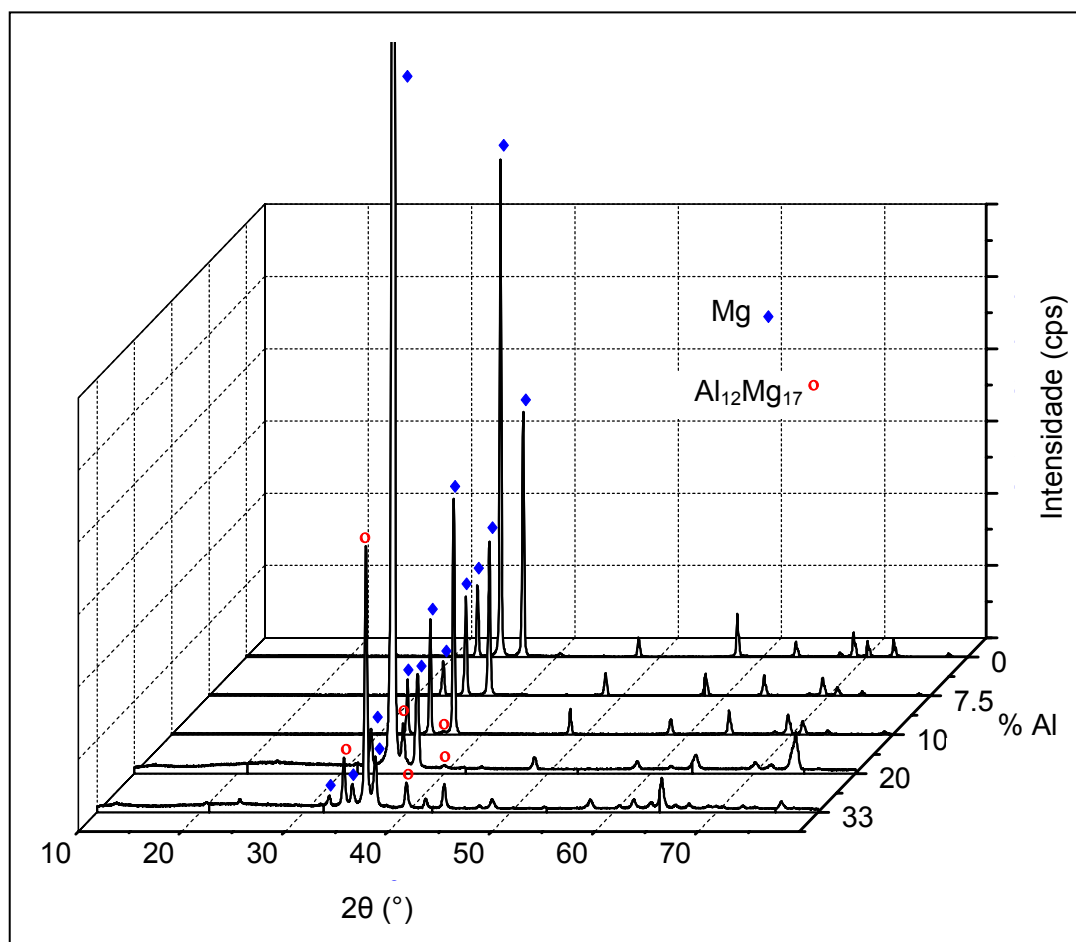


FIGURA 46: Difratogramas de raios X das fitas de ligas Mg-Al produzidas no *melt spinner*.

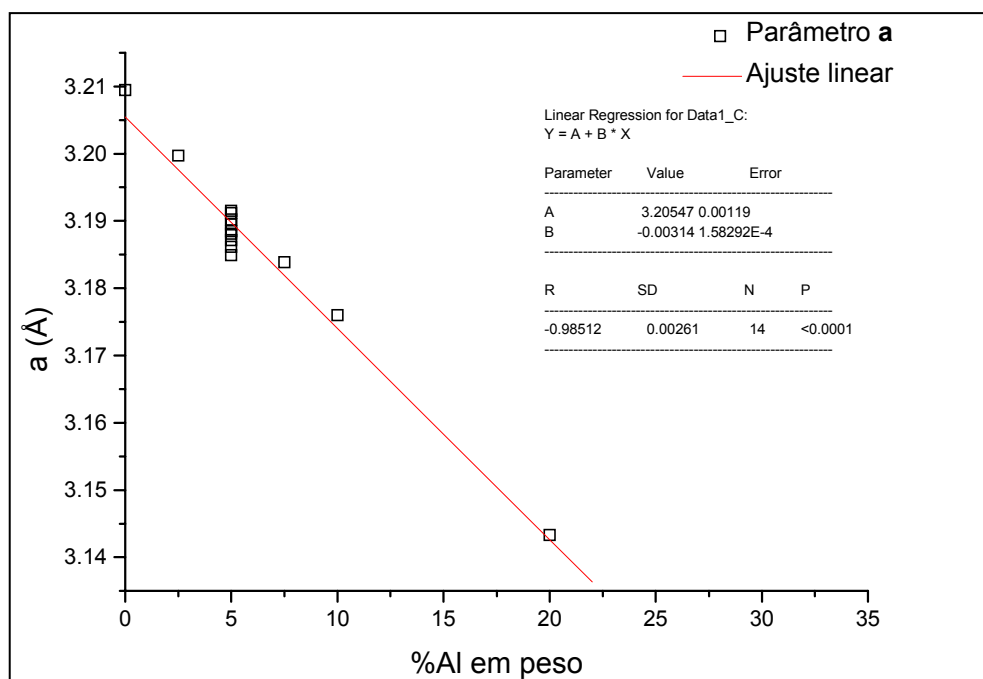


FIGURA 47: Efeito do teor de alumínio sobre o parâmetro *a* da célula unitária do magnésio.

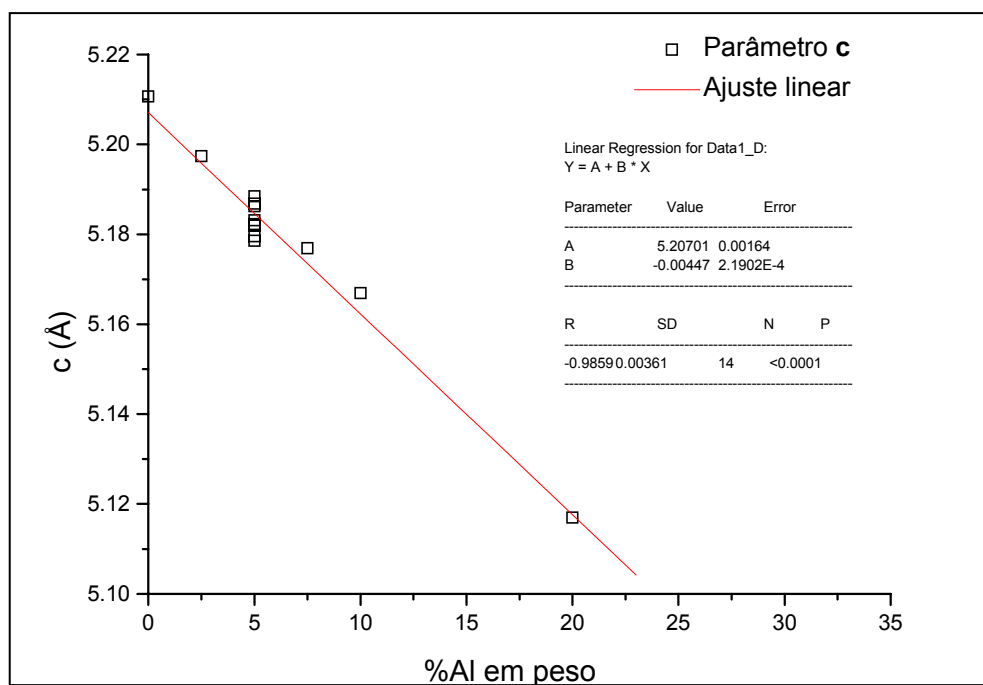


FIGURA 48: Efeito do teor de alumínio sobre o parâmetro *c* da célula unitária do magnésio.

6.3 Niquelação Química das Fitas de Mg-Al Produzidas por *Melt Spinning*

Para realizar os primeiros experimentos de niquelação, foi selecionada uma liga Mg -10Al. Foram testados cinco tempos diferentes de banho na solução niqueladora: 6, 10, 20, 30 e 60 minutos. Os difratogramas de raios X das fitas são mostrados na FIGURA 49.

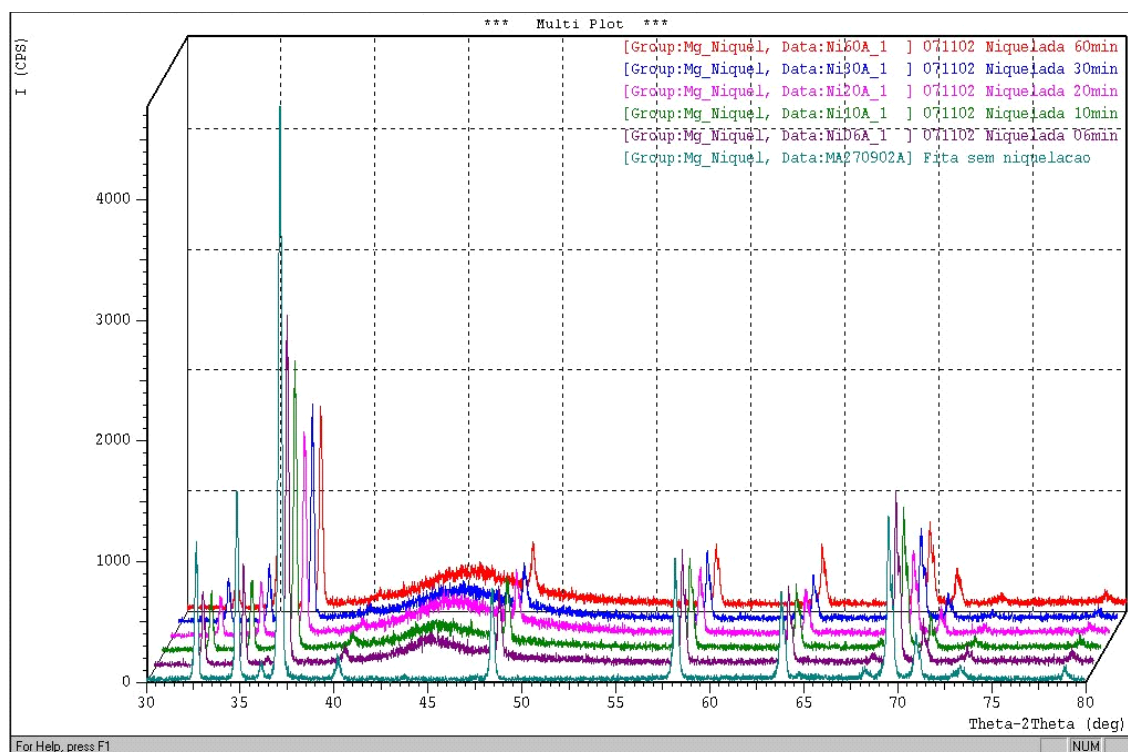


FIGURA 49: Difratogramas de raios X de fitas da liga Mg-10Al niqueladas com tempos diversos de banho. Legenda: verde acinzentado: sem niquelação; violeta: 6 minutos; verde escuro: 10 minutos; magenta: 20 minutos; azul: 30 minutos; vermelho: 60 minutos.

Duas morfologias de revestimento foram formadas, uma mais lisa e outra mais áspera, mostradas na FIGURA 50.

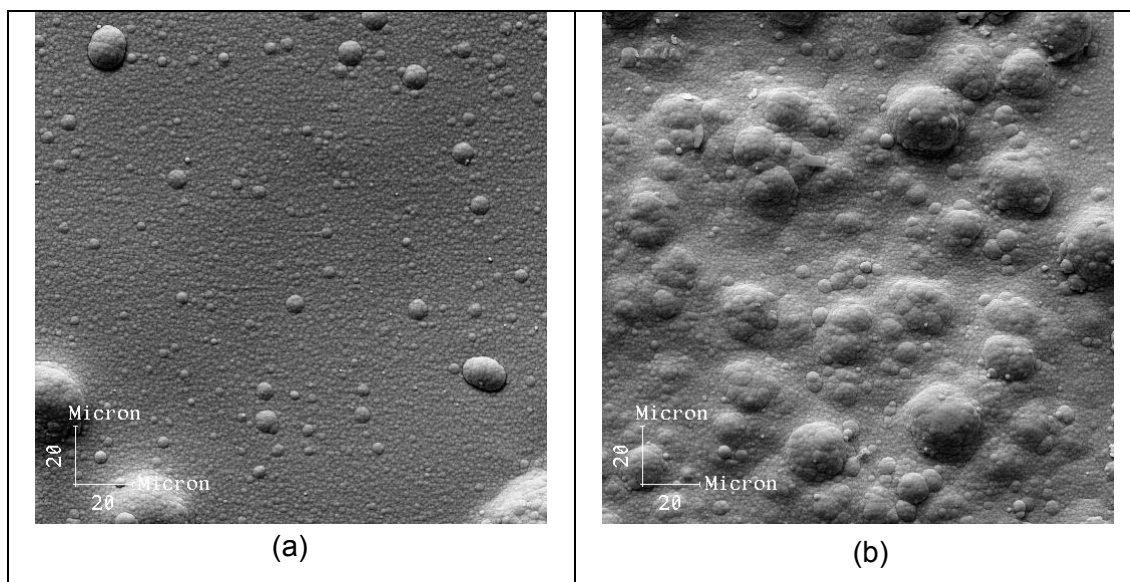


FIGURA 50: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície das amostras revestidas com Ni-P onde se mostram as duas morfologias encontradas: (a) lisa; (b) áspera.

Cinco fitas foram revestidas com níquel em banho com a duração de 30 minutos. Elas foram pesadas antes e depois da niquelação. Com base no aumento de peso, foi estimada a espessura do revestimento. Os resultados são mostrados na TABELA 42. Posteriormente, com utilização de microscópio ótico, foram feitas medidas da espessura do revestimento de níquel. Os resultados encontrados foram semelhantes aos apresentados na TABELA 42. Na FIGURA 51 é apresentada uma micrografia eletrônica de varredura, em corte transversal, do revestimento de Ni-P.

TABELA 42: Estimativa da espessura do revestimento de Ni-P

Fita	Peso antes da niquelação (g)	Peso após a niquelação (g)	Variação de peso (%)	Peso específico do revestimento de Ni-P (g/m^2)	Espessura do revestimento Ni-P (μm)
1	0,0218	0,0403	85	48,9	6,0
2	0,0252	0,0471	87	46,8	5,7
3	0,0326	0,0572	75	44,8	5,5
4	0,0455	0,0826	82	49,7	6,1
5	0,0478	0,0889	86	47,5	5,8

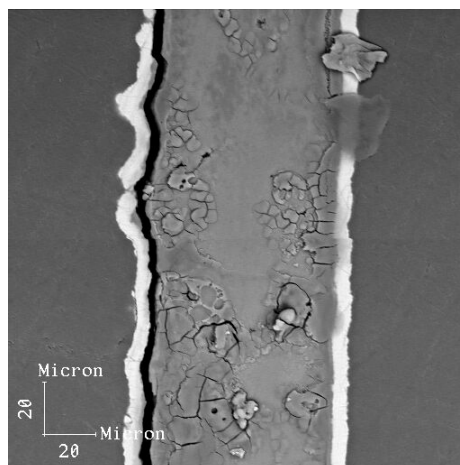


FIGURA 51: Micrografia obtida com MEV mostrando a camada de revestimento de Ni-P (faixa clara) depositada sobre a fita da liga Mg-10Al.

6.4 Nitretação por plasma pulsado das ligas Mg-Al

Amostras circulares obtidas a partir do corte transversal de pré-cargas de ligas Mg-Al foram submetidas ao tratamento de nitretação por plasma pulsado. Na FIGURA 52 é apresentado um difratograma de raios X realizado numa amostra de Mg-10Al após a

nitretação; é possível verificar a existência dos picos de Mg_3N_2 . Entretanto, devido a pequena espessura da camada nitretada, esses picos são de baixa intensidade.

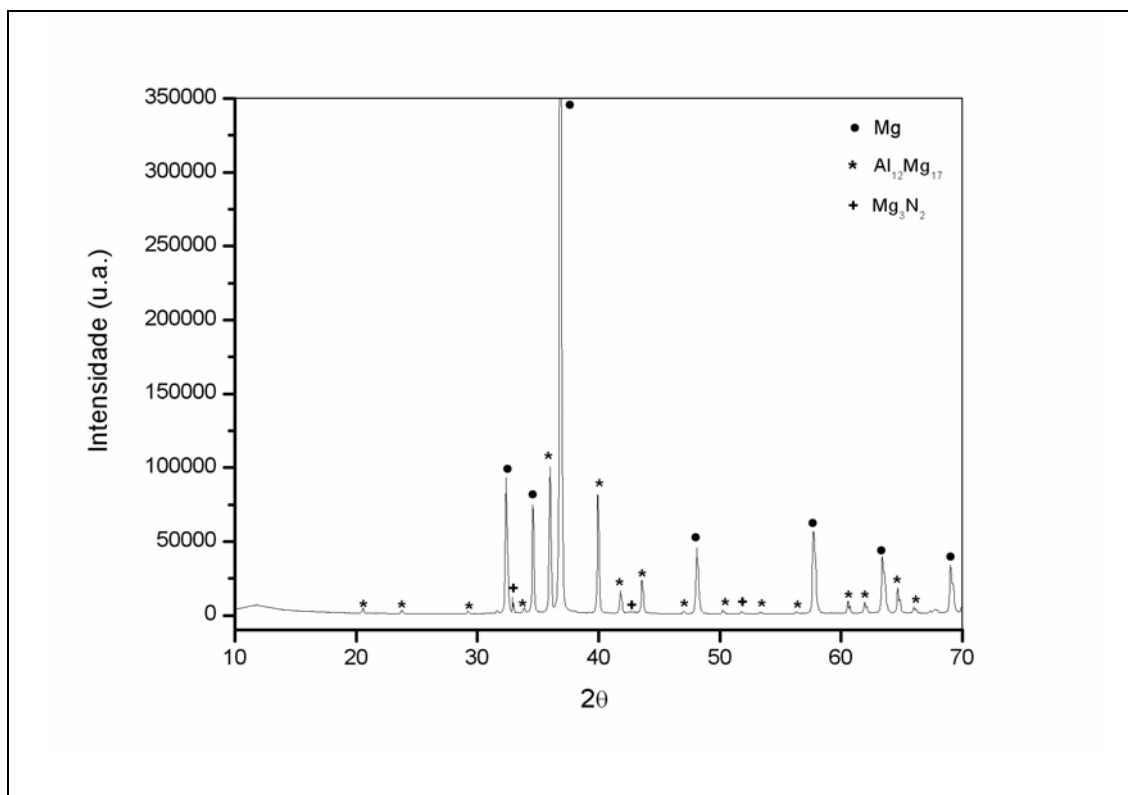


FIGURA 52: Difratoograma de raios X de uma amostra da liga Mg-10Al nitretada por plasma pulsado.

Amostras nitretadas da liga Mg-5Al foram analisadas por MEV-EDS. Comprovou-se, mais uma vez, a existência da camada nitretada. Porém, esta apresenta grande contaminação e desprende-se com facilidade da superfície do metal. Na FIGURA 53 é mostrada a camada nitretada gerada sobre a superfície de uma amostra de Mg-5Al e a análise dos elementos presentes.

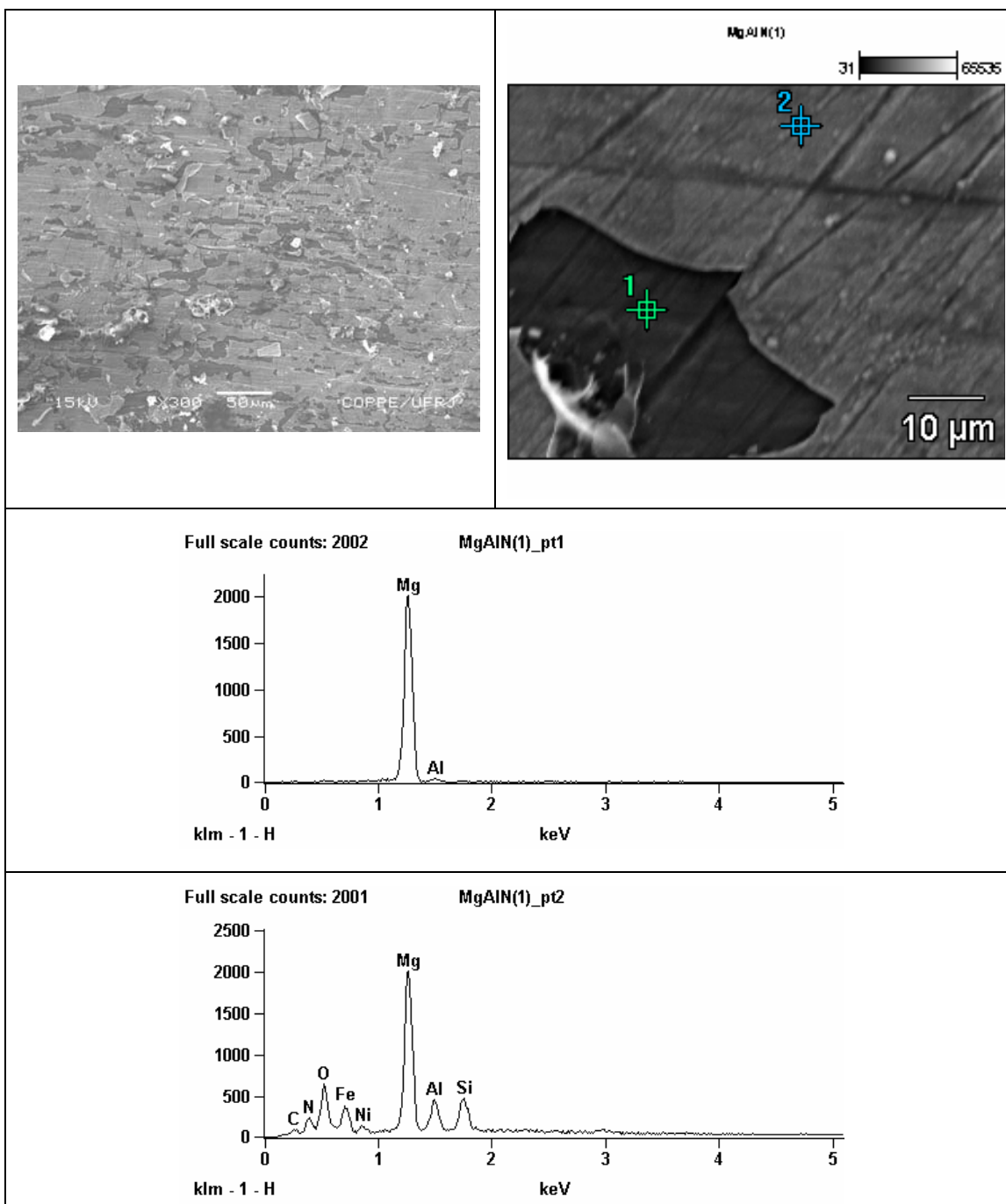


FIGURA 53: MEV-EDS da camada nitretada de uma amostra da liga Mg-5Al.

6.5 Ligas Produzidas para Ensaios no Equipamento de Sievert

As seguintes ligas foram produzidas para a realização de ensaios de hidrogenação no equipamento de Sievert: Mg-5Al, Mg-10Al, Mg-5Al-5Nd e Mg-7Al-21Nd-9Ni, sendo todos os teores em porcentagem em peso. As ligas foram ensaiadas na forma de discos ou de fitas. Também foram realizados ensaios de hidrogenação em amostras com revestimento químico de níquel. Nas FIGURAS 54 a 58 são apresentados os difratogramas de raios X das ligas produzidas, antes e depois do processo de hidrogenação. Na TABELA 43 são apresentadas as fases identificadas nos difratogramas apresentados nas FIGURAS de 54 a 58.

TABELA 43: Fases identificadas nos difratogramas de raios X das ligas produzidas, antes e depois do processo de hidrogenação.

Material	Fases antes da hidrogenação	Fases depois da hidrogenação
Mg-5Al, disco	Mg, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$	MgH_2 , Mg, MgO
Mg-5Al, fita	Mg, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$	MgH_2 , Mg, MgO
Mg-5Al, fita revestida com níquel	Mg, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, Ni_3P	MgH_2 , Mg_2NiH , Mg_2NiH_4 , Al_3Ni_2 , Mg, MgO
Mg-5Al-5Nd, disco	Mg, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, AlNd_3	MgH_2 , Nd_2H_5 , Al_3Nd , Mg, MgO
Mg-7Al-21Nd-9Ni, disco	Mg, Mg_{12}Nd , AlNiNd , AlNi_3 , Nd	Nd_2H_5 , Al_3Ni_2 , MgH_2 , Mg_2NiH_4 , Mg, MgO

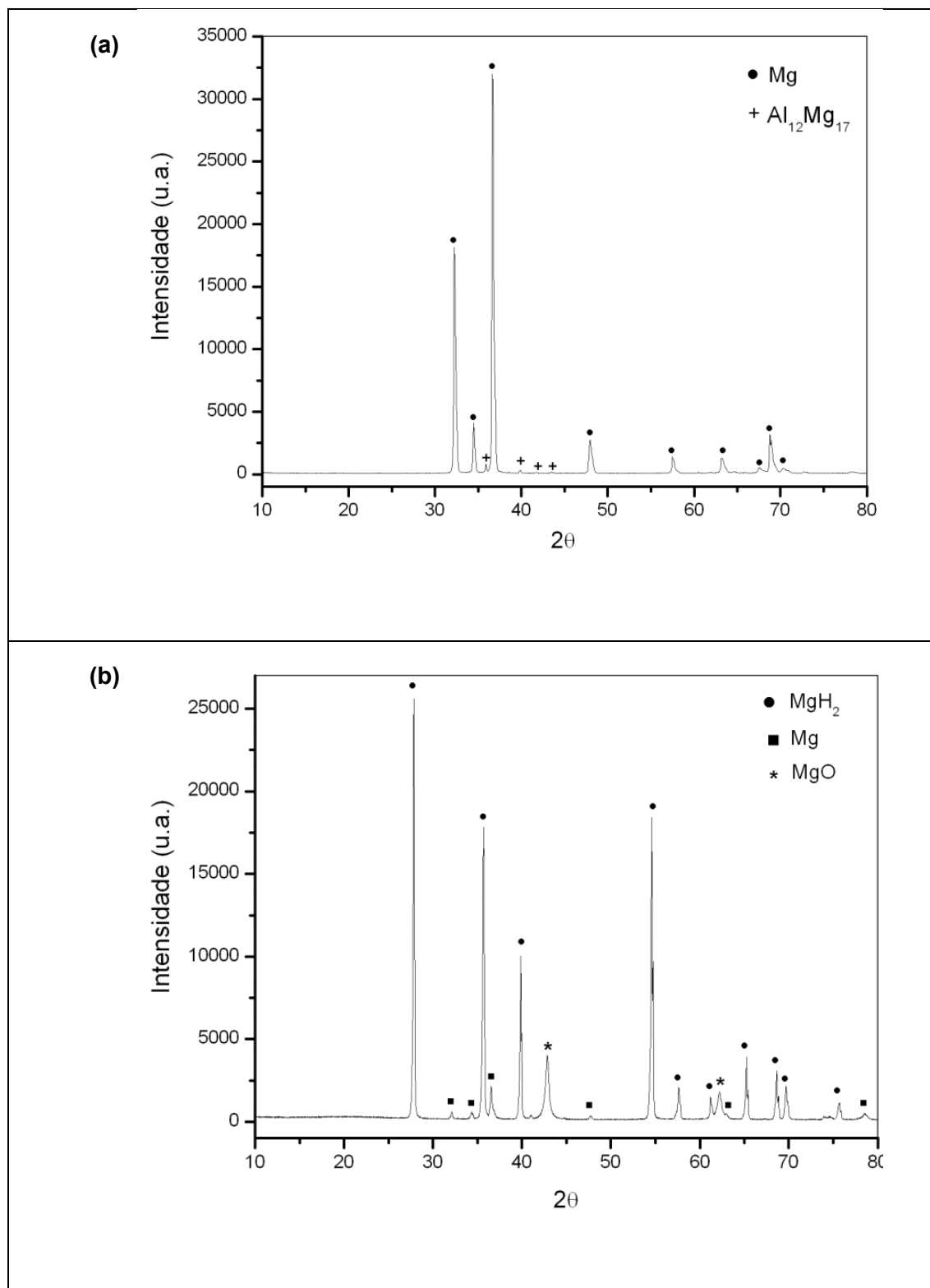


FIGURA 54: Difratoigramas de raios X da liga Mg-5Al na forma de disco (a) como fundida; (b) depois do processo de hidrogenação.

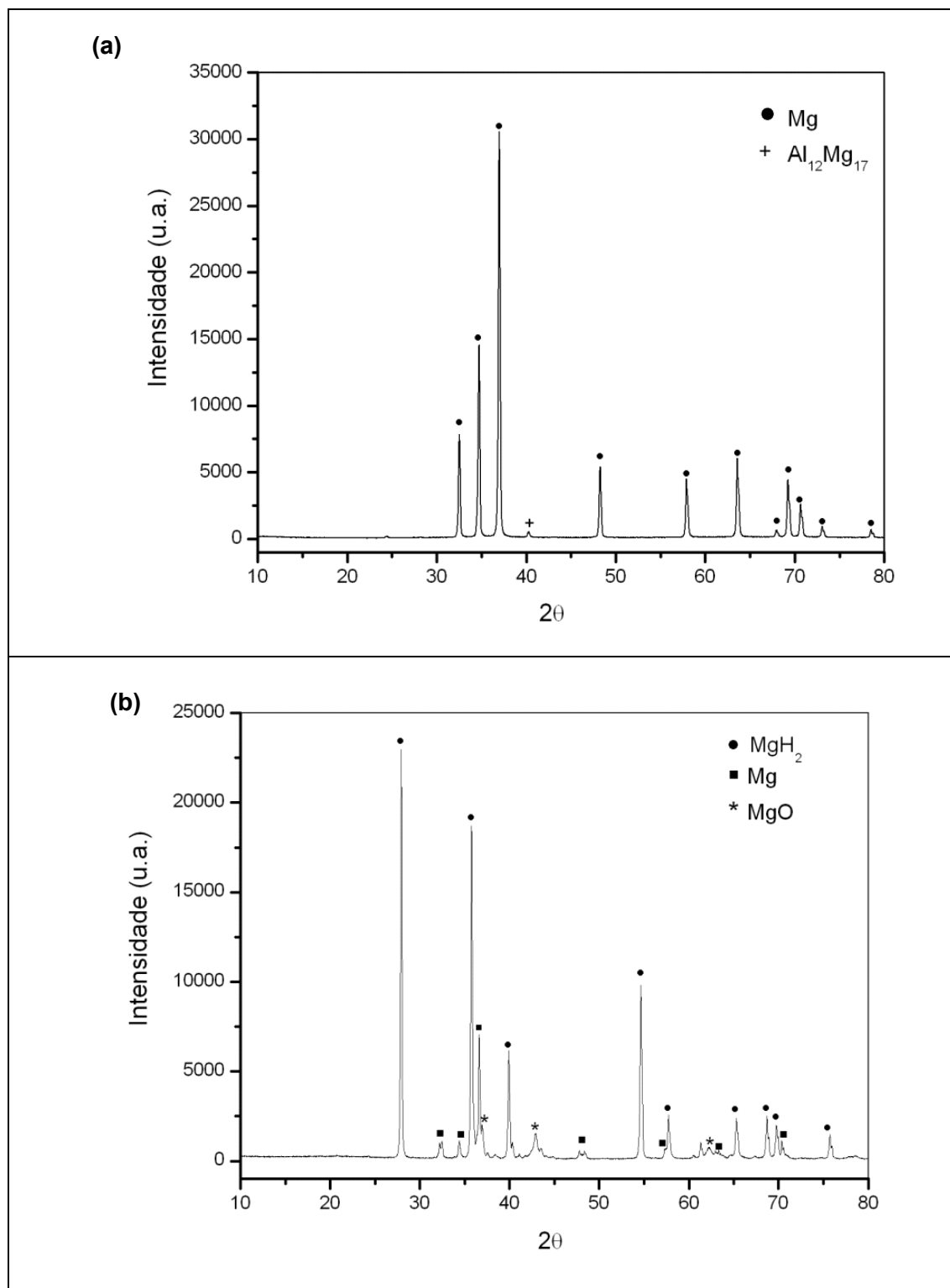


FIGURA 55: Difratogramas de raios X da liga Mg-5Al na forma de fita (a); como fundida (b) depois do processo de hidrogenação.

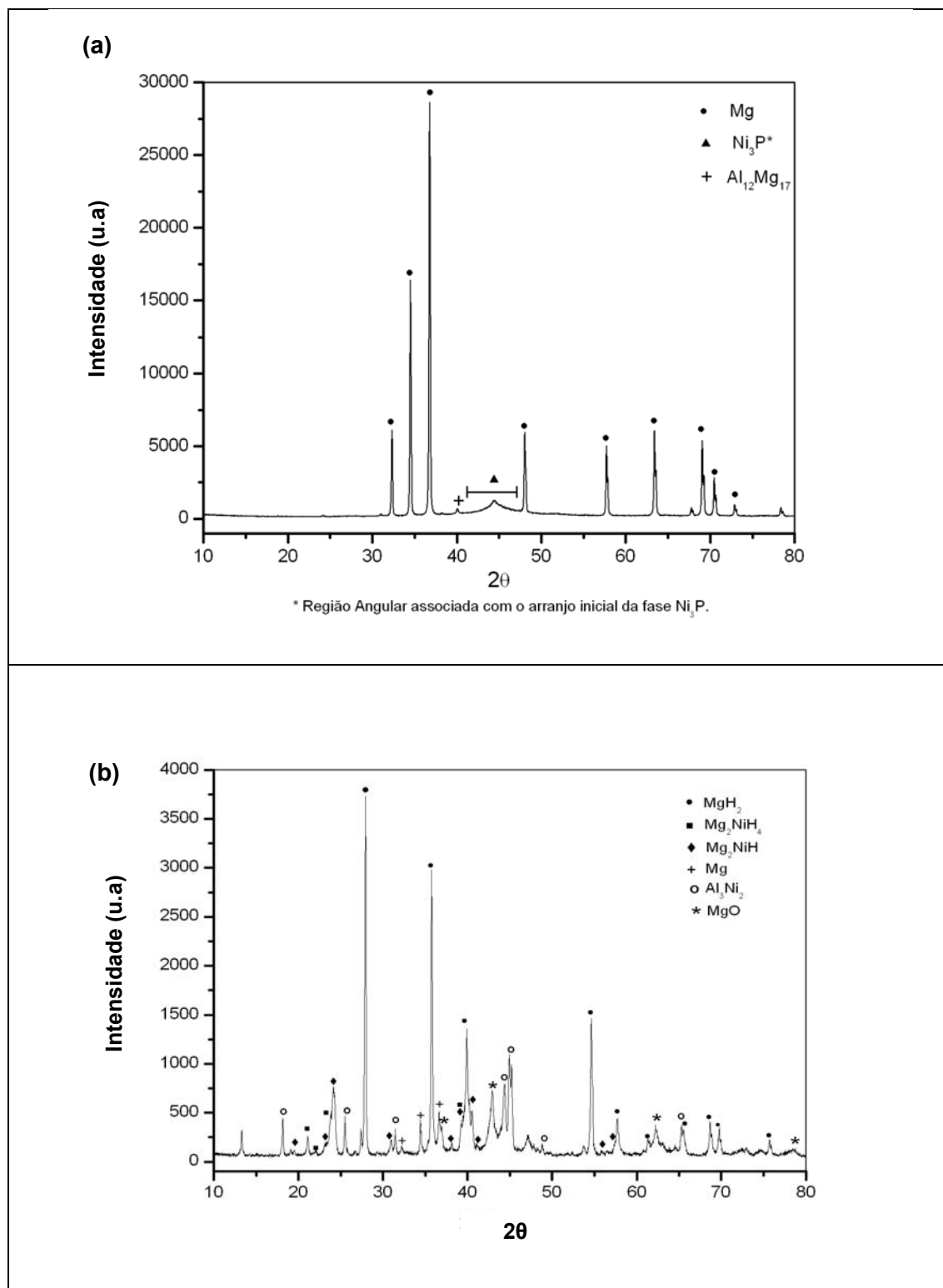


FIGURA 56: Difratogramas de raios X da liga Mg-5Al na forma de fita revestida com níquel (a) como fundida; (b) depois do processo de hidrogenação.

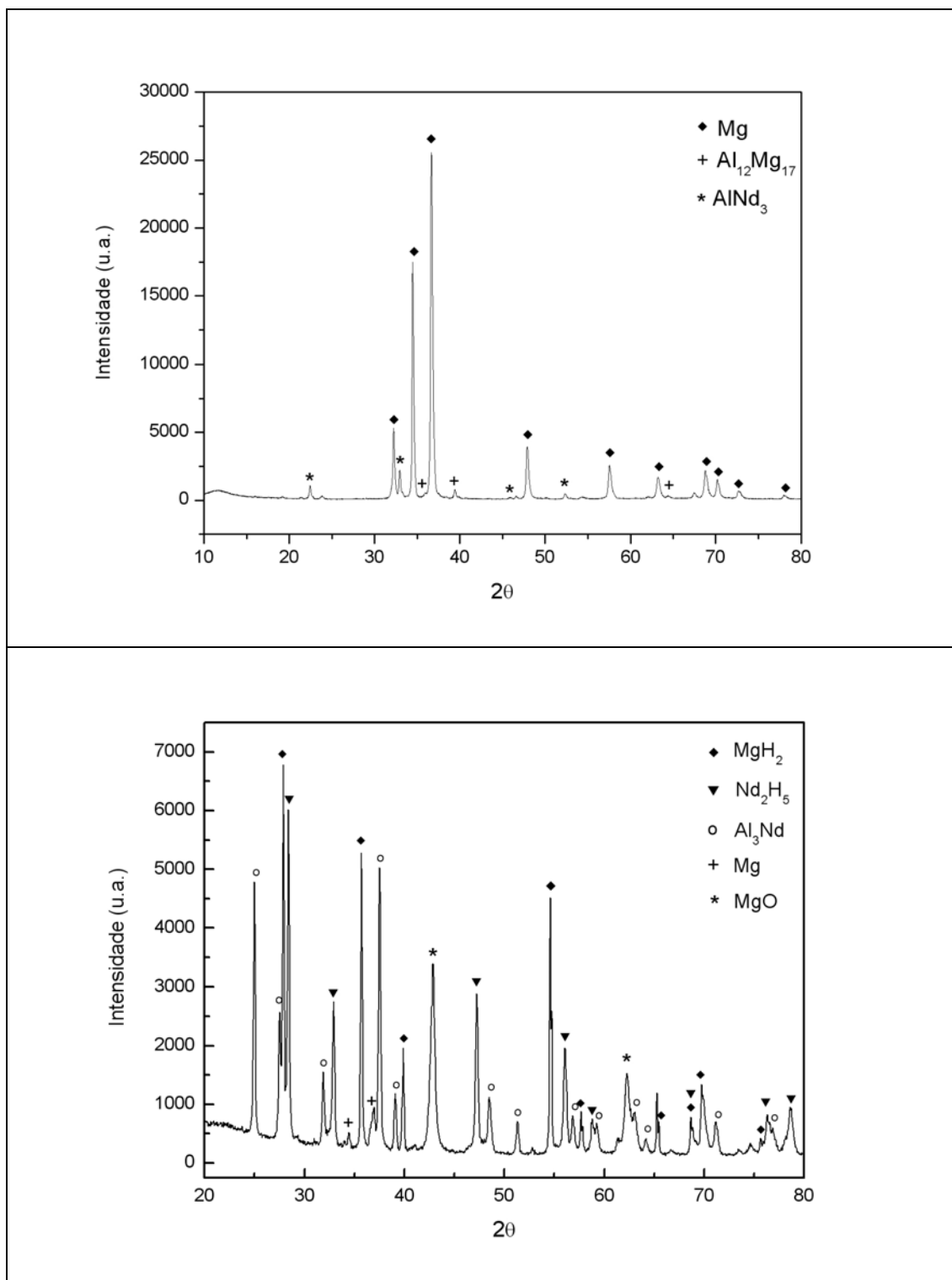


FIGURA 57: Difratoigramas de raios X da liga Mg-5Al-5Nd na forma de disco (a) como fundida (b); depois do processo de hidrogenação.

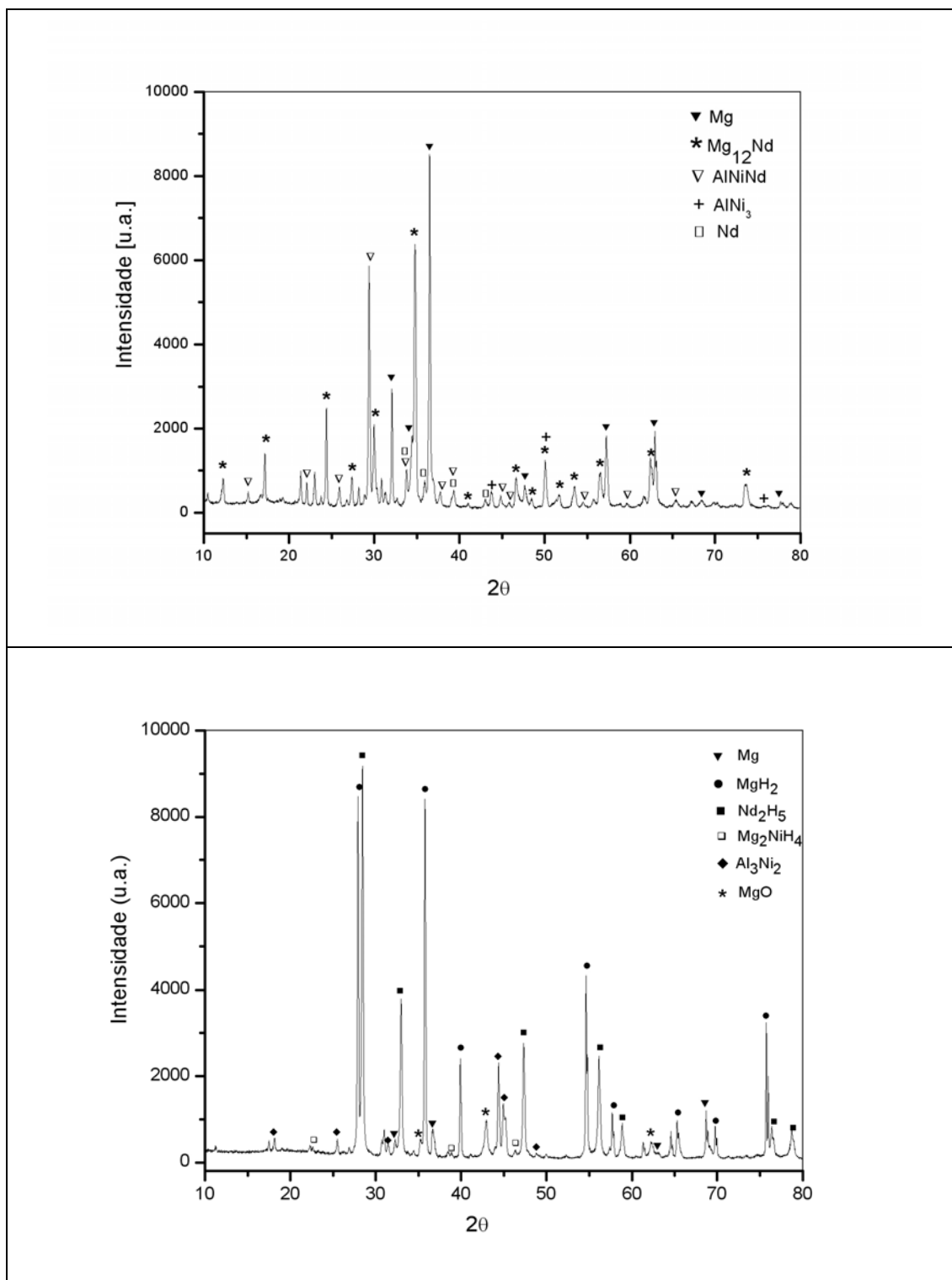


FIGURA 58: Difrátogramas de raios X da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni na forma de disco (a) como fundida (b); depois do processo de hidrogenação.

Nas FIGURAS de 59 a 63 são mostradas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras das ligas produzidas.

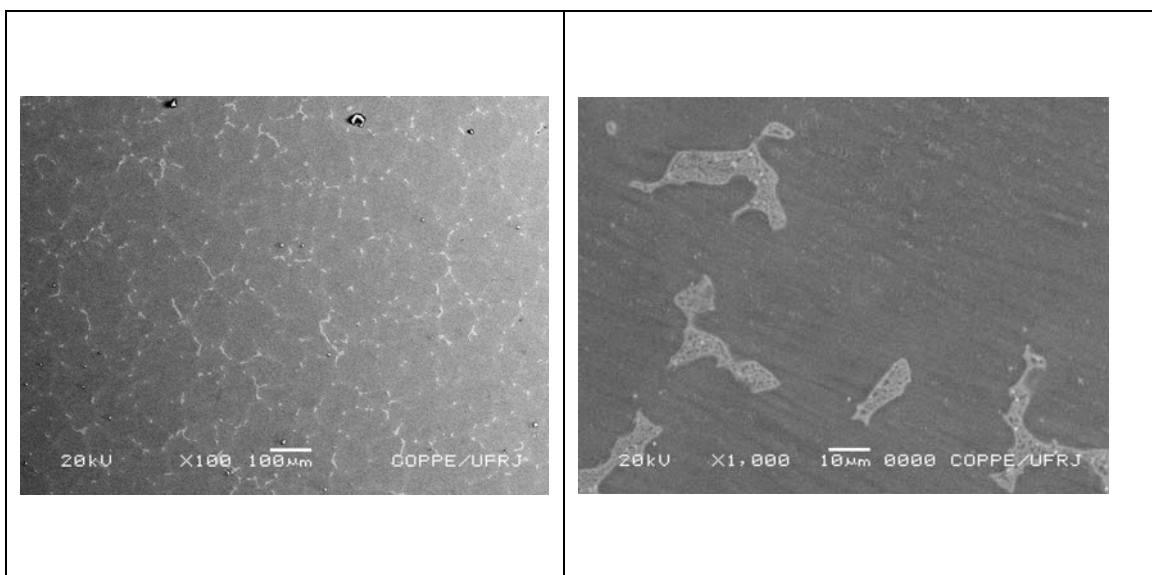


FIGURA 59: Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al na forma de disco.

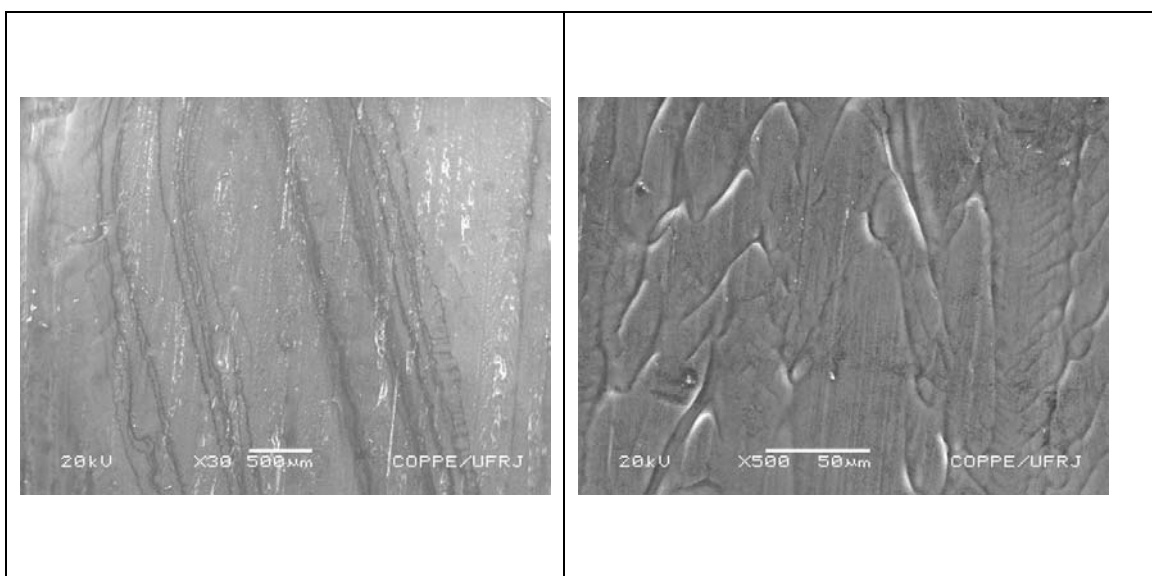


FIGURA 60: Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al na forma de fita.

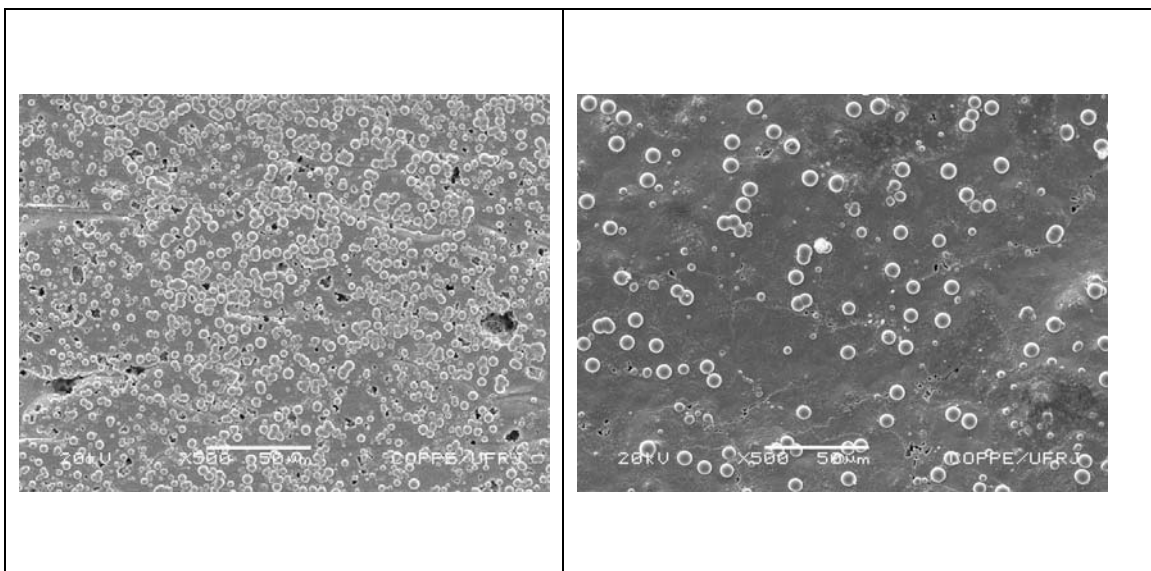


FIGURA 61: Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al na forma de fita com revestimento de níquel.

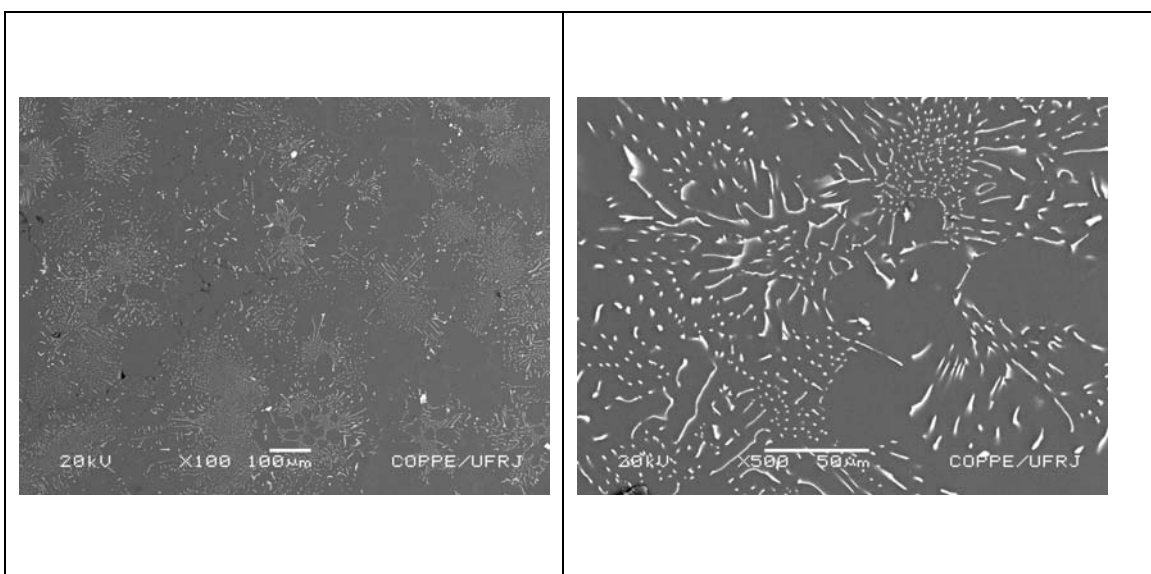


FIGURA 62: Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al-5Nd na forma de disco.

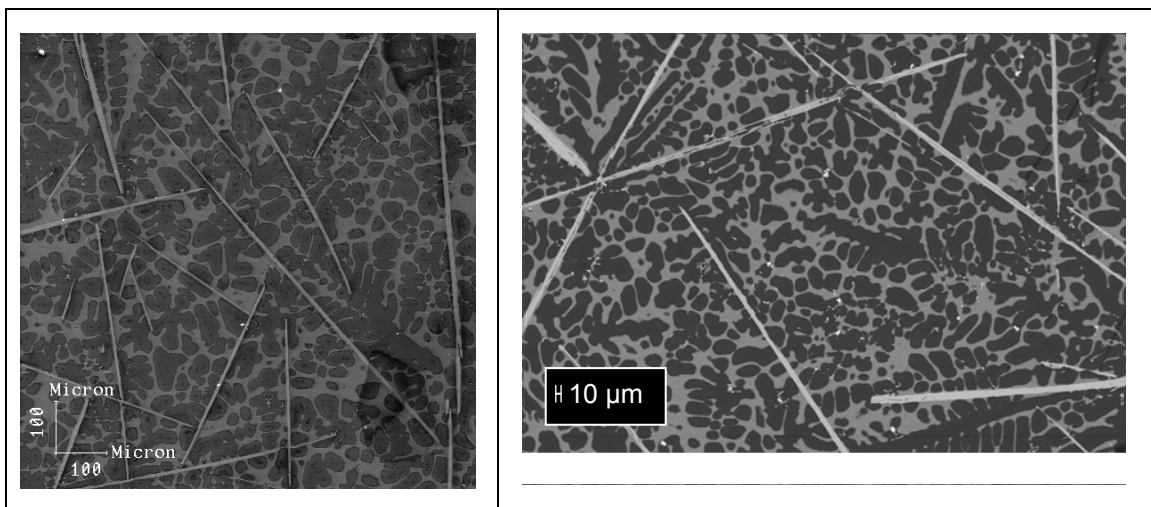


FIGURA 63: Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni na forma de disco.

Apenas nas amostras da liga Mg-5Al na forma de disco, FIGURA 59, foi possível visualizar a fase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, identificada nos difratogramas de raios X, precipitada nos contornos de grão. Nas fitas de Mg-5Al, FIGURA 60, esta fase não foi resolvível com o aumento utilizado. Nas amostras niqueladas, FIGURA 61, o aspecto superficial está de acordo com o esperado para este tipo de tratamento, já mostrado na FIGURA 50. Na amostra Mg-5Al-5Nd na forma de disco, FIGURA 62, há extensiva formação de precipitados lamelares. Na amostra da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni na forma de disco, FIGURA 63, verifica-se a presença de células eutéticas e lamelas pré-eutéticas. As microestruturas das ligas serão analisadas com mais profundidade na discussão dos resultados.

6.6 Curvas P-C-T das ligas Mg-Al, Mg-Al-Nd e Mg-Al-Nd-Ni

As curvas P-C-T realizadas estão descritas na TABELA 44.

TABELA 44: Curvas P-C-T realizadas.

Liga	Forma	Revestimento	Hidrogênio	Temperatura
Mg-5Al	Disco	Não	Dessorção	400
Mg-5Al	Disco	Não	Dessorção	350
Mg-5Al	Disco	Não	Dessorção	300
Mg-5Al	Fita	Não	Absorção	400
Mg-5Al	Fita	Não	Dessorção	400
Mg-5Al	Fita	Não	Dessorção	350
Mg-5Al	Fita	Não	Dessorção	300
Mg-5Al	Fita	Niquelada	Dessorção	400
Mg-5Al	Fita	Niquelada	Dessorção	350
Mg-5Al	Fita	Niquelada	Dessorção	300
Mg-5Al-5Nd	Disco	Não	Dessorção	400
Mg-5Al-5Nd	Disco	Não	Dessorção	400
Mg-7Al-21Nd-9Ni	Disco	Não	Absorção	400
Mg-7Al-21Nd-9Ni	Disco	Não	Absorção	350
Mg-7Al-21Nd-9Ni	Disco	Não	Dessorção	400
Mg-7Al-21Nd-9Ni	Disco	Não	Dessorção	350
Mg-7Al-21Nd-9Ni	Disco	Não	Dessorção	300

Nas FIGURAS de 64 a 71 são mostradas as curvas P-C-T obtidas nos ensaios.

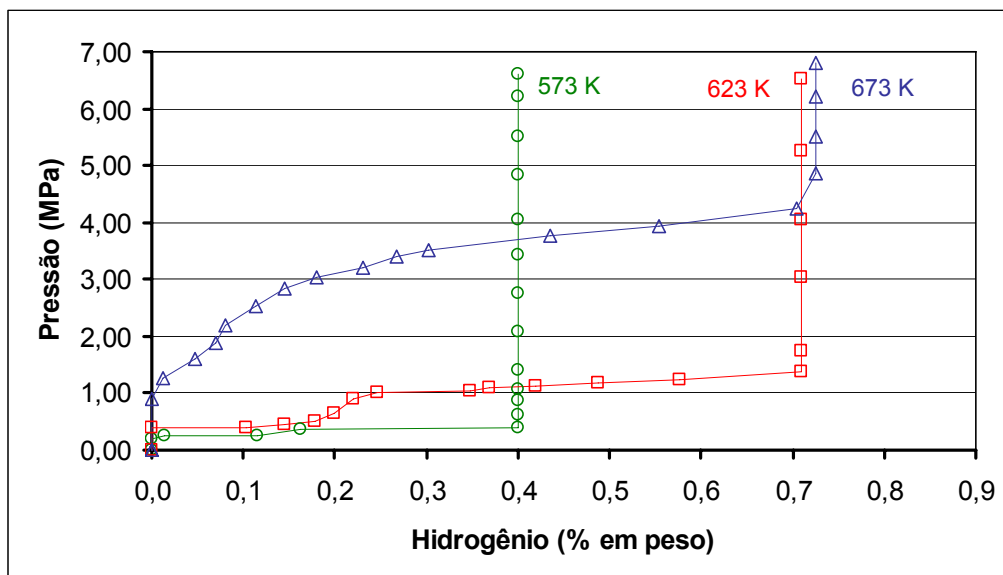


FIGURA 64: Curvas P-C-T de dessorção da liga Mg-5Al, na forma de discos, sem revestimento.

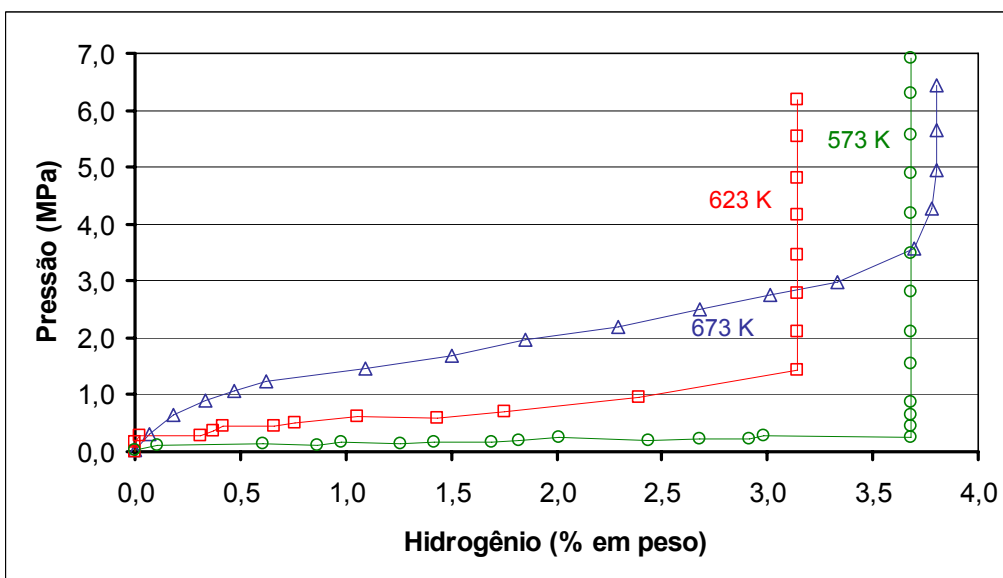


FIGURA 65: Curvas P-C-T de dessorção da liga Mg-5Al, na forma de fitas, sem revestimento.

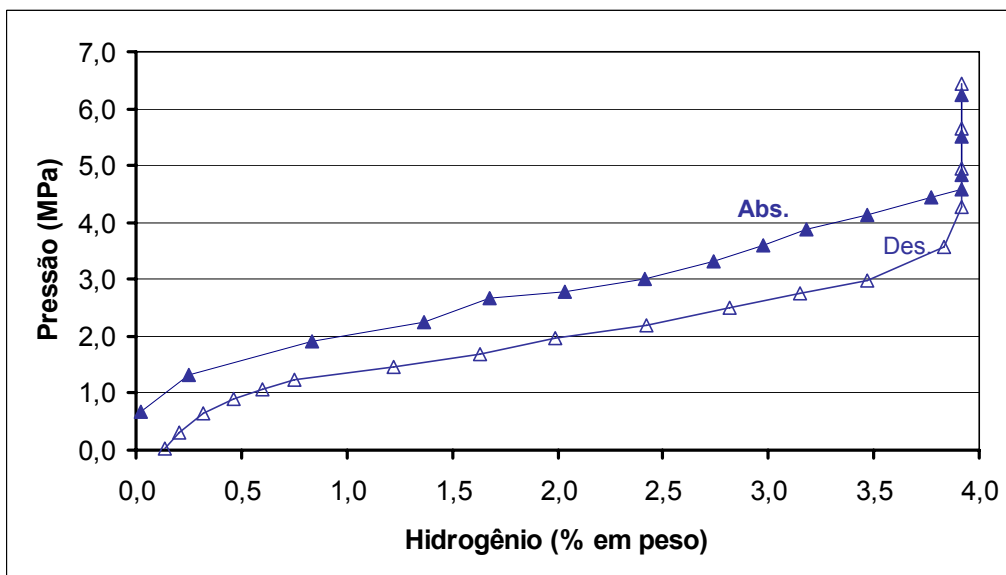


FIGURA 66: Curvas P-C-T de absorção e de dessorção na temperatura de 673 K da liga Mg-5Al, na forma de fitas, sem revestimento.

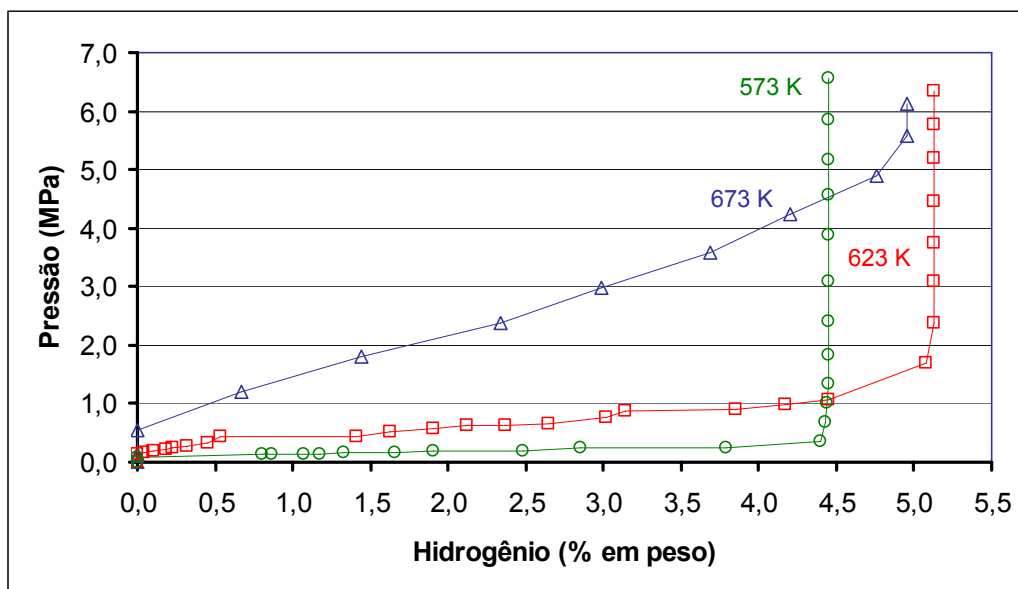


FIGURA 67: Curvas P-C-T de dessorção da liga Mg-5Al, na forma de fitas, com revestimento de níquel.

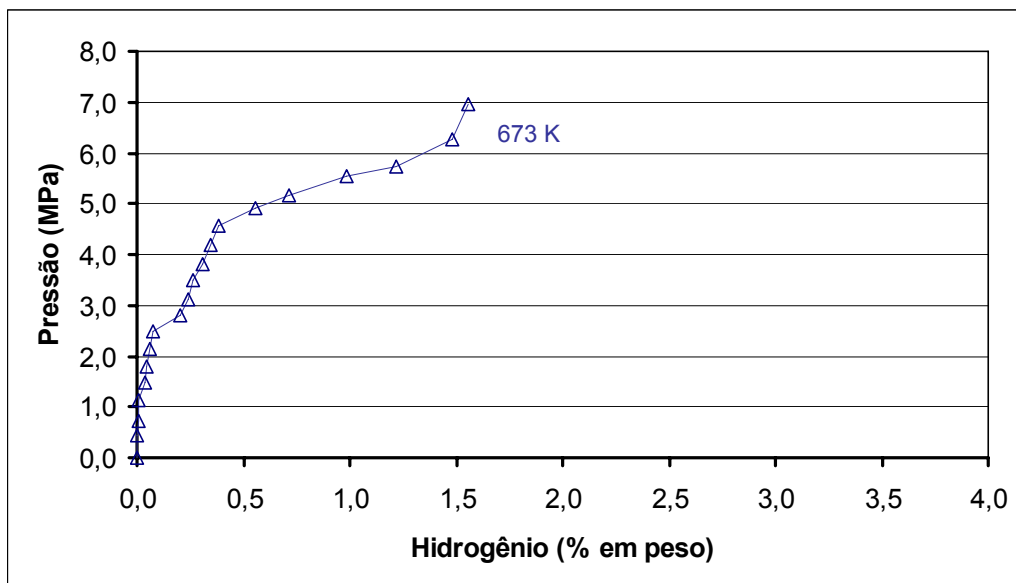


FIGURA 68: Curva P-C-T de dessorção da liga Mg-5Al-5Nd, na forma de disco, sem revestimento.

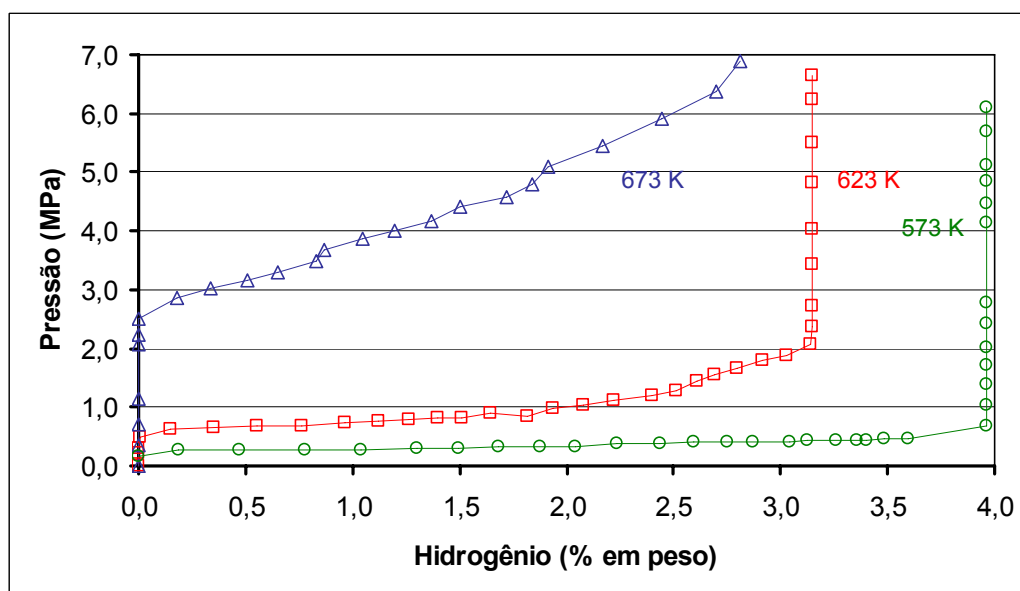


FIGURA 69: Curvas P-C-T de dessorção da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, na forma de discos, sem revestimento.

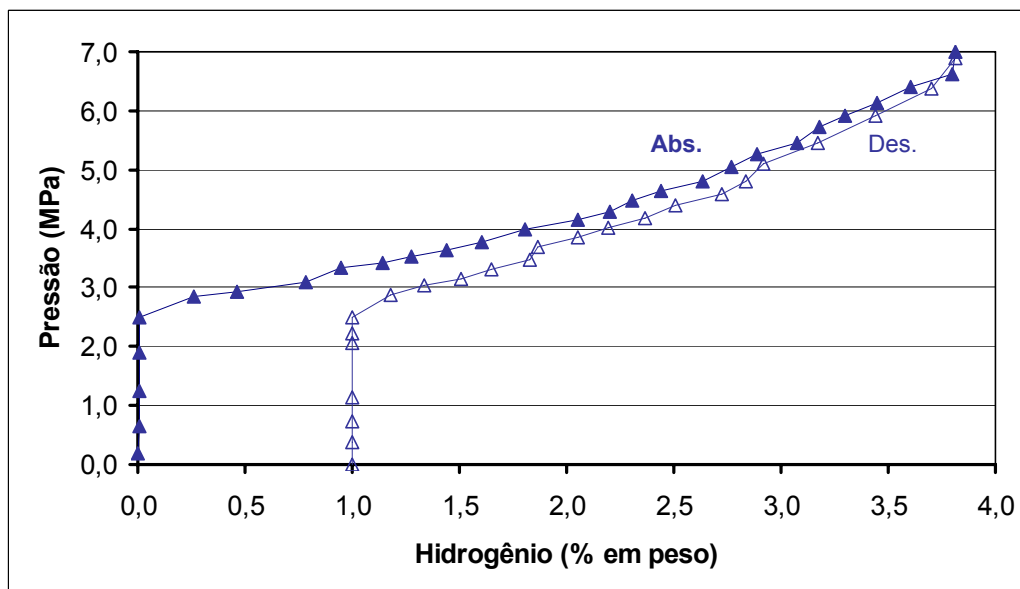


FIGURA 70: Curvas P-C-T de absorção e de dessorção na temperatura de 673 K da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, na forma de discos, sem revestimento.

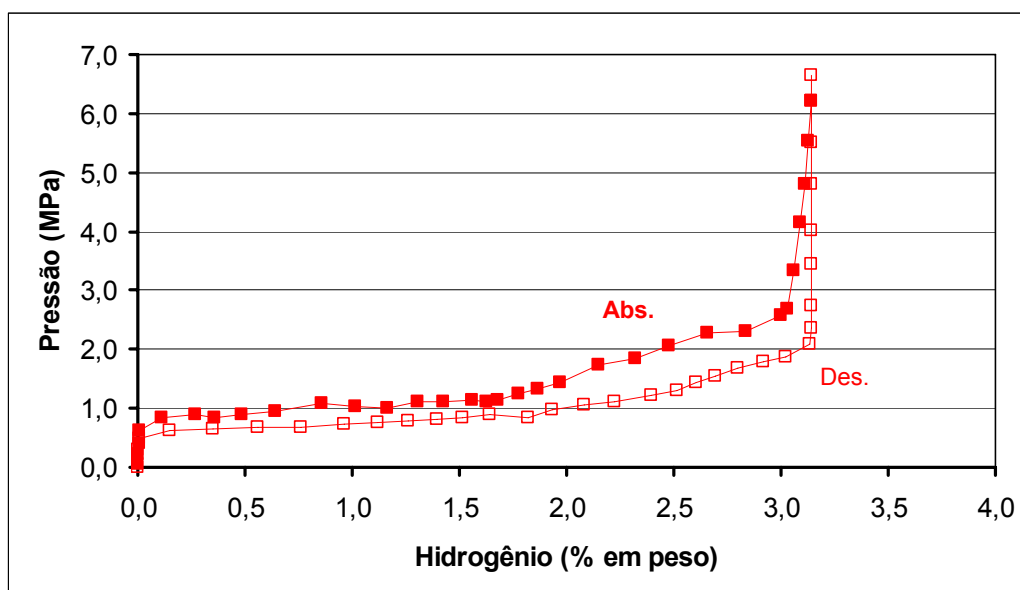


FIGURA 71: Curvas P-C-T de absorção e de dessorção na temperatura de 623 K da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, na forma de discos, sem revestimento.

6.7 Curvas de Cinética de absorção e dessorção das ligas Mg-Al, Mg-Al-Nd e Mg-Al-Nd-Ni

Nas FIGURAS de 72 a 79 são apresentadas as curvas de cinética de dessorção das ligas Mg-5Al, Mg-5Al-5Nd e Mg-7Al-21Nd-9Ni.

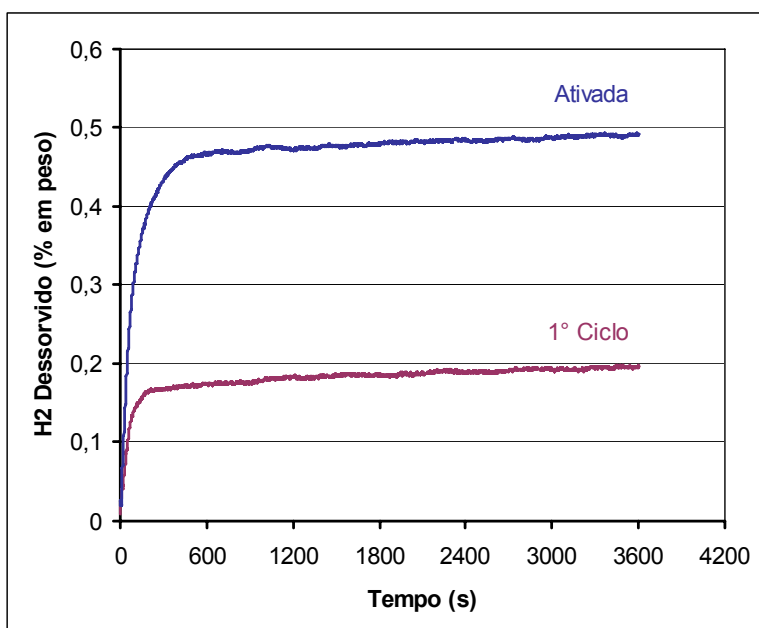


FIGURA 72: Curvas de cinética de dessorção a 673 K da liga Mg-5Al, na forma de disco, sem revestimento, no 1º ciclo e na ativação máxima conseguida.

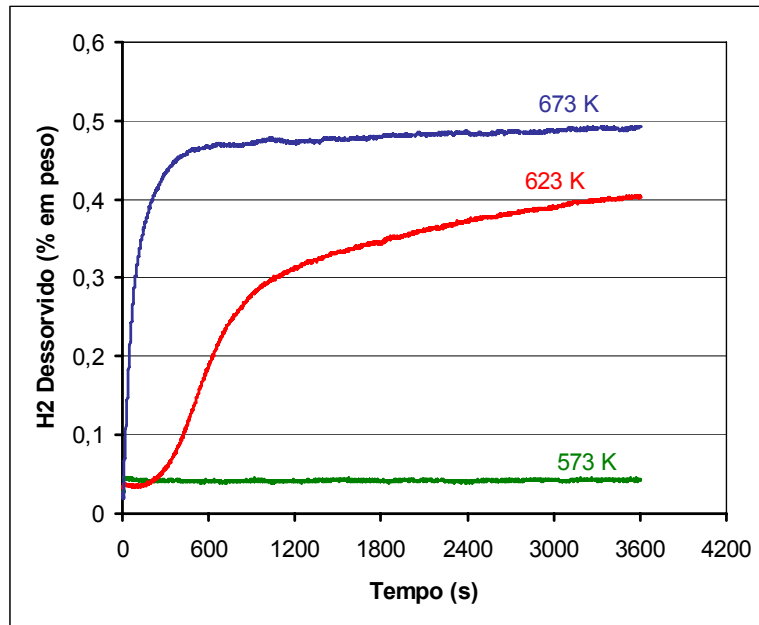


FIGURA 73: Curvas de cinética de dessorção a 573, 623 e 673 K da liga Mg-5Al, na forma de disco, sem revestimento.

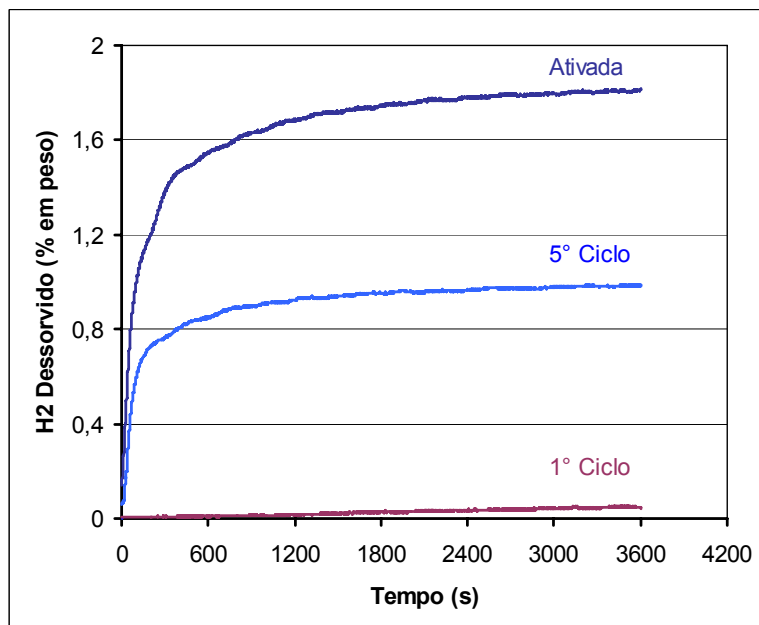


FIGURA 74: Curvas de cinética de dessorção a 673 K da liga Mg-5Al, na forma de fita, sem revestimento, no 1º ciclo, no 5º ciclo e na ativação máxima conseguida.

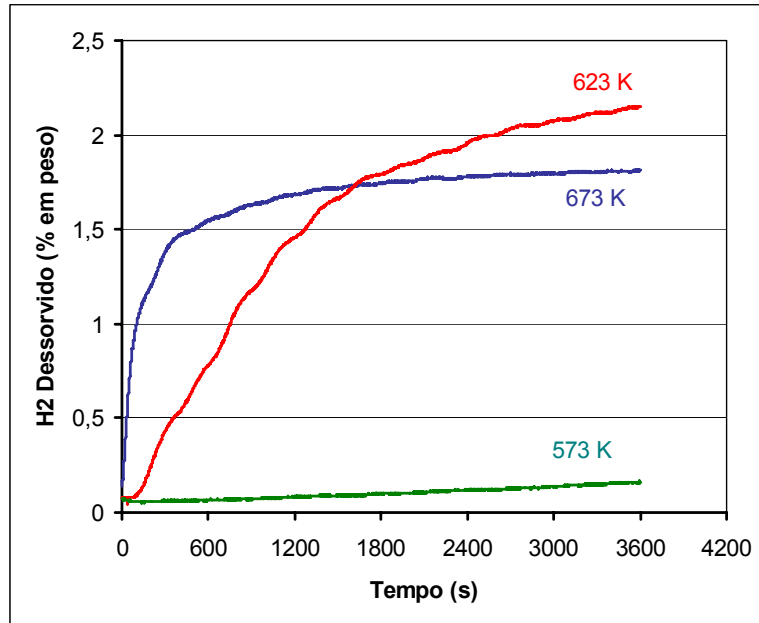


FIGURA 75: Curvas de cinética de dessorção a 573, 623 e 673 K da liga Mg-5Al, na forma de fita, sem revestimento.

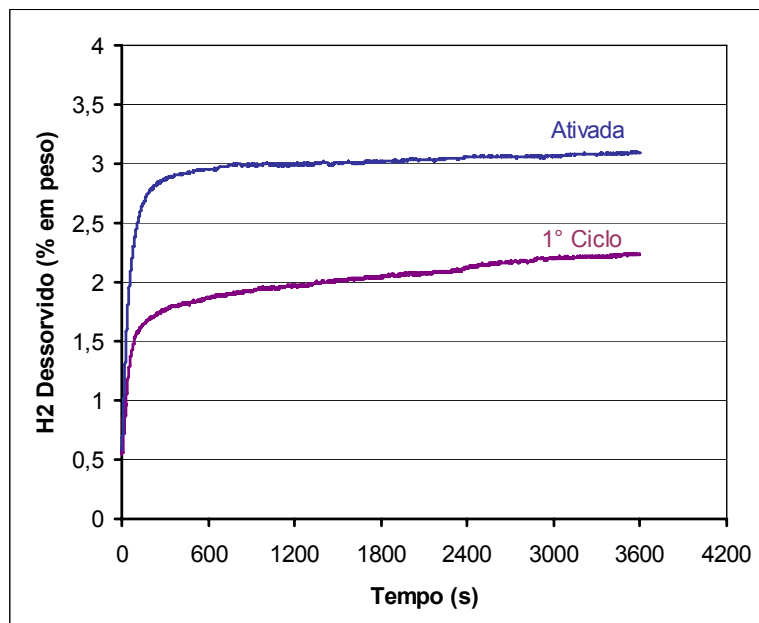


FIGURA 76: Curvas de cinética de dessorção a 673 K da liga Mg-5Al, na forma de fita, com revestimento de níquel, no 1º ciclo e na ativação máxima conseguida.

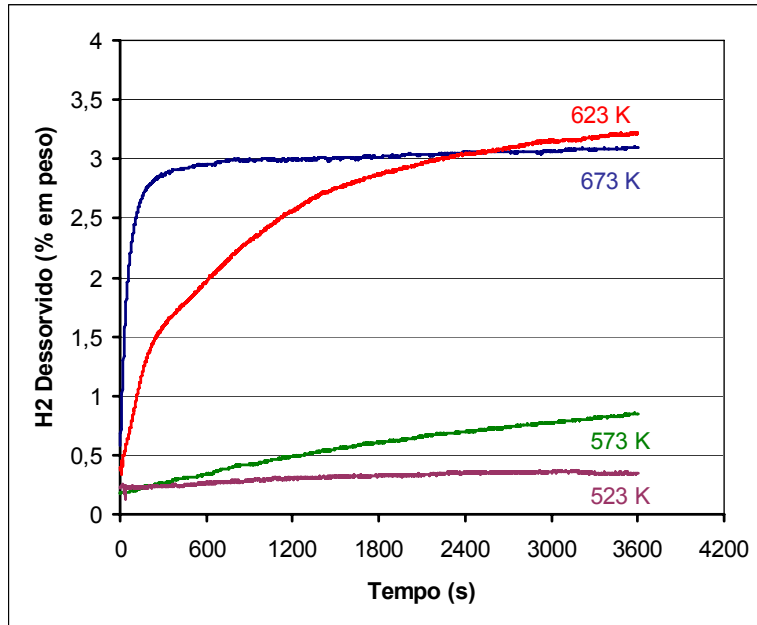


FIGURA 77: Curvas de cinética de dessorção a 523, 573, 623 e 673 K da liga Mg-5Al, na forma de fita, com revestimento de níquel.

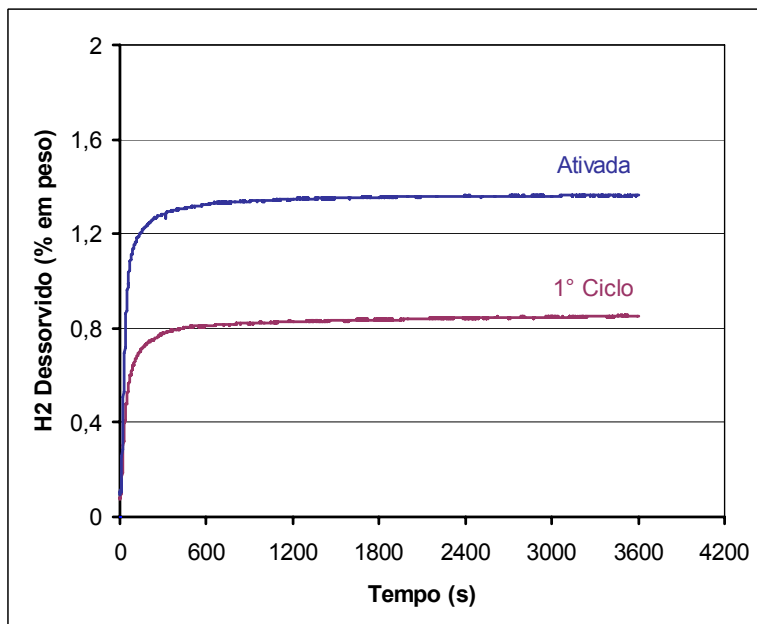


FIGURA 78: Curvas de cinética de dessorção a 673 K da liga Mg-5Al-5Nd, na forma de disco, sem revestimento, no 1º ciclo e na ativação máxima conseguida.

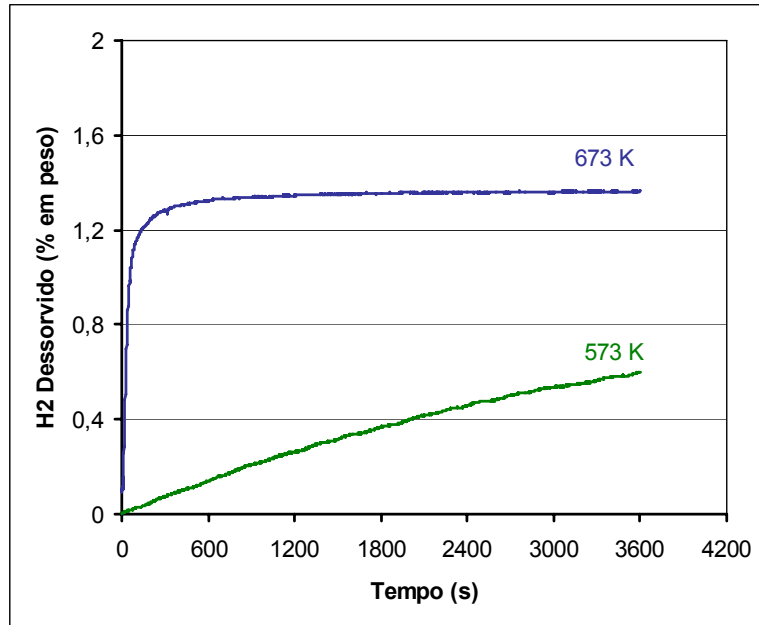


FIGURA 79: Curvas de cinética de dessorção a 573 e 673 K da liga Mg-5Al-5Nd, na forma de disco, sem revestimento.

7. Discussão dos Resultados

7.1 Efeito dos Parâmetros Operacionais do *Melt Spinner* sobre a Geometria das Fitas

A cristalinidade das fitas já era esperada tendo em vista que a liga Mg-10Al não apresenta características favoráveis à amorfização (PARK, KANG *et al.*, 2001) : sistemas com mais de três componentes, grande diferença de raio atômico entre os elementos constituintes e mistura com fase líquida até temperaturas baixas. Entretanto, não foram detectados picos de alumínio ou fases Mg-Al no difratograma de raios X, embora o limite de solubilidade do alumínio no magnésio em temperatura ambiente seja de apenas 1%. Isto se deve à alta taxa de resfriamento, característica do processo de *melt spinning*.

Na análise dos resultados a seguinte nomenclatura será utilizada:

P = sobrepressão de expulsão;

V = velocidade superficial da roda;

D = distância cadinho/roda;

Os efeitos dos parâmetros de processo estudados sobre a largura, a espessura e a microdureza das fitas produzidas por *melt spinning* e as interações entre eles foram estimados com uso da matriz de experimentos (MOEN, NOLAN *et al.*, 1991). Neste tipo de análise, a última linha representa o peso do fator ou interação, que é calculado pelo somatório das multiplicações do valor de resposta, o qual está colocado na última coluna, por (+1), quando o nível do fator é alto, ou (-1), quando o nível do fator é baixo. Este somatório é dividido por quatro porque, por ser um experimento fatorial do tipo 2^3 , existem quatro experimentos com nível alto e quatro experimentos com nível baixo. Quanto mais alto for o valor absoluto desse quociente, chamado de peso do fator, maior é a influência do fator sobre a propriedade medida. O sinal negativo do peso do fator significa que este e a resposta variam em sentidos opostos. Nas TABELAS de 45 a 47 são mostrados os resultados das matrizes de experimentos.

Os fatores mais importantes para a largura são a velocidade da roda e a sobrepressão de expulsão; os fatores mais importantes para a espessura são a

velocidade da roda e a distância cadinho/roda e os fatores mais importantes para a microdureza são a interação entre a velocidade da roda e a sobrepressão de expulsão e a velocidade da roda.

TABELA 45: Matriz do experimento fatorial 2^3 , resultados de largura.

<i>V</i>	<i>D</i>	<i>P</i>	<i>VD</i>	<i>VP</i>	<i>DP</i>	<i>VDP</i>	Largura (μm)
-1	-1	-1	1	1	1	-1	3.077
1	-1	-1	-1	-1	1	1	2.044
-1	1	-1	-1	1	-1	1	3.582
1	1	-1	1	-1	-1	-1	3.104
-1	-1	1	1	-1	-1	1	3.986
1	-1	1	-1	1	-1	-1	3.437
-1	1	1	-1	-1	1	-1	4.122
1	1	1	1	1	1	1	2.995
-796,75	314,75	683,25	-5,75	-41,25	-467,75	-283,25	

TABELA 46: Matriz do experimento fatorial 2^3 , resultados de espessura.

<i>V</i>	<i>D</i>	<i>P</i>	<i>VD</i>	<i>VP</i>	<i>DP</i>	<i>VDP</i>	Espessura (μm)
-1	-1	-1	1	1	1	-1	165
1	-1	-1	-1	-1	1	1	92
-1	1	-1	-1	1	-1	1	174
1	1	-1	1	-1	-1	-1	156
-1	-1	1	1	-1	-1	1	178
1	-1	1	-1	1	-1	-1	128
-1	1	1	-1	-1	1	-1	206
1	1	1	1	1	1	1	160
-46,75	33,25	21,25	14,75	-1,25	-3,25	-12,75	

TABELA 47: Matriz do experimento fatorial 2^3 , resultados de microdureza.

<i>V</i>	<i>D</i>	<i>P</i>	<i>VD</i>	<i>VP</i>	<i>DP</i>	<i>VDP</i>	Microdureza (HV _{15g})
-1	-1	-1	1	1	1	-1	113,7
1	-1	-1	-1	-1	1	1	159,4
-1	1	-1	-1	1	-1	1	97,8
1	1	-1	1	-1	-1	-1	156,6
-1	-1	1	1	-1	-1	1	141,1
1	-1	1	-1	1	-1	-1	120,5
-1	1	1	-1	-1	1	-1	153,4
1	1	1	1	1	1	1	164,5
23,8	9,4	13,0	11,2	-28,5	18,8	4,7	

Quando a velocidade angular da roda aumenta, mantidos os outros parâmetros operacionais, o metal depositado sobre a roda é arrastado mais rapidamente, fazendo com que haja menos acúmulo de metal líquido na poça de fusão. Como resultado, ocorre a redução da largura e da espessura da fita.

A sobrepressão de expulsão tem efeito inverso ao da velocidade angular da roda. Maior pressão de ejeção, mantidos os outros parâmetros operacionais, faz com que o volume de metal líquido expelido por unidade de tempo seja maior, mais metal líquido acumula-se na poça de fusão, e, conseqüentemente, ocorre o acréscimo de largura e de espessura da fita.

O efeito da distância cadinho/roda é de natureza mais complexa. Distâncias maiores tendem a gerar jatos mais turbulentos e, por conseguinte, maior variação no tamanho das poças de fusão, provocando maior variação nas dimensões das fitas. Outro possível efeito da distância cadinho/roda pode estar relacionado com a geometria do jato de metal líquido. Se o jato é paralelo, não há efeito significativo. Se o jato é divergente ou convergente, haverá efeito, pelo menos, na largura da fita. A largura das fitas aumentou com a distância cadinho/roda, isto pode ser indicativo que o jato de metal líquido é divergente. Distâncias cadinho/roda maiores permitem que o metal líquido seja mais resfriado no trajeto, o que também pode influenciar na forma da poça de fusão, em função do aumento da viscosidade do metal líquido.

O peso da interação entre a velocidade da roda e a sobrepressão de expulsão na microdureza pode ser entendido a partir da mecânica dos fluidos, da transmissão de calor e da metalurgia física do processo de *melt spinning*. A microdureza da fita é dependente da taxa de resfriamento. Quanto maior é a taxa de resfriamento, maior é a dureza da fita, resultado do refinamento do tamanho de grão. A taxa de resfriamento é dependente da espessura da fita e da sobrepressão de expulsão (TKATCH, LIMANOVSKII *et al.*, 2002). Fitas finas têm maior taxa de resfriamento. Embora o incremento da sobrepressão de expulsão gere fitas mais espessas, este provoca também melhor contato entre o metal líquido e a roda, fazendo com que a taxa de resfriamento aumente. Este fenômeno é verificado até determinado valor de sobrepressão, quando a taxa de resfriamento se estabiliza. O aumento da velocidade da roda reduz a espessura, conseqüentemente provoca o aumento da microdureza. Análise estatística mais aprofundada destes resultados está apresentada em GENUNCIO (2003).

Os dados das TABELAS de 45 a 47 podem ser usados para gerar equações da forma apresentada a seguir (SCHMIDT e LAUNSBY, 1998):

$$\hat{y} = \mu + (\Delta_A/2)A + (\Delta_B/2)B + (\Delta_{AB}/2)AB + \dots \quad \text{Equação 33}$$

Onde: $\hat{y}$ = resposta prevista; μ = media de todos os valores medidos no experimento;

$\Delta_A/2$ = metade do peso do fator A;

$\Delta_B/2$ = metade do peso do fator B;

$\Delta_{AB}/2$ = metade do peso do fator da interação AB.

Por simplificação, só os fatores e interações que possuem pesos significativos devem ser considerados nas equações. Desta forma, as seguintes equações foram obtidas:

$$\text{Largura} = 3293 - 398 \times V + 342 \times P - 234 \times DP + 157 \times D - 142 \times VDP \quad \text{Equação 34}$$

$$\text{Espessura} = 157,4 - 23,8 \times V + 16,6 \times D + 10,6 \times P + 7,4 \times VD - 6,4 \times VDP \quad \text{Equação 35}$$

$$\text{Microdureza} = 138,4 - 14,3 \times VP + 11,9 \times V + 9,4 \times DP + 6,5 \times P + 5,6 \times VD + 4,7 \times D$$

$$\quad \text{Equação 36}$$

Os valores de V , D e P nas equações de 34 a 36 correspondem a uma escala codificada ortogonalmente. Por exemplo, para o fator D , - 1 e +1 na escala codificada ortogonalmente representam 3 mm e 6 mm na escala real do fator, respectivamente. Assim, uma distância de 4,5 mm é representada por 0 na escala codificada ortogonalmente, e este valor deve ser utilizado no lugar de D na Equação 34 no caso de um experimento que vá utilizar 4,5mm de distância cadinho/roda.

Os resultados dos experimentos também foram comparados com modelos teóricos. VINCENT, HERBERTSON *et al.* (1981), propuseram as seguintes fórmulas para relacionar a espessura e a largura de fitas produzidas por *melt spinning* com a vazão de metal líquido e a velocidade da roda.

$$\text{Espessura} \propto (Q^n / V^{2n}) \quad \text{Equação 37}$$

$$\text{Largura} \propto (Q^{1-n} / V^{1-2n}) \quad \text{Equação 38}$$

Onde $n = m / (1+m)$, e m é uma função do modo de resfriamento, variando entre 0,5 e 1. Q é o fluxo de massa, calculado pela Equação 39.

$$Q = e.l.V \quad \text{Equação 39}$$

Onde e é a espessura e l é a largura da fita.

Para avaliar as Equações 37 e 38, o fluxo de massa dos experimentos foi calculado, e foram pesquisados os valores para os coeficientes que resultassem na melhor aproximação entre os valores medidos de espessura e de largura das fitas e os valores previstos pelas Equações 37 e 38. O resultado é apresentado nas FIGURAS 80 e 81.

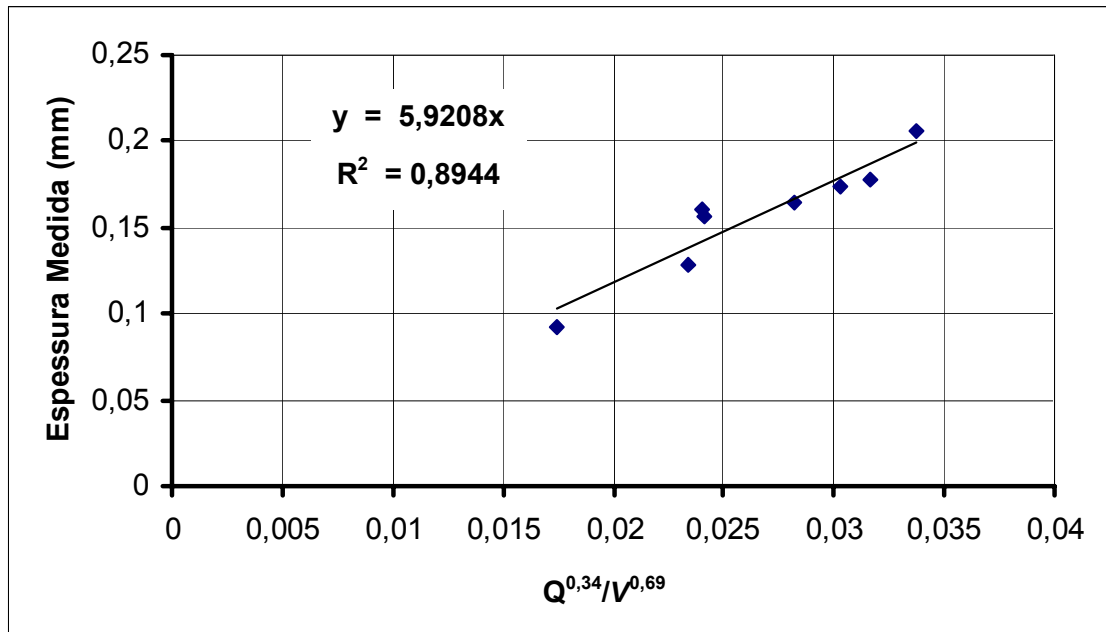


FIGURA 80: Melhores coeficientes para a Equação 35 pesquisados a partir das espessuras medidas nos experimentos.

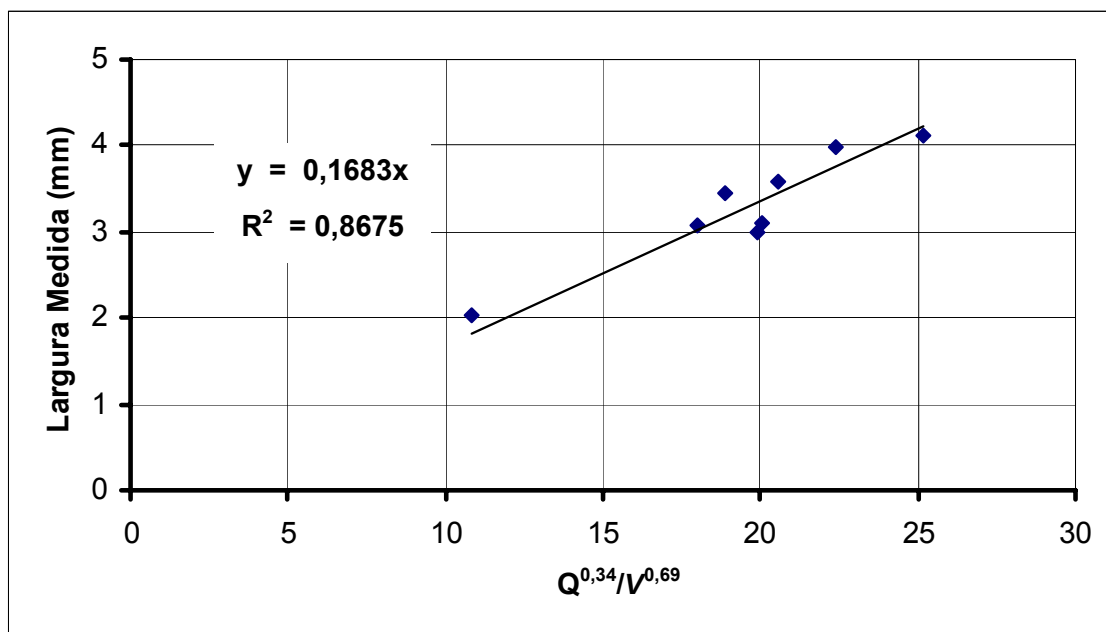


FIGURA 81: Melhores coeficientes para a Equação 34 pesquisados a partir das larguras medidas nos experimentos.

A partir das FIGURAS 80 e 81 é possível dar valor aos coeficientes das Equações 37 e 38:

$$\text{Espessura (mm)} = 5,92 \times (Q^{0,34} / V^{0,69}) \quad \text{Equação 40}$$

$$\text{Largura (mm)} = 0,17 \times (Q^{0,66} / V^{0,31}) \quad \text{Equação 41}$$

As Equações 40 e 41 são uma boa aproximação dos valores medidos, como pode ser atestado pelos valores elevados de R^2 . O valor do expoente de V na Equação 40 está dentro da faixa valores encontrados na literatura (VINCENT, HERBERTSON *et al.* 1981), como pode ser atestado pela TABELA 48.

TABELA 48: Valor de $2n$ na equação Espessura $\propto (Q^n / V^{2n})$ (VINCENT, HERBERTSON *et al.* 1981)

Material	$2n$
Al – 10 Mg (este trabalho)	0,69
Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	0,9
PbSn eutético	0,81
Al (Fe,Mn)	0,75
Waspalloy	0,73
Al-Si _{10,5}	0,76
CuZn (solda)	0,67
Fe ₈₀ P ₁₄ B ₆	0,75
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	0,83

Outro parâmetro operacional do processo de *melt spinning* que tem grande influência sobre a qualidade da fita é a pressão da câmara. As pressões utilizadas inicialmente, entre 800 e 900 mbar, geravam cavidades numerosas e de grandes dimensões, pelo aprisionamento de bolhas de gás, além da borda serrilhada, provocada pela saída do gás por de baixo da tira em grande velocidade. Estes problemas desapareceram quando a pressão da câmara foi reduzida para menos de 50 mbar, conforme o estabelecido nos trabalhos de YAPP, DAVIES *et al.* (1999) e

SURYANARAYANA (1991). Para conseguir melhoras adicionais na qualidade superficial das fitas, foi instalado um anteparo faceando a roda do *melt spinning*. Este anteparo atua dispersando a camada de gás que é arrastada na superfície da roda pelo seu movimento de rotação em grande velocidade. Na FIGURA 82 é apresentado o aspecto morfológico de fitas produzidas antes e depois das medidas descritas acima.

Deve ser lembrado que os modelos estatísticos funcionam bem dentro das condições em que foram desenvolvidos. Extrapolações para situações com parâmetros operacionais muito diversos ou para materiais muito diferentes não são recomendáveis. Modelos com base física, embora mais complexos, são mais versáteis, pois incorporam as propriedades dos materiais.

Embora o conhecimento obtido a partir dos experimentos realizados seja suficiente para controlar as características geométricas das fitas Mg-Al produzidas no *melt spinner*, trabalho adicional é necessário para correlacionar os parâmetros operacionais do *melt spinner* com a taxa de resfriamento imposta ao material, pois só assim será possível controlar a microestrutura dos materiais produzidos.

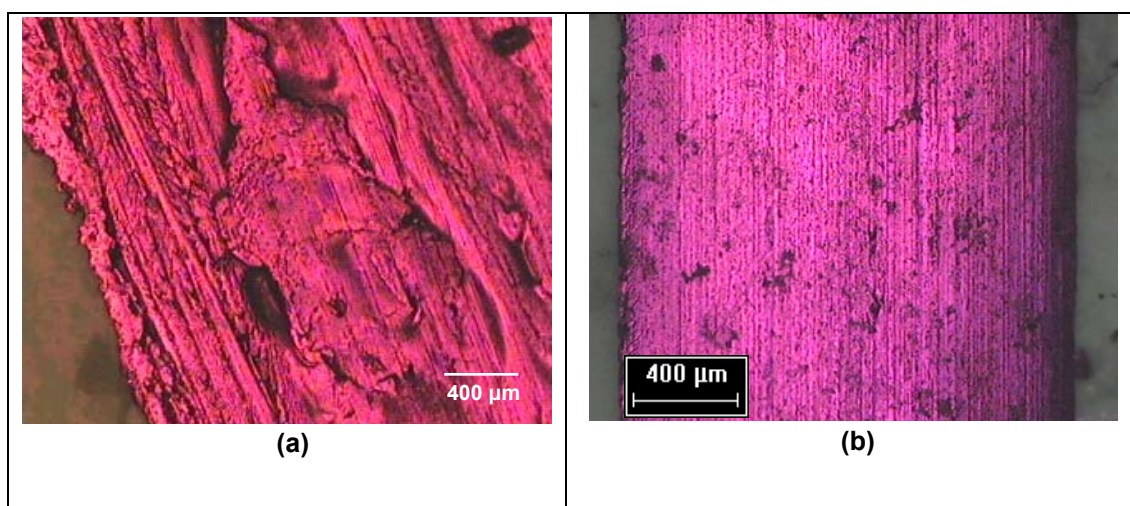


FIGURA 82: Efeito da redução da pressão da câmara e da colocação de um anteparo, para dispersar a corrente de gás arrastada pela roda, sobre a qualidade superficial da tira: (a) antes; (b) depois.

7.2 Efeito do Teor de Alumínio sobre a Célula Unitária do Magnésio

A formação de soluções sólidas de alumínio em magnésio oferece várias vantagens para o armazenamento de hidrogênio, como o decréscimo da temperatura de decomposição do hidreto de magnésio correspondente, a melhora da cinética de hidretação e a redução da oxidação (BOUOUDINA e GUO, 2002). Cálculos da estrutura eletrônica revelaram que o alumínio em solução sólida provê o maior efeito de estabilização do magnésio, quando comparado com níquel, cobre e nióbio (BOUOUDINA, GRANT *et al.*, 2005). Outra vantagem adicional, de grande importância tecnológica para a fabricação de tanques de armazenamento de hidrogênio, advinda da utilização do uso do alumínio em solução sólida no magnésio é a melhora das propriedades de transferência de calor do hidreto (ANDREASEN, SORENSEN *et al.*, 2005).

O patamar da pressão de equilíbrio da curva P-C-T é relacionado com o volume da célula unitária, a contração da célula ocasiona a redução da temperatura de decomposição (BOUOUDINA e GUO, 2002). A solubilização do alumínio na rede do magnésio ocasiona a diminuição do volume da célula devido ao menor raio atômico do alumínio, $r_{Al} = 0,14317$ nm, em relação ao magnésio, $r_{Mg} = 0,16013$ nm (SENKOV e MIRACLE, 2001).

Em temperatura ambiente, o magnésio dissolve apenas 1% de alumínio. Entretanto, a taxa de resfriamento elevada, típica do processo de *melt spinning*, permite a obtenção de fases fora do equilíbrio. BUSK apud BOUARICHA, DODELET *et al.* (2000) encontrou as seguintes relações entre os parâmetros de rede do magnésio (hexagonal compacto) e a quantidade de alumínio em solução sólida:

$$a = 2,807 + 0,0040234 (100 - \%at Al) \quad \text{Equação 42}$$

$$c = 4,672 + 0,0053864 (100 - \%at Al) \quad \text{Equação 43}$$

Foi feita a comparação entre os valores dos parâmetros de rede medidos nas ligas Mg-Al listadas na TABELA 41, mostrados nas FIGURAS 47 e 48, e os valores calculados com as Equações 42 e 43. O resultado é apresentado na TABELA 49. Pode-se verificar que praticamente todo o alumínio adicionado é mantido em solução sólida, mesmo em teores elevados como 20% em peso, o que está de acordo com os difratogramas de raios X da FIGURA 46, onde picos fracos de $Al_{12}Mg_{17}$ são percebidos apenas a partir da adição

de 10% em peso de alumínio. Este fato realça uma das vantagens do uso do processo de *melt spinning* para produção de ligas de magnésio armazenadoras de hidrogênio: a possibilidade de estender a solubilidade de elementos de liga e desestabilizantes do MgH_2 .

TABELA 49: Cálculo do alumínio dissolvido na matriz de magnésio (hexagonal compacto).

Alumínio (% peso)	Alumínio (% at.)	a (nm)	c (nm)	Alumínio Sol. Sólida (Eq. 42) (% at.)	Alumínio Sol. Sólida (Eq. 43) (%at.)
2,5	2,3	3,19762	5,19584	2,9	2,7
5,0	4,5	3,18977	5,18466	4,9	4,8
7,5	6,8	3,18192	5,17349	6,8	6,9
10	9,1	3,17407	5,16231	8,8	9,0
20	18,4	3,14267	5,11761	16,6	17,3

7.3 Avaliação da Niquelação Química das Amostras de Ligas Mg-Al

Todos os difratogramas de raios X das amostras niqueladas, mostrados na FIGURA 49, apresentam um pico alargado, típico das estruturas amorfas. Este pico alargado situa-se nos ângulos dos picos principais do níquel na forma cristalina. Análises por EDS e mapeamento de elementos indicaram a presença de níquel e fósforo na superfície das amostras niqueladas, como pode ser visto na FIGURA 83.

CHUANG e CHAN (2001) citam que a niquelação química produz um revestimento amorfo de Ni-P. O teor de fósforo varia entre 2 e 13%, dependendo dos parâmetros do banho (LONGFIELD e RAUPPIUS, 2001). Tempos maiores de niquelação, até 20 minutos, diminuíram os picos de magnésio e aumentaram a altura do pico alargado, indicando o espessamento da camada do revestimento de Ni-P. O tempo de saturação de

20 minutos ocorreu devido à depleção de níquel na solução, verificada pela mudança de cor, de verde claro para cinza.

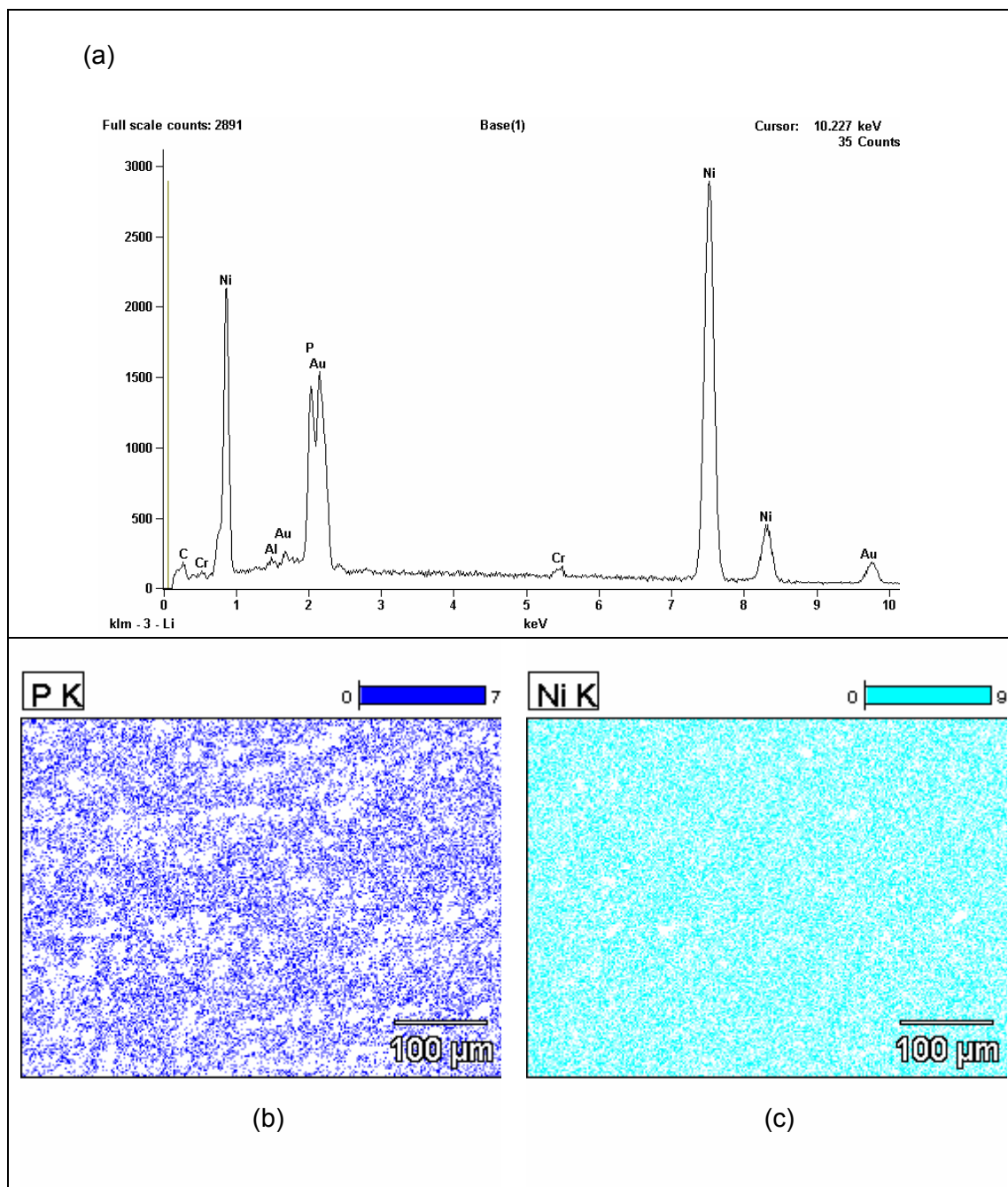


FIGURA 83: (a) EDS da camada niquelada; (b) mapeamento de fósforo; (c) mapeamento de níquel.

A morfologia do revestimento vista na FIGURA 50 (b) provavelmente resultou da deposição massiva de níquel. Para controlar a taxa de deposição de níquel, é necessário manter a temperatura do banho abaixo de 80°C (SHARMA, SURESH *et al.*, 1998).

O processo de niquelação apresentou bons resultados. Foi possível depositar uma camada de níquel contínua sobre as amostras, como pode ser visto na FIGURA 84.

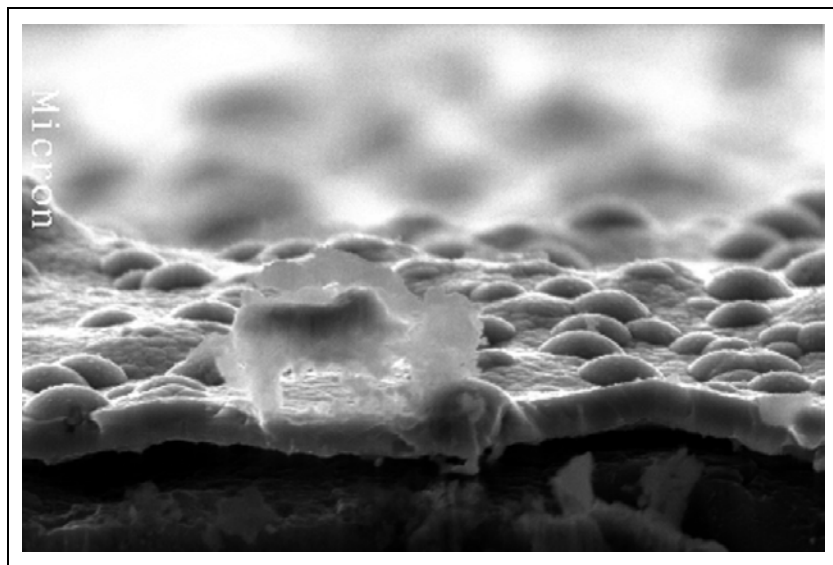


FIGURA 84: Camada de níquel depositada sobre a amostra de liga Mg-10Al.

Nas fitas revestidas com níquel, formou-se Mg_2Ni *in-situ* durante os processos de ativação e de hidrogenação, realizados na faixa de temperaturas entre 523 e 673 K. Isto é constatado pela identificação de Mg_2NiH_4 e Mg_2NiH no difratograma de raios X das FIGURAS 56(b). Esta reação deu-se por difusão no estado sólido. Efeito semelhante foi verificado por GUTHRIE, THOMAS *et al.* (1996) em ligas de magnésio com deposição gasosa de níquel.

As ligas de magnésio e níquel estão entre as mais promissoras para o armazenamento de hidrogênio, em especial a liga Mg_2Ni . Entretanto, a alta pressão de vapor do magnésio e a diferença de temperatura de fusão entre este elemento e o níquel dificultam a produção dessas ligas pelos métodos convencionais de fusão. Este obstáculo tem sido contornado através da utilização de técnicas de moagem de alta

energia de pós dos elementos constituintes. A moagem de alta energia atrai grande interesse também por melhorar significativamente a cinética de absorção e de dessorção do hidrogênio (ZALUSKI, ZALUSKA *et al.*, 1997; GROSS, CHARTOUNI *et al.*, 1998; ORIMO e FUJI, 1998, HUOT, LIANG *et al.*, 2001). Porém, os processos de moagem de alta energia apresentam desvantagens importantes quando se pensa na produção em grande escala, como a oxidação e a piroforicidade dos pós produzidos, a adesão dos pós às bolas utilizadas na moagem, a contaminação dos pós e o longo tempo de processamento, que pode chegar a 100 horas (AIZAWA, KUJI *et al.*, 1999). Já o processo de deposição química de níquel pode ser facilmente adaptado à produção em larga escala. Ele vem sendo utilizado de forma crescente pela indústria (REDA e ELMAGD, 2001). Realizando o controle estrito dos parâmetros de deposição, é possível ajustar a espessura do revestimento, ou seja, a massa depositada, de forma a produzir compósitos Mg-Mg₂Ni nas proporções desejadas.

7.4 Avaliação da Nitretação por Plasma Pulsado das Amostras de Ligas Mg-Al

A camada de Mg₃N₂ na superfície do magnésio protege o metal contra a oxidação, além de ser seletiva para a permeação do hidrogênio (DOE, 1999). O processo usual de nitretação do magnésio consiste em submeter a peça ao aquecimento na temperatura de 530°C em atmosfera com amônia (NH₃). Na técnica da nitretação por plasma pulsado, a temperatura pode ser mantida abaixo dos 200°C, preservando a microestrutura do material.

O tratamento superficial de nitretação por plasma já é aplicado na indústria. Neste processo, uma mistura gasosa com nitrogênio é introduzida em uma câmara sob vácuo. É imposto um potencial elétrico crescente entre a amostra, que é o catodo, e o anodo, até que se atinja a região de descarga luminosa (*glow discharge*). O nitrogênio gasoso é ionizado, e os íons são acelerados contra a superfície metálica, onde eles penetram e posteriormente se difundem para o volume do material. O nitrogênio pode reagir com o metal e formar nitretos. A camada nitretada produzida por plasma é muito uniforme (SCHAAF, 2002). Na técnica de plasma pulsado, o potencial elétrico é periodicamente interrompido com frequência pré-determinada. Este processo é descrito, de forma detalhada, por TROTTA (2000).

Os picos do Mg_3N_2 identificados no difratograma de raios X da FIGURA 52 são de baixa intensidade devido à pequena espessura da camada nitretada. A utilização de um equipamento de raios X com ângulos de incidência rasantes seria mais adequado para detecção desta camada.

O teor de oxigênio na câmara de nitretação impossibilitou a retirada completa do óxido de magnésio da superfície metálica. Este, por sua vez, impede a perfeita aderência da camada nitretada, tornando-a facilmente destacável. A utilização de parâmetros operacionais inadequados provoca o aquecimento excessivo da amostra, e a dilatação diferenciada entre metal e nitreto também contribui para o destacamento da camada nitretada. Na FIGURA 85 é apresentada uma região da amostra onde esse fenômeno se verificou com maior intensidade.

Os resultados obtidos comprovaram a possibilidade de produzir uma camada superficial de nitreto sobre ligas Mg-Al por nitretação por plasma pulsado. Não foi encontrado registro na literatura sobre o uso desta técnica com a finalidade aqui perseguida. Experimentos adicionais, em uma câmara com vácuo mais alto, devem ser realizados para otimizar os parâmetros operacionais do processo. Amostras com revestimento de Mg_3N_2 devem ser ensaiadas no equipamento de Sievert para comprovar o efeito benéfico dessa camada superficial sobre a ativação da liga e para verificar a estabilidade da camada nitretada.

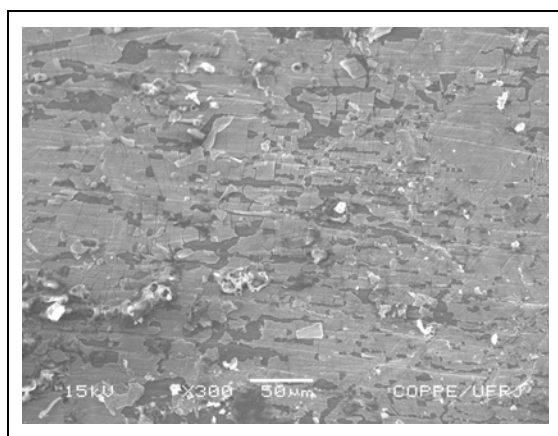


FIGURA 85: Destacamento da camada nitretada sobre a superfície da liga Mg-5Al.

7.5 Efeito da Forma de Produção das Ligas sobre as Propriedades Relativas ao Hidrogênio

Foram utilizados dois métodos de produção das ligas: solidificação convencional, para a produção de discos, e solidificação rápida, para a produção de fitas. Os efeitos decorrentes dos processos de produção foram avaliados a partir das curvas P-C-T e de cinética de dessorção de amostras da liga Mg-5Al.

A quantidade de hidrogênio dessorvida pelas amostras em forma de fitas foi maior do que a dessorvida pelas amostras em forma de discos, como pode ser visto na TABELA 50. Este resultado era esperado, tendo em vista que o MgH_2 , na ausência de caminhos rápidos de difusão para o hidrogênio, forma-se a partir da superfície para o interior do metal (DOUGLAS, 1977). Inicialmente surgem núcleos de hidretos em forma de semi-esfera na superfície do material hidrogenado que, ao coalescerem, formam uma camada contínua de hidreto envolvendo o material não transformado (HAN, PEZAT *et al.*, 1987). Como o coeficiente de difusão do hidrogênio no MgH_2 é baixo, cerca de $1 \times 10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (BOWMAN e FULTZ, 2002), uma vez formada a camada inicial de hidreto, esta se torna uma barreira que restringe a difusão de hidrogênio para o interior das amostras, onde a hidretação ainda não ocorreu. Por conseguinte, a hidretação é apenas parcial. Como as fitas possuem maior superfície específica (área superficial/volume) do que os discos, maior fração volumétrica destas é transformada em hidreto.

TABELA 50: Quantidade de hidrogênio dessorvido (% em peso e em H/metal formador de hidreto) em função da forma de produção e da temperatura.

Liga	Temperatura (K)	Forma de produção			
		Disco	Fita	Disco	Fita
Mg-5Al	573	0,4%	3,7%	0,10 H/Mg	0,95 H/Mg
	623	0,8%	3,1%	0,21 H/Mg	0,80 H/Mg
	673	0,7%	3,8%	0,18 H/Mg	0,98 H/Mg

PEDERSEN, JENSEN *et al.*(1987), estudando a hidretação, a 674 K, de folhas finas de magnésio, concluíram que a profundidade média da camada de MgH_2 formada a partir da superfície é de 30 μm . As fitas utilizadas neste experimento possuíam cerca de 108 μm de espessura. Assumindo que a profundidade da camada transformada em hidreto seja de 30 μm , em conformidade com o trabalho de PEDERSEN, JENSEN *et al.*(1987), cerca de 50% do volume da fita não teria sido transformado. Este resultado está de acordo com a relação de 0,98 H/Mg medida para a fita de Mg-5Al, apresentada na TABELA 49, tendo em vista que o material totalmente transformado apresentaria 2 H/Mg.

Embora as amostras em forma de disco tenham dessorvido menos hidrogênio que as amostras em forma de fita, elas o fizeram em quantidade superior ao que seria de se esperar pela hidretação de uma camada de apenas 30 μm , mostrando que a penetração do hidrogênio foi mais profunda. Isto provavelmente ocorreu devido à presença de $Al_{12}Mg_{17}$, mostrada na FIGURA 59. DOUGLAS (1977), ao estudar a hidretação de uma liga Mg-5Ni-5Y, verificou que não havia formação de hidretos no afloramento de células eutéticas à superfície da amostra; mas as células eutéticas, no interior do material, eram preferencialmente hidretadas. A ausência de hidretos nas células eutéticas na superfície da amostra sugere que os eutéticos provêm um caminho muito rápido para a difusão do hidrogênio para o interior do material, impedindo que, na superfície, seja atingida a concentração necessária para início da transformação do MgH_2 .

A partir das curvas P-C-T de dessorção das amostras de Mg-5Al, na forma de disco e de fita, foi construído o diagrama de Van't Hoff, mostrado na FIGURA 86. Com uso deste, foram calculadas a entalpia e a entropia de formação do MgH_2 . É importante notar que é prática comum utilizar as curvas P-C-T de dessorção para o cálculo destas propriedades (FUKAI, 1993). Na TABELA 51 são comparados os valores aqui calculados e valores compilados da literatura por BOGDANOVIC, BOHMHAMMEL *et al.* (1999). Os valores encontrados neste trabalho estão dentro da faixa de valores reportados por BOGDANOVIC, BOHMHAMMEL *et al.* (1999). O diagrama de Van't Hoff também foi utilizado para calcular as temperaturas nas quais ocorreria a dessorção do hidrogênio da liga Mg-5Al à pressão de 1 atm. Na forma de disco, a dessorção ocorreria a 529 K, e na forma de fita, a 541 K. Como para o MgH_2 puro, esta temperatura é de 552 K (SANDIA, 2005), pode-se concluir que a adição de alumínio diminuiu a temperatura de dessorção do MgH_2 , fato também verificado por WISWALL(1978) e BOUOUDINA e GUO, (2002).

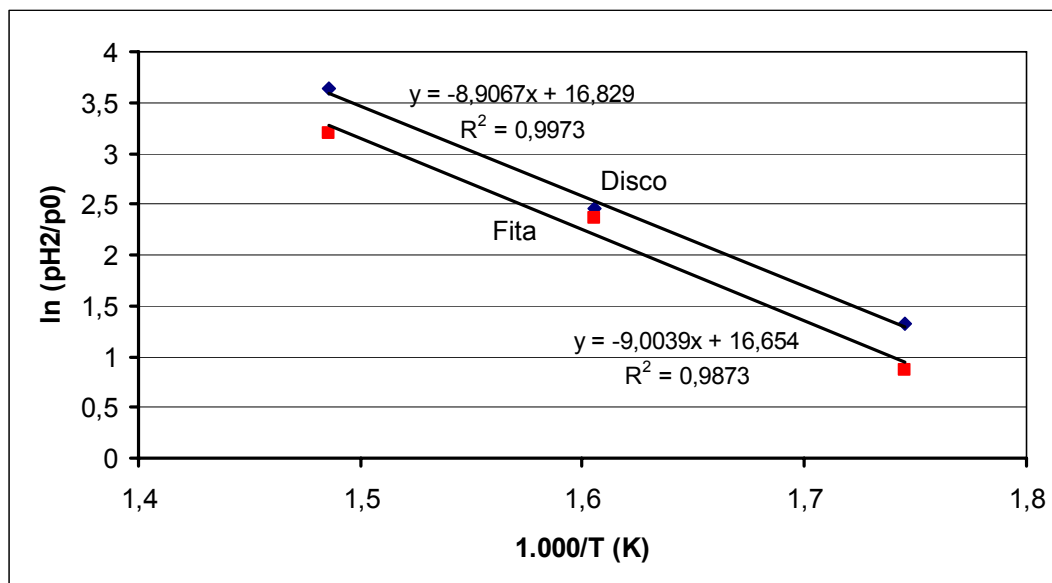


FIGURA 86: Diagrama de Van't Hoff das amostras da liga Mg-5Al, pontos vermelhos, na forma de fita; pontos azuis na forma de disco.

TABELA 51: Valores de entalpia e de entropia de formação do MgH₂ medidos experimentalmente neste trabalho e compilados da literatura por BOGDANOVIC, BOHMHAMMEL *et al.* (1999).

	$\Delta_f H$ (kJmol ⁻¹)	$\Delta_f S$ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	Temperatura (°C)
Mg-5Al disco	-74,1	-140,0	300-400
Mg-5Al fita	-74,9	-138,5	300-400
*	-77,4	-138,3	300-350
*	-85,0	-137,0	280-360
*	-70,1	-126,0	303-390
*	-74,3	-136,0	280-370
*	-80,9	144,8	300-450
*	-81,2	-146,1	270-345
*	-74,7	-135,3	320-480

* BOGDANOVIC, BOHMHAMMEL *et al.* (1999)

Na FIGURA 64, a P-C-T da liga Mg-5Al na forma de disco, na temperatura de 623 K, apresenta dois patamares. Na FIGURA 87, esta P-C-T é reproduzida de forma a permitir melhor visualização dos dois patamares.

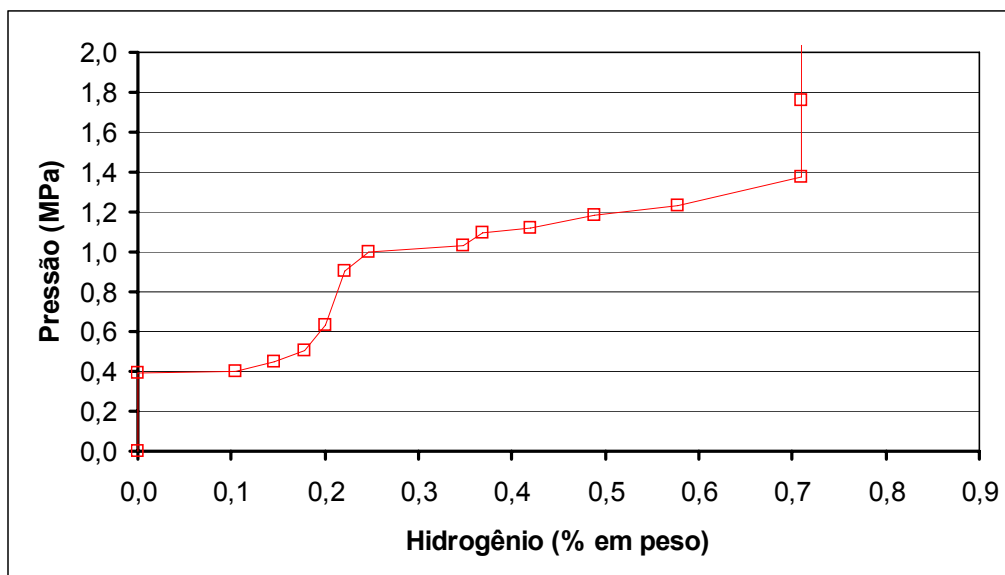
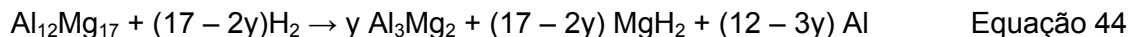


FIGURA 87: Curva P-C-T a 623 K da liga Mg-5Al na forma de disco, onde se notam dois patamares.

A presença de dois patamares na curva P-C-T de ligas Mg-Al já possui registros na literatura, embora apenas para teores mais elevados de alumínio (MINTZ, GRAVA *et al.*, 1980; BOUARICHA, DODELET *et al.*, 2000). Ela estaria relacionada com a absorção/dessorção de hidrogênio pelo $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, que se dá de acordo com as equações seguintes (BOUARICHA, DODELET *et al.*, 2000):



As reações descritas pelas Equações 44 e 45 são totalmente reversíveis, e a fase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ é recuperada após a completa desidrogenação (BOUARICHA, DODELET *et al.*, 2000). O desaparecimento da fase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ na liga Mg-5Al durante o processo de

hidretação foi verificado nos difratogramas de raios X mostrados nas FIGURAS 54 (b) e 55 (b).

A forma de produção da liga Mg-5Al também influenciou na cinética de dessorção. Comparando as FIGURAS 72 e 74, nota-se que, no primeiro ciclo, a amostra em forma de disco apresentou resultado superior ao das amostras em forma de fita. Como já foi mencionado no capítulo 3, o processo de ativação de hidretos visa basicamente a ruptura da camada de óxidos e/ou hidróxidos formados na superfície da amostra (SANDROCK, 1999). O MgO é bastante aderente e pouco permeável ao hidrogênio. As amostras em forma de disco possuíam afloramentos de $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, sobre os quais não se forma a camada de MgO. Assim, desde o primeiro ciclo, estas amostras puderam absorver e dessorver hidrogênio através destes afloramentos. Nas amostras em forma de fita, o pouco $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ formado estava finamente disperso e não pôde atuar como caminho efetivo para a penetração do hidrogênio. Desta forma, o processo de ativação foi mais lento.

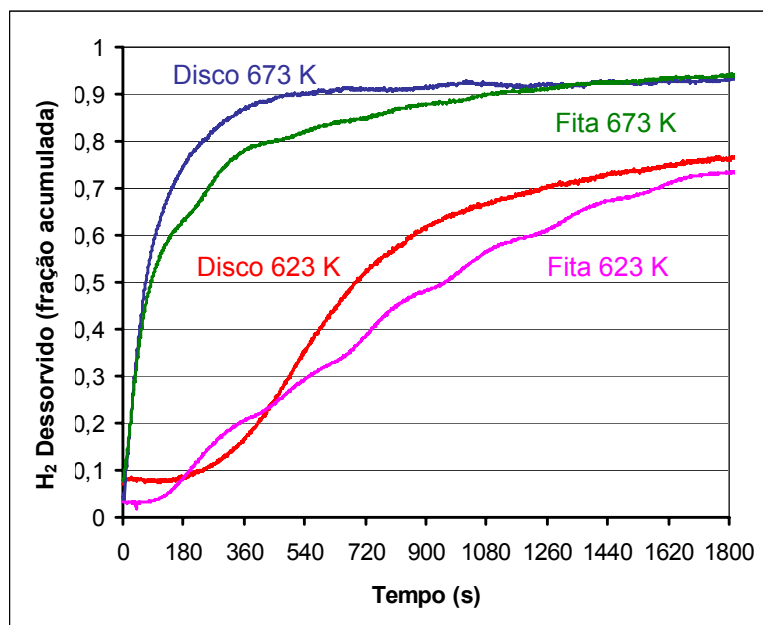


FIGURA 88: Curvas de cinética de dessorção das amostras de Mg-5Al na forma de disco e de fitas.

Nas curvas de cinética de dessorção, mostradas nas FIGURAS 73 e 75, nota-se que a 573 K a cinética é bastante lenta nos dois tipos de amostra. Como as amostras na forma de disco e de fitas dessorveram quantidades diferenciadas de hidrogênio, as curvas, mostradas nas FIGURAS 73 e 75 foram transcritas em fração transformada (α), isto é, hidrogênio dessorvido acumulado no tempo dividido pelo hidrogênio dessorvido total, para fins de comparação das cinéticas de dessorção. O resultado é apresentado na FIGURA 88. Na temperatura de 673 K, até a fração 0,4 de hidrogênio dessorvido, praticamente não há diferença entre as duas curvas. Mas, nas frações superiores, as amostras em forma de disco dessorveram mais rapidamente o hidrogênio armazenado.

7.6 Efeito da Adição de Neodímio sobre as Propriedades Relativas ao Hidrogênio

Na TABELA 52 é apresentada a quantidade de hidrogênio dessorvido nas amostras das ligas Mg-5Al-5Nd e Mg-5Al na forma de disco.

TABELA 52: Quantidade de hidrogênio dessorvido (% em peso e em H/metal formador de hidreto) das ligas Mg-5Al-5Nd e Mg-5Al, na forma de disco.

Liga	Temperatura (K)	Forma de produção	
		Disco	Disco
Mg-5Al-5Nd	673	1,6%	0,41 H/Mg+Nd
Mg-5Al	673	0,7%	0,18 H/Mg

Na liga Mg-5Al-5Nd, na forma de disco, a quantidade de hidrogênio dessorvida foi maior do que a da liga de Mg-5Al, na mesma forma. Como existe maior fração volumétrica de segunda fase no disco de Mg-5Al-5Nd do que no disco de Mg-5Al, como pode ser visto ao comparar as FIGURAS 59 e 62, na liga Mg-5Al-5Nd, há mais caminhos, para a rápida difusão do hidrogênio para o interior do material, resultando na maior proporção de volume hidretado.

A segunda fase da liga Mg-5Al foi claramente identificada como sendo $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$. No caso da liga Mg-5Al-5Nd, há, além de $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, uma fase Al-Nd, mais provavelmente AlNd_3 . Na FIGURA 89, é mostrado um mapeamento linear dos elementos de uma das lamelas de segunda fase da microestrutura do disco de Mg-5Al-5Nd. É interessante notar que esta fase, ao ser hidrogenada, sofreu desproporção; parte do neodímio foi transformado em Nd_2H_3 , e a estequiometria do composto foi alterada de AlNd_3 para Al_3Nd , como pode ser visto nos difratogramas de raios X da FIGURA 57. A desproporção de compostos com neodímio já foi verificada em outros trabalhos (TANAKA, KANDA, *et al.*, 1999; YIN, YAMADA *et al.*, 2001 e YAMADA, YIN *et al.*, 2001) e será discutida mais adiante quando for analisada a liga Mg-7Al-21Nd-9Ni.

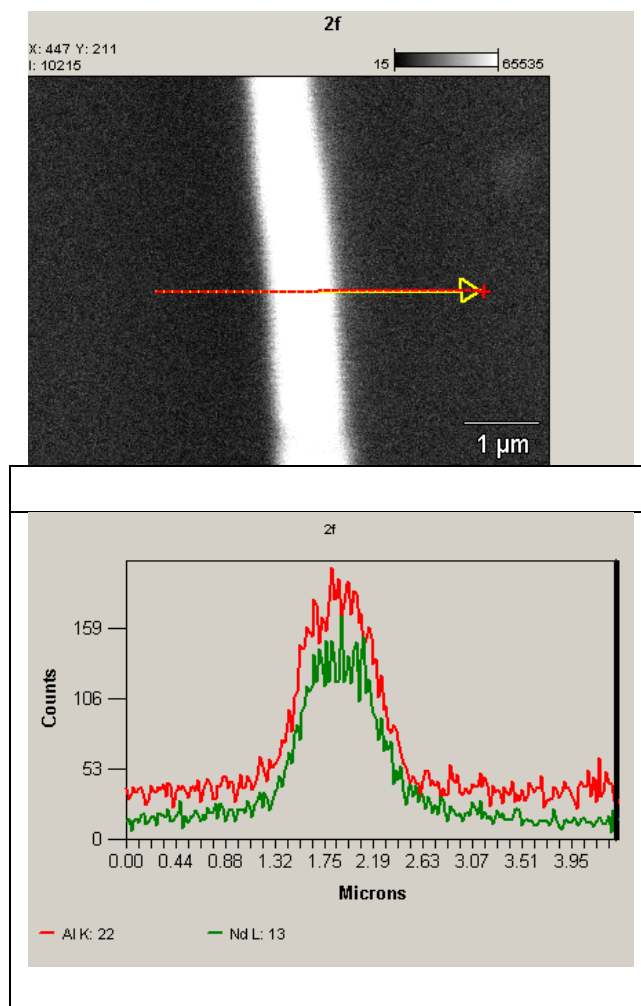


FIGURA 89: Mapeamento linear dos elementos presentes em uma lamela de segunda fase do eutético da liga Mg-5Al-5Nd, em vermelho, o alumínio e, em verde, o neodímio.

Analisando as curvas de cinética de dessorção, FIGURAS 72, 73, 78 e 79, nota-se que a adição de neodímio acelerou a ativação da liga Mg-5Al-5Nd em relação à liga Mg-5Al. No 1º ciclo, foi dessorvido cerca de 60% da quantidade de hidrogênio dessorvida no estado ativado, pela primeira, contra apenas 40%, pela segunda. A adição de neodímio também acelerou o processo de ativação de ligas Mg-Ni (TANAKA, KANDA *et al.*, 1999). A 573 K, a liga Mg-5Al-5Nd apresentou cinética superior, dessorvendo 0,6% de hidrogênio em peso em uma hora, enquanto a liga Mg-5Al, nas mesmas condições, dessorveu menos de 0,1% . YIN, YAMADA *et al.* (2001) verificaram que ligas Mg-Ni-Nd possuem boa cinética de dessorção até 473 K.

Para melhor comparar as cinéticas de dessorção entre as ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Nd, na FIGURA 90, foi apresentada a fração transformada em função do tempo.

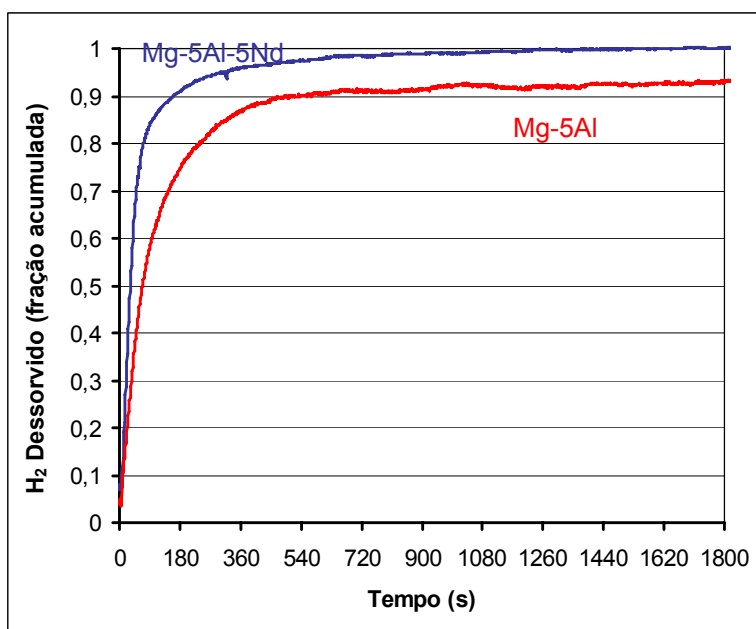


FIGURA 90: Comparação da fração de hidrogênio dessorvida entre a liga Mg-5Al e Mg-5Al-5Nd, a 673 K.

A liga Mg-5Al-5Nd apresentou resultado superior desde as frações dessorvidas mais baixas. A melhora da cinética dos processos de formação e decomposição de hidretos em ligas de magnésio resultante da adição de neodímio é atribuída à estrutura multifásica que fornece sítios preferenciais para a nucleação e ao efeito catalítico da desproporcionamento de compostos Mg-Nd (YIN, YAMADA, *et al.*, 2001). Na liga Mg-5Al-5Nd, aqui estudada, este efeito foi proporcionado por compostos Al-Nd.

7.7 Efeito da Niquelação sobre as Propriedades Relativas ao Hidrogênio

2.9 Fitas da liga Mg-5Al foram niqueladas de acordo com o processo descrito no capítulo 5. Na TABELA 53 são apresentadas algumas informações sobre a niquelação. Na TABELA 54 são apresentadas as quantidades de hidrogênio dessorvido pelas amostras da liga Mg-5Al na forma de fita, com e sem niquelação.

2.10

TABELA 53: Características da fita da liga Mg-5Al revestida com níquel.

Liga	Peso antes da niquelação (g)	Peso depois da niquelação (g)	Espessura da camada niquelada (μm)
Mg-5Al	0,134	0,149	~3

TABELA 54: Quantidade de hidrogênio dessorvido (% em peso e em H/metal formador de hidreto) em função do uso, ou não, de revestimento e da temperatura.

Liga	Temperatura (K)	Forma de produção			
		S/ Níquel	C/ Níquel	S/ Níquel	C/ Níquel
Mg-5Al	573	3,7%	4,5 %	0,95 H/Mg	1,33 H/Mg
	623	3,1%	5,1 %	0,80 H/Mg	1,52 H/Mg
	673	3,8%	5,0 %	0,98 H/Mg	1,49 H/Mg

O revestimento de níquel resultou no aumento, em relação à fita sem revestimento, da quantidade total de hidrogênio desorvido. A relação H/Mg aumentou 50% com a utilização do revestimento.

Os efeitos positivos da produção por *melt spinning* e da niquelação sobre a quantidade de hidrogênio desorvido pela liga Mg-5Al podem ser visualizados na FIGURA 91, onde são sobrepostas as curvas P-C-T do disco, da fita e da fita niquelada de Mg-5Al na temperatura de 623 K.

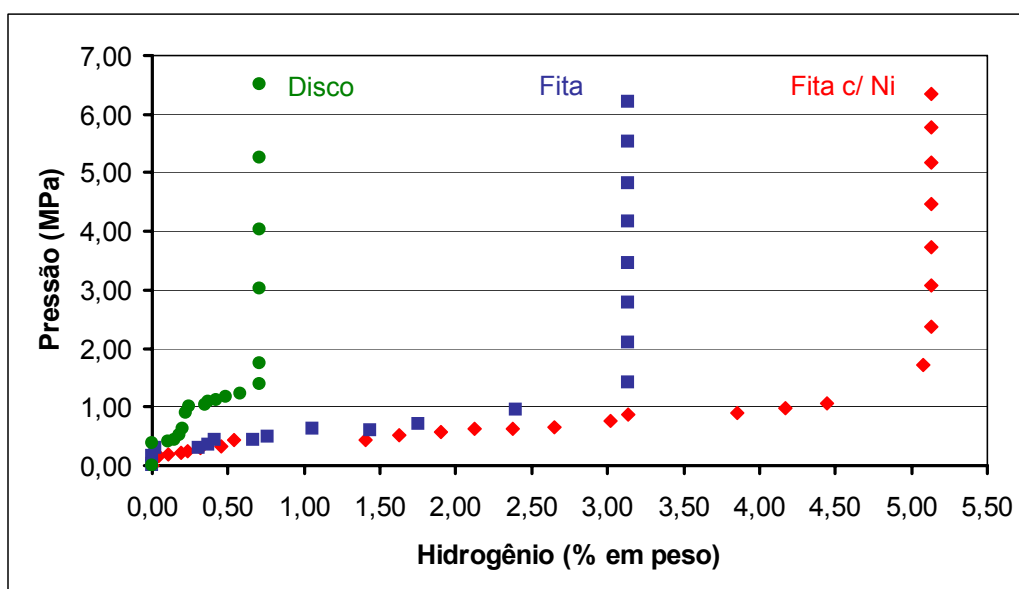


FIGURA 91: Sobreposição das curvas P-C-T da liga Mg-5Al, a 623 K, na forma de disco, fita e fita com revestimento de Ni.

No difratograma de raios X da fita de Mg-5Al niquelada e hidrogenada, FIGURA 56 (b), os picos mais intensos são do MgH_2 , mas há também picos de Mg_2NiH_4 , Mg_2NiH , Al_3Ni_2 , Mg e MgO. Os hidretos do composto Mg_2Ni indicam que ocorreu a reação entre o magnésio do substrato e o níquel do revestimento durante os processos de ativação e hidrogenação. A formação de Al_3Ni_2 ocorreu pela desestabilização do $Al_{12}Mg_{17}$ durante o

processo de hidrogenação, pois as fases Al-Ni são mais estáveis que as fases Mg-Al (BOUODINA e GUO, 2002).

A partir da P-C-T de dessorção das amostras de Mg-5Al, na forma de fita e de fita com revestimento de níquel, foi construído o diagrama de Van't Hoff, mostrado na FIGURA 92. Com o diagrama de Van't Hoff, foram calculadas a entalpia e a entropia de formação do MgH_2 na fita niquelada, $-78,2 \text{ kJmol}^{-1}$ e $-141,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Resultado dentro da faixa dos valores listados na TABELA 51. A temperatura de dessorção de hidrogênio da fita de Mg-5Al com revestimento de níquel a 1 atm seria de 553 K, mais alto que a da fita sem revestimento e igual ao MgH_2 . Provavelmente a formação do Al_3Ni_2 consumiu o alumínio que estava em solução e, portanto, cessou o efeito estabilizador que este elemento em solução confere ao magnésio. Lamentavelmente há um preço a pagar pelas melhoras da cinética de dessorção e da capacidade armazenamento de hidrogênio propiciadas pelo revestimento da fita de Mg-5Al com níquel.

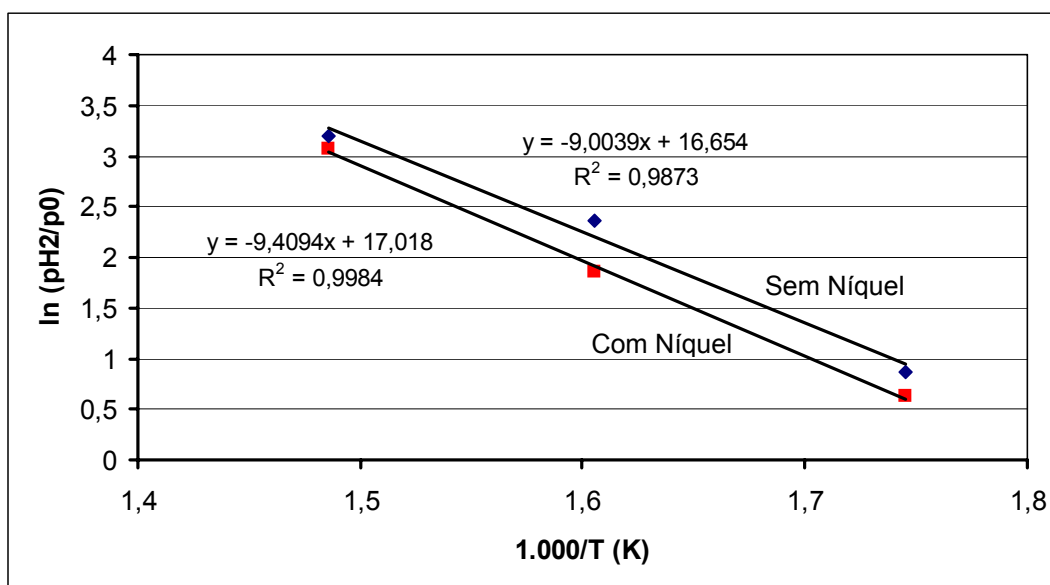


FIGURA 92: Diagrama de Vant't Hoff das amostras da liga Mg-5Al: pontos vermelhos, na forma de fita niquelada; pontos azuis, na forma de fita.

As curvas P-C-T de compostos Mg-Mg₂Ni geralmente apresentam dois patamares, um em pressão mais baixa, referente à formação/decomposição de MgH₂, outro em pressão mais alta, referente à formação/decomposição de Mg₂NiH₄ (PALADE, SARTORI *et al.*, 2005). Este segundo patamar não está claramente discernível nas curvas P-C-T da fita de Mg-5Al com revestimento de níquel, provavelmente porque a quantidade de Mg₂Ni formada foi pequena. A formação da fase Al₃Ni₂, que consumiu parte do níquel, contribuiu para isso. Em outros experimentos nossos, em que foram empregados revestimentos mais espessos, ou seja, com maior massa de níquel depositada, o patamar de dissociação do Mg₂Ni foi claramente identificado.

Na FIGURA 93 são sobrepostas as curvas P-C-T a 523 K das fitas de Mg-5Al, com e sem revestimento de níquel. A fita de Mg-5Al revestida com níquel dessorveu o total de 2,4% em peso de hidrogênio, contra apenas 0,8% da fita sem revestimento. Como a dessorção de hidrogênio pelo Mg₂NiH₄ não seria suficiente, por si só, para causar essa diferença, pode-se concluir que o Mg₂NiH₄ contribuiu, de alguma forma, para a maior dessorção pelo MgH₂. ZALUSKA, ZALUSKI *et al.* (1999) testando misturas de MgH₂ e Mg₂NiH₄, produzidas por moagem de alta energia, verificaram a ocorrência da sinergia nas propriedades relativas ao hidrogênio, com o MgH₂ dessorvendo em temperaturas na faixa entre 493-513 K, mais baixas que o normal.

O efeito do revestimento de níquel sobre a cinética de dessorção da fita de Mg-5Al foi notável. Já no primeiro ciclo, a fita absorveu grande quantidade de hidrogênio. Para melhor visualização desse efeito, na FIGURA 94 são mostradas as curvas de cinética de dessorção do primeiro ciclo, a 673 K, das fitas de Mg-5Al, com e sem revestimento de níquel. A fita de Mg-5Al com revestimento de níquel apresentou também melhor cinética de dessorção nas temperaturas mais baixas, o que pode ser atribuído, em parte, à decomposição do Mg₂NiH₄, menos estável que o MgH₂.

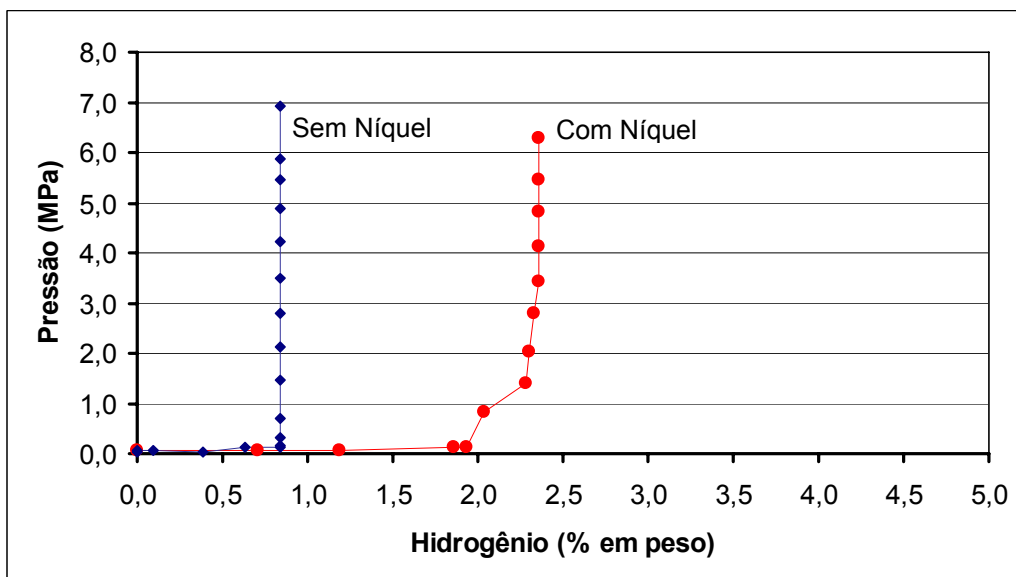


FIGURA 93: Curvas P-C-T de dessorção das fitas de Mg-5Al, a 523 K, com e sem revestimento de níquel.

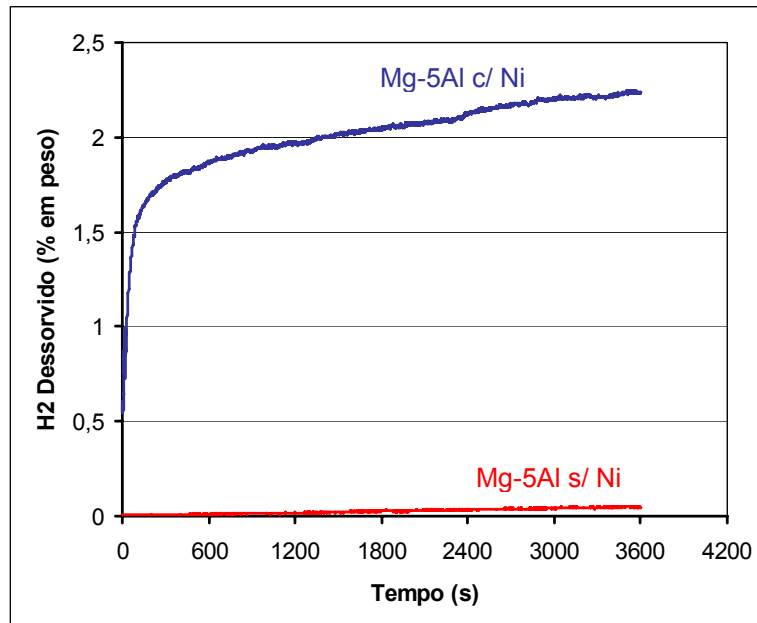


FIGURA 94: Curva de cinética de dessorção, no primeiro ciclo de ativação, da liga Mg-5Al, na forma de fita, com e sem revestimento de níquel.

Na FIGURA 95 são apresentadas as curvas de cinética de dessorção em função da fração dessorvida, a 673 K, das fitas de Mg-5Al, com e sem revestimento de níquel. Mais uma vez, fica evidenciado o melhor desempenho da fita com revestimento de níquel. Os resultados apresentados estão de acordo com a afirmação de WISWALL (1978) de que as adições de Mg_2Ni melhoram a hidretação do Mg. O Mg_2Ni atua como sítio de dissociação e recombinação de hidrogênio molecular (SEILER, SCHLAPBACH *et al.*, 1980). Este efeito do níquel é mais bem aproveitado pela deposição química do que pela moagem de alta energia, pois, neste último processo, muitas partículas de níquel ficam revestidas pelo magnésio, não podendo atuar como catalisadoras da dissociação molecular do hidrogênio. Após a dissociação, os átomos de hidrogênio podem atingir o magnésio próximo, ou difundir-se através do próprio Mg_2Ni ou dos contornos entre as diferentes fases para atingir o magnésio mais afastado (GROSS, CHARTOUNI *et al.*, 1998). Na interface entre o magnésio e o Mg_2Ni , por ser mais estável, o MgH_2 forma-se preferencialmente (GROSS, CHARTOUNI *et al.*, 1998). Figuradamente, pode se dizer que o Mg_2Ni “bombeia” hidrogênio para o magnésio.

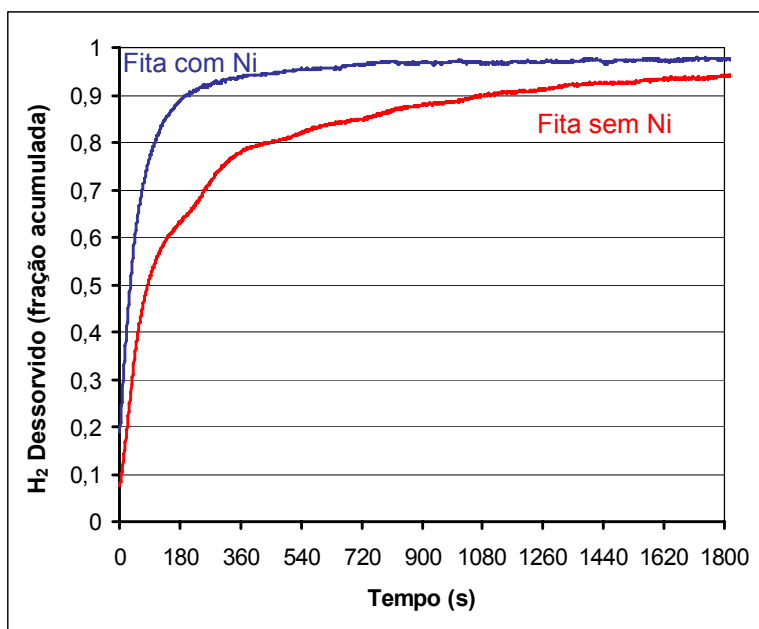


FIGURA 95: Curvas de cinética de dessorção em função da fração dessorvida, a 673 K, das fitas de Mg-5Al, com e sem revestimento de níquel.

7.8 Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-7Al-21Nd-9Ni

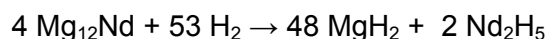
As propriedades relativas ao hidrogênio da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni foram testadas em amostras na forma de disco. Na TABELA 55 são apresentadas as quantidades de hidrogênio desorvido nas amostras das ligas Mg-5Al-5Nd e Mg-7Al-21Nd-9Ni na forma de disco.

TABELA 55: Quantidade de hidrogênio desorvido (% em peso e em H/metal formador de hidreto) das ligas Mg-5Al-5Nd e Mg-5Al, na forma de disco.

Liga	Temperatura (K)	Forma de produção	
		Disco	Disco
Mg-5Al-5Nd	673	1,6%	0,41 H/Mg+Nd
Mg-7Al-21Nd-9Ni	673	2,8%	1,04 H/Mg+Nd
Mg-7Al-21Nd-9Ni	623	3,1%	1,15 H/Mg+Nd
Mg-7Al-21Nd-9Ni	573	4,0%	1,49 H/Mg+Nd

Na liga Mg-7Al-21Nd-9Ni na forma de disco, a quantidade de hidrogênio desorvida foi maior do que a da liga de Mg-5Al-5Nd, na mesma forma. Cerca de 50% da capacidade teórica máxima de absorção de hidrogênio da liga foi atingida. O melhor desempenho da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni está relacionado com a microestrutura do material. Analisando a micrografia da FIGURA 63, o difratograma de raios X da FIGURA 57 e o mapeamento por EDS dos elementos nas FIGURAS 96 e 97, pode-se concluir que a microestrutura da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni é composta pelo eutético Mg-Mg₁₂Nd (onde as células dendríticas são compostas por magnésio, e a região interdendrítica, por Mg₁₂Nd), por lâminas pré-eutéticas de AlNiNd e algumas partículas não dissolvidas de neodímio.

No difratograma de raios X da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, a fase Mg₁₂Nd desaparece após a hidrogenação, indicando a ocorrência da desproporção desta fase, reação descrita pela Equação 46:



Equação 46

Nas lâminas de AlNiNd, também ocorre a desproporção e possivelmente rearranjos nos compostos Al-Ni, pois aquela fase também desaparece, juntamente com a fase AlNi_3 , e surgem as fases Nd_2H_5 e Al_3Ni_2 .

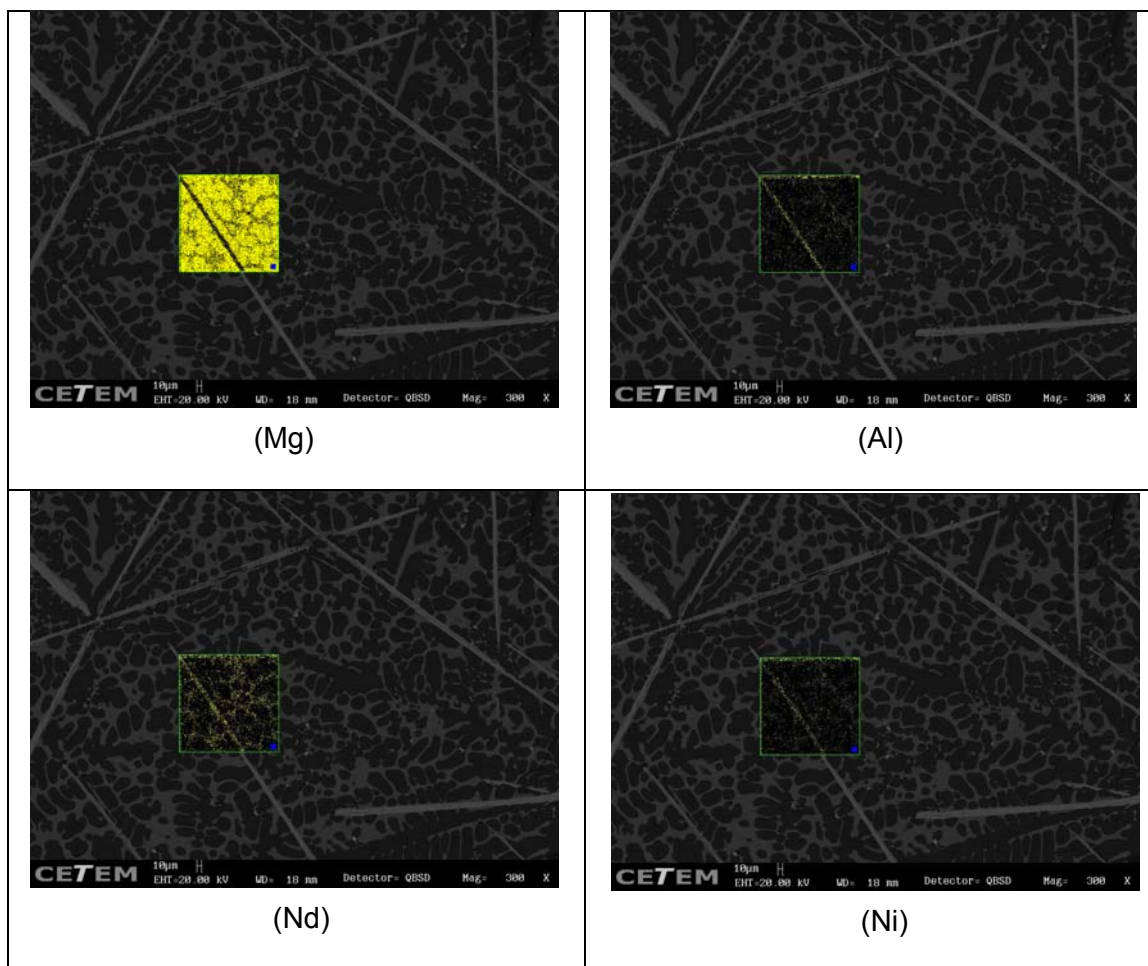


FIGURA 96: Mapeamento dos elementos da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, na forma de disco.

Na FIGURA 98 são mostrados detalhes da microestrutura da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, antes e após a hidrogenação, é possível notar que, após a hidrogenação, as fases resultantes da desproporção do Mg_{12}Nd e do AlNiNd apresentam aspecto semelhante a estruturas eutéticas. A desproporção de compostos com Mg-Nd já foi registrada em outros trabalhos. YIN, YAMADA *et al.* (2001) constataram a

desproporção do $Mg_{12}Nd$ na liga $Mg_{86}Ni_{10}Nd_4$; YAMADA, YIN *et al.* (2001) verificaram o mesmo efeito nos compostos $Mg_{41}Nd_5$ e $Mg_{12}Nd$ nas ligas $Mg_{90}Nd_{10}$ e $Mg_{89}Pd_7Nd_4$; TANAKA, KANDA *et al.* (1999) também constataram a desproporção do $Mg_{12}Nd$ na liga $Mg_{70}Ni_{25}Nd_5$. (todas as ligas em % atômica). O Nd_2H_5 é estável e permanece mesmo após a desidrogenação do material. Pode ser que ele absorva hidrogênio reversivelmente formando o NdH_3 (YAMADA, YIN *et al.*, 2001).

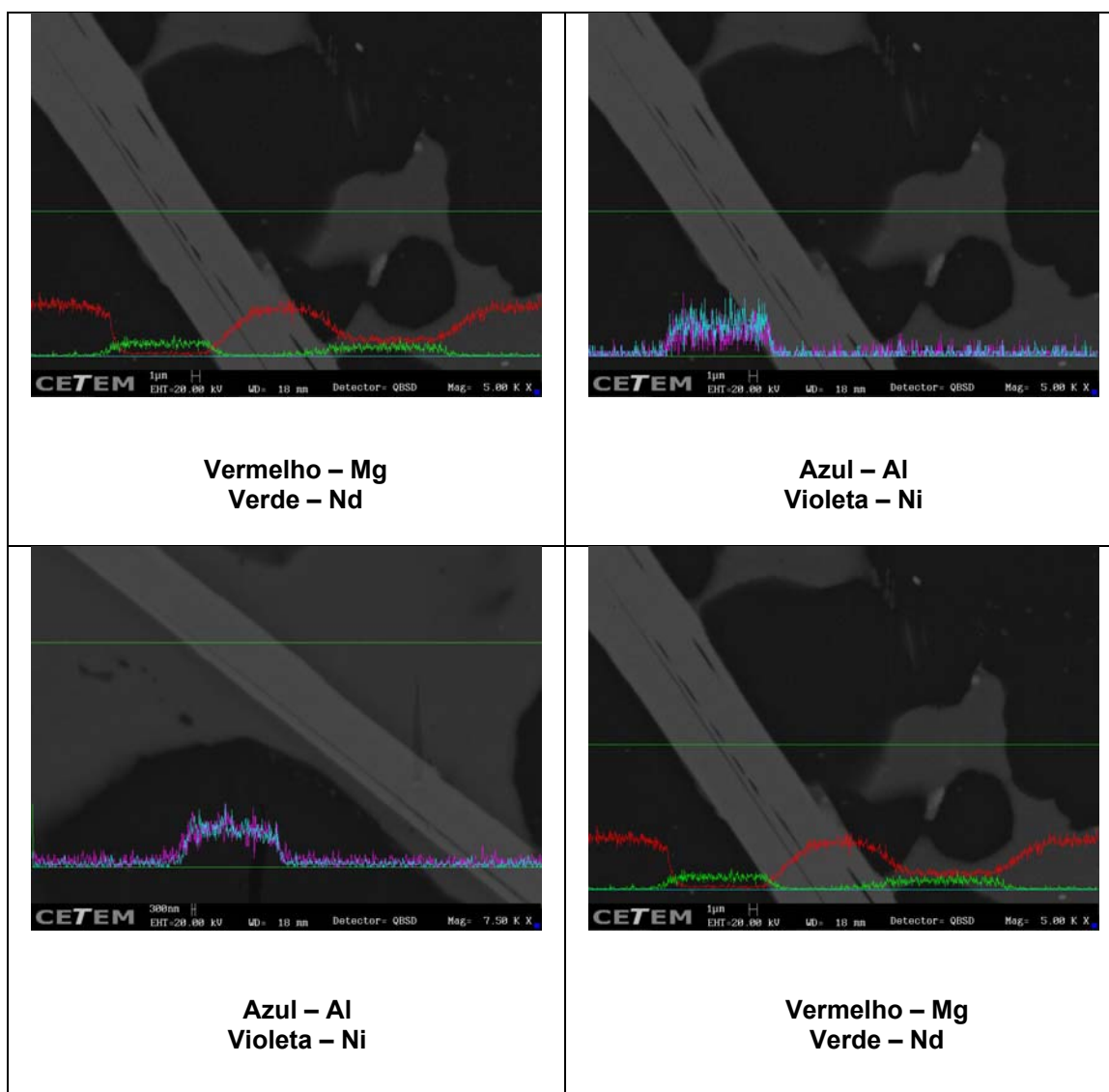


FIGURA 97: Mapeamento dos elementos da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, na forma de disco.

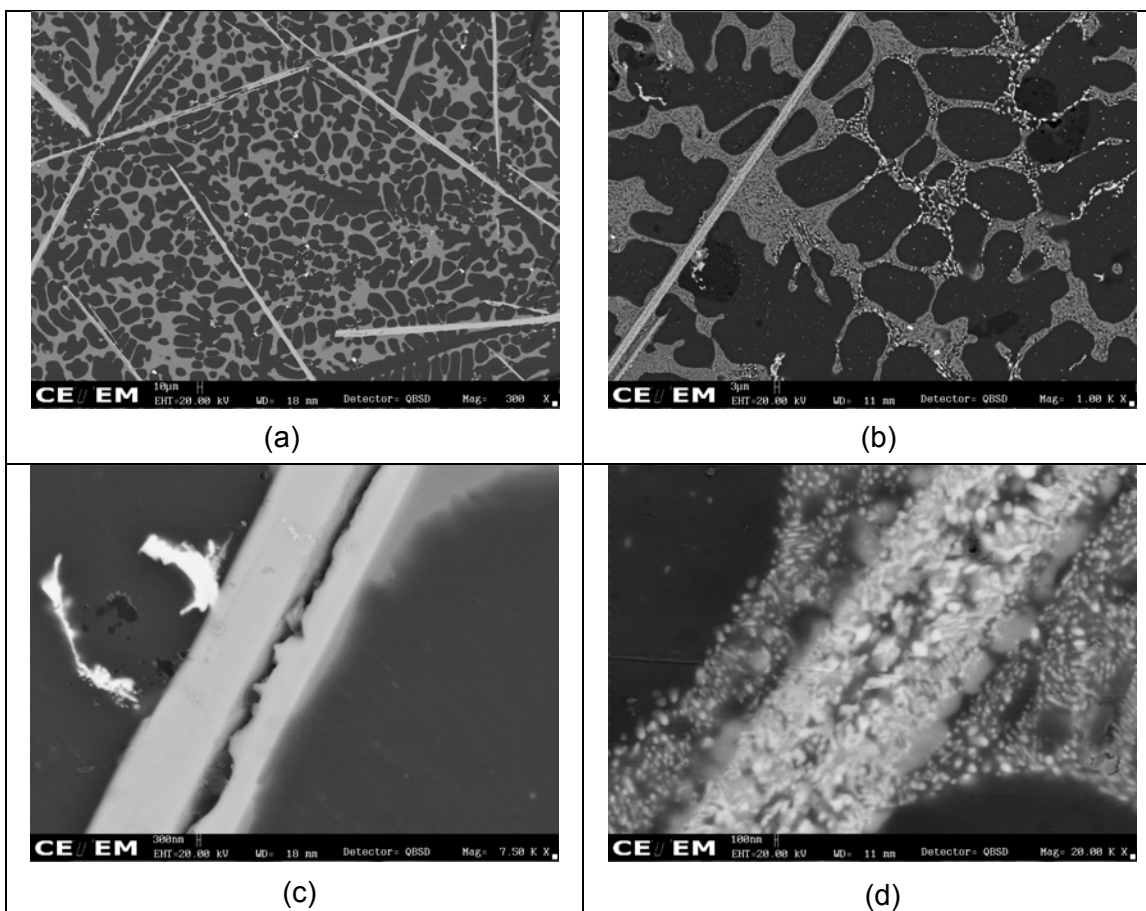


FIGURA 98: Aspectos microestruturais da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni antes da hidrogenação, (a) e (c), e após a hidrogenação, (b) e (d), mostrando as mudanças morfológicas provocadas pela desproporcionação.

As interfaces da microestrutura da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni atuaram como caminhos para a rápida difusão do hidrogênio. MING, JING *et al.* (1995) estudando a liga $\text{Mg}_{0,833}\text{Ni}_{0,066}\text{Cu}_{0,095}\text{MI}_{0,006}$ (MI é uma mistura de terras raras rica em lantânio) anotaram que os hidretos formavam-se rapidamente ao longo de lâminas pré-eutéticas perpendiculares à superfície da amostra hidrogenada; mas lâminas paralelas à superfície, bloqueavam a expansão da transformação em hidreto. Assim, conclui-se que é a interface das lâminas pré-eutéticas, e não a própria fase, o caminho para a rápida difusão do hidrogênio. Fato semelhante parece ter ocorrido na liga Mg-7Al-21Nd-9Ni. Na FIGURA 99 (a), na interface de lâminas pré-eutéticas perpendiculares à superfície,

formaram-se trincas. Estas trincas provavelmente foram provocadas pela expansão de volume resultante da formação dos hidretos na região próxima à interface. As trincas abertas para a superfície permitiram que ocorresse fluxo de hidrogênio molecular em regiões mais profundas da amostra. A região interdendrítica, ou a sua interface com as células dendríticas, também é um caminho rápido para a difusão de hidrogênio, como pode ser visto na FIGURA 99 (b), onde nota-se que a hidrogenação das células dendríticas (zona cinza escura da célula) ocorre da interface para o interior da célula.

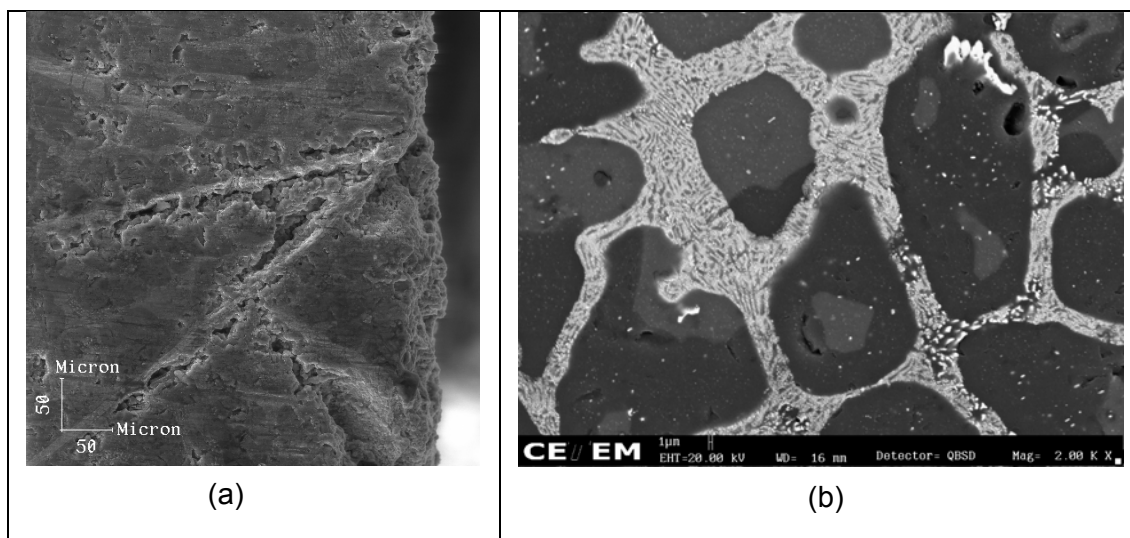


FIGURA 99: Aspectos microestruturais da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni hidrogenada: (a) trincas abertas na interface lâmina pré-eutética / matriz; (b) células eutéticas de magnésio hidrogenadas a partir da interface com as fases interdendríticas.

A partir das curvas P-C-T apresentadas na FIGURA 65, foi traçado o diagrama de Van't Hoff para a liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, apresentado na FIGURA 100. Com o diagrama de Van't Hoff, foram calculadas a entalpia e a entropia de formação do hidreto, $-72,4 \text{ kJmol}^{-1}$ e $-138,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, respectivamente. São valores dentro do esperado para o MgH_2 . Utilizando o diagrama de Van't Hoff, a temperatura de dessorção a 1 atm calculada foi de 523 K, uma apreciável redução em relação aos 552 K do MgH_2 puro.

A curva P-C-T da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni apresenta dois patamares perceptíveis na temperatura de 623 K. Possivelmente o segundo patamar está relacionado com a decomposição do Mg_2NiH_4 , semelhante ao encontrado por YIN, YAMADA *et al.* (2001) na liga $\text{Mg}_{86}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_4$.

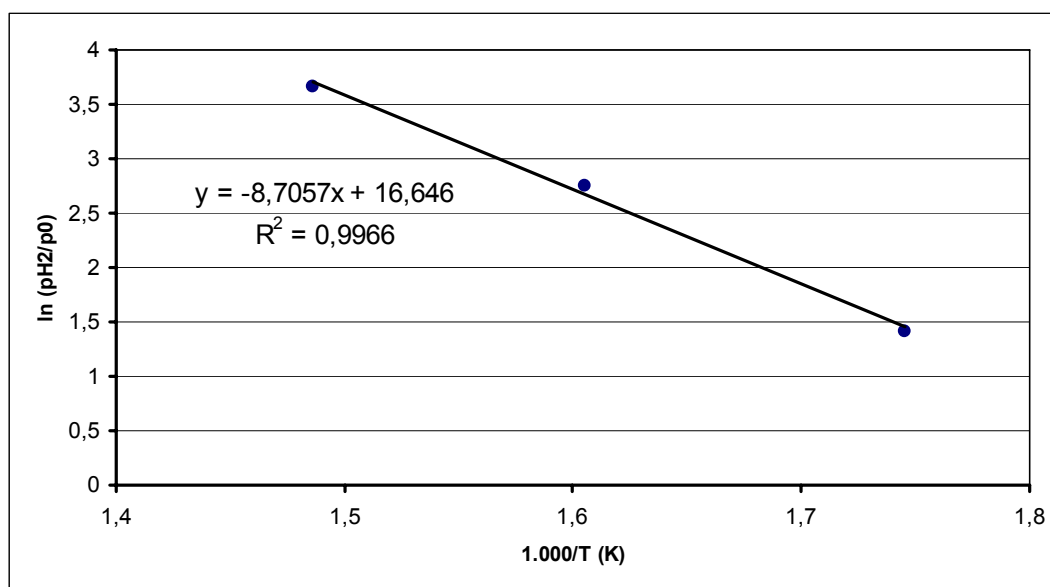


FIGURA 100: Diagrama de Van't Hoff da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni.

As P-C-T de absorção e de dessorção da liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, mostradas nas FIGURAS 66 e 67, apresentam, no patamar referente ao MgH_2 , histerese menor que a fita de Mg-5Al, mostrada na FIGURA 62.

7.9 Análise geral dos resultados

O alumínio em solução mostrou ser efetivo na redução da temperatura de decomposição do MgH_2 . Entretanto a adição de outros elementos à liga para melhorar as cinéticas de absorção e de dessorção de hidrogênio, neste trabalho: Ni e Nd, provocou a precipitação do alumínio na forma de compostos intermetálicos, reduzindo o seu efeito

desestabilizador sobre o MgH_2 . Este fato coloca questões metalúrgicas interessantes como quais elementos devem ser adicionados, e de que forma, para que a melhora em uma determinada propriedade não se dê em prejuízo de outras propriedades? Para prever as propriedades relativas ao hidrogênio de ligas multifásicas, não basta conhecer as propriedades relativas ao hidrogênio das fases constituintes, mas é preciso também avaliar a evolução destas fases ao longo dos ciclos de hidrogenação e desidrogenação que, como se viu neste trabalho, gera mudanças significativas no material e, conseqüentemente, nas suas propriedades.

Com o objetivo de fazer a avaliação da possibilidade de uso das ligas desenvolvidas no armazenamento embarcado de hidrogênio de um automóvel com PaC, mediu-se a taxa de dessorção de hidrogênio, a 673 K, entre as frações acumuladas de 0,2 e 0,8, segundo a metodologia de OELERICH, KLASSEN *et al.* (2001). O resultado é apresentado na TABELA 56. Utiliza-se kWkg^{-1} de liga como unidade, com base no PCI do hidrogênio, 120 MJkg^{-1} .

TABELA 56: Porcentagem de hidrogênio dessorvida e cinéticas de dessorção das ligas produzidas.

Liga	Forma de produção	Revestimento	H ₂ Dessorv. (%em peso)	Temperatura de Dessorção a 1 atm (K)	Cinética de Dessorção (kWkg^{-1} de liga)
Mg-5Al	Convenc.	Sem revest.	0,7	529	1,7
Mg-5Al	Solid. rápida	Sem revest.	3,8	541	3,2
Mg-5Al	Solid. rápida	Com níquel	5,0	553	21,6
Mg-5Al-5Nd	Convenc.	Sem revest.	1,6	~	17,1
Mg-7Al-21Nd-9Ni	Convenc.	Sem revest.	2,8	523	11,9

Na TABELA 56 fica claro o efeito positivo do processo de fabricação, da adição de neodímio e da niquelação.

8. Conclusões

Resultados importantes foram obtidos no desenvolvimento de ligas à base de magnésio para o armazenamento embarcado de hidrogênio, atacando os principais problemas relacionados com estas ligas: a estabilidade do hidreto de magnésio, a dificuldade de ativação e a cinética lenta dos processos de absorção e de dessorção de hidrogênio. A seguir, as principais conclusões deste trabalho:

- O alumínio como elemento de liga, na forma de solução sólida, provoca a diminuição da célula unitária do magnésio, o que causa o decréscimo da temperatura de decomposição do hidreto de magnésio. Na liga Mg-5Al, na forma de disco, produzida por fusão convencional, a temperatura de dessorção do MgH_2 a 1 atm é de 529 K, contra 552 K no magnésio puro.
- A niquelação química de amostras da liga Mg-5Al resulta na melhora da capacidade e da cinética de dessorção do hidrogênio em relação às amostras não niqueladas da mesma liga. Amostras produzidas por solidificação rápida, quando sem revestimento, dessorveram 3,8% em peso de hidrogênio, com a velocidade de dessorção de 3,2 kW/kg de liga, na temperatura de 673 K; quando revestidas, as amostras dessorveram 5,0% em peso de hidrogênio, com a velocidade de dessorção de 21,6 kW/kg de liga, na mesma temperatura.
- A adição de 5% em peso neodímio à liga Mg-5Al resulta na melhora da capacidade e da cinética de dessorção do hidrogênio em relação às amostras da liga Mg-5Al sem a adição de neodímio. Amostras produzidas por fusão convencional, sem neodímio, dessorveram 0,7% em peso de hidrogênio, com velocidade de dessorção de 1,7 kW/kg de liga, na temperatura de 673 K; com neodímio, as amostras dessorveram 1,6% em peso de hidrogênio, com a velocidade de dessorção de 17,1 kW/kg de liga, na mesma temperatura.
- É possível gerar camadas de Mg_3N_2 sobre ligas de Mg-Al, para proteção contra a formação de óxidos e hidróxidos prejudiciais à ativação da liga e para a filtragem do hidrogênio, através do processo de nitretação por plasma pulsado.

- Compostos Mg-Nd sofrem desproporção durante a hidrogenação e induzem a formação de MgH_2 no magnésio adjacente, tanto naquele oriundo do composto Mg-Nd quanto naquele que originalmente estava livre.
- A interface de lâminas intermetálicas perpendiculares à superfície do material é um caminho para a difusão rápida do hidrogênio na liga Mg-7Al-21Nd-9Ni.
- A velocidade da roda e a sobrepressão de expulsão são os parâmetros operacionais do *melt spinner* mais significativos para o controle da microestrutura dos materiais produzidos por solidificação rápida.

9. Referências Bibliográficas

- ABELE, A., 2005, "Status & direction for on-board hydrogen storage", in: Workshop on Manufacturing R&D for the Hydrogen Economy, Washington, USA, 13-14 JUL 2005, visto em <www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/mfg_wkshp_abele.pdf>, acessado em 18/10/2005.
- ACEVES, S. M., MARTINEZ-FRIAS, J., ESPINOSA-LOZA, F., 2002, "Certification Testing and Demonstration of Insulated Pressure Vessels for Vehicular Hydrogen Storage", Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review, visto em <<http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/32405b36.pdf>>, acessado em 10/10/2005.
- AIZAWA, T., KUJI, T., NAKANO, H., 1999, "Synthesis of Mg₂Ni alloy by bulk mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 291, pp. 248-253.
- AKIBA, E., 1999, "Hydrogen absorbing alloys", *Current Opinion in Solid State and Materials Science.*, v.4, pp. 267-272.
- ALEFELD, G. E VÖLKL, J., ed., 1978, Hydrogen in Metals I - Topics in Applied Physics, v. 28, Springer-Verlag, Berlin.
- AMI - American Methanol Institute, *Beyond the Internal Combustion Engine: The Promise of Methanol Fuel Cell Vehicles*, visto em <<http://www.methanol.org/pdfFrame.cfm?pdf=ami.pdf>>, acessado em 12/10 2005.
- ANDREASEN, A., 2004, "Predicting formation enthalpies of metal hydrides", Riso National Laboratory, Report R-1484 (EN), Roskilde, Denmark.
- ANDREASEN, A., SORENSEN, M.B., BURKARL, R. *et al.*, 2005, "Interaction of hydrogen with an Mg-Al alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, no prelo.
- ANL – Argonne National Laboratory, 2004, *Green Transportation Technologies*, USA, visto em <<http://www.transportation.anl.gov/pdfs/R/253.pdf>>, acessado em 01/08/2005.
- BALASUBRAMANIAM, R., 1997, "Hysteresis in Metal-Hydrogen Systems", *Journal of Alloy and Compounds*, v. 253-254, pp. 203-206.
- BARBIR, F., 1999, *Safety issues of hydrogen in vehicles*, visto em <http://www.senternovem.nl/mmfiles/34660_tcm24-124264.pdf>, acessado em 27/04/2003.

- BARRAL, K., 2005, "Technical-economical assessment of sodium borohydride as energy carrier", presentation at IPHE International Conference on Hydrogen Storage June 20-22, 2005, Lucca, Italy.
- BMW, 2005, "BMW Hydrogen Cars", visto em <<http://www.bmwworld.com/hydrogen/strategy.htm>>, acessado em 9/10/05.
- BMWA – FEDERAL MINISTRY OF ECONOMICS AND LABOUR, 2005, "Strategy Report on Research Needs in the Field for Hydrogen Energy Technology", Research Report, n. 546, visto em <<http://www.arbeitsmarktreform.de/Redaktion/Inhalte/Pdf/Publikationen/Dokumentationen/strategy-report-on-research-needs-in-the-field-of-hydrogen-energy-technology-doku-546,property=pdf,bereich=rwb=true.pdf>>, acessado em 9/10/2005.
- BOBET, J.L, AKIBA, E. , DARRIET, B., 2001, "Study of Mg-M (M = Co, Ni e Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying: hydrogen sorption properties", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, pp. 493-501.
- BOGDANOVIC, B., HARTWIG, H.T., SPLIETHOFF, B., 1993, "The development, testing and optimization of energy storage materials based on the MgH₂-Mg system", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.18, pp. 575-589.
- BOGDANOVIC, B., BOHMHAMMEL, K., CHRIST, B. *et al.*, 1999, "Thermodynamic investigation of magnesium-hydrogen system", *Journal of Alloys and Compounds*, v.282, pp. 84-92.
- BOSSEL, U., 2003, "The physics of the hydrogen economy", *European Fuel Cell News*, v.10, n.2 (Jul.), pp.
- BOUARICHA, S., DODELET, J.P., GUAY, D. *et al.*, "Hydriding behavior of Mg-Al and leached Mg-Al compounds prepared by high-energy ball-milling", *Journal of Alloys Compounds*, v.297, pp. 283-293.
- BOUDJEMAA, F., 2004, "The on-board reformer: a transitional solution?", *Clefs CEA*, v. 50/51, pp. 34-35.
- BOUOUDINA, M., GUO, Z.X., 2002, "Comparative study of mechanical alloying of (Mg+Al) and (Mg+Al+Ni) mixtures for hydrogen storage", *Journal of Alloys and Compounds*, v.336, pp.222-231.
- BOUOUDINA, M., GRANT, D., WALKER, G., 2005, "Review on hydrogen absorbing materials-structure, microstructure, and thermodynamic properties", *International Journal of Hydrogen Energy*, no prelo.

- BOUZA, A., READ, C. J., SATYAPAL, S., MILLIKEN, J.A., 2004, "Hydrogen Storage", presentation, 2004 Annual DOE Hydrogen Program Review, visto em <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/review04/st_1_miliken.pdf>, acessado em 04/10/2005.
- BOWMAN Jr., R.C., FULTZ, B., 2002, "Metallic hydrides I: hydrogen storage and other gas-phase applications", *MRS Bulletin*, v.27, pp. 688-693.
- BROWN, L.F., 2001, "A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.26, pp. 281-297.
- BURK, A., GARDNIER, M., 2005, "Hydrogen Storage Options: Technologies and Comparisons for Light-Duty Vehicle Applications", Institute of Transportation Studies, University of California-Davis, visto em <repositories.cdlib.org/cgi/viewcontent.cgi?article=1099&context=itsdavis>, acessado em 05/10/2005.
- CALVO-DAHLBORG, M., 1997, "Structure and embrittlement of metallic glasses", *Materials Science and Engineering A*, v.226-228, pp. 833-845.
- CMDL – Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, *Summary Report nr. 27*, visto em <www.cmdl.noaa.gov/publications/annrpt27/>, acessado em 27/07/2005.
- CHEN, K. Z. ZHANG, Z.K., CUI, Z.L. *et al.*, 1997, "Catalytic properties of nanostructured hydrogen storage nickel particle with cerium shell structure", *Nanostructured Materials*, v.8, pp. 205-213.
- CHEN, D., WANG, Y.M., CHEN, L. *et al.*, 2004, "Alloying effects of transition metals on chemical bonding in magnesium hydride MgH_2 ", *Acta Materialia*, v.52, pp. 521–528.
- CHINTAWAR, P.S., BOWERS, B., XUE, A., *et al.*, 2004, "Advanced High-Efficiency Quick-Start Fuel Processor for Transportation Applications", U.S. DOE Hydrogen FY 2004 Progress Report Program, pp. 429-434, visto em <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/annual04/ivf1_chintawar.pdf>, acessado em 14/10/2005.
- CHUANG, H.J., CHAN, S.L.I., 2001, "Effect of Ni encapsulation on the properties of Ti–Zr-based hydrogen storage alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 314, pp. 224 – 231.
- CONCAWE – CONSERVATION OF CLEAN AIR AND WATER IN EUROPE, EUCAR – EUROPEAN COUNCIL FOR AUTOMOTIVE R&D, 2003, *Well-to-wheels analysis*

- of future automotive fuels and power trains in the European context*, visto em <ies.jrc.cec.eu.int/Download/eh/38>, acessado em 26/09/2005.
- CRUTZEN, H., “Compressed hydrogen storage, vehicles and the hydrogen infrastructure: the short / medium term answer”, visto em <www.jrc.cec.eu.int/more_information/download/compressed%20hydrogen%20storage.pdf>, acessado em 01/10/2005,
- DAVID, E., 2005, “An overview of advanced materials for hydrogen storage”, *Journal of Materials Processing Technology*, v.162-163, pp. 169-177.
- DOCTER, A., LAMM, A., 2000, “Gasoline Fuel Cell Systems”, *Journal of Power Sources*, v.84, pp.194-200.
- DOE – U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 1996, *Stationary Storage and Purification of Hydrogen Using Nickel-Coated Magnesium Powder*. Report DE-FC36-96GO10142.
- DOE – U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 1999, “Stationary Storage and Purification of Hydrogen Using Nickel-Coated Magnesium Powder”, Arthur D. Little, Inc., Final Report, U.S. Department of Energy, Contract Number DE-FC36-96GO10142.
- DOE – U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2005, *Targets for on-board hydrogen storage systems: Current R&D focus is on 2010 Targets*, visto em <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/freedomcar_targets_explanations.pdf> , acessado em 3/08/2005.
- DOUGLAS, D.L., 1977, “The storage and release of hydrogen from magnesium alloy hydrides for vehicular applications”, in: *Hydrides for Energy Storage*, Proc. Of Int. Symp., Gelio Norway, 14-19 Aug., ed. A.F.Anderson e A.J.Maeland, Pergamon Press.
- DORNHEIM, M., KLASSEN, T., BORMANN, R., “Hydrogen storage materials”, visto em <http://www.jsps.go.jp/j-bilat/asi/data_2004/L18.pdf>, acessado em 24/10/2005.
- DYNETEK, 2005, “DyneCell Lightweight Fuel Storage Systems”, visto em <www.dynetek.com>, acessado em 29/09/2005.
- EIHP2 – European Integrated Hydrogen Program, 2004, *Final Technical Report*, visto em <http://www.eihp.org/public/Reports/Final_Report/JointFinalReport/JOINT_FINAL_REPORT_FINAL-Version_30APR2004-PDF_Publishable.pdf>, acessado em 30/09/2005.

- EISENBERG, F.G., GOODELL, P.D., 1983, "Cyclic response of reversible hydriding alloys in hydrogen containing carbon monoxide", *Journal of Less-Common Metals*, v. 89, pp. 55-62
- ENVIRONMENT AGENCY, 2005, *End of Life Vehicles Directive*, visto em <http://www.environment-agency.gov.uk/business/444217/444663/591015/?version=1&lang=_e>, acessado em 2/08/2005.
- EWALD, R., 1998, "Requeriments for Advanced Mobile Storage Systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 23, n.9 (Sep.), pp. 803-814.
- FCTODAY – FUELCELL TODAY, 2001, visto em <http://www.fuelcelltoday.com/FuelCellToday/FCTFiles/FCTArticleFiles/article_345_hfcl1101.pdf>, acessado em 11/10/2005.
- FISCHER, G., SCHNAGL, J., SARRE, C., et al., "Function of the Liquid Hydrogen Fuel System for the New BMW 7 Series", visto em <<http://www.waterstof.org/20030725EHECO2-181.pdf>>, acessado em 08/10/2005.
- FLYNN, J.E., "Rapid Solidification Technology for Reduced Consumption of Strategic Materials", Noyes Publ., Park Ridge, USA, 1985.
- FRANZKY, S., 2002, "High Pressure 825 bar Hydrogen Storage", *Fuel Cells Bulletin*, v.2002, n.9, pp. 9-10.
- FRIEDLMEYER, G., ARAKAWA, M., HIRAI, T., et al., 1999, "Preparation and structural, thermal and hydriding characteristics of melt-spun Mg-Ni alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 292, pp. 107-117.
- FUEL CELL 2000, 2005, "Fuel Cell Vehicles", visto em <<http://www.fuelcells.org/info/charts/carchart.pdf>>, acessado em 20/09/2005.
- FUKAI, Y., 1993, "*The metal-Hydrogen System –Basic Bulk Properties*", Springer Series in Materials Science 21, 1 ed., Berlin, Springer-Verlag.
- GENUNCIO, C.G.A., 2003, "Efeitos de Parâmetros de Processo na Geometria de Fitas de Liga Mg-10Al Produzidas por *Melt Spinning*", Projeto de Formatura, Depto. de Engenharia Mecânica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- GROLL, M., ISSELHORST, A., AND WIERSE, M., 1994, "Metal hydride devices for environmentally clean energy technology", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.19, pp. 507-515.
- GROSS, K., 2003, "The reversible hydride solution for hydrogen storage", presentation at Global Climate and Energy Project Hydrogen Workshop, 14-15 abril, Stanford

- University, Palo Alto, USA, visto em <
http://gcep.stanford.edu/pdfs/hydrogen_workshop/Gross.pdf>, acessado em
 18/10/2005.
- GROSS, K.J., SPATZ, P., ZÜTTEL, A, et al., 1997, "Mg composites for hydrogen storage: the dependence of hydriding properties on composition", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 261, pp. 276-280.
- GROSS, K.J., CHARTOUNI, D., LEROY E., 1998, "Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage: the relationship between morphology and kinetics", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 269, pp. 259-270.
- GUTHRIE, S.E., THOMAS, G.J., BAUER, W. et al., 1996, *The development of lightweight hydride alloys based on magnesium*, Sandia National Laboratory, In: Report DE-AC04_94AL85000 for U.S. DOE.
- HAN, J.S., PEZAT, M., LEE, J-Y, 1986, "Thermal desorption of hydrogen from magnesium hydride", *Scripta Metallurgica*, v.20, pp. 951-956.
- HAN, J.S., PEZAT, M., LEE, J-Y, 1987, "A study of decomposition of magnesium hydride by thermal analysis", *Journal of Less Common Metals*, v. 130, pp. 395-402.
- HARBIG, P., 2005, "MAGNA's motivation for developing hydrogen tanks and for integrating alternative drive systems", visto em <
http://edit.bmvit.gv.at/sixcms_upload/media/191/alpbach_pr_sentation_harbig.pdf>, acessado em 21/10/2005.
- HEUNG, L.K., 2003, "Using metal hydride to store hydrogen", Report n. WSRC-MS-2003-00172, U.S. DOE, visto em
 <<http://sti.srs.gov/fulltext/ms2003172/ms2003172.pdf>>, acessado em 18/10/2005.
- HIGUCHI, E., et al., 2001, "Effects of fluorination of AB₂-type alloys and of mixing with AB₅-type alloys on the charge-discharge characteristics", *Electrochimica Acta*, v. 46, pp. 1191-1194.
- HÖHLEIN, B., BIEDERMANN, P., GRUBE, T. et al., 1999, "Fuel Cell Power Trains for Road Traffic", *Journal of Power Sources*, v.84, n.2 (Dec), pp. 203 - 213.
- HULD, T., 2001, *Compilation of Existing Safety Data on Hydrogen and Comparative Fuels*, Deliverable Report, EIHP-2, visto em
http://www.eihp.org/public/documents/CompilationExistingSafetyData_on_H2_and_ComparativeFuels_S..pdf, acessado em 30/09/2005.
- HOUT, J., LIANG, G., SCHULZ, 2001, "Mechanically alloyed metal hydride systems", *Applied Physics A*, v.72, pp. 187-195.

- HYNET – The European Thematic Network on Hydrogen, 2003, “Hydrogen storage”, In: On the Way towards a European Hydrogen Energy Road Map, data source book, Chapter 3, visto em <hynet.info/hyactiv/docs/chapter-3.pdf>, acessado em 18/10/2005.
- IEA - International Energy Agency, 2001, *World Energy Outlook 2000*, visto em www.iea.org/textbase/nppdf/free/2000/weo2000.pdf, acessado em 27/07/2005.
- IJAZ, M.I., 2000, “Hydrogen Energy Systems in Future Fuel Cell Electric Vehicles”, In: 17th International Electric Vehicle Symposium, Montreal, Canada, October 2000.
- INGOLFSSON, H.P., SKULASON, J.B., GUNARSSON, G., et al., 2005, “Production of Sodio Borohydride in Iceland”, presentation at IPHE International Conference on Hydrogen Storage June 20-22, 2005, Lucca, Italy.
- INEEL – Idaho National Engineering And Environmental Laboratory, 1999, *Safety Issues with Hydrogen as a Vehicle fuel*, Cadwallader, L. C., J. S. Herring
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change , 2001a, *Climate Change 2001: The Scientific Basis –Technical Summary*, visto em www.ipcc.ch/pub/wg1TARtechsum.pdf, acessado em 21/07/2005.
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001b, *Climate Change 2001: The Scientific Basis –Summary for Policymakers*, visto em www.ipcc.ch/pub/spm22-01.pdf, acessado em 21/07/2005.
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001c, *Climate Change 2001: Mitigation – Technical Summary*, visto em <http://www.ipcc.ch/pub/wg3TARtechsum.pdf>, acessado em 18/02/2002.
- ISO – International Organization for Standardization, 2001, “Basic Considerations for the Safety of Hydrogen Systems”, Draft Publicly Available Specification ISO/DPAS 15916.
- JAMES, B. D., BAUM, G. N., LOMAX Jr., F. D. et al., 1996, *Comparison of Onboard Hydrogen Storage for Fuel Cell Vehicles*, Ford Motor Company.
- JAMES, B.D., ARIFF, G.D., KUHN, R.C. et al, 2003, “DFMA Cost Estimates of Fuel-Cell/Reformer Systems at Low/Medium/High Production Rates”, Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies FY 2003 Progress Report, U.S. DOE, pp. 1-5.
- JUNG, P., 1999, “Technical and Economical Assessment of Hydrogen and Methanol Powered Fuel Cell Electric Vehicles”, M.Sc. Thesis, Göteborg University, Gothenburg, Sweden.

- KIM, Y.G., LEE, J.Y., 1988, "Effects of oxygen on the hydrogenation properties of $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ upon pressure cycling", *Journal of the Less Common Metals*, v.144, pp. 331-339.
- 2.10.1 KIRCHHEIM, R., MÜTSCHLE, T., KIENINGER, W. *et al.*, 1988, "Hydrogen in Amorphous and nanocrystalline metals", *Materials Science and Engineering*, v. 99, pp. 457-462.
- KONCZOS, G., BÁRSONY, I., DEÁK, P., 1998, "Solidification of melts", In: *Introduction to Materials Science And Technology*, Technical University of Budapest, visto em <<http://surphy.fat.bme.hu/pub/MaterSci/T03.DOC.pdf>>, acessado em 31/10/2005.
- KRAINZ, G., BARTLOK, G., BODNER, P., *et al.*, 2004, "Development of Automotive Liquid Hydrogen Storage Systems", *AIP Conference Proceedings*, v. 710, n.1, pp. 35-40.
- LARSEN, H., FEIDENHANS'L, R., PETERSEN, L.S., 2004, "Hydrogen and its competitors", Riso Energy Report 3, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark.
- LATROCHE, M., 2004, "Structural and Thermodynamic properties of metallic hydrides used for energy storage", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.65, pp. 517-522.
- LI, Z.P., HIGUCHI, E., LIU, B.H. , *et al.*, 1999, "Eletochemical properties and characteristics of a fluorinated AB_2 alloy", *Journal of Alloy and Compounds*, v. 293-295, pp. 593-600.
- LIANG, G., HUOT, J., BOILY, S. *et al.*, 1999, "Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 -TM (TM=Ti, V, Mn, Fe and Ni)", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 292, pp. 247-252.
- LIANG, G., BOILY, S., HUOT, J. *et al.*, 1998, "Hydrogen absorption properties of a mechanically milled Mg-50 wt% LaNi_5 composite", *Journal of Alloys and Compounds*, v.268, pp. 302-307.
- LIBOWITZ, G. G., 1965, *The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides*, New York, W. A. Benjamin Inc.
- LIBOWITZ, G. G., 1976, "Metal Hydrides for Energy Storage", In: Stein, C. (ed.) *Critical Materials Problems in Energy Production*, New York, USA, Academic Press.
- LIBOWITZ, G. G. , MAELAND, A.J., 1979, "Hydrides", In: Gschneidner Jr., K. A., Eyring, L. (eds.) *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1 ed., capítulo 26, North-Holland Publishing Company.

- LINDE, 2005, "CoolH₂", visto em <http://www.linde-gas.com/international/web/lg/com/like/gcom30.nsf/DocByAlias/hydrogen_storage>, acessado em 09/10/2005.
- LISS, W. E., RICHARDS, M., KOUNTZ, K. et al., 2002, "Development and Validation Testing of Hydrogen Fast-Fill Fueling Algorithms", visto em http://www.gastechnology.org/webroot/downloads/en/1ResearchCap/1_2EnergySys/H2AccuFill.pdf, acessado em 05/10/2005.
- LONGFIELD, P. D., RAUPPIUS, R., RICHTER, W., 2001, "Novel long-life electroless nickel with continuous regeneration by electrodialysis", *Metal Finishing*, v.99, pp. 36-43
- MAELAND, A.J., 2003, "Approaches to increasing gravimetric hydrogen storage capacities of solid hydrogen storage materials", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.28, pp. 821 – 824.
- MINTZ, M.H., GAVRA, Z., KIMMEL, G. et al., 1980, "The reaction of hydrogen with magnesium alloys and magnesium intermetallic compounds", *Journal of Less Common Metals*, v.74, pp. 263-270.
- MITLITSKY, F., WEISBERG, A. H., MYERS, B., 2000, "Vehicular Hydrogen Storage Using Lightweight Tanks", Proceedings of the 2000 U.S. DOE Hydrogen Program Review, visto em <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/28890m.pdf>, acessado em 9/10/2005.
- MOEN, R.D., NOLAN, T.W., PROVOST, L.P., , 1991, In: *Improving Quality Through Planned Experimentation*, New York, USA, Mc.Graw-Hill.
- MORI, D., HARAOKAWA, N., KOBAYASHI, N., et al., 2005, "High pressure metal hydride tank for fuel cell vehicle", presentation at IPHE International Hydrogen Storage Conference, Lucca, Italy, 19-22 June 2005, visto em <[http://www.iphe.net/Storage%20-%20Lucca/Presentations_Final%20pdf%20for%20website/Monday\(6\)%20Diagoro%20Mori%20HighPressureMH_IPHE.pdf](http://www.iphe.net/Storage%20-%20Lucca/Presentations_Final%20pdf%20for%20website/Monday(6)%20Diagoro%20Mori%20HighPressureMH_IPHE.pdf)>, acessado em 18/10/2005.
- MORINAGA, M., YUKAWA, H., NAKATSUKA, K. et al., 2002, "Role of constituent elements and design of hydrogen storage alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 330-332, pp. 20-24.
- NAE – National Academy Of Engineering, 2004, *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*, The National Academy Press, visto em

- <<http://www.nap.edu/books/0309091632/html/index.html>, acessado em 11/10/2005.
- NAVC – Northeast Advanced Vehicle Consortium, 2000, *Future Wheels II*, USA, visto em <http://www.navc.org/Future_Wheels_I.pdf>, acessado em 29/07/2005.
- NAVC – Northeast Advanced Vehicle Consortium, 2003, *Future Wheels II*, USA, visto em <http://www.navc.org/Future_Wheels_II.pdf>, acessado em 29/07/2005.
- NHA – The National Hydrogen Association, DOE – U.S. Department of Energy, “Hydrogen Safety”, fact sheets series visto em http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_safety_fsheets.pdf, acessado em 29/09/2005.
- NIEDZWIECKI, A., 2001, “Storage”, Proc. Hydrogen Vision Meeting, US DOE, Washington, 15-16 Nov. 2001.
- NIELSEN, L. H., JORGENSEN, K., 2000, *Electric Vehicles and Renewable Energy in the Transport Sector – Energy System Consequences*, Riso National Laboratory, Denmark.
- NUVERA, 2005, visto em www.nuvera.com, acessado em 17/10/2005.
- NORITAKE, T., AOKI, M., TOWATA, S., 2002, “Chemical bonding of hydrogen in MgH₂”, *Applied Physics Letters*, v.81, pp. 2008-2010.
- OELERICH, W., KLASSEN, T., BORMANN, R., 2001, “Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials”, *Journal of Alloys and Compounds*, v.315, pp. 237–242.
- OELERICH, W., KLASSEN, T., BORMANN, R., 2001a, “Comparison of the catalytic effects of V, V₂O₅, VN, and VC on the hydrogen sorption of nanocrystalline Mg”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 322, pp. L5-L9.
- OGDEN, J.M., STEINBUGLER, M. M., KREUTZ, T. G., 1999, “A comparison of Hydrogen, Methanol and Gasoline as Fuels for Fuel Cell Vehicles: Implications for Vehicle Design and Infrastructure Development”, *Journal of Power Sources*, v.79, n.1 (Jun.), pp.143-168.
- OI, T., MAKIA, K., SAKAKI, Y., 2004, “Heat transfer characteristics of the metal hydride vessel based on the plate-fin type heat exchanger”, *Journal of Power Sources*, v.125, n.1 (Jan.), pp. 52–61.
- OKUYAMA, H., SIGA, W., TAKAGI, N., *et al.*, 1998, “Path and mechanism of hydrogen absorption at Pd(100)”, *Surface Science*, v. 401, pp. 344–354.

- ORIMO, S., FUJI, H., 1998, "Effects of nanometer-scale structure on hydriding properties of Mg-Ni alloys: a review", *Intermetallics*, v.6, pp. 185-192.
- OVSHINSKY, S. R., 2003, "New science and technology the basis of the hydrogen economy", presentation at the National Hydrogen Association's, 14th Annual U.S. Hydrogen Conference and Hydrogen Expo, Washington, USA, visto em http://www.ovonic.com/PDFs/stan_nha_presentation_030603/sro_nha_pres_030603.pdf, acessado em 20/10/2005.
- PALADE, P., SARTORI, S., MADDALENA, A. *et al.*, 2005, "Hydrogen storage in Mg-Ni-Fe compounds prepared by melt spinning and ball milling", *Journal of Alloys and Compounds*, no prelo.
- PARK, E.S., KANG, H.G., KIM, W.T. *et al.*, 2001, "The Effect of Ag addition on the glass-forming ability of Mg-Cu-Y metallic glass alloys", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.279, pp. 154 –160.
- PEDERSEN, S. A., JENSEN, K., LARSEN, B. *et al.*, 1987, "The formation of hydride in pure magnesium foils", *Journal of the Less-Common Metals*, v.131, pp. 31-40.
- PETERS, R., DÜSTERWALD, H.G., HÖHLEIN, B., 2000, "Investigation of a Methanol Reformer Concept Considering the particular Impact on Dynamics and Long-term Stability for Use in a Fuel-cell-powered Passenger Car", *Journal of Power Sources*, v.86, pp. 507-514.
- PETTERSSON, J., HJORTSBERG, O., 1999, "Hydrogen Storage Alternatives – A Technological and Economic Assessment", KFB SERIES – Kommunikationsforsknings-beredningen, Stockholm.
- REDA, M., EL-MAGD, A., 2001, "Additives for Electroless Nickel Alloy Coating Processes", *Metal Finishing*, v. 99, pp. 77 – 83.
- RAISSI, A.T-, 2002, "Hydrogen from Ammonia and Ammonia-Borane Complex for Fuel Cell Applications", Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review , pp. 1-17.
- RIIS, T., SANDROCK, G., ULLEBERG, O., 2005, *et al.*, 2005, "Hydrogen Storage: Gaps and Priorities", visto em http://www.ieahia.org/pdfs/HIA_Storage_G&P_Final_with_Rev.pdf acessado em 05/10/2005.
- RODRIGUES, J. A., 1994, "Fundamentos da Reação Metal-Gás", In: Miranda, P. E. V. , Rodrigues, J. A. (eds.), *Gases em Metais e Ligas*, 1 ed., capítulo 1, Rio de Janeiro, Brasil, Editora Didática e Científica Ltda.

- (S&T)² Consultants Inc. , 2000, Assessment of Emissions of Greenhouse Gases from Fuel Cell Vehicles, Canada.
- SANDIA NATIONAL LABORATORIES, 2005, Hydride Information Center, acessado em <http://hydpark.ca.sandia.gov/>, visto em 17/10/2005.
- SANDROCK, G., 1999, "A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 293-295, pp. 877-888.
- SANDROCK, G., 1999, "A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view", *Journal of Alloys and Compounds*, v.293-295, pp. 877-888.
- SANDROCK, G.D., GOODELL, P.D., 1984, "Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: Overview and engineering considerations", *Journal of Less-Common Metals*, v. 104, pp. 159-173.
- SANDROCK, G., GROSS, K., THOMAS, G. et al, 2002, "Engineering considerations in the use of catalyzed sodium alanates for hydrogen storagen", *Journal of Alloys and Compounds*, v.330-332, pp. 696-701.
- SCHAAF, P., 2002, "Laser nitriding of metals", *Progress in Materials Science*, v.47, pp. 1 – 161.
- SCHLAPBACH, L., SEILER, A., STUCKI, F., et al., 1980, "Surface Effects and the formation of metal hydrides", *Journal of Less-Common Metals*, v.73, pp. 145-160.
- SCHMIDT, S.R., LAUNSBY, R.G., 1998, "*Understanding Industrial Design Experiments*", ed. Air Academy Press, 4th ed., Colorado Springs.
- SCHÖBER, T., WENZL, H., 1978, in *Hydrogen in Metals I*, Topics in Applied Physics, v. 29, ed. G. Alefeld e J. Völkl, Springer, Berlin.
- SCHULZ, R., HUOT, J., LIANG, G. et al., 1999, "Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies", *Materials Science and Engineerig A*, v.267, pp.240-245.
- SCHÜTH, F., BOGDANOVIC, B., FELDERHOFF, M., 2005, "Alanates as potential storage materials", presentation at IPHE International Conference on Hydrogen Storage June 20-22, 2005, Lucca, Italy.
- SEILER, A., SCHLAPBACH, L., WALDKIRCH, T. et al., 1980, "Surface analysis of Mg₂Ni-Mg, Mg₂Ni and Mg₂Cu", *Journal of the Less Common Metals*, v.73, pp. 193-199.
- SENKOV, O. N., MIRACLE, D. B., 2001, "Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys", *Materials Research Bulletin*, v.36, pp. 2183-2198.

- SHARMA, A.K., SURESH, M.R., BHOJRAJ, H. *et al.*, 1998, "Electroless nickel plating on magnesium alloy", *Metal Finishing*, v. 96, pp. 10 – 18.
- SHIM, I.O., BYRNE, J.G., 1990, "A study of hydrogen embrittlement in 4340 steel I: Mechanical aspects", *Materials Science and Engineering*, v.123 n.2 (Feb.), pp. 169-180.
- SIROSH, N., 2002, *Hydrogen Composite tank Program*, In: Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review, visto em <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/32405b27.pdf>, acessado em 14/07/2005.
- SMITHSON, H., MARIANETTI, C.A., MORGAN, D. *et al.*, 2004, "First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides", *Physical Review B*, v.66, 144107, pp. 1-10.
- SPASSOV, T. , KÖSTER, U., 1999, "Hydrogenation of amorphous and nanocrystalline Mg-based alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 287, pp. 243-250.
- STEINEMANN, P. P., 1999, *R&D Strategies for New Automotive Technologies: Insights from Fuel Cells*, Massachusetts Institute of Technology, visto em imvp.mit.edu/papers/99/fuelcell.pdf, acessado em 21/07/2005.
- STETSON, N., BOUCARD, P., WILLIAMS, C., *et al.*, 2003, "Material classification regulations and their Impact on reversible metal hydride hydrogen storage systems", presentation at the National Hydrogen Association's, 14th Annual U.S. Hydrogen Conference and Hydrogen Expo, Washington, USA, visto em http://www.ovonic.com/PDFs/ned_nha_presentation_030603/stetson_nha_paper_2003.pdf, acessado em 20/10/2005.
- STORHY – Hydrogen Storage Systems for Automotive Applications, 2005, "Cryogenic Storage", visto em <http://www.storhy.net/pages.php?page=E03>, acessado em 09/10/2005.
- SURYANARAYANA, C., 1991, "Rapid Solidification", In: Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J., (ed.), *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, v. 15, chapter 2, Weinheim, Germany, VCH.
- The PEMBINA Institute for Appropriate Development, 2000, *Climate-Friendly Hydrogen Fuel: A Comparison of the Life-Cycle Greenhouse Gas Emissions for selected Fuel Cell Vehicle Hydrogen Production Systems*, Canada.
- THIOKOL, 2000, "High-Pressure Conformable Hydrogen Storage for Fuel Cell Vehicles", In: Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review, visto em

- www.eere.doe.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/28890cc.pdf, acessado em 29/09/2005.
- THOMAS, G., 2005, "Hydrogen Storage Materials with a Systems Perspective", presentation at IPHE International Hydrogen Storage Conference, Lucca, Italy, 19-22 June 2005. Visto em <<http://www.iphe.net/Storage%20-%20Lucca/George%20Thomas%20Lucca%20presentation%20final.pdf>>, acessado em 05/10/2005.
- THOMAS, C. E., JAMES, B. D., LOMAX Jr., F. D. et al., 2000, "Fuel Options for the Fuel Cell Vehicle: Hydrogen, Methanol or Gasoline?", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.25, n.6 (Jun.), pp. 551 – 567.
- TIAX, 2004, "Failure Modes and Effects Analysis for Hydrogen Fueling Options", Technical Consultant Report to California Energy Comission, visto em <http://www.energy.ca.gov/2005publications/CEC-600-2005-001/CEC-600-2005-001.PDF>, acessado em 04/10/2005.
- TKATCH, V.I., LIMANOVSKII, A.I., DENISENKO, S.N. et al., 2002, "The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling", *Materials Science and Engineering A*, v. 323, pp. 91-96.
- TODD, I., DAVIES, H.A., GIBBS, M.R.J., 1999, "The effect of ambient gases on surface quality and related properties of nanocrystalline soft magnetic ribbons produced by melt spinning", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.196-197, pp. 196 – 198.
- TOYOTA, 2005, visto em <www.toyota.com>, acessado em 12/10/2005.
- TROTTA, B.P., 2000, "Barreiras de difusão para o hidrogênio em aço api 5l x-65 criadas por nitretação iônica por plasma pulsado", Tese de Mestrado, Coppe/UFRJ.
- TZIMAS, E., FILIOU, C., PETEVES, S.D., et al., 2003, "Hydrogen Storage: State-of-the-Art and Future Perspective", European Commission, Directorate General Joint Research Centre (DG JRC), Institute for Energy, Petten, The Netherlands.
- UCHIDA, H., KUJI, T., 1999, "Hydrogen solubility in rare earth based hydrogen storage alloys", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.24, pp. 871-877.
- VAJEESTON, P., RAVINDRAN, P., VIDYA, R., et al., 2003, "Short hydrogen-hydrogen separation in $RNiInH_{1.333}$ ($R=La, Ce, Nd$)", *Physical Review B*, v.67, 014101, pp. 1-11.

- VAJEESTON, P., RAVINDRAN, P., FJELLVÅG, H., *et al.*, 2004, "Search for metal hydrides with short hydrogen–hydrogen separation: Ab initio calculations", *Physical Review B*, v.70, 014107, pp. 1-12.
- VEGGE, T., HEDEGAARD-JENSEN, L.S., BONDE, J. *et al.*, 2005, "Trends in hydride formation energies for magnesium-3d transition metal alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v.386, pp. 1–7.
- VINCENT, J.H., HERBERTSON, J.G., DAVIES, H.A., "The process physics of melt spinning and planar flow casting", in Proc. 4th Int. Conf. On Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981.
- WANG, M. Q., 1999, *GREET 1.5 – Transportation Fuel-Cycle Model*, Argonne National Laboratory, USA.
- WANG, X.-L., HARAIKAWA, N., SUDA, S., 1995, "A Study of the surface composition and structure of fluorinated Mg-based alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v.231, pp. 397-402.
- WANG, P., ZHANG, H.F., DING, B.Z. *et al.*, 2000, "Direct hydrogenation of Mg and decomposition behavior of the hydride formed", *Journal of Alloys and Compounds*, v.313, pp. 209–213.
- WARLIMONT, H., 2001, "Amorphous metals driving materials and process innovations", *Materials Science and Engineering A*, v. 304-306, pp. 61-67.
- WATSON, R. T., ZINYOWERA, M. C., MOSS, R. H., 1996, *Technologies, Policies and Measures for Mitigating Climate Change*, IPCC-II / UNFCCC.
- WEBSTER, C., 2001, "Taking new approaches in standards-development for products for new markets: The development of ISO 11439 for compressed natural gas vehicle cylinders", *ISO Bulletin*, n.2, pp. 15-18.
- WEISBERG, A., 2004, "Next generation physical hydrogen storage", DOE Hydrogen Program FY 2004 Program Review, pp. 190-194. Visto em <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/annual04/iii3_weisberg.pdf>, acessado em 16/10/2005.
- WEISBERG, A., ACEVES, S., ESPINOSA, F., 2005, "Advanced Concepts for Containment of Hydrogen and Hydrogen Storage Materials", Presentation at 2005 U.S. DOE Hydrogen Program Annual Merit Review, visto em http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/st16_aceves.pdf, acessado em 10/10/2005.

- WEISS, M. A., HEYWOOD, J. B., DRAKE, E. M. et al., 2000, *On the Road in 2020 – A Life-cycle Analysis of New Automobile Technology*, Massachusetts Institute of Technology, USA.
- WESTBROOK, J. H., 1977, *Intermetallic Compounds*, New York, Robert E. Krieger Publishing Company.
- WIMMER, E., 2005, "The growing importance of computations in materials science. Current capabilities and perspectives", *Materials Science-Poland*, v. 23, pp. 325-345.
- WISWALL, R., 1978, "Hydrogen Storage in Metals", In: Alefeld, G., Völk, J. (eds.), *Hydrogen in Metals II: Application-Oriented Properties*, 1 ed., chapter 5, New York, USA, Springer-Verlag.
- WOLF, J., 2002, "Liquid Hydrogen Technology for Vehicles", *MRS Bulletin*, v. 27, n.9 (Sep.), pp. 584-587.
- WU, Y., 2003, "Hydrogen Storage via Sodium Borohydride: Current Status, Barriers, and R&D Roadmap", presentation in The Global Climate and Energy Project (GCEP) – Stanford University, April 14-15, USA.
- WU, Y., 2004, "Low cost off-board regeneration of sodium borohydride", DOE Hydrogen Program FY 2004 Progress Report Review. Visto em http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/annual04/iiib1_wu.pdf, acessado em 16/10/2005.
- YAMANE, K., FURUHAMA, S., 1998, "A Study on the effect of the total weight of fuel and fuel tank on the driving performances of cars", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.23, n.9 (Sep.), pp. 825-831.
- YAPP, R., DAVIES, H.A., LECCABUE, F., et al., 1999, "The influence of ambient gas pressure on the surface quality and magnetic properties of nanocrystalline NdFeB based melt spun ribbons", *Materials Letters*, v. 38, pp. 33 – 38.
- ZALUSKA, A., ZALUSKI, L., STRÖM-OLSEN, J.O., 1999, "Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 289, pp. 197-206.
- ZALUSKI, L., ZALUSKA, A., TESSIER, P. et al., 1995, "Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ e FeTi", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 217, pp. 295-300.
- ZALUSKI, L., ZALUSKA, A., STRÖM-OLSEN, J.O., 1997, "Nanocrystalline metal hydrides", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 253-254, pp. 70-79.

- ZHANG, Q., SMITH, G., WU, Y., et al., 2005, "Catalytic hydrolysis of sodium borohydride in an auto-thermal fixed-bed reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, no prelo.
- ZÜTTEL, A., 2003, "Materials for hydrogen storage", *Materials Today*, v.6, n.9 (Sep.), pp. 24-33.
- ZÜTTEL, A., 2004, "Hydrogen, the energy carrier for a sustainable future", palestra proferida na Vrije Universiteit Amsterdam, visto em <<http://www.ifres.ch/Homepage/DB/Oratie.pdf>>, acessado em 29/10/2005.
- ZÜTTEL, A., 2004a, "Hydrogen storage methods", *Naturwissenschaften*, v.91, pp. 157-172.
- ZÜTTEL, A., 2005, "Overview of state-of-the-art in hydrides", presentation at IPHE International Hydrogen Storage Conference, Lucca, Italy, 19-22 June 2005. Visto em <http://www.iphe.net/Storage%20-%20Lucca/Presentations_Final%20pdf%20for%20website/Monday/Zuettel_IPHE%20Storage%20Lucca.pdf>, acessado em 14/10/2005.
- ZÜTTEL, A., WENGER, P., SUDAN, P., et al., 2004, "Hydrogen density in nanostructured carbon, metals and complex materials", *Materials Science and Engineering B*, v.108, pp. 9–18.