

ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO
EM LIGAS METÁLICAS A BASE DE MAGNÉSIO

Gloria Isabel Duarte Poveda

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. Jacky Lesage, D.d'Etat .

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

Prof. Fernando Luis Bastian, Ph.D.

Dr. Luiz Alberto da Cunha Bustamante, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MAIO DE 2007

POVEDA, GLORIA ISABEL DUARTE

Armazenamento de Hidrogênio em
Ligas Metálicas a Base de Magnésio

[Rio de Janeiro] 2007

XXVII, 206 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,
D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
2007)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Armazenamento de Hidrogênio

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”

(Fernando Pessoa)

Agradecimentos

Segundo o ditado cotidiano “Todo sacrifício vale a pena”, mais uma vez comprovei que é verdade. Ainda que nada seja totalmente perfeito, só tenho a agradecer de coração às pessoas e entidades que fizeram possível a oportunidade de fazer o Doutorado neste país maravilhoso onde o melhor sem dúvida é a sua gente. Muito Obrigada, vocês são Nota 10!!!.

Agradeço a Deus, sem ele nada vale a pena, e ele faz todo perfeito para mim.

Aos meus pais, Maruja e Angel, meu apoio incondicional nos momentos que sempre preciso.

A meu irmão, Adrian, ainda que seja mais novo do que eu, é minha inspiração e meu grande exemplo.

A minha tia, Olga, ao meu primo, Andresito, seu apoio e amor tem sido fundamental em cada etapa da minha vida. A minha avo, Ana, por todo o seu carinho.

Aos todos meus amigos na Colômbia, e no Brasil, que torceram por meu sucesso.

Ao Prof. Paulo Emílio, meu orientador, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Hidrogênio e por acreditar no meu trabalho.

Ao Bustamante, sempre presente, um verdadeiro mestre.

Aos meus colegas e amigos do Lab. de Hidrogênio, Aurélio, Alexandre, Bianca, Cristia, Christian, Carlos Guilherme, Daniele, Elaine, Ellen, Edvaldo, Felipe, Flábia, Giancarlo, Gilmar, Guilherme, Gustavo Guerra, Gustavo Santiago, Hugo, Ingrid, Íris, Isabel, Josué, Juan Lucas, Lucas, Marcos, Marcos Antonio, Patrícia, Pedro, Prof. Coutinho, Prof. Mesquita, Prof. Feugeas, Rafaella, Roberto, Selma, Simone, Sidnei, Taisa, Thamara, Victor, Victor Menezes, pela amizade e pelo espírito prestimoso. Um agradecimento especial ao André e ao Rafael que estiveram participando ativamente nos experimentos.

À Márcia, ao Osvaldo, ao Robson, ao Francisco, ao Sidnei, e a todo o pessoal do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da UFRJ e da COPPE, pelo apoio técnico e administrativo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

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

ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO
EM LIGAS METÁLICAS A BASE DE MAGNÉSIO

Gloria Isabel Duarte Poveda

Maio/2007

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O crescente aquecimento global registrado nos últimos anos, devido principalmente ao aumento na concentração dos gases de efeito estufa poderá trazer conseqüências irreparáveis caso não sejam tomadas atitudes que contribuam ao desenvolvimento de tecnologias limpas que forneçam energia, sem ou com menor geração de gases poluentes. As pilhas a combustível (PaC) destacam-se pela sua capacidade de gerar energia e calor, emitindo vapor d'água como subproduto das reações. O hidrogênio, combustível ideal das PaC, embora apresente um conteúdo energético três vezes maior que o do gasolina e do diesel, tem baixa densidade energética por volume, o que dificulta seu armazenamento, limitando a implementação massiva das PaC. Os hidretos metálicos são uma alternativa atrativa, porém, ainda existem dificuldades técnicas que impedem sua comercialização industrial. O magnésio e suas ligas são considerados o meio armazenador de hidrogênio com maior viabilidade devido a sua alta densidade gravimétrica (7,6 % em massa no hidreto de MgH_2), entretanto, é indispensável melhorar suas propriedades cinéticas e termodinâmicas para atender às condições exigidas para sua aplicação prática.

Nesta Tese, descreve-se o desenvolvimento de ligas de magnésio com adições de alumínio, níquel, ítrio e neodímio para o armazenamento seguro de hidrogênio. Os resultados mostraram melhoras significativas na cinética dos processos de absorção/dessorção de hidrogênio e na desestabilização do hidreto de magnésio.

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

HYDROGEN STORAGE IN MAGNESIUM-BASED ALLOYS

Gloria Isabel Duarte Poveda

May/2007

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The increasing global warming registered in the last years, due to an increase in the greenhouse gases concentration can lead to catastrophic consequences if urgent solutions that contribute to the development of clean technologies are not taken. The fuel cells (FC) are considered a promising technology due to its capacity to generate electric energy and heat, producing steam as the reaction subproduct. Hydrogen is the ideal fuel for FC, however its low volumetric density makes difficult its storage. Metallic hydrides are a promising alternative for hydrogen storage, however, there still exists some technical limitations that impede their commercial application. Magnesium and its alloys are considered excellent materials for hydrogen storage due to the highest gravimetric density (7.6 % wt. in the MgH_2 hydride). However, it is necessary to improve the kinetics and thermodynamics properties to satisfy the demanded requirements for commercial application.

This Thesis describes the development of magnesium alloyed with aluminum, nickel, yttrium and neodymium for safe hydrogen storage. The experimental results showed significant improvement on the kinetics of hydrogen absorption/desorption and destabilization of the magnesium hydride.

Índice

1.	Introdução	1
2.	O Hidrogênio e seu Armazenamento	6
2.1	Armazenamento do Hidrogênio Gasoso	10
2.1.1	Hidrogênio Comprimido em Tanques de Alta Pressão	12
2.1.2	Hidrogênio Comprimido em Microesferas de Vidro	19
2.1.3	Hidrogênio Comprimido em Gasares	21
2.1.4	Hidrogênio Gasoso Armazenado em Zeólitas	22
2.1.5	Hidrogênio Armazenado na Forma de Hidratos	23
2.1.6	Hidrogênio Adsorvido em Materiais Carbonosos	24
2.1.7	Hidrogênio Adsorvido em Estruturas Metal-Orgânicas	26
2.2	Armazenamento do Hidrogênio Líquido	27
2.2.1	Hidrogênio Líquido Armazenado em Tanques Criogênicos	28
2.2.2	Hidrogênio Líquido Armazenado em Tanques Híbridos	32
2.3	Armazenamento de Hidrogênio na Forma de Hidretos	33
2.3.1	Hidretos Metálicos	35
2.3.2	Hidretos Complexos	39
2.3.3	Hidretos Químicos	41
2.4	Armazenamento de Hidrogênio em Combustíveis Líquidos	42
2.5	Comparação dos Principais Métodos de Armazenamento de Hidrogênio	43

3.	Hidretos Metálicos	46
3.1	Cinética dos Hidretos Metálicos	47
3.1.1	Equações para a Cinética de Dessorção	49
3.2	Termodinâmica dos Hidretos Metálicos	51
3.3	Outras Propriedades dos Hidretos Metálicos	57
3.4	Requerimentos para os Hidretos Metálicos	60
4.	O Magnésio e seus Hidretos	62
4.1	Hidreto de Magnésio, MgH_2	77
5.	Materiais e Métodos Experimentais	85
5.1	Materiais	85
5.2	Produção das Ligas de Magnésio	85
5.3	Rota de Produção das Ligas de Magnésio	87
5.4	Tratamento Superficial de Nitretação por Plasma Pulsado	87
5.5	Hidrogenação das Amostras	90
5.6	Caracterização Mecânica e Metalúrgica das Amostras	94
6.	Resultados Experimentais	95
6.1	Liga Mg-5Al, Produzida pelo Processo de Fusão por Indução	95
6.2	Liga Mg-5Al-5Y, Produzida pelo Processo de Fusão por Indução	99
6.3	Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-5Al-5Y	103
6.4	Liga Mg-5Al-5Y-5Ni, Produzida pelo Processo de Fusão por Indução	107
6.5	Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-5Al-5Y-5Ni	111

6.6	Liga Mg-21Ni-35Nd Produzida pelo Processo de Fusão por Indução.	114
6.7	Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-21Ni-35Nd	118
6.8	Liga Mg-21Ni-35Nd Produzida pelo Processo de Solidificação Rápida.	122
6.9	Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-21Ni-35Nd Produzida por Solidificação Rápida.	125
6.10	Tratamento Superficial das Ligas de Magnésio por Nitretação Iônica por Plasma Contínuo.	129
7.	Discussão dos Resultados	131
7.1	Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-5Al-5Y	131
7.1.1	Efeito Sobre a Cinética do Processo de Dessorção do Hidrogênio	131
7.1.2	Efeito Sobre as Isotermas Pressão-Composição de Dessorção	139
7.2	Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-5Al-5Y-5Ni.	142
7.2.1	Efeito Sobre a Cinética do Processo de Dessorção do Hidrogênio	143
7.2.2	Efeito Sobre as Isotermas Pressão-Composição de Dessorção	151
7.3	Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-21Ni-35Nd	157
7.3.1	Efeito Sobre a Cinética do Processo de Absorção/Dessorção do Hidrogênio	157
7.3.2	Efeito Sobre as Isotermas Pressão-Composição de Dessorção	171
7.4	Comparação das Propriedades Cinéticas e Termodinâmicas	175
7.5	Tratamento Superficial das Ligas de Magnésio por Nitretação Iônica por Plasma Contínuo.	181

7.6.	Novos Desenvolvimentos	182
8.	Conclusões	187
9.	Referências Bibliográficas	190

Índice de Figuras

- FIGURA 1.** Variação da temperatura da superfície da terra nos últimos 124 anos. As linhas tracejadas em preto correspondem à temperatura média anual; a linha contínua em vermelho à temperatura média de 5 anos, e as barras em azul às incertezas nas medidas anuais. Adaptado de GISS (2005). 1
- FIGURA 2.** Variação da concentração dos principais GEE (a) no último milênio (b) nos últimos 28 anos. A força radiante, expressada em Wm^{-2} de cada GEE é um indicador da importância que um fator (natural ou antropogênico) apresenta como mecanismo potencial de mudança climática. Assim, o índice de força radiante positivo como o observado com o crescimento das emissões dos GEE, principalmente do CO_2 , se reflete no aquecimento da superfície da terra. Adaptado de IPCC (2001) e de CMDL (2003). 2
- FIGURA 3.** Comparação de algumas propriedades físicas e químicas entre o hidrogênio e os combustíveis utilizados comercialmente (Adaptado de DOROFEEV, 2003). 7
- FIGURA 4.** Métodos de armazenamento do hidrogênio gasoso, líquido e em estado sólido. O hidrogênio molecular é armazenado na forma gasosa, líquida e, como hidrogênio combinado, é armazenado em combustíveis líquidos e em hidretos. 9
- FIGURA 5.** Representação esquemática do cilindro para armazenamento de hidrogênio comprimido (a) composição do cilindro (b) partes do cilindro e componentes do balanço de planta. (Adaptado de NEWELL, 2004). 13
- FIGURA 6.** Densidade volumétrica do hidrogênio gasoso, do hidrogênio líquido e de um gás ideal, em função da pressão. Acima de 20 MPa o comportamento ideal do hidrogênio gasoso muda drasticamente. (Adaptado de ZÜTTEL, 2004a). 14
- FIGURA 7.** Tipos de recipientes para o armazenamento do hidrogênio comprimido segundo a EIHP. (Adaptado de ZIEGER, 2002). 15

- FIGURA 8.** Seção transversal da ocupação de volume de cilindros com diferentes geometrias para uma mesma relação largura/altura, mostrando a comparação entre: (a) dois recipientes cilíndricos e (b) um recipiente multi-células. O número de células internas é otimizado para o volume e capacidade de pressão requisitada. (Adaptado de THIOKOL, 2000). 17
- FIGURA 9.** Microesferas de vidro para armazenamento de hidrogênio gasoso. Na imagem de MEV da figura (b) é mostrada a comparação do tamanho entre as microesferas de vidro e um grão de sal. (RIIS, 2005). 19
- FIGURA 10.** Gasares. (a) Representação esquemática de varias estruturas de gasares. (b) Gasares de cobre poroso nas seções longitudinal e transversal. (Adaptado de SHAPOVALOV, 2002 e SIMONE, 1997). 21
- FIGURA 11.** Representação esquemática das zeólitas. (a) fragmento estrutural mostrando a entrada de um canal. A bola de cor roxa representa o átomo de alumínio no ciclo dos átomos de silício, representado por bolas de cor azul claro. O átomo de oxigênio, representado por bolas de cor vermelha apresenta a capacidade de fixar um próton adicional, representado por bolas de cor branca. (b) tipo de estrutura de zeólita. (IZA, 2006 e RELAQ, 2006). 23
- FIGURA 12.** Representação esquemática da distribuição do H₂ nas “gaiolas” do hidrato. (a) O H₂ é armazenado nas gaiolas sob pressões elevadas (~200 MPa), (b) e (c) adição de moléculas de THF para estabilizar os hidratos sob menor pressão (~10 MPa). (Adaptado de LEE, 2005). 24
- FIGURA 13.** Estrutura dos diversos tipos de carbono. a) estrutura dos poros do carbono ativado na forma granular b) estrutura do fulereno c) estrutura de nanotubo de carbono de parede simples. (Adaptado de DAVID, 2005). 25
- FIGURA 14.** Tipos de estruturas metal-orgânicas (EMO) para armazenamento de hidrogênio por fisissorção. (Adaptado de WONG-FOY, 2006). 27

FIGURA 15. Representação esquemática do ciclo de expansão de Joule - Thompson. (Adaptado de HYDROPOLE, 2007).	28
FIGURA 16. Representação esquemática do tanque criogênico com sistema de refrigeração CoolH ₂ desenvolvido pela LINDE. (Adaptado de LINDE, 2006).	30
FIGURA 17. Esquema do tanque criogênico desenvolvido pela MAGNA STEYR para a BMW. Os tanques possuem disco de ruptura que é acionado quando a válvula de segurança falha, prevenindo a ocorrência de explosão. (Adaptado de KRAINZ, 2003).	30
FIGURA 18. Futuros desenhos de tanques criogênicos (a) tanque plano (b) tanque de forma livre e massa leve (c) tanque de massa leve projetado para ter densidade energética maior que 8 kWhkg ⁻¹ . (Adaptado de MAGNA STEYR, 2006).	31
FIGURA 19. Tipos de hidretos. (Adaptado de ZÜTTEL, 2004a).	34
FIGURA 20. Metais formadores de hidretos estáveis (Adaptado de AKIBA, 1999).	36
FIGURA 21. Estruturas cristalinas dos alanatos. (a) NaAlH ₄ (b) Na ₃ AlH ₆ (c) Na ₂ LiAlH ₆ . Os complexos AlH ₆ são representados pelos octaedros, os átomos de Li e Na pelos círculos cinza claros e escuros respectivamente. (Adaptado de LOVVIK, 2004).	40
FIGURA 22. Comparação da densidade volumétrica e gravimétrica do H ₂ das diversas alternativas para o armazenamento de hidrogênio. Os hidretos metálicos convencionais mostram alta densidade volumétrica e baixa densidade gravimétrica. A densidade do H ₂ armazenado em materiais carbonosos é baixa, os complexos e químicos apresentam valores de densidades de H ₂ favoráveis. (Adaptado de DORNHEIM, 2006).	44
FIGURA 23. Curva de energia de potencial em função da distância desde a superfície metálica para uma molécula H ₂ e dois átomos de H. Também conhecida como curva de Lennard-Jones. (Adaptado de SCHLAPBACH, 1980).	47

- FIGURA 24.** Etapas controladoras dos processos cinéticos. Curva da derivada da fração de fase transformada ou fração normalizada vs. tempo reduzido (Adaptado de DOUGLASS, 1977). 51
- FIGURA 25.** Curva P-C-T esquemática de absorção/dessorção de hidrogênio mostrando: as etapas durante a formação (absorção) e decomposição (dessorção) do hidreto, o fenômeno de histerese, e a capacidade de armazenamento de hidrogênio máxima e reversível. (Adaptado de SANDROCK, 1999). 53
- FIGURA 26.** Representação esquemática das curvas P-C-T a diferentes temperaturas. T_c é o ponto crítico acima do qual a transição da fase α para a fase β é contínua. Construção do diagrama de Van't Hoff. (Adaptado de ZÜTTEL, 2004a). 54
- FIGURA 27.** Diagrama de Van't Hoff para diversos hidretos de interesse técnico (Adaptado de BOGDANOVIC, 2000). 56
- FIGURA 28.** Curva esquemática das etapas do processo de ativação nos materiais formadores de hidretos. 59
- FIGURA 29.** Comparação da densidade volumétrica e gravimétrica do H_2 em diversos materiais. Os hidretos metálicos mostram altas densidades volumétricas, destacando-se o Mg_2FeH_6 com 150 kgm^{-3} . (Adaptado de ZÜTTEL, 2004a). 61
- FIGURA 30.** Estrutura cristalina do MgH_2 tipo-Rutilo. (Adaptado de NORITAKE, 2002). 77
- FIGURA 31.** Mapas de densidade de carga do MgH_2 a temperatura ambiente nos planos (a) (001) e (b) (110). (Adaptado de NORITAKE, 2002). 78
- FIGURA 32.** Efeito da adição de metais à estabilidade do MgH_2 . (a) gráfico da diferença da entalpia $\Delta H(Mg,M)$ (b) Diferença da entalpia calculada em função do volume da célula unitária do hidreto $Mg(M)H_2$. Os círculos brancos representam o elemento grafado à direita e o círculo preto os elementos à esquerda. (Adaptado de CHEN, 2004). 80

FIGURA 33. Mapa de contorno de densidade eletrônica do sistema Mg ₂ Ni-H. Os números indicam o número de elétrons por u.a. ³ (1 u.a.=0,0529 nm).	82
FIGURA 34. Equipamento de <i>melt spinner</i> . (a) Partes principais, (b) Detalhe da câmara de fusão.	86
FIGURA 35. Equipamento de nitretação iônica por plasma pulsado. (a) Câmara de nitretação, (b) Medidor de temperatura, (c) Osciloscópio, (d) Interface de medida de pressão, (e) Sistema de controle de entrada de gases.	88
FIGURA 36. Suporte das amostras de ligas magnésio na forma de discos (a) como produzidas, (b) durante o processo de nitretação, por plasma pulsado.	89
FIGURA 37. Equipamento de nitretação iônica por plasma contínuo do IFIR. (a) câmara de nitretação, (b) bombas de vácuo mecânica e difusora, (c) plasma contínuo sobre o catodo (porta-amostra e amostras).	90
FIGURA 38. Equipamento de sievert utilizado para medir as propriedades relativas ao hidrogênio.	91
FIGURA 39. Desenho esquemático do equipamento de Sievert utilizado para o levantamento das propriedades relativas ao hidrogênio (Adaptado de BUSTAMANTE, 2005).	92
FIGURA 40. Difratomogramas de raios X da liga Mg-5Al na forma de disco (a) como fundida; (b) depois do processo de hidrogenação.	96
FIGURA 41. Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al na forma de disco, (a) 100X, (b) 1000X.	97
FIGURA 42. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio a 673 K da liga Mg-5Al, na forma de disco, no 1° ciclo e na ativação máxima conseguida.	97
FIGURA 43. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio a 573, 623 e 673 K da liga Mg-5Al, na forma de disco.	98

FIGURA 44. Curvas P-C-T de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al, na forma de disco.	98
FIGURA 45. Diagrama de Van't Hoff das amostras da liga Mg-5Al, na forma de disco.	99
FIGURA 46. Difratomogramas de raios X da liga Mg-5Al-5Y (a) como fundida; (b) parcialmente hidrogenada.	100
FIGURA 47. Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al-5Y (a) 100X, (b) 1000X.	101
FIGURA 48. Mapeamento dos elementos da liga Mg-5Al-5Y como fundida. (a) micrografia da liga 2000X, (b) mapeamento de magnésio, (c) mapeamento do alumínio, (d) mapeamento do ítrio.	102
FIGURA 49. EDS da liga Mg-5Al-5Y como fundida; (a) micrografia 5000X, (b) EDS do ponto 1: Mg-Al, (c) EDS do ponto 2: Mg.	102
FIGURA 50. Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al-5Y parcialmente hidrogenada. (a) 1000X, (b) 3000 X.	103
FIGURA 51. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio a 573, 623 e 673 K da liga Mg-5Al-5Y.	104
FIGURA 52. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio a 573, 623 e 673 K da liga Mg-5Al-5Y.	104
FIGURA 53. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio em função da fração normalizada, α , a 573, 623 e 673 K da liga Mg-5Al-5Y.	105
FIGURA 54. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio no 1º ciclo e na ativação máxima a 673 K da liga Mg-5Al-5Y.	105
FIGURA 55. Curvas P-C-T de absorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y, a 648 e 673 K.	106
FIGURA 56. Curvas P-C-T de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y.	106

FIGURA 57. Difratogramas de raios X da liga Mg-5Al-5Y-5Ni (a) como fundida; (b) hidrogenada.	107
FIGURA 58. Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al-5Y-5Ni como fundida. (a)100X, (b)1000X.	108
FIGURA 59. Mapeamento dos elementos da liga Mg-5Al-5Y-5Ni como fundida. (a) micrografia da liga 1000X, (b) mapeamento de magnésio, (c) mapeamento de alumínio, (d) mapeamento de ítrio, (e) mapeamento de níquel.	109
FIGURA 60. EDS da liga Mg-5Al-5Y-5Ni como fundida; (a) micrografia da liga 5000X, (b) EDS do Ponto 1: Al-Ni-Y, (c) EDS do Ponto 2: Al-Y.	110
FIGURA 61. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni.	111
FIGURA 62. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni, em função da fração normalizada, α .	111
FIGURA 63. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni.	112
FIGURA 64. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni no 1º ciclo e na ativação máxima a 648 K.	112
FIGURA 65. Curvas P-C-T de absorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni.	113
FIGURA 66. Curvas P-C-T de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni.	113
FIGURA 67. Difratogramas de raios X da liga Mg-Ni-Nd na forma de disco (a) como fundida; (b) hidrogenada.	114
FIGURA 68. Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-21Ni-35Nd como fundida, na forma de disco. (a) 100X, (b) 1000X.	115
FIGURA 69. Mapeamento dos elementos da liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de disco. (a) micrografia da liga 200X, (b) mapeamento do magnésio, (c) mapeamento do níquel, (d) mapeamento do neodímio.	116

FIGURA 70. EDS dos elementos da liga Mg-21Ni-35Nd como fundida, (a) micrografia da liga 1000X, (b) EDS do Ponto 1: Ni-Nd, (c) EDS do Ponto 2: Nd, (d) EDS do Ponto 3: Mg-Ni, (e) EDS do Ponto 5: Mg-Ni-Nd.	117
FIGURA 71. EDS do detalhe do eutético da liga Mg-21Ni-35Nd como fundida, (a) micrografia da liga 1000X, (b) Detalhe da micrografia 3000X, (c) EDS do Ponto 1: Mg-Nd.	118
FIGURA 72. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio em função da fração normalizada α , da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco, no 1º ciclo e na ativação máxima a 648 K.	119
FIGURA 73. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd, no 1º ciclo e na ativação máxima a 648 K.	119
FIGURA 74. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio em função da fração normalizada α , da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco, no 1º ciclo e na ativação máxima a 648 K.	120
FIGURA 75. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de disco, no 1º ciclo e na ativação máxima a 648 K.	120
FIGURA 76. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio em função da fração normalizada α , da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco, nas temperaturas de 673, 648 e 623 K.	121
FIGURA 77. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de disco, nas temperaturas de 673, 648 e 623 K.	121
FIGURA 78. Curvas P-C-T de dessorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de disco.	122
FIGURA 79. Difrátogramas de raios X da liga Mg-Ni-Nd na forma de fita (a) como fundida; (b) hidrogenada.	123
FIGURA 80. Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita. (a) 100X, (b) 1000X.	124

- FIGURA 81.** EDS dos elementos da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita como fundida, (a) micrografia da liga 1000X, (b) EDS do Ponto 1: Mg-Ni-Nd, (c) EDS do Ponto 2: Mg-Ni-Nd, (d) EDS do Ponto 3: Mg-Ni-Nd. 125
- FIGURA 82.** Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de fita, no 1º ciclo e na ativação máxima a 648 K. 126
- FIGURA 83.** Curvas de cinética de absorção de hidrogênio em função da fração normalizada α , da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita, no 1º e 2º ciclos e na ativação máxima a 648 K. 126
- FIGURA 84.** Curvas de cinética de absorção de hidrogênio em função da fração normalizada α , da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita, às temperaturas de 648, 623, 573 e 523 K, na ativação máxima. 127
- FIGURA 85.** Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita, na ativação máxima a 648, 623, 573 e 523 K. 127
- FIGURA 86.** Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio em função da fração normalizada α , da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita, no 1º, 2º e 3º ciclos a 648 K. 128
- FIGURA 87.** Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita, no 1º, 2º e 3º ciclos a 648 K. 128
- FIGURA 88.** Espectros Auger para a superfície de duas amostras após o processo de pulverização catódica e nitretação iônica (a) liga Mg-10Al, (b) liga Mg-5Al, (c) comparação do espectro de Auger das amostras sem e com nitretação. Na amostra da liga Mg-10Al o N é detectado no nível do ruído. Na amostra da liga Mg-5Al observam-se traços de N, porém, o nível de oxigênio é alto. 130
- FIGURA 89.** Mecanismos de controle da reação de dessorção da liga Mg-5Al-5Y a 623 K, (a) fração normalizada do hidrogênio dessorvido em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido. 132

FIGURA 90. Mecanismos de controle da reação de dessorção da liga Mg-5Al-5Y a 673 K, (a) fração normalizada do hidrogênio dessorvido em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada função do tempo reduzido.	133
FIGURA 91. Curva de Arrhenius para determinação da energia de ativação da liga Mg-5Al-5Y.	135
FIGURA 92. Mecanismos de controle da reação de dessorção da liga Mg-5Al (a) 623 K e (b) 673 K.	136
FIGURA 93. Curvas de cinética de dessorção das ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Y às temperaturas de 623 e 673 K, na ativação máxima.	137
FIGURA 94. Curvas de cinética de dessorção das ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Y, no primeiro ciclo de ativação à temperatura de 673 K.	138
FIGURA 95. Diagrama de Van't Hoff para a liga Mg-5Al-5Y.	140
FIGURA 96. Curvas P-C-T de absorção e de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y (a) 673 K e (b) 648 K.	142
FIGURA 97. Mecanismos de controle da reação de dessorção da liga Mg-5Al-5Y-5Ni a 673 K. (a) fração normalizada em função do tempo, (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.	143
FIGURA 98. Mecanismos de controle da reação de dessorção da liga Mg-5Al-5Y-5Ni a 648 K, (a) fração normalizada em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.	144
FIGURA 99. Mecanismos de controle da reação de dessorção da liga Mg-5Al-5Y-5Ni a 623 K, (a) fração normalizada em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.	145
FIGURA 100. Curva de Arrhenius para a liga Mg-5Al-5Y-5Ni.	146
FIGURA 101. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio das ligas Mg-5Al, Mg-5Al-5Y e Mg-5Al-5Y-5Ni na temperatura de 673 K.	149

FIGURA 102. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio das ligas Mg-5Al-5Y e Mg-5Al-5Y-5Ni (a) durante 1º e 6º ciclos de ativação (b) na ativação máxima conseguida.	150
FIGURA 103. Diagrama de Van't Hoff para a liga Mg-5Al-5Y-5Ni.	153
FIGURA 104. Curvas P-C-T de absorção e de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni, (a) 648 K; (b) 623 K e (c) 573 K.	156
FIGURA 105. Mecanismo de controle da reação de dessorção da liga Mg-21Ni-35Nd a 673 K, (a) fração normalizada de hidrogênio dessorvido em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.	158
FIGURA 106. Mecanismos de controle da reação de dessorção da liga Mg-21Ni-35Nd a 648 K, (a) fração normalizada do hidrogênio dessorvido em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.	159
FIGURA 107. Mecanismos de controle da reação de dessorção da liga Mg-21Ni-35Nd a 623 K, (a) fração normalizada do hidrogênio dessorvido em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.	160
FIGURA 108. Curva de Arrhenius para energia de ativação da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco.	161
FIGURA 109. Difrátograma de raios X da liga Mg-21Ni-35Nd hidrogenada e descarregada, mostrando a estabilidade térmica dos hidretos de neodímio.	163
FIGURA 110. Curvas de cinética em função da fração normalizada de hidrogênio absorvido durante o 2º ciclo nas amostras da liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de disco, às temperaturas de 648 K (linha azul) e 573 K (linha vermelha), respectivamente.	166
FIGURA 111. Curvas de cinética em função da fração normalizada de hidrogênio dessorvido nas amostras da liga Mg-21Ni-35Nd à temperatura de 623 K, na ativação máxima atingida a 648 e 573 K.	166

FIGURA 112. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio das amostras da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco, ativadas a 573 K durante o 2º e o 3º ciclos e na ativação máxima.	167
FIGURA 113. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio em função da fração normalizada das amostras da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco, ativadas a 573 K durante o 2º e o 3º ciclos e na ativação máxima.	168
FIGURA 114. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio das amostras da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita e na forma de disco, no primeiro ciclo e na ativação máxima a 648 K.	169
FIGURA 115. Curvas de cinética de absorção/dessorção de hidrogênio das amostras da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita e na forma de disco à temperatura de 648 K.	170
FIGURA 116. Diagrama de Van't Hoff para a liga Mg-21Ni-35Nd. Hidreto Mg ₂ NiH ₄ (linha azul). Hidreto MgH ₂ (linha vermelha).	173
FIGURA 117. Comparação da taxa de absorção de hidrogênio das ligas Mg-5Al-5Y, Mg-5Al-5Y-5Ni e Mg-21Ni-35Nd à temperatura de 573 K.	177
FIGURA 118. Gráfico da taxa de absorção de hidrogênio em função da temperatura na liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de disco.	179
FIGURA 119. Comparação da taxa de dessorção de hidrogênio nas ligas estudadas, incluindo a liga Mg-5Al. (a) 673 K (b) 623 K.	180
FIGURA 120. Novo reator para a nitretação iônica por plasma pulsado.	182
FIGURA 121. Desenho esquemático geral da bancada para a nitretação iônica por plasma pulsado.	183
FIGURA 122. Desenho esquemático dos porta-amostras para nitretação iônica por plasma pulsado. (a) para amostras na forma de discos, (b) para amostras na forma de fitas.	185
FIGURA 123. Desenho esquemático do novo equipamento de Sievert automatizado, para a determinação das propriedades relativas ao hidrogênio.	186

Índice de Tabelas

TABELA 1. Comparação de três tecnologias disponíveis para o armazenamento de 3 kg de hidrogênio. Adaptado de (SANDROCK, 2003).	4
TABELA 2. Comparação das propriedades físicas e químicas dos combustíveis hidrogênio, metano e gasolina. (SCHLAPBACH e ZÜTTEL, 2001; INEEL, 1999; EERE, 2004, 2001; DAS, 1996).	6
TABELA 3. Metas técnicas estabelecidas pelo DOE para sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio. (Adaptado de DOE-EERE, 2005)*.	10
TABELA 4. Propriedades físicas e químicas do hidrogênio (EERE, 2001).	11
TABELA 5. Características dos cilindros para armazenamento de hidrogênio comprimido e de gás natural, produzidos comercialmente.	16
TABELA 6. Comparação das vantagens e desvantagens do armazenamento do hidrogênio comprimido em tanques de alta pressão.	18
TABELA 7. Comparação das vantagens e desvantagens do armazenamento do hidrogênio comprimido em microesferas de vidro.	20
TABELA 8. Comparação das vantagens e desvantagens do armazenamento do hidrogênio líquido em tanques criogênicos.	32
TABELA 9. Classificação das famílias dos compostos intermetálicos AB_n . Os hidretos característicos destes compostos são apresentados com algumas das suas propriedades (Adaptado de SANDROCK, 1999; BOWMAN, 2002).	37
TABELA 10. Comparação das vantagens e desvantagens do armazenamento do hidrogênio na forma de hidretos metálicos.	38
TABELA 11. Densidade volumétrica do hidrogênio em alguns métodos de armazenamento.	39

TABELA 12. Estado atual, perspectivas e desafios dos métodos de armazenamento.	45
TABELA 13. Equações da cinética para a decomposição térmica de sólidos (Adaptado de DOUGLAS, 1977).	50
TABELA 14. Entalpia e entropia de formação a 298 K (25 °C) de hidretos metálicos representativos. (Adaptado de WISWALL, 1978).	55
TABELA 15. Metas requeridas para os hidretos (SCHULZ, 1999 e CONTE, 2004).	61
TABELA 16. Comparação das propriedades dos hidretos de magnésio (SANDIA, 2007 e SANDROCK, 1999).	62
TABELA 17. Energia de ativação para a cinética de dessorção de algumas ligas de magnésio compiladas da literatura.	76
TABELA 18. Parâmetros cristalinos do MgH ₂ determinados por análise de Rietveld. (NORITAKE, 2002).	77
TABELA 19. Valores de entalpia e de entropia para o MgH ₂ . (As referências são citadas em BOGNADOVIC, 1999).	78
TABELA 20. Problemas, limitações e possíveis alternativas que resultam na melhora da cinética dos processos de absorção/dessorção de hidrogênio nas ligas de magnésio.	83
TABELA 21. Problemas, limitações e possíveis alternativas que resultam na melhora da redução da estabilidade do MgH ₂ .	84
TABELA 22. Composição química nominal das ligas produzidas.	85
TABELA 23. Resumo dos ensaios realizados no equipamento de tipo Sievert às diferentes temperaturas nas amostras das ligas Mg-5Al-5Y, Mg-5Al-5Y-5Ni e Mg-21Ni-35Nd.	93
TABELA 24.. Resumo da caracterização das amostras da liga Mg-5Al.	95

TABELA 25. Quantidade de hidrogênio dessorvido (% peso) e patamar de pressão de dessorção em função da temperatura nas ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Y.	139
TABELA 26. Comparação da energia de ativação e dos mecanismos de controle para a cinética dessorção de hidrogênio de ligas de magnésio com Al, Ni, e Y.	147
TABELA 27. Quantidade de hidrogênio dessorvido (% peso e em H/metal formador de hidreto) em função da temperatura das ligas Mg-5Al, Mg-5Al-5Y e Mg-5Al-5Y-5Ni produzidas pelo processo de fusão por indução na forma de disco.	151
TABELA 28. Quantidade de hidrogênio dessorvido em função da temperatura das ligas Mg-21Ni-35Nd e Mg-7Al-9Ni-21Nd produzidas na forma de disco e das ligas Mg ₇₀ Ni ₂₅ Nd ₅ e Mg ₈₀ Ni ₁₅ Nd ₅ produzidas por solidificação rápida (TANAKA, 1999).	172
TABELA 29. Comparação dos valores de entalpia e de entropia de formação dos hidretos MgH ₂ e Mg ₂ NiH ₄ para diferentes ligas de magnésio.	174
TABELA 30. Resumo das propriedades termodinâmicas das ligas caracterizadas neste trabalho.	175
TABELA 31. Comparação da taxa de absorção de hidrogênio em função da temperatura.	177

Acrônimos, Abreviaturas e Unidades de Medida

- A : componente formador de hidreto de composto intermetálico
a.u.:unidades atômicas
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
CH₄: metano
CNTP : condições normais de temperatura e pressão
CO: monóxido de carbono
CO₂ : dióxido de carbono;
DOE : Departamento de Energia dos Estados Unidos
DSC: calorimetria diferencial por varredura
EIHP: Projeto Europeu Integrado do Hidrogênio
F : número de graus de liberdade do sistema
GEE: gás(es) de efeito estufa
GISS: Instituto Goddard para Estudos Espaciais
IEA : International Energy Agency
IPCC: Painel Intergovernamental para Mudanças Climáticas
K : constante de equilíbrio da reação química
mJ: miliJoule
M : metal
MCI: motor(es) de combustão interna
MJ : 10⁶ J
MPa : 10⁶ Pa
nm : 10⁻⁹ m
p : número de fases presentes no sistema
 p_{eq} : pressão de equilíbrio ou pressão do patamar
 P_{H_2} : pressão de hidrogênio molecular
PCI : poder calorífico inferior
PEM: pilha(s) a combustível com membrana trocadora de prótons, mais comumente chamadas de pilhas a combustível com membrana polimérica
ppm: partes por milhão (em volume)
R: constante dos gases
T : temperatura absoluta

TG: termogravimetria

WE-NET : World Energy Network System Using Hydrogen

u: unidade de massa atômica

ΔG_f : energia livre de formação

ΔH_f , ΔH : entalpia de formação

ΔS_f : entropia de formação

1. Introdução

O aquecimento global é hoje uma realidade. Observações, dados estatísticos, estudos, projeções e relatórios sobre as mudanças climáticas apontam a contundente probabilidade do aumento na temperatura da superfície da Terra, estimado entre 1,8 e 4 °C até o final do século (IPCC, 2007). Assim, o planeta está hoje em alerta máximo para as possíveis consequências catastróficas que podem se apresentar no clima e na natureza. Isto não é novidade, durante o século XX o aumento na temperatura da superfície da terra foi estimado em $0,6 \pm 0,2$ °C, sendo registrados os anos de 2005 e 1998 como os mais quentes, conforme visto na FIGURA 1. Os cenários como consequência do aquecimento incluem entre outros fenômenos, o aumento no nível do mar, redução das geleiras, crescente intensificação nas precipitações continentais, na frequência e na intensidade das secas entre outros (IPCC, 2001a, 2001c e 2007).

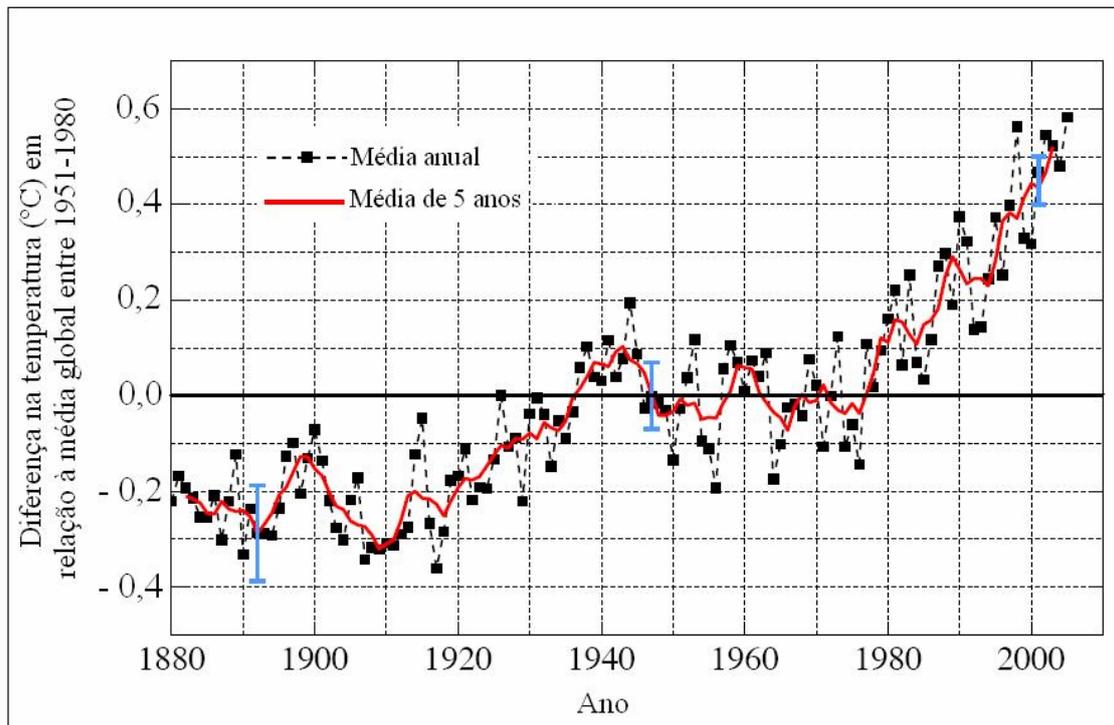


FIGURA 1. Variação da temperatura da superfície da terra nos últimos 124 anos. As linhas tracejadas em preto correspondem à temperatura média anual; a linha contínua em vermelho à temperatura média de 5 anos, e as barras em azul às incertezas nas medidas anuais. Adaptado de GISS (2005).

A produção crescente dos gases de efeito estufa (GEE), entre eles o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), e óxido nitroso (NO_2), é considerada a principal causa da modificação no equilíbrio entre a energia radiante que entra e sai do sistema terra-atmosfera; e conseqüentemente do aquecimento global. Segundo a Agencia Espacial Americana (NASA - *National Aeronautics and Space Administration*) os anos de 2005, 1998, 2002, 2003 e 2004, foram os mais quentes do último século, conseqüência direta do incremento na concentração principalmente de CO_2 , que como observado nas FIGURAS 2(a) e 2(b) cresceu de 280 ppm, na época pré-industrial, a 368 e 378 ppm nos anos de 2000 e 2004 respectivamente (IPCC, 2001a) e (CMDL, 2003).

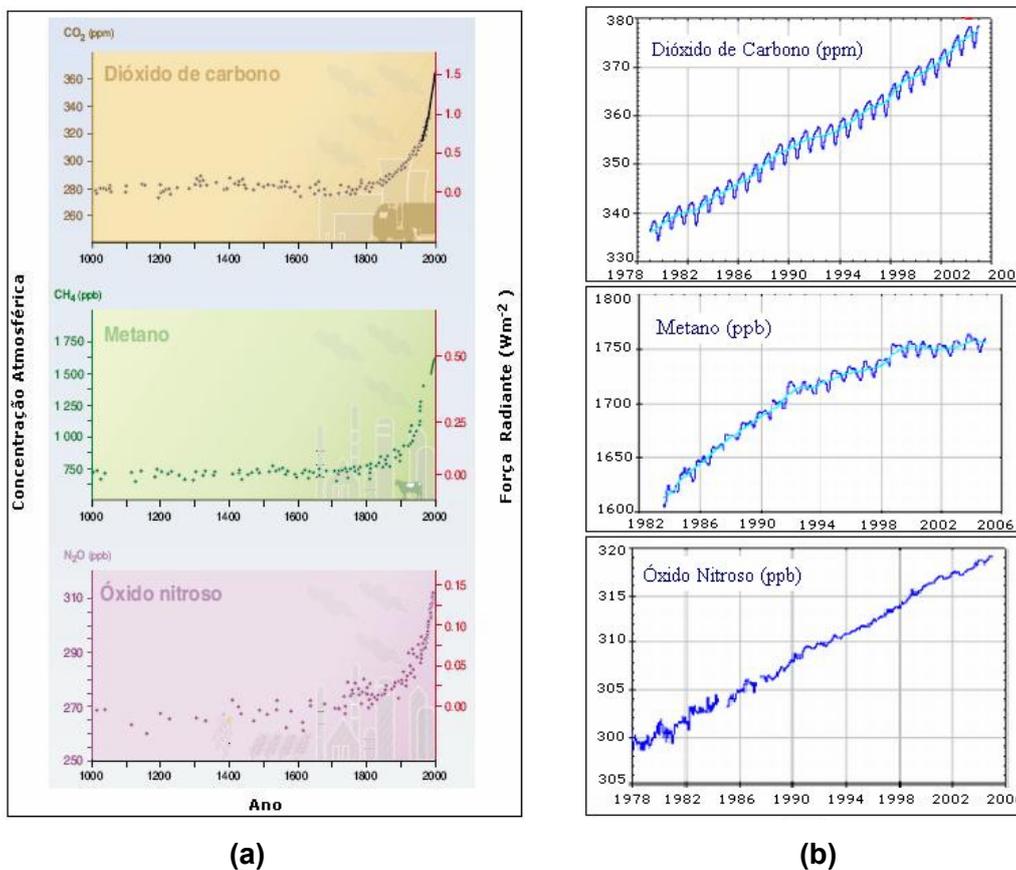


FIGURA 2. Variação da concentração dos principais GEE (a) no último milênio (b) nos últimos 28 anos. A força radiante, expressada em Wm^{-2} de cada GEE é um indicador da importância que um fator (natural ou antropogênico) apresenta como mecanismo potencial de mudança climática. Assim, o índice de força radiante positivo como o observado com o crescimento das emissões dos GEE, principalmente do CO_2 , se reflete no aquecimento da superfície da terra. Adaptado de IPCC (2001a) e de CMDL (2003).

Cerca de 75 % das emissões antropogênicas de CO₂ é atribuída à queima dos combustíveis fósseis (IPCC, 2001a), onde 20 % é devido ao setor de transporte (BUSTAMANTE, 2001). Segundo o último relatório preliminar do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*) publicado em Paris o dia 2 de fevereiro de 2007, o aquecimento global e as alterações no clima são provavelmente causadas pela ação humana.

As projeções dos modelos climáticos realizados pelo IPCC para o ano de 2025 na ausência de medidas que mitiguem as emissões dos GEE, contemplam entre outros efeitos, níveis de concentração de CO₂ entre 405 e 460 ppm, mudanças na temperatura média global entre 0,4 e 1,1 °C, e aumento no nível do mar entre 3 e 14 cm em relação às medidas de 1990, o que conseqüentemente resultará num impacto negativo no ecossistema, nos recursos hídricos, na agricultura e na saúde humana. Por outro lado, as projeções apontam à exigência de reduzir as emissões de CO₂ a níveis abaixo do atingido em 1990 para equilibrar as forças radiantes (IPCC, 2001a). Para isto, além das pautas estabelecidas no Protocolo de Kyoto assinado no Japão em 1997 e em vigor desde início de 2005, o qual prevê a redução das emissões para níveis similares aos registrados em 1990; requer-se, entre outras soluções, para conseguir estabilizar e/ou diminuir os níveis dos GEE, a implantação da chamada “Economia do Hidrogênio”, que inclui a produção e o armazenamento de hidrogênio e o seu uso como combustível para a geração de energia.

O desenvolvimento de tecnologias limpas de geração de energia, como o caso das pilhas a combustível (PaC), vem sendo considerado alternativa promissora ao atual modelo energético baseado nos combustíveis fósseis. A PaC é definida como um dispositivo eletroquímico capaz de converter a energia química do combustível diretamente em energia elétrica, sem passar pela combustão, emitindo vapor d'água e calor como subproduto das reações de oxido-redução. As pilhas a combustível podem ser de alta, média e baixa temperatura, no primeiro e segundo caso destaca-se a pilha a combustível de oxido sólido (PaCOS), que opera entre 600 e 1000 °C. A pilha a combustível de membrana polimérica (PEM), que opera a baixa temperatura entre 40 e 80 °C, é principalmente desenvolvida para aplicação automotiva (MIRANDA, 2002).

As PaC utilizam preferencialmente hidrogênio gasoso como combustível, porém, este apresenta algumas dificuldades técnicas para seu uso, como por exemplo sua baixa densidade energética volumétrica, cerca de 0,010 MJl⁻¹ (EERE, 2001), o que levaria a utilização de tanques pesados e/ou volumosos para seu armazenamento.

O armazenamento de hidrogênio na forma de hidretos metálicos é considerado uma alternativa promissora, viável e segura quando comparada com métodos como a compressão de hidrogênio gasoso em cilindros de alta pressão, 35-45 MPa em tanques de material compósito (DYNETEK, 2005), ou a liquefação do hidrogênio gasoso armazenado em temperaturas criogênicas (WOLF, 2002).

Entretanto, os hidretos metálicos comercialmente disponíveis, alguns deles testados em veículos com PaC, Toyota FCHV-3¹, GM Opel-FCEV², Toyota FCHV³, Honda FCX-V1⁴, Mazda FCEV⁵, Toyota RAV4 EV⁶, (SANDROCK, 2003 e H₂ MOBILITY, 2006), oferecem densidade gravimétrica de hidrogênio menor do que a fornecida no armazenamento por compressão e liquefação de hidrogênio gasoso como mostrado na TABELA 1.

TABELA 1. Comparação de três tecnologias disponíveis para o armazenamento de 3 kg de hidrogênio. Adaptado de (SANDROCK, 2003).

Tecnologia	Volume do sistema (l)	Massa do sistema (kg)	Densidade Gravimétrica de Hidrogênio (%)
Compressão de Hidrogênio a 35 MPa	145	45	6,7
Compressão de Hidrogênio a 70 MPa	100	50	6,0
Hidrogênio Líquido	90	40	7,5
Hidreto Metálico de Baixa Temperatura	55	215	1,4

O desenvolvimento de ligas metálicas leves e economicamente viáveis, formadoras de hidretos com densidade gravimétrica de hidrogênio maior que 3 %, e

¹ 2001 - PaC de 90 kW, hidreto metálico da Japan Metals and Chemicals.

² 2000 - PaC de 75 kW.

³ 1999 - Hidreto metálico com densidade gravimétrica de 3 %.

⁴ 1999 - PaC de 60 kW, hidreto metálico da Japan Metals and Chemicals.

⁵ 1999 - PaC de 50 kW.

⁶ 1996 - PaC de 20 kW, hidreto metálico com densidade gravimétrica de 2%.

propriedades termodinâmicas e cinéticas favoráveis a temperaturas próximas de 473 K (200 °C), e pressões ao redor de 1 MPa (~10 atm), é o principal desafio nesta área de P&D (SANDROCK, 1999 e WE-NET, 1996). O magnésio e suas ligas representam uma solução promissora ao desafio formulado. Além de ser um elemento abundante, leve e de baixo custo, a densidade gravimétrica teórica do seu hidreto, MgH_2 , é de 7,6 %, sendo superado só pelo hidreto LiH com densidade gravimétrica de 12,7 %. Porém, a alta entalpia de formação do hidreto de magnésio, - 76 kJ/mol H_2 , a alta temperatura de dessorção do hidrogênio, próxima de 558 K (285 °C) a 0,1 MPa (~1 atm), e a taxa lenta dos processos de absorção e de dessorção de hidrogênio, limitam sua aplicação (TRAN, 2003).

Neste trabalho foram desenvolvidas e caracterizadas ligas de magnésio para o armazenamento reversível de hidrogênio na forma de hidretos metálicos. O melhoramento das propriedades relativas ao hidrogênio, dos problemas associados à alta temperatura de dessorção à reação lenta dos processos de absorção e de dessorção de hidrogênio foi atingido através da adição de elementos de liga e da modificação microestrutural das ligas de magnésio.

2. O Hidrogênio e seu Armazenamento

O hidrogênio é o mais leve dos elementos químicos, encontra-se majoritariamente ligado ao oxigênio como H₂O e em hidrocarbonetos líquidos e gasosos, menos de 1 % é encontrado sob a forma de hidrogênio molecular (SCHLAPBACH, 2001). O hidrogênio molecular é produzido principalmente a partir de processos como a eletrólise da molécula da água ou a reforma a vapor dos hidrocarbonetos (MOMIRLAN, 2005). Atualmente são produzidos cerca de 50 milhões de toneladas de hidrogênio por ano, onde 48 % procedem do gás natural; e 4 % da eletrólise da água (ABDEL-AAL, 2005; SOLOMON, 2006). Em termos de segurança o hidrogênio é comumente comparado com outros combustíveis convencionais, entre eles o metano e a gasolina, como observado na TABELA 2 e FIGURA 3.

TABELA 2. Comparação das propriedades físicas e químicas dos combustíveis hidrogênio, metano e gasolina. (SCHLAPBACH, 2001; INEEL, 1999; EERE, 2004, 2001; DAS, 1996).

Propriedades	Hidrogênio	Metano	Gasolina	Unidades
Peso molecular	2,016	16,043	107	u
Conteúdo de Energia (Poder Calorífico Inferior)	120	50,02	44,5	MJkg ⁻¹
Densidade Energética Volumétrica	8,49	21,14	31,15	MJl ⁻¹
Temperatura de auto-ignição	585	540	228-501	[°C]
Limite de flamabilidade (no ar)	4 - 75	5,3 - 15	1,0 - 7,6	[%Vol]
Energia de ignição	0,02	0,29	0,20	[mJ]
Temperatura da chama (no ar)	2.045	1.875	2.200	[°C]
Propagação da chama (no ar)	2,65	0,4	0,4	[ms ⁻¹]
Coeficiente de difusão (no ar)	0,61	0,16	0,05	[cm ² s ⁻¹]
Limite de detonabilidade (no ar)	18,3 - 59	5,7 - 14	1,1 - 3,3	[%Vol]
Mistura estequiométrica (maior facilidade de ignição no ar)	29	9	2	[%Vol]
Porcentagem de energia térmica radiante	17 - 25	23 - 32	30 - 42	[%]
Visibilidade da chama (no dia)	Não	+/-	Alta	-
Toxicidade	Não	Não	Alta	-

O hidrogênio não é mais ou menos “perigoso” em relação a outros combustíveis, tanto quanto a gasolina e o metano ele deve ser manipulado com os cuidados que requer um combustível inflamável. Entretanto, e como observado na TABELA 2, algumas propriedades do hidrogênio favorecem seu uso como combustível em termos de segurança. Por exemplo, o hidrogênio apresenta maior coeficiente de difusão no ar, assim, quando liberado, é diluído mais rapidamente com uma concentração não inflamável. A menor energia térmica radiante do hidrogênio, a qual é devido a níveis mais baixos de emissão de calor próximo à chama, permitiria menores riscos de fogos secundários e favoreceria o trabalho das equipes de resgate em caso de algum acidente. Embora o hidrogênio seja explosivo em uma ampla faixa de concentrações, a gasolina apresenta um maior potencial de risco em relação ao hidrogênio. As concentrações para que ocorra a explosão com gasolina são menores às requeridas para o hidrogênio.

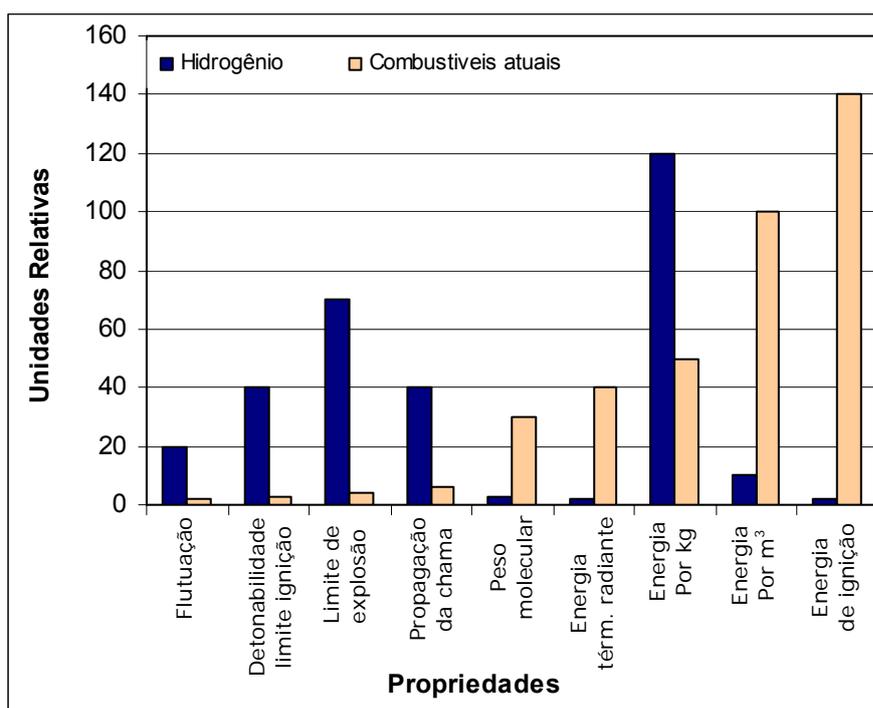


FIGURA 3. Comparação de algumas propriedades físicas e químicas entre o hidrogênio e os combustíveis utilizados comercialmente (Adaptado de DOROFEEV, 2003).

O hidrogênio não é tóxico, não provoca envenenamento, não contribui à contaminação do meio ambiente e não produz fumaça (EERE, 2004). Porém, é

importante lembrar e exercer as práticas apropriadas na manipulação do armazenamento e do uso do hidrogênio, particularmente em lugares confinados, onde existe um alto índice de periculosidade por combustão e explosão (ABDEL-AAL, 2005), misturas de hidrogênio e ar/ou oxigênio explodem violentamente.

O hidrogênio é inodoro, incolor e no caso de vazamento, não é facilmente perceptível. Em lugares confinados, a tendência do hidrogênio, quando liberado, é subir rapidamente, acumulando-se sob os tetos e movimentando-se na direção das arestas de saída, portanto a utilização de sensores é indispensável para a detecção de fugas deste gás. Devido à invisibilidade da chama, são requeridos também detectores de incêndio especiais. Além disso, a única forma de extinguir a chama é isolando a fonte de hidrogênio (EIHP2, 2004). Em conclusão, a segurança do uso do hidrogênio como combustível só poderia se julgar com base nas circunstâncias nas quais será utilizado.

Atualmente, algumas organizações no mundo, entre elas, a ISO (*International Organization for Standards*), NFPA (*National Fire Protection Association*), SAE (*Society of Automotive Engineers*), ANSI (*American National Standards Institute*), ASME (*American National Society of Mechanical Engineers*), NREL (*National Renewable Energy Laboratory*), AGA (*American Gas Association*), DOE (*U.S. Department of Energy*), SCC (*Standards Council of Canada*) e EIHP (*European Integrated Hydrogen Project*), estão desenvolvendo e implementando códigos, práticas, procedimentos e padrões que garantam a operação, manipulação e uso do hidrogênio, fornecendo também fontes técnicas para a implementação de padrões internacionais. A viabilização e prática destes padrões poderiam facilitar a comercialização e a aceitação pelo usuário final.

O uso do hidrogênio como combustível na geração de energia elétrica e/ou calor abrange as aplicações estacionária, portátil e veicular. Embora o hidrogênio apresente vantagens e benefícios em relação aos combustíveis fósseis, sendo considerado o portador de energia do futuro, ainda existem dificuldades técnicas para seu armazenamento e transporte eficientes (DAVID, 2005). O armazenamento do hidrogênio é considerado o aspecto técnico mais desafiante para atingir a tão esperada “Economia do Hidrogênio” (BES, 2003).

Diversos métodos para o armazenamento do hidrogênio, como mostrado na FIGURA 4, têm sido desenvolvidos na busca de um sistema seguro, eficiente, prático e que ofereça as características técnicas necessárias para sua aplicação comercial.

Embora grandes investimentos tenham sido realizados ao longo das últimas décadas nesta área do conhecimento, as vantagens, desvantagens e desafios impostos por cada um destes métodos como será descrito em continuação, indicam que ainda é necessário percorrer novos caminhos ou, no melhor dos casos, aprofundar nos já existentes para atingir soluções mais próximas dos critérios estabelecidos para uma aplicação mais abrangente.

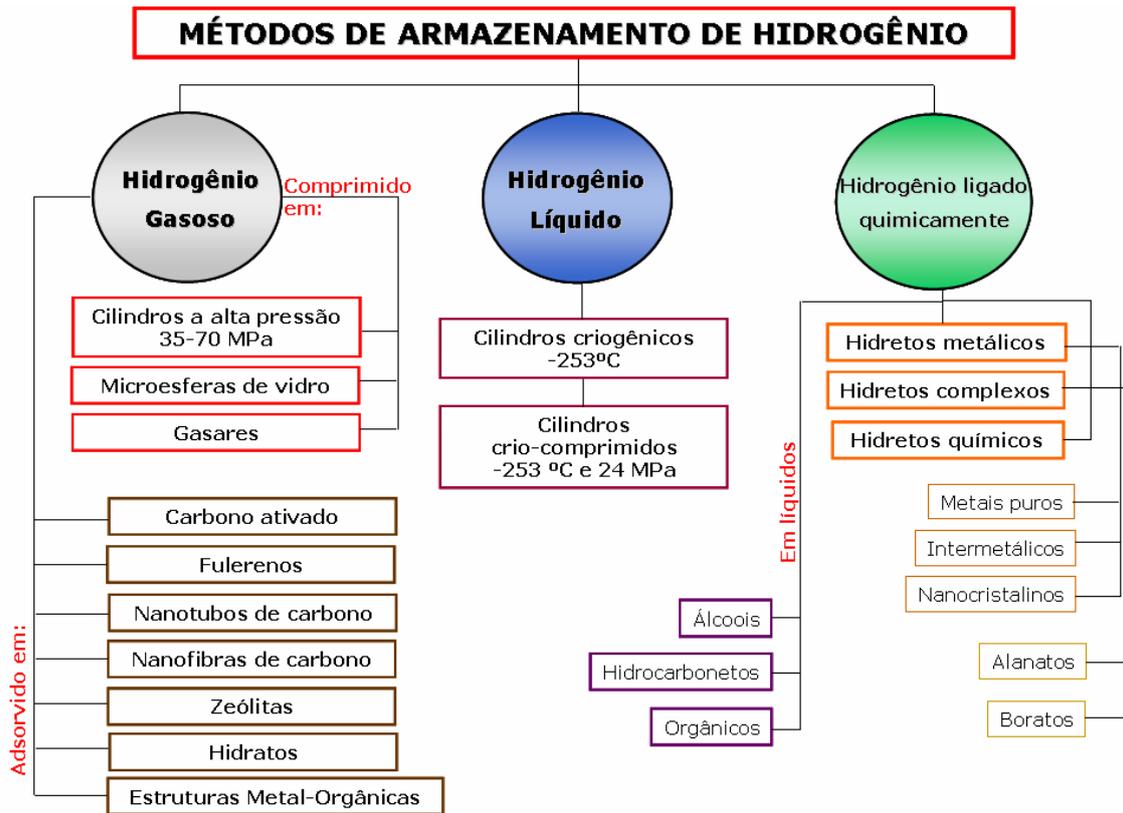


FIGURA 4. Métodos de armazenamento do hidrogênio gasoso, líquido e em estado sólido. O hidrogênio molecular é armazenado na forma gasosa, líquida e, como hidrogênio combinado, é armazenado em combustíveis líquidos e em hidretos.

Alguns protótipos de sistemas de armazenamento de hidrogênio têm sido testados nos últimos anos, principalmente para aplicação veicular (IJAZ, 2000). Entretanto, os investimentos em P&D devem continuar para atingir as metas técnicas requeridas nos sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio, os quais são mostrados na TABELA 3.

TABELA 3. Metas técnicas estabelecidas pelo DOE para sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio. (Adaptado de DOE-EERE, 2005)*.

Parâmetro de avaliação	2007	2010	2015	Unidades
Densidade energética gravimétrica	1,5	2	3	kWhkg ⁻¹
	5,4	7,2	10,8	MJkg ⁻¹
Densidade energética volumétrica	1,2	1,5	2,7	kWhl ⁻¹
	4,3	5,4	9,72	MJl ⁻¹
Capacidade de armazenamento	4,5	6,0	9,0	% H ₂ peso
	0,036	0,045	0,081	% H ₂ volume
Vida útil	500	1000	1500	ciclos
Temperatura de operação	-30/85	-40/85	-40/85	°C
Taxa de reabastecimento	0,5	1,5	2,0	kgH ₂ min ⁻¹
Custo do sistema	200	133	67	US\$/kgH ₂

* As metas consideram o sistema total de armazenamento incluindo: tanque, material, válvulas, reguladores, dutos, isolamentos e outros componentes de balanço de planta.

2.1. Armazenamento do Hidrogênio Gasoso

O hidrogênio à temperatura ambiente e à pressão atmosférica encontra-se como gás. Nesta condição e como visto na TABELA 4, o conteúdo energético (120 MJkg⁻¹) é superior do que aquele mostrado pelos combustíveis convencionais como a gasolina e o metano, 44,5 e 50,02 MJkg⁻¹, respectivamente, TABELA 2.

TABELA 4. Propriedades físicas e químicas do hidrogênio (EERE, 2001).

Propriedades	Hidrogênio Gasoso [T: 20 °C, P: 1 atm]	Hidrogênio Líquido [Ponto Ebulição normal, P:1 atm]	Unidades
Densidade	0,08376	70,8	kgm ⁻³
Volume específico	11,9	0,014	m ³ kg ⁻¹
Gravidade específica	0,0696 (7% da densidade do ar)	0,0708 (7 %da densidade da água)	-
Conteúdo de energia (considerando PCI*)	120	120	MJkg ⁻¹
Densidade energética (considerando PCI)	0,010	8,491	MJl ⁻¹

*PCI: Poder calorífico inferior.

À temperatura ambiente e faixas de pressão relativamente baixas, isto é, menores que 15 MPa (~150 atm), o hidrogênio gasoso obedece à lei dos gases ideais. Porém, em altas pressões (> 15 MPa), o seu comportamento desvia-se do ideal, sendo descrito pela equação de Van der Waals, Equação 1.

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

Onde p é a pressão do gás, V o volume, T a temperatura absoluta, n o número de moles, R a constante dos gases, a representa a constante de repulsão ($2,47 \times 10^{-2} \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$), e b o volume ocupado pelas moléculas de hidrogênio ($2,66 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$).

À temperatura ambiente e pressão atmosférica, 1 kg de hidrogênio ocupa um volume de 11 m^3 , o que mostra o grande volume necessário para seu armazenamento. Assim, o hidrogênio gasoso deve ser comprimido para aumentar a sua densidade. O trabalho teórico necessário para a compressão isotérmica do hidrogênio é calculado a

partir da Equação 2, onde p e p_0 representam a pressão final e inicial, respectivamente (ZÜTTEL, 2004a).

$$\Delta W = RT \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad \text{Equação 2}$$

Teoricamente, a compressão isotérmica do hidrogênio desde 0,1 a 80 MPa (~1-800 atm), consome aproximadamente 2,21 kWhkg⁻¹. Entretanto, num processo real o consumo de energia será significativamente maior devido ao fato do processo de compressão não ser isotérmico (ZÜTTEL, 2004a).

O hidrogênio como gás é armazenado por compressão em tanques de alta pressão e microesferas de vidro e, por adsorção em materiais a base de carbono e de alta área superficial como zeólitas, estruturas metal-orgânicas, polímeros microporosos e hidratos.

2.1.1. Hidrogênio Comprimido em Tanques de Alta Pressão

O armazenamento do hidrogênio gasoso comprimido em tanques de alta pressão é o método mais disponibilizado para aplicação comercial, principalmente devido a sua simplicidade quando comparado com outros métodos (ZHOU, 2005). Para o armazenamento são utilizados tanques cilíndricos de aço com pressão de trabalho acima de 20 MPa (~200 atm), ou tanques cilíndricos fabricados com materiais ultraleves como polímeros e compósitos de fibra de carbono, FIGURA 5, que suportam pressões de trabalho na faixa entre 35 e 70 MPa, (RIIS, 2005).

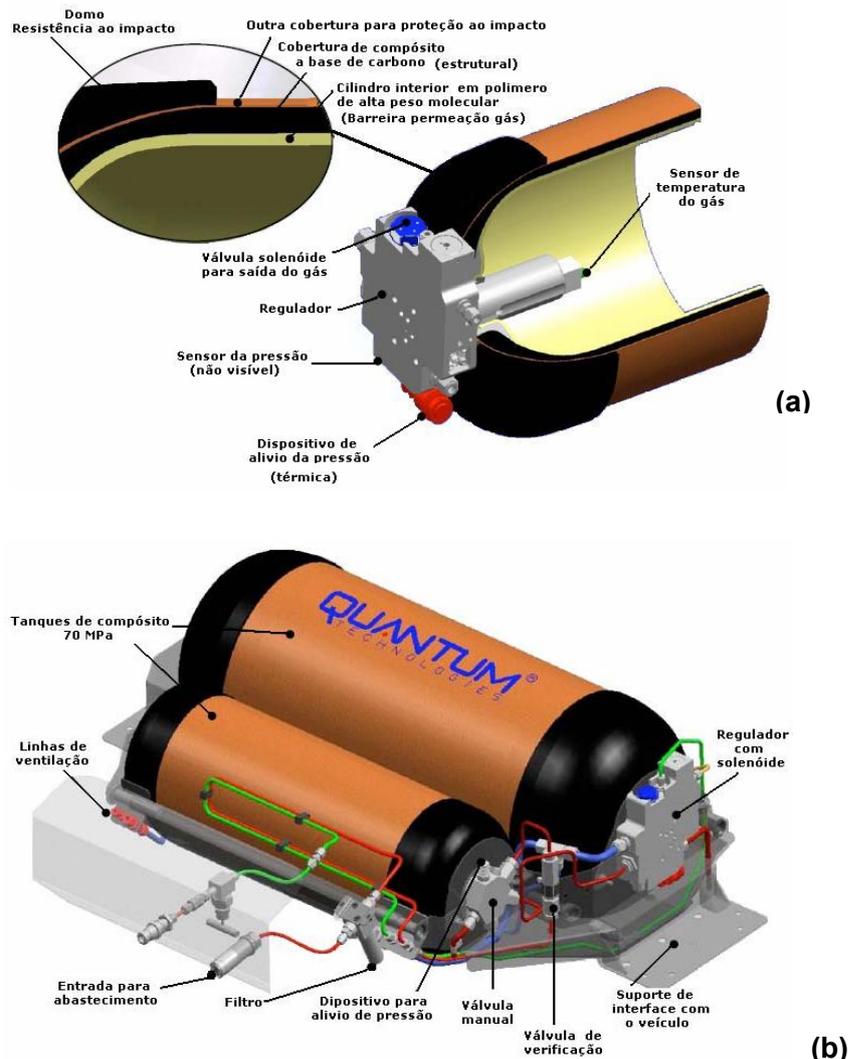


FIGURA 5. Representação esquemática do cilindro para armazenamento de hidrogênio comprimido (a) composição do cilindro (b) partes do cilindro e componentes do balanço de planta. (Adaptado de NEWELL, 2004).

A baixa densidade volumétrica do hidrogênio gasoso à temperatura ambiente e pressão atmosférica ($0,083 \text{ kgm}^{-3}$), resulta no requerimento de altas pressões para seu armazenamento. Como observado na FIGURA 6, a densidade volumétrica do hidrogênio incrementa com a pressão. Assim, cilindros produzidos utilizando materiais de compósitos leves e com capacidade de resistir pressões acima de 80 MPa, poderiam atingir densidades volumétricas próximas de 36 kgm^{-3} (ZÜTTEL, 2004a). Entretanto, em sistemas pressurizados, o aumento na densidade volumétrica significa a redução da densidade gravimétrica, devido ao incremento na espessura das paredes do cilindro pressurizado e ao comportamento não ideal do hidrogênio em pressões

acima de 20 MPa, sendo que o número de moles de hidrogênio é menor ao aumento da pressão (BUSTAMANTE, 2005).

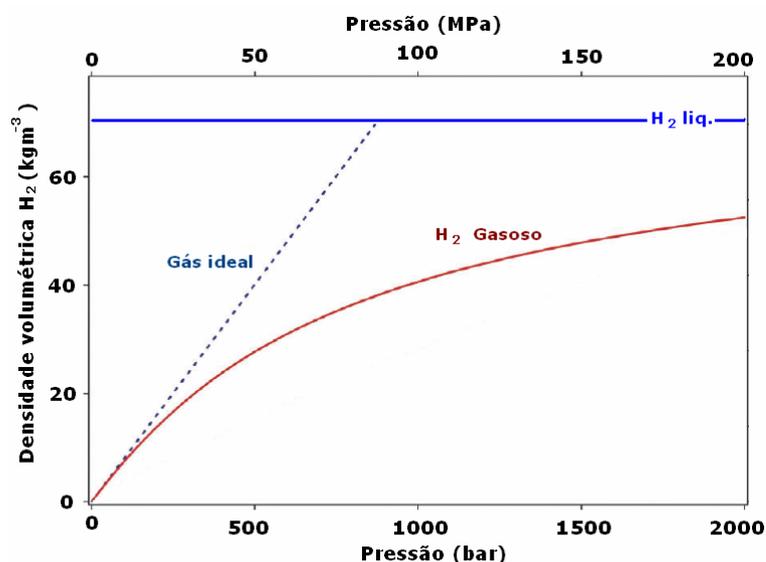


FIGURA 6. Densidade volumétrica do hidrogênio gasoso, do hidrogênio líquido e de um gás ideal, em função da pressão. Acima de 20 MPa o comportamento ideal do hidrogênio gasoso muda drasticamente. (Adaptado de ZÜTTEL, 2004a).

Dentro das normas desenvolvidas para qualificar industrialmente os cilindros de alta pressão para armazenamento de gases encontram-se entre outras, a ANSI/AGA NGV2-1998 e NGV2-2000 (E.U., Japão, México), a FMVSS 304 (E.U.), a ISO 15869 (Internacional), a NFPA52 (E.U.), a CSAB51 (canadá), a NBR 13243 (Brasil). A organização ISO (*International Standards Organization*), está trabalhando ativamente no desenvolvimento de regulamentações para o armazenamento de hidrogênio e o uso de veículos com pilha a combustível nos comitês técnicos TC22/SC21 e TC197 (SIROSH, 2002).

Devido às poucas normas ou especificações aprovadas para cilindros de hidrogênio, a classificação dos cilindros é dada em função do que existe para os cilindros de gás natural comprimido. Assim, segundo a EIHP (*European Integrated Hydrogen Project*), existem cinco tipos de recipientes para o armazenamento do hidrogênio comprimido, FIGURA 7, classificados a seguir:

Tipo I : Metal. Todo o cilindro metálico.

Tipo II: Reforçado circunferencialmente. Cilindro externo metálico, revestido na direção circunferencial com fibras contínuas.

Tipo III: Totalmente reforçado. Cilindro interno metálico, revestido na direção circunferencial e longitudinal com fibras contínuas.

Tipo IV: Não metálico. Cilindro interno não metálico, revestido na direção circunferencial e longitudinal com fibras contínuas.

Tipo V: Outros. Tipo de construção que não envolve os tipos I ao IV.



FIGURA 7. Tipos de recipientes para o armazenamento do hidrogênio comprimido segundo a EIHP. (Adaptado de ZIEGER, 2002).

Os recipientes do tipo I e II podem ser feitos de aço ou alumínio. Fibras contínuas de carbono são geralmente utilizadas como o material de reforço. Os cilindros de tipo III utilizam camadas finas de aço ou alumínio intercaladas e revestidas com fibras de carbono coladas com resinas epóxicas. Os cilindros do tipo III e IV são os mais utilizados, por serem mais leves utilizam-se preferencialmente no armazenamento de hidrogênio embarcado e onde pressões elevadas são requisitadas.

Cilindros como os desenvolvidos pela Quantum Technologies em parceria com a GM (*General Motors Corporation*) de material compósito e com pressão nominal de até 70 MPa, testados e certificados pela TÜV (*Technischer Überwachungsverein – Instituto de segurança da Alemanha*), são comercialmente disponíveis (CONTE, 2004). Na TABELA 5 apresentam-se outros exemplos de cilindros comercialmente produzidos para o armazenamento de hidrogênio comprimido, geralmente com pressões nominais de 35 e 45 MPa.

TABELA 5. Características dos cilindros para armazenamento de hidrogênio comprimido e de gás natural, produzidos comercialmente.

Pressão (MPa)	Volume (l)	Peso (kg)	Capacidade (kg H ₂)	Densidade gravimétrica (% peso)	Referência
35	148	65	3,58	5,2	(DYNETEK, 2006) Empresa: Dynetek Industries Ltd
	74	36	1,79	4,7	
45	76	53,6	2,17	4,0	
35	65,3	32,7	1,6	4,7	(TUFFSHELL, 2006)
35	313	131	7,2	5,2	(SCI, 2006)
35	145	45	3,2	6,7	(RIIS, 2005) Empresa: Quantum Technologies
70	100	50	3,2	6,0	

Apesar dos avanços atingidos na produção de recipientes adequados às exigências da densidade energética, para sistemas de armazenamento embarcado de hidrogênio a geometria cilíndrica dos tanques representa um problema de disponibilidade de espaço, particularmente quando é projetado seu uso em automóveis. Combustíveis como a gasolina e o diesel são facilmente armazenados em tanques que se acomodam ao espaço disponível no veículo, sem reduzir sua densidade energética. Entretanto, no caso do hidrogênio gasoso, o requerimento de

geometrias cilíndricas, as quais são estruturalmente eficientes para seu armazenamento por compressão, não permitem o uso eficiente dos volumes retangulares geralmente disponibilizados nos veículos, como mostrado na FIGURA 8(a).

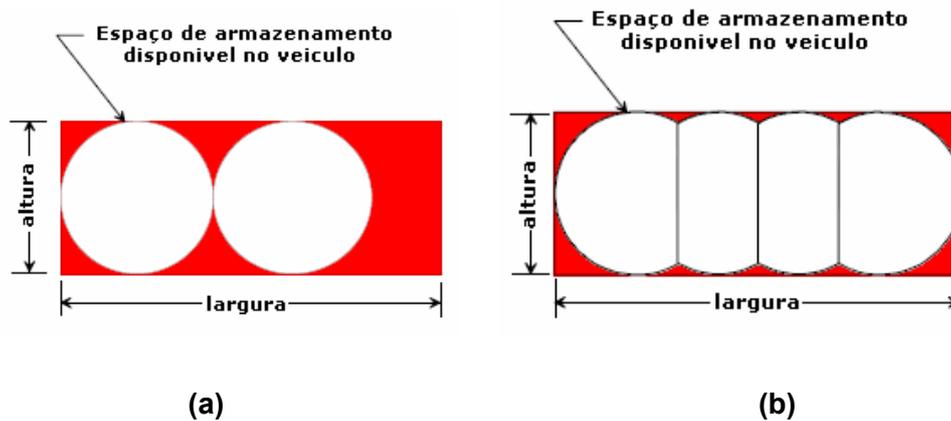


FIGURA 8. Seção transversal da ocupação de volume de cilindros com diferentes geometrias para uma mesma relação largura/altura, mostrando a comparação entre: (a) dois recipientes cilíndricos e (b) um recipiente multi-células. O número de células internas é otimizado para o volume e a capacidade de pressão requisitada. (Adaptado de THIOKOL, 2000).

Assim, quando a relação largura/altura do volume retangular for um número inteiro, os cilindros ocupariam menos de 75 % do volume de armazenamento disponível, e se a relação for um número não inteiro, a ocupação seria menor que 50 %. Na tentativa de aumentar o volume de ocupação, foram desenvolvidos tanques conformáveis, os quais basicamente consistem de segmentos de células contíguas reforçadas internamente, FIGURA 8(b), e que, segundo a relação largura/altura do volume disponível, podem chegar a uma ocupação otimizada acima de 80 %. Atualmente, estes tanques conformáveis são disponíveis para pressões de 35 MPa (THIOKOL, 2000).

O futuro desenvolvimento de tanques para hidrogênio comprimido inclui recipientes pressurizados de três componentes: cilindro interno de material polimérico, com enrolamento externo de material compósito de fibra de carbono, sendo revestido com outra camada de material de aramida, altamente resistente e flexível, para

suportar esforços mecânicos e danos por corrosão. Produzir um cilindro de 110 kg que resista a pressões acima de 70 MPa e ofereça uma densidade gravimétrica e volumétrica de armazenamento de 6 % em peso e 30 kgm⁻³, respectivamente, é um dos principais desafios industriais. Vantagens e desvantagens deste método de armazenamento são resumidas na TABELA 6.

TABELA 6. Comparação das vantagens e desvantagens do armazenamento de hidrogênio comprimido em tanques de alta pressão.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Método de armazenamento relativamente simples, tecnologicamente bem estabelecido, utilizado com sucesso para o gás natural, disponibilizado comercialmente e testado em protótipos como automóveis e ônibus. • A compressão é um processo relativamente eficiente para incrementar a densidade volumétrica do hidrogênio, requisitando energia elétrica equivalente a cerca de 10 % do PCI do hidrogênio entre 1 e 200 bar e cerca de 13 % para uma pressão final de 800 bar (BOSSSEL, 2003). • O desenvolvimento de cilindros produzidos com materiais leves e de alta resistência permite incrementar a densidade volumétrica do hidrogênio a valores relativamente próximos da densidade volumétrica do hidrogênio líquido, isto com pressões de operação acima de 70 MPa. 	<ul style="list-style-type: none"> • O hidrogênio gasoso quando comprimido é consideravelmente aquecido a medida que este se introduz dentro do cilindro, o qual reduz a densidade de armazenamento. • A compressão do hidrogênio armazena energia mecânica compressiva que aumenta à medida que a pressão de armazenamento é maior. A energia de compressão pode chegar a valores de 2,16 MJkgH₂⁻¹ (0,6 kWhkgH₂⁻¹). Esta enorme quantidade de energia pode ser repentinamente liberada numa situação de ruptura catastrófica (EIHP, 2004; DAS, 1996; ACEVES, 2006). • Embora o desenvolvimento dos cilindros tipo IV permita o armazenamento do hidrogênio em altas pressões, a permeação do hidrogênio através do material do cilindro interno é um problema não resolvido. • Densidade volumétrica limitada. Esta não incrementa proporcionalmente com a pressão de operação. Em altas pressões o incremento da densidade é diminuído na proporção do aumento da pressão (ACEVES, 2006). • Densidade gravimétrica limitada. Num tanque de 77 l são armazenados 3,1 kg H₂ a 70 MPa, oferecendo uma autonomia de apenas 270 km (EBERLE, 2006).

2.1.2. Hidrogênio Comprimido em Microesferas de Vidro

As microesferas de vidro são recipientes “miniatura” para o armazenamento do hidrogênio gasoso comprimido. O diâmetro das microesferas é geralmente menor que 100 μm , FIGURA 9. Neste método o hidrogênio gasoso é armazenado por difusão em temperaturas na faixa entre 473 e 573 K (200 e 300 °C), em um ambiente de alta pressão de hidrogênio. O coeficiente de difusão, que é reduzido em grande parte pelo resfriamento das microesferas desde a temperatura de armazenamento até a temperatura ambiente, permite ao hidrogênio ser efetivamente encapsulado nas microesferas (DAS, 1996).

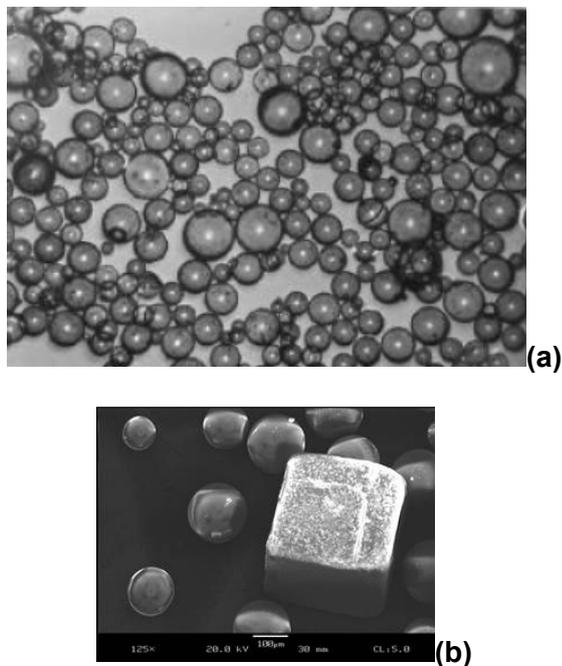


FIGURA 9. Microesferas de vidro para o armazenamento de hidrogênio gasoso. Na imagem de MEV da figura (b) é mostrada a comparação do tamanho entre as microesferas de vidro e um grão de sal. (RIIS, 2005).

O armazenamento embarcado de hidrogênio nas microesferas se realiza através de três etapas: carregamento, reabastecimento e descarregamento. As microesferas ocas dentro de um recipiente pressurizado são carregadas com hidrogênio gasoso por permeação, em níveis de pressão entre 35 a 70 MPa e temperatura de 573 K (300 °C). Na segunda etapa, as microesferas são resfriadas até

a temperatura ambiente e são transferidas para o tanque de baixa pressão do veículo. Finalmente, as microesferas são aquecidas entre 473 e 573 K (200 e 300 °C) liberando o hidrogênio armazenado. As microesferas de vidro têm mostrado capacidades de armazenamento próximas de 5,4 % em peso de hidrogênio (RIIS, 2005).

Embora este método de armazenamento apresente vantagens em relação ao armazenamento em recipientes a alta pressão, principalmente em aspectos de segurança, como mostrado na TABELA 7, ainda é essencial a otimização da composição do vidro das microesferas para diminuir os vazamentos em temperatura ambiente e aumentar a resistência à fratura das microesferas de vidro. Além disto, é necessário o desenvolvimento de técnicas de produção economicamente atrativas, de controle da permeabilidade e de revestimentos para otimizar a permeação do hidrogênio através das microesferas.

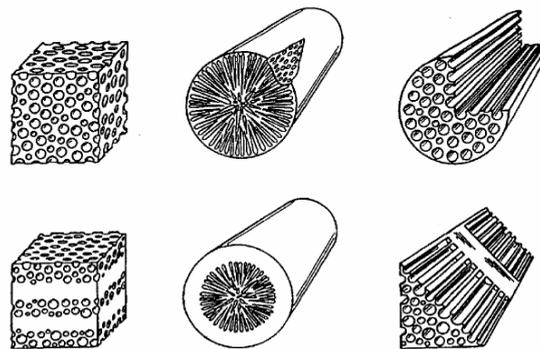
TABELA 7. Comparação das vantagens e desvantagens do armazenamento do hidrogênio comprimido em microesferas de vidro.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Devido ao tamanho “miniatura” das microesferas, este é um método de armazenamento intrinsecamente seguro contra a saída catastrófica do hidrogênio, e contra eventos de fogo por saída acidental do hidrogênio (ROBINSON, 1994). • Para armazenamento embarcado de hidrogênio, as microesferas carregadas podem adaptar-se facilmente ao espaço disponível no tanque do veículo. • As microesferas de vidro são resistentes à contaminação por gases atmosféricos. • As microesferas podem atingir densidades gravimétrica e volumétrica de 5,4 % e 12 kgH₂m⁻³ respectivamente, a 573 K (300 °C) e 24,1 MPa (RIIS, 2005 e ROBINSON, 1994). 	<ul style="list-style-type: none"> • O armazenamento de hidrogênio nas microesferas apresenta baixa densidade volumétrica e para seu carregamento são necessárias altas pressões e temperaturas (RIIS, 2005). • As temperaturas requeridas para liberar o hidrogênio das microesferas são mais altas do que as disponíveis durante a operação da pilha a combustível PEM (~ 80 °C). • À temperatura ambiente apresenta-se perda lenta do hidrogênio (DAS, 1996 e RIIS, 2005). • Requerimento de processamento das microesferas desgastadas. • Na prática, a fratura das microesferas durante os ciclos de carregamento é relativamente alta. É uma tecnologia ainda em desenvolvimento, não disponível para aplicação comercial.

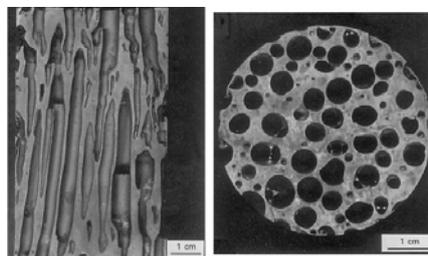
2.1.3. Hidrogênio Comprimido em Gasares

Os gasares ou também conhecidos como sistema celular para o armazenamento de gás comprimido, são materiais porosos produzidos por fusão de metais e ligas, Al, Be, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, aço e bronze, em atmosfera de hidrogênio sendo resfriados através do ponto eutético. Durante a solidificação, o metal e o hidrogênio formam uma reação gasosa eutética, gerando como resultado um material poroso, onde os poros ficam preenchidos com hidrogênio.

A forma, tamanho, orientação e volume dos poros são controlados pela direção do gradiente de temperatura aplicado, a taxa de resfriamento, e a pressão de hidrogênio. O tamanho dos poros produzidos está na faixa entre 1 nm a 10 mm e o nível de porosidade entre 10 e 90 % por volume, a forma dos poros é preferencialmente cilíndrica ou elipsoidal, FIGURA 10.



(a)



(b)

FIGURA 10. Gasares. (a) Representação esquemática de varias estruturas de gasares. (b) Gasares de cobre poroso nas seções longitudinal e transversal. (Adaptado de SHAPOVALOV, 2002 e SIMONE, 1997).

O hidrogênio é comprimido em pressões ao redor de 60 a 95 MPa, e as capacidades de armazenamento oscilam entre 4 a 8 % em peso de hidrogênio (SHAPOVALOV, 2003; SIMONE, 1997). As células devem ser impermeáveis ao gás armazenado, as paredes das células devem ter a tenacidade suficiente para manter altas pressões dentro da célula e não devem interagir quimicamente com o gás. Assim, o sistema permite comprimir o hidrogênio em pequenos elementos “microcilindros”, dentro de um cilindro maior, reduzindo o risco de explosão massiva. Estes sistemas combinam segurança, alta capacidade de armazenamento de hidrogênio (~ 5 % em peso) e baixo custo.

2.1.4. Hidrogênio Gasoso Armazenado em Zeólitas

O armazenamento do hidrogênio em zeólitas é considerado a versão em escala molecular do armazenamento de hidrogênio nas microesferas de vidro (DAS, 2006). As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos com canais e cavidades em escala molecular, que possuem geometria e tamanhos definidos. A estrutura das zeólitas é formada pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo XO_4 , sendo X=silício ou alumínio, unidos através de átomos de oxigênio, FIGURA 11.

As zeólitas são caracterizadas por apresentar uma grande superfície interna devido à estrutura porosa fornecida pela presença dos canais e cavidades (PERGHER, 1999). Segundo a Associação Internacional de Zeólitas (IZA - *International Zeolite Association*), existem aproximadamente 167 tipos de estrutura de zeólitas.

Neste tipo de estrutura, o hidrogênio é armazenado em temperaturas próximas de 473 K (200 °C) e condições de pressão entre 8 e 10 MPa. Através do resfriamento até a temperatura ambiente, o hidrogênio é “encapsulado” no interior das cavidades. Capacidades de armazenamento entre 0,1 e 0,8 % em peso de hidrogênio têm sido reportadas para estes materiais.

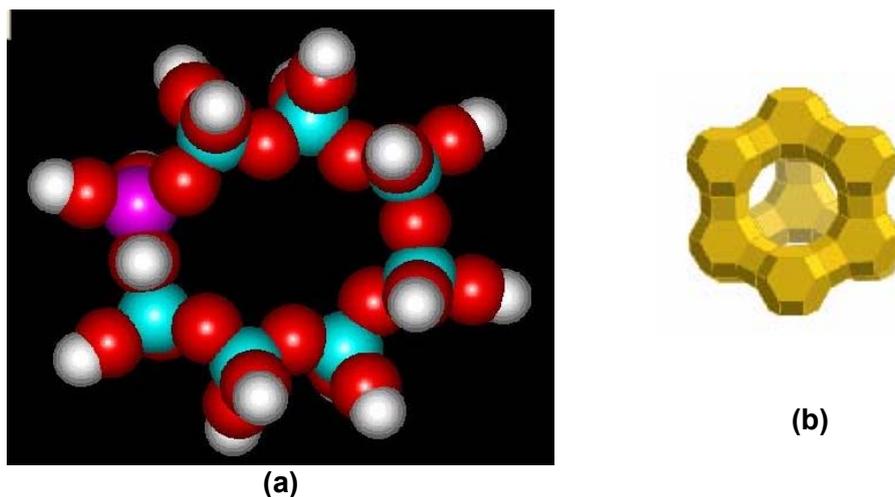


FIGURA 11. Representação esquemática das zeólitas. (a) fragmento estrutural, mostrando a entrada de um canal. A bola de cor roxa representa o átomo de alumínio no ciclo dos átomos de silício, representado por bolas de cor azul claro. O átomo de oxigênio, representado por bolas de cor vermelha, possui a capacidade de fixar um próton adicional, representado por bolas de cor branca. (b) tipo de estrutura de zeólita. (IZA, 2006 e RELAQ, 2006).

De forma idêntica às microesferas de vidro, o hidrogênio é liberado quando requerido por aquecimento das zeólitas. Entretanto, em termos de comparação este método não oferece vantagens adicionais ao armazenamento nas microesferas de vidro, além disto, é necessário um maior desenvolvimento para futuras aplicações práticas.

2.1.5. Hidrogênio Armazenado na Forma de Hidratos

Os hidratos são definidos como sólidos na forma de “gaiolas” formadas por moléculas de água ligadas com hidrogênio, as quais encapsulam dentro de suas cavidades moléculas de gases leves. Os hidratos são conhecidos principalmente por sua capacidade de encapsular moléculas de CH_4 . Grandes quantidades de hidratos de metano têm sido encontradas em águas profundas. No entanto, há pouco tempo atrás foi descoberto que as moléculas de hidrogênio poderiam ser encapsuladas ou aprisionadas dentro das cavidades de tamanho molecular destas estruturas (redes na

forma de gaiola, mais comumente conhecidas como “gelo de água”), em pressões próximas de 200 MPa (SCHÜTH, 2005). Porém, LEE (2005), evidenciou que adicionando pequenas quantidades de moléculas de tetrahidrofurano (THF- *Tetrahydrofuran*) ao hidrato era possível reduzir a pressão de estabilização do hidrato de hidrogênio a valores abaixo de 10 MPa (~100 atm), e 277 K (4 °C), atingindo quantidades de armazenamento próximas de 4 % em peso, FIGURA 12.

A principal vantagem deste método é que os materiais utilizados, água e THF são de baixo custo, e a água é bem mais leve do que ligas de metal, porém, a reação de formação dos hidratos é lenta, sendo limitada pela difusão, e requer vários dias. Além disto, é necessário um sistema de refrigeração para manter os hidratos a temperaturas ao redor dos 273 K (SCHÜTH, 2005; LEE, 2005). Pesquisas adicionais devem ser realizadas em função de melhorar a taxa de reação para a formação dos hidratos, encontrar estabilizadores mais eficientes do que o THF, assim como explorar outras estruturas de hidratos estáveis com alta capacidade de armazenamento.

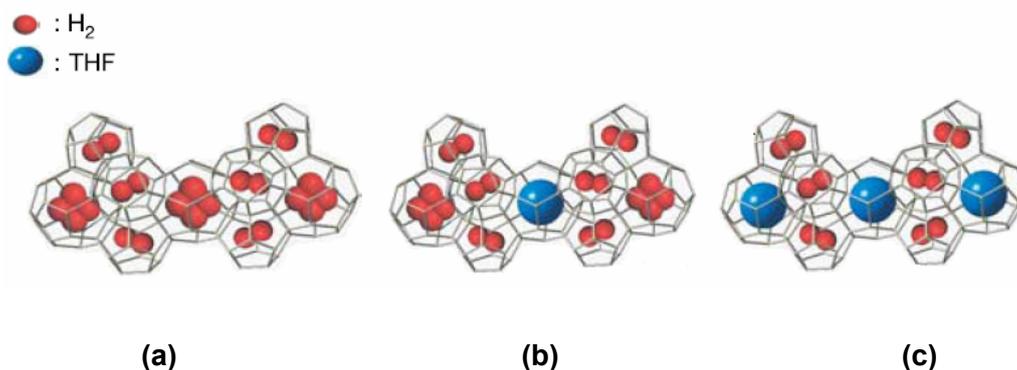


FIGURA 12. Representação esquemática da distribuição do H₂ nas “gaiolas” do hidrato. (a) O H₂ é armazenado nas gaiolas sob pressões elevadas (~200 MPa), (b) e (c) adição de moléculas de THF para estabilizar os hidratos sob menor pressão (~10 MPa). (Adaptado de LEE, 2005).

2.1.6. Hidrogênio Adsorvido em Materiais Carbonosos

Devido à alta área superficial dos diversos tipos de materiais carbonosos, estes têm sido alvo de muitos estudos para estabelecer a sua viabilidade como materiais

armazenadores de H₂. Dentro destes materiais destacam-se o carbono ativado, os fulerenos, os nanotubos de carbono e as nanofibras de grafita.

No carbono ativado o hidrogênio molecular é adsorvido sobre a superfície através de interações de Van der Waals. O hidrogênio é armazenado por fisissorção dentro dos poros microscópicos da estrutura do carbono, o que requer baixas temperaturas, (<150 K) e altas pressões. A porosidade dos carbonos ativados é classificada de acordo com o tamanho em macroporos (diâmetro maior que 50 nm), mesoporos (diâmetro entre 2-50 nm) e microporos (diâmetro menor que 2 nm), como visto na FIGURA 13(a). Nestes materiais já foi possível armazenar por adsorção cerca de 5,2 % em peso de H₂, em temperaturas criogênicas e pressão entre 4,5 e 6 MPa (~ 45-60 atm). Em temperatura ambiente e pressão de 6 MPa (60 bar) esta quantidade diminui para 0,5 % em peso de hidrogênio. A taxa de adsorção de H₂ gasoso depende da temperatura de adsorção.

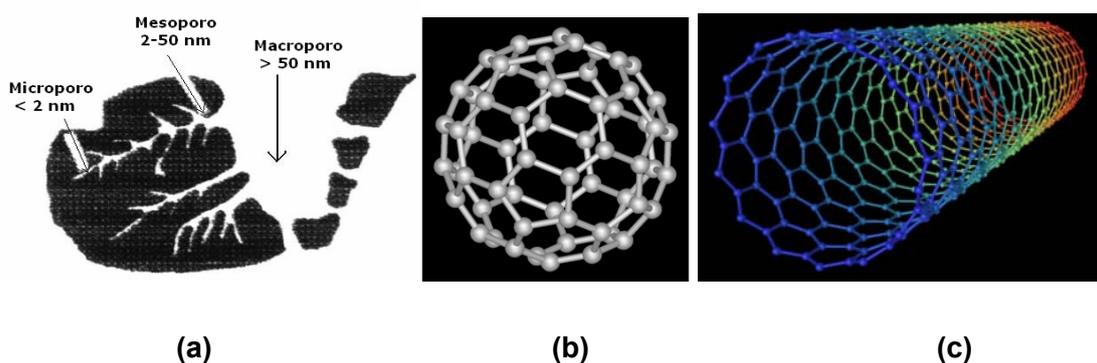


FIGURA 13. Estrutura dos diversos tipos de carbono. a) estrutura dos poros do carbono ativado na forma granular b) estrutura do fulereno c) estrutura de nanotubo de carbono de parede simples. (Adaptado de DAVID, 2005).

Os fulerenos são moléculas de carbono sintetizadas em forma esférica, FIGURA 13(b), onde o hidrogênio é quimicamente ligado por interações covalentes, precisando de temperaturas acima de 673 K (400 °C) para quebrar estas ligações e liberar-se. Os mais conhecidos são o C₆₀ e C₇₀ os quais já conseguiram armazenar por adsorção acima de 6 % em peso de hidrogênio a 453 K (180 °C) e 2,5 MPa (~25 bar). Embora a capacidade de armazenamento nos fulerenos seja atrativa, esta diminui com o número de ciclos.

Os nanotubos de carbono, conhecidos como nanotubos de parede simples (SWNT-*single-wall nanotube*), ou nanotubos de camada múltipla (MWNT-*multi-wall nanotubes*), possuem a capacidade de adsorver por quimissorção ou fisissorção altas densidades de hidrogênio em temperaturas próximas da ambiente e pressão atmosférica. Os nanotubos possuem forma tubular com dimensão interna entre 1-2 nm, sendo compostos por fibras de carbono extremamente resistentes e de baixa densidade, $1,3 \text{ gcm}^{-3}$, FIGURA 13(c). Têm sido reportadas capacidades de armazenamento de hidrogênio adsorvido de 3,3 % em peso a temperatura ambiente e pressão atmosférica, e de 4,2 % em peso com aquecimento leve. A quantidade de hidrogênio armazenado dependerá do número de camadas e do diâmetro do tubo (DAVID, 2005).

As nanofibras de grafita são produzidas pela reação de hidrocarbonetos e CO sobre catalisadores a base de Ni e de Fe. Sua estrutura básica consiste no empilhamento de camadas de grafita arranjadas em paralelo ou perpendicular ao eixo da fibra; ou numa estrutura em forma de espiga. Os diâmetros das nanofibras variam na faixa entre 10 e 200 nm. A morfologia e a microestrutura da nanofibra dependerão da composição e suporte do catalisador, da mistura de gases e da temperatura de reação. As nanofibras armazenam o hidrogênio por adsorção em temperaturas próximas da ambiente. Algumas capacidades de adsorção de H_2 já reportadas oscilam entre 2 e 10 % em peso. (BOUOUDINA, 2006; SANDROCK, 1999).

2.1.7. Hidrogênio Adsorvido em Estruturas Metal-Orgânicas

As estruturas metal-orgânicas (EMO), são materiais microporosos formados por estruturas de ZnO ponteadas com anéis de benzeno de alta área superficial e de fácil modificação estrutural. Estes materiais são também conhecidos como óxidos metálicos microporosos. As EMO são considerados materiais promissores para o armazenamento do hidrogênio gasoso.

As moléculas de H_2 são adsorvidas nas estruturas microporosas por fisissorção atingindo densidades de saturação entre 2 e 7,5 % em peso de hidrogênio a 77 K (-196 °C) e pressões entre 2 e 8 MPa (~25 e 80 bar). A saturação das estruturas é relacionada com a área superficial. Assim, através da combinação entre a alta área superficial (acima de $4000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e a densidade moderada das EMO, é possível obter

densidades de armazenamento próximas das requeridas para a utilização prática. Na FIGURA 14 é apresentada a estrutura de dois tipos de EMO microporosos (RIIS, 2005 e WONG-FOY, 2006).

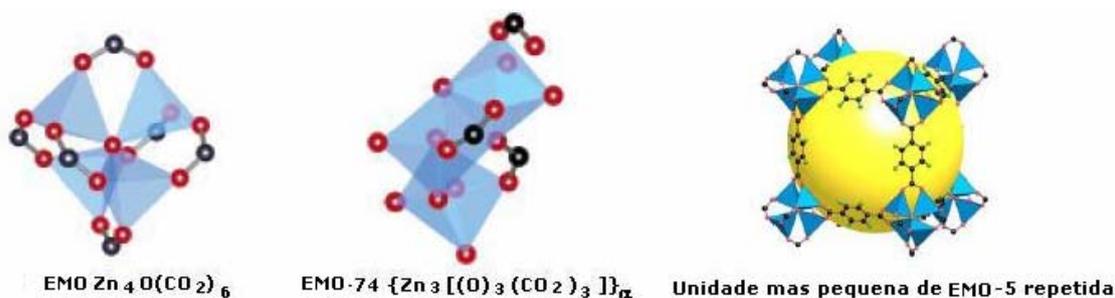


FIGURA 14. Tipos de estruturas metal-orgânicas (EMO) para armazenamento de hidrogênio por fisissorção. (Adaptado de WONG-FOY, 2006).

Os polímeros orgânicos microporosos são outro tipo de material recentemente desenvolvido para o armazenamento de hidrogênio por adsorção. WOOD (2007), através da técnica de auto-condensação de monômeros, produziram um material polimérico microporoso (tamanho de poro próximo de 10^{-9} m), com área superficial de $1466 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, que atinge densidades gravimétricas entre 3,04 e 3,68 % em peso de hidrogênio a 1,5 MPa (~15 bar) e 77 K.

2.2. Armazenamento do Hidrogênio Líquido

A densidade volumétrica do hidrogênio líquido no ponto de ebulição normal ($70,8 \text{ kgm}^{-3}$), em comparação à densidade do hidrogênio gasoso ($0,083 \text{ kgm}^{-3}$), é a principal razão para os investimentos em P&D de sistemas eficientes para o armazenamento do hidrogênio líquido. O hidrogênio em estado gasoso é transformado em hidrogênio líquido através do processo de liquefação. O método mais simples para a liquefação do hidrogênio é o conhecido ciclo de expansão de Joule-Thompson, FIGURA 15. Neste ciclo o gás é comprimido, resfriado e submetido a uma expansão isoentalpica através de válvula redutora (*throttle valve*).

Se o gás é resfriado abaixo da temperatura de inversão no trocador de calor, o resultado do resfriamento adicional será a formação do líquido à saída da válvula.

Sendo que a temperatura de inversão para o hidrogênio é de 202 K (-70,5 °C), este é usualmente pré-resfriado abaixo da sua temperatura de inversão com nitrogênio líquido. Entretanto, como este ciclo é inerentemente ineficiente, estão sendo propostos outros métodos como o ciclo de expansão combinado de Brayton Joule-Thompson, onde existe uma combinação da expansão isoentalpica e isoentrópica, (SHIMKO, 2005). A liquefação do hidrogênio desde a temperatura ambiente demanda um trabalho teórico de $11,6 \text{ MJkg}^{-1}$ ($3,23 \text{ kWhkg}^{-1}$) e um trabalho prático de $54,7 \text{ MJkg}^{-1}$ ($15,2 \text{ kWhkg}^{-1}$), o que equivale aproximadamente a 50 % do PCI do hidrogênio (ZÜTTEL, 2004a).

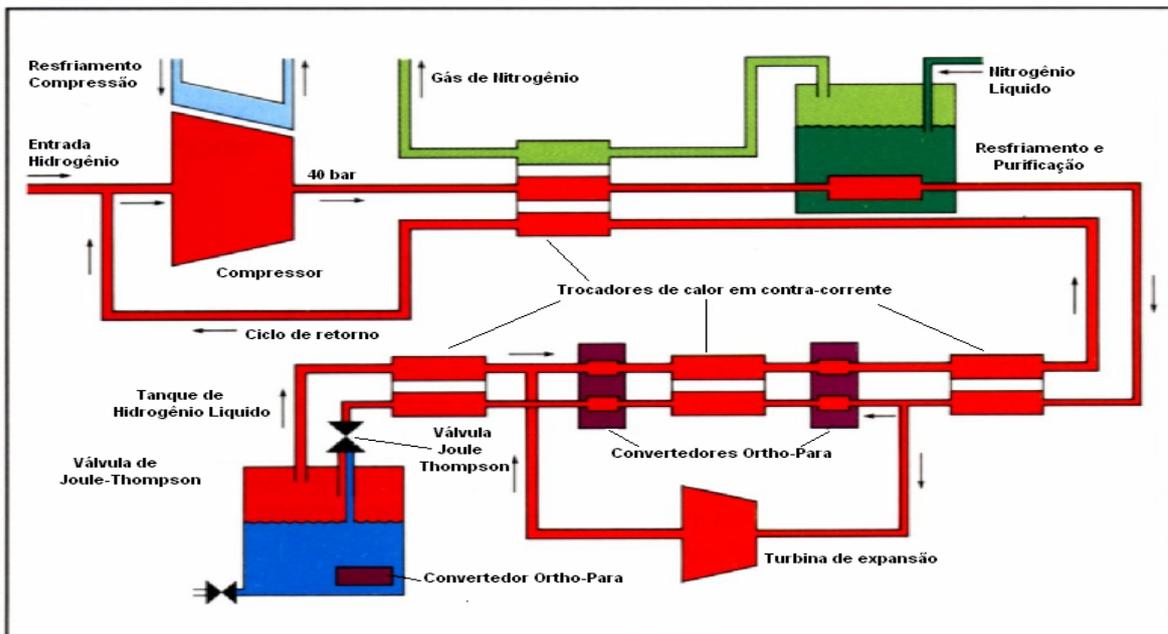


FIGURA 15. Representação esquemática do ciclo de expansão de Joule - Thompson. (Adaptado de HYDROPOLE, 2007).

2.2.1. Hidrogênio Líquido Armazenado em Tanques Criogênicos

O hidrogênio líquido é armazenado a uma temperatura de 20 K (-253 °C) e pressão atmosférica em tanques criogênicos. Estes se caracterizam por ser recipientes de parede dupla com isolamento tipo “sanduíche” entre as paredes.

O hidrogênio líquido é mantido dentro de um recipiente interno, o qual é isolado com múltiplas camadas de folhas metálicas, entre as quais é colocada uma camada fina de fibra de vidro, cujo objetivo é prover uma barreira térmica. O recipiente interno é montado dentro de um outro recipiente, e o volume entre eles é evacuado para evitar fugas de calor causadas pela convecção térmica (WOLF, 2002).

Apesar da fabricação especial dos recipientes para o armazenamento do hidrogênio líquido, existe perda de hidrogênio por evaporação, onde a velocidade depende da forma, do tamanho e do isolamento térmico do recipiente. Assim, por exemplo, um recipiente de parede dupla, isolado por vácuo e de forma esférica, apresenta perdas de 0,4 % por dia para um volume de 50 m³, e de 0,06 % para um recipiente de 20.000 m³ (ZÜTTEL, 2003). Quer dizer, as perdas por evaporação são proporcionais à relação superfície/volume e diminuem drasticamente à medida que o tamanho do recipiente aumenta.

Teoricamente, recipientes na forma esférica favorecem a menor relação superfície/volume, além de apresentar uma distribuição mais uniforme dos esforços e das deformações (ZÜTTEL, 2004a).

Por outro lado, para minimizar as perdas por evaporação, têm sido desenvolvidos tanques criogênicos com sistemas de resfriamento que retardam a evaporação por um período de dormência acima de 12 dias, FIGURA 16. Neste caso, a energia liberada pelo incremento na temperatura do hidrogênio gasoso extraído, que passa pelo trocador de calor, liquefaz o ar que entra em contracorrente. O ar liquefeito em uma temperatura aproximada de 82 K (-191 °C) flui através das paredes do tanque interno agindo como um refrigerador, formando assim uma barreira térmica que produz um retardo significativo no incremento da temperatura do hidrogênio líquido (WOLF, 2002).

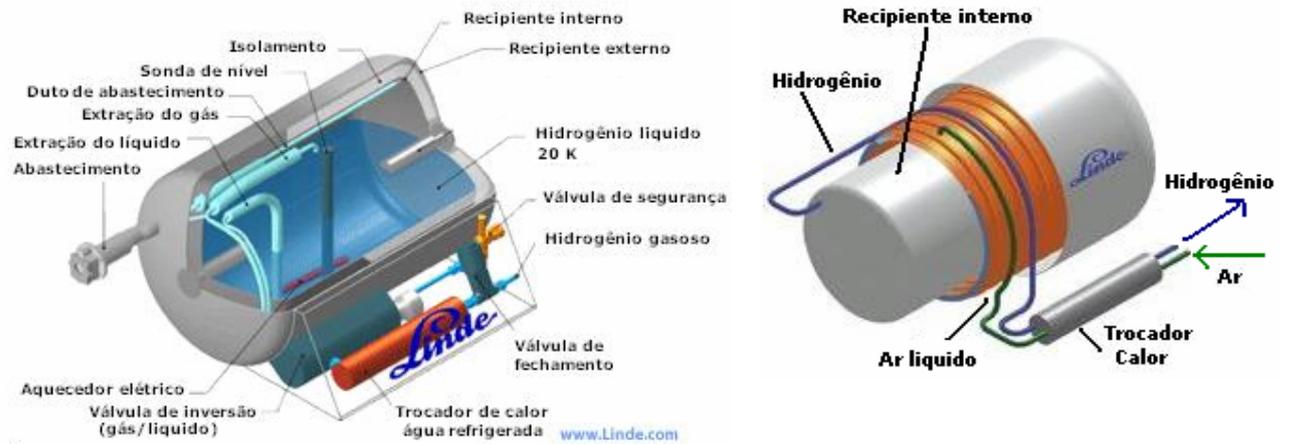


FIGURA 16. Representação esquemática do tanque criogênico com sistema de refrigeração CoolH₂ desenvolvido pela LINDE. (Adaptado de LINDE, 2006).

O Grupo BMW, em parceria com a MAGNA STEYR, tem desenvolvido e testado tanques criogênicos para o armazenamento do hidrogênio líquido como o mostrado na FIGURA 17.

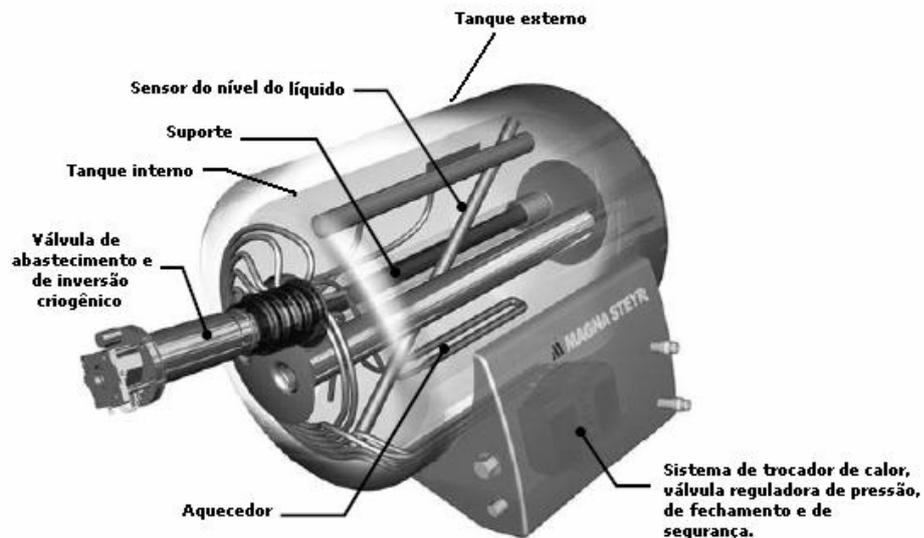


FIGURA 17. Esquema do tanque criogênico desenvolvido pela MAGNA STEYR para a BMW. Os tanques possuem disco de ruptura que é acionado quando a válvula de segurança falha, prevenindo a ocorrência de explosão. (Adaptado de KRAINZ, 2003).

Estes, são tanques cilíndricos com peso de 150 kg (incluindo válvulas, e trocador de calor), e capacidade para armazenar aproximadamente 10 kg de hidrogênio; fabricados com parede dupla de aço inoxidável ou liga de alumínio por serem resistentes à fragilização pelo hidrogênio e por não serem permeáveis ao hidrogênio. O tanque interno é isolado termicamente através de cerca de 40 camadas de folhas de alumínio refletivo, ou folhas de polímero aluminizado separadas entre si por fibra de vidro. O espaço entre as paredes dos tanques é evacuado a uma pressão de 10^{-3} Pa para reduzir a convecção térmica (KRAINZ, 2003).

Os desenvolvimentos atuais e futuros incluem tanques com geometrias adaptáveis aos espaços disponíveis, fabricados com materiais de massa leve e economicamente eficientes, na FIGURA 18 são mostrados alguns exemplos.

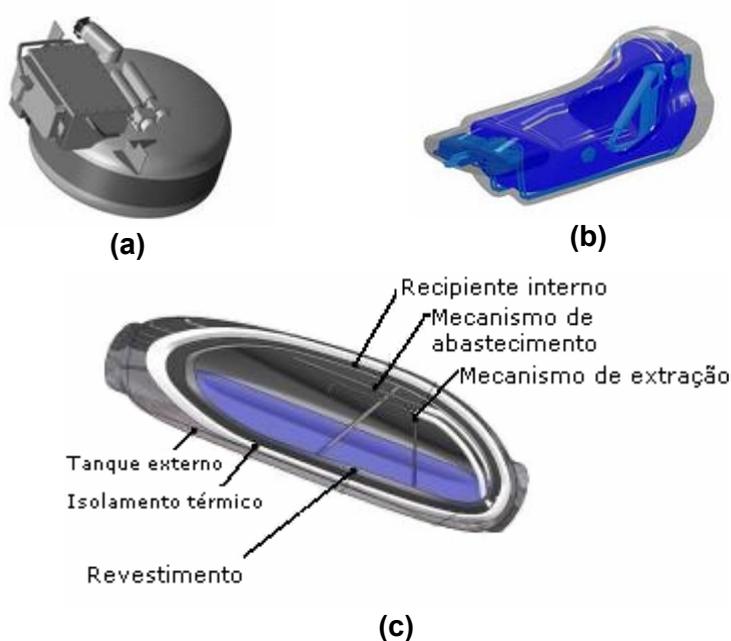


FIGURA 18. Futuros desenhos de tanques criogênicos (a) tanque plano (b) tanque de forma livre e massa leve (c) tanque de massa leve projetado para ter densidade energética maior que 8 kWhkg^{-1} . (Adaptado de MAGNA STEYR, 2006).

Na TABELA 8 são mostradas as vantagens e desvantagens do armazenamento do hidrogênio líquido em tanques criogênicos.

TABELA 8. Comparação das vantagens e desvantagens do armazenamento do hidrogênio líquido em tanques criogênicos.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Alta densidade de armazenamento obtida em pressões relativamente baixas. • Tecnologia de armazenamento aplicada comercialmente em automóveis, particularmente da BMW. (RIIS, 2005). • Alta densidade gravimétrica e volumétrica, teórica e real (SANDROCK, 2005). <p>Teórica: 70,8 kgm⁻³ e 100 %.</p> <p>Real: 30 kgm⁻³ e 20 %.</p> <p>Por exemplo num tanque de 68 l são armazenados 4,6 kg H₂ líquido, com autonomia para 400 km.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Os futuros desenvolvimentos apontam para a fabricação de tanques com novos materiais compósitos leves que permitiriam atingir uma densidade de energia similar à apresentada pelos tanques de combustíveis convencionais. 	<ul style="list-style-type: none"> • O armazenamento do hidrogênio líquido ocupa menos volume comparado com o hidrogênio gasoso, mas precisa de recipientes criogênicos para ser armazenado. • Perda contínua do hidrogênio por evaporação (ZÜTTEL, 2003 e 2004). Apesar dos sistemas sofisticados de isolamento é um problema não resolvido (EBERLE, 2006). • Precisa de maior desenvolvimento em: (RISS, 2005) <ul style="list-style-type: none"> a) processos de liquefação mais eficientes; b) sistemas que capturem automaticamente o hidrogênio evaporado; c) o melhoramento do isolamento dos recipientes.

2.2.2. Hidrogênio Líquido Armazenado em Tanques Híbridos

Na tentativa de resolver as dificuldades técnicas dos recipientes de alta pressão para o armazenamento do hidrogênio gasoso e dos tanques criogênicos para armazenar o hidrogênio líquido, surgiu o conceito de tanques híbridos ou também chamados “tanques crio-comprimidos”. Estes operam em temperaturas criogênicas e pressões acima de 24,3 MPa (240 atm). Os tanques crio-comprimidos podem ser

abastecidos exclusivamente com hidrogênio líquido ou podem ser flexivelmente funcionais para serem abastecidos com hidrogênio gasoso comprimido a 20 K (-253 °C) ou a temperatura ambiente.

Para a sua fabricação são utilizados dois tanques cilíndricos tipo III de alumínio, reforçados com material compósito, os quais são isolados entre si por vácuo e multicamadas de isolamento para reduzir a transferência de calor. O desenho dos tanques inclui instrumentação para medição de pressão, temperatura e nível do líquido, assim como dispositivos de segurança. Estes tanques, além de incrementar o período de dormência (período de inatividade antes de se iniciarem as perdas por evaporação), reduzem as perdas durante a operação do veículo. (ACEVES, 2006).

Protótipos destes tanques híbridos já têm sido submetidos a testes certificados pela DOT (*U.S. Department of Transportation*), ISO (*International Standards Organization*) e SAE (*Society of Automotive Engineers*). Entre eles, ciclos de pressão e temperatura, ciclos térmicos, ciclos à temperatura ambiente, testes de explosão, testes de chama com tanque totalmente preenchido à temperatura criogênica e testes de demonstração a bordo de um veículo, respondendo satisfatoriamente às exigências requeridas.

2.3. Armazenamento de Hidrogênio na Forma de Hidretos

Os hidretos são principalmente compostos do sistema metal-hidrogênio formados pela reação de metais, compostos intermetálicos e ligas com o hidrogênio. Os hidretos são classificados em relação ao tipo de ligação. Estes podem ser hidretos metálicos, iônicos ou salinos e covalentes ou covalentes poliméricos. Na FIGURA 19, apresentam-se os diferentes tipos de hidretos. Segundo a eletronegatividade dos elementos, a linha limite entre eles pode desaparecer emergindo um ou outro tipo de hidreto (ZÜTTEL, 2004a).

Os hidretos iônicos ou salinos caracterizam-se por apresentar altas entalpias de formação, altos pontos de fusão e por serem eletricamente condutores no estado fundido. Estes são formados especialmente por metais alcalinos e alcalino-terrosos. Os hidretos iônicos compõem-se por ânions de hidrogênio (H^-) e cátions do metal (M^+). Alguns exemplos destes hidretos são: LiH, CaH_2 , BaH_2 , SrH_2 .

IA										VIII A																																																														
H																					He																																																			
2.20	IIA																																																																							
LiH	BeH ₂																					Ne																																																		
0.97	1.47																																																																							
NaH	MgH ₂																					Ar																																																		
1.01	1.23																																																																							
		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA																																																								
KH	CaH ₂	SrH ₂	TiH ₂	VH VH ₂	CrH (CrH ₂)	Mn	Fe	Co	NiH _{n-1}	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 _{n-1}	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	1.08	1.23	1.33	1.40	1.46	1.52	1.55	1.44	1.42	1.44	1.44	1.55	1.67	1.76	1.90																																																								
Fr	Ra	AcH ₂																																																																						
		1.00																																																																						
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>CeH₃</td> <td>PrH₂ PrH₃</td> <td>NdH₂ NdH₃</td> <td>Pm</td> <td>SmH₂ SmH₃</td> <td>EuH₂</td> <td>GdH₂ GdH₃</td> <td>TbH₂ TbH₃</td> <td>DyH₂ DyH₃</td> <td>HoH₂ HoH₃</td> <td>ErH₂ ErH₃</td> <td>TmH₂ TmH₃</td> <td>(YbH₂) YbH₃</td> <td>LuH₂ LuH₃</td> </tr> <tr> <td>1.06</td> <td>1.07</td> <td>1.07</td> <td></td> <td>1.07</td> <td>1.01</td> <td>1.11</td> <td>1.10</td> <td>1.10</td> <td>1.10</td> <td>1.11</td> <td>1.11</td> <td>1.06</td> <td>1.14</td> </tr> <tr> <td>ThH₂</td> <td>PaH₂</td> <td>UH₃</td> <td>NpH₂ NpH₃</td> <td>PuH₂ PuH₃</td> <td>AmH₂ AmH₃</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> <tr> <td>1.11</td> <td>1.14</td> <td>1.22</td> <td>1.22</td> <td>1.22</td> <td>1.2</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>																	CeH ₃	PrH ₂ PrH ₃	NdH ₂ NdH ₃	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	1.11	1.10	1.10	1.10	1.11	1.11	1.06	1.14	ThH ₂	PaH ₂	UH ₃	NpH ₂ NpH ₃	PuH ₂ PuH ₃	AmH ₂ AmH ₃	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	1.11	1.14	1.22	1.22	1.22	1.2								
CeH ₃	PrH ₂ PrH ₃	NdH ₂ NdH ₃	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	1.11	1.10	1.10	1.10	1.11	1.11	1.06	1.14																																																											
ThH ₂	PaH ₂	UH ₃	NpH ₂ NpH ₃	PuH ₂ PuH ₃	AmH ₂ AmH ₃	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																											
1.11	1.14	1.22	1.22	1.22	1.2																																																																			

FIGURA 19. Tipos de hidretos. (Adaptado de ZÜTTEL, 2004a).

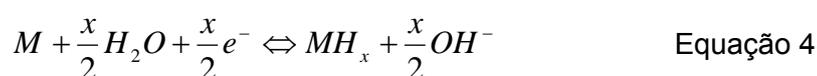
Os hidretos covalentes, ao contrário dos iônicos, possuem baixos pontos de fusão, por serem ligados por forças de Van der Waals. No estado sólido são termicamente instáveis e à temperatura ambiente seu estado é líquido ou gasoso. Os metais e metalóides dos grupos IB até VIIA consideram-se formadores de hidretos covalentes. A estrutura destes hidretos é em sua maioria de tipo polimérico, razão pela qual podem ser de tipo polimérico covalente.

Os hidretos metálicos, também conhecidos como hidretos intersticiais devido à ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos da rede cristalina do metal por átomos de hidrogênio, são formados principalmente pela reação entre metais de transição, lantanídeos e actinídeos com o hidrogênio. Os hidretos binários dos metais de transição são predominantemente de caráter metálico e caracterizam-se por serem bons condutores elétricos.

Como observado na FIGURA 19, a composição dos hidretos metálicos é de tipo MH_n (MH, MH₂ e MH₃), porém, podem existir sistemas multifásicos com estequiometria diferente da ideal (n=1,2,3).

2.3.1. Hidretos Metálicos

Nos hidretos metálicos, o hidrogênio é quimicamente ligado a uma fase sólida por meio da reação reversível exotérmica entre um metal e/ou composto intermetálico com hidrogênio gasoso, Equação 3, ou também pela reação reversível da quebra da molécula da água, Equação 4.



Onde Q representa o calor gerado durante a reação. A ligação química hidrogênio-metal nos hidretos pode ser descrita por três modelos: 1) o hidrogênio está presente na forma protônica e seu elétron é usado para preencher buracos, por exemplo na banda “d” do metal, 2) o hidrogênio está ligado por interações covalentes não localizadas, e 3) o hidrogênio atua como anion numa ligação iônica com o metal.

Os hidretos metálicos derivados de compostos intermetálicos são de especial interesse para o armazenamento de hidrogênio devido à possibilidade do ajuste das propriedades requeridas através da variação dos elementos e da composição estequiométrica. Os compostos intermetálicos são constituídos por um metal com alta afinidade pelo hidrogênio, denominado A , os quais formam hidretos estáveis, entre eles os metais alcalinos, alcalino-terrosos, de transição e terras raras; e por um metal denominado B , de pouca ou nenhuma afinidade pelo hidrogênio e que formam hidretos instáveis, entre eles os metais de transição como Cr, Ni ou Fe. Na FIGURA 20, é mostrada parte da tabela periódica com os metais formadores de hidretos estáveis.

3 Li 6,94					
11 Na 22,99	12 Mg 24,31				
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La 138,9	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	
Alcalinos					
Alcalino-terrosos			58 Ce 140,1	60 Nd 144,2	
	Transição				
	Terras raras				

FIGURA 20. Metais formadores de hidretos estáveis (Adaptado de AKIBA, 1999).

Os compostos intermetálicos binários, AB_n , são classificados por famílias em relação a seu índice estequiométrico, n . Através da modificação numa ampla faixa de elementos e composições mediante substituição química, podem-se formar compostos pseudo-binários, com propriedades geométricas e eletrônicas tais que permitam o ajuste favorável das propriedades termodinâmicas dos hidretos (LATROCHE, 2004).

Relações de B:A onde $n = 0,5; 1; 2; 5$, tem resultado em hidretos com relação H:M acima de 2 (ZÜTTEL, 2003). As principais famílias dos compostos AB_n são: AB, A_2B , AB_2 e AB_5 . Outras famílias com capacidades reversíveis de absorção e de dessorção de hidrogênio incluem os tipos AB_3 ($CeNi_3H_4$), A_2B_7 ($Y_2Ni_7H_3$), A_6B_{23} ($Ho_6Fe_{23}H_{12}$), A_2B_{17} (La_2Mg_{17}) e A_3B , entre outras (ZÜTTEL, 2004a).

Na TABELA 9, é mostrada a classificação geral das principais famílias dos compostos AB_n . Na tabela, foi incluída a solução sólida, neste caso, o soluto não precisa estar necessariamente numa relação estequiométrica de número inteiro, ou próximo em correlação ao solvente. O soluto está presente dentro da estrutura básica do cristal numa distribuição substitucional ou intersticial. Soluções sólidas baseadas nos solventes Pd, Ti, Zr, Nb e V formam hidretos reversíveis (SANDROCK, 1999).

TABELA 9. Classificação das famílias dos compostos intermetálicos AB_n . Os hidretos característicos destes compostos são apresentados com algumas das suas propriedades (Adaptado de SANDROCK, 1999; BOWMAN, 2002).

Família	Exemplo Hidreto	H máx. (% peso)	H rever. (% peso)	Temp. (1 atm)K	ρ_{EG} (MJkg ⁻¹)	ρ_{EV} (MJl ⁻¹)	$-\Delta H_f$ (kJmol ⁻¹ H ₂)	Custo* US \$g ⁻¹ H
A	MgH ₂	7,66	<7,0	552	9,19	13,3	74,5	~
A	VH ₂	3,81	1,9	285	-	-	40,1	~
AB	TiFeH ₂	1,89	1,5	265	1,8	10	28,1	0,31
A ₂ B	Mg ₂ NiH ₄	3,6	3,3	528	3,96	10,4	64,5	0,19
AB ₂	TiMn _{1,4} V _{0,62} H _{3,4}	2,15	1,1	268	-	-	28,6	2,67
AB ₂	ZrMn ₂ H _{3,6}	1,77	0,9	440	1,08	5,8	53,2	1,25
AB ₅	MmNi ₅ H _{6,0}	1,46	1,24	217	1,49	10,4	21,1	0,64
AB ₅	LaNi ₅ H _{6,5}	1,49	1,28	285	1,54	10,4	30,8	0,77
S. sólida	(V _{0,9} Ti _{0,1}) _{0,95} Fe _{0,05}	3,70	1,80	309	2,16	9,8	43,2	0,59

*Custo baseado na capacidade de armazenamento de H.

ρ_{EG} : Densidade energética gravimétrica e ρ_{EV} : Densidade energética volumétrica

Os hidretos metálicos são classificados em hidretos de alta e de baixa temperatura. Os hidretos de baixa temperatura formam-se principalmente por metais de transição, entre estes se destacam os compostos FeTi e LaNi₅, formando os hidretos FeTiH₂ e LaNi₅H_{6,5}, os quais, como visto na TABELA 9, apresentam alta densidade volumétrica e absorção/dessorção reversível de hidrogênio à temperatura ambiente e pressão atmosférica, porém, a densidade gravimétrica está limitada a menos do que 2 % em peso. Dentre os hidretos de alta temperatura destacam-se o MgH₂ e Mg₂NiH₄, os quais mostram alta densidade gravimétrica, 7,6 e 3,6 % em peso respectivamente, entretanto, a temperatura de decomposição do hidreto está entre 523 e 573 K (250-300 °C).

Portanto, é necessário explorar novas composições de ligas leves formadoras de hidretos que atinjam o equilíbrio entre capacidade de armazenamento e temperatura e pressão de dessorção favoráveis para sua aplicação comercial. As propriedades cinéticas e termodinâmicas dos hidretos metálicos serão abordadas no capítulo 3. Na TABELA 10 são apresentadas as vantagens e desvantagens do armazenamento de hidrogênio na forma de hidretos metálicos.

TABELA 10. Comparação das vantagens e desvantagens do armazenamento do hidrogênio na forma de hidretos metálicos.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Atingem densidades volumétricas semelhantes, e/ou superiores às citadas para o hidrogênio líquido, e o hidrogênio gasoso comprimido. Isto, devido à diferença na distância média entre as moléculas de hidrogênio, 0,45 nm para o hidrogênio gasoso, 0,36 nm para o hidrogênio líquido e 0,21 nm para a distância H-H nos hidretos metálicos. • Como visto, nos hidretos metálicos o hidrogênio não é armazenado como molécula, esta se dissocia na superfície do metal, e os prótons difundem-se através do material ocupando os sítios intersticiais da rede metálica, o que favorece a densidade do empacotamento. A TABELA 11 compara a densidade volumétrica do hidrogênio em diversas condições, (EBERLE, 2006). • É o método de armazenamento mais seguro, isto especialmente devido às baixas pressões envolvidas na operação e ao fato de liberar o hidrogênio por um processo endotérmico. • O grau de pureza do hidrogênio liberado é o necessário para ser usado diretamente nos dispositivos de pilha a combustível. • A reação de absorção é exotérmica, e portanto produz calor, o qual precisa ser removido. A reação de dessorção é endotérmica e portanto consome calor, o qual precisa ser fornecido. Esta situação seria útil quando da seleção de uma série de hidretos para uma aplicação específica. • A opção da diversificação de ligas metálicas (elementos e composição química) permite a possibilidade de modificar as propriedades dos hidretos para uma aplicação particular. 	<ul style="list-style-type: none"> • Os hidretos metálicos comercialmente disponíveis embora dessorvam o hidrogênio à temperatura ambiente, possuem baixas capacidades gravimétricas, < 2,5 % em peso, limitando sua aplicação. • Os hidretos metálicos com alta densidade gravimétrica, particularmente os hidretos de Mg, ainda apresentam alta temperatura de dessorção, ao redor de 573 K (300°C) e cinética de absorção e de dessorção de hidrogênio desfavorável.

TABELA 11. Comparação da densidade volumétrica do hidrogênio em alguns métodos de armazenamento.

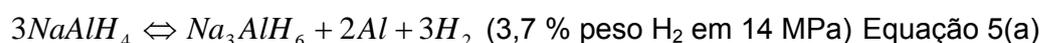
Método de armazenamento	Densidade volumétrica do hidrogênio (átomos cm ⁻³)
Hidrogênio gasoso comprimido a 25 MPa	1,0 x 10 ²²
Hidrogênio gasoso comprimido a 35 MPa	1,3 x 10 ²²
Hidrogênio gasoso comprimido a 70 MPa	2,3 x 10 ²²
Hidrogênio líquido (20 K)	4,2 x 10 ²²
Hidreto metálico convencional	6 - 11 x 10 ²²

2.3.2. Hidretos Complexos

Os hidretos complexos, considerados a partir de 1996 como materiais promissores para o armazenamento de hidrogênio (BOGDANOVIC, 1997), são denominados também de hidretos iônicos ou inorgânicos. Estes hidretos são altamente atrativos devido à combinação favorável entre a alta capacidade de armazenamento em relação aos hidretos convencionais e a cinética de absorção e de dessorção de hidrogênio aceitável com a presença de um catalisador (AKIBA, 1999).

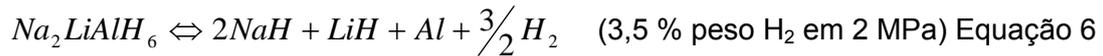
Elementos leves como Li, Na, Mg, B e Al formam uma grande variedade de complexos metal-hidrogênio. Nos hidretos complexos usualmente o hidrogênio se localiza nas arestas de um tetraedro com o átomo de B ou Al no centro, onde a carga negativa do complexo [BH₄]⁻ e [AlH₄]⁻ é compensada com a carga positiva do cátion, Li⁺, Na⁺, K⁺.

Entre os complexos destacam-se os alanatos e os boratos que compreendem os complexos formados por metais de não transição. Na primeira classe, o alanato de sódio, NaAlH₄, FIGURA 21(a), apresenta capacidade teórica de absorção de hidrogênio total entre 5,6 - 7,5 % peso a 373 K (100°C), (RIIS, 2005). Esta capacidade é atingida através das reações parciais apresentadas nas Equações 5(a) e (b) com entalpias de formação de 37 e 47 kJmolH₂⁻¹ respectivamente, (ZÜTTEL, 2003; THOMAS, 1999). As reações necessariamente ocorrem pela ação catalítica de compostos de titânio adicionados ao alanato, entre eles o TiCl₃ ou Ti(OC₄H₉)₄.





Outro alanato pesquisado por Bogdanovic é o Na_2LiAlH_6 , FIGURA 21(c), onde a substituição do Na pelo Li favorece a redução da pressão de equilíbrio com uma capacidade teórica de 3,5 % em peso, segundo a reação da Equação 6.



A absorção e dessorção de hidrogênio, aproximadamente 2,5 % em peso, a partir deste alanato são facilitadas pela adição do catalisador TiO_2 , nas temperaturas entre 473 e 503 K (200 e 230 °C), e entre 1,4 e 2,3 MPa, respectivamente (DORNHEIM, 2006).

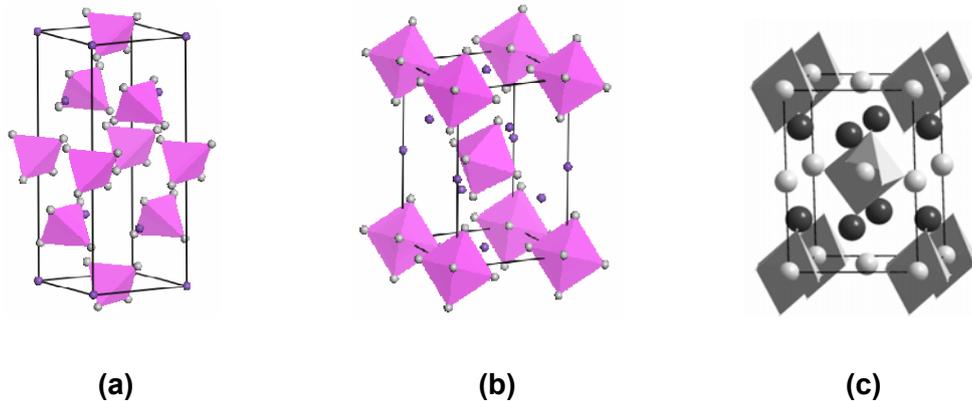
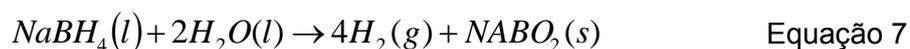
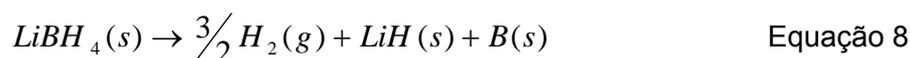


FIGURA 21. Estruturas cristalinas dos alanatos. (a) $NaAlH_4$ (b) Na_3AlH_6 (c) Na_2LiAlH_6 . Os complexos AlH_6 são representados pelos octaedros, os átomos de Li e Na pelos círculos cinza claros e escuros respectivamente. (Adaptado de LOVVIK, 2004).

Na segunda classe dos complexos, os boratos, destacam-se os borohidretos de sódio $NaBH_4$, e de lítio $LiBH_4$. O primeiro complexo produz hidrogênio a partir da reação de hidrólise da Equação 7. A densidade teórica de armazenamento de hidrogênio neste complexo é de 10,9 % em peso a 623 K (350 °C).



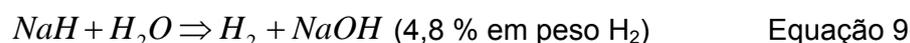
O borohidreto LiBH_4 possui a maior densidade, ao redor de 18 % em peso. Três de seus quatro átomos de hidrogênio são liberados em 553 K (280 °C) e a reação de decomposição acontece segundo a Equação 8 (GE, 2004). Através da adição do catalisador de SiO_2 , a decomposição térmica acontece inicialmente a 373 K (100 °C) e atinge densidades de aproximadamente 13 % em peso a 473 K (200 °C) (ZÜTTEL, 2003).



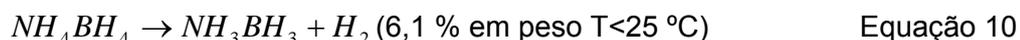
As principais desvantagens dos borohidretos são sua difícil reversibilidade e seu alto custo de regeneração; entretanto são considerados mais seguros que os alanatos.

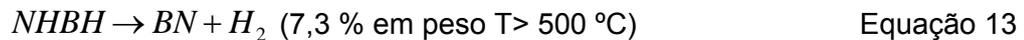
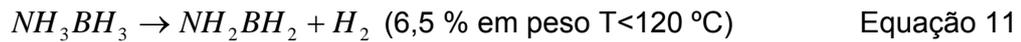
2.3.3. Hidretos Químicos

Estes são outro tipo de hidretos manipulados na forma quase líquida, onde o hidrogênio é gerado mediante a reação exotérmica de metais e compostos químicos com água, geralmente por reações de hidrólise. A densidade gravimétrica teórica de hidrogênio nestes hidretos é de 5 a 8 % em peso. O mais conhecido, o NaH, poderia se encapsular em pequenas esferas de material polimérico e produzir hidrogênio através da reação da Equação 9. O principal problema é o custo relacionado à regeneração do hidróxido, o qual conduz a processos de alto gasto de energia.



Dentre os hidretos químicos buscam-se os hidretos térmicos que armazenem o hidrogênio em estado sólido. O NH_4BH_4 é o mais representativo e pode ser termicamente decomposto através de 4 reações, gerando aproximadamente 6 % em peso de hidrogênio em cada uma, Equações 10 a 13. Entretanto estas reações são irreversíveis e seus custos de regeneração são altos. (RIIS, 2005).



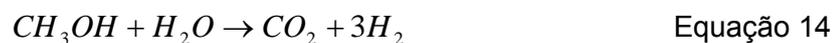


2.4. Armazenamento de Hidrogênio em Combustíveis Líquidos

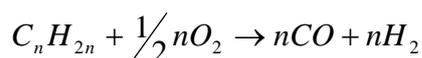
Neste método, o hidrogênio encontra-se indiretamente armazenado em combustíveis líquidos como álcoois (metanol e etanol), hidrocarbonetos (gasolina) ou líquidos orgânicos (metilciclohexano e tolueno). Para a geração de hidrogênio a partir dos combustíveis líquidos são utilizadas as tecnologias da reforma a vapor e de oxidação parcial. A primeira é comum para os combustíveis metanol e etanol. A segunda para os hidrocarbonetos como a gasolina e o diesel.

Na reforma a vapor, o combustível reage endotermicamente com água para formar CO, CO₂ e H₂. O monóxido de carbono produzido na primeira decomposição térmica do metanol e do etanol é reduzido através da reação de conversão água/gás, gerando um gás rico em H₂ e mais CO. Após esta etapa, um processo de oxidação parcial é utilizado para eliminar o CO remanescente.

A reforma a vapor do metanol (CH₃OH) e do etanol (C₂H₅OH) acontece segundo as reações totais das Equações 14 e 15, respectivamente. Na reforma do metanol é utilizado um catalisador do tipo CuO e ZnO em temperaturas entre 500 e 600 K; e 0,1 e 0,3 MPa.



Na oxidação parcial o combustível reage exotermicamente com oxigênio para formar CO e H₂. A oxidação parcial dos hidrocarbonetos acontece segundo a reação da Equação 16.



Equação 16

A concentração de hidrogênio obtida pelo processo da reforma a vapor é aproximadamente acima de 60 (% vol.) e para a oxidação parcial é ao redor de 40 (% vol.). Assim, os produtos derivados do processo de reforma vapor apresentam maior concentração de hidrogênio que aqueles derivados do processo de oxidação parcial (BROWN, 2001).

Nos líquidos orgânicos o hidrogênio gasoso é produzido a partir de processos catalíticos a temperaturas entre 573 e 673 K (300 e 400 °C), atingindo densidades teóricas de 6 % em peso e 43 kgH₂m⁻³ de hidrogênio. A desidrogenação do metilciclohexano acontece segundo a reação reversível da Equação 17. Os líquidos orgânicos devem-se manipular cuidadosamente já que podem reagir violentamente com agentes oxidantes (RIIS, 2005).



Equação 17

A principal vantagem deste método é a facilidade de armazenamento, pois são utilizados tanques similares aos usados em automóveis com motor a combustão. A desvantagem é a necessidade de processos termoquímicos para a geração de hidrogênio para os quais se requerem reformadores e estes são equipamentos de alto custo, pesados e volumosos.

2.5. Comparação dos Principais Métodos de Armazenamento de Hidrogênio

Embora existam diferentes métodos para o armazenamento do hidrogênio, como mostrado na FIGURA 22, os mais destacados são, hidrogênio gasoso comprimido entre 35-70 MPa, hidrogênio líquido armazenado a 20 K e hidrogênio armazenado na forma de hidretos metálicos, complexos e químicos.

Já para a indústria automobilística, só os dois primeiros métodos têm a capacidade de concorrer para o armazenamento embarcado de 5 kg de hidrogênio,

sendo os que têm sido usados nos últimos anos. O protótipo Hydrogen3 da General Motors/Opel é um exemplo da última geração de carros movidos a pilha a combustível e hidrogênio (EBERLE, 2006). Entretanto problemas técnicos relacionados a estes métodos continuam ainda limitando sua comercialização massiva. As características que o sistema de armazenamento deve possuir podem ser quantificadas, como mostrado nas metas técnicas estabelecidas pelo DOE, na TABELA 3.

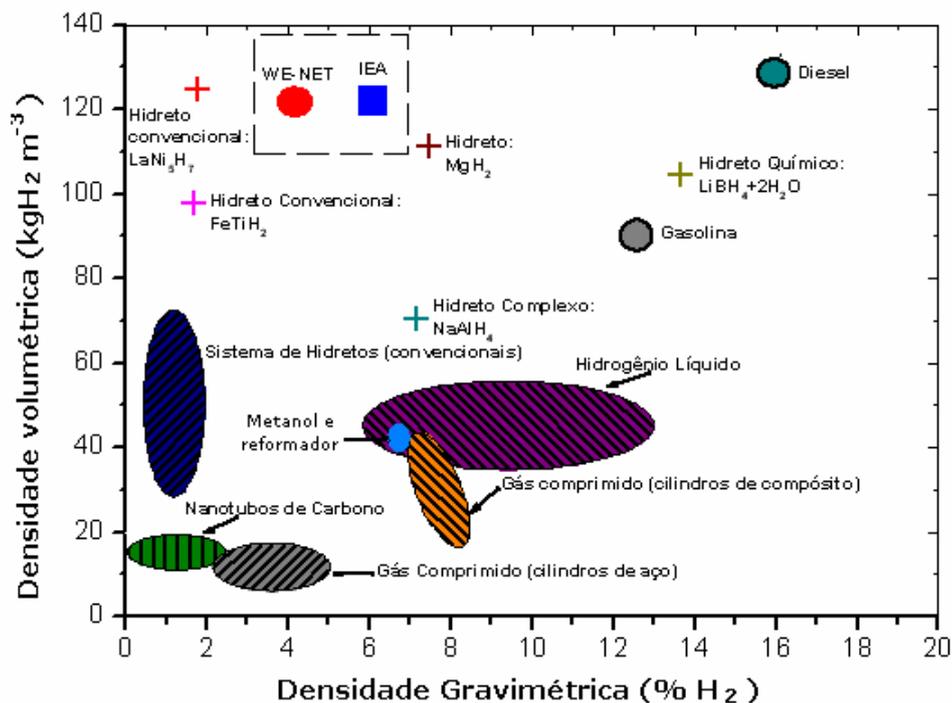


FIGURA 22. Comparação da densidade volumétrica e gravimétrica do H₂ das diversas alternativas para o armazenamento de hidrogênio. Os hidretos metálicos convencionais mostram alta densidade volumétrica e baixa densidade gravimétrica. A densidade do H₂ armazenado em materiais carbonosos é baixa, os complexos e químicos apresentam valores de densidades de H₂ favoráveis. (Adaptado de DORNHEIM, 2006).

Baseados em diversos trabalhos reportados na literatura foi obtida a TABELA 12, onde se apresentam o estado atual, e os principais desafios a serem resolvidos nos diversos métodos para o armazenamento de hidrogênio (ZHOU, 2005; RISS, 2005; SCHLAPBACH, 2001; CONTE, 2004; DORNHEIM, 2006; ZÜTTEL, 2003; ZÜTTEL, 2004a,b; SOLOMON, 2006).

TABELA 12. Estado atual, perspectivas e desafios dos métodos de armazenamento.

Método Armazen.	Estado atual (EA), e perspectivas e desafios (P&D)	Parâmetros	
		Atual	Alvo*
H ₂ (g) comprimido em cilindros de alta pressão.	<p>EA: comercialmente disponível a custos elevados. Desenvolvimento de cilindros com materiais extra-leves (fibras de carbono), densidades acima de 6 % em peso e entre 35 e 70 MPa.</p> <p>P&D: reduzir: fator de risco, energia de compressão, volume, permeabilidade do H₂ nos materiais leves, tempo de reabastecimento. Desenvolver cilindros com pressão de até 100 MPa.</p>	<p>ρ_G (kWhkg⁻¹) 35MPa: 2,1 70MPa: 1,9</p> <p>ρ_V (kWhl⁻¹) 35MPa: 0,8 70MPa: 1,3</p> <p>Custo\$(kWh)⁻¹ 35MPa: 12 70MPa: 16</p>	<p>ρ_G (kWhkg⁻¹) 2010: 2 (6%H₂) 2015: 3 (9%H₂)</p> <p>ρ_V (kWhl⁻¹) 2010: 1,5 2015: 2,7</p> <p>Custo\$(kWh)⁻¹ 2010: 4 2015: 2</p>
H ₂ (g) adsorvido em materiais carbonosos.	<p>EA: em desenvolvimento, fisissorção de hidrogênio em temperaturas criogênicas. Embora a fisissorção requeira baixas pressões de operação, as densidades de hidrogênio adsorvido sobre o carbono são baixas (~2 % peso).</p> <p>P&D: determinar se é possível um novo mecanismo de ligação C-H. Realizar estudos teóricos e de simulação do H sobre a superfície e no volume do carbono. Desenvolver normas internacionais para a medição de H₂, e de procedimentos de preparação e ativação de amostras.</p>	NA	NA
H ₂ (g) adsorvido em materiais alta área superficial.	<p>EA: em desenvolvimento.</p> <p>P&D: representam novas idéias de armazenamento que precisam ser exploradas, estudadas e aprofundadas para determinar seu potencial comercial.</p>	NA	NA
H ₂ (l) Cilindros criogênicos	<p>EA: comercialmente disponível a custos elevados. Desenvolvimento de cilindros criogênicos isolados, sistemas de isolamento, sistemas de redução da perda por evaporação.</p> <p>P&D: reduzir: alta energia para liquefação, perdas por evaporação, custos e questões de segurança. Desenvolver sistemas mais eficientes de liquefação, de captura automática do hidrogênio evaporado (usando hidretos) e de reliquefação. Melhorar os recipientes isolados.</p>	<p>ρ_G (kWhkg⁻¹) 2,0</p> <p>ρ_V (kWhl⁻¹) 1,6</p> <p>Custo\$(kWh)⁻¹ 6</p>	<p>ρ_G (kWhkg⁻¹) 2010: 2 2015: 3</p> <p>ρ_V (kWhl⁻¹) 2010: 1,5 2015: 2,7</p> <p>Custo\$(kWh)⁻¹ 2010: 4 2015: 2</p>
H ⁺ Hidretos metálicos, complexos e químicos.	<p>EA: comercialmente disponíveis com baixa densidade gravimétrica. Hidretos com maiores densidades em etapa de desenvolvimento. Limitantes cinéticas e termodinâmicas para aplicação comercial.</p> <p>P&D: produzir hidretos metálicos com capacidades acima de 7 % em peso entre 1-6 MPa e temperatura <473 K (200 °C). Reduzir: a temperatura de dessorção do H₂, o tempo e a pressão de recarga, os custos de produção e regeneração. Melhorar os processos cinéticos de absorção e dessorção, aumentar o ciclo de vida útil e otimizar os recipientes dos hidretos.</p>	<p>ρ_G (kWhkg⁻¹) HC: 0,8 HQ: 1,6</p> <p>ρ_V (kWhl⁻¹) HC: 0,6 HQ: 1,4</p> <p>Custo\$(kWh)⁻¹ HC: 16 HQ: 8</p>	<p>ρ_G (kWhkg⁻¹) 2010: 2 2015: 3</p> <p>ρ_V (kWhl⁻¹) 2010: 1,5 2015: 2,7</p> <p>Custo\$(kWh)⁻¹ 2010: 4 2015: 2</p>

ρ_G :densidade gravimétrica ρ_V :densidade volumétrica HC:hidreto complexo HQ:hidreto químico.

* Alvo técnico estabelecido pelo DOE.

3. Hidretos Metálicos

Os hidretos metálicos são o resultado da reação espontânea de alguns metais, compostos intermetálicos e ligas com o hidrogênio seja, por quimissorção dissociativa direta da molécula de H_2 ou pela quebra eletroquímica da molécula de H_2O segundo as Equações 3 e 4, respectivamente, mostradas no Capítulo 2, na página 35.

No caso da reação metal-hidrogênio gasoso, o processo de absorção e de dessorção do hidrogênio num metal e/ou composto intermetálico pode se explicar através de uma curva de energia de potencial unidimensional, conhecida também como curva de Lennard-Jones, FIGURA 23.

Para a dissociação da molécula de hidrogênio em dois átomos separados é necessária uma energia de aproximadamente $436 \text{ kJmol}^{-1}H_2$. A primeira atração entre a molécula de hidrogênio e a superfície do metal é devido às forças de Van der Waals, cuja energia, E_f , está entre 10 e $30 \text{ kJmol}^{-1}H_2$, o que gera um estado de fississorção do H_2 , como observado na curva H_2+M no gráfico da FIGURA 23.

No processo de fisissorção a molécula de gás interage com vários átomos na superfície do metal. Se a energia da molécula H_2 fisissorvida é suficiente para superar a barreira de ativação para a dissociação, a ligação H-H é quebrada e se forma a ligação H-M. A altura da barreira de ativação depende dos elementos envolvidos na superfície. Os átomos de hidrogênio compartilham seu elétron com os átomos do metal na superfície gerando o estado de quimissorção com um valor de energia, E_q , entre 50 e $100 \text{ kJmol}^{-1}H$, como observado na curva $2H+M$ da mesma figura. Neste estado os átomos de hidrogênio apresentam alta mobilidade para interagir uns com outros e cobrir a superfície do metal. Se as duas curvas, H_2+M e $2H+M$ se interceptam num nível de energia acima de zero, a quimissorção requer uma energia de ativação, E_a . Caso inverso, o nível de energia abaixo de zero corresponde à quimissorção não ativada. Assim, dependendo da energia cinética e da altura da barreira da energia de ativação, a molécula de hidrogênio que colide com a superfície será fisissorvida, quimissorvida dissociativamente ou nenhuma das anteriores.

No passo seguinte, os átomos de hidrogênio quimissorvidos pulam da camada subsuperficial do metal para se difundir nos sítios intersticiais através da rede metálica (ZÜTTEL, 2004). Assim, os átomos de hidrogênio são exotermicamente dissolvidos no metal como solução sólida α até atingir o limite de solubilidade, a partir do qual a fase

β ou fase hidreto nucleia e cresce (este fenômeno é melhor explicado na termodinâmica dos hidretos). Para a difusão dos átomos de hidrogênio no metal será necessária uma energia de ativação, E_{Dif} . Os coeficientes de difusão nos hidretos metálicos tipo CCC (cúbico de corpo centrado), e CFC (cúbico de face centrada), são da ordem de 10^{-10} e $10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ respectivamente.

No processo de dessorção, os átomos de H difundem para a superfície através do metal ou fase hidreto até atingir o estado de quimissorção. O passo seguinte seria a recombinação para formar a molécula de H_2 e deixar a superfície. A energia de ativação para a dessorção sobre a superfície ativada é $E_q + E_a$, e para a superfície não ativada é $E_q - E_{na}$.

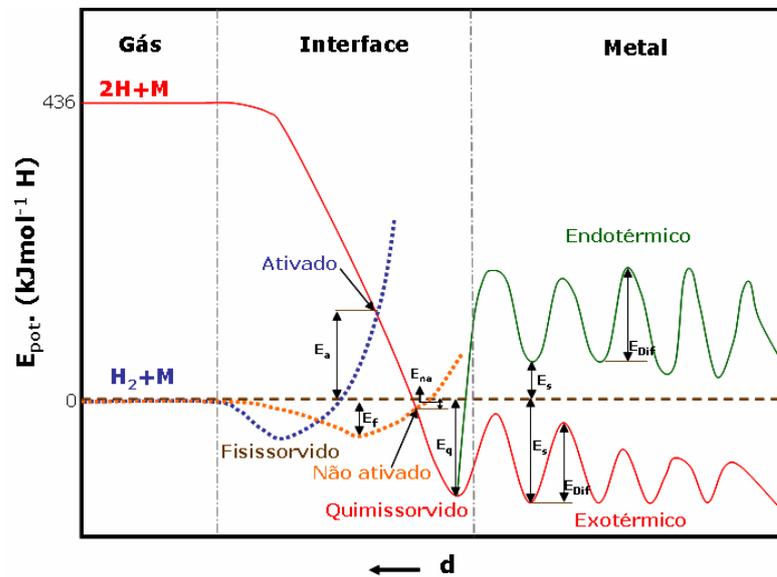


FIGURA 23. Curva de energia de potencial em função da distância desde a superfície metálica para uma molécula de H_2 e dois átomos de H. Também conhecida como curva de Lennard-Jones. (Adaptado de SCHLAPBACH, 1980).

3.1. Cinética dos Hidretos Metálicos

As etapas da reação de absorção e de dessorção para uma liga armazenadora de hidrogênio são descritas a seguir, (MARTIN, 1996, BARKHORDARIAN, 2004).

Etapas de absorção do hidrogênio:

1. Fisissorção das moléculas de hidrogênio: A reação de fisissorção é dada pela reação da Equação 18.



Onde, $\Theta(sf)$ seria um sítio vazio de fisissorção sobre a superfície. Geralmente a energia de ativação para a fisissorção das moléculas de hidrogênio sobre a superfície é mínima, e a taxa de impacto das moléculas sobre a superfície em altas pressões é suficiente para que a fase gasosa esteja em equilíbrio com o estado de fisissorção e, portanto, não é considerada como etapa controladora do processo de absorção.

2. Dissociação das moléculas de hidrogênio e posterior quimissorção: A dissociação das moléculas de hidrogênio e a quimissorção do hidrogênio atômico sobre a superfície da liga ou superfície do hidreto é a reação parcial que se segue à fisissorção.

3. Penetração superficial dos átomos de hidrogênio: Denomina-se como a transferência do hidrogênio quimissorvido para a primeira camada subsuperficial da liga formando a solução sólida (fase α). Após a qual, forma-se a camada de hidreto subsuperficial. Embora seja assumido que a transferência aconteça pelo mecanismo de lacunas, a energia de ativação é diferente da difusão no volume do metal.

4. Difusão: É a reação parcial de difusão dos átomos de hidrogênio desde a subsuperfície através da camada de hidreto à interface α/β . A difusão acontece por um mecanismo intersticial, de lacunas ou uma combinação destes.

No mecanismo intersticial o átomo de hidrogênio pula de um interstício para outro. No mecanismo lacunar o átomo de hidrogênio pula de sua posição na rede para uma lacuna. A nova lacuna gerada é preenchida por outro átomo de hidrogênio que deixa sua posição na rede, gerando mais uma nova lacuna. No mecanismo intersticial-lacunar o átomo intersticial pula para uma posição na rede e expulsa o hidrogênio que ocupava esta posição para um interstício adjacente (LIBOWITZ, 1965).

5. Formação do hidreto: É a reação final onde existe a formação de um novo hidreto na interfase metal/hidreto.

As etapas para o processo de dessorção de hidrogênio são descritas a seguir:

1. Decomposição do hidreto na interfase hidreto/metalo e formação da fase α .
2. Difusão dos átomos de hidrogênio através da fase α : A difusão é dada pelo mecanismo intersticial.
3. Saída dos átomos de hidrogênio à superfície do metal.
4. Recombinação dos átomos de hidrogênio quimissorvidos e posterior fisissorção: Recombinação dos átomos quimissorvidos e formação das moléculas de hidrogênio fisissorvidas sobre a superfície.
5. Dessorção à fase gasosa: Dessorção das moléculas fisissorvidas à fase gasosa. Devido à baixa energia de ativação envolvida, não se considera como possível etapa controladora do processo.

A etapa mais lenta na reação de absorção e de dessorção de hidrogênio é denominada a etapa controladora do processo, as outras consideram-se em equilíbrio. E é a etapa mais lenta quem determina a taxa total do processo cinético.

A cinética dos processos de absorção e de dessorção de hidrogênio medida experimentalmente é representada através de curvas de fração de fase transformada ou fração normalizada de hidrogênio absorvido ou dessorvido, α , em função do tempo, t . Estas curvas indicam a etapa mais lenta em cada fase de reação. Teoricamente, as curvas de cinética podem ser formuladas através de equações que relacionam a fração da fase transformada no tempo. Assim, por meio do ajuste entre os dados experimentais e a equação cinética específica, é possível deduzir a etapa controladora ou mais lenta do processo (BARKHORDARIAN, 2004).

3.1.1. Equações para a Cinética de Dessorção

A cinética de dessorção do hidrogênio pode ser analisada através das equações de cinética para a decomposição térmica de sólidos, resumidas na TABELA 13, as quais determinam a etapa ou mecanismo controlador do processo da cinética de dessorção. As equações cinéticas consideram a mudança na área interfacial durante a reação. Para a distinção da etapa mais lenta ou mecanismo de controle da reação é sugerido traçar o gráfico da fração de fase transformada ou normalizada de

hidrogênio dessorvido, α , em função do tempo reduzido, $t/t_{0.5}$. Onde $t_{0.5}$ é o tempo que corresponde à fração α de 50 %. Existem casos nos quais é difícil distinguir entre os mecanismos de controle por difusão e por contorno de fase, para isto, alguns autores sugerem obter o gráfico da derivada da fração normalizada, $d\alpha/dt$, em função do tempo reduzido, como observado na FIGURA 24 (DOUGLAS, 1977).

TABELA 13. Equações da cinética para a decomposição térmica de sólidos (Adaptado de DOUGLAS, 1977).

Mecanismo ou etapa controladora	Dimensão	Equação
Cinética Linear	-	$\alpha = kt$
Controle por Contorno de Fase	Disco circular ou cilindro	$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/2}\right] = \left(\frac{u}{r}\right)t$
	Esfera	$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right] = \left(\frac{u}{r}\right)t$
Controle por Difusão	Unidimensional	$\alpha^2 = \left(\frac{k}{x^2}\right)t$
	Bidimensional	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha = \left(\frac{k}{r^2}\right)t$
	Tridimensional	$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = \left(\frac{k}{r^2}\right)t$
Controle por Nucleação e Crescimento	-	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = kt$
	-	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = kt$

Onde, α corresponde à fração normalizada do hidrogênio dessorvido no tempo t , k a constante de reação, x e r o raio do cilindro ou esfera e u a velocidade da interface.

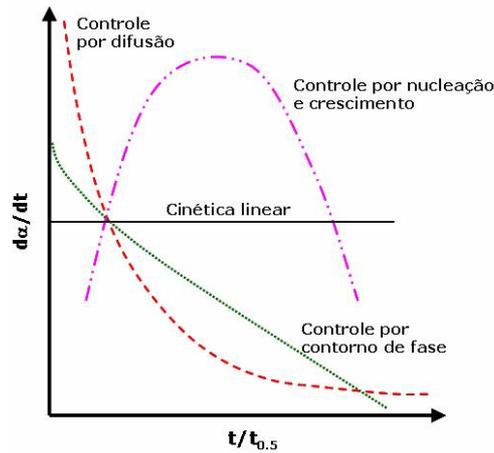


FIGURA 24. Etapas controladoras dos processos cinéticos. Curva da derivada da fração de fase transformada ou fração normalizada vs. tempo reduzido (Adaptado de DOUGLAS, 1977).

A partir da expressão de Arrhenius, Equação 19, é possível determinar a constante de reação k .

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 19}$$

Onde, E_a é a energia de ativação, R a constante dos gases e T a temperatura de reação. O valor de E_a é determinado a partir da linha reta obtida do gráfico da constante de reação em função do inverso da temperatura ($\ln k$ vs. $1/T$). A energia de ativação será definida como $(-R)$ vezes a inclinação da linha reta. A energia de ativação é considerada uma barreira que limita a constante de reação k , isto é, a etapa ou mecanismo controlador do processo (seja quimissorção dissociativa, difusão na fase α ou β , etc.) dependerá das magnitudes da E_a , E_q , E_{Dif} , FIGURA 23 (SCHLAPBACH, 1980).

3.2. Termodinâmica dos Hidretos Metálicos

As propriedades termodinâmicas dos hidretos metálicos são usualmente descritas através de isothermas Pressão-Composição, ou curvas pressão-composição-temperatura (P-C-T), as quais relacionam a variação da pressão de equilíbrio do

hidrogênio, PH_2 , no volume no qual ocorre a reação, com a concentração de hidrogênio no metal, H/M .

Uma curva típica P-C-T é mostrada na FIGURA 25. Na etapa 1, os átomos de hidrogênio são exotermicamente dissolvidos em solução sólida dentro do metal, formando-se a fase α . Esta etapa é descrita pela lei de Sievert, Equação 20, onde C_H representa a dissolução do hidrogênio no metal em função da pressão P e K_s representa uma constante que depende da temperatura.

$$C_H = \frac{P^{1/2}}{K_s} \quad \text{Equação 20}$$

Quando a fase α atinge seu limite de solubilidade no metal, nucleia e cresce uma segunda fase β chamada também de fase hidreto. Na etapa 2, as fases α e β coexistem simultaneamente através de um patamar de equilíbrio. A coexistência das fases α e β obedece à regra de fase de Gibbs, Equação 21.

$$F = 2 - P + N \quad \text{Equação 21}$$

Onde F é o número de graus de liberdade, P o número de fases e N o número de espécies químicas. Neste caso, P será igual a 3, que corresponde às três fases metal, hidrogênio e hidreto e N será igual a 2, que corresponde ao metal e ao hidrogênio. O número de graus de liberdade F é de 1 e, portanto, a variação da pressão no patamar é função da temperatura e não da composição.

O comprimento do patamar determinará a quantidade de hidrogênio armazenado ou capacidade de armazenamento reversível, $\Delta(H/M)_r$, que corresponde à quantidade de hidrogênio absorvido que será liberado durante a decomposição do hidreto. Geralmente este comprimento é menor que a capacidade máxima, $(H/M)_{\max}$, definida como a quantidade total de hidrogênio absorvido durante o processo de absorção, FIGURA 25.

Na etapa 3, existe só a fase β -hidreto e a pressão incrementa com a concentração de hidrogênio no metal até atingir a composição estequiométrica. Em alguns casos aparece um novo patamar que corresponde a uma segunda fase hidreto.

As curvas P-C-T podem ser de absorção ou de dessorção de hidrogênio. No caso da dessorção o processo descrito anteriormente é revertido, como mostrado na FIGURA 25. As curvas P-C-T de dessorção são consideradas mais representativas da condição real de equilíbrio do que as curvas de absorção. Isto porque no processo de dessorção a pressão constante é mais rapidamente atingida, os patamares de equilíbrio apresentam formatos mais horizontais, os resultados são mais reprodutíveis e, além disto, o formato da curva é menos sensível às variações no método de preparação da amostra (WISWALL, 1978).

Recentemente foi reportado que os parâmetros da dessorção de hidrogênio são mais significativos que os parâmetros da absorção (CZUJKO, 2006). Na prática, os patamares das curvas P-C-T não apresentam o formato horizontal, estes tendem a inclinar-se com o aumento da temperatura ou com a existência de gradientes de temperatura, durante os processos de absorção ou de dessorção de hidrogênio (WISWALL, 1978; SANDROCK, 1999).

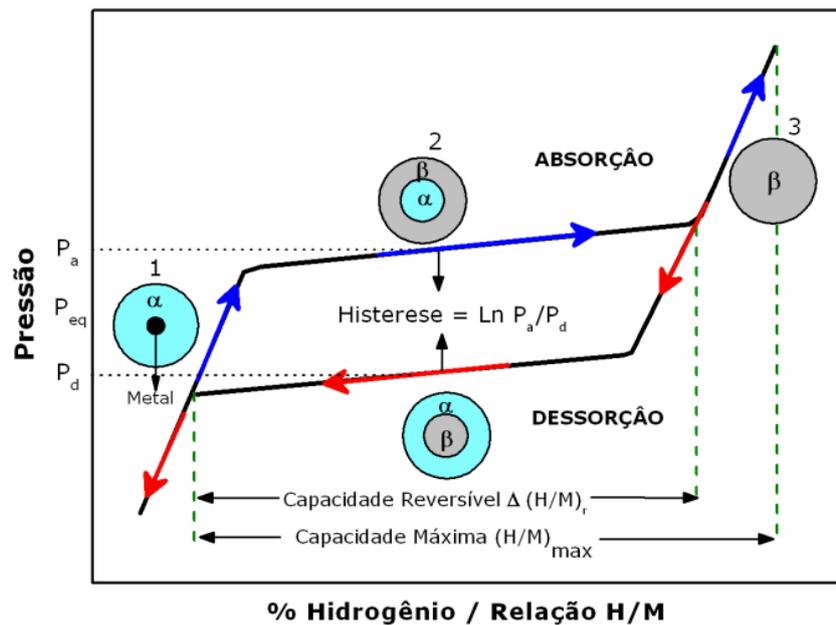


FIGURA 25. Curva P-C-T esquemática de absorção/dessorção de hidrogênio mostrando: as etapas durante a formação (absorção) e decomposição (dessorção) do hidreto, o fenômeno de histerese e a capacidade de armazenamento de hidrogênio máxima e reversível. (Adaptado de SANDROCK, 1999).

A partir da pressão de equilíbrio das curvas P-C-T e da equação de Van't Hoff descrita na Equação 22, é possível determinar a variação da entalpia ($-\Delta H_f$) e da entropia ($-\Delta S_f$) de formação do hidreto.

$$\ln \frac{PH_2}{P_0} = \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Equação 22}$$

Para isto é obtido o diagrama de Van't Hoff que relaciona o logaritmo natural do valor médio da pressão de equilíbrio em função do inverso da temperatura ($\ln PH_2$ vs. $1/T$). A inclinação da linha reta dividida pela constante do gás, (R), será igual ao valor de entalpia e o intercepto da linha dividido pela constante do gás o valor da entropia, FIGURA 26.

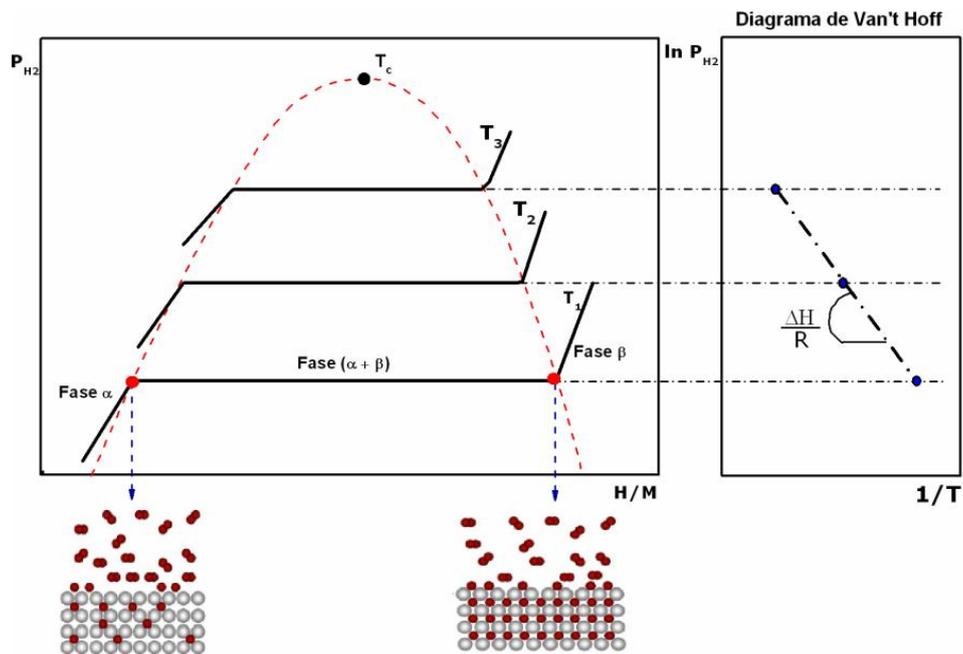


FIGURA 26. Representação esquemática de curvas P-C-T a diferentes temperaturas. T_c é o ponto crítico acima do qual a transição da fase α para a fase β é contínua. Construção do diagrama de Van't Hoff. (Adaptado de ZÜTTEL, 2004a).

A entalpia é uma indicação da energia associada à formação do hidreto, a qual caracteriza a estabilidade da ligação metal-hidrogênio (SANDROCK, 1999). Maior

valor absoluto de $|\Delta H_f|$ significa maior força de ligação (LIBOWITZ, 1976). A variação da entropia descreve a mudança entre o estado desordenado das moléculas do hidrogênio gasoso e o estado ordenado do hidrogênio ligado quimicamente como hidreto metálico. Valores de entalpia e de entropia de formação à temperatura ambiente para vários hidretos são mostrados na TABELA 14.

TABELA 14. Entalpia e entropia de formação a 298 K (25 °C) de hidretos metálicos representativos. (Adaptado de WISWALL, 1978).

Composição Inicial e Final	$-\Delta H_f$ (kJ mol ⁻¹ H ₂)	$-\Delta S_f$ (Jmol ⁻¹ H ₂ K ⁻¹)
Mg – MgH ₂	74,5	135,2
Mg ₂ NiH _{0,3} - Mg ₂ NiH _{4,2}	64,5	121,4
LaNi ₅ - LaNi ₅ H ₂	31,8	108,9
TiFeH _{0,1} - TiFeH _{1,0}	28,1	104,7
VH _{0,9} – VH _{2,0}	40,2	142,4

Como visto na TABELA 14, a variação da entropia durante a hidrogenação é bastante próxima e independente do metal formador do hidreto. Assim, considera-se que para os sistemas metal-hidrogênio o valor de $-\Delta S_f$ encontra-se geralmente na faixa entre -100 e -130 JmolH₂⁻¹ K⁻¹.

Estimando-se a variação da entropia dos hidretos metálicos conhecida, é possível calcular o valor da entalpia de formação, $-\Delta H_f$, com só uma curva P-C-T.

Assumindo que o valor de $-\Delta S_f$ é de -130Jmol⁻¹K⁻¹ e que a relação PH_2/P_0 na equação de Van't Hoff é igual a 1, pode-se determinar a $-\Delta H_f$ a partir da Equação 23 (ANDREASEN, 2004).

$$\Delta H_f = \Delta S_f \times T \quad \text{Equação 23}$$

Assim, para que ocorra a dessorção de hidrogênio à pressão atmosférica e à temperatura ambiente, seria necessário um material formador de hidreto com $-\Delta H_f$ próximo de -39 kJmol⁻¹.

Geralmente os valores da entalpia e da entropia são negativos. Se a variação da energia livre de Gibbs, ΔG , mostrada na Equação 24, é maior do que zero, o hidrogênio é absorvido e o hidreto metálico é formado (reação exotérmica). Se ΔG é menor do que zero, o hidrogênio é liberado do hidreto metálico (reação endotérmica). Variando apropriadamente a temperatura, T , é possível controlar o sentido da reação.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação 24}$$

O diagrama de Van't Hoff é uma ferramenta útil para comparar a estabilidade térmica de diferentes hidretos. Na FIGURA 27 é apresentado o diagrama de Van't Hoff para vários hidretos.

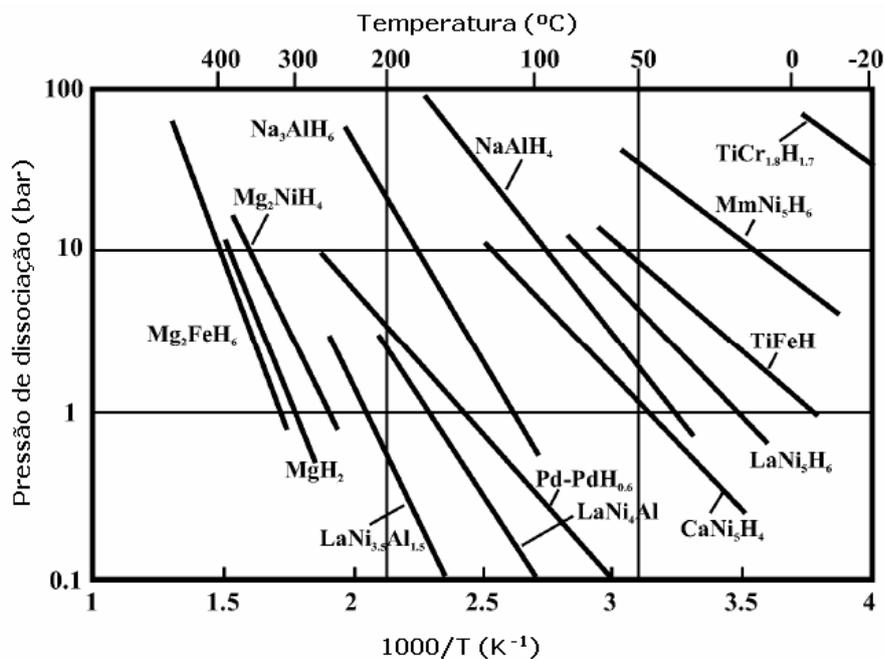


FIGURA 27. Diagrama de Van't Hoff para diversos hidretos de interesse técnico (Adaptado de BOGDANOVIC, 2000).

Outro fato observado nas curvas P-C-T é o fenômeno conhecido como histerese, no qual a pressão de formação do hidreto, P_a , é maior do que a pressão de decomposição do hidreto, P_d , FIGURA 25. A histerese é devida às deformações resultantes durante a formação (expansão da rede cristalina) e a decomposição do

hidreto (redução do volume), as quais por serem transformações em estado sólido não podem ser relaxadas. Como consequência as deformações se acomodam elasticamente na fase hidreto e plasticamente na matriz metálica.

Embora o processo de precipitação e de decomposição do hidreto seja de natureza elasto-plástica, quer dizer, a energia elástica é acomodada no hidreto e na matriz metálica e a energia plástica é acomodada só na matriz metálica, é a energia associada à deformação plástica a principal responsável pela histerese, o qual fisicamente implica na criação e movimentação de discordâncias na matriz metálica (BALASUBRAMANIAM, 1997).

A redução na eficiência termodinâmica dos hidretos é uma das principais consequências da presença da histerese (LUNDIN, 1977). A histerese influencia diretamente o patamar de equilíbrio e, portanto, o valor da $-\Delta H_f$ (FLANAGAN, 2005).

3.3. Outras Propriedades dos Hidretos Metálicos

a) Armazenamento reversível de hidrogênio: Os hidretos metálicos apresentam a capacidade de armazenar o hidrogênio de forma reversível, porém a facilidade com a qual os hidretos absorvem e liberam o hidrogênio depende da estabilidade termodinâmica do hidreto, quer dizer, da pressão de equilíbrio a uma temperatura determinada.

b) Ajuste da pressão de equilíbrio: Os hidretos metálicos por serem formados principalmente pela interação de compostos intermetálicos com o hidrogênio permitem a possível alteração das propriedades termodinâmicas, mais especificamente da pressão de equilíbrio. Isto, através da modificação dos metais e da composição estequiométrica no composto intermetálico formador do hidreto.

Segundo a lei de Vegard existe uma relação linear entre o parâmetro de rede e a composição química de uma liga e/ou composto intermetálico a temperatura constante (DENTON, 1991). De forma similar os hidretos apresentam relação linear entre o logaritmo da pressão de equilíbrio e o volume da célula (LATROCHE, 2004). Assim, através da substituição do parâmetro x (onde x define a composição química da liga) é possível ajustar e/ou modificar a pressão de equilíbrio do hidreto.

c) Estrutura vs. capacidade de armazenamento: Durante a formação do hidreto é induzida uma expansão no volume da célula unitária da liga e/ou composto intermetálico, cujo valor no patamar de equilíbrio, entre as fases α e β , pode variar de 8 para 30 % aproximadamente. A expansão pode ser isotrópica, anisotrópica ou algumas vezes pode ocorrer transformação estrutural.

Nos hidretos metálicos os átomos de hidrogênio ocupam os sítios intersticiais, predominantemente os sítios tetraédricos e octaédricos. O número destes sítios intersticiais geralmente excede o número de átomos de hidrogênio absorvidos na estrutura do material (LATROCHE, 2004). Assim, existe a grande possibilidade que 100 % dos sítios intersticiais disponíveis na estrutura cristalina de um material formador de hidreto não seja ocupada pelos átomos de hidrogênio, diminuindo a capacidade de armazenamento.

d) Decrepitação: É o fenômeno associado à fragilização, formação de trincas e ruptura do material formador de hidreto na forma de pequenas partículas. Em outras palavras, é a “auto-pulverização” do material em partículas metálicas na forma de pó. Isto ocorre como resultado da expansão e da contração do volume da célula unitária induzidas no material durante a absorção e a dessorção do hidrogênio, respectivamente e da natureza frágil das ligas hidrogenadas.

Embora este processo favoreça a cinética de reação pelo incremento da área superficial ativa, também gera problemas de corrosão, de incremento na concentração de óxidos e hidróxidos superficiais, de baixa transferência de calor e, em alguns casos, a tendência do pó de migrar para locais como válvulas e dispositivos de medição sensíveis à poeira (SANDROCK, 1999).

e) Ativação: Este processo depende da estrutura e das barreiras superficiais presentes no material, entre elas, as camadas de óxidos e/ou as espécies catalíticas para a dissociação do H_2 . No caso do magnésio e suas ligas, a ativação basicamente consiste na ruptura das camadas de óxidos e/ou hidróxidos sobre a superfície do metal e/ou composto intermetálico formador do hidreto.

O processo de ativação compreende as seguintes etapas: 1) incubação, onde devido ao efeito de passivação superficial, consequência da presença das camadas de óxidos e/ou hidróxidos, não há absorção de hidrogênio no material; 2) absorção, onde devido aos efeitos da pressão e da temperatura ocorre a ruptura inicial das camadas de óxido e a absorção do hidrogênio pelo material, a taxa de reação é medida através da concentração de hidrogênio absorvido em função do tempo; 3) equilíbrio, onde para

uma determinada temperatura o material não consegue absorver mais hidrogênio e a concentração permanece num valor constante. As etapas são representadas na FIGURA 28.

No processo de ativação o material é exposto a vários ciclos de absorção e de dessorção de hidrogênio em alta temperatura, no caso específico do magnésio, os ciclos acontecem em temperaturas próximas de 673 K (400 °C) (ZALUSKA, 1999).

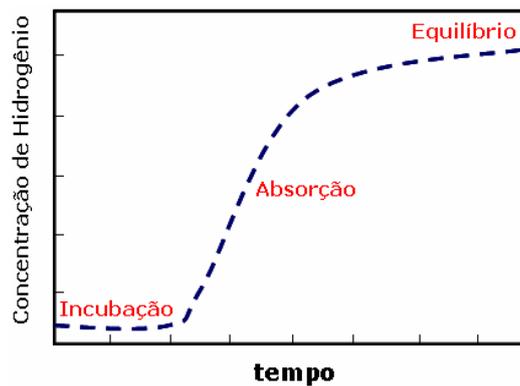


FIGURA 28. Curva esquemática das etapas do processo de ativação nos materiais formadores de hidretos.

f) Estabilidade cíclica: Esta propriedade faz referência à capacidade de um material formador de hidreto manter as suas propriedades cinéticas e termodinâmicas iniciais invariáveis com o número de ciclos de formação e de decomposição do hidreto. A estabilidade é influenciada pela decrepitação do material e varia de um material para outro.

g) Resistência às impurezas: Os materiais formadores de hidretos podem ser resistentes ou sensíveis à contaminação, dependendo da combinação liga-impureza. Segundo o tipo de dano gerado pela contaminação durante as reações de absorção e de dessorção de hidrogênio, a eficiência das reações pode ser recuperada. Os tipos de dano que podem-se apresentar são:

Envenenamento: Perda rápida da capacidade de armazenamento sem afetar drasticamente a cinética inicial. As impurezas responsáveis por este tipo de dano são: H_2S , CH_3HS e CO .

Retardamento: Perda rápida da cinética sem afetar a última capacidade de armazenamento atingida. As impurezas deste tipo são: NH_3 , CO_2 , CO (alta temp.).

Reação: O material é lentamente corroído e apresenta perda irreversível da capacidade de armazenamento. O oxigênio é a principal impureza deste tipo de dano.

Inofensivo: Embora não exista dano superficial, a cinética diminui devido a problemas na difusão do gás entre as partículas. As impurezas características são: N_2 e CH_4 .

h) Segurança: No caso dos hidretos refere-se à tendência destes à piroficidade quando expostos ao ar ou também à toxicidade pela inalação ou ingestão acidental.

g) Custos: Incluem-se aqui os custos relacionados aos componentes, procedimento de fabricação e tratamentos da liga metálica formadora do hidreto, entre outros.

3.4. Requerimentos para os Hidretos Metálicos

O material ideal para o armazenamento do hidrogênio na forma de hidretos metálicos deve possuir alta densidade gravimétrica e volumétrica, capacidade para liberar o hidrogênio em baixa temperatura, cinética favorável de absorção e de dessorção do hidrogênio, resistência à decrepitação e à oxidação, baixa histerese, estabilidade cíclica, um valor de entalpia próximo de $-40 \text{ kJmolH}_2^{-1}$, custos de material e fabricação viáveis (TRAN, 2003 e 2006).

Para atingir valores elevados de densidade gravimétrica requer-se o uso de elementos leves, pois esta é diretamente relacionada com a massa molecular dos componentes da liga (LATROCHE, 2004).

Na TABELA 15 são resumidas as metas estabelecidas para os hidretos metálicos segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE-U.S. *Department of Energy*), a Rede de Energia Mundial (WENET-*World Energy Network*) e a Agência de Energia Internacional (IEA-*International Energy Agency*).

TABELA 15. Metas requeridas para os hidretos (SCHULZ, 1999 e CONTE, 2004).

Entidade	Densidade gravimétrica (% peso)	Densidade volumétrica (kg H ₂ m ⁻³)	Temperatura de dessorção (°C)	Número de ciclos
DOE	> 6	> 60	-	500
WENET	> 3	-	100	5000
IEA	> 5	-	< 150	1000

Na FIGURA 29 é mostrada uma comparação dos diversos materiais atualmente desenvolvidos para o armazenamento de hidrogênio, incluindo os hidretos metálicos.

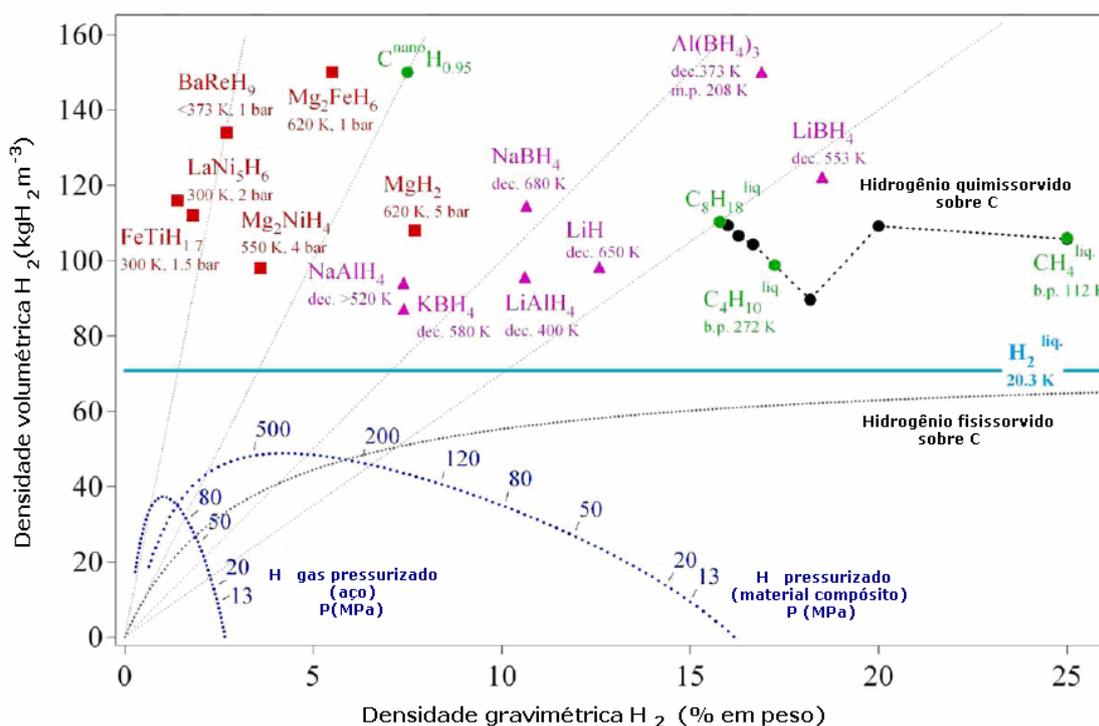


FIGURA 29. Comparação da densidade volumétrica e gravimétrica do H₂ em diversos materiais. Os hidretos metálicos mostram altas densidades volumétricas, destacando-se o Mg₂FeH₆ com 150 kgm⁻³. (Adaptado de ZÜTTEL, 2004a).

4. O Magnésio e seus Hidretos

O magnésio, um dos metais mais leves e naturalmente abundante na natureza e de baixo impacto ambiental, considera-se potencialmente promissor para o armazenamento reversível de hidrogênio, na forma dos seus hidretos MgH_2 e Mg_2NiH_4 . Na TABELA 16 são comparadas as principais propriedades destes hidretos.

TABELA 16. Comparação das propriedades dos hidretos de magnésio. (SANDIA, 2007 e SANDROCK, 1999).

Propriedades	Hidreto MgH_2	Hidreto Mg_2NiH_4
Composição	100 % Mg	45,3 % Mg 54,7 % Ni
Pressão de decomposição T: 298 K (25 °C)	1×10^{-7} MPa (1×10^{-6} atm)	1×10^{-6} MPa (1×10^{-5} atm)
Temperatura de decomposição P: 0,1 MPa (1 atm)	552 K (279 °C)	528 K (255 °C)
Capacidade máxima de armazenamento	7,6 % em peso 2,0 H/M	3,6 % em peso 1,33 H/M
Entalpia ($-\Delta H_f$)	74,5 kJmol^{-1}	64,5 kJmol^{-1}
Entropia ($-\Delta S_f$)	135 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	122 $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

O composto Mg_2Ni na forma do seu hidreto Mg_2NiH_4 apresenta capacidade de armazenamento de 3,6 % em peso de hidrogênio a uma temperatura próxima de 528 K. Entretanto, o hidreto de magnésio, MgH_2 , o qual é classificado pelo tipo de ligação e suas propriedades físicas como um hidreto de transição entre o hidreto iônico e o covalente, possui a maior capacidade de armazenamento dos hidretos reversíveis, 7,6 % em peso de hidrogênio, o que representa uma densidade energética próxima de 9 $\text{MJkg}^{-1}\text{Mg}$ (BOGDANOVIC, 1999).

Porém, entre as principais limitações para sua aplicação prática podem-se citar: (ZALUSKA, 1999; SPASSOV, 1999; BOUARICHA, 2000; BOUOUDINA, 2002; DOPPIU, 2005; LIANG, 2004).

1) o requerimento de longos períodos de ativação devido à formação de camadas de óxidos e/ou hidróxidos sobre a superfície do magnésio, sendo necessário submeter o material a temperaturas próximas de 673 K (400 °C) para o rompimento das camadas. Por exemplo, a decomposição do hidróxido de Mg ocorre acima de 623 K (350 °C) (ZALUSKA, 1999);

2) a capacidade limitada do magnésio metálico para a dissociação da molécula de hidrogênio. A superfície do Mg livre de óxidos não é ativa para a dissociação das moléculas de H₂, sendo que a probabilidade de adsorção de uma molécula sobre a superfície do Mg é de 10⁻⁶ (OELERICH, 2001);

3) a taxa de absorção e de dessorção de hidrogênio desfavorável;

4) a alta temperatura de reação devido à forte estabilidade do hidreto. O MgH₂ apresenta entalpia de formação de -75 kJmol⁻¹ e temperatura de decomposição de 568 K (295 °C) a 0,1 MPa (1 atm). O Mg₂Ni apresenta temperatura de dissociação de 526 K (253 °C) a 0,1 MPa.

5) a degradação do material à medida que aumenta o número de ciclos de formação e de decomposição do hidreto.

Dentro das alternativas propostas para o desenvolvimento de ligas de magnésio com propriedades termodinâmicas e cinéticas favoráveis ao armazenamento de hidrogênio, como a modificação da temperatura de dissociação ou do patamar de equilíbrio, está a adição de elementos de liga ao magnésio, a modificação superficial, a adição de compostos catalíticos e a formação de estruturas amorfas e/ou nanocristalinas por processos de solidificação rápida e de moagem mecânica (BOUOUDINA, 2002; WANG, H., 2004).

a) Adição de elementos de liga ao magnésio.

Esta é uma alternativa comprovadamente promissora para a produção de materiais que permitam armazenar o hidrogênio em temperaturas próxima da ambiente. Tem sido observado que a absorção do hidrogênio, a estabilidade da fase hidreto e o patamar de pressão são sensíveis à composição química do material (ZALUSKI, 1995). A desestabilização termodinâmica do hidreto de magnésio é

considerada resultado da adição de elementos de liga ao Mg (BOUOUDINA, 2006; SPASSOV, 2005; LIANG, 2004). Além disto, alguns trabalhos têm reportado que as propriedades termodinâmicas dos hidretos dependem fortemente da microestrutura do material (TSUSHIO, 1998; AKIBA, 1999; ZALUSKI, 1995 e 1997).

Entre os metais de adição, destaca-se o níquel, considerado excelente catalisador da reação de dissociação da molécula de hidrogênio. O níquel melhora substancialmente a atividade superficial, favorecendo os processos de ativação e melhorando os processos de absorção e de dessorção do hidrogênio (ZALUSKI, 1995; BOUOUDINA, 2002; ZÜTTEL, 2004). O efeito catalítico do Ni na reação Mg-H₂ é forte em temperaturas abaixo dos 573 K (300 °C), (FRIEDLMEIER, 1997).

Metais como o ítrio e terras raras como o cério, o neodímio e o lantânio são conhecidos também por serem efetivos catalisadores da reação de hidrogenação do magnésio. O Nd é considerado catalisador da dissociação da molécula de hidrogênio e da transferência dos átomos de H à matriz de magnésio (SPASSOV, 1999; DARRIET, 1980; YIN, 2002).

A adição ao magnésio nanocristalino de metais como o vanádio, o zircônio, o titânio, o manganês ou a mistura destes têm mostrado ser efetivas na absorção de hidrogênio a temperaturas inferiores da requerida para o magnésio puro (ZALUSKA, 1999).

O alumínio no magnésio melhora as propriedades de transferência de calor do hidreto e permite a formação de compostos menos sensíveis à contaminação por oxigênio (TRAN, 2006). Além disso, os contornos de grão entre as fases MgH₂/Al/Mg-Al favorecem a cinética, fornecendo caminhos para a difusão do hidrogênio (ANDREASEN, 2005). Como evidenciado por LIANG (2004), a adição de alumínio reduz a estabilidade do hidreto de magnésio. O patamar de equilíbrio numa liga Mg-9Al (% at.) foi ligeiramente maior que o patamar de equilíbrio do Mg puro. O alumínio reduz os parâmetros da rede do Mg, formando uma solução sólida.

b) Adição de catalisadores e/ou compostos catalíticos.

O principal objetivo da catálise nos hidretos metálicos é acelerar a taxa das reações de absorção e de dessorção de hidrogênio. Como consequência, a velocidade de reação é incrementada e a energia de ativação e temperatura são reduzidas, favorecendo efetivamente os processos de absorção e de dessorção de hidrogênio. O catalisador tem a função de promover a dissociação das moléculas de hidrogênio,

facilitando a entrada e a difusão dos átomos de hidrogênio para a matriz do metal e/ou composto intermetálico formando o hidreto (ZALUSKA, 2005).

Dentre os catalisadores encontrados para os hidretos metálicos, podem-se citar os metais nobres, tais como a platina e o paládio, os metais de transição, os óxidos metálicos e os compostos e/ou solventes orgânicos.

Os metais de transição são reconhecidos pelo efeito catalítico sobre a quimissorção do hidrogênio e a transferência dos átomos de H à matriz de magnésio. LIANG (1999) evidenciou que a adição por moagem mecânica de metais catalisadores como o Ti, V, Mn, Fe e Ni ao MgH_2 favorecia a reação de absorção de hidrogênio à temperatura ambiente e de dessorção de hidrogênio a temperaturas próximas de 508 K (235 °C). Os resultados evidenciaram que a interface entre o magnésio e o catalisador age como sítio ativo de nucleação para a fase hidreto.

Os óxidos metálicos também agem como catalisadores da reação magnésio-hidrogênio. No trabalho de OELERICH, W. (2001), foi mostrado, por exemplo, que o Cr_2O_3 favorece o incremento da taxa de absorção de hidrogênio no magnésio nanocristalino, atingindo valores de 218 kWkg^{-1} ($\sim 1,6 \% \text{ H}_2\text{s}^{-1}$). O V_2O_5 e o Fe_3O_4 favoreceram a taxa de dessorção de hidrogênio atingindo valores de 33 kWkg^{-1} ($0,31 \% \text{ H}_2\text{s}^{-1}$) e de 40 kWkg^{-1} , respectivamente, a temperatura de 573 K (300 °C). Estes valores são superiores ao obtido para o Mg nanocristalino, igual a $4,1 \text{ kWkg}^{-1}$ ($0,037 \% \text{ H}_2\text{s}^{-1}$).

Óxidos de ferro, manganês e silício foram adicionados ao magnésio por moagem mecânica reativa de hidrogênio. Na temperatura de 593 K (320 °C) e após ativação, o composto Mg- Fe_2O_3 (10 % p.) absorveu 5,5 % peso de hidrogênio em 60 minutos, dessorvendo 1,04 % em peso de hidrogênio em tempo similar. A máxima capacidade de armazenamento de hidrogênio foi de 6,67 % em peso. As reações de absorção e de dessorção de hidrogênio e a capacidade de armazenamento dos compostos Mg-MnO e Mg- SiO_2 foi menos favorável (SONG, 2006).

BARKHORDARIAN (2004) mostrou o efeito catalítico do Nb_2O_5 sobre os processos de absorção e de dessorção do MgH_2 às temperaturas de 573 e 523 K (300 e 250 °C). Aproximadamente 7 % em peso de hidrogênio é absorvido e dessorvido em 60 e 90 s, respectivamente, a 573 K. Um conteúdo acima de 6 % em peso de hidrogênio é absorvido em 60 s e dessorvido em 500 s, a 523 K. Num trabalho mais recente, foi determinada por análise térmica a temperatura inicial da dessorção de hidrogênio no composto $MgH_2-Nb_2O_5$, a qual foi próxima de 553 K (280 °C). Neste

estudo, 80 % do hidrogênio armazenado foi desorvido em 153 s a 573 K (300 °C). Foi concluído que os produtos de reação do composto $\text{Mg-Nb}_2\text{O}_5$ agiram como catalisadores, reduzindo as barreiras de ativação das reações que controlam a cinética (FRIEDRICHS, 2006).

Os compostos e/ou solventes orgânicos como o tetracloreto de carbono, compostos aromáticos e tetrahidrofuranos, entre outros, têm sido indicados como uma alternativa para reduzir as limitações das reações de absorção e de desorção de hidrogênio no magnésio. BOGDANOVIC (1987) mostrou que a hidrogenação de pó de magnésio no solvente tetrahidrofurano resultou numa capacidade de armazenamento de hidrogênio próxima de 7 % em peso, com temperaturas de formação e de decomposição do hidreto de 503 K (24 h) e 603 K (1 h), respectivamente, porém, a desvantagem foi a piroforicidade do material.

c) Forma de produção da liga e/ou composto intermetálico.

Esta alternativa faz referência às técnicas disponíveis para a produção de materiais com microestruturas cristalinas, amorfas, nanocristalinas ou uma combinação destas, seja por processos de fusão por indução, solidificação rápida, moagem de alta energia, sintetização de compostos de magnésio com outros materiais armazenadores de hidrogênio por moagem mecânica de alta energia ou sinterização.

A microestrutura e a composição das fases têm um efeito significativo sobre as propriedades termodinâmicas e cinéticas das ligas de magnésio e dependem diretamente da forma de produção do material (SPASSOV, 2004).

Nos últimos anos têm sido visto que a técnica de moagem mecânica ou de alta energia é utilizada amplamente na produção de materiais com microestruturas nanocristalinas e amorfas, que favorecem tanto os processos de absorção e de desorção do hidrogênio, como reduzem a temperatura de formação e de decomposição do hidreto de magnésio. Isso devido ao grande número de interfaces e contornos de grão disponíveis nestas microestruturas, que promovem a absorção do hidrogênio e facilitam a difusão do mesmo (SPASSOV, 1999). A moagem mecânica através da geração de defeitos sobre a superfície e/ou no interior do Mg facilita o processo de nucleação da fase hidreto e o maior número de sítios ativos para a nucleação do Mg durante a decomposição do hidreto. Também, a distância para a difusão dos átomos de hidrogênio é reduzida devido à diminuição do tamanho das partículas, o que leva ao aumento na taxa de hidrogenação (SONG, 2006). Nessa

técnica os problemas associados à alta pressão de vapor do magnésio em temperaturas abaixo do ponto de fusão são eliminados.

No entanto, o uso dessa técnica implica, entre outras conseqüências, a) no desenvolvimento de processos como a oxidação, que em alguns casos leva à ignição, mesmo manipulando o pó reativo em atmosferas inertes. A oxidação incrementa diretamente com o tempo de moagem e influencia negativamente a reação de absorção e de dessorção do hidrogênio e diminui a capacidade de armazenamento. Assim, na moagem mecânica do magnésio e devido aos tempos prolongados de processamento é comum a formação do MgO (SPASSOV, 2005; DOPPIU, 2005; LIANG, 1999); b) no revestimento das paredes dos copos e dos elementos moedores com o pó do material moído, dificultando sua coleta após o processo de moagem, particularmente para as ligas de magnésio; c) na contaminação do material pelo desgaste dos elementos moedores e das paredes dos copos de moagem, devido aos tempos longos de processo, o qual provoca deterioração na capacidade de armazenamento de hidrogênio das ligas de magnésio, (AIZAWA, 1999). Além disto, ligas na forma de pó oferecem menor transferência de calor (TRAN, 2006).

É também possível que a moagem mecânica não modifique permanentemente as propriedades termodinâmicas dos processos de absorção e de dessorção de hidrogênio. As estruturas metaestáveis obtidas por moagem mecânica podem-se decompor durante os ciclos de absorção e de dessorção de hidrogênio (MADDALENA, 2006).

Embora os materiais produzidos pelo processo de fusão por indução apresentem microestruturas mais grosseiras, com fases predominantemente cristalinas, este é considerado como mais apropriado do ponto de vista de produção industrial devido a sua simplicidade (HARA, 2006). Algumas das vantagens do processo de fusão sobre os seus concorrentes são: 1) os tempos de processamento são mais curtos, evitando a oxidação do material. 2) o processo de fusão por indução é menos laborioso quando comparado com o processo de moagem mecânica de alta energia.

Além disso, é possível que ligas de magnésio com microestruturas cristalinas (quando estas possuem fases e contornos de grão em proporções ótimas), apresentem propriedades de hidrogenação similares às microestruturas nanocristalinas e amorfas, como mostrado por SPASSOV (1999). Microestruturas finas, com presença de um número considerável de interfaces, desempenham um

papel importante no melhoramento das reações de formação e de decomposição do hidreto, (AU, 1995).

d) Modificação superficial.

A presença de óxidos/hidróxidos sobre a superfície dos metais formadores de hidretos pode levar a valores altos na energia de ativação entre o estado fisissorvido e quimissorvido do hidrogênio, limitando tanto a quimissorção dissociativa (absorção), quanto a dessorção associativa. Por isso, a modificação da superfície do magnésio e suas ligas é uma alternativa atrativa para facilitar a dissociação das moléculas de hidrogênio e melhorar a taxa das reações de absorção e de dessorção de hidrogênio.

Por exemplo, nos trabalhos desenvolvidos por VIGEHOLM (1983 e 1987) foi mostrado que o magnésio na forma de pó absorve o hidrogênio mais rapidamente e que superfícies de magnésio trincadas e irregulares favorecem a absorção do hidrogênio.

A modificação superficial através da formação de revestimentos é outra alternativa interessante. O revestimento ideal deve ter alta permeabilidade seletiva ao hidrogênio, ser catalisador da dissociação da molécula de H_2 , permanecer aderido à superfície, ser quimicamente inerte e preferivelmente de baixo custo (DOE, 1999).

Dentre os revestimentos para o magnésio e suas ligas cita-se o nitreto de magnésio, Mg_3N_2 . Embora este nitreto não seja catalisador da dissociação da molécula de H_2 , apresenta alta permeabilidade seletiva ao hidrogênio, não reage tão facilmente com as impurezas e não é um revestimento de alto custo (DOE, 1999). O Mg_3N_2 pode-se formar pelo processo de deposição química de vapor a partir da reação do Mg metálico com uma mistura de 96 % H_2 e 4 % de NH_3 a 800 K (527 °C), ou pela técnica de nitretação iônica por plasma pulsado (BUSTAMANTE, 2005).

A nitretação iônica por plasma pulsado, consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, catodo e anodo, onde o catodo corresponde ao material a ser revestido e o anodo corresponde à parede de uma câmara metálica previamente evacuada e preenchida com um gás nobre ou uma mistura de gases. A partir da diferença de potencial aplicada, elétrons livres são acelerados, colidindo com os átomos neutros do gás, ionizando-os ou excitando-os para formar um plasma, cujos íons bombardeiam a superfície da amostra fixada no catodo. Durante a nitretação, estes íons arrancam os átomos da amostra que reagem com as espécies ativas do plasma, e os produtos dessas reações são redepositados.

Previamente à nitretação as amostras são submetidas ao processo de pulverização catódica para a eliminação das camadas de MgO. O gás utilizado para este processo é comumente o argônio. Na nitretação geralmente se utiliza a mistura de H₂, Ar e N₂. A nitretação iônica por plasma pulsado é considerada vantajosa pelas baixas temperaturas de operação, menor do que 573 K (300 °C) para o magnésio e alteração independente dos parâmetros de operação envolvidos, sendo mais facilmente industrializável (TROTTA, 2000).

Estudos realizados indicaram que a camada de Mg₃N₂, formada por deposição química de vapor sobre partículas de Mg, teve permeabilidade seletiva e efetiva do hidrogênio e não reagiu com espécies diferentes ao hidrogênio, (DOE, 1999). Camadas finas deste nitreto sobre ligas de magnésio, produzidas por nitretação iônica por plasma pulsado, foram evidenciadas no trabalho de BUSTAMANTE (2005).

A formação por evaporação de camadas finas de metais catalíticos, Pd e Ni, sobre a superfície de filmes de magnésio, elimina a barreira da dissociação do H₂ molecular e, no caso do revestimento com Pd, evita a formação de óxidos estáveis sobre as superfícies limpas do Mg, o que diminui a energia de ativação e, portanto, incrementa a quimissorção e dessorção associativa do hidrogênio. (SCHLAPBACH, 1980).

A distribuição uniforme de pequenas partículas, da ordem de dezenas de nm, de metais catalisadores sobre a superfície do magnésio é outra tentativa de modificação superficial. Neste método acontece o efeito conhecido como “*spill-over*”, no qual o hidrogênio dissociado e absorvido nas partículas metálicas é difundido para as fases onde a adsorção dissociativa não acontece com facilidade. Isto é, o hidrogênio é “bombeado” para dentro do material. O catalisador dissocia e recombina as moléculas de H₂ e o processo de ativação não é mais requerido. Metais catalisadores como o Pd e o Fe sobre Mg nanocristalino mostraram ser altamente efetivos no incremento da taxa de absorção e de dessorção do hidrogênio (ZALUSKA, 1999).

A fluoretação é outro método proposto para o tratamento superficial do magnésio e suas ligas. Partículas de Mg foram tratadas em solução aquosa contendo íons de F⁻, o que resultou na formação de uma estrutura superficial catalítica que promoveu a ativação e o aumento da taxa da reação inicial de hidrogenação. A fluoretação remove as camadas de óxidos/hidróxidos e protege a superfície contra a oxidação posterior e de elementos contaminantes (WANG, X.L., 1995).

Embora cada alternativa descrita anteriormente ofereça resultados apropriados às limitações do magnésio e suas ligas, uma aproximação mais promissora é a combinação destes métodos.

Diversos esforços têm sido realizados na tentativa de reduzir a temperatura de formação e de decomposição dos hidretos de magnésio, isto é, de diminuir a estabilidade termodinâmica sem prejudicar a sua capacidade de armazenamento e de otimizar os processos de absorção e de dessorção do hidrogênio. Esta procura tem resultado numa quantidade significativa de trabalhos interessantes como reportado nos últimos anos.

Alguns desses trabalhos são descritos a seguir:

1) O Mg_2Ni produzido por moagem mecânica na forma nanocristalina atingiu capacidades de absorção de hidrogênio de 3,4 % em peso após a primeira hidrogenação a 573 K (300 °C). Utilizando a mesma técnica e adicionando catalisador de Pd (<1 % peso), a absorção de hidrogênio ocorreu sem ativação na temperatura de 463 K (200 °C), (ZALUSKI, 1995 e 1997).

2) O composto Mg_2Ni-Ni (com diferentes teores de Ni), nanoestruturado e amorfo, produzido por moagem mecânica reativa de hidrogênio, apresentou temperaturas de dessorção entre 440 e 373 K (167 e 100 °C) e capacidade de armazenamento de hidrogênio próxima de 2,2 % em peso. Foi também mostrado que a temperatura de decomposição do hidreto foi reduzida gradualmente com o aumento do teor de níquel (ORIMO, 1997).

3) O Mg_2Ni produzido por moagem mecânica, apresentando fase nanocristalina e amorfa, atingiu na temperatura de 553 K (280 °C) capacidades de absorção de hidrogênio de 3,53 % em peso a 0,3 MPa (~ 3 atm) após o período de ativação (ABDELLAOUI, 1998).

4) O Mg_2Ni produzido por moagem mecânica reativa de hidrogênio, com microestrutura nanocristalina e amorfa, atingiu uma capacidade de absorção próxima de 2,8 % em peso (TESSIER, 1998).

5) O nanocompósito MgH_2-V (5 %at.), produzido por moagem mecânica, dessorveu acima de 5 % em peso nas temperaturas de 573 K, em 200 s, e 523 K, em 900 s. A energia de ativação foi da ordem de $62 \text{ kJmol}^{-1}H_2$, o que corresponde à

metade da energia de ativação para o Mg puro produzido por moagem mecânica, 120 $\text{kJmol}^{-1}\text{H}_2$ (LIANG, 1999).

6) As ligas $\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Mm}_5$ (Mm:Ce, La, Sm) e $\text{Mg}_{87}\text{Ni}_{12}\text{Y}_1$ (% at.) produzidas por solidificação rápida, com microestruturas nanocristalina e amorfa para a primeira liga, e totalmente amorfa para a segunda liga, e testadas eletroquimicamente à temperatura ambiente, atingiram capacidades máximas de armazenamento de 4 e 2 % em peso de hidrogênio, respectivamente.

As ligas foram também cristalizadas para efeitos de comparação. A taxa de hidrogenação inicial da liga amorfa $\text{Mg}_{87}\text{Ni}_{12}\text{Y}_1$ foi superior à liga cristalizada, porém para tempos de hidrogenação mais longos, a quantidade de hidrogênio observada foi similar (2 % peso), sugerindo que a fase amorfa foi a principal responsável pelo melhor comportamento cinético inicial devido à rápida difusão do hidrogênio. A hidrogenação da liga $\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{20}\text{Mm}_5$ cristalizada não mostrou diferença em relação à liga nanocristalina e amorfa. A capacidade de absorção nas ligas da mesma composição química e diferente microestrutura foi similar (SPASSOV, 1999).

Outras ligas de composição $\text{Mg}_{76}\text{Ni}_{19}\text{Y}_5$, $\text{Mg}_{78}\text{Ni}_{18}\text{Y}_4$, $\text{Mg}_{63}\text{Ni}_{30}\text{Y}_7$ e $\text{Mg}_{83}\text{Ni}_{9,5}\text{Y}_{7,5}$, produzidas e testadas de forma similar às anteriores, apresentaram microestruturas nano-amorfas com capacidades de absorção próximas de 3 % em peso de hidrogênio e taxas rápidas de hidrogenação inicial. Nas ligas nanocristalinas e amorfas, a difusão de longo alcance através da fase hidreto formada inicialmente, e que corresponde comumente à etapa mais lenta do processo de absorção, é eliminada; isto porque a fase amorfa ao redor dos nanogrãos facilita o acesso do hidrogênio.

A análise térmica revelou que a temperatura inicial de dessorção de hidrogênio para estas ligas de magnésio nanocristalinas e amorfas está na faixa entre 503 e 513 K (230 e 240 °C), isto em concordância com a temperatura determinada para ligas nanocristalinas e amorfas obtidas por moagem mecânica (SPASSOV, 2002 e 2004).

7) As ligas $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{15}\text{Nd}_5$ e $\text{Mg}_{70}\text{Ni}_{25}\text{Nd}_5$, produzidas por solidificação rápida na forma de fitas de aproximadamente 20 μm de espessura, mostraram a 573 K capacidades de dessorção de hidrogênio H/M próximas de 1,62 e 1,41 respectivamente, sendo ativadas após o terceiro ciclo. As curvas P-C-T apresentaram dois patamares; um patamar em nível de pressão mais baixo para o hidreto MgH_2 e um patamar em nível de pressão mais alto para o hidreto Mg_2NiH_4 . As entalpias de formação para estes hidretos calculadas a partir das curvas P-C-T foram de -76 e -69 $\text{kJmol}^{-1}\text{H}_2$, respectivamente (TANAKA, 1999).

8) As ligas $Mg+YNi_4Al$ e $Mg+YNi_2Al_3$ (10 % p.) produzidas por moagem mecânica apresentaram na temperatura de 623 K (350 °C) capacidades de absorção próximas de 5,5 % em peso, onde 90 % da capacidade máxima foi absorvida entre 10 e 20 minutos. Na dessorção apresentaram um comportamento similar. A taxa inicial de decomposição do hidreto foi mas rápida na liga com YNi_4Al devido principalmente ao efeito catalítico da fase YNi_4Al . À temperatura de 573 K (300 °C) a liga $Mg+YNi_2Al_3$ apresentou capacidade de absorção de hidrogênio próxima de 4 % em peso, indicando que a capacidade de absorção foi maior com o aumento da temperatura (KHRUSSANOVA, 2000).

9) A liga $Mg_{86}Ni_{10}Nd_4$, produzida por fusão a 1273 K e resfriada em água, foi testada na forma de pó (~200 μ m) e ativada a 573 K. Após o 7º ciclo, a liga atingiu capacidade de absorção de hidrogênio de 5 % em peso em 83 minutos. À temperatura de 373 K (100 °C), a liga totalmente ativada absorveu cerca de 3,5 % em peso de hidrogênio em tempo similar e dessorveu 80 % da sua capacidade máxima em 5 minutos. À temperatura de 623 K absorveu acima de 4 % em peso também em 83 minutos.

Três fases de hidretos foram identificadas MgH_2 , Mg_2NiH_4 e Nd_2H_5 . A curva P-C-T de dessorção apresentou dois patamares (MgH_2 e Mg_2NiH_4), com capacidade máxima de 5 % em peso de hidrogênio a 573 K. Dos resultados, foi concluído que a estrutura multifásica e o hidreto Nd_2H_5 , termicamente estável, influenciaram ativamente o processo de hidrogenação e decomposição dos hidretos. O Nd_2H_5 agiu como catalisador das reações, possivelmente pela formação e decomposição do hidreto NdH_3 , menos estável (YIN, 2001).

10) A liga $Mg_{86}Ni_{10}Nd_4$, produzida por solidificação rápida na forma de fita, foi tratada termicamente e testada na forma de pó. Após o segundo ciclo de ativação a 573 K, atingiu a máxima taxa de hidrogenação, absorvendo entre 3,5 e 4,5 % em peso de hidrogênio, isto para temperaturas acima de 423 K (150 °C), (YIN, 2002).

11) A liga Mg-Mm (x % peso) onde Mm é uma mistura de terras raras, Ce, La, Nd, Pr e outras, com x:10, 20 e 30 %, produzida por moagem mecânica, foi comprimida na forma de *pellets* para aumentar a relação peso/volume. As capacidades de absorção de hidrogênio atingidas foram de 3,85 % peso a 549 K (276 °C); 3,63 % peso a 549 K (276 °C) e 3,18 % peso a 562 K (289 °C), para 10, 20 e 30 % peso de Mm, respectivamente. A menor temperatura conseguida para a decomposição

do hidreto foi de 567 K (294 °C). O número de ciclos de hidrogenação e decomposição teve pouco efeito sobre o processo de absorção de hidrogênio (TRAN, 2003).

12) A liga MgH_2 -M (8 % at.) onde M:Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb, produzida por moagem mecânica na forma nanocristalina, evidenciou na temperatura de 573 K (300 °C) o efeito benéfico da adição dos elementos de liga sobre a cinética e quantidade de hidrogênio desorvido. O nível do efeito decresceu na seguinte ordem: Ni, Al, Fe, Nb, Ti e Cu. Segundo os cálculos da entalpia de formação determinados por simulação da estrutura eletrônica do sistema MgH_2 -M, a estabilidade do MgH_2 foi reduzida pelo efeito da adição dos elementos de liga M na seguinte ordem: Ni, Fe, Al, Nb e Ti, isto de acordo aos resultados experimentais obtidos (SHANG, 2004).

13) A liga formada pelo filme multicamada de $Mg_{2,9}Ni/MmM_5$ (Mm:terra rara rica em La; e M:Ni, Co, Al, Mn), produzida pela técnica de “*magnetron sputtering*” em regime contínuo, mostrou nas temperaturas de 473 e 523 K (200 e 250 °C) capacidades de absorção de hidrogênio menores que 2,5 e próxima de 5,0 % em peso, respectivamente. A 523 K o composto desorveu todo o hidrogênio armazenado, observando-se dois patamares, MgH_2 e Mg_2NiH_4 , entretanto não se observou desorção na temperatura de 473 K.

Foi concluído que o excelente comportamento a 523 K é devido à estrutura nanocristalina da camada $Mg_{2,9}Ni$ e ao efeito catalítico da fina camada amorfa de MmM_5 , que acelerou os processos de formação e decomposição do hidreto na camada $Mg_{2,9}Ni$. Entretanto, nessa temperatura observa-se uma grande histerese e, como reportado, após 5 ciclos as propriedades são deterioradas rapidamente (WANG, H., 2004).

14) A liga $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$ (% at.), preparada por moagem mecânica reativa em atmosfera de hidrogênio, mostrou por análise termogravimétrica, temperatura de decomposição do MgH_2 próxima de 503 K (230 °C) e entalpia de $-55 \text{ kJmol}^{-1}H_2$. A energia de ativação para a decomposição do hidreto esteve entre 100 e 115 kJmol^{-1} , a qual é menor que aquela apresentada pelo MgH_2 nanocristalino sem catalisador, 120-142 kJmol^{-1} e maior que a apresentada pela decomposição do hidreto MgH_2 nanocristalino com óxidos catalisadores, 62-72 kJmol^{-1} (DELCHEV, 2005).

15) A liga $Mg_{87}Ni_3Al_3M_7$ (% at.) com M:Ti, Mn, Ce, La, produzida por moagem mecânica reativa com hidrogênio, na forma nanocristalina mostrou, por análise térmica, decomposição do hidreto de magnésio na faixa de temperaturas entre 483 e 513 K (210 e 240 °C), sendo consideravelmente menor que a mostrada pelo MgH_2

poli cristalino, 673 K (400 °C) e pelo MgH₂ nanocristalino obtido por moagem mecânica, 573 K (300 °C). O efeito foi atribuído à combinação dos elementos de liga, da nanocristalinidade e do tamanho reduzido das partículas.

Os valores de entalpia para a decomposição do hidreto na liga com Ce e La estiveram entre -70 e -72 kJmol⁻¹ e para a liga com Ti e Mn estiveram entre -56 e -60 kJmol⁻¹. Estes valores são menores do que aquele reportado para o MgH₂ puro (-75 kJmol⁻¹). À temperatura de 573 K, a capacidade de absorção e de dessorção de hidrogênio foi próxima de 4,5 % em peso para a liga com Mn. A taxa de absorção foi mais rápida, 0,25 %H₂s⁻¹; do que a taxa para o MgH₂ nanocristalino, 0,035 %H₂s⁻¹ e similar à taxa para o MgH₂ nanocristalino com adição de óxidos catalisadores, 0,2-0,3 %H₂s⁻¹. A energia de ativação para absorção foi determinada entre 70 e 75 kJmol⁻¹. As curvas P-C-T apresentaram histerese considerável. (SPASSOV, 2005).

16) A Liga Mg₁₇NiLa, produzida por moagem mecânica, atingiu nas temperaturas de 553 e 623 K, capacidades de absorção de hidrogênio próximas de 5,4 e 5,7 % em peso, com patamares de pressão de 0,115 e 0,62 MPa, respectivamente. Nestas temperaturas a liga mostrou capacidades de dessorção de hidrogênio de 5,2 e 5,6 % em peso, com pressão de equilíbrio de 0,08 e 0,39 MPa, respectivamente (LI, 2005).

17) A liga Mg₈₇Ni₁₀Al₃, produzida por moagem mecânica reativa de hidrogênio levou à formação de MgH₂ nanocristalino. O hidreto Mg₂NiH₄ foi também evidenciado com maior tempo de moagem (20 h). A temperatura de decomposição do hidreto, determinada por análise térmica, foi próxima de 473 K (200 °C) e a máxima capacidade de absorção foi de 3,5 % em peso. A redução na temperatura de decomposição do MgH₂ foi atribuída ao efeito catalítico do Ni e ao Al dissolvido na matriz de magnésio (DOPPIU, 2005).

18) As ligas Mg₃La e Mg₃LaNi_{0.1}, produzidas pelo processo de fusão por indução e pulverizadas por moagem, apresentaram capacidades máximas de absorção de hidrogênio de 2,89 e 2,73 % em peso nas temperaturas de 570 e 530 K (297 e 257 ° C), respectivamente. Após a ativação, foram obtidas capacidades de absorção de hidrogênio de 2,49 (Mg₃La) e 2,18 (Mg₃LaNi_{0.1}) % em peso na temperatura ambiente (OUYANG, 2006).

19) A liga Mg₈₈Ni₁₁Fe₁, produzida por solidificação rápida na forma de fitas com espessura entre 25 e 35 µm, com microestrutura amorfa e cristalina, absorveu 5 % em peso de hidrogênio em 300 s, dessorvendo-o totalmente em 250 s na temperatura de

551 K (278 °C). Para valores de temperatura mais baixos, 418 e 398 K (145 e 125 °C), a liga absorveu 4 % em peso de hidrogênio em 40 s, aproximadamente. A distribuição homogênea dos grãos de Fe que agiram como catalisadores no processo favoreceram o comportamento cinético (MADDALENA, 2006).

20) A liga Mg+x (10 % p.) onde x:V, Y ou Zr, produzida por moagem mecânica na forma nanocristalina, desorveu na temperatura de 623 K (350 °C) cerca de 5,3 % em peso de hidrogênio, em 6 minutos, com a adição de vanádio; 5,2 % em peso de hidrogênio, em 9 minutos, com adição de zircônio e 5,4 % em peso e hidrogênio, em 11 minutos, com adição de ítrio. A energia de ativação de desorção, determinada por análise térmica, foi de 118, 161 e 137 kJmol⁻¹ para a adição de V, Zr ou Y, respectivamente. A diferença foi atribuída às diferentes propriedades catalíticas dos metais adicionados. O melhor comportamento cinético foi apresentado na liga com adição de vanádio (CZUJKO, 2006).

21) A liga Mg₂Ni+Y, produzida por fusão a 1123 K (850 °C), com a seguinte composição em peso: 65,1 % Mg; 30,2 % Ni e 4,5 % Y, foi submetida a um processo de evaporação para obter a liga com a seguinte composição em peso: 60 % Mg; 35 % Ni e 6 % Y. Na temperatura de 473 K (200 °C), as duas ligas absorveram cerca de 3 % em peso de hidrogênio, em 80 ks, e apresentaram taxa inicial de absorção comparável à da liga Mg₂Ni.

Este resultado foi atribuído à ação catalítica do Y dissolvido nas fases Mg e Mg₂Ni e/ou à ação catalítica da fase MgYNi₃ formada na liga por evaporação, a qual agiu como catalisador na adsorção do H₂, fornecendo átomos de hidrogênio para as fases Mg e Mg₂Ni. Os hidretos identificados nas ligas foram MgH₂ e Mg₂NiH, devido à composição deste último hidreto considerou-se que a liga não foi totalmente hidrogenada. (HARA, 2006).

22) As ligas Mg₆₅Cu₂₅Nd₁₀ e Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ (% at.), produzidas por solidificação rápida no estado amorfo e hidrogenadas eletroquimicamente com corrente catódica a temperatura ambiente, mostraram rápida hidrogenação inicial, atingindo capacidades de absorção de hidrogênio próximas de 3,2 % em peso. O comportamento da liga com Nd foi levemente melhor do que o da liga com Y. As fases hidretos MgH₂ e Nd₂H₅ foram detectadas após hidrogenação na liga com Nd (HUANG, 2007).

A energia de ativação reportada para algumas ligas de magnésio é apresentada na TABELA 17. Esta é a energia necessária para eliminar a barreira da

dissociação da molécula de hidrogênio, a qual depende da condição superficial, assim como da forma do material (cristalino, nanocristalino, amorfo).

TABELA 17. Energia de ativação para a cinética de dessorção de hidrogênio de ligas de magnésio compiladas da literatura.

Liga de magnésio	Energia de ativação		Referência
	(kcalmol ⁻¹)	(kJmol ⁻¹)	
Mg-10Al	22,8	95,4	DOUGLAS, D. (1975)
Mg-25Ni	8,4	35,17	DOUGLAS, D. (1975)
Mg-5Ni-5Y	13,1	54,8	DOUGLAS, D. (1977)
Mg-5Y	28	117,2	DOUGLAS, D. (1977)
MgH ₂	28,6-30	120-126	STANDER, C.M. (1977)
MgH ₂	34	142	HAN, J.S. (1987)
Mg(Ni)	28,6	120	MARTIN, M. (1995)
MgH ₂	23,8	100	BOHMHAMMEL, (1998)
MgH ₂	28,6	120	HUOT, J., (1998)
MgH ₂ -V	14,8	62	LIANG, G. (1999, 2000)
MgH ₂ +Mg	28,6	120	SHULZ, R. (1999)
Mg+ZrFe _{1,4} Cr _{0,6}	20,7	87	WANG, P. (2000)
MgH ₂ -Nb	15,5	65±2	PELLETIER, J.F. (2001)
Mg	38,2±2	160±10	FERNANDEZ, J. (2002)
MgH ₂	39,6±0,1	166±4	FERNANDEZ, J. (2003)
Mg-Al	38,2	160	ANDREASEN, A. (2005)
Mg+10Y (% peso)	32,7	137	CZUJKO, T. (2006)
Mg-10Mm (% peso)	10,5	44	TRAN, N.E. (2006)
Mg-20Mm (% peso)	8,9	37,2	TRAN, N.E. (2006)
Mg-30Mm (% peso)	12,5	52,3	TRAN, N.E. (2006)

4.1. Hidreto de Magnésio, MgH₂

O hidreto de magnésio, MgH₂ apresenta uma estrutura cristalina do tipo Rutilo, FIGURA 30, a qual foi conferida no estudo de NORITAKE (2002) utilizando o método de Rietveld. A estrutura tipo-rutilo tem sido utilizada amplamente para simular o efeito da adição de elementos de liga sobre a desestabilização do MgH₂.

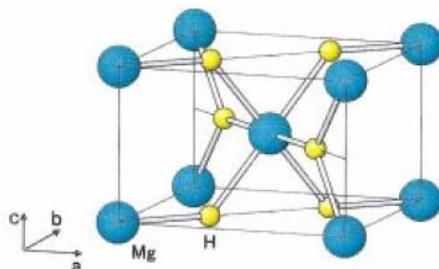


FIGURA 30. Estrutura cristalina do MgH₂ tipo-Rutilo. (Adaptado de NORITAKE, 2002).

Outros parâmetros deste hidreto, como grupo espacial, distância interatômica e parâmetros de rede, TABELA 18, foram também determinados por análise de Rietveld.

TABELA 18. Parâmetros cristalinos do MgH₂ determinados por análise de Rietveld. (NORITAKE, 2002).

Parâmetros		Unidades
Parâmetros de rede	a: 0,4518 ($\pm 0,6$) c: 0,3021 ($\pm 0,4$)	[nm]
Distancia interatômica	Mg-H: 0,194-0,197 ($\pm 0,2$) H-H: 0,252 ($\pm 0,4$)	[nm]
Grupo espacial	P4 ₂ /mm No. 136	-

Na FIGURA 31, são mostrados os mapas de densidade de carga no plano (001) e (110) do MgH₂ à temperatura ambiente. Ao redor dos átomos de Mg apresenta-se a maior densidade de carga (átomo vermelho) com distribuição esférica. A menor densidade de carga está ao redor dos átomos de hidrogênio (átomo amarelo) com distribuição não esférica ligeiramente deformada na direção da ligação Mg-H-Mg no plano (001). NORITAKE (2002) encontrou que a ligação entre os átomos de

magnésio e do hidrogênio são predominantemente do tipo iônico e covalente. A parcela da ligação iônica no MgH_2 corresponde ao 70 %, sendo que o 30 % restante corresponde à parcela da ligação covalente, (CHEN, 2004).

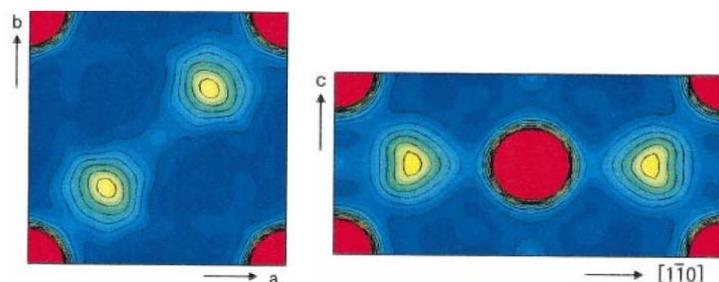


FIGURA 31. Mapas de densidade de carga do MgH_2 à temperatura ambiente nos planos (a) (001) e (b) (110). (Adaptado de NORITAKE, 2002).

As ligações iônicas e covalentes no hidreto de magnésio resultam em valores de entalpia de formação tais que a decomposição do hidreto é difícil em temperaturas abaixo dos 573 K (300 °C). Na TABELA 19 são apresentados os valores de entalpia e de entropia recompilados da literatura para o MgH_2 .

TABELA 19. Valores de entalpia e de entropia para o MgH_2 . (As referências são citadas em BOGNADOVIC, 1999).

$-\Delta H_f$ (kJmol^{-1})	$-\Delta S_f$ ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Temperatura (° C)	Referência
74,0	-	380-480	ELLINGER, F.J. (1955)
73,1	135,8	440-560	STAMPFER, J.F. (1960)
74,1	-	234-278	KENNELLEY, J.A. (1960)
77,4	138,3	300-350	REILLY, J.J. (1968)
85,0	137,0	280-360	TANGUY, B. (1976)
70,1	126,0	303-390	PEDERSEN, A.S. (1983)
74,3	136,0	280-370	FRIEDLMEIER, G. (1988)
80,9	144,8	300-450	BOGDANOVIC, B. (1995)
81,2	146,1	270-345	KLOSE, W. (1995)
74,7	135,3	320-480	FRIEDLMEIER, G. (1997)

Dentre as possibilidades contempladas para desestabilizar e reduzir a temperatura de decomposição do hidreto de magnésio encontram-se: a) adição de elementos de liga ao magnésio, b) dopagem do magnésio com outros íons, c) criação de esforços e deformações que modifiquem a rede cristalina do Mg (mudando os parâmetros da célula unitária, a e c), e d) formação de soluções sólidas com o Mg (LIANG, 2004).

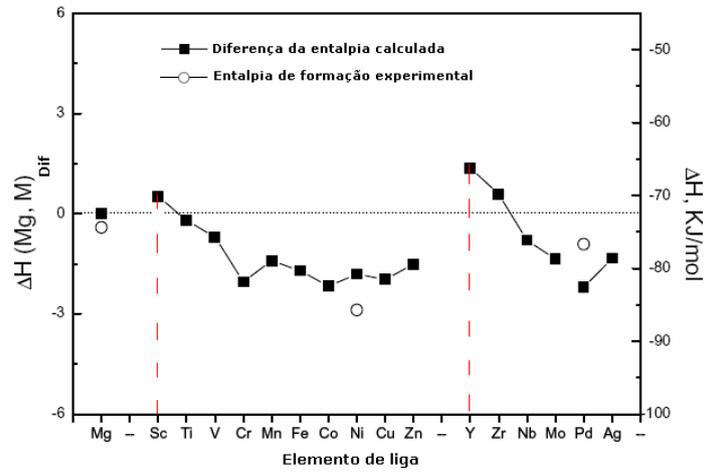
Teoricamente, a adição de um elemento M num composto metálico formador de hidreto influenciará a natureza das interações químicas entre os átomos envolvidos e, portanto, a estabilidade do hidreto (MORINAGA, 2002). A adição de elementos de liga ao magnésio também modifica o volume da célula unitária do MgH_2 e influencia diretamente o patamar de pressão e a temperatura de decomposição do hidreto. SHANG (2004) mostrou que a adição de metais de transição, tais como Ti, Ni, Al, Fe, Nb e Cu provocam a contração do volume da célula unitária do MgH_2 , elevando o patamar de equilíbrio e, possivelmente, reduzindo a temperatura de decomposição do hidreto.

Estudo similar foi realizado por SONG (2004), mostrou por cálculos teóricos e experimentais que a adição destes metais reduz o volume da célula unitária do MgH_2 e diminui a estabilidade do hidreto. Aproximadamente 7 % em peso de hidrogênio foi desorvido no composto MgH_2 -Ni, isso provavelmente devido ao enfraquecimento da ligação Mg-H pela presença do Ni e pela formação da segunda fase Mg_2NiH_4 . Esta última fase apresenta entalpia de formação de $-62,7 \text{ kJmol}^{-1}H_2$, menor do que a entalpia de formação do MgH_2 ; assim, os átomos de H entre os dois hidretos são mais facilmente liberados que aqueles envolvidos só no MgH_2 .

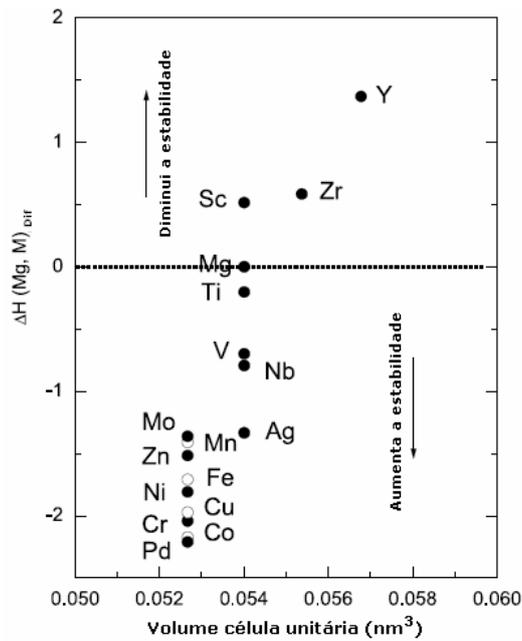
CHEN (2004) também pesquisou por modelos teóricos o efeito de metais de transição, 3d e 4d, sobre a ligação química do MgH_2 . Neste caso os metais selecionados foram M: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, e Ag. A entalpia do sistema $Mg(M)H_2$ foi calculada a partir da ordem de ligação (medida da força da ligação covalente), da diferença da ionicidade (medida da força da ligação iônica) entre os átomos M-H e do número de coordenação do átomo central M. Dos resultados obtidos foi evidenciado que metais como o Sc, Y e Zr reduzem a entalpia de formação do hidreto (valor absoluto) e diminuem a estabilidade do MgH_2 , como mostrado na FIGURA 32(a).

A partir da diferença de entalpia calculada $\Delta H(Mg,M)_{Dif}$ a qual depende do volume da célula unitária do hidreto $Mg(M)H_2$, foi obtido o gráfico da FIGURA 32(b),

onde observa-se que metais como Y, Zr, Mo, Nb (4d), com maior volume de célula unitária, reduzem pronunciadamente a estabilidade do hidreto de magnésio.



(a)



(b)

FIGURA 32. Efeito da adição de metais sobre a estabilidade do MgH_2 . (a) gráfico da diferença de entalpia $\Delta H(\text{Mg}, \text{M})$ (b) Diferença da entalpia calculada em função do volume da célula unitária do hidreto $\text{Mg}(\text{M})\text{H}_2$. Os círculos brancos representam o elemento grafado à direita e o círculo preto os elementos à esquerda. (Adaptado de CHEN, 2004).

Porém, não é o caso de metais como Ti e V (3d), cujo volume de célula unitária é similar e influenciam de forma diferente a estabilidade do hidreto. Assim, além da relação entre a estabilidade do hidreto e o volume da célula unitária, a combinação da natureza das ligações químicas e as mudanças da rede cristalina devido à hidrogenação influenciam também o enfraquecimento das interações M-H.

MORINAGA (2002), através de cálculos teóricos e de simulações de orbitais moleculares, mostrou que é possível estabelecer uma relação entre a natureza das ligações químicas dos átomos envolvidos, a evolução da estrutura cristalina durante a hidrogenação e a estabilidade do hidreto. Para isto foi avaliado o comportamento dos compostos intermetálicos Mg_2Ni (A_2B) e $LaNi_5$ (AB_5), entre outros.

No caso do $LaNi_5$, a estrutura cristalina inicial não é muito diferente da estrutura do seu respectivo hidreto, $LaNi_5H_6$, isto poderia significar que a estabilidade do hidreto seria controlada pela natureza das ligações entre os átomos do metal (M-M) no composto inicial e em menor grau pela força da interação direta M-H. No caso do composto Mg_2Ni , a estrutura inicial é completamente diferente da apresentada no hidreto Mg_2NiH_4 e, portanto, a ligação química M-H é mais importante na estabilidade do hidreto do que a interação M-M.

MORINAGA e seu grupo também observaram, através dos mapas de contorno destes compostos binários, que a ligação química B-H era maior do que a ligação A-H, contrariamente ao esperado, sendo A o metal formador do hidreto e B, o metal não formador do hidreto. Sobre esta base e, como mostrado na FIGURA 33, no composto Mg_2Ni-H os átomos de H apresentam maior afinidade pelos átomos do níquel (B) do que pelos átomos do Mg (A).

Portanto, a interação Mg-H no hidreto Mg_2NiH_4 seria mais fraca em comparação com a interação Ni-H. Porém, foi também observado que no caso do hidreto metálico puro, AH_2 (MgH_2), a interação Mg-H seria mais forte do que a interação Ni-H no hidreto Mg_2NiH_4 . No caso da mistura dos hidretos Mg_2NiH_4 e MgH_2 , o processo de dessorção seria favorecido pelo efeito das interações enfraquecidas B-H (Ni-H).

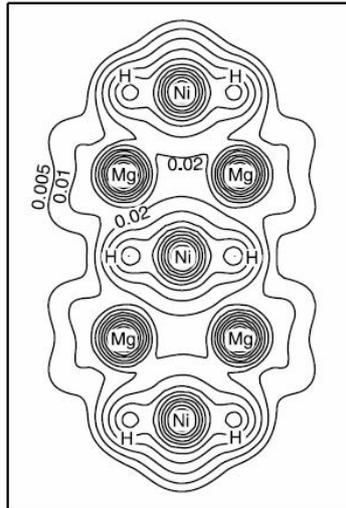


FIGURA 33. Mapa de contorno de densidade eletrônica do sistema Mg_2Ni-H . Os números indicam o número de elétrons por $u.a^3$ (1 u.a. = 0,0529 nm).

Dentre as alternativas para melhorar os processos de absorção e de dessorção do hidrogênio no MgH_2 , destaca-se a modificação superficial. As propriedades superficiais, tais como baixo coeficiente de adesão do hidrogênio, oxidação superficial e pouca capacidade para a dissociação das moléculas de hidrogênio, limitam o processo de hidrogenação do magnésio. Problemas similares acontecem na dessorção do MgH_2 ; a camada de óxido reduz a difusão do H até a superfície e, conseqüentemente, a recombinação dos átomos de hidrogênio (ZALUSKA, 1999).

A reação de absorção no MgH_2 é mais influenciada pela microestrutura do que a cinética de dessorção. O hidrogênio, durante a dessorção difunde-se através da camada de Mg formada ao redor do núcleo de MgH_2 . Entretanto, durante a absorção, o hidrogênio deve passar através da camada de MgH_2 formada ao redor do núcleo de Mg. Considerando o fato de que a difusão do hidrogênio é mais difícil através da camada de MgH_2 do que da camada de Mg, microestruturas finas favorecem o processo de absorção. Por outro lado, a dessorção é mais influenciada pela temperatura, devido à reação de dissociação endotérmica do MgH_2 (MADDALENA, 2006).

Nas TABELAS 20 e 21 apresentam-se os resumos dos principais problemas, limitações e as possíveis alternativas de solução para melhorar os processos de absorção e dessorção de hidrogênio no magnésio e para diminuir a estabilidade do MgH_2 .

TABELA 20. Problemas, limitações e possíveis alternativas que resultam na melhora dos processos de absorção/dessorção de hidrogênio nas ligas de magnésio.

Problemas e/ou limitações	Alternativa e/ou modificação
<p>Presença de camadas de óxidos e/ou hidróxidos.</p>	<p>Tratamento de fluoretação química para remover as camadas de óxidos e formar estruturas superficiais catalíticas.</p>
	<p>Camada superficial de Mg₃N₂ (nitreto de magnésio), com prévia limpeza da superfície por pulverização catódica.</p>
	<p>Formação de microestruturas multifásicas com fases de menor afinidade pelo oxigênio.</p>
	<p>Tratamento químico de niquelação. Além de eliminar as camadas de óxidos fornece uma camada fina de Ni-P, cataliticamente ativa.</p>
<p>Capacidade insuficiente para adsorver e dissociar as moléculas de H₂.</p>	<p>Formação de camadas finas de metais catalíticos sobre a superfície do Mg.</p>
	<p>Distribuição uniforme de partículas finas de metais catalíticos, metais de transição, Pd, Ni, Fe, terras raras, óxidos de terras raras, que funcionem como “bombas de hidrogênio”, fenômeno “<i>spill-over</i>”.</p>
	<p>Submeter o material a altas pressões e temperaturas, ou inserir defeitos cristalinos por solidificação rápida ou deformação mecânica (moagem mecânica). Superfícies trincadas e irregulares absorvem o hidrogênio mais facilmente.</p>
<p>Formação da camada de hidreto próxima da superfície que bloqueia a difusão do hidrogênio, gerando reações incompletas de hidrogenação.</p>	<p>Criar microestruturas amorfas, nanocristalinas e multifásicas, seja por processos de solidificação rápida, deformação mecânica ou fusão convencional. Estes tipos de microestruturas oferecem maior número de caminhos disponíveis para a difusão do H. A combinação (nanocristalino+amorfo) facilita o acesso do hidrogênio através da fase amorfa, evitando a difusão de longo alcance na fase hidreto inicialmente formada (HUANG, 2006).</p>
	<p>Produzir materiais com espessura máxima de 50 µm ou tamanho de partícula menor do que 100 µm. O caminho médio de difusão do H é mais curto e as reações de formação e de decomposição do MgH₂ são mais completas. Hidrogenação incompleta é esperada em materiais com espessura maior do que 60 µm, (PEDERSEN, 1987).</p>

TABELA 21. Problemas, limitações e possíveis alternativas que resultam na melhora da redução da estabilidade do MgH₂.

Problemas e/ou limitações	Alternativa e/ou modificação
<p>O magnésio apresenta baixo número atômico e forma compostos com maior parcela de ligação iônica que covalente. No hidreto MgH₂, a parcela iônica é aproximadamente de 70 % (CHEN, 2004). Tal transferência de elétrons leva à alta estabilidade.</p> <p>O MgH₂ possui alta estabilidade, com valores de entalpia próximos de -76 kJmol⁻¹H₂. Esta é refletida nas propriedades de equilíbrio termodinâmico, pressão e temperatura de decomposição do hidreto.</p>	<p>Reduzir a energia associada à formação da ligação química entre os átomos de hidrogênio e de magnésio através da diminuição da entalpia da ligação Mg-H.</p> <p>A alternativa mais viável é a adição de elementos de liga ao magnésio metálico. Estes elementos devem aumentar a ordem de ligação metal-metal e a densidade eletrônica do Mg. Isto possivelmente reduzirá a ionicidade do magnésio, e assim, a avidez deste pelo hidrogênio.</p> <p>Os elementos com probabilidade de reduzir a estabilidade do hidreto em principio devem ter as seguintes características:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Menor eletronegatividade em relação ao magnésio. Elementos menos eletronegativos que o Mg contribuirão mais para a formação de orbitais antiligantes na parcela covalente da ligação química. - Maior raio atômico em relação ao magnésio. Modificações no volume da célula unitária favorecem a desestabilização do hidreto.

Assim, os metais selecionados para adição ao magnésio metálico foram: alumínio, ítrio, neodímio e níquel através das seguintes composições estequiométricas:

- Liga Mg-5Al-5Y
- Liga Mg-5Al-5Y-5Ni
- Liga Mg-21Ni-35Nd

5. Materiais e Métodos Experimentais

5.1. Materiais

Os metais selecionados, com pureza de 99,9 %, para produzir as ligas de magnésio utilizadas neste trabalho foram adquiridos na forma de barras, lingotes e lentilhas. Ligas de Mg-Al, Mg-Al-Y, Mg-Al-Ni-Y e Mg-Ni-Nd foram produzidas pelos processos de fusão convencional por indução e por solidificação rápida. A composição química nominal das ligas é apresentada na TABELA 22.

TABELA 22. Composição química nominal das ligas produzidas.

Liga	Mg (% peso)	Al (% peso)	Y (% peso)	Nd (% peso)	Ni (% peso)
Mg-5Al	95,0	5,0	~	~	~
Mg-5Al-5Y	90,0	5,0	5,0	~	~
Mg-5Al-5Y-5Ni	85,0	5,0	5,0	~	5,0
Mg-21Ni-35Nd	44,0	~	~	35,0	21,0

5.2. Produção das Ligas de Magnésio

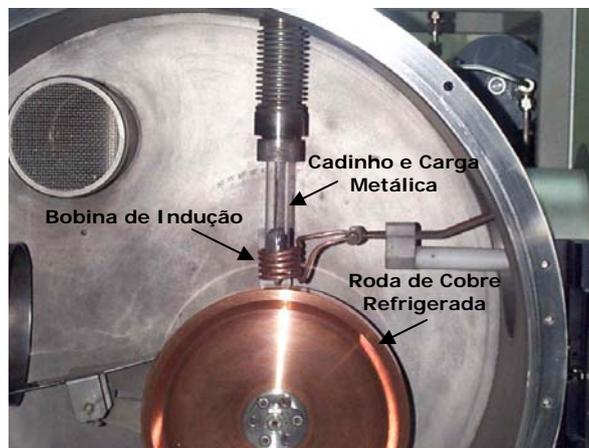
As ligas de magnésio foram produzidas pelos processos de fusão convencional por indução na forma de pré-cargas cilíndricas e de fusão por solidificação rápida na forma de fitas finas. Para isto, foi utilizado o equipamento *melt spinner* do Laboratório de Hidrogênio da Coppe/UFRJ, o qual permite realizar os dois métodos de fusão. O *melt spinner* e seus principais componentes são apresentados na FIGURA 34.

Para a fusão utilizaram-se cadinhos de quartzo revestidos com folha de grafita para diminuir o problema associado à reação do magnésio com o quartzo. A fusão foi realizada em atmosfera protetora de argônio e de hexafluoreto de enxofre (SF₆), este último para diminuir a evaporação devido à alta pressão de vapor do magnésio.

No caso da produção das pré-cargas, os cadinhos têm a extremidade fechada. Após de ser atingida a temperatura de fusão na carga metálica, o resfriamento ocorre naturalmente no interior do cadinho.



(a)



(b)

FIGURA 34. Equipamento de *melt spinner*. (a) Partes principais, (b) Detalhe da câmara de fusão.

Para a produção de fitas utiliza-se de pré-carga de liga obtida pelo processo de fusão por indução. O cadinho neste caso apresenta estreitamento cônico em uma das extremidades, finalizando com um orifício de geometria circular. A dimensão do orifício

dependerá da largura da fita desejada. Quando a pré-carga da liga colocada neste cadinho atinge a temperatura de fusão, o metal líquido é expulso do cadinho através do orifício e é lançado sobre um substrato frio em movimento. O substrato é uma roda de cobre que gira em alta velocidade, atingindo taxas de resfriamento da ordem de 10^6 °C/s. Dependendo da relação entre a pressão de expulsão do metal líquido, pressão da câmara de fusão, velocidade da roda, e distância entre o orifício do cadinho e a roda, o material pode ser obtido na forma de fitas, flocos ou fios.

Detalhes dos procedimentos operacionais para a produção de fitas metálicas ou flocos no *Melt-Spinner* são descritos mais amplamente em BUSTAMANTE, (2005) e GENUNCIO, (2003).

A partir das pré-cargas cilíndricas produzidas no *Melt-Spinner*, foram obtidas amostras na forma de discos com espessura aproximada de 1 mm.

5.3. Rota de Produção das Ligas de Magnésio

As ligas de magnésio binária, ternárias e quartenária Mg-Al, Mg-Al-Y, Mg-Al-Ni-Y e Mg-Ni-Nd foram produzidas em quatro etapas a seguir:

- 1) Produção de uma pré-carga de Mg-Al.
- 2) Produção de uma pré-carga de Al-Y, Ni-Nd ou Ni-Y.
- 3) Produção de uma pré-carga de Mg-Al-Y, Mg-Al-Ni-Y ou Mg-Ni-Nd a partir das pré-cargas previamente produzidas.
- 4) Produção de fitas a partir das pré-cargas obtidas no item 3.

5.4. Tratamento Superficial de Nitretação por Plasma Pulsado

Amostras, na forma de discos de 1 mm de espessura, obtidos das pré-cargas produzidas pelo processo de fusão por indução, foram nitretadas por plasmas pulsado e contínuo, com o objetivo de formar uma camada superficial de nitreto de magnésio

(Mg_3N_2). O equipamento de nitretação do Laboratório de Hidrogênio da Coppe/UFRJ, utilizado é mostrado na FIGURA 35.

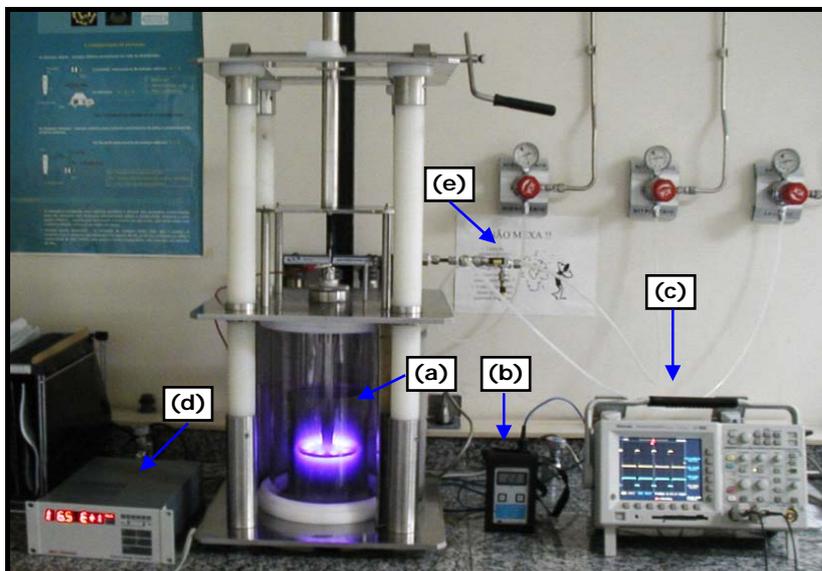


FIGURA 35. Equipamento de nitretação iônica por plasma pulsado. (a) Câmara de nitretação, (b) Medidor de temperatura, (c) Osciloscópio, (d) Interface de medida de pressão, (e) Sistema de controle de entrada de gases.

O tratamento superficial é realizado em duas etapas, descritas a seguir:

1) Processo de pulverização catódica: Previamente ao processo de nitretação iônica, é necessário garantir uma superfície limpa de óxidos. O magnésio e suas ligas em contato com o ar formam facilmente camadas de óxido de magnésio. A pulverização catódica permite retirar a camada deste óxido. As amostras são colocadas em uma câmara de baixa pressão, geralmente 10^{-4} Pa, onde é introduzida uma mistura de gases de argônio e hidrogênio.

Dentro da câmara, um plasma é gerado quando se aplica uma diferença de potencial entre dois eletrodos. Devido à diferença de potencial, elétrons livres são acelerados e colidem com os átomos neutros do gás ($Ar + H_2$) os quais são ionizados e excitados para formar o plasma. Os íons presentes neste plasma bombardeiam e limpam a superfície das amostras fixadas no catodo.

2) Processo de Nitretação: Contínuo ao processo de pulverização catódica, uma nova mistura de gases, contendo argônio, hidrogênio e nitrogênio, é introduzida na câmara. Nesse caso, os íons presentes no plasma arrancam átomos da amostra que reagem com as espécies ativas do plasma. Os produtos destas reações são redepositados sobre a superfície formando o Mg_3N_2 . O processo de nitretação é realizado por um plasma pulsado resultante da modificação nos parâmetros de frequência do pulso, de tempo de ativação e de ciclo de trabalho.

Na FIGURA 36(b), é mostrado o processo de nitretação por plasma pulsado de ligas de magnésio na forma de discos.

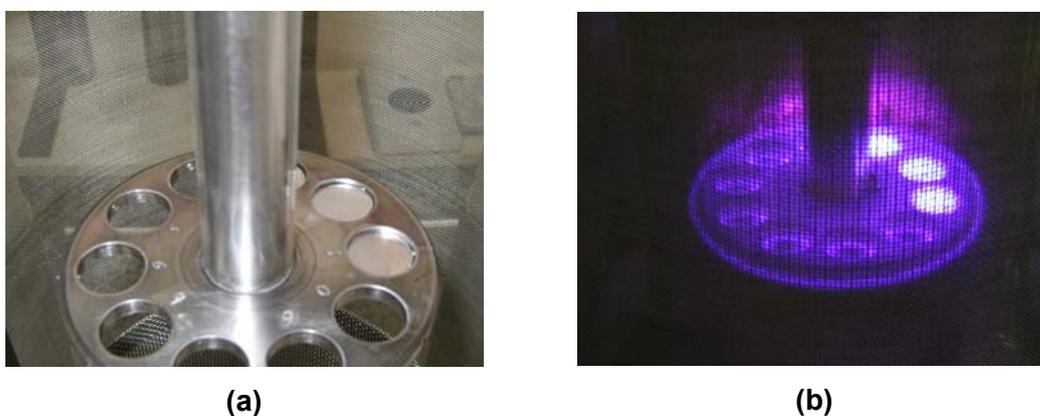


FIGURA 36. Suporte e amostras de ligas magnésio na forma de discos (a) como produzidas, (b) durante o processo de nitretação iônica por plasma pulsado.

A partir dos resultados obtidos em trabalhos anteriores (BUSTAMANTE, 2005), sobre nitretação iônica por plasma pulsado de ligas Mg-Al e das recomendações citadas foram realizados novos testes de nitretação. Para isto, foi utilizado o equipamento de nitretação iônica por plasma contínuo do Instituto de Física da Universidade de Rosário (IFIR-Argentina), mostrado na FIGURA 37. Este equipamento consta de um conjunto de bombas de vácuo mecânica e difusora, que teoricamente permite atingir pressões de vácuo próximas de 10^{-7} Pa e de um sistema de aquecimento conectado ao porta-amostras, para garantir a redução e/ou eliminação do vapor de água no interior da câmara.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 37. Equipamento de nitretação iônica por plasma contínuo do IFIR. (a) câmara de nitretação, (b) bombas de vácuo mecânica e difusora, (c) plasma contínuo sobre o catodo (porta-amostra e amostras).

5.5. Hidrogenação das Amostras

As propriedades relativas ao hidrogênio das amostras das ligas de magnésio, na forma de fitas ou de discos foram determinadas no equipamento de Sievert desenvolvido no Laboratório de Hidrogênio da Coppe/UFRJ, FIGURA 38.

O equipamento de Sievert possui dois reatores em aço inoxidável austenítico. A temperatura nos reatores é programada através de fornos individualmente controlados. As variações de pressão devidas aos processos de absorção e de dessorção de hidrogênio são medidas através de um transdutor de pressão, tipo baratron. Este transdutor opera numa faixa de pressão de 0 a ~7 MPa e está ligado a um microcomputador para coleta dos dados.



FIGURA 38. Equipamento de Sievert utilizado para medir as propriedades relativas ao hidrogênio.

Na FIGURA 39 é mostrado um esquema simplificado do equipamento de Sievert utilizado.

Nos experimentos foi utilizado hidrogênio ultrapuro, 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.

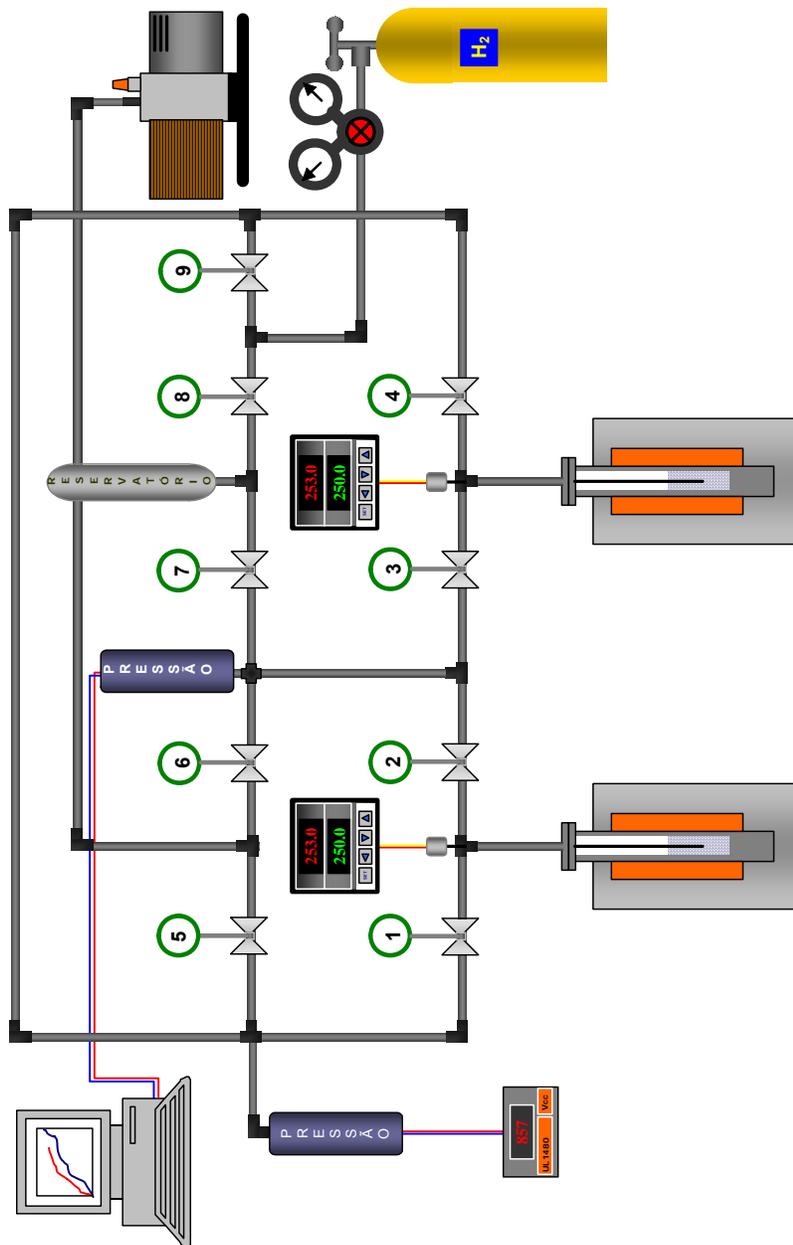


FIGURA 39. Desenho esquemático do equipamento de Sievert utilizado para o levantamento das propriedades relativas ao hidrogênio (Adaptado de BUSTAMANTE, 2005).

Na TABELA 23 é mostrado o resumo dos ensaios realizados no equipamento de tipo Sievert às diferentes temperaturas.

TABELA 23. Resumo dos ensaios realizados no equipamento de Sievert às diferentes temperaturas nas amostras das ligas Mg-5Al-5Y, Mg-5Al-5Y-5Ni e Mg-21Ni-35Nd.

Tipo de Ensaio	Temperatura do Ensaio (K)					
	673	648	623	573	523	503
Cinética de Absorção	A	-	A	A	-	-
	B	B	B	B	B	-
	C	C	C	C	C	C
	-	D	D	D	D	-
Cinética de Dessorção	A	-	A	A	A	-
	B	B	B	B	-	-
	C	C	C	C	C	-
	-	D	D	D	D	-
P-C-T de Absorção	A	A	-	-	-	-
	-	B	B	B	-	-
P-C-T de Dessorção	A	A	A	A	A	-
	-	B	B	B	B	-
	-	C	C	C	C	C

A: Liga Mg-5Al-5Y, na forma de discos com 1 mm de espessura.

B: Liga Mg-5Al-5Y-5Ni, na forma de discos com 1 mm de espessura.

C: Liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de discos com 1 mm de espessura.

D: Liga Mg-21Ni-35 Nd, na forma de fitas.

5.6. Caracterização Mecânica e Metalúrgica das Amostras

Os difratogramas de raios X das amostras das ligas como fundidas e após o processo de hidrogenação foram obtidos utilizando o equipamento marca Shimadzu, modelo XRD-6000 do Laboratório de Hidrogênio da Coppe/UFRJ, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (comprimento de onda de 1,5418 Å). As condições típicas de trabalho foram: voltagem do tubo = 40 kV, corrente do tubo = 30 mA, velocidade de varredura em 2θ = 1 grau por minuto. As condições de aquisição de dados foram otimizadas de acordo com as características de cada amostra.

As micrografias eletrônicas de varredura das amostras como produzidas e após o processo de hidrogenação foram obtidas utilizando o equipamento MEV-EDS, marca Jeol, modelo JSM-6460LV, pertencente ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Coppe/UFRJ. A voltagem utilizada para a obtenção das micrografias foi de 20 kV.

A espessura das amostras na forma de fitas e de discos foi medida utilizando um micrômetro, com sensibilidade de 0,001 mm.

Para a verificação da formação das camadas de Mg_3N_2 sobre as ligas de magnésio foram obtidos difractogramas de raios X rasante antes e após do processo de nitretação iônica por plasma contínuo utilizando o equipamento marca Philips, GXRD-X'pert do Instituto de Física de Rosário IFIR-Argentina, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ (comprimento de onda de 1.5418Å). Os espectros Auger foram obtidos utilizando o equipamento marca Perkin Elmer, modelo SAM 590A, pertencente ao Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC-Argentina.

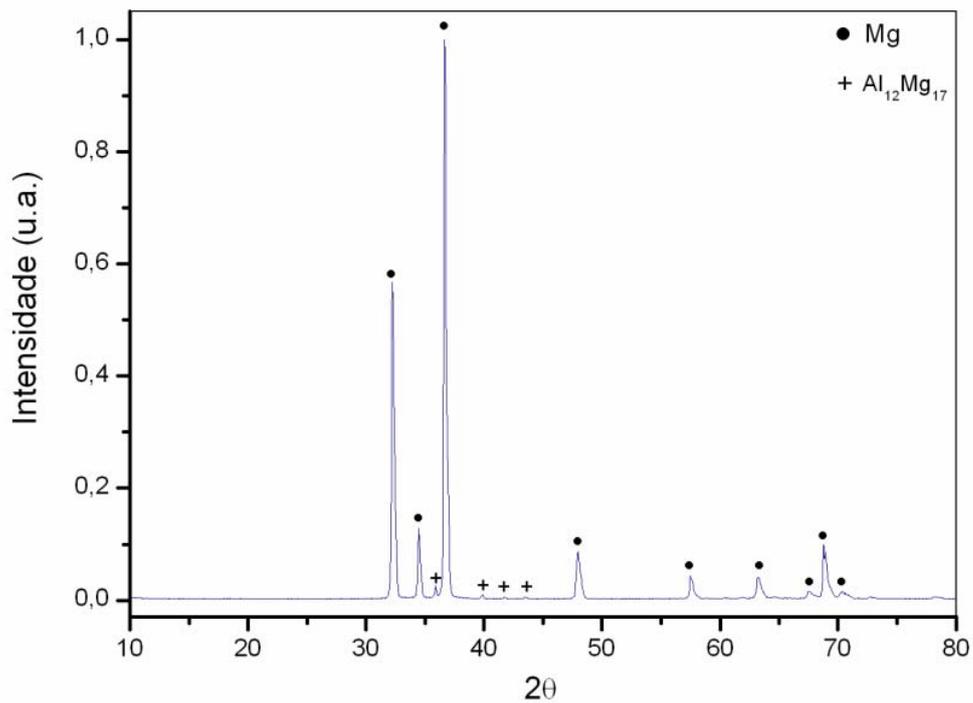
6. Resultados Experimentais

6.1. Liga Mg-5Al, Produzida pelo Processo de Fusão por Indução.

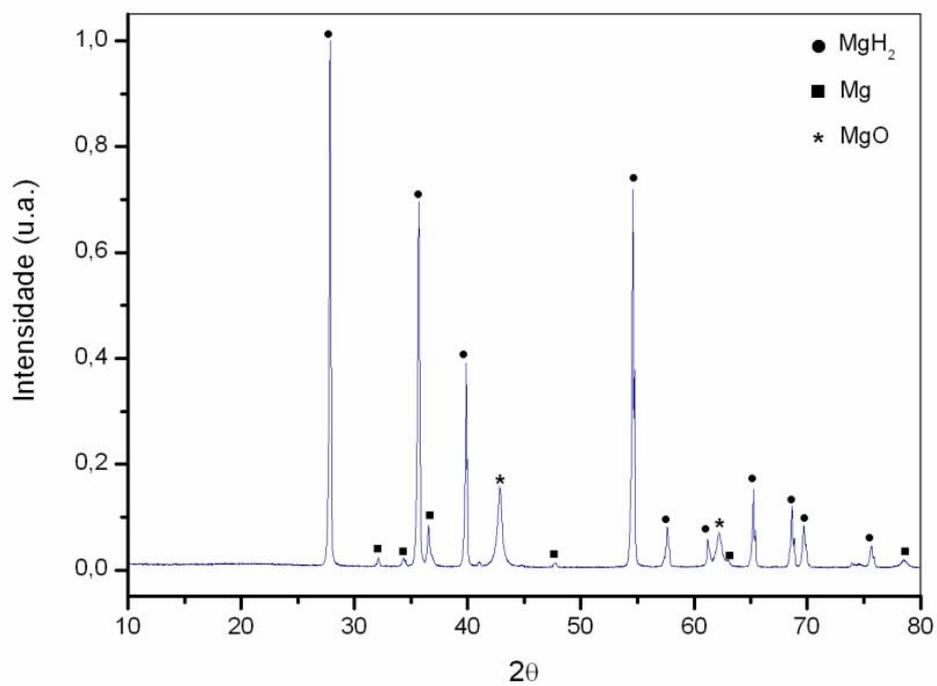
A liga Mg-5Al produzida pelo processo de fusão por indução, previamente caracterizada e analisada no Laboratório de Hidrogênio da Coppe/UFRJ, (BUSTAMANTE, 2005), foi utilizada como ponto de partida para avaliar, comparar e analisar o efeito da adição de outros metais como o ítrio e o níquel sobre as propriedades relativas ao hidrogênio. As principais características obtidas na liga Mg-5Al são apresentadas na TABELA 24 e FIGURAS 40 a 45 (BUSTAMANTE, 2005).

TABELA 24. Resumo da caracterização das amostras da liga Mg-5Al.

Características	Mg-5Al (% peso)		
Espessura e Dureza Vickers (HV_{15g})	~ 1 mm e 82,5 HV		
Fases da liga Difractogramas de raios X na FIGURA 40.	Como fundida: Mg, Al ₁₂ Mg ₁₇		
	Após processo hidrogenação: MgH ₂ , Mg, MgO.		
Microestrutura Micrografias eletrônicas na FIGURA 41.	Matriz de magnésio com precipitados de eutético lamelar (Al ₁₂ Mg ₁₇ e solução sólida do Al em Mg).		
Cinética de dessorção Quantidade de hidrogênio dessorvido (% peso) para um tempo de 3600 s. Curvas de dessorção nas FIGURAS 42 e 43.	No 1º ciclo de ativação a 673 K: 0,2 %		
	Na ativação máxima a 673 K: 0,49 %		
	Na ativação máxima a 623 K: 0,40 %		
	Na ativação máxima a 573 K: 0,04 %		
Quantidade de hidrogênio dessorvido Curvas P-C-T de dessorção na FIGURA 44.	Temp. (K)	% peso	H/M
	573	0,4	0,10 H/Mg
	623	0,8	0,21 H/Mg
	673	0,7	0,18 H/Mg
Temp. de dessorção do hidrogênio à P=1 atm Diagrama de Van't Hoff na FIGURA 45.	529 K (256 °C). Para o magnésio puro a temperatura é de 552 K (SANDIA, 2007).		
Parâmetros Termodinâmicos Temperatura 573 - 673 K (300-400 °C)	Entalpia (ΔH_f): -74,1 kJmol ⁻¹		
	Entropia (ΔS_f): -140,0 JK ⁻¹ mol ⁻¹		

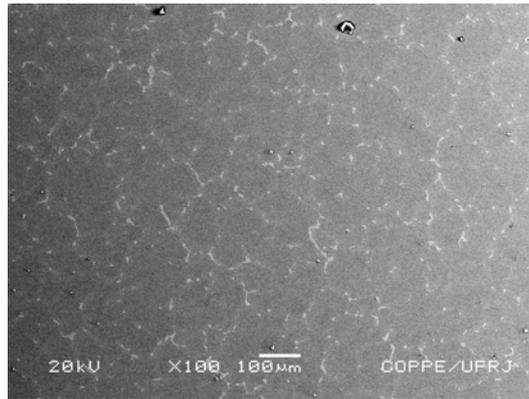


(a)

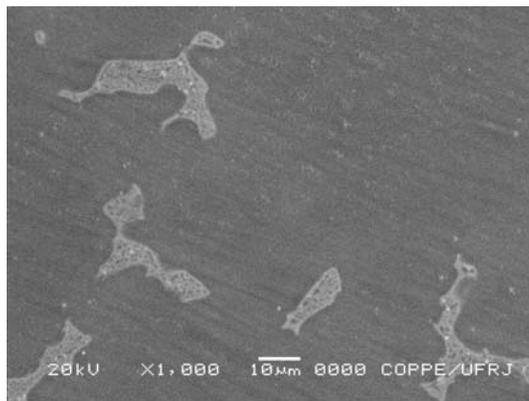


(b)

FIGURA 40. Difratomogramas de raios X da liga Mg-5Al na forma de disco (a) como fundida; (b) depois do processo de hidrogenação.



(a)



(b)

FIGURA 41. Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al na forma de disco, (a) 100X, (b) 1000 X.

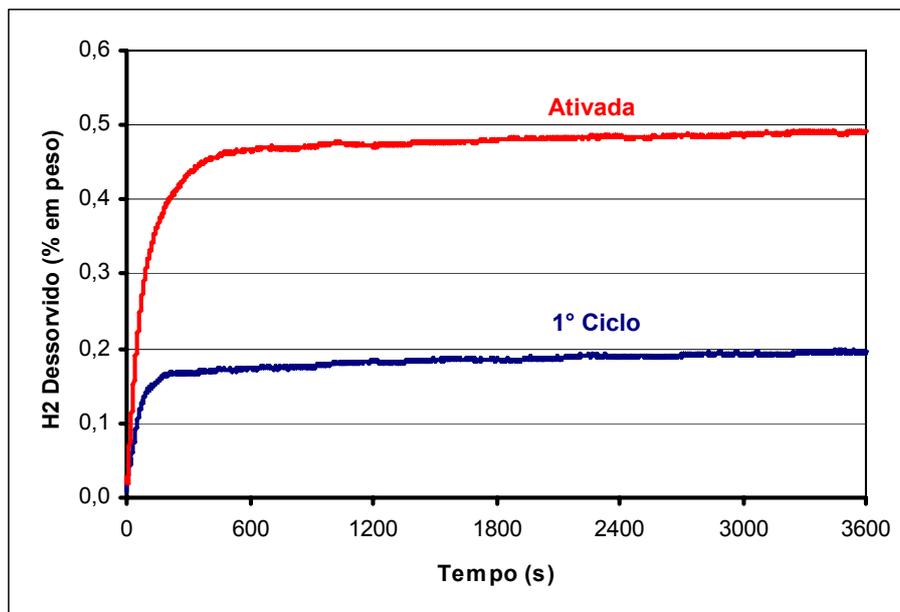


FIGURA 42. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio a 673 K da liga Mg-5Al, na forma de disco, no 1º ciclo e na ativação máxima conseguida.

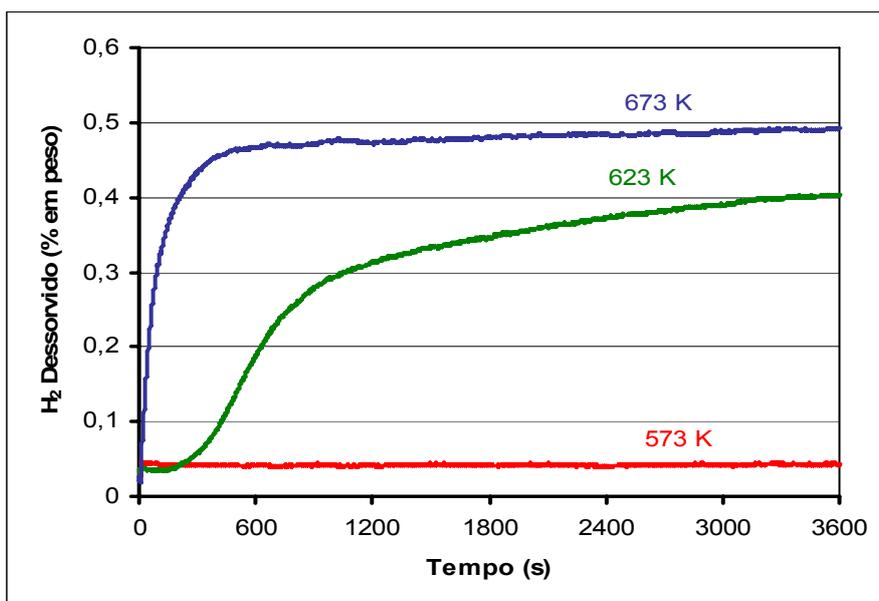


FIGURA 43. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio a 573, 623 e 673 K da liga Mg-5Al, na forma de disco.

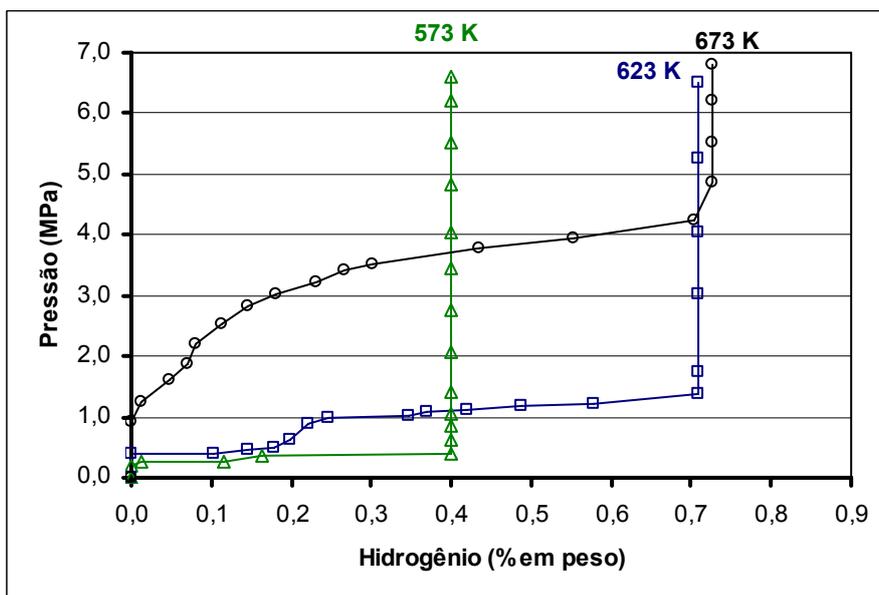


FIGURA 44. Curvas P-C-T de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al, na forma de disco.

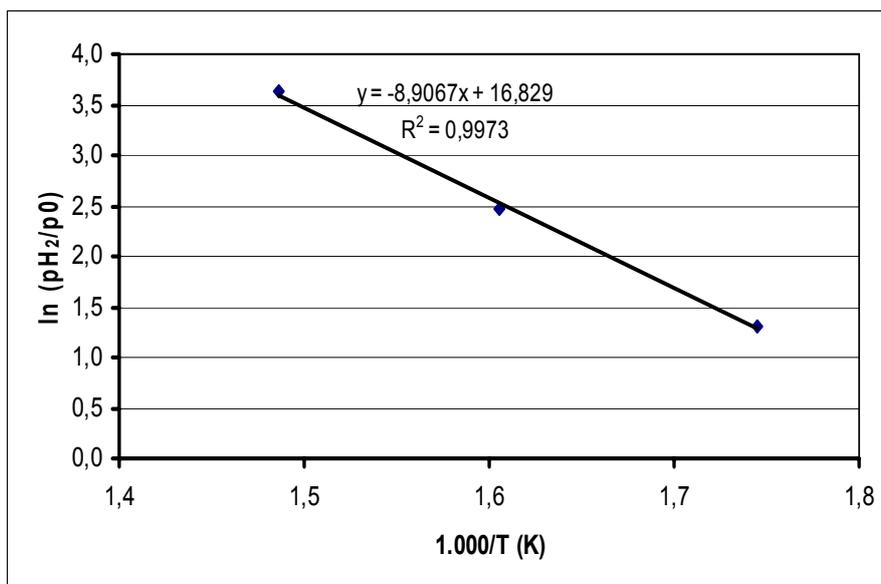


FIGURA 45. Diagrama de Van't Hoff das amostras da liga Mg-5Al, na forma de disco.

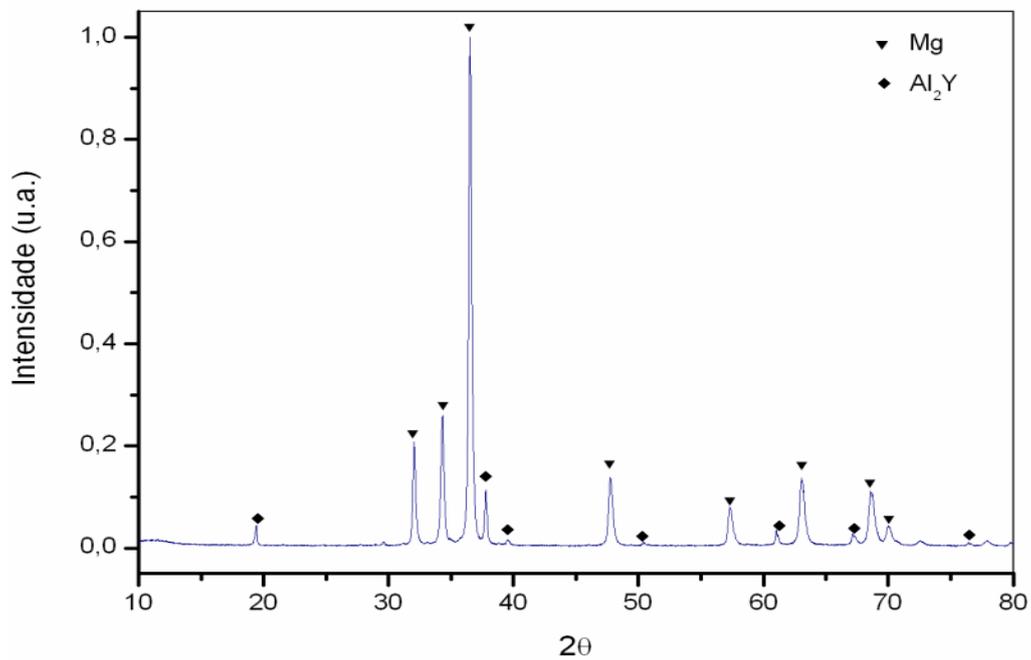
As conclusões derivadas dos resultados obtidos nas amostras da liga Mg-5Al são:

- A adição de alumínio reduz a temperatura de dessorção do MgH₂.
- As amostras desta liga apresentaram uma quantidade de hidrogênio dessorvido maior do que a esperada pela hidratação de uma camada de apenas 30 μm, mostrando que a penetração do hidrogênio foi mais profunda, isto, provavelmente devido à presença da fase Al₁₂Mg₁₇.

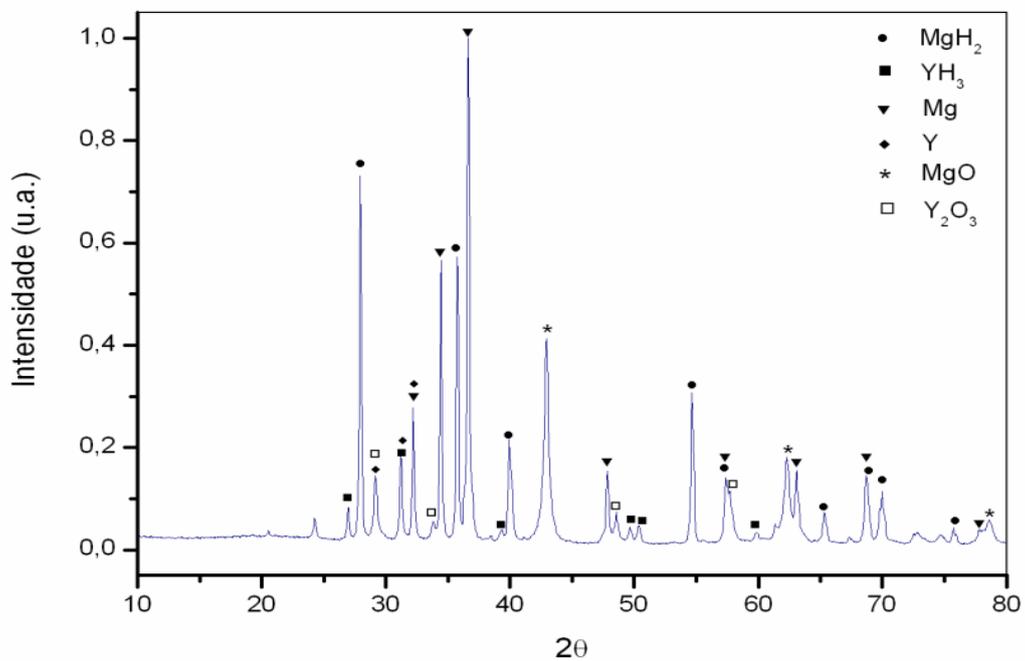
6.2. Liga Mg-5Al-5Y, Produzida pelo Processo de Fusão por Indução.

As fases cristalinas identificadas nas amostras da liga Mg-5Al-5Y como fundida e parcialmente hidrogenada são mostradas nos difractogramas das FIGURAS 46(a) e (b), respectivamente. As fases Mg e Al₂Y presentes na amostra da liga como fundida ao reagir com o hidrogênio formaram as fases hidretos MgH₂ e YH₃. Devido ao estado parcialmente hidrogenado da amostra quando retirada do equipamento de Sievert para análise, as reflexões das fases Mg e Y no difratograma da FIGURA 46(b) são relativamente mais fortes do que aquelas devido às fases hidretos MgH₂ e YH₃. A presença das fases MgO e Y₂O₃ pode ser devido ao oxigênio contido no hidrogênio,

que entrando no sistema reage com o Mg e o Y; ou à oxidação da amostra quando retirada do equipamento de Sievert e exposta ao ar para caracterização por DRX.



(a)

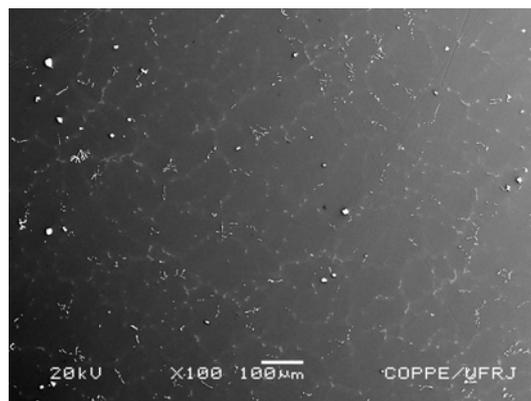


(b)

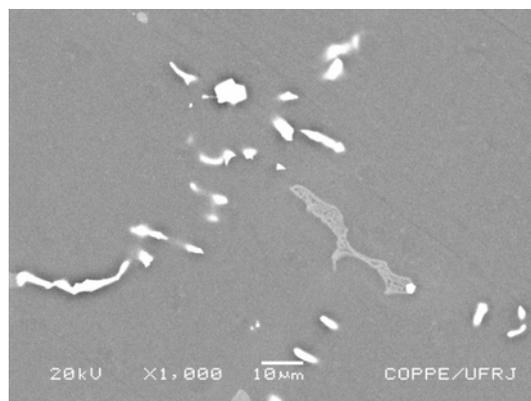
FIGURA 46. Difratomogramas de raios X da liga Mg-5Al-5Y, (a) como fundida; (b) parcialmente hidrogenada.

As microestruturas das amostras da liga Mg-5Al-5Y como fundida e parcialmente hidrogenada são mostradas nas FIGURAS 47 a 50. Na micrografia da liga como fundida, aprecia-se, além das fases Mg e Al_2Y , uma outra fase ao redor dos contornos de grão, a qual não foi identificada no difratograma de raios X da FIGURA 46(a). Para verificar e identificar os elementos presentes nestas fases, foi realizado análise por EDS pontual e por mapeamento, FIGURAS 48 e 49. Esta análise revelou a presença dos elementos Al e Mg formando possivelmente a fase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ não identificada por DRX.

Na microestrutura da liga parcialmente hidrogenada, FIGURA 50, observa-se que as fases Al_2Y e Mg-Al desaparecem, como evidenciado no DRX da FIGURA 46(b). Provavelmente, a fase hidreto YH_3 resultou como produto da reação de desproporcionamento da fase Al_2Y , como observado na FIGURA 50. O alumínio foi possivelmente dissolvido na matriz do magnésio durante os ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio à temperatura de 648 K.



(a)



(b)

FIGURA 47. Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al-5Y como fundida, (a) 100 X, (b) 1000 X.

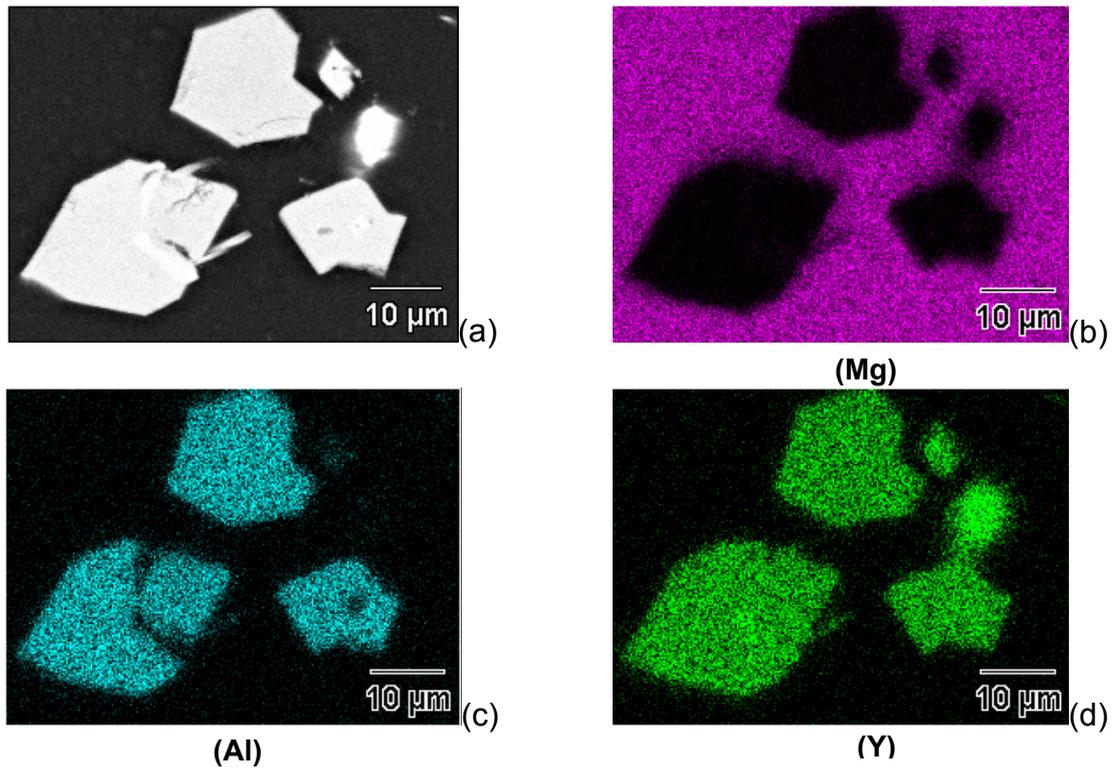


FIGURA 48. Mapeamento dos elementos da liga Mg-5Al-5Y como fundida. (a) micrografia da liga 2000X, (b) mapeamento de magnésio, (c) mapeamento de alumínio, (d) mapeamento de ítrio.

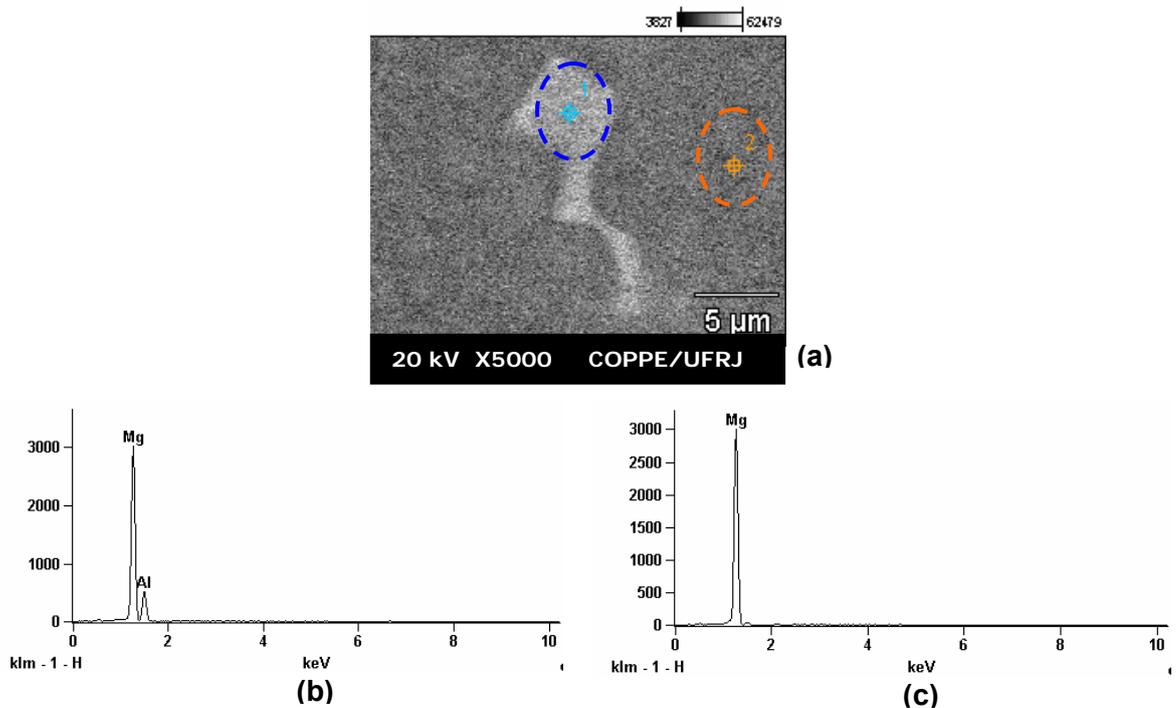
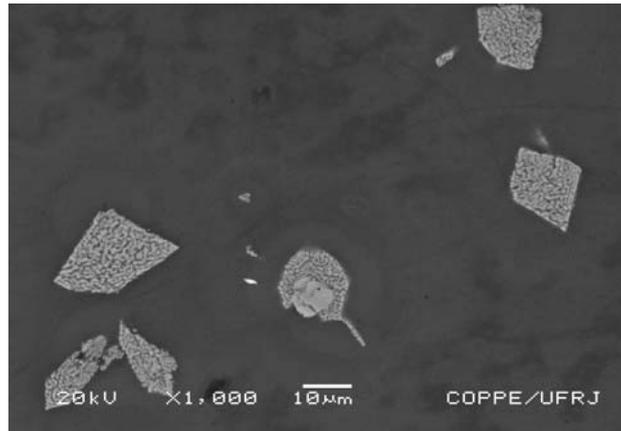
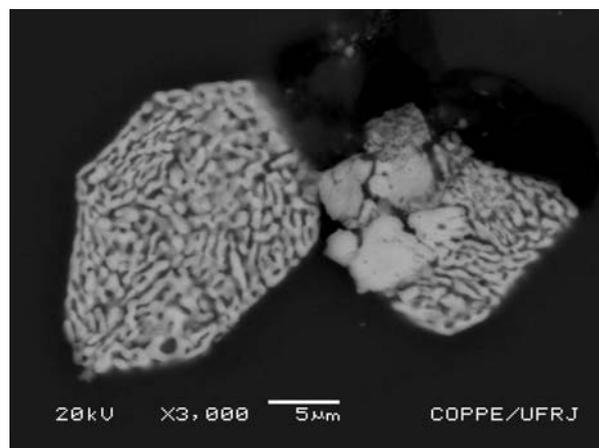


FIGURA 49. EDS da liga Mg-5Al-5Y como fundida; (a) micrografia da liga 5000X, (b) EDS do ponto 1: Mg-Al, (c) EDS do ponto 2: Mg.



(a)



(b)

FIGURA 50. Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al-5Y hidrogenada. (a) 1000X, (b) 3000 X.

Após o processo de hidrogenação é possível notar que os precipitados da fase Al_2Y apresentam como resultado da desproporcionação um aspecto semelhante à estrutura eutetóide. Assim, a fase Al_2Y desaparece e surge a fase hidreto YH_3 como evidenciado no DRX da FIGURA 46(b). O YH_3 é estável e possivelmente poderia ter um efeito catalítico sobre as reações de absorção e de dessorção de hidrogênio.

6.3. Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-5Al-5Y

As propriedades relativas ao hidrogênio nas amostras da liga Mg-5Al-5Y foram determinadas no equipamento de Sievert. Os resultados dos ensaios realizados nas

amostras desta liga são apresentados nas FIGURAS 51 a 56. As amostras desta liga foram ativadas à temperatura de 673 K. As curvas de cinética de absorção e de dessorção são apresentadas em função da fração normalizada, α , e/ou da porcentagem em peso de hidrogênio absorvido ou dessorvido. As curvas de cinética de dessorção e de P-C-T de dessorção de hidrogênio à temperatura de 523 K (250 °C), não serão apresentadas devido à pequena quantidade de hidrogênio dessorvida, próxima de 0,19 % em peso.

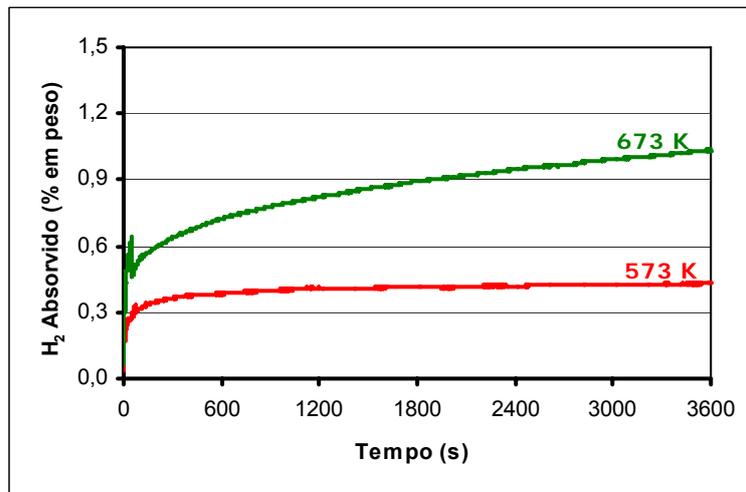


FIGURA 51. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio a 573 e 673 K da liga Mg-5Al-5Y.

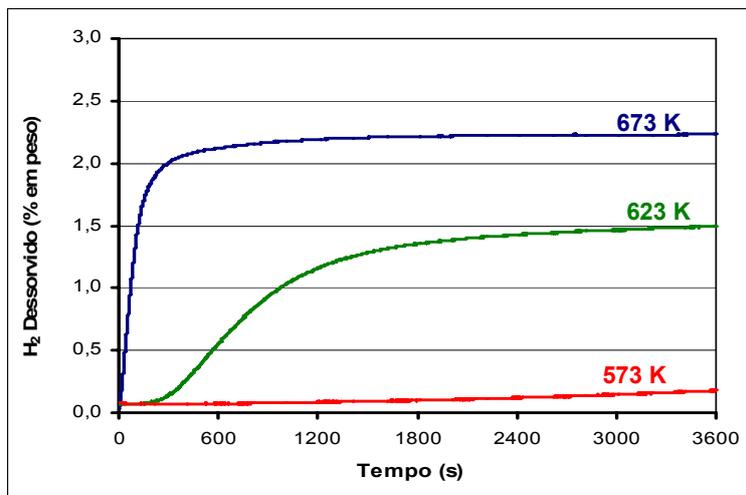


FIGURA 52. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio a 573, 623 e 673 K da liga Mg-5Al-5Y.

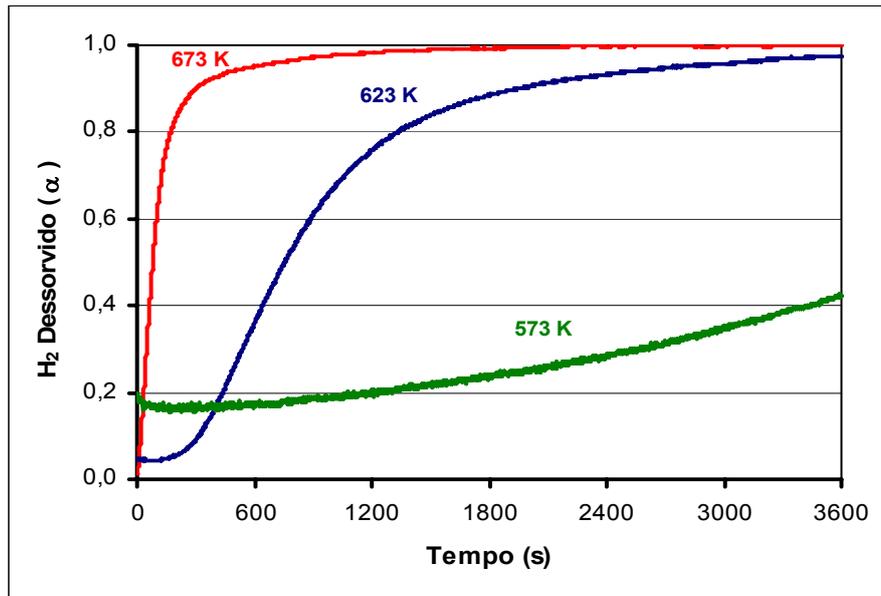


FIGURA 53. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio em função da fração normalizada α , a 573, 623 e 673 K da liga Mg-5Al-5Y.

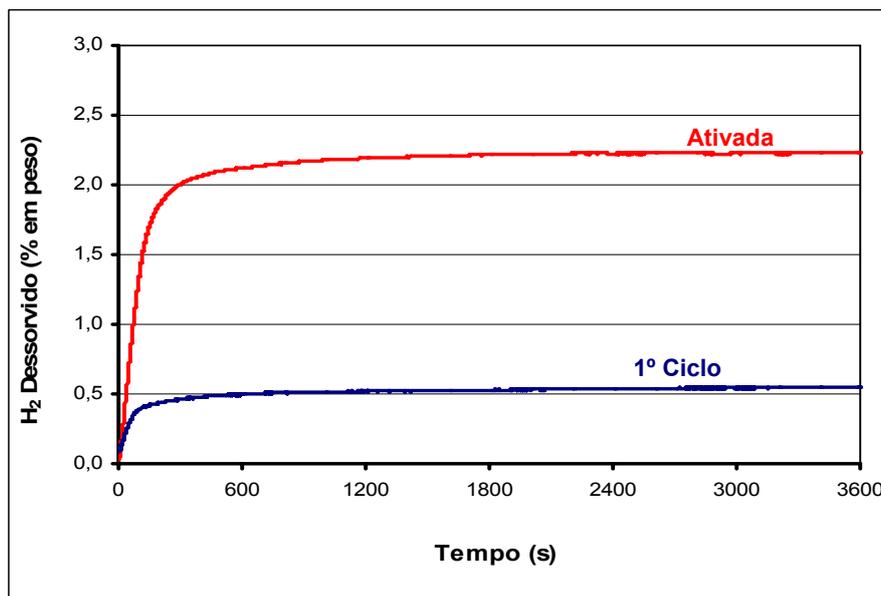


FIGURA 54. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio no 1º ciclo e na ativação máxima a 673 K da liga Mg-5Al-5Y.

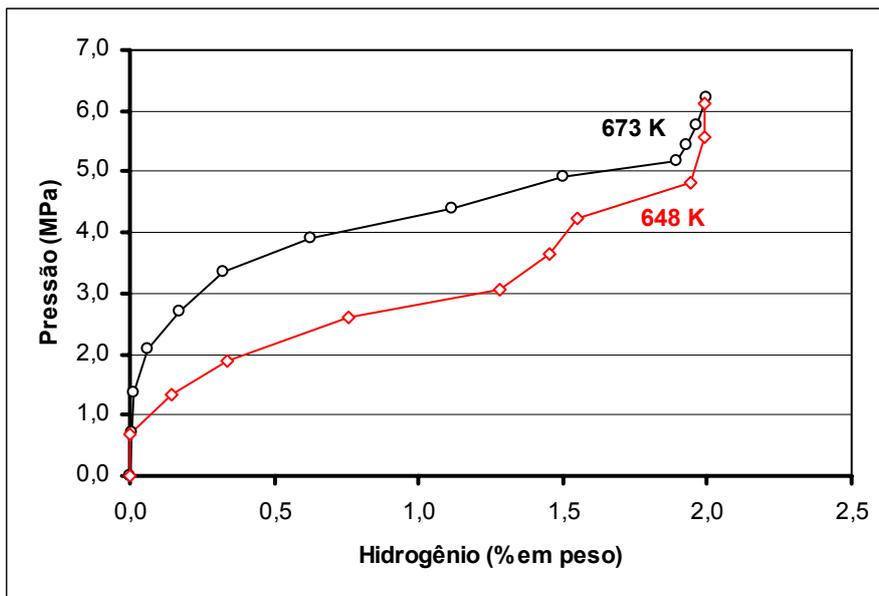


FIGURA 55. Curvas P-C-T de absorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y, a 648 e 673 K.

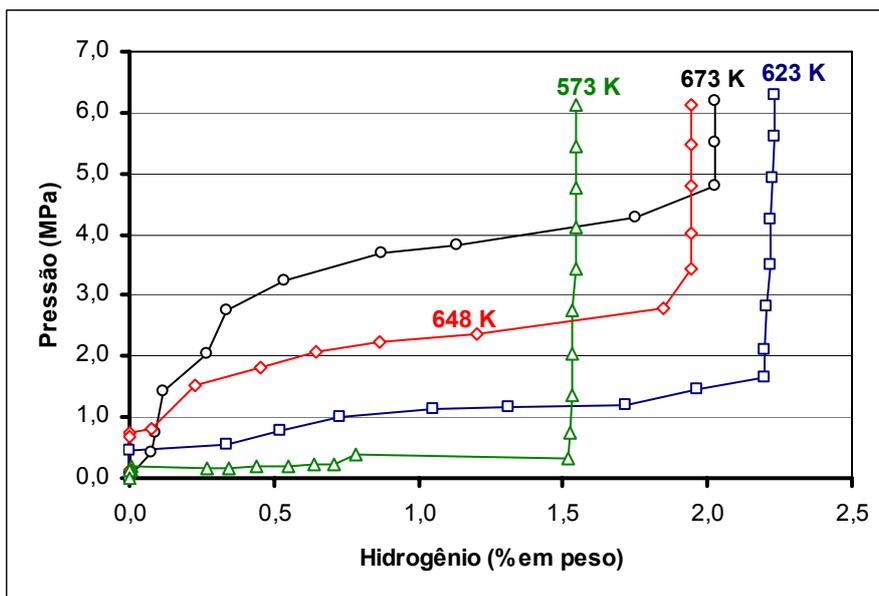


FIGURA 56. Curvas P-C-T de desorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y.

6.4. Liga Mg-5Al-5Y-5Ni, Produzida pelo Processo de Fusão por Indução.

Os difratogramas de raios X das amostras da liga Mg-5Al-5Y-5Ni como fundida e hidrogenada são mostradas nas FIGURAS 57(a) e (b) respectivamente.

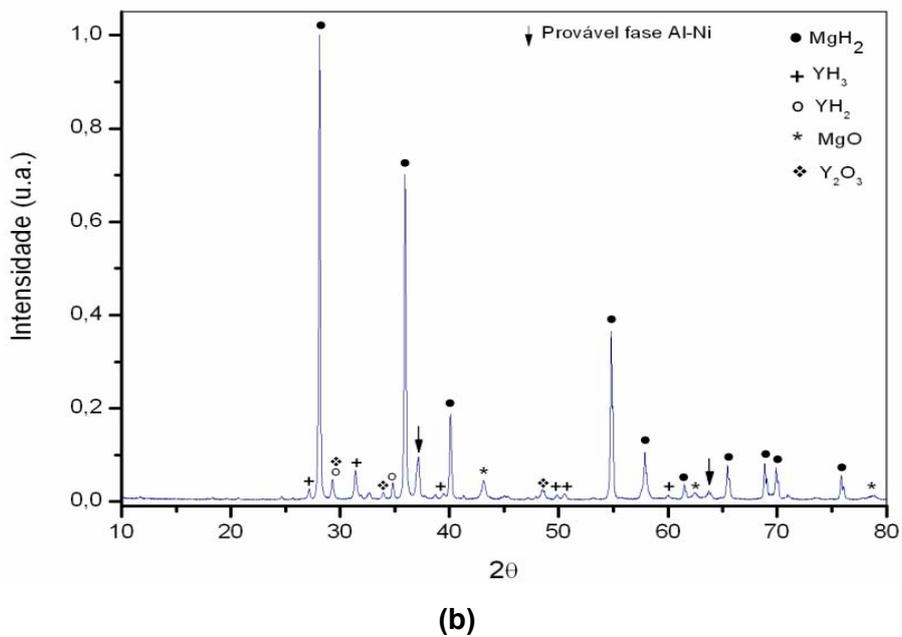
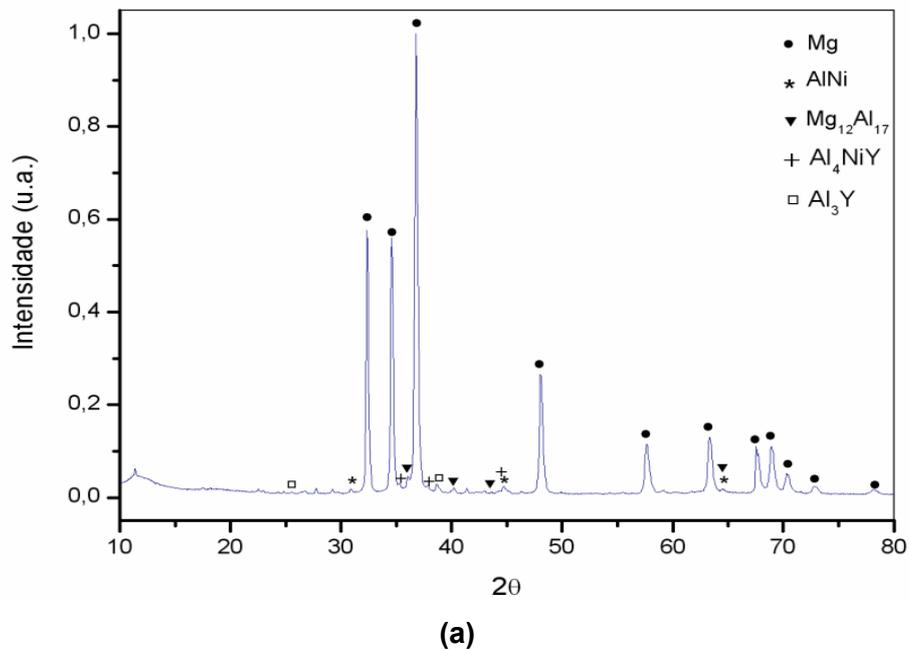
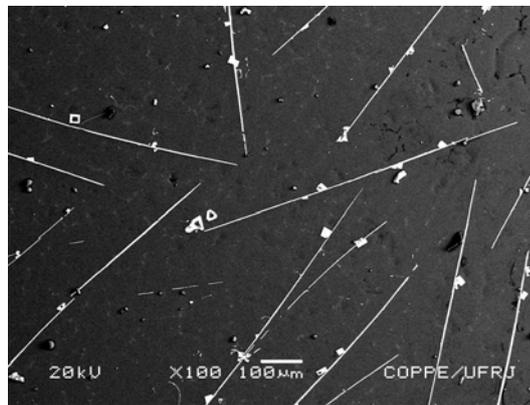


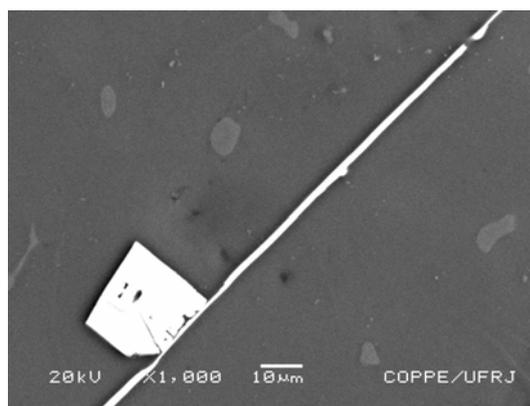
FIGURA 57. Difratogramas de raios X da liga Mg-5Al-5Y-5Ni (a) como fundida; (b) hidrogenada.

Como observado na FIGURA 57(a), as reflexões mais intensas correspondem à fase Mg, as outras fases presentes em menor intensidade são AlNi, Mg₁₂Al₁₇, Al₄NiY e Al₃Y. Após o processo de hidrogenação observa-se majoritariamente a fase hidreto MgH₂, com presença de reflexões em menor intensidade de YH₂, YH₃, MgO e Y₂O₃. Além destas fases, as reflexões que aparecem com seta, provavelmente poderiam ser indexadas como uma fase Al-Ni, ou Al-Ni-Y. BOUOUDINA (2002), reportou que a fase Al-Ni apresenta alta estabilidade ($\Delta H = -33,9 \text{ kJmol}^{-1}$), razão pela qual poderia estar presente após o processo de hidrogenação.

A microestrutura e o mapeamento dos elementos presentes na liga como fundida estão apresentados nas FIGURAS 58 e 59, respectivamente.



(a)



(b)

FIGURA 58. Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-5Al-5Y-5Ni como fundida. (a) 100 X, (b) 1000 X.

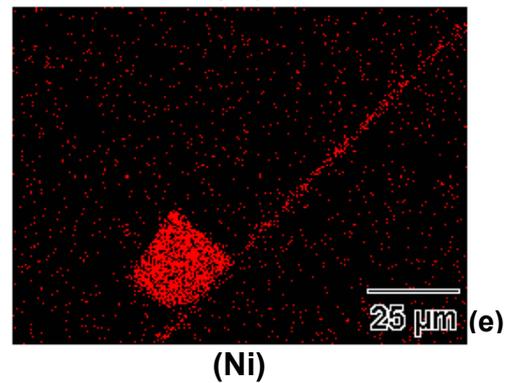
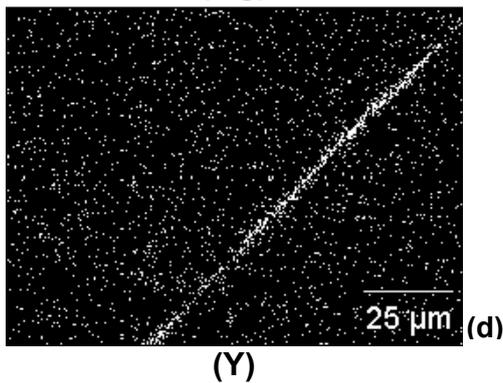
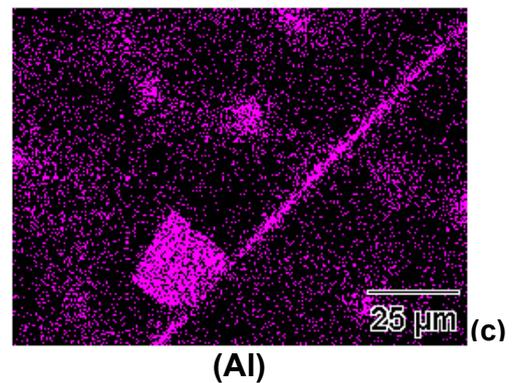
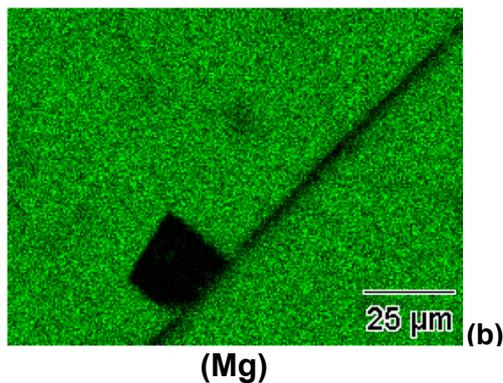
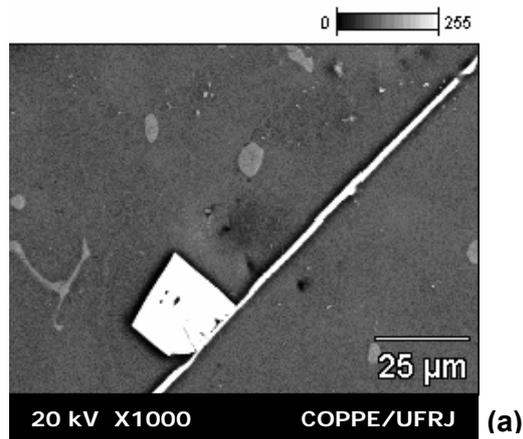


FIGURA 59. Mapeamento dos elementos da liga Mg-5Al-5Y-5Ni como fundida. (a) micrografia da liga 1000X, (b) mapeamento de magnésio, (c) mapeamento de alumínio, (d) mapeamento de ítrio, (e) mapeamento de níquel.

Para conferir a presença das fases Al_3Y e Al_4NiY identificadas por difração de raios X na microestrutura da liga como fundida, foi realizado EDS em altos aumentos. Como mostrado na FIGURA 60, verifica-se a presença dos elementos Al, Ni e Y, os quais formariam as fases Al_3Y e Al_4NiY . Devido ao processo de decrepitação ocorrido nas amostras da liga após a hidrogenação, que se manifesta pelo aumento e redução do volume da célula unitária durante a formação e decomposição do hidreto,

respectivamente, as amostras foram retiradas na forma de pó e não foi possível observar sua microestrutura final.

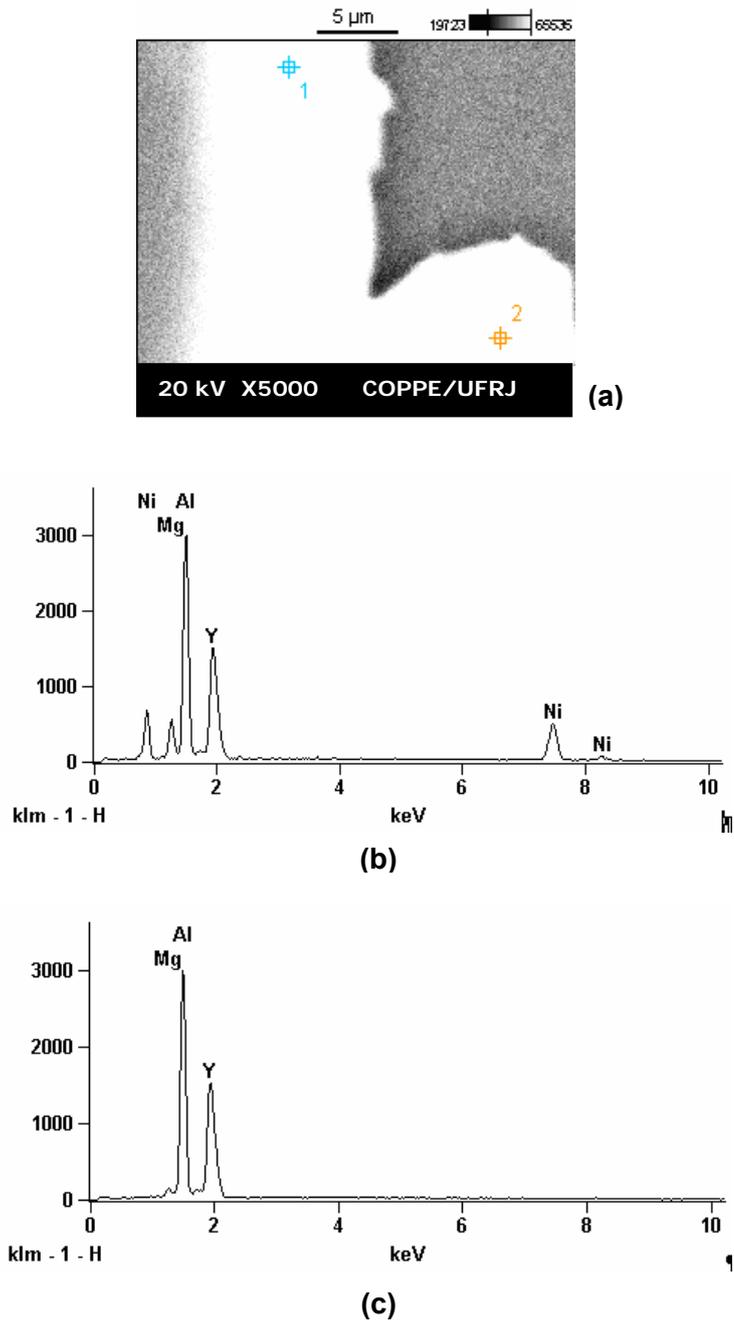


FIGURA 60. EDS da liga Mg-5Al-5Y-5Ni como fundida; (a) micrografia da liga 5000X, (b) EDS do Ponto 1: Al-Ni-Y, (c) EDS do Ponto 2: Al-Y.

6.5. Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-5Al-5Y-5Ni

Os resultados dos ensaios realizados nas amostras da liga Mg-5Al-5Y-5Ni no equipamento de Sievert estão apresentados nas FIGURAS 61 a 66. A liga Mg-5Al-5Y-5Ni foi ativada na temperatura de 648 K.

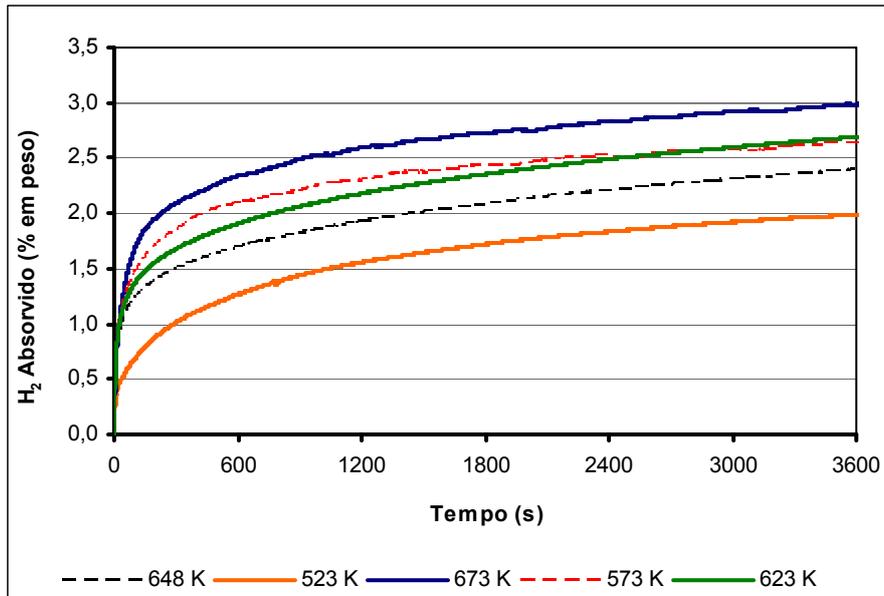


FIGURA 61. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni.

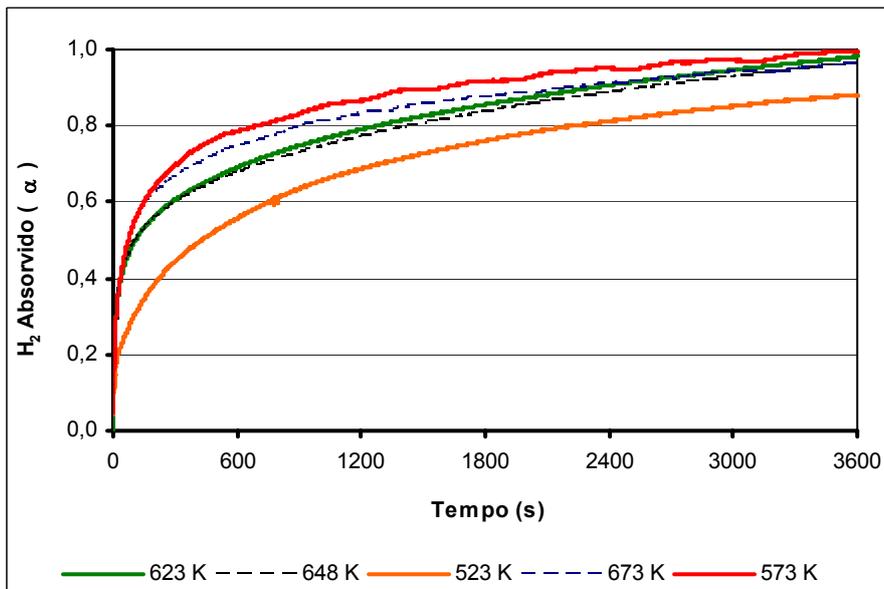


FIGURA 62. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni, em função da fração normalizada, α .

Nas temperaturas de 623, 573 e 523 K, não foi possível medir as curvas de cinética de dessorção de hidrogênio. Como a pressão de equilíbrio nessas temperaturas é baixa, 1,2, 0,41 e 0,09 MPa, respectivamente, e o volume do reator é relativamente pequeno, 33,58 mm³, a pressão no reator atingia rapidamente a pressão de equilíbrio da reação de dessorção, interrompendo a reação, embora ainda existisse uma fração considerável de hidrogênio armazenada no material.

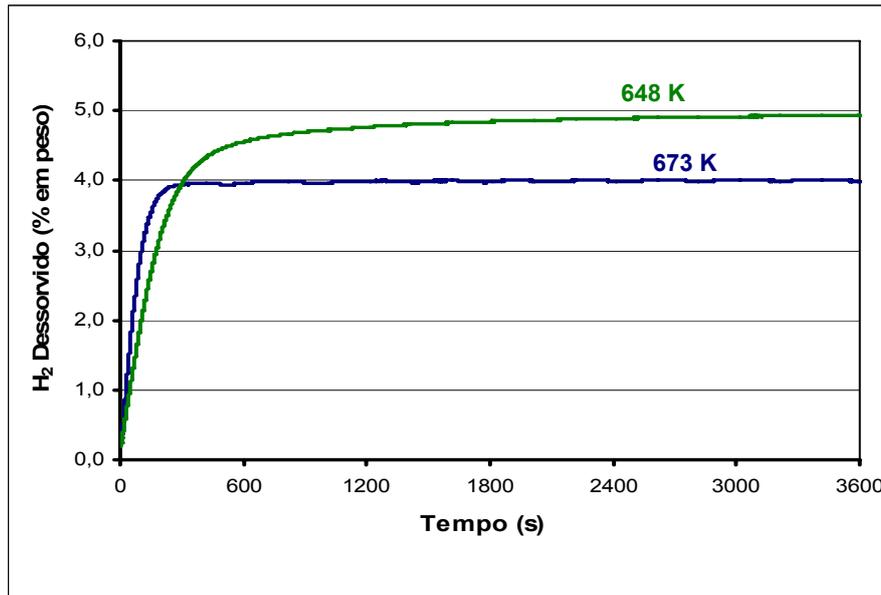


FIGURA 63. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni.

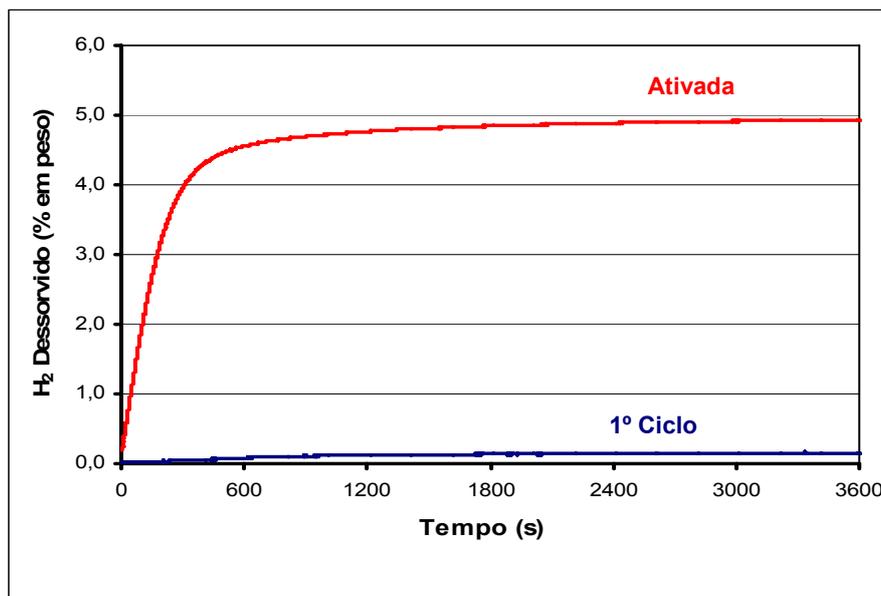


FIGURA 64. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni, no 1º ciclo e na ativação máxima a 648 K.

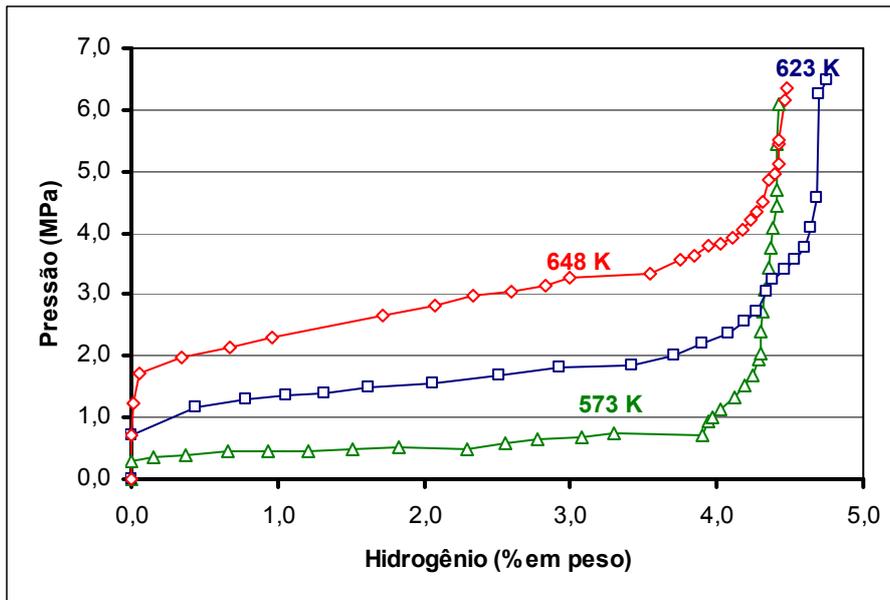


FIGURA 65. Curvas P-C-T de absorção de hidrógeno da liga Mg-5Al-5Y-5Ni.

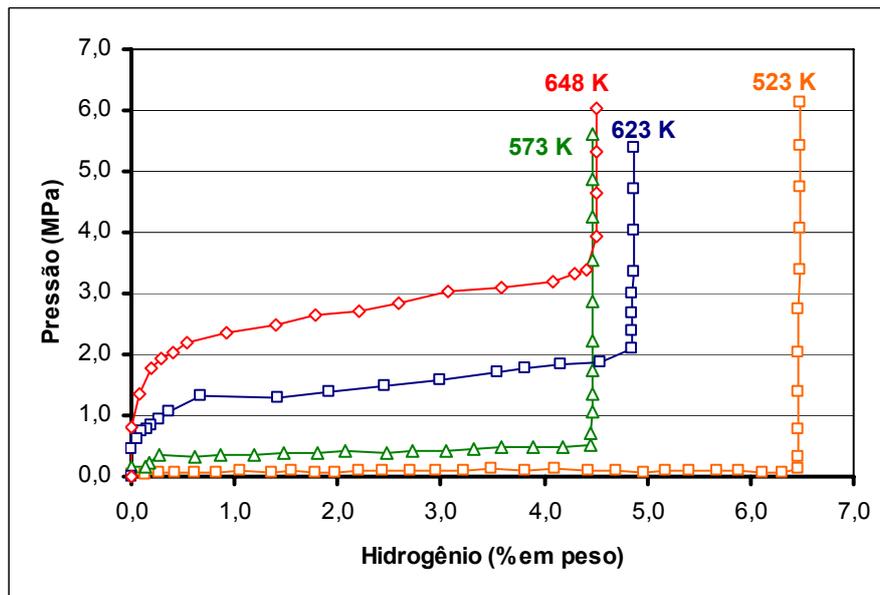


FIGURA 66. Curvas P-C-T de desorção de hidrógeno da liga Mg-5Al-5Y-5Ni.

6.6. Liga Mg-21Ni-35Nd Produzida pelo Processo de Fusão por Indução.

Os difratogramas de raios X das amostras da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco antes e após do processo de hidrogenação são mostradas nas FIGURAS 67(a) e (b), respectivamente.

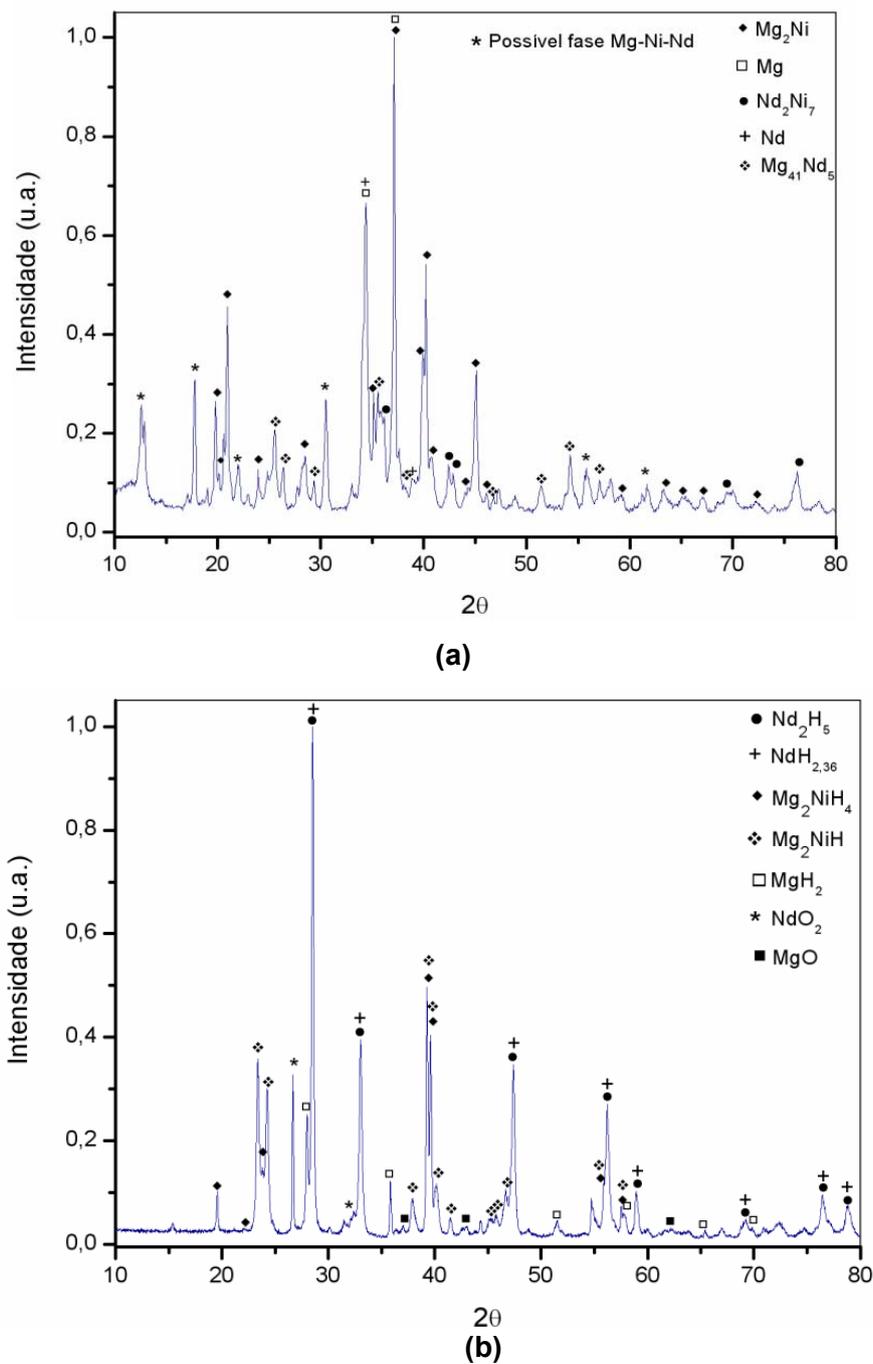
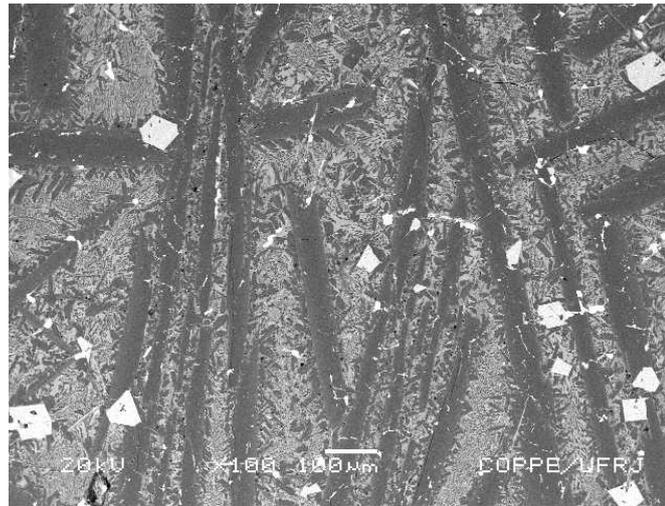
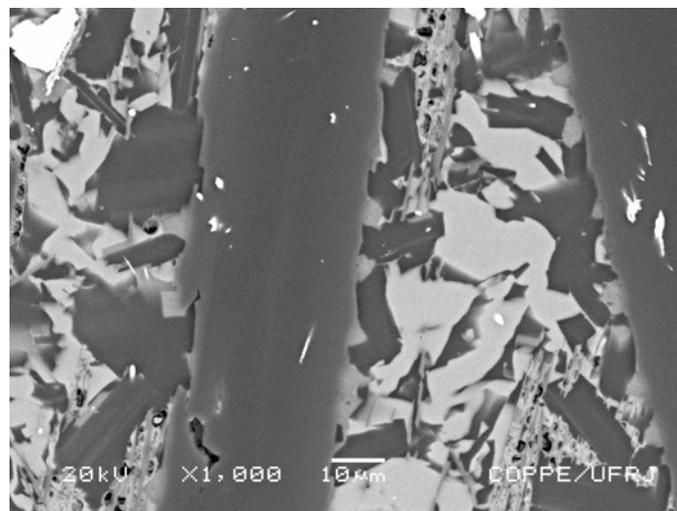


FIGURA 67. Difratogramas de raios X da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco (a) como fundida; (b) hidrogenada.

As fases presentes antes da hidrogenação Mg_2Ni , Nd_2Ni_7 , Mg , $Mg_{41}Nd_5$, Nd e $Mg-Ni-Nd$, transformaram-se após o processo de hidrogenação nas fases hidretos Nd_2H_5 , $NdH_{2,36}$, Mg_2NiH_4 , Mg_2NiH e MgH_2 . As fases NdO_2 e MgO foram também identificadas após o processo de hidrogenação. A microestrutura da liga como fundida é apresentada na FIGURA 68.



(a)



(b)

FIGURA 68. Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-21Ni-35Nd como fundida, na forma de disco. (a) 100X, (b) 1000 X.

Para confirmar a presença das fases identificadas no difratograma de raios X foi realizado análise por EDS pontual e por mapeamento dos elementos presentes na liga, como observado nas FIGURAS 69 e 70, respectivamente.

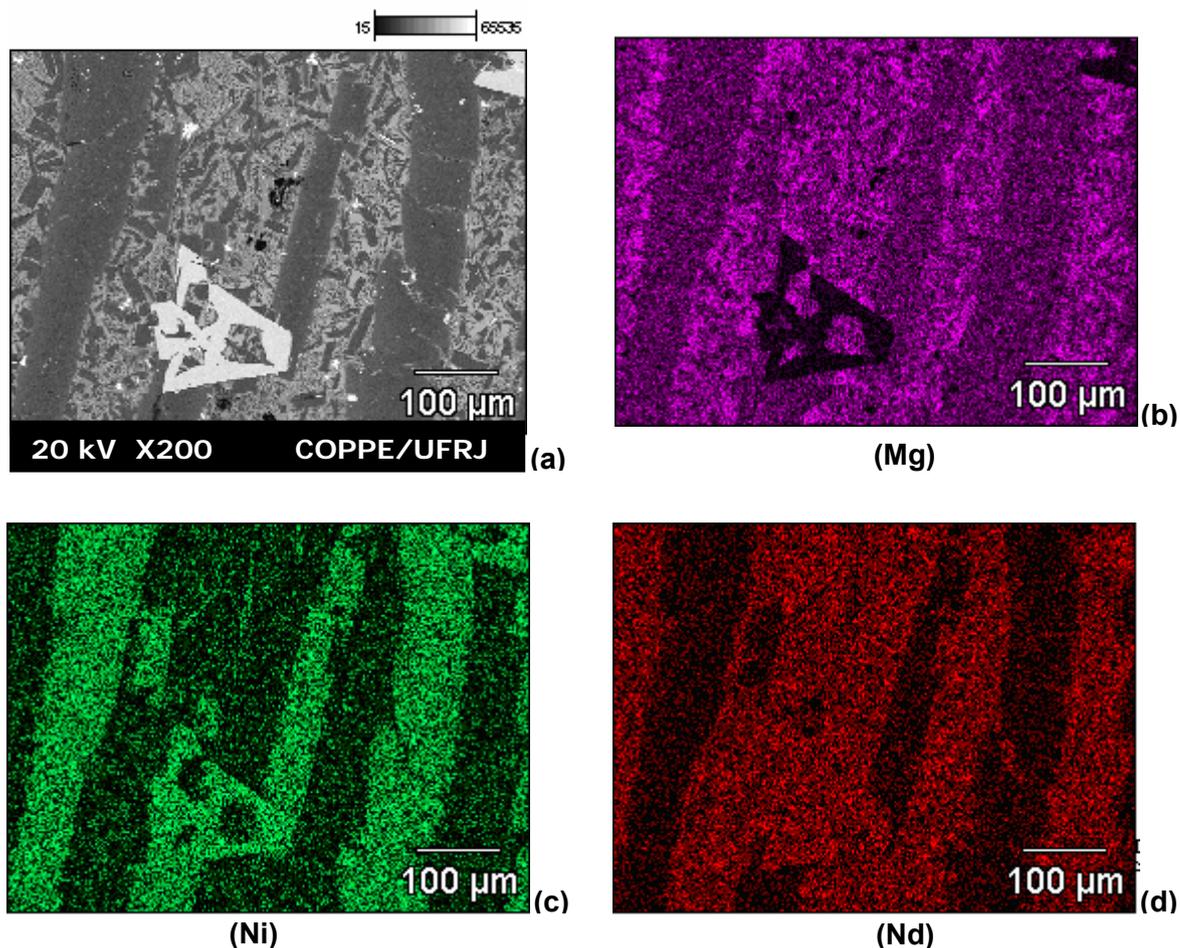


FIGURA 69. Mapeamento dos elementos da liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de disco. (a) micrografia da liga 200X, (b) mapeamento do magnésio, (c) mapeamento do níquel, (d) mapeamento do neodímio.

Para verificar a presença da fase $Mg_{41}Nd_5$ na microestrutura da liga como fundida identificada por DRX, foi realizado EDS em altos aumentos, como mostrado na FIGURA 71. O EDS pontual sobre a fase interna do eutético Mg-Ni-Nd, revelou a presença dos elementos Mg e Nd, o que poderia confirmar a existência de uma fase formada pelos elementos Mg-Nd, neste caso a fase $Mg_{41}Nd_5$, identificada por DRX.

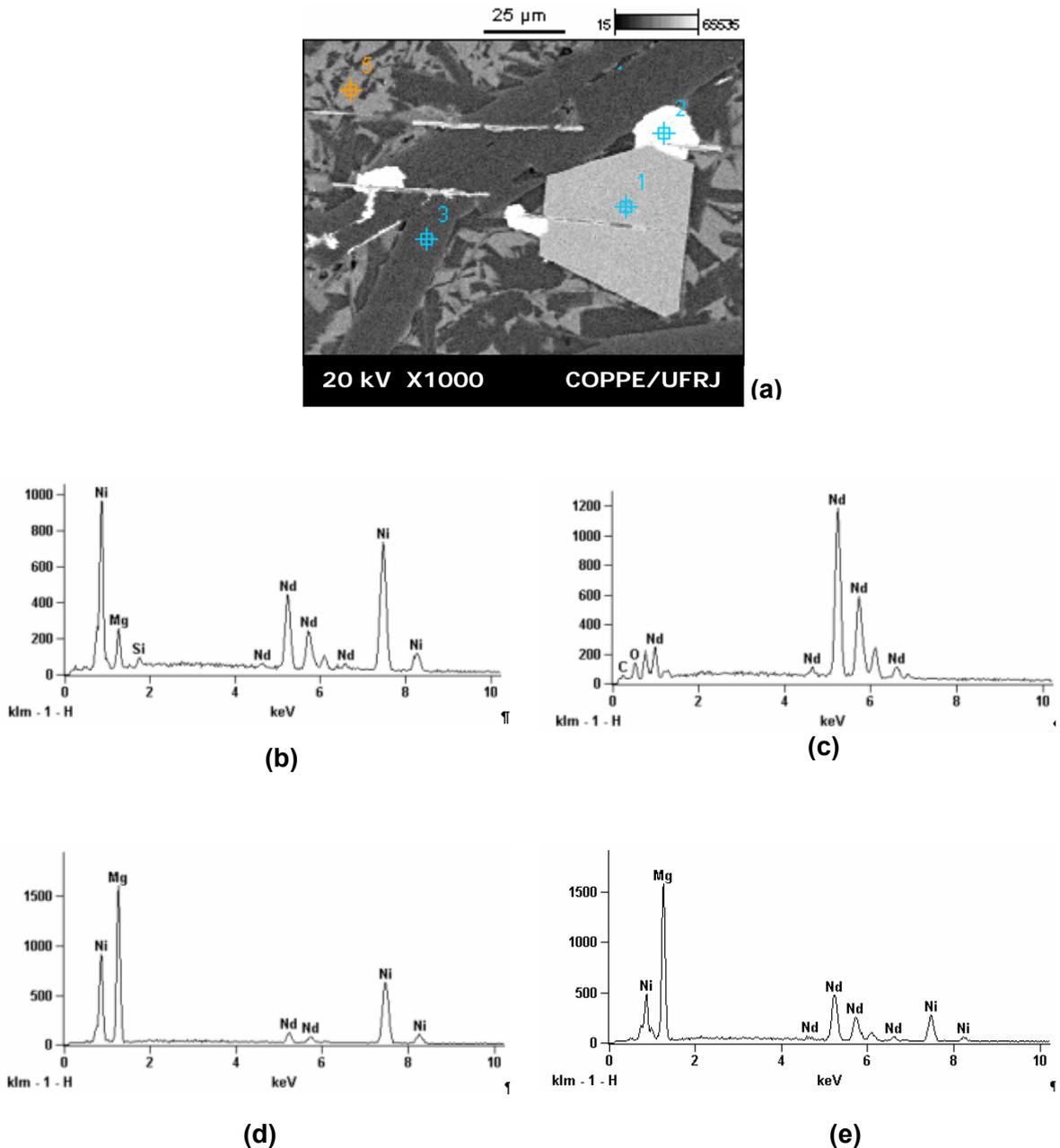


FIGURA 70. EDS dos elementos da liga Mg-21Ni-35Nd como fundida, (a) micrografia da liga 1000X, (b) EDS do Ponto 1: Ni-Nd, (c) EDS do Ponto 2: Nd, (d) EDS do Ponto 3: Mg-Ni, (e) EDS do Ponto 5: Mg-Ni-Nd.

As amostras quando retiradas do reator do equipamento de Sievert encontravam-se na forma de pó, isto, possivelmente devido ao fenômeno de decrepitação resultante do aumento e da redução do volume da célula unitária durante a formação e a decomposição dos hidretos, como acontecido na liga Mg-5Al-5Y-Ni e que foi mencionado na página 109. Portanto, não foi possível observar a microestrutura da liga após o processo de hidrogenação.

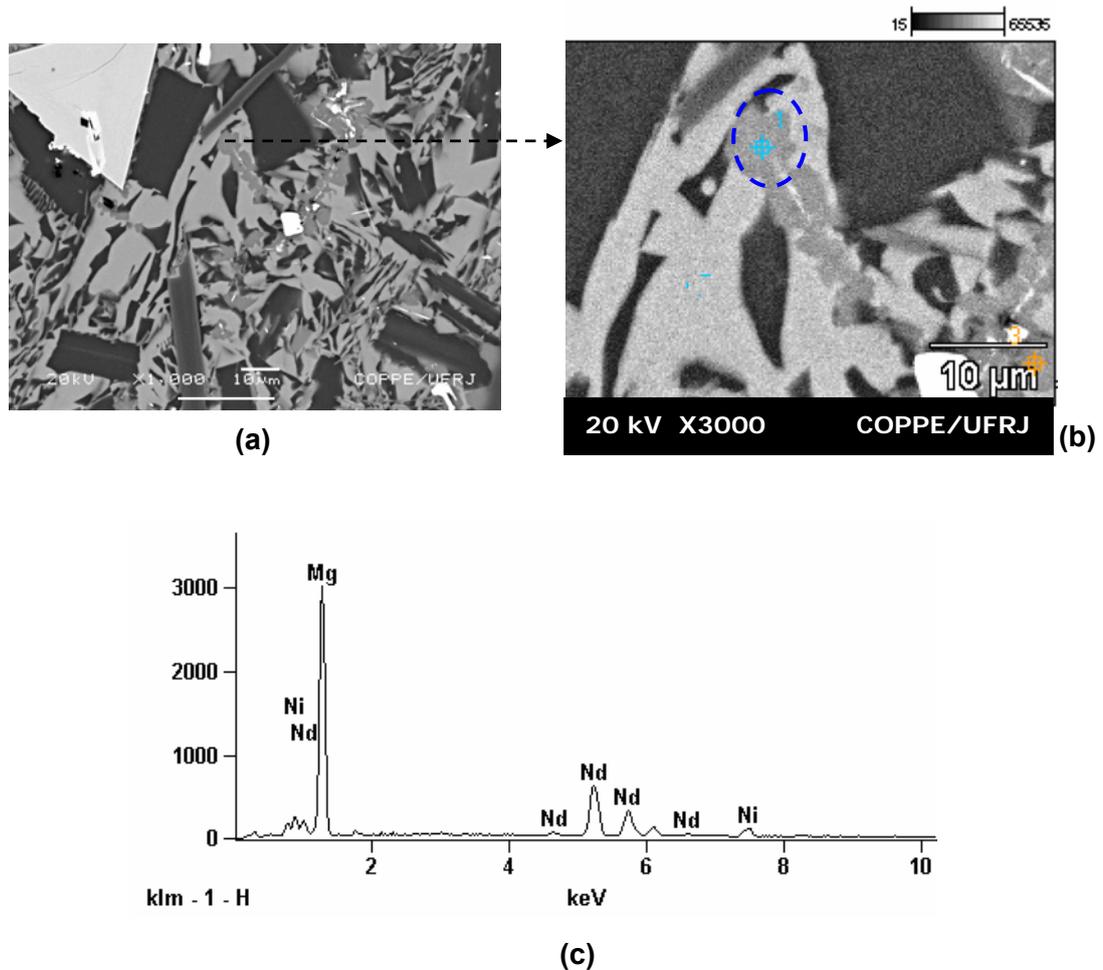


FIGURA 71. EDS do detalhe do eutético da liga Mg-21Ni-35Nd como fundida, (a) micrografia da liga 1000X, (b) Detalhe da micrografia 3000X, (c) EDS do Ponto 1: Mg-Nd.

6.7. Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-21Ni-35Nd

Os resultados dos ensaios realizados nas amostras da liga Mg-21Ni-35Nd no equipamento de Sievert são apresentados nas FIGURAS 72 a 80. A temperatura de ativação para esta liga foi também de 648 K. De forma similar ao acontecido nas amostras da liga Mg-5Al-5Y-5Ni e como mencionado no item 6.5 da página 112, nas temperaturas de 573, 523 e 503 K não foi possível medir as curvas de cinética de dessorção. Devido às baixas pressões de equilíbrio nessas temperaturas, 0,5, 0,15 e 0,09 MPa, respectivamente, e ao pequeno volume do reator 32,26 mm³, a pressão de equilíbrio da reação de dessorção foi rapidamente atingida e portanto, a reação foi

interrompida, embora existisse ainda uma fração considerável de hidrogênio armazenada no material.

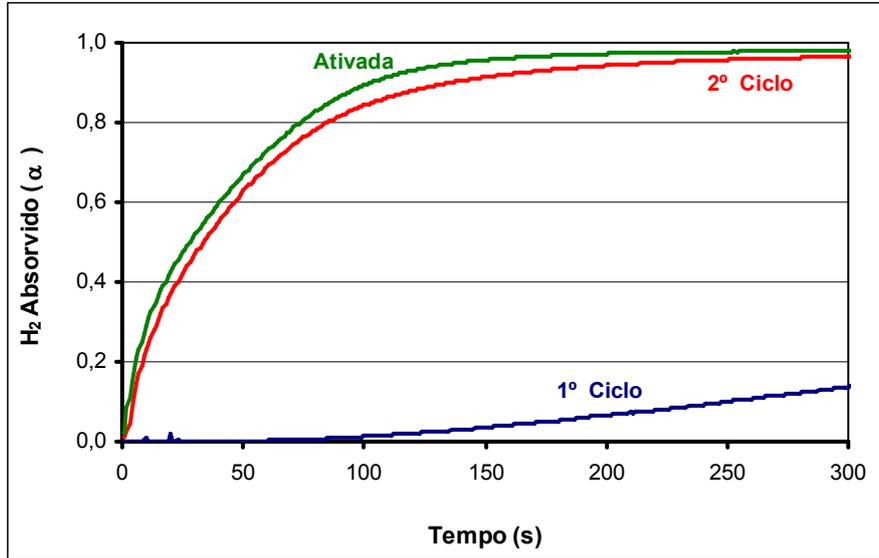


FIGURA 72. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio em função da fração normalizada α , da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco, no 1º ciclo e na ativação máxima a 648 K.

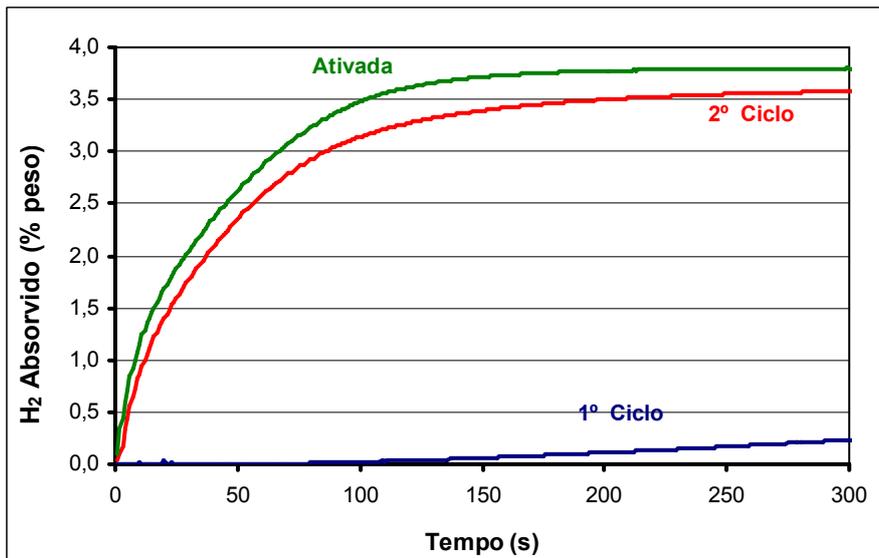


FIGURA 73. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de disco, no 1º ciclo e na ativação máxima a 648 K.

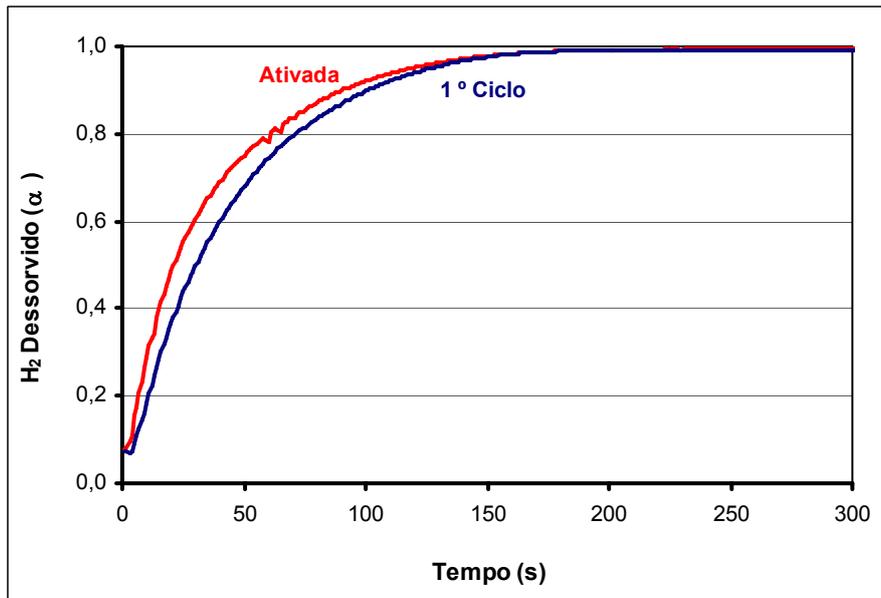


FIGURA 74. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio em função da fração normalizada α , da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco, no 1º ciclo e na ativação máxima a 648 K.

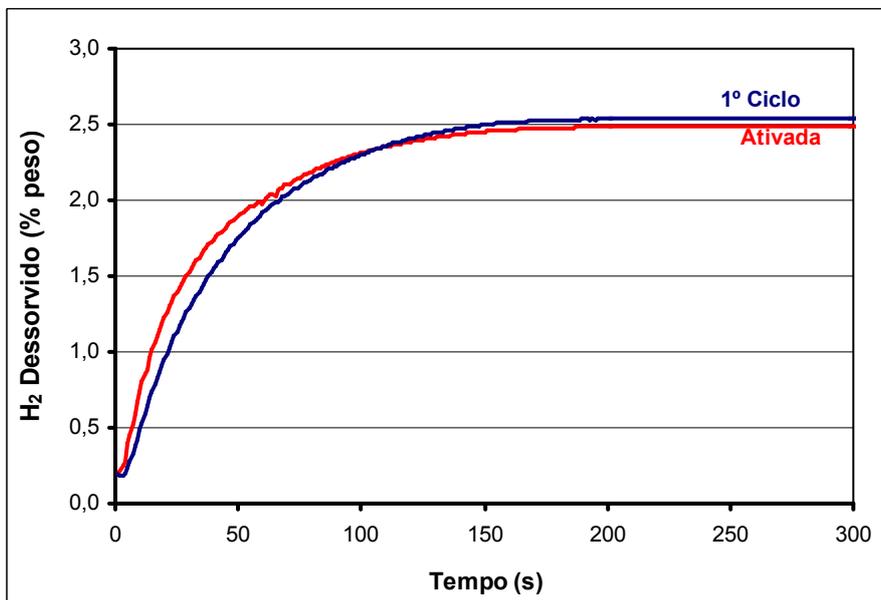


FIGURA 75. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco, no 1º ciclo e na ativação máxima a 648 K.

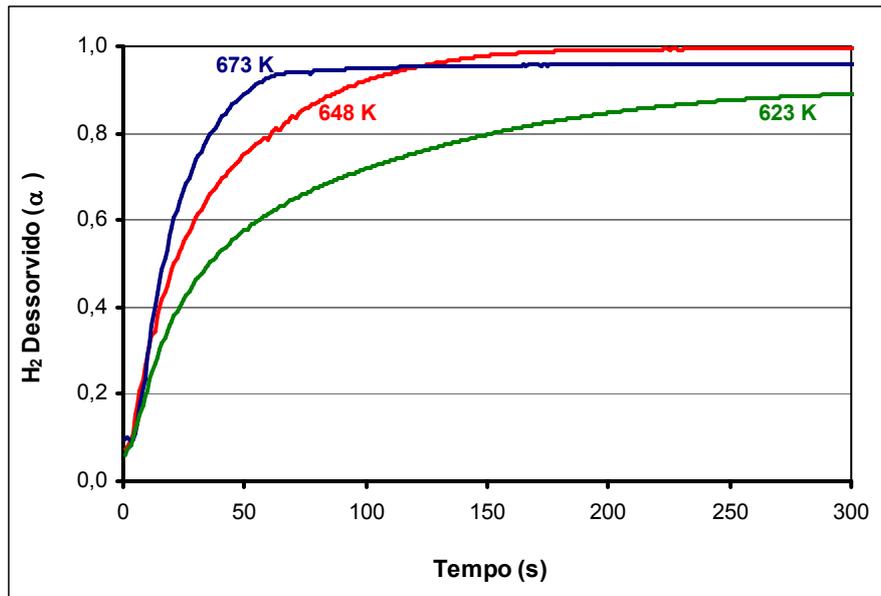


FIGURA 76. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio em função da fração normalizada α , da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco, nas temperaturas de 673, 648 e 623 K.

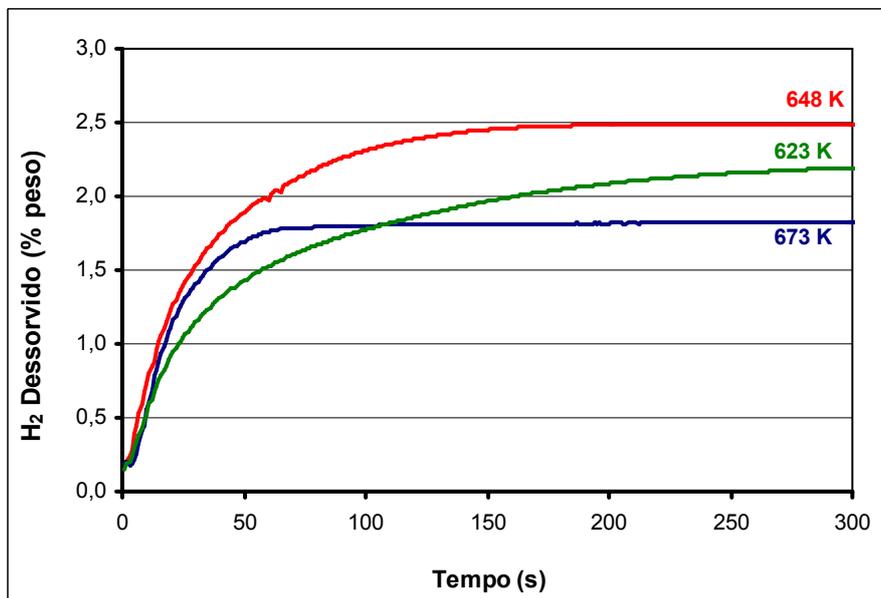


FIGURA 77. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de disco, nas temperaturas de 673, 648 e 623 K.

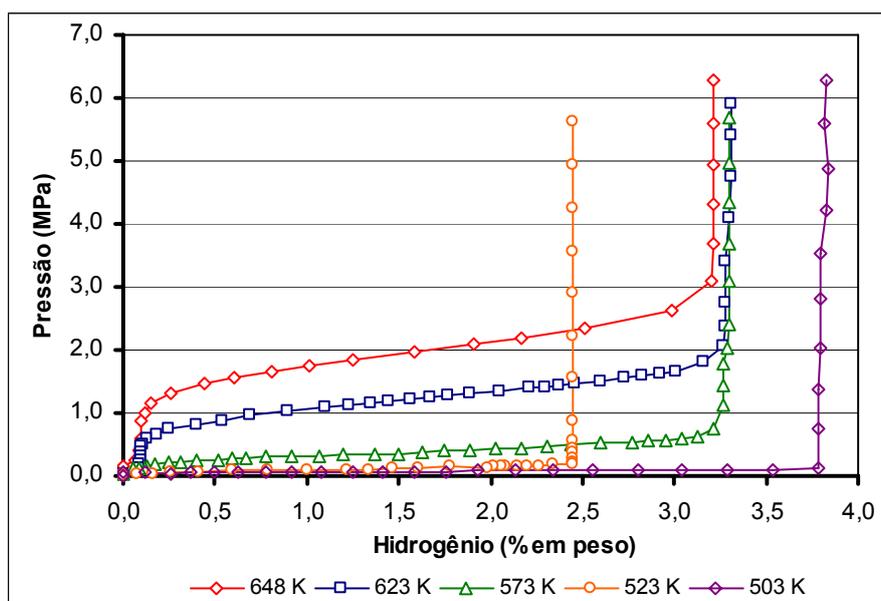


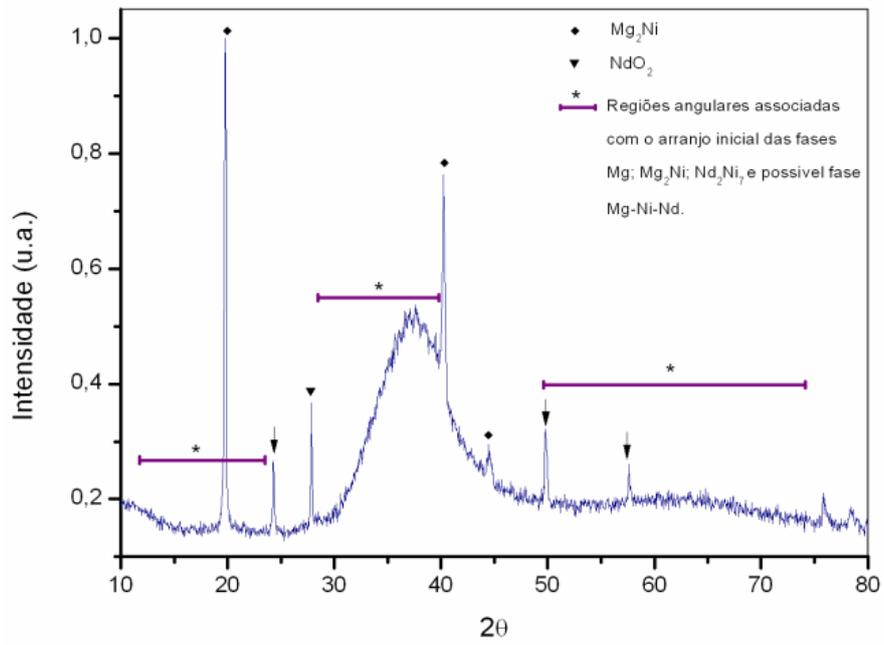
FIGURA 78. Curvas P-C-T de dessorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de disco.

6.8. Liga Mg-21Ni-35Nd Produzida pelo Processo de Solidificação Rápida.

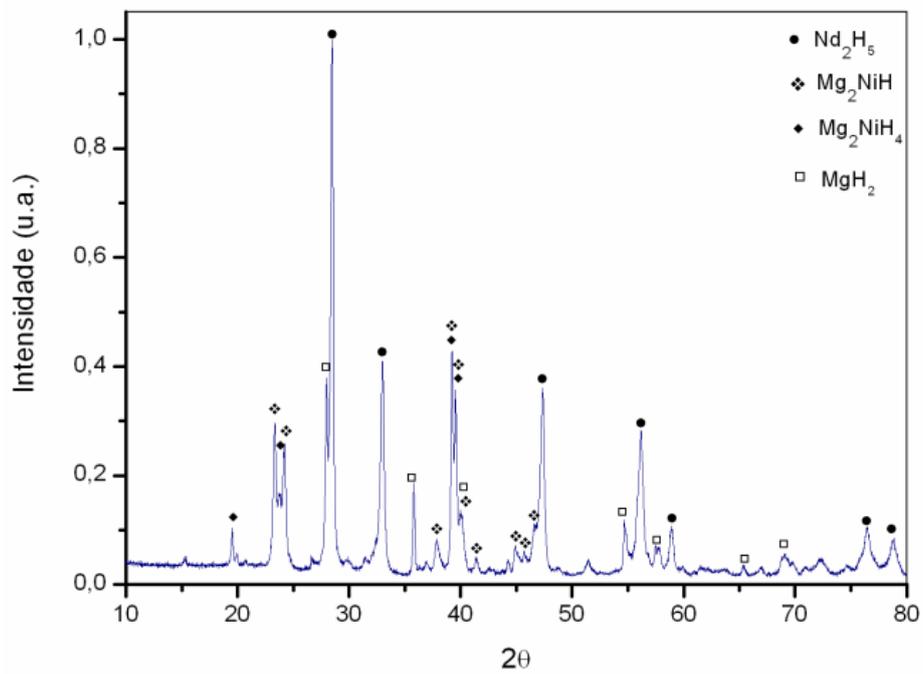
As fases identificadas nos difratogramas de raios X das amostras da liga Mg-21Ni-35Nd produzida na forma de fitas por solidificação rápida, na condição como fundida e hidrogenada são mostradas nas FIGURAS 79(a) e (b), respectivamente. Como observado na FIGURA 79(a), além das fases cristalinas Mg_2Ni e NdO_2 , o processo de solidificação rápida permitiu a amorfização do material. Alguns picos no difratograma da liga como fundida (os sinalados por seta), não foram identificados. A presença da fase NdO_2 provavelmente seria devido ao Nd previamente oxidado na pré-carga utilizada.

Após o processo de hidrogenação, as fases cristalinas e amorfas transformaram-se nas fases hidretos Nd_2H_5 , Mg_2NiH_4 , Mg_2NiH e MgH_2 , FIGURA 79(b). Os picos mais intensos correspondem à fase do hidreto Nd_2H_5 .

A microestrutura da liga na forma de fita e sem hidrogenar, assim como o EDS dos elementos presentes são mostrados nas FIGURAS 80 e 81, respectivamente. Devido à decrepitação da liga após o processo de hidrogenação não foi possível observar a microestrutura.

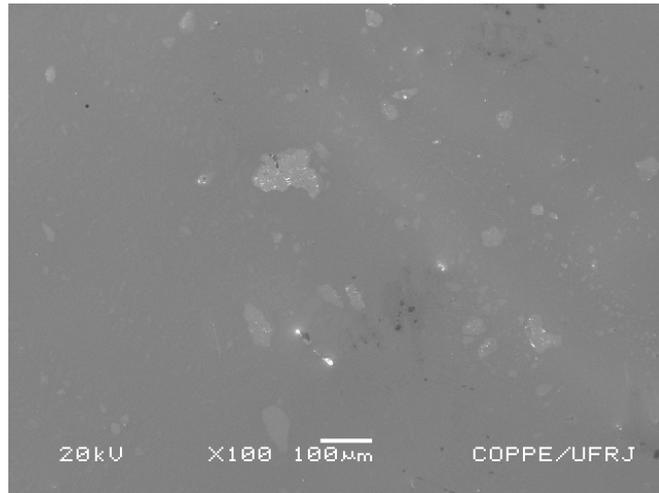


(a)

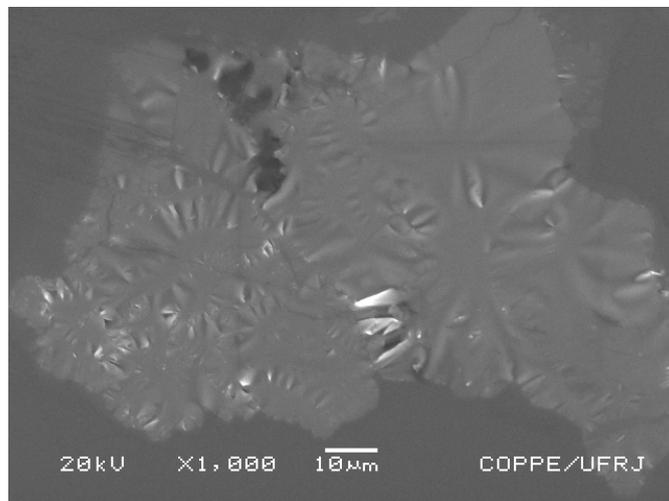


(b)

FIGURA 79. Difratomogramas de raios X da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita (a) como fundida; (b) hidrogenada.



(a)



(b)

FIGURA 80. Micrografias obtidas por MEV da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita. (a) 100X, (b) 1000X.

Nas micrografias da FIGURA 80, observa-se aparentemente uma microestrutura formada por duas fases: uma matriz cinza escura, acompanhada de alguns precipitados de cor cinza claro. Porém, o EDS, FIGURA 81, não revela diferença nos elementos presentes nas duas fases, mostrando que o Mg, o Ni e o Nd estão presentes em toda a microestrutura. Na literatura, não tem sido reportadas microestruturas de ligas similares produzidas também por solidificação rápida, para efeitos de comparação.

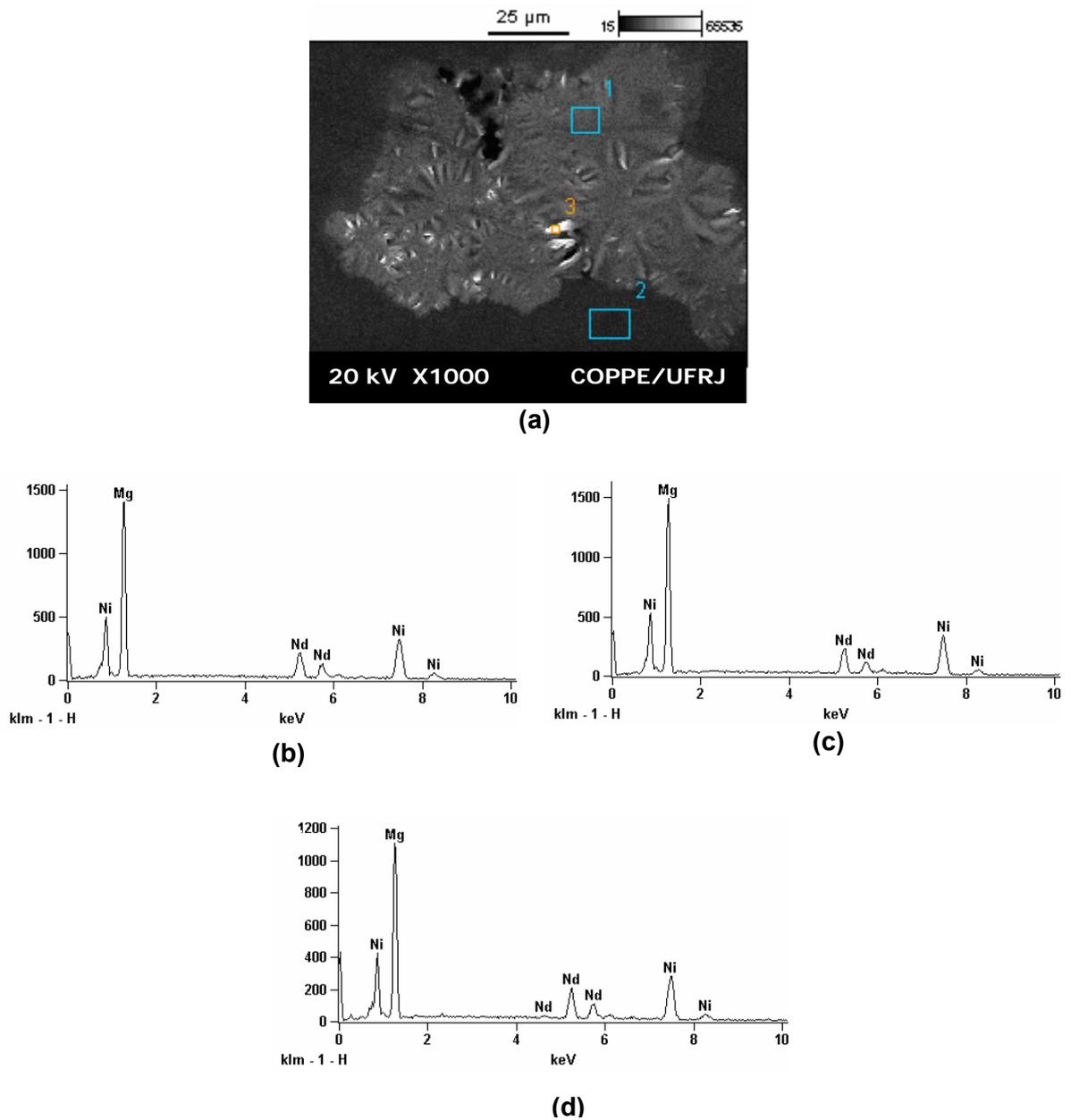


FIGURA 81. EDS dos elementos da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita como fundida, (a) micrografia da liga 1000X, (b) EDS do Ponto 1: Mg-Ni-Nd, (c) EDS do Ponto 2: Mg-Ni-Nd, (d) EDS do Ponto 3: Mg-Ni-Nd.

6.9. Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-21Ni-35Nd Produzida por Solidificação Rápida.

Os resultados das amostras da liga Mg-21Ni-35Nd produzida por solidificação rápida na forma de fitas, são apresentados nas FIGURAS 82 a 87. A temperatura de ativação para esta liga foi 648 K.

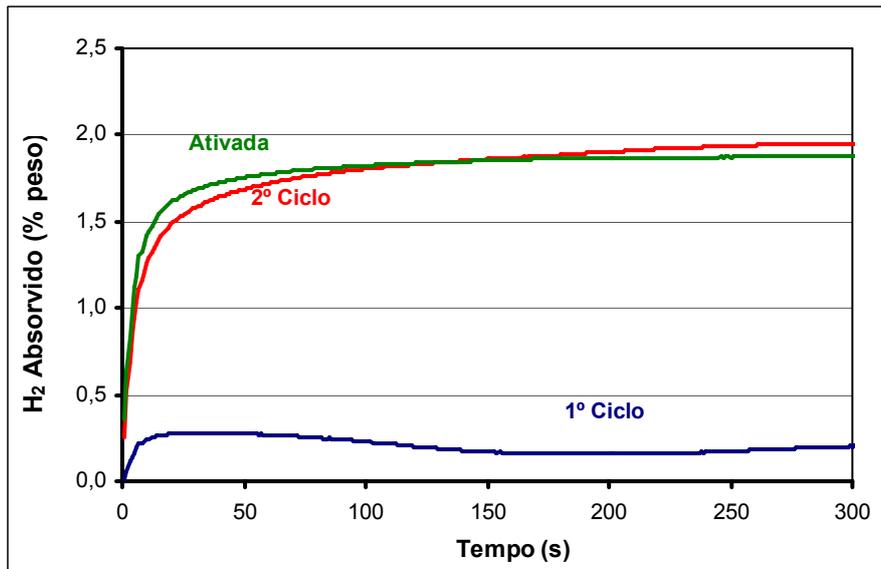


FIGURA 82. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita, no 1º ciclo e na ativação máxima a 648 K.

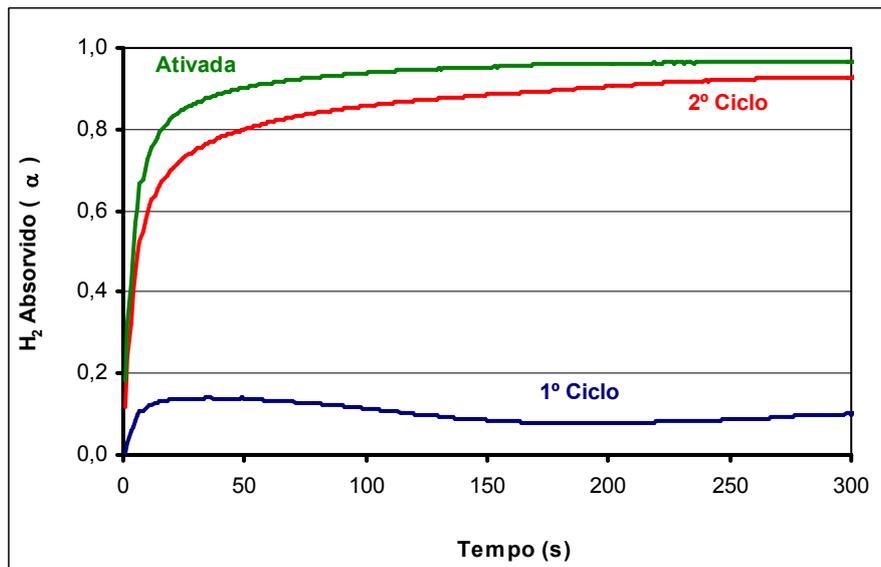


FIGURA 83. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio em função da fração normalizada α , da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita, no 1º e 2º ciclos e na ativação máxima a 648 K.

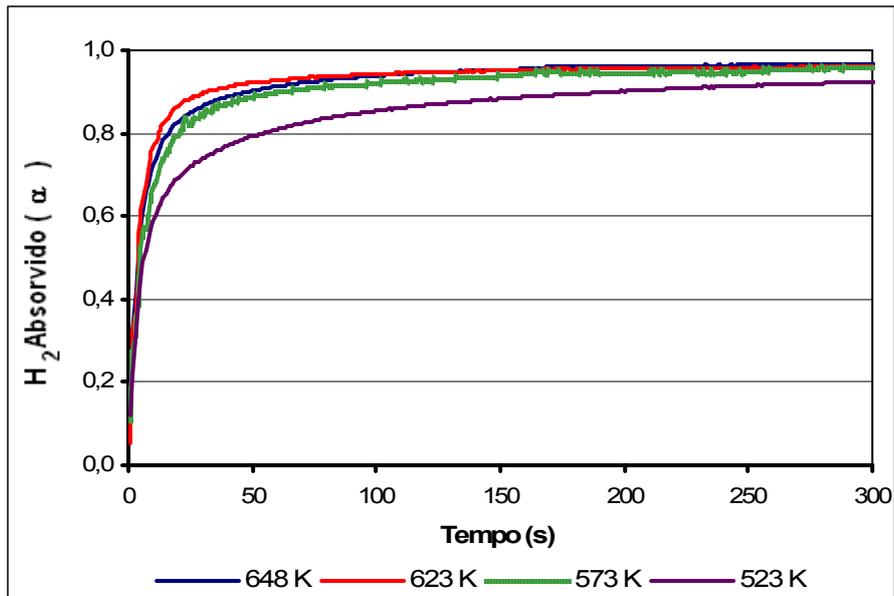


FIGURA 84. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio em função da fração normalizada α , da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita, às temperaturas de 648, 623, 573 e 523 K, na ativação máxima.

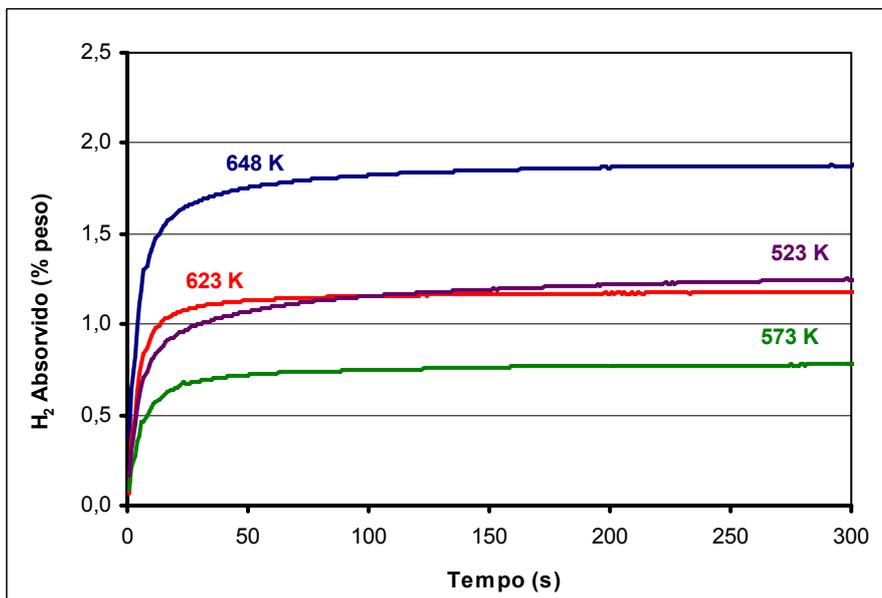


FIGURA 85. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita, na ativação máxima a 648, 623, 573 e 523 K.

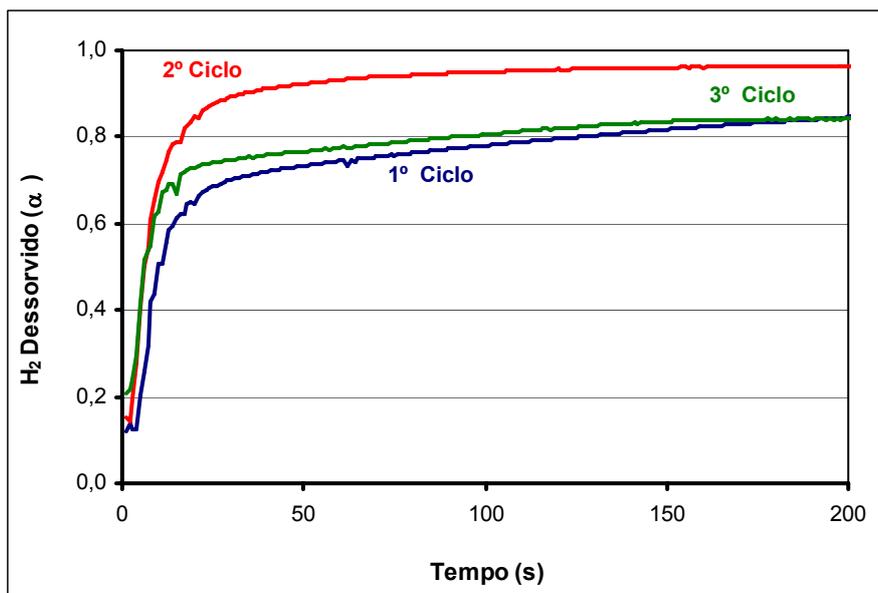


FIGURA 86. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio em função da fração normalizada α , da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita, no 1º, 2º e 3º ciclos a 648 K.

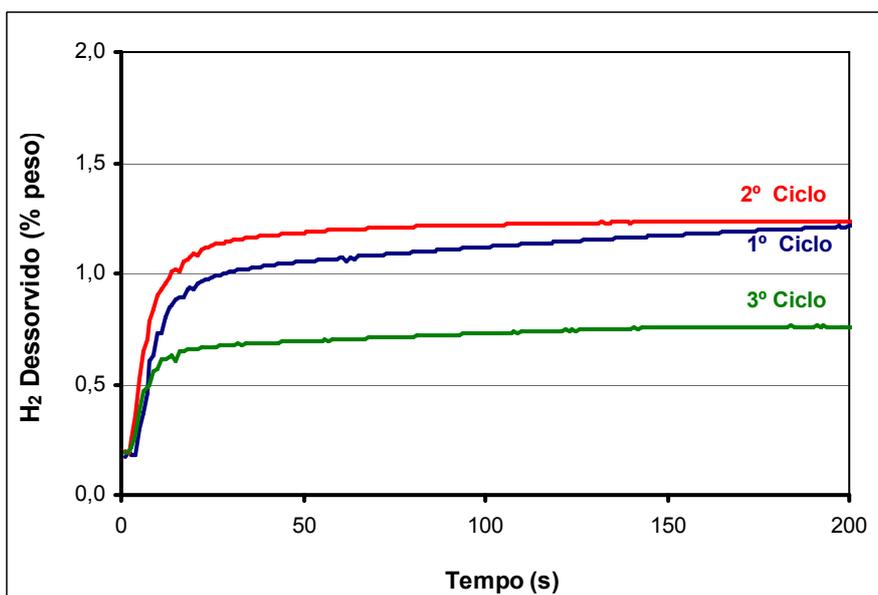


FIGURA 87. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita, no 1º, 2º e 3º ciclos a 648 K.

6.10. Tratamento Superficial das Ligas de Magnésio por Nitretação Iônica por Plasma Contínuo.

A nitretação iônica por plasma contínuo sobre as ligas de magnésio, Mg-10Al, Mg-5Al, Mg-5Al-5Y e Mg-5Al-5Y-5Ni, foi realizada de forma similar ao processo utilizado no equipamento do Laboratório de Hidrogênio da Coppe. Neste caso, o vácuo na câmara foi atingido através do conjunto de bomba mecânica e bomba difusora. A pressão de vácuo conseguida dentro da câmara foi próxima de 8×10^{-4} Pa. Após atingir esta pressão de vácuo, H₂ (10 %) e Ar (90 %), com pressão total de 133 Pa (1 Torr), foram introduzidos na câmara para o processo de pulverização catódica. O potencial aplicado, na faixa entre 400 e 500 V, foi mantido por um tempo de aproximadamente 4 horas. A temperatura ao final desta etapa foi próxima de 523 K (250 °C).

Para a nitretação iônica por plasma contínuo, a mistura de gases Ar (10 %), H₂ (10 %) e N₂ (80 %) com pressão total de 266 Pa (2 Torr), foi colocada dentro da câmara, aplicando um potencial de 300 V durante 3 horas. A temperatura final registrada foi próxima de 513 K (240 °C).

Para a identificação e verificação da formação da camada de nitreto sobre as ligas de magnésio, foram realizados testes de Difração de Raios X rasante e de Espectroscopia Auger (EA). Os espectros Auger sobre as ligas Mg-5Al e Mg-10Al são mostrados na FIGURA 88. Os difratogramas de raios X rasante antes e após o processo de nitretação não são mostrados, isto devido ao fato de não mostrarem diferenças significativas e de não apresentarem as reflexões correspondentes à fase Mg₃N₂.

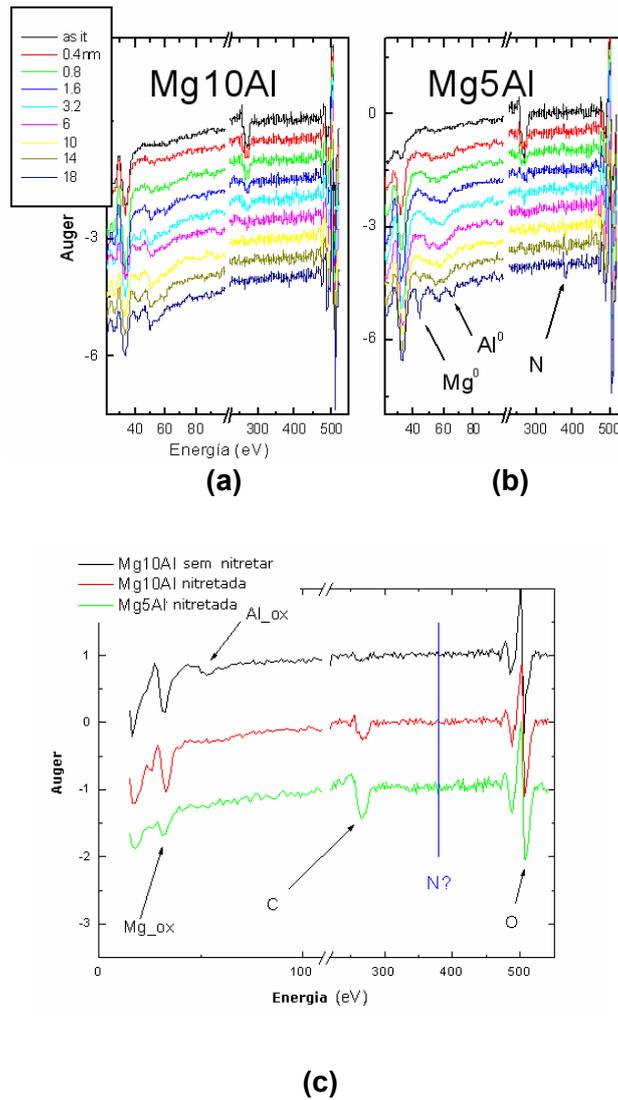


FIGURA 88. Espectros Auger para a superfície de duas amostras após o processo de pulverização catódica e nitretação iônica (a) liga Mg-10Al, (b) liga Mg-5Al, (c) comparação do espectro Auger das amostras sem e com nitretação. Na amostra da liga Mg-10Al o N é detectado no nível do ruído. Na amostra da liga Mg-5Al observam-se traços de N, porém, o nível de oxigênio é alto.

7. Discussão dos Resultados

7.1. Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-5Al-5Y

A seguir será apresentada a discussão do efeito da adição do ítrio (aprox. 5 % peso) à liga Mg-5Al, sobre as propriedades relativas ao hidrogênio.

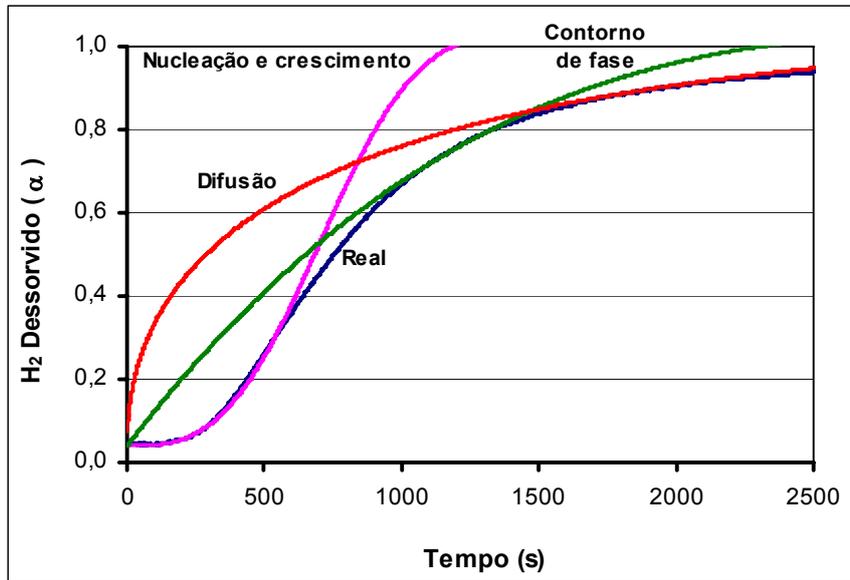
7.1.1. Efeito Sobre a Cinética do Processo de Dessorção do Hidrogênio.

A cinética de dessorção do hidrogênio para a liga Mg-5Al-5Y foi analisada através das equações de cinética para a decomposição térmica de sólidos, mostradas na TABELA 13 do capítulo 3. As etapas controladoras da reação de dessorção são apresentadas nos gráficos de fração normalizada do hidrogênio dessorvido α , em função do tempo. Denomina-se fração normalizada (α) à relação entre a fração do hidrogênio dessorvido no tempo com o hidrogênio total dessorvido.

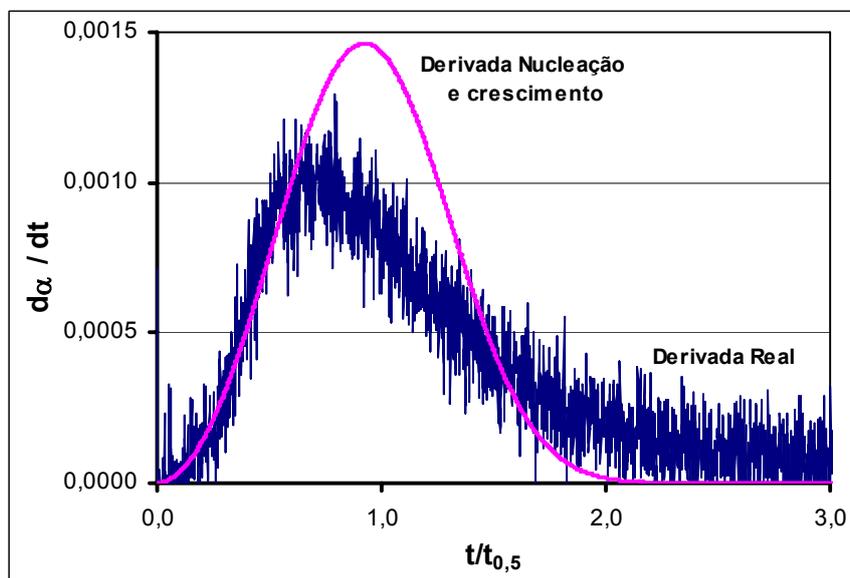
Nas FIGURAS 89(a) e 90(a) são mostradas as etapas controladoras do processo de dessorção nas temperaturas de 623 e 673 K, respectivamente. Para confirmar o mecanismo controlador do processo foi obtida a curva da derivada da fração normalizada de hidrogênio dessorvido ($d\alpha/dt$), em função do tempo reduzido ($t/t_{0,5}$) para cada temperatura, como mostrado nas FIGURAS 89(b) e 90(b). À temperatura de 623 K, observa-se que a reação de dessorção é controlada pelos mecanismos de nucleação e crescimento, ($\alpha < 0,6$), por contorno de fase, ($0,6 < \alpha < 0,8$), e por difusão ($\alpha > 0,8$), FIGURA 89(a). Sugere-se que a reação de dessorção na liga Mg-5Al-5Y nesta temperatura é principalmente controlada pelo mecanismo de nucleação e crescimento, como confirmado através da FIGURA 89(b). À temperatura de 573 K foi observado que a dessorção é também controlada pelo mecanismo de nucleação e crescimento.

À temperatura de 673 K e como observado na FIGURA 90(a), a reação de dessorção é descrita por um mecanismo de nucleação e crescimento ($\alpha < 0,04$), seguida por um mecanismo de contorno de fase ($0,04 < \alpha < 0,8$) e numa etapa final por

difusão ($\alpha > 0,8$). Considera-se assim que a etapa mais lenta do processo e, portanto, o principal mecanismo controlador da reação de decomposição do hidreto na temperatura de 673 K é por contorno de fase, como confirmado através da FIGURA 90(b).

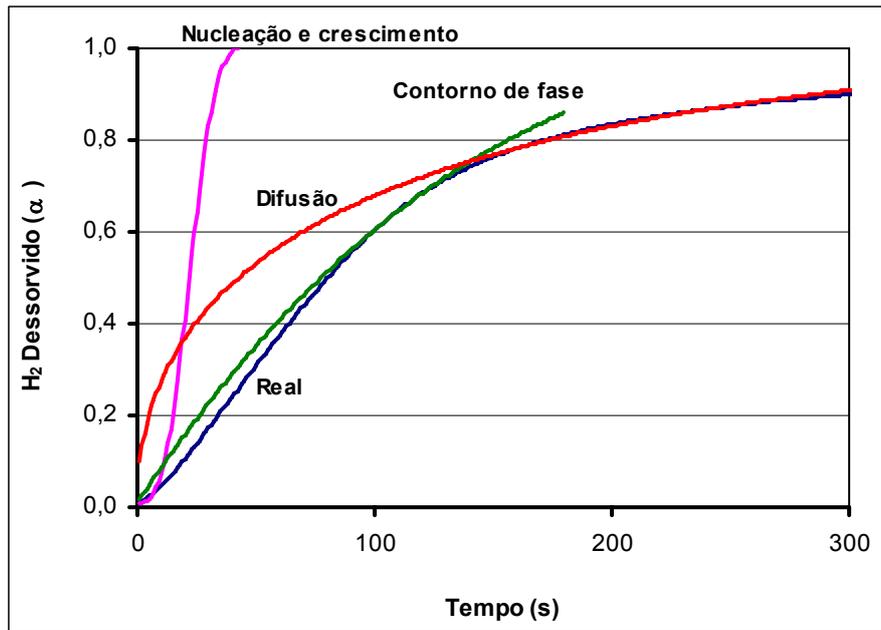


(a)

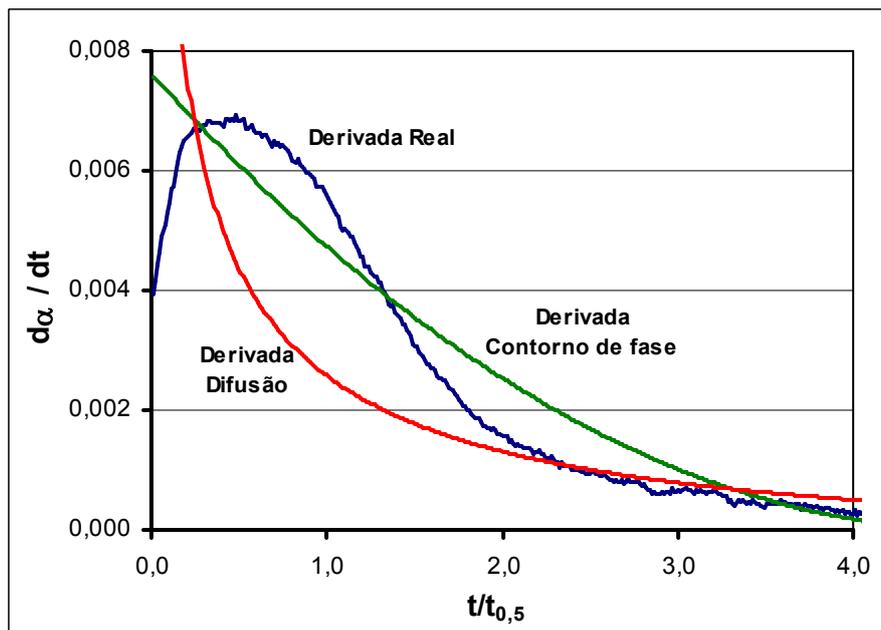


(b)

FIGURA 89. Mecanismos de controle da reação de desorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y a 623 K, (a) fração normalizada do hidrogênio desorvido em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.



(a)



(b)

FIGURA 90. Mecanismos de controle da reação de desorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y a 673 K, (a) fração normalizada do hidrogênio desorvido em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.

Possivelmente a reação de decomposição do MgH_2 na liga Mg-5Al-5Y é controlada no início por um mecanismo de nucleação e crescimento, onde devido à presença de magnésio residual, a decomposição acontece na interfase Mg-MgH₂ com o crescimento da fase Mg (WANG, P., 2000); seguida predominantemente pelo mecanismo de migração interfacial, onde o Mg cresce dentro da fase hidreto (LIANG, 1999). Assim, considera-se o mecanismo de contorno de fase ou migração interfacial como a etapa mais lenta do processo de dessorção de hidrogênio. Na ausência de magnésio residual a decomposição começaria da superfície, assim, o magnésio residual não seria imprescindível para a reação de deshidrogenação.

A combinação de diversos mecanismos na cinética de dessorção de hidrogênio já tem sido evidenciada em diferentes ligas de magnésio, como reportado nos trabalhos de DOUGLAS (1977), WANG, P., (2000) e LIANG, (2005).

A partir dos valores das constantes de reação determinadas em cada etapa controladora, (k ou u), como visto na TABELA 13 da página 50 e da expressão de Arrhenius, Equação 19 mostrada na página 51, foi calculada a energia de ativação para a reação de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y. Para isto é obtido o gráfico que relaciona a constante de reação k ou u em função do inverso da temperatura (k vs. $1/T$). A inclinação da linha reta vezes a constante do gás, (R), será igual ao valor da energia de ativação.

Assim, a partir da FIGURA 91 foi determinada a energia de ativação para a liga Mg-5Al-5Y, sendo de $86,41 \text{ kJmol}^{-1}$ ($20,64 \text{ kcalmol}^{-1}$). Este valor está dentro dos reportados na literatura por outros autores para a energia de ativação da decomposição do hidreto de magnésio, MgH_2 , como mostrado na TABELA 17 do Capítulo 4 na página 76.

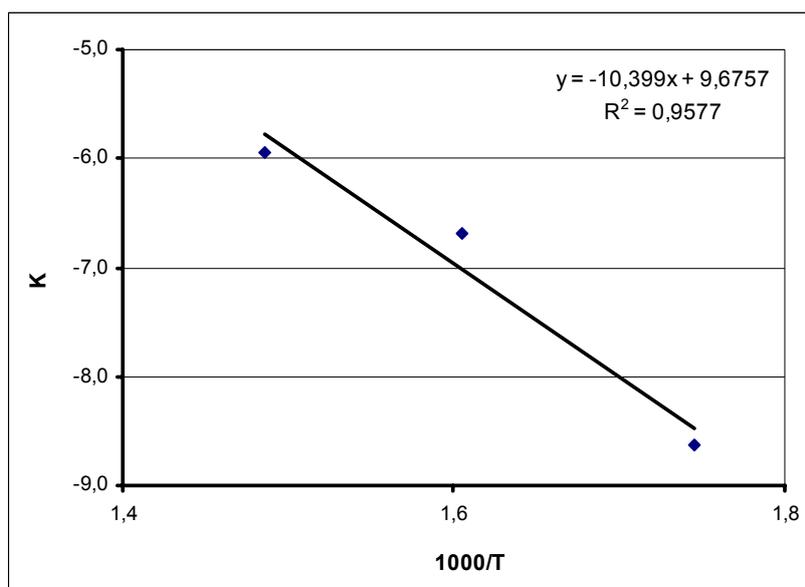


FIGURA 91. Curva de Arrhenius para a determinação da energia de ativação da liga Mg-5Al-5Y.

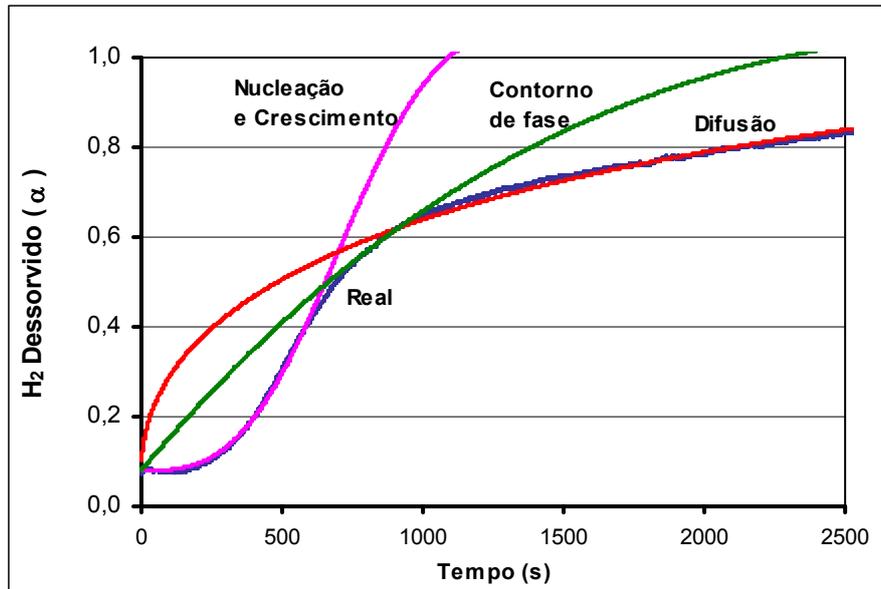
Para efeitos de comparação, foi calculada a energia de ativação da dessorção do hidrogênio da liga Mg-5Al, a qual foi de aproximadamente $52,4 \text{ kJmol}^{-1}$ ($12,5 \text{ kcalmol}^{-1}$) e que está dentro dos valores esperados para a energia de ativação do magnésio (DOUGLAS, 1977). Embora este valor seja suspeito por ter sido calculado só a partir de duas temperaturas, 673 e 623 K, será utilizado, pois não existem na literatura valores reportados para esta liga específica.

Como observado, o valor de energia de ativação da liga Mg-5Al-5Y está acima daquele calculado para a liga Mg-5Al ($52,4 \text{ kJmol}^{-1}$) e também do reportado por (DOUGLAS, 1977), para a liga Mg-5Ni-5Y ($54,8 \text{ kJmol}^{-1}$).

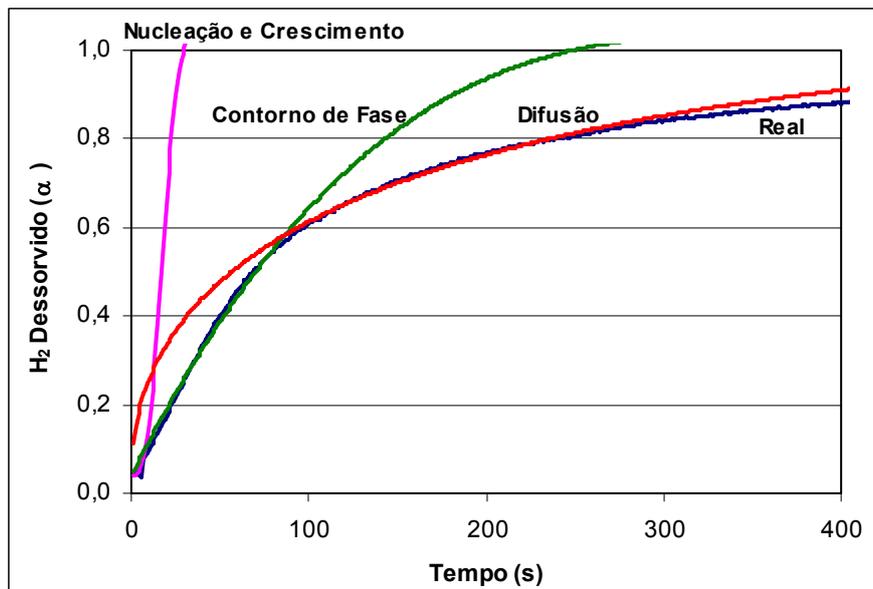
A reação de decomposição do hidreto na liga sem ítrio é também controlada pela combinação dos mecanismos de nucleação e crescimento a 623 K e por contorno de fase ($0 < \alpha < 0,6$) a 673 K, como visto nas FIGURAS 92(a) e (b) respectivamente.

Ainda que a reação de dessorção de hidrogênio nas duas ligas, Mg-5Al e Mg-5Al-5Y, seja descrita por mecanismos similares, na liga Mg-5Al a parcela devida à dessorção controlada pelo mecanismo de difusão dos átomos de H é maior ($\alpha > 0,6$) do que na liga Mg-5Al-5Y ($\alpha > 0,8$).

Segundo DOUGLAS, (1977 e 1975), a energia de ativação devida ao mecanismo por difusão no magnésio está na faixa entre 8 e 12 kJmol⁻¹, este fato provavelmente viria a confirmar o menor valor de energia de ativação determinado para a liga Mg-5Al.



(a)



(b)

FIGURA 92. Mecanismos de controle da reação de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al (a) 623 K e (b) 673 K.

As curvas de cinética de dessorção das ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Y na ativação máxima conseguida às temperaturas de 623 e 673 K são comparadas em função da fração normalizada do hidrogênio dessorvido (α), FIGURA 93. Até uma fração aproximada de $\alpha=0,6$ a 623 K, observa-se que a dessorção do hidrogênio é ligeiramente mais rápida na liga sem adição de ítrio. Isto está de acordo com a menor energia de ativação determinada para a liga Mg-5Al. Porém, acima destas frações, as amostras da liga Mg-5Al-5Y dessorveram mais rapidamente o hidrogênio armazenado.

Os formatos das curvas de dessorção de hidrogênio nas amostras das ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Y na ativação máxima conseguida, FIGURA 93, revelam a presença de mais de um mecanismo controlador no processo de dessorção de cada liga e também, a similaridade dos mecanismos para uma mesma temperatura. Isto confirma a análise da cinética individual realizada sob cada liga. Assim, à temperatura de 623 K, a etapa controladora nas amostras das ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Y é o mecanismo de nucleação e crescimento; e na temperatura de 673 K o mecanismo predominante é o de contorno de fase.

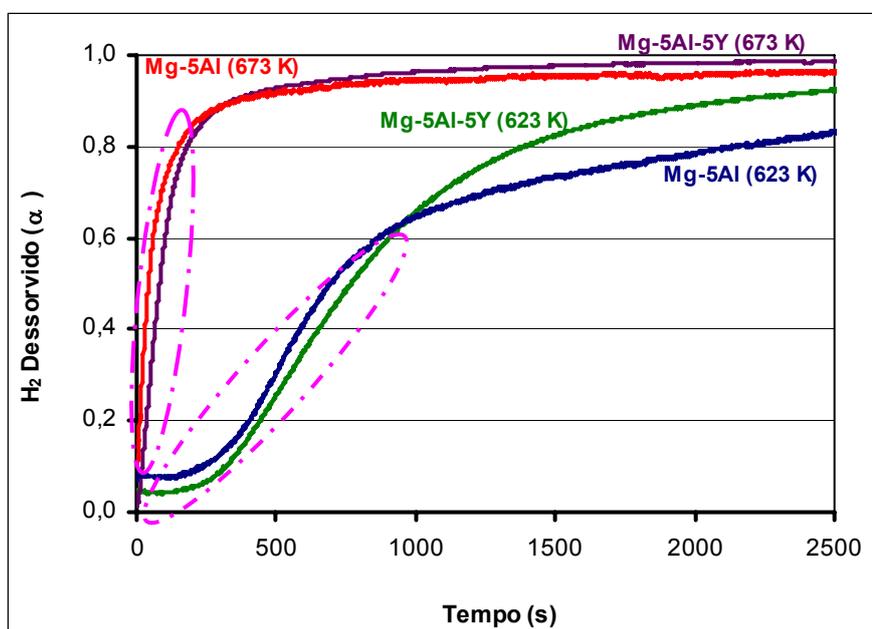


FIGURA 93. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio das ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Y às temperaturas de 623 e 673 K, na ativação máxima.

Quando comparadas as curvas de cinética de dessorção nas amostras das ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Y durante o primeiro ciclo de ativação à temperatura de 673 K, FIGURA 94, observa-se que a quantidade de hidrogênio dessorvido é maior na liga com ítrio, indicando possivelmente que a presença dos precipitados de segunda fase nesta liga, Al_2Y e $Al_{12}Mg_{17}$, FIGURA 47, sobre os quais não se formou a camada de MgO, permitiu às amostras absorver e dessorver hidrogênio mais facilmente. Como visto, o processo de ativação basicamente consiste na ruptura das barreiras superficiais (SANDROCK, 1999) e no caso da liga Mg-5Al só precipitados de segunda fase, $Al_{12}Mg_{17}$ são formados, FIGURA 41(a).

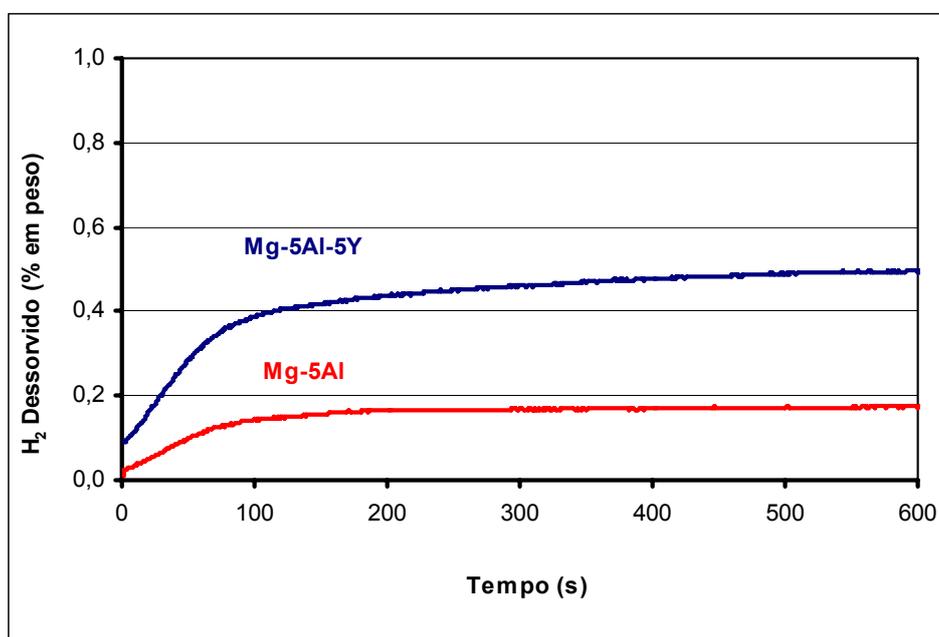


FIGURA 94. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio das ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Y, no primeiro ciclo de ativação à temperatura de 673 K.

A quantidade de hidrogênio dessorvido nas amostras das ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Y na ativação máxima conseguida às temperaturas de 673 e 623 K é também maior na liga com adição de Y, como visto nas FIGURAS 43 e 52. A explicação para este resultado, além do mencionado para o primeiro ciclo de ativação, onde o maior número de interfaces devido às segundas fases na matriz de magnésio favoreceu a transferência dos átomos de hidrogênio; é o efeito catalítico do ítrio e seu hidreto YH_3 sobre a reação de dessorção do hidrogênio.

7.1.2. Efeito Sobre as Isotermas Pressão-Composição de Dessorção.

Os patamares da pressão de equilíbrio e a quantidade de hidrogênio dessorvido (% peso) das ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Y, determinadas a partir das curvas P-C-T de dessorção às temperaturas de 573, 623 e 673 K, FIGURAS 44 e 56, são comparadas na TABELA 25.

TABELA 25. Quantidade de hidrogênio dessorvido (% peso) e patamar de pressão de dessorção de hidrogênio em função da temperatura nas ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Y.

Liga	673 K		623 K		573 K	
	% H ₂ dessorvido	Patamar dessorção (MPa)	% H ₂ dessorvido	Patamar dessorção (MPa)	% H ₂ dessorvido	Patamar dessorção (MPa)
Mg-5Al	0,7	3,4-4,2	0,7	1,0-1,4	0,4	0,36-0,39
Mg-5Al-5Y	2,03	3,2-4,2	2,23	1,0-1,2	1,54	0,15-0,38

Como observado, a quantidade de hidrogênio dessorvido nas amostras da liga com ítrio foi consideravelmente maior do que a dessorvida pelas amostras da liga Mg-5Al. Isto, provavelmente devido à maior fração volumétrica transformada em hidreto nas amostras da liga Mg-5Al-5Y, liberando mais hidrogênio durante a dessorção.

A presença do ítrio possivelmente favoreceu:

1) a reação de hidrogenação do magnésio, (SPASSOV, 1999). O efeito catalítico do ítrio agindo como sítio ativo na hidretação e decomposição do hidreto de magnésio já foi reportado por SPASSOV (1998);

2) a desestabilização do MgH₂ devido às mudanças no volume da célula unitária pelo maior raio atômico do ítrio. O patamar de equilíbrio à temperatura de 573 K está próximo de 0,3 MPa (~ 3 atm). A presença do Al poderia também ter uma forte influência sobre o patamar de equilíbrio, como citado por SPASSOV (2005), a presença de alumínio nas ligas de magnésio favorece patamares de equilíbrio

ligeiramente mais altos do que aquele reportado para o Mg puro, indicando alguma desestabilização termodinâmica do MgH_2 ; e

3) a difusão do hidrogênio, isto devido ao maior número de caminhos disponíveis pela presença dos precipitados de segunda fase, Al_2Y e $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$.

A partir do diagrama de Van't Hoff, FIGURA 95, foram determinados os valores de entalpia e de entropia na liga Mg-5Al-5Y, sendo de $-83,09 \text{ kJmol}^{-1}$ ($-19,8 \text{ kcalmol}^{-1}$) e $-153,2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($-36,6 \text{ kcalmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), respectivamente.

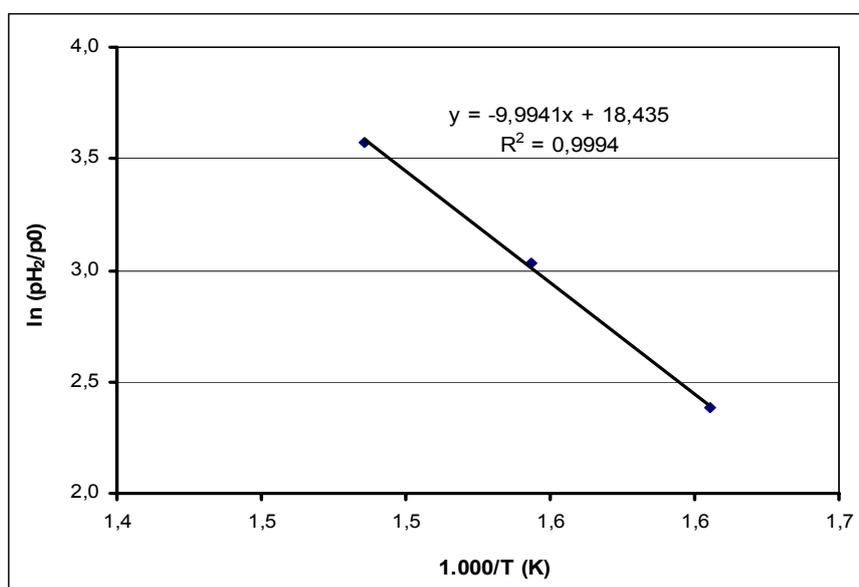


FIGURA 95. Diagrama de Van't Hoff para a liga Mg-5Al-5Y.

Embora estes resultados estejam dentro dos valores reportados na literatura para o hidreto de magnésio, como mostrado na TABELA 19 do capítulo 4 na página 78, estão acima do esperado para uma liga de magnésio com adição de ítrio. Teoricamente, uma pequena quantidade de Y aumentaria o volume da célula unitária entre outros fatores pelo maior raio atômico, o qual enfraqueceria a ligação entre os átomos do magnésio e do hidrogênio (CHEN, 2004).

Entretanto, este valor de entalpia poderia se interpretar como o somatório da força de ligação, tanto dos átomos do magnésio como dos átomos de ítrio, com os átomos de hidrogênio. A razão para isto é que o MgH_2 coexiste com o YH_3 e o YH_2 e as faixas de temperatura da decomposição para os hidretos MgH_2 e YH_3 são similares,

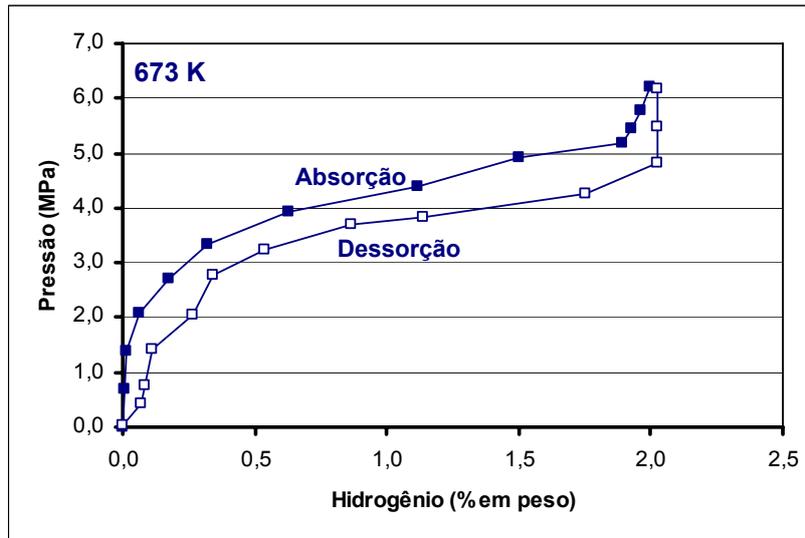
como mostrado por CZUJKO (2006) utilizando testes de calorimetria diferencial de varredura para a liga Mg+Y (10% peso). Também, deve-se considerar que a entalpia para o hidreto de ítrio está na faixa entre -196 e -227 kJmol⁻¹ (MAELAND, 1977).

A partir do diagrama de Van't Hoff da liga Mg-5Al-5Y também foi determinada a temperatura na qual ocorreria a dessorção de hidrogênio à pressão de 1 atmosfera, sendo de 542 K (269 °C). Embora esta seja maior do que a obtida para a liga Mg-5Al sendo de 529 K (256 °C), como reportado por BUSTAMANTE (2005), ainda é menor do que a temperatura requerida para o MgH₂ puro de 552 K (SANDIA, 2007), o que também indica alguma desestabilização do hidreto de magnésio.

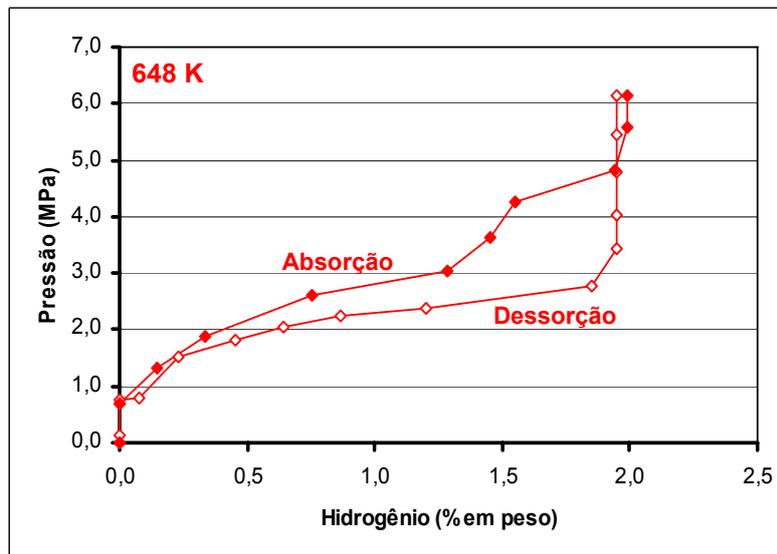
As curvas P-C-T de absorção e de dessorção de hidrogênio na liga Mg-5Al-5Y às temperaturas de 673 e 648 K são mostradas nas FIGURAS 96 (a) e (b), respectivamente. A histerese entre o patamar da pressão de formação e de decomposição do MgH₂ é evidente, o que poderia reduzir a eficiência termodinâmica dos processos envolvidos (LUNDIN, 1977).

A micrografia da liga Mg-5Al-5Y parcialmente hidrogenada, FIGURA 50, evidencia a desproporcionamento e mudança microestrutural sofrida pelo composto intermetálico Al₂Y, o qual desaparece após o processo de hidrogenação dando lugar à formação do hidreto YH₃, FIGURA 46(b).

A curva P-C-T de absorção na temperatura de 648 K, FIGURA 98(b), evidencia a possível formação de um segundo patamar em níveis de pressão mais altos que corresponderia ao hidreto YH₃, o qual por sua natureza estável não apresentaria decomposição durante a dessorção. Portanto, o patamar de equilíbrio na curva P-C-T de dessorção de hidrogênio na liga Mg-5Al-5Y corresponderia principalmente à decomposição do hidreto MgH₂.



(a)



(b)

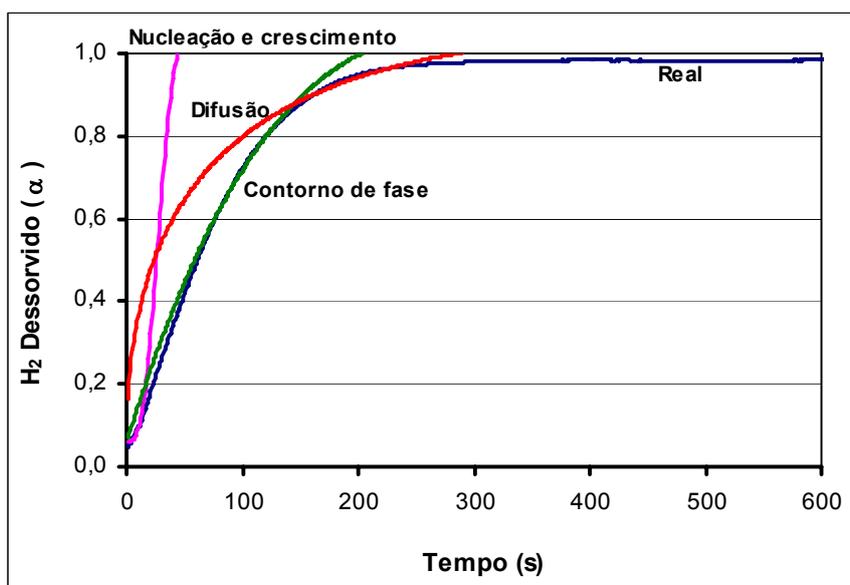
FIGURA 96. Curvas P-C-T de absorção e de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y (a) 673 K e (b) 648 K.

7.2. Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-5Al-5Y-5Ni.

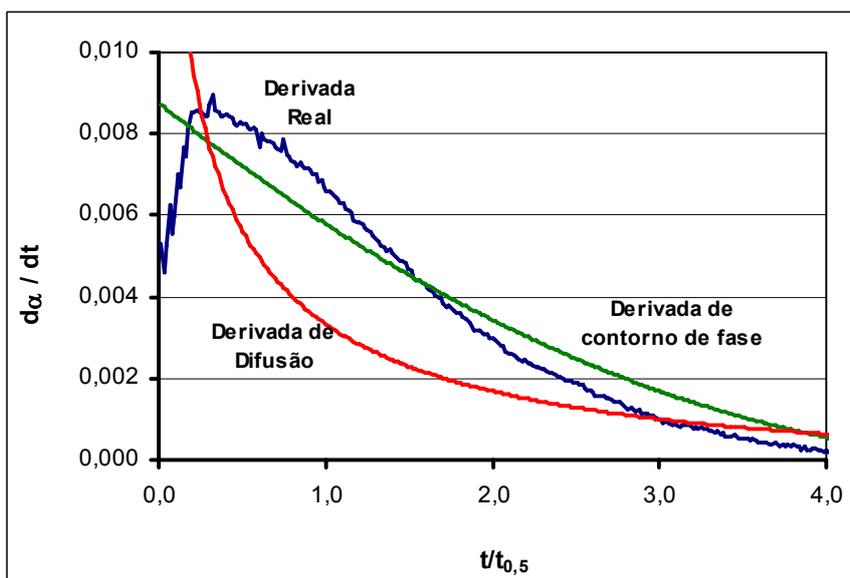
As propriedades relativas ao hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni serão analisadas em função do efeito da adição do níquel (aprox. 5 % peso) à liga Mg-5Al-5Y.

7.2.1. Efeito Sobre a Cinética do Processo de Dessorção do Hidrogênio.

Os mecanismos que controlam a reação de dessorção do hidrogênio na liga Mg-5Al-5Y-5Ni às temperaturas de 673, 648 e 623 K são apresentados nas FIGURAS 97(a) a 99(a) respectivamente.



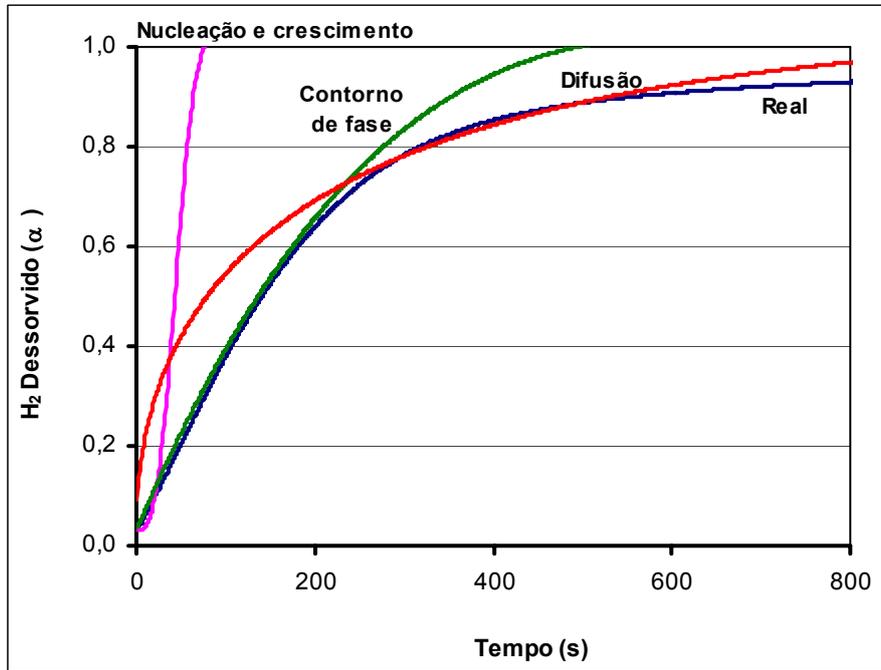
(a)



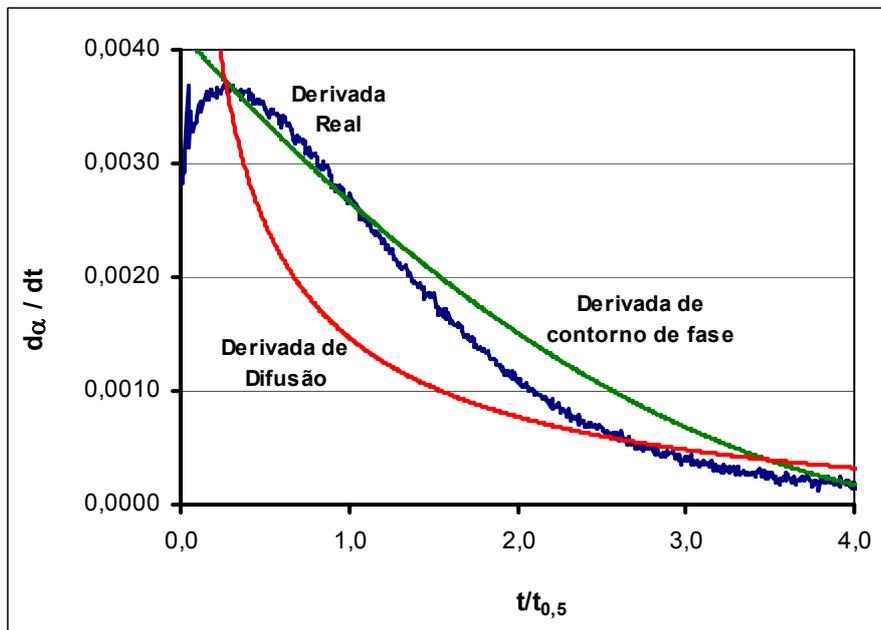
(b)

FIGURA 97. Mecanismos de controle da reação de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni a 673 K. (a) fração normalizada em função do tempo, (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.

As curvas da derivada da fração normalizada, ($d\alpha/dt$) do hidrogênio desorvido em função do tempo reduzido, FIGURAS 97(b) a 99(b), foram obtidas para confirmar as etapas mais lentas do processo de desorção.

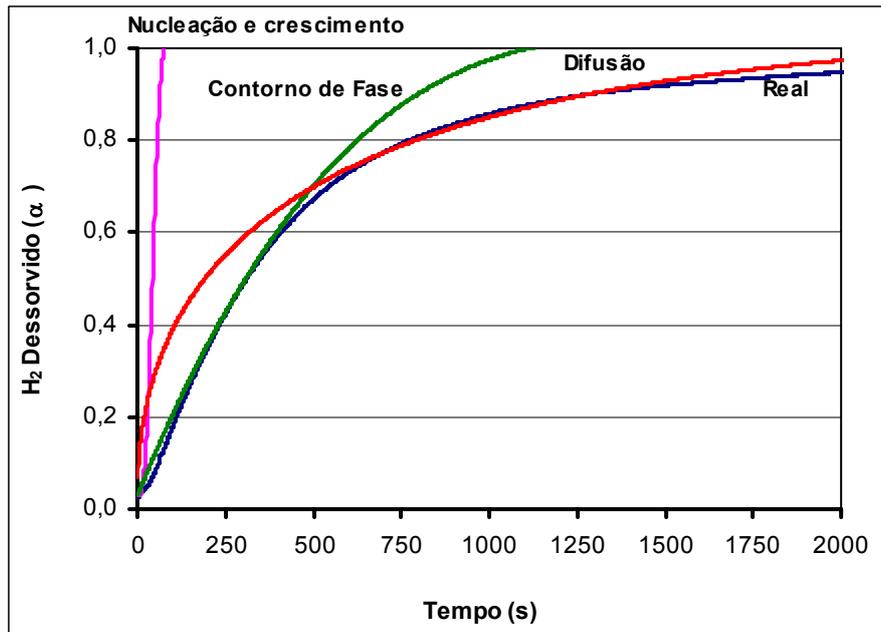


(a)

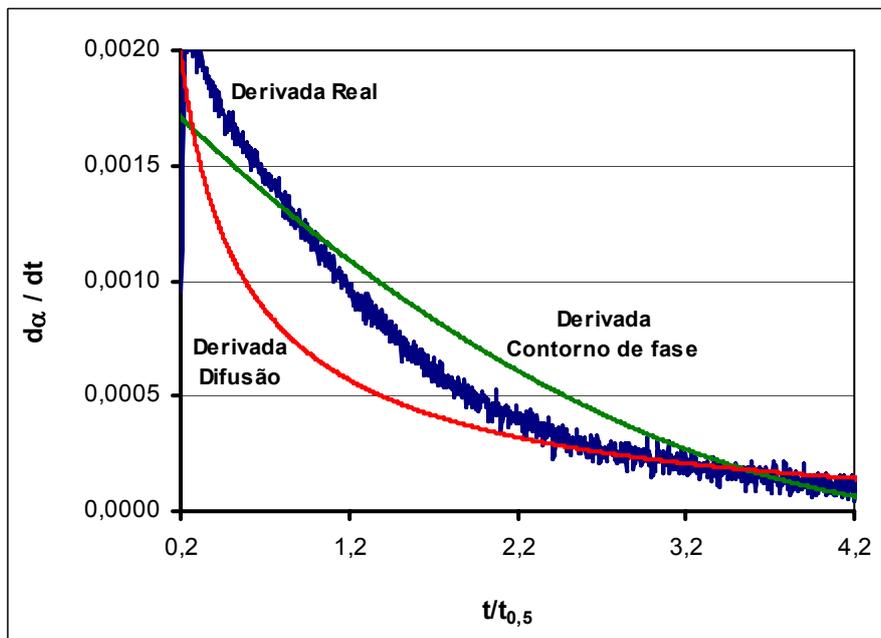


(b)

FIGURA 98. Mecanismos de controle da reação de desorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni a 648 K, (a) fração normalizada em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.



(a)



(b)

FIGURA 99. Mecanismos de controle da reação de desorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni a 623 K, (a) fração normalizada em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.

Como observado nos gráficos, o processo de dessorção de hidrogênio na liga Mg-5Al-5Y-5Ni à temperatura de 673 K é predominantemente controlado pelo mecanismo de contorno de fase ou migração interfacial, onde os átomos de hidrogênio são transferidos através da interface hidreto/metálico. Porém, para $\alpha < 0,2$, FIGURA 97(a), observa-se que o mecanismo de nucleação e crescimento controla inicialmente e rapidamente a reação de decomposição do hidreto. Nas temperaturas de 648 e 623 K, a reação de dessorção é descrita pela combinação dos mecanismos de contorno de fase ($\alpha < 0,7$) e de difusão ($\alpha > 0,7$). Sendo que a parcela da reação de dessorção controlada pelo mecanismo de contorno de fase é maior ($\alpha = 0,7$), considera-se que o principal mecanismo no processo de dessorção de hidrogênio nas amostras da liga Mg-5Al-5Y-5Ni é por contorno de fase.

A energia de ativação calculada para esta liga foi de $108,9 \text{ kJmol}^{-1}$ ($26,01 \text{ kcalmol}^{-1}$), FIGURA 100.

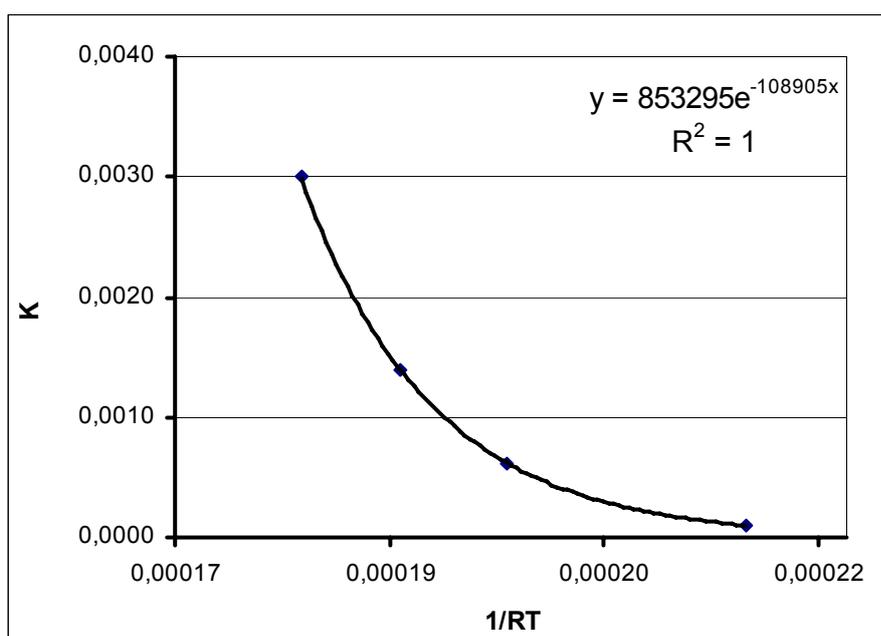


FIGURA 100. Curva de Arrhenius para a liga Mg-5Al-5Y-5Ni.

Este valor está dentro dos reportados para as ligas de magnésio. Quando comparada com as ligas anteriores observa-se que a energia requerida é superior à determinada para a liga Mg-5Al e Mg-5Al-5Y.

As curvas $d\alpha/dt$ vs. $t/t_{0,5}$, indicam que a dessorção de hidrogênio na liga Mg-5Al-5Y-5Ni é controlada predominantemente pelo mecanismo de contorno de fase. Isto, poderia ter influenciado o maior valor de energia de ativação em relação à liga Mg-5Al-5Y, sendo que esta última é controlada majoritariamente pelo mecanismo de contorno de fase e de nucleação e crescimento. Como citado por DOUGLAS (1975), valores elevados de energia de ativação sugerem que o mecanismo de migração interfacial ou contorno de fase poderia ser a etapa controladora do processo de dessorção. Assim, era de esperar um valor de energia de ativação maior na liga Mg-5Al-5Y-5Ni controlada principalmente pelo mecanismo de contorno de fase, do que aquela controlada pela combinação dos mecanismos de nucleação e crescimento e de contorno de fase.

Na TABELA 26, são comparados os resultados da energia de ativação das ligas em relação com as reportados para outras ligas de magnésio similares.

TABELA 26. Comparação da energia de ativação e dos mecanismos de controle para a cinética de dessorção de hidrogênio de ligas de magnésio com Al, Ni, e Y.

Liga de magnésio	Energia de ativação		Mecanismo de controle predominante	Referência
	(kcalmol ⁻¹)	(kJmol ⁻¹)		
Mg-5Al	12,5	52,4	Nucleação+Contorno	-
Mg-5Al-5Y	20,64	86,41	Nucleação+Contorno	-
Mg-5Al-5Y-5Ni	26,01	108,9	Contorno de Fase	-
Mg-25Ni	8,4	35,17	Difusão	DOUGLAS, (1975)
Mg-10Al	22,8	95,4	Contorno de Fase	DOUGLAS, (1975)
Mg-5Ni-5Y	13,1	54,8	Contorno+Difusão	DOUGLAS, (1977)
Mg-5Y	28	117,2	Contorno de Fase	DOUGLAS, (1977)
Mg ₈₇ Al ₇ Ni ₃ Mn ₃	27,46	115	Superficial+Difusão	DELICHEV, (2005)
Mg-10Y	32,7	137	Nucleação+Contorno	CZUJKO, (2006)

Como observado na TABELA 26, o valor de energia de ativação de 86,41 kJmol⁻¹ que corresponde à liga Mg-5Al-5Y está acima do esperado para um controle predominantemente por difusão de hidrogênio através do Mg, como reportado na liga Mg-25Ni; e menor do que o esperado para o controle por contorno de fase, como reportado nas ligas Mg-10Al e Mg-5Y. O que viria a confirmar a combinação dos mecanismos de nucleação e crescimento e de contorno de fase para a liga Mg-5Al-5Y.

No caso da liga Mg-5Al-5Y-5Ni, o valor de energia de ativação, 108,9 kJmol⁻¹ é próximo do reportado para ligas controladas predominantemente pelo mecanismo de contorno de fase. Também, é interessante o fato deste valor ser menor à energia de ativação reportada para a decomposição do MgH₂ em materiais policristalinos, 120 a 142 kJmol⁻¹ e para o MgH₂ nanocristalino, 120 kJmol⁻¹ (HUOT, 2003).

Trabalhos mais recentes têm mostrado para ligas de magnésio energias de ativação próximas da determinada para a liga Mg-5Al-5Y-5Ni. É o caso da liga Mg₈₇Al₇Ni₃Mn₃ (% at.) caracterizada por DELCHEV (2005), com energia de ativação entre 100 e 115 kJmol⁻¹ e mecanismo de controle por crescimento superficial e de difusão; e da liga Mg-10Y (% peso) com energia de ativação de 137 kJmol⁻¹ e mecanismo de controle por nucleação e migração interfacial (CZUJKO, 2006).

Assim, poder-se-ia concluir que a energia de ativação nas ligas de magnésio não depende exclusivamente do mecanismo que controla o processo da reação de dessorção. A energia de ativação pode também ser atribuída ao efeito catalítico e ao teor do metal(is) adicionados ao magnésio metálico.

Se a energia de ativação calculada para a liga Mg-5Al é menor do que a determinada para as ligas Mg-5Al-5Y e Mg-5Al-5Y-5Ni, a reação de dessorção de hidrogênio deveria ser mais rápida. O anterior foi observado quando comparadas as curvas da cinética de dessorção em função da fração normalizada do hidrogênio dessorvido (α) vs. tempo na temperatura de 673 K, FIGURA 101. Para α na faixa entre 0 e 0,75, a taxa de dessorção do hidrogênio é superior na liga Mg-5Al. Entretanto, a relação direta entre energia de ativação e taxa de dessorção não foi observada no comportamento das ligas Mg-5Al-5Y e Mg-5Al-5Y-5Ni.

Até uma fração aproximada $\alpha=0,2$ o hidrogênio é dessorvido praticamente na mesma velocidade nas ligas Mg-5Al-5Y e Mg-5Al-5Y-5Ni. Porém, a partir desta fração a velocidade da reação de dessorção do hidrogênio é superior na liga com adição de níquel, onde, por exemplo, 99 % do hidrogênio é liberado nos primeiros cinco minutos,

em comparação com os 88 % do hidrogênio liberado no mesmo intervalo de tempo na liga Mg-5Al-5Y. Este comportamento é provavelmente devido ao efeito catalítico do níquel sobre a reação de decomposição do hidreto.

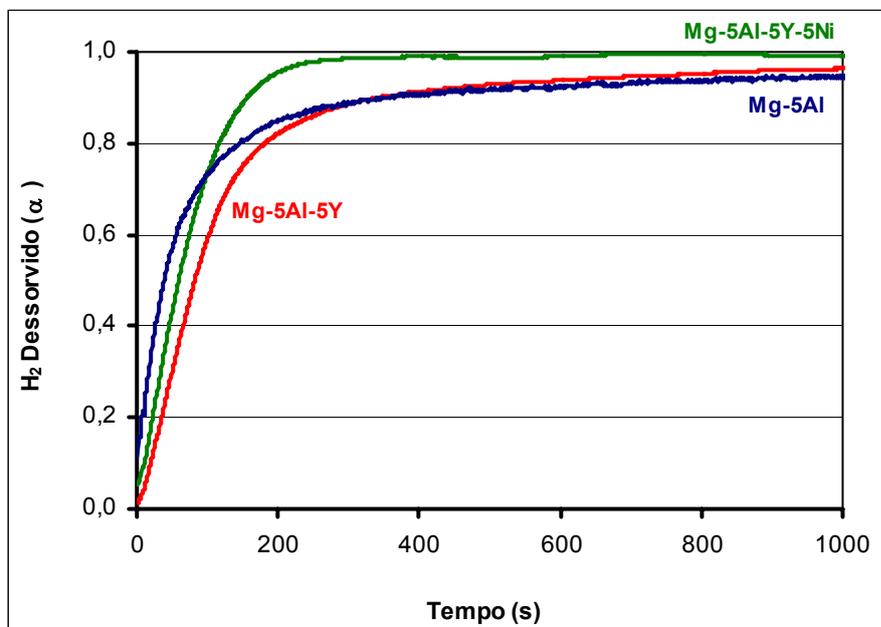
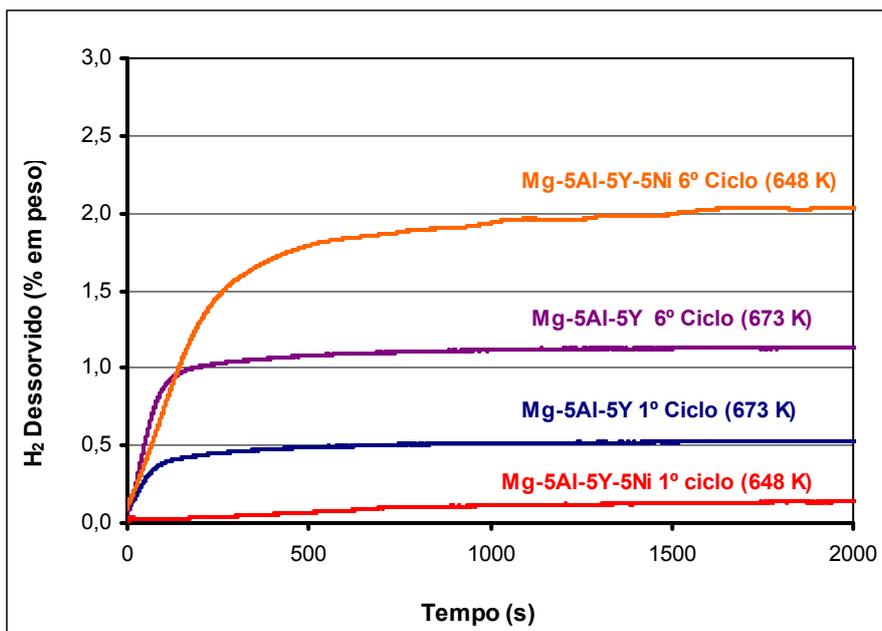


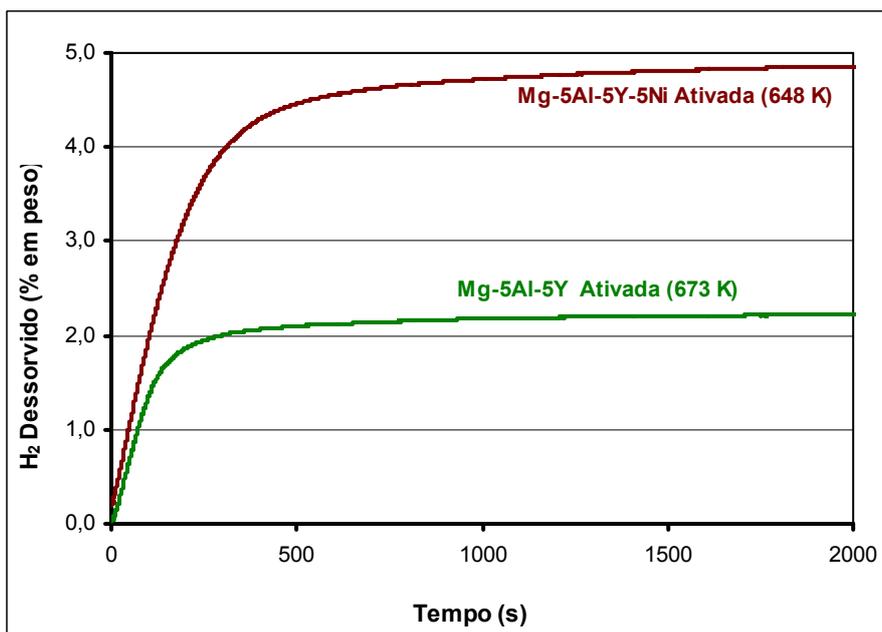
FIGURA 101. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio das ligas Mg-5Al, Mg-5Al-5Y e Mg-5Al-5Y-5Ni na temperatura de 673 K.

Nas FIGURAS 102(a) e (b) são mostradas as curvas de cinética em função da quantidade de hidrogênio dessorvido (% em peso) no primeiro e sexto ciclo de ativação, como também no estado de ativação máxima conseguida nas amostras das ligas Mg-5Al-5Y e Mg-5Al-5Y-5Ni, respectivamente.

Embora a comparação seja feita para temperaturas de ativação diferentes, 673 K para a liga Mg-5Al-5Y e 648 K para a liga Mg-5Al-5Y-5Ni; nota-se que a quantidade de hidrogênio dessorvido nesta última liga é menor durante o primeiro ciclo, porém, à medida que avançaram os ciclos de ativação a quantidade de hidrogênio dessorvido foi maior na liga com adição de níquel, o que demonstra o efeito catalítico deste metal na reação de dessorção de hidrogênio.



(a)



(b)

FIGURA 102. Curvas de cinética de desorção de hidrogênio das ligas Mg-5Al-5Y e Mg-5Al-5Y-5Ni (a) durante 1º e 6º ciclos de ativação (b) na ativação máxima conseguida.

7.2.2. Efeito Sobre as Isotermas Pressão-Composição de Dessorção.

As curvas P-C-T de absorção e de dessorção das amostras da liga Mg-5Al-5Y-5Ni foram apresentadas nas FIGURAS 65 e 66 do Capítulo 6 na página 113. Na TABELA 27 é mostrada a quantidade de hidrogênio dessorvido nas ligas Mg-5Al, Mg-5Al-5Y e Mg-5Al-5Y-5Ni em função da temperatura.

TABELA 27. Quantidade de hidrogênio dessorvido (% peso e em H/metal formador de hidreto) em função da temperatura das ligas Mg-5Al, Mg-5Al-5Y e Mg-5Al-5Y-5Ni produzidas pelo processo de fusão por indução na forma de disco.

Liga	673 K		648 K		623 K		573 K		523 K	
	% H ₂	H/M								
Mg-5Al	0,7	0,18	-	-	0,7	0,21	0,4	0,1	-	-
Mg-5Al-5Y	2,03	0,55	1,95	0,52	2,23	0,6	1,54	0,41	-	-
Mg-5Al-5Y-5Ni	-	-	4,50	1,32	4,86	1,42	4,46	1,30	6,48	1,93

As amostras da liga Mg-5Al-5Y-5Ni além de liberar o hidrogênio mais rapidamente como visto anteriormente, também conseguiram dessorver uma quantidade de hidrogênio maior, entre 2 e 3 vezes, aproximadamente, FIGURA 66, do que a dessorvida nas amostras das ligas Mg-5Al e Mg-5Al-5Y às temperaturas de 623 e 573 K. Isto, poderia ser o resultado da combinação de vários fatores, entre eles:

1) o maior número de caminhos disponíveis para a difusão do hidrogênio devido à maior proporção de segundas fases AlNi, Al₃Y e Al₄NiY, sobre as quais não é formada a camada de MgO, facilitando o processo de ativação através dos ciclos e favorecendo a absorção e a dessorção do hidrogênio no material;

2) levando em conta o efeito catalítico do ítrio e do níquel sobre as ligas de magnésio, (SPASSOV, 2004 e HARA, 2006), as segundas fases formadas, principalmente por estes dois elementos, possivelmente agiram como catalisadores na reação de dissociação e recombinação das moléculas do hidrogênio sobre a superfície da liga;

3) a microestrutura da liga como fundida, FIGURA 58, revelou a formação de agulhas numa fração volumétrica considerável. A análise por EDS mostrou que estas

lamelas consistiam principalmente de Al-Ni-Y, FIGURA 59. A interface Mg/Al-Ni-Y poderia ter agido como caminho preferencial para a difusão do hidrogênio para o interior e exterior do material, aumentando o volume hidretado na amostra e melhorando o desempenho dos processos de formação e decomposição do hidreto de magnésio. Isto foi também observado na liga $Mg_{0,83}Ni_{0,066}Cu_{0,095}Ml_{0,006}$, onde a interface entre o Mg e as lamelas pré-eutéticas de Mg-Ni-Cu agiram como caminhos para a rápida difusão do hidrogênio (MING, 1995); e na liga Mg-7Al-21Nd-9Ni, onde a interface das lamelas pré-eutéticas perpendiculares à superfície de Al-Ni-Nd agiram como caminhos para a rápida difusão do hidrogênio (BUSTAMANTE, 2005 e DUARTE, 2007).

4) é provável que as fases Al_3Y , AlNi e Al_4NiY formadas na liga Mg-5Al-5Y-5Ni, FIGURA 57(a), apresentassem efeito catalítico sobre a hidretação do magnésio.

KHRUSSANOVA (2000), estudando as propriedades da liga $Mg+YNi_{5-x}Al_x$ (10 % peso) demonstraram que os compostos intermetálicos $AlNi_4Y$ e Al_3Ni_2Y atuaram possivelmente como catalisadores da dissociação das moléculas do hidrogênio, melhorando a reação de hidretação do Mg. Neste caso, o único hidreto formado foi o MgH_2 e não foram detectadas novas fases. Fato semelhante parece ter acontecido na liga Mg-5Al-5Y-5Ni, com a diferença das fases hidretos YH_3 e YH_2 . Como mostrado na FIGURA 57(b), após o processo de hidrogenação as amostras apresentam forte reflexão da fase hidreto MgH_2 , com menor intensidade nas reflexões dos hidretos YH_3 e YH_2 . Os hidretos de ítrio poderiam também estar agindo como catalisadores das reações de formação e de decomposição do MgH_2 .

5) segundo o trabalho reportado por BOUOUDINA (2002), a formação dos compostos $Mg_{12}Al_{17}$ e AlNi poderiam influenciar as propriedades de armazenamento de hidrogênio de ligas de magnésio. O composto $Mg_{12}Al_{17}$ possui uma capacidade de absorção de hidrogênio próxima de 3,3 % em peso e, ainda que em pequena quantidade, poderia favorecer as reações de absorção e de dessorção de hidrogênio; e o composto AlNi poderia ter um efeito catalítico durante o processo de hidrogenação.

Como observado no difratograma da FIGURA 57(a), a liga Mg-5Al-5Y-5Ni como fundida, apresenta reflexões de baixa intensidade das fases $Mg_{12}Al_{17}$ e AlNi, as quais provavelmente estariam favorecendo também o bom desempenho das propriedades relativas ao hidrogênio da liga em questão.

O diagrama de Van't Hoff para a liga Mg-5Al-5Y-5Ni é mostrado na FIGURA 103. Embora os valores de entalpia e de entropia de formação do hidreto calculados a

partir deste diagrama estão dentro dos reportados na literatura para o MgH_2 , TABELA 19 página 78, sendo de $-73,7 \text{ kJmol}^{-1}$ ($-17,6 \text{ kcalmol}^{-1}$) e $-140,6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($-33,5 \text{ kcalmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), respectivamente, a temperatura de dessorção calculada para 1 atm foi de 526 K (253 °C).

Esta temperatura é significativamente menor dos 552 K reportados para o MgH_2 puro. Isto é confirmado quando observada a curva P-C-T de dessorção para a temperatura de 523 K (250 °C), FIGURA 66, onde o patamar de equilíbrio está na faixa entre 0,08 e 0,1 MPa.

O fato da decomposição do hidreto à temperatura de 523 K (250 °C) indica que a estabilidade do hidreto MgH_2 é reduzida consideravelmente na liga Mg-5Al-5Y-5Ni.

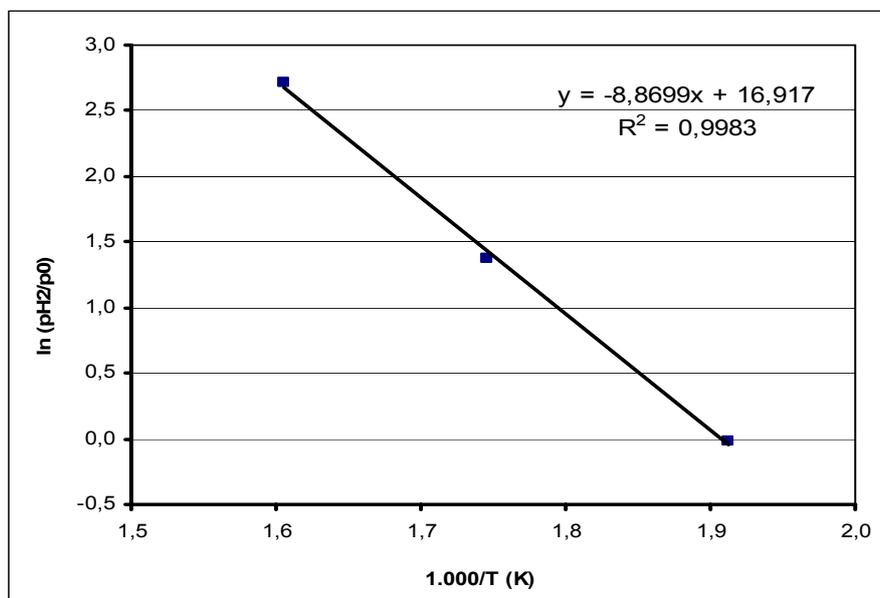


FIGURA 103. Diagrama de Van't Hoff para a liga Mg-5Al-5Y-5Ni.

Como mencionado também por BOUOUDINA (2002), a contração do volume da célula unitária leva à redução da temperatura de decomposição do hidreto. A dissolução do alumínio e do níquel na rede cristalina do magnésio diminuiria o parâmetro de rede, o qual pela sua vez diminuiria a temperatura de dissociação do hidreto. Fenômeno semelhante poderia ter influenciado a decomposição do MgH_2 na liga Mg-5Al-5Y-5Ni, na qual foi evidenciada a dessorção do hidrogênio à temperatura de 523 K (250 °C).

SONG, Y., (2004) mostrou através de modelo teórico de energia e de evolução da densidade de carga eletrônica, que a adição ao magnésio de metais como o alumínio e o níquel reduzem o volume da célula unitária e desestabilizam o hidreto MgH_2 . Isto, reforça o fato do enfraquecimento da ligação entre os átomos do magnésio e do hidrogênio no MgH_2 à temperatura de 523 K na liga Mg-5Al-5Y-5Ni.

Além disto, é importante ressaltar que só ligas de magnésio produzidas por moagem mecânica ou reativa com microestruturas nanocristalinas, entre elas, $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$ e $Mg_{87}Ni_3Al_3M_7$ (M = Ti, Mn, Ce, La) mostraram temperaturas de decomposição do hidreto MgH_2 entre 483-513 K (210-240 °C), as quais são próximas da mostrada com a liga Mg-5Al-5Y-5Ni, 523 K (250 °C).

A decomposição do hidreto MgH_2 em 523 K na liga Mg-5Al-5Y-5Ni supera significativamente a temperatura esperada para microestruturas policristalinas, a qual é próxima de 673 K e ainda é menor do que a temperatura de decomposição esperada para microestruturas nanocristalinas de 573 K, como citado por SPASSOV, (2005 e 2004).

Outro fato a destacar é a quantidade de hidrogênio dessorvido na temperatura de 523 K, acima de 6 % em peso, o que equivale a uma relação de 1,93 H/(Mg+Y). Este resultado indica que praticamente toda a amostra da liga é transformada em hidreto, sendo que o material totalmente transformado apresentaria uma relação de 2 H/(Mg+Y). Não menos importante é a quantidade de hidrogênio dessorvido às outras temperaturas, com valores próximos de 4,5 % em peso, levando em conta que a microestrutura desta liga é cristalina. Além da combinação dos fatores citados anteriormente como base para explicar o excelente comportamento dos processos de absorção e de dessorção do hidrogênio na liga Mg-5Al-5Y-5Ni, deve-se enfatizar o efeito catalisador dos hidretos YH_3 e YH_2 sobre a hidrogenação do magnésio.

O ítrio é conhecido por formar hidretos termicamente estáveis (SPASSOV, 2004 e GOTO, 2003), especialmente o YH_2 , como evidenciado no trabalho de CZUJKO, (2006). Além disto, GOTO (2003) e CZUJKO (2006) mostraram por análise térmica que o hidreto YH_3 exibe decomposição parcial, Equação 27, em temperatura próxima à temperatura de decomposição do MgH_2 .



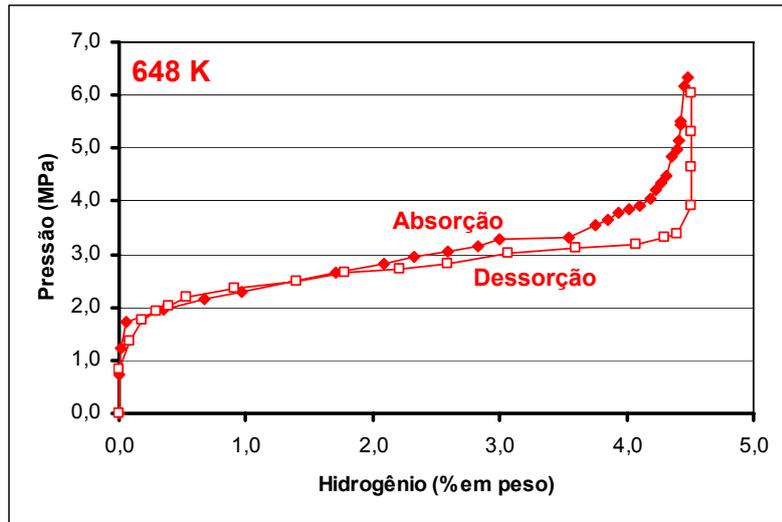
Com isto, é possível que ainda em pequenas proporções, a decomposição do YH_3 estaria contribuindo à quantidade total de hidrogênio dessorvido. Além disso, é provável que exista um ciclo de formação e de decomposição do YH_3 , que poderia agir como catalisador dos processos de absorção e de dessorção do hidrogênio. O que foi relatado anteriormente é baseado na hipótese da formação do YH_3 a partir do hidreto YH_2 termicamente mais estável e a sua decomposição em condições de pressão mais baixa ou de vácuo. A decomposição do YH_3 forneceria mais hidrogênio no entorno, de forma similar ao caso dos hidretos de neodímio, também termicamente estáveis (YIN, 2001). Assim, o hidreto YH_3 estaria agindo como uma “bomba” de hidrogênio através do fenômeno “*spill-over*”, facilitando os processos de absorção e de dessorção de hidrogênio. O efeito catalisador do ítrio já é conhecido nas reações de hidrogenação.

As curvas P-C-T de absorção e de dessorção do hidrogênio às temperaturas de 648, 623 e 573 K na liga Mg-5Al-5Y-5Ni são mostradas nas FIGURAS 104 (a), (b) e (c), respectivamente. O comportamento das curvas nas três temperaturas é similar, isto é, a histerese é mínima até uma fração de hidrogênio absorvido/dessorvido próximo de 3,5 % em peso, a partir do qual a diferença entre as pressões de equilíbrio de formação e de decomposição do hidreto aumenta. A diferença surge principalmente pelo incremento da pressão na região final da curva P-C-T de absorção, como observado na FIGURA 104.

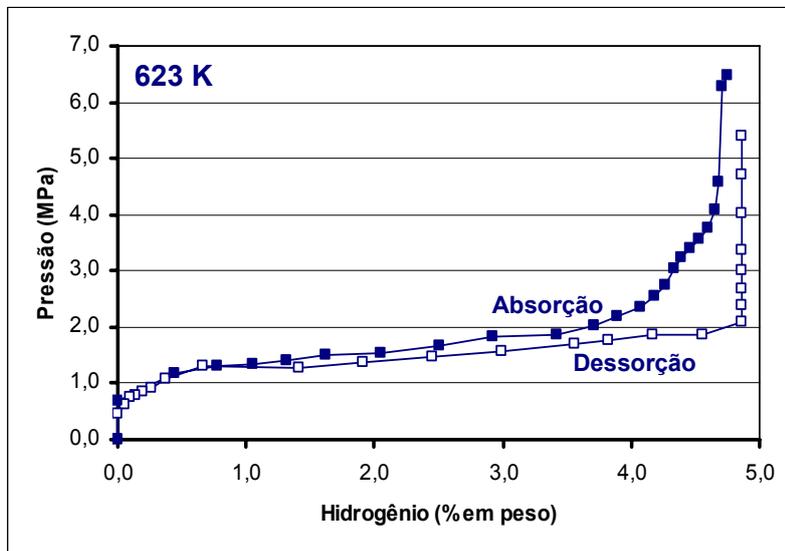
Este comportamento poderia ser devido à formação do hidreto YH_3 , surgindo um novo patamar, o qual desaparece na curva P-C-T de dessorção como consequência da estabilidade térmica deste hidreto e da possível formação do hidreto mais estável YH_2 . A decomposição do hidreto YH_3 é só parcial e o patamar da isoterma de dessorção corresponde majoritariamente à decomposição do hidreto MgH_2 .

O ítrio, o cério e o lantânio são conhecidos por formar hidretos estáveis (SPASSOV, 2004); isto somado ao fato do aparecimento de dois patamares na curva P-C-T de absorção da liga $\text{Mg}_{87}\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{M}_7$ (M:Ce, La, Mn, Ti), onde o segundo patamar é devido possivelmente à formação de hidretos de Ce e de La em pressões de hidrogênio mais altas à pressão do primeiro patamar que corresponde ao hidreto MgH_2 (SPASSOV, 2005), respalda o possível aparecimento de um segundo patamar na curva P-C-T de absorção da liga Mg-5Al-5Y-5Ni devido à formação do YH_3 .

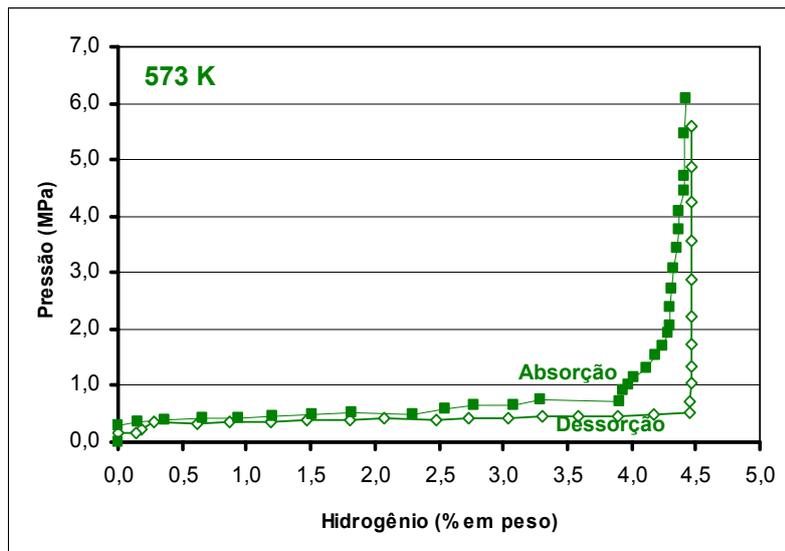
O patamar de formação do YH_3 aparece num nível de pressão mais alto do que o nível de pressão do patamar devido à formação do MgH_2 .



(a)



(b)



(c)

FIGURA 104. Curvas P-C-T de absorção e de dessorção de hidrogênio da liga Mg-5Al-5Y-5Ni, (a) 648 K; (b) 623 K e (c) 573 K.

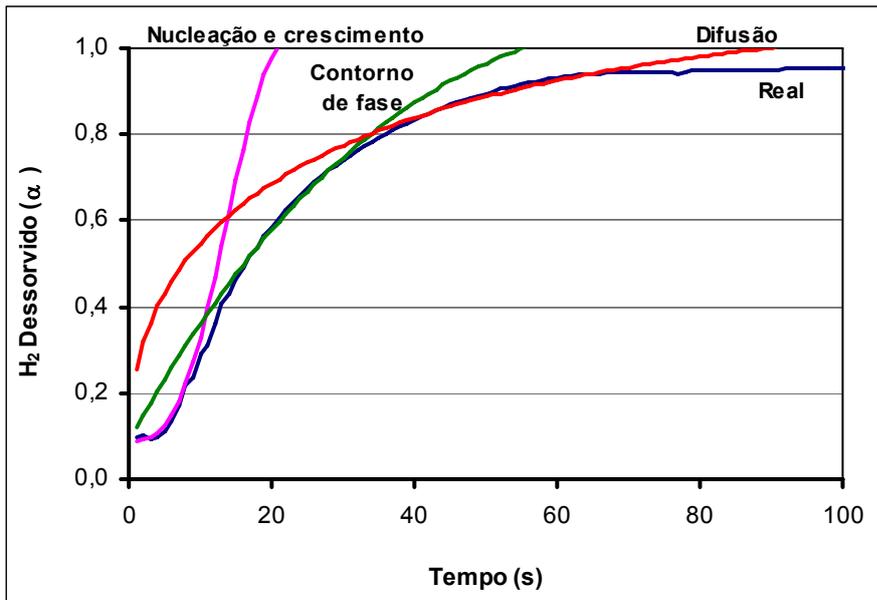
7.3. Propriedades Relativas ao Hidrogênio da Liga Mg-21Ni-35Nd

Devido aos resultados interessantes obtidos com a liga Mg-7Al-21Nd-9Ni (BUSTAMANTE, 2005) e à possibilidade de obter uma liga de volume amorfa, foi produzida a liga Mg-21Ni-35Nd ($Mg_{75}Ni_{15}Nd_{10}$ % atômico). A taxa de resfriamento crítica, R_c , desta liga é 46,1 K/s, a qual está dentro das R_c mais baixas reportadas para ligas de magnésio (LU, 2004). As propriedades relativas ao hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd produzida pelo processo de fusão por indução na forma de discos e por solidificação rápida na forma de fitas são apresentadas a seguir.

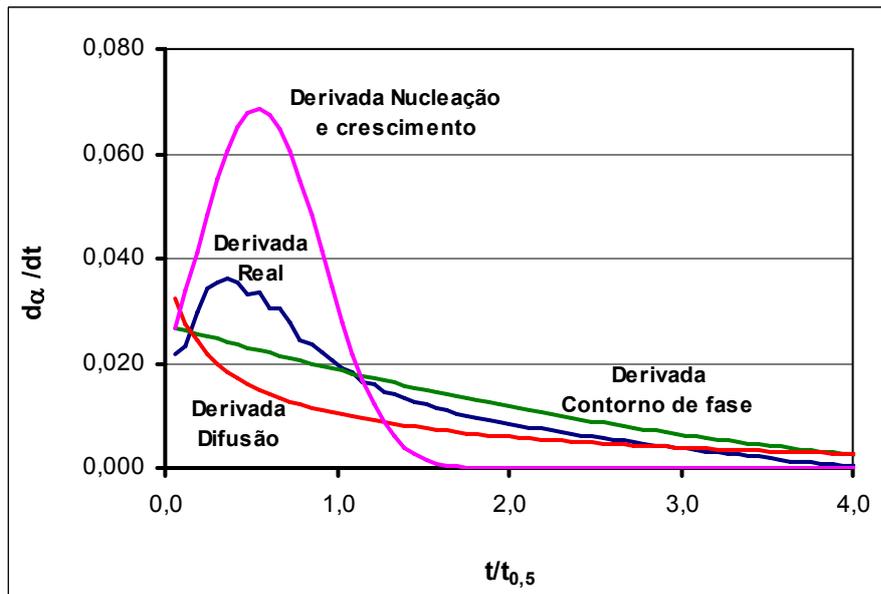
7.3.1. Efeito Sobre a Cinética do Processo de Absorção/Dessorção do Hidrogênio

Nas FIGURAS 105 a 107 são apresentadas as curvas de dessorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd em termos da fração normalizada (α), e da derivada desta fração ($d\alpha/dt$), às temperaturas de 673, 648 e 623 K.

Em princípio, poder-se-ia dizer que nas amostras da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco, a reação de dessorção de hidrogênio é controlado pela combinação dos mecanismos de difusão (predominantemente a 623 e 648 K) e de contorno de fase ou migração interfacial (673 K), como confirmado nas FIGURAS 105(b), 106(b) e 107(b). A energia de ativação calculada segundo a equação de Arrhenius a partir das constantes de velocidade da reação de dessorção, foi de $159,5 \text{ kJmol}^{-1}$ ($38,10 \text{ kcalmol}^{-1}$), como mostrado na FIGURA 108.

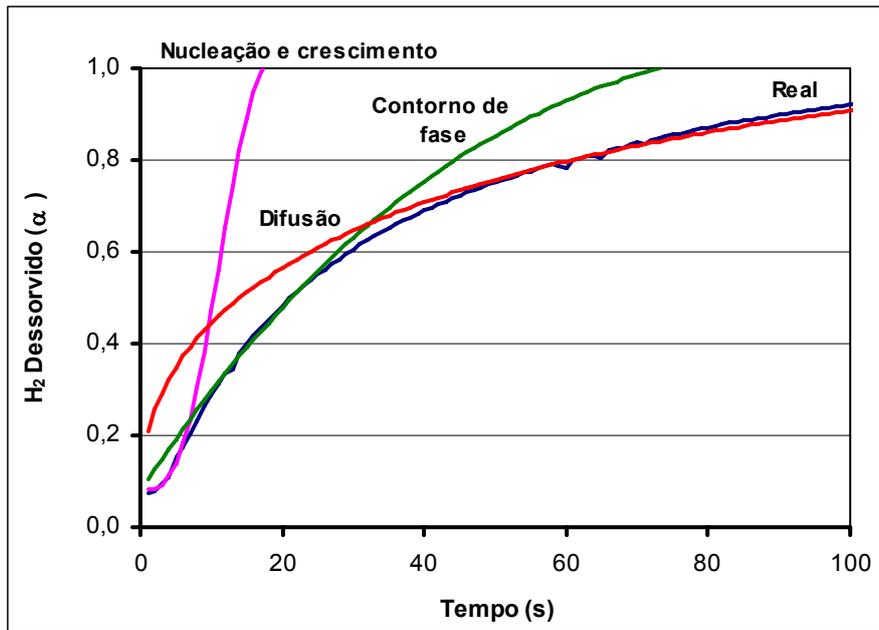


(a)

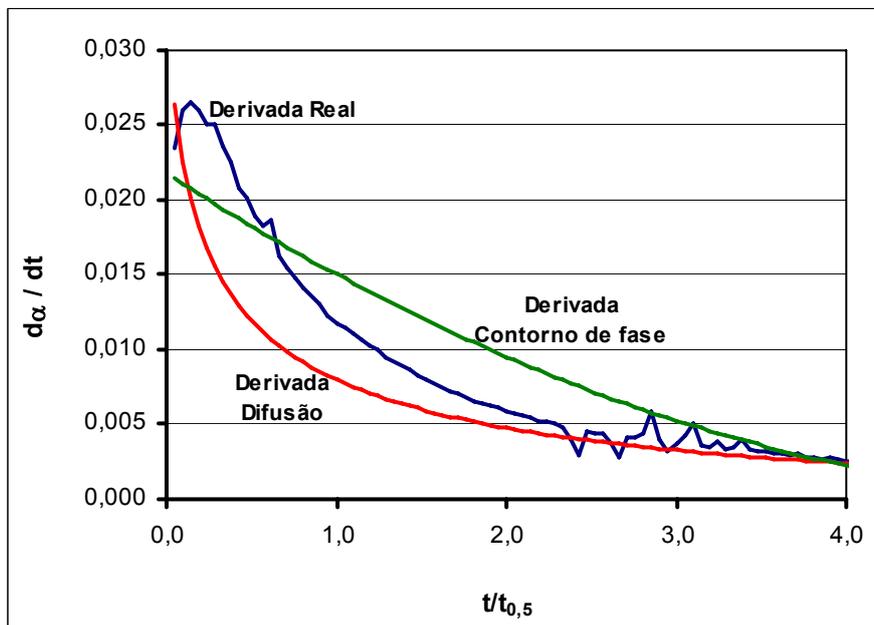


(b)

FIGURA 105. Mecanismo de controle da reação de desorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd a 673 K, (a) fração normalizada de hidrogênio desorvido em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.

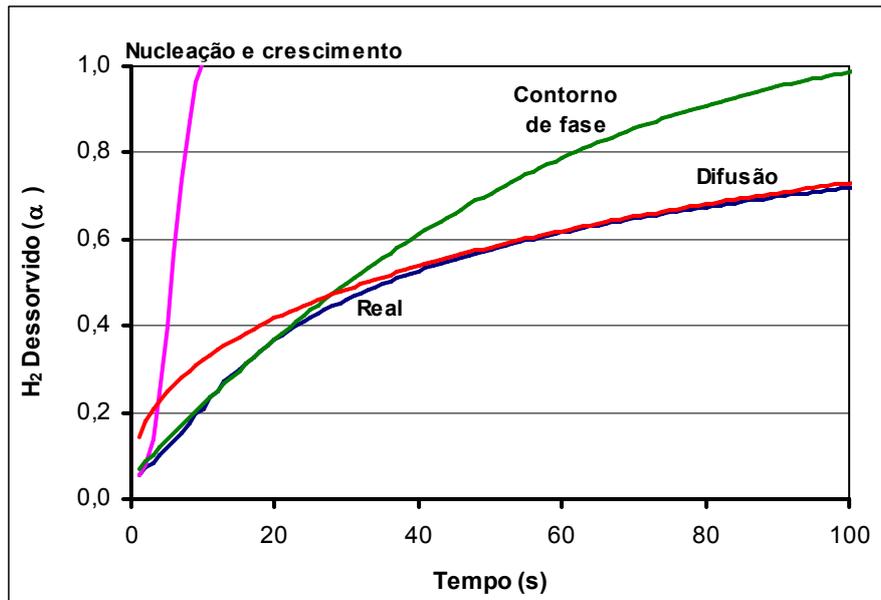


(a)

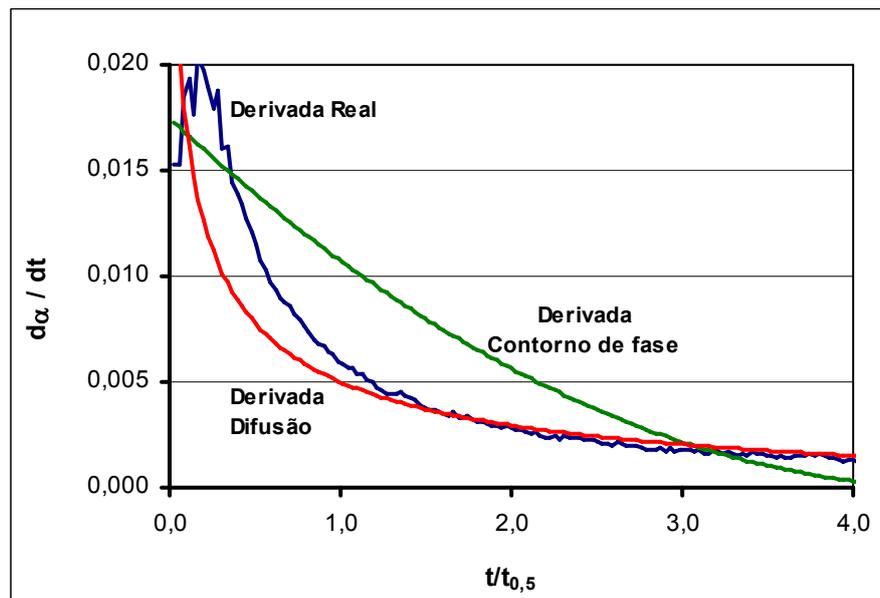


(b)

FIGURA 106. Mecanismos de controle da reação de dessorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd a 648 K, (a) fração normalizada do hidrogênio dessorvido em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.



(a)



(b)

FIGURA 107. Mecanismos de controle da reação de dessorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd a 623 K, (a) fração normalizada do hidrogênio dessorvido em função do tempo; (b) derivada da fração normalizada em função do tempo reduzido.

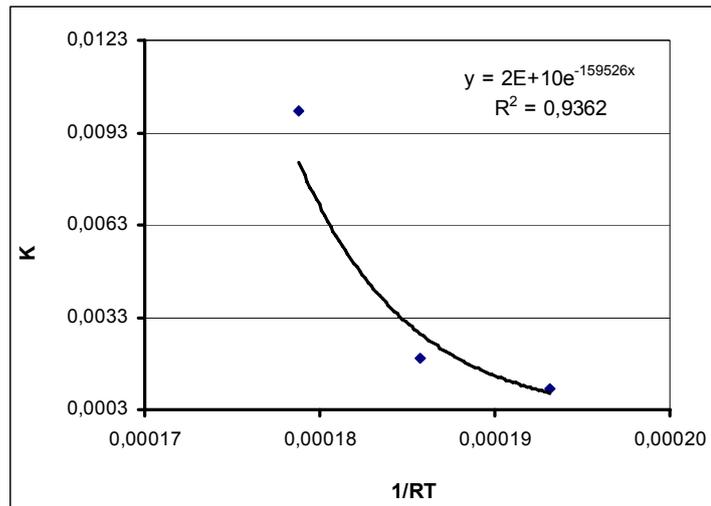


FIGURA 108. Curva de Arrhenius para energia de ativação da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco.

Valores altos de energia de ativação para a liga Mg-21Ni-35Nd poderiam ser conseqüência da combinação dos diferentes mecanismos envolvidos na reação de decomposição de mais de um hidreto. DOUGLAS, (1977), mencionou que seria possível encontrar o mecanismo de contorno de fase como a etapa controladora em altas temperaturas e o mecanismo de difusão em baixas temperaturas. Este comportamento foi observado na liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco. À temperatura de 623 K a dessorção é melhor descrita pelo mecanismo de difusão, FIGURA 109(b). À temperatura de 648 K observa-se uma transição do mecanismo de difusão para o mecanismo de contorno de fase, FIGURA 108(b). Já na temperatura de 673 K e como mostrado na FIGURA 107(b), a etapa predominante no controle da reação é o mecanismo por contorno de fase.

A combinação dos diferentes mecanismos às diferentes temperaturas, somado ao fato que as curvas de cinética de dessorção correspondem à decomposição de dois hidretos, MgH_2 e Mg_2NiH_4 , poderia ter influenciado o alto valor de energia de ativação. Entretanto este valor é próximo do reportado por FERNANDEZ (2002-2003), $160 \pm 10 \text{ kJmol}^{-1}$, estudando os mecanismos e a energia de ativação para as reações de absorção e de dessorção do magnésio.

Assim, e como mencionado por LIANG, (2000), a reação de dessorção, ao estar proximamente relacionado com a microestrutura, leva a que o mecanismo de controle e a energia de ativação possam mudar significativamente como resultado dos diferentes processos e condições de fabricação, componentes e estequiometria da

liga. Isto é verificado quando observados na literatura diferentes valores de energia de ativação para o MgH_2 . Por exemplo, quando produzido por moagem mecânica a energia de ativação é de $112,8 \text{ kJmol}^{-1}$ e quando misturado, MgH_2+V (5% at.), a energia de ativação é próxima de $69,5 \text{ kJmol}^{-1}$ (LIANG, 2000). SCHULZ (1999), reportou valores de energia de ativação para o MgH_2 de 156 kJmol^{-1} antes da moagem mecânica e de 120 kJmol^{-1} após o processo de moagem. Para o Mg puro existem valores reportados de 96 kJmol^{-1} (FRIEDLMEIER, 1997).

A liga Mg-21Ni-35Nd ($Mg_{75}Ni_{15}Nd_{10}$ % atômico), foi ativada à temperatura de 648 K e, como visto nas curvas de dessorção das FIGURAS 76 e 77, a ativação máxima é atingida desde o primeiro ciclo. Isto é, a máxima taxa de dessorção do hidrogênio, assim como a maior quantidade de hidrogênio dessorvido é conseguida desde o primeiro ciclo de ativação.

As amostras desta liga liberaram aproximadamente 93 % da sua capacidade máxima em 60 s à temperatura de 673 K; 78 e 62 % em tempo similar às temperaturas de 648 e 623 K, respectivamente, FIGURA 76. Entretanto, no processo de absorção, a ativação máxima é atingida após o segundo ciclo, FIGURAS 72 e 73. A taxa lenta de absorção durante o primeiro ciclo de ativação é possivelmente devido ao processo de rompimento das barreiras superficiais e à formação inicial dos hidretos de neodímio Nd_2H_5 , e de magnésio Mg_2NiH_4 e MgH_2 . Assim, no primeiro ciclo de dessorção, o hidreto de neodímio já formado e termicamente estável como mostrado no difratograma da FIGURA 109, age como catalisador na reação de decomposição dos hidretos de magnésio, levando à rápida ativação da liga.

A excelente cinética do processo de absorção e de dessorção do hidrogênio desta liga já foi reportado para ligas similares. A liga $Mg_{86}Ni_{10}Nd_4$ (% atômico) produzida por solidificação rápida com espessura de 20 μm e testada na forma de pó com tamanho de partícula próximo de 200 μm , atingiu o máximo conteúdo de hidrogênio após o 1º ciclo à temperatura de 573 K (300 °C) e liberou 80 % da sua capacidade máxima em 17 minutos à temperatura de 523 K. Este comportamento foi atribuído ao efeito catalisador do hidreto termicamente estável, o Nd_2H_5 , sobre as reações de formação e decomposição dos hidretos MgH_2 e Mg_2NiH_4 e sobre a dissociação e recombinação das moléculas de hidrogênio, (YIN,2002).

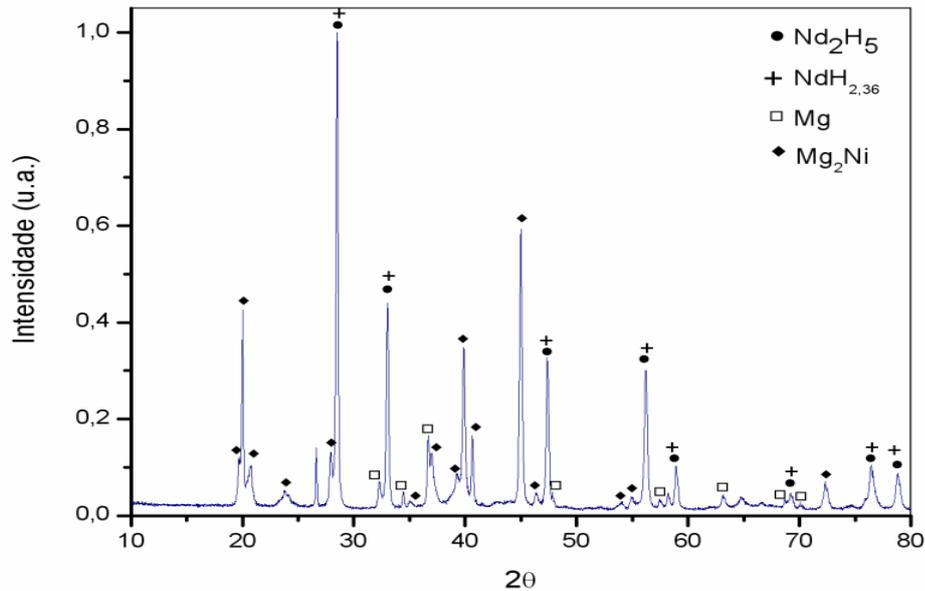


FIGURA 109. Difratoograma de raios X da liga Mg-21Ni-35Nd hidrogenada e descarregada, mostrando a estabilidade térmica dos hidretos de neodímio.

Também as ligas $Mg_{70}Ni_{25}Nd_5$ e $Mg_{80}Ni_{15}Nd_5$ (% atômico) produzidas por solidificação rápida na forma de fitas com espessura próxima de 20 μm , ativadas à temperatura de 573 K, após o terceiro ciclo atingiram relações de H/M de 1,4 e 1,8 respectivamente, cujo resultado foi atribuído à microestrutura nanocristalina das ligas, (TANAKA, 1999). Outra liga de composição $Mg_{90}Nd_{10}$ (% atômico) produzida por fusão convencional e por solidificação rápida, testada na forma de pó com tamanho de partícula próximo de 200 μm , foi totalmente ativada à temperatura de 573 K, após o 5º ciclo atingiu uma relação de H/M de 1,83. O comportamento desta liga foi atribuído ao refinamento da microestrutura (no caso da liga produzida por solidificação rápida) e ao efeito catalisador do $NdH_{2,5}$, o qual é formado posteriormente ao processo de ativação inicial (YAMADA, 2001).

A liga de composição $Mg_{89}Pd_7Nd_4$ produzida também por fusão convencional e por solidificação rápida, sendo esta última testada na forma de pó com tamanho de partícula próximo de 200 μm , foi ativada à temperatura de 573 K. Após o 2º ciclo liberou 80 % da sua capacidade máxima em 3,3 minutos à temperatura de 523 K. Uma relação de H/M de 1,64 (~4,5 % peso H_2) foi conseguida na liga produzida por solidificação rápida e de 1,83 (~5 % peso H_2) no caso da liga produzida por fusão convencional. A excelente taxa de reação foi influenciada pela presença do hidreto $NdH_{2,5}$ e pelo refinamento da microestrutura, a qual incrementa a região das interfaces

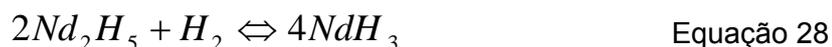
onde ocorrem as reações de formação e de decomposição dos hidretos de magnésio, (YAMADA, 2001).

Finalmente, a liga $Mg_{86}Ni_{10}Nd_4$ (% atômico), produzida por fusão convencional com resfriamento rápido em água, testada na forma de pó com tamanho próximo de 200 μm , foi ativada à temperatura de 573 K. A liga atingiu sua máxima capacidade de armazenamento após o 7º ciclo com uma relação de H/M igual a 1,6 (~5 % peso). À temperatura de 573 K a liga liberou 80 % da capacidade máxima atingida em aproximadamente 4,5 minutos. A estrutura multifásica, a qual forneceu sítios de nucleação preferenciais para a formação dos hidretos de Mg e de Mg_2Ni e a formação do hidreto Nd_2H_5 , termicamente estável, este último agindo como catalisador no processo de absorção e dessorção do hidrogênio, foram os principais fatores que influenciaram a cinética da liga em questão (YIN, 2001).

A excelente reatividade com o hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd, favorecendo os processos de absorção e de dessorção do hidrogênio, estaria sendo influenciada pelo efeito combinado dos seguintes fatores:

1) no difratograma da liga hidrogenada, FIGURA 67(b), é perceptível a presença dos hidretos de neodímio Nd_2H_5 e $NdH_{2,36}$ com picos de alta intensidade, que possivelmente são formados durante o primeiro ciclo de ativação, (YAMADA, 2001).

Esses hidretos termicamente estáveis em presença de hidrogênio a pressões mais altas formam o hidreto NdH_3 , pela reação da Equação 28, (YIN, 2001 e 2002). O NdH_3 , por ser menos estável, decompõe-se reversivelmente e este ciclo de formação e de decomposição do hidreto de neodímio permite que o Nd_2H_5 atue como catalisador químico para assistir as reações reversíveis dos hidretos de Mg e de Mg_2Ni . Isto é, a decomposição do NdH_3 favorece o fluxo de hidrogênio ao redor das fases do magnésio durante a hidrogenação ou no entorno durante a decomposição do hidreto. Além disso, e como observado por YIN, (2002), o hidreto de neodímio próximo da superfície age como catalisador na dissociação ou recombinação das moléculas de hidrogênio.



2) como visto nas FIGURAS 68 a 71, a liga apresenta microestrutura multifásica. Esta é composta por um eutético de (Mg+ fase Mg-Ni-Nd), onde no interior

da fase Mg-Ni-Nd observa-se a formação de uma fase dendrítica identificada como $Mg_{41}Nd_5$; por lamelas da fase Mg_2Ni ; por precipitados da fase Nd_2Ni_7 e por algumas partículas de neodímio. Assim, a microestrutura multifásica oferece um maior número de interfaces que provavelmente agiram como caminhos para a rápida difusão do hidrogênio. Maior proporção de regiões de interface onde acontecem as reações de absorção e de dessorção do hidrogênio conseqüentemente melhoram a taxa de reação, (YIN, 2001).

Uma estrutura multifásica também está relacionada à menor formação de camadas de MgO, o que poderia ter influenciado a rápida ativação da liga, sendo que o processo de ativação corresponde basicamente à ruptura de óxidos e/ou hidróxidos sobre a superfície.

3) o fato do processo de ativação ser mais eficiente na liga Mg-21Ni-35Nd, atingindo a ativação máxima desde o primeiro ciclo em comparação às ligas similares descritas anteriormente, possivelmente é devido ao maior teor de neodímio, o que levou à formação de uma maior fração de fase hidreto Nd_2H_5 . Este hidreto quando formado próximo da superfície favorece a dissociação ou a recombinação das moléculas de hidrogênio, agindo como catalisador das reações.

Devido à excelente reatividade da liga Mg-21Ni-35Nd com o hidrogênio desde o primeiro ciclo de ativação à temperatura de 648 K, amostras desta liga foram também ativadas à temperatura de 573 K (300 °C). Nas FIGURAS 110 e 111 são comparadas as curvas de cinética em função da fração normalizada do hidrogênio absorvido e dessorvido nas amostras ativadas nas duas temperaturas, 648 K e 573 K.

Como observado na FIGURA 110, durante o segundo ciclo de ativação, a curva de cinética de absorção de hidrogênio obtida à temperatura de 573 K apresentou nas frações menores a 0,4 e superiores a 0,9 um comportamento similar à curva de cinética de absorção de hidrogênio à temperatura de 648 K. Aproximadamente 97 % do hidrogênio foi absorvido nos primeiros 300 s nas duas temperaturas. Este resultado confirma a excelente reatividade desta liga com o hidrogênio à temperatura de 573 K, o que indica que a eficiência no processo de ativação não depende da temperatura na faixa entre 648 e 573 K.

Na FIGURA 111 evidencia-se que durante a dessorção de hidrogênio à temperatura de 623 K, as amostras da liga ativada a 573 K liberaram o hidrogênio mais rapidamente em frações acima a 0,6. Nas frações inferiores, o comportamento das amostras ativadas a 648 e 573 K é similar.

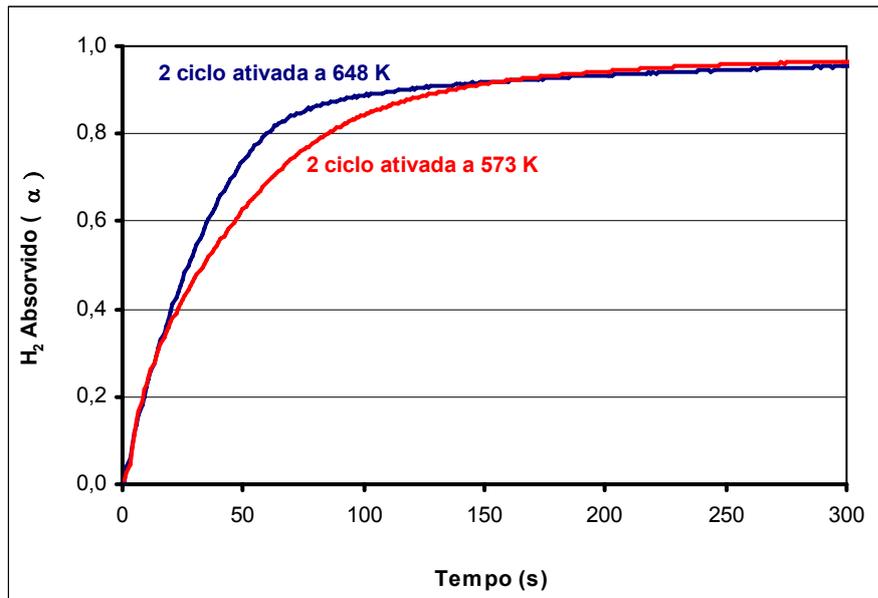


FIGURA 110. Curvas de cinética em função da fração normalizada de hidrogênio absorvido durante o 2º ciclo nas amostras da liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de disco, às temperaturas de 648 K (linha azul) e 573 K (linha vermelha), respectivamente.

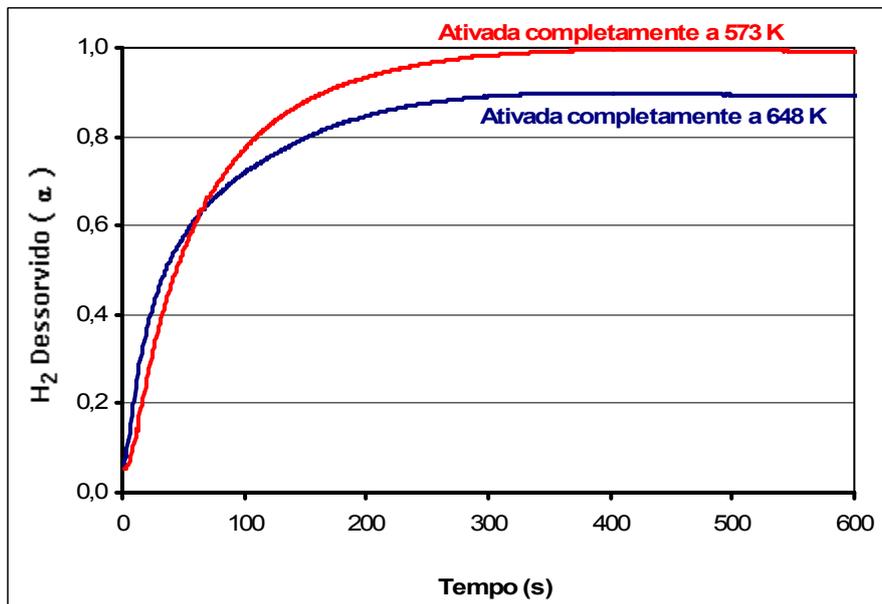


FIGURA 111. Curvas de cinética em função da fração normalizada de hidrogênio dessorvido nas amostras da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco, à temperatura de 623 K na ativação máxima atingida a 648 e 573 K.

Como mencionado anteriormente, as ligas Mg-Ni-Nd obtidas por YIN, (2001 e 2002) e TANAKA (1999), ativadas à temperatura de 573 K apresentaram bom desempenho na reação de absorção e de dessorção de hidrogênio, atingindo a máxima capacidade de armazenamento após o 7º e 5º ciclos de ativação, respectivamente.

Porém, as amostras da liga Mg-Ni-Nd do presente trabalho, ativadas também a 573 K, atingiram a capacidade total de absorção de hidrogênio após o 2º ciclo de ativação, FIGURA 112. Já a quantidade de hidrogênio dessorvida atingiu seu máximo desde o primeiro ciclo de ativação.

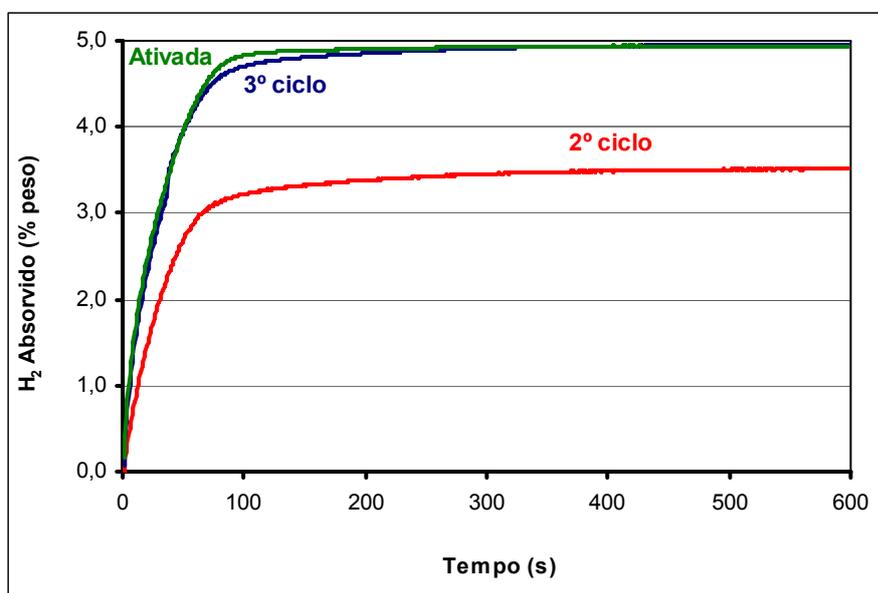


FIGURA 112. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio das amostras da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco, ativadas a 573 K durante o 2º e o 3º ciclos e na ativação máxima.

Explicação similar ao excelente comportamento da liga ativada a 648 K poderia ser dada para o caso da liga ativada a 573 K. Os hidretos Nd_2H_5 e $NdH_{2,36}$ são formados durante o processo de absorção via uma reação de desproporção e, portanto, são fases estáveis que não se decompõem durante o processo de dessorção, FIGURA 109, ou seja, não contribuem quantitativamente com o total de hidrogênio dessorvido, porém, participam de forma ativa, agindo como catalisadores

na reação de decomposição dos hidretos de magnésio MgH_2 e Mg_2NiH_4 e na dissociação ou recombinação das moléculas de hidrogênio.

À temperatura de 573 K, durante o processo de absorção, é possível que após o primeiro ciclo de ativação, mais hidreto de neodímio seja formado, razão pela qual a taxa de hidrogênio absorvido atinge seu máximo a partir do terceiro ciclo, a partir do qual permanece praticamente constante, FIGURA 113.

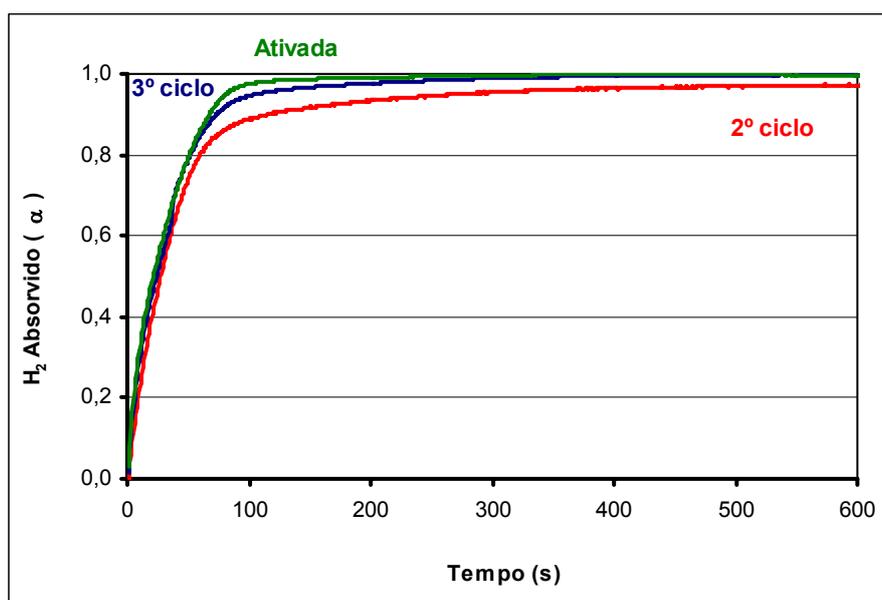


FIGURA 113. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio em função da fração normalizada das amostras da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de disco, ativadas a 573 K durante o 2º e o 3º ciclos e na ativação máxima.

A liga Mg-21Ni-35Nd foi também produzida por solidificação rápida na forma de fitas. Estas foram ativadas à temperatura de 648 K. Na FIGURA 114 são comparadas as curvas de cinética em função da fração normalizada de hidrogênio desorvido no primeiro ciclo e na ativação máxima conseguida à temperatura de 648 K, das amostras produzidas na forma de fita e na forma de disco. Como observado nesta figura, a taxa de desorção nas amostras da liga na forma de fita no primeiro ciclo é superior desde frações inferiores até frações próximas de 0,75. Na ativação máxima conseguida, as amostras da liga na forma de fita liberam mais rapidamente o hidrogênio até frações

próximas de 0,95, a partir desta fração a taxa de dessorção é superior nas amostras da liga na forma de disco.

Na forma de fita as amostras ativadas liberam aproximadamente 90 % do hidrogênio armazenado nos primeiros 30 s. Na forma de disco as amostras ativadas liberam 60 % do hidrogênio armazenado em 30 s. Entretanto, durante o primeiro ciclo de ativação e acima dos 60 s, o comportamento das amostras na forma de disco é superior liberando aproximadamente 95 % do hidrogênio armazenado, contra os 80 % do hidrogênio liberado nas amostras na forma de fita em 120 s.

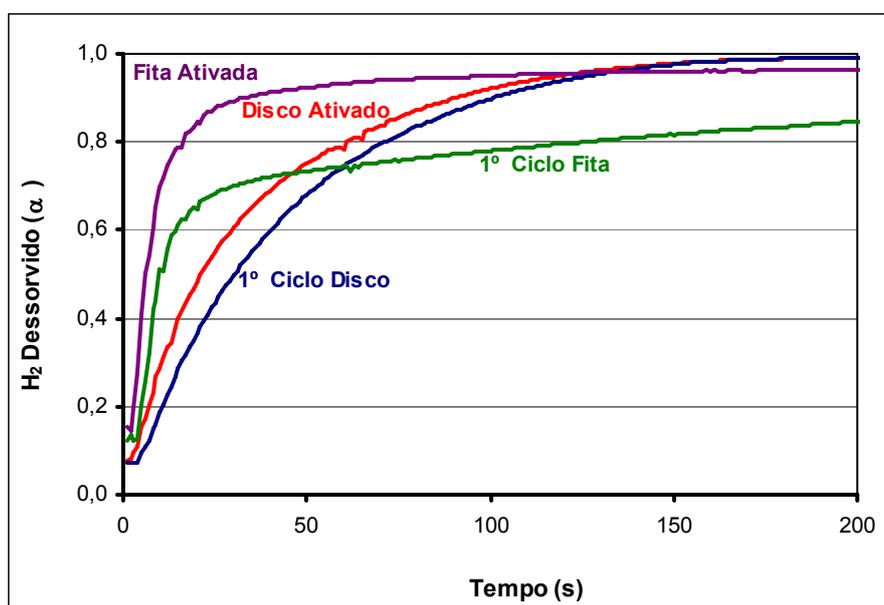


FIGURA 114. Curvas de cinética de dessorção de hidrogênio das amostras da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita e na forma de disco, no primeiro ciclo e na ativação máxima a 648 K.

O fato das amostras na forma de fita liberar o hidrogênio mais rapidamente desde o primeiro ciclo de ativação e durante os primeiros segundos da dessorção, poderia estar influenciado, possivelmente, pela maior área superficial e menor espessura da fita, o que favorece o processo de dessorção devido ao maior número de sítios de nucleação para a fase magnésio e ao menor caminho médio de difusão para o hidrogênio.

Este resultado está de acordo com o reportado para outras ligas produzidas também por solidificação rápida, como o caso das ligas $Mg_{80}Ni_{15}Nd_5$ e $Mg_{70}Ni_{25}Nd_5$ (TANAKA, 1999). Porém, como observado na FIGURA 86 da página 128, evidencia-se que a taxa de dessorção começa a diminuir após ter atingido a ativação máxima no segundo ciclo a taxas próximas da obtida durante o primeiro ciclo de ativação, o que indica uma perda das propriedades cinéticas inicialmente conseguidas. Isto possivelmente como consequência do processo de decrepitação e da natureza frágil das amostras hidretadas na forma de fitas da liga Mg-21Ni-35Nd.

A comparação da taxa de absorção entre as amostras na forma de fita e de disco na máxima ativação é mostrada na FIGURA 115. Até uma fração próxima de 0,95 as amostras da liga na forma de fita absorvem o hidrogênio mais rapidamente do que as amostras na forma de disco. Outro fato interessante nesta figura é a similaridade na taxa de absorção e de dessorção de hidrogênio em cada tipo de amostra.

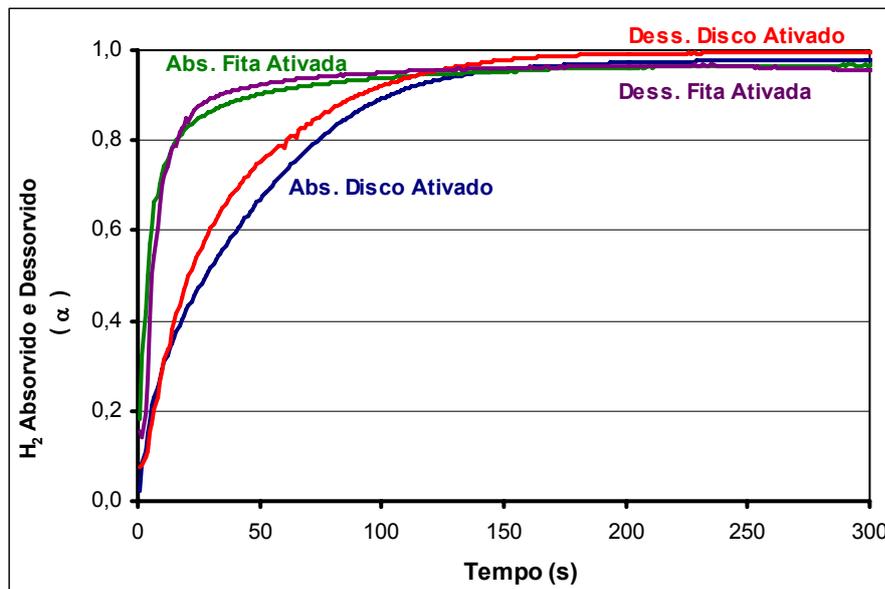


FIGURA 115. Curvas de cinética de absorção/dessorção de hidrogênio das amostras da liga Mg-21Ni-35Nd na forma de fita e na forma de disco à temperatura de 648 K.

Este resultado é possível consequência da eficiente atividade catalítica do hidreto de neodímio na absorção e na dessorção de hidrogênio, que como já foi dito, participa ativamente na dissociação e na recombinação das moléculas de hidrogênio

quando se encontra próximo da superfície, como também nos processos de formação e de decomposição dos hidretos de magnésio (YIN, 2002 e YAMADA, 2001). Como observado no difratograma da liga hidrogenada, FIGURA 79(b) na página 123, os picos mais intensos pertencem à fase do hidreto Nd_2H_5 .

Nas curvas de cinética de absorção à temperatura de 648 K, FIGURAS 82 e 83 da página 126, as amostras na forma de fita atingem a capacidade máxima de absorção e a maior taxa de hidrogenação após o segundo ciclo de ativação. Aproximadamente 82 % do hidrogênio total é absorvido em 60 s durante o segundo ciclo, após o qual e para o mesmo intervalo de tempo as amostras absorvem aproximadamente 92 % na ativação máxima. Nas temperaturas de 648, 623 e 573 K a taxa de absorção de hidrogênio nas amostras ativadas é similar, diminuindo levemente para 523 K, FIGURA 84 da página 127.

O excelente comportamento no processo de absorção de hidrogênio das fitas já foi evidenciado em ligas similares produzidas por solidificação rápida, onde, por exemplo, a significativa fase amorfa das ligas $(\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25})_{90}\text{Nd}_{10}$ e $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Nd}_{15}$ facilitou o aceso do hidrogênio às regiões hidretadas, evitando a difusão de longo alcance através do hidreto já formado, que geralmente constitui-se como a etapa mais lenta da absorção (HUANG, 2006).

Assim, é evidente que a combinação da estequiometria e da microestrutura multifásica da liga Mg-21Ni-35Nd mostrou ser uma alternativa química e metalurgicamente eficiente para diminuir o problema associado ao efeito da condição superficial das ligas de magnésio sobre os processos cinéticos de absorção e de dessorção do hidrogênio, como é o caso das camadas de óxidos superficiais que limitam tanto a hidrogenação do magnésio quanto a dessorção do hidrogênio desde o MgH_2 , (ZALUSKA, 1999).

7.3.2. Efeito Sobre as Isotermas Pressão-Composição de Dessorção.

Na TABELA 28 é apresentada a quantidade de hidrogênio dessorvido da liga Mg-21Ni-35Nd em função da temperatura. A liga em questão é comparada com ligas similares reportadas em outros trabalhos.

É interessante observar que as amostras da liga deste trabalho, $\text{Mg}_{75}\text{Ni}_{15}\text{Nd}_{10}$ (% at.), ainda que tenham apresentado relações de H/M similares à obtida na liga

Mg₈₂Al₈Ni₅Nd₅ (% at.) à temperatura de 573 K (DUARTE, 2007 e BUSTAMANTE, 2005), a qual foi também produzida pelo processo de fusão por indução com teores de Ni e Nd menores, sua estequiometria e microestrutura favoreceram o desenvolvimento das reações de formação e decomposição dos hidretos de magnésio em temperaturas mais baixas, como 523 e 503 K, nas quais as relações de H/M foram razoavelmente significativas.

TABELA 28. Quantidade de hidrogênio desorvido em função da temperatura das ligas Mg-21Ni-35Nd e Mg-7Al-9Ni-21Nd produzidas na forma de disco e das ligas Mg₇₀Ni₂₅Nd₅ e Mg₈₀Ni₁₅Nd₅ produzidas por solidificação rápida (TANAKA, 1999).

Liga	648 K		623 K		573 K		523 K		503 K	
	% H ₂	H/M								
Mg-21Ni-35Nd (% p.) Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀ (% at.)	3,21	1,36	3,31	1,40	3,30	1,40	2,45	1,03	3,8	1,64
Mg-7Al-9Ni-21Nd (% p.) Mg ₈₂ Al ₈ Ni ₅ Nd ₅ (% at.)	-	-	3,10	1,09	4,0	1,43	-	-	-	-
Mg ₇₀ Ni ₂₅ Nd ₅ (% at.)	-	-	-	-	-	1,40	-	-	-	-
Mg ₈₀ Ni ₁₅ Nd ₅ (% at.)	-	-	-	-	-	1,80	-	-	-	-
Mg ₈₆ Ni ₁₀ Nd ₄ (% at.)	-	-	-	-	5,0	1,60	-	-	-	-

Por outro lado, à temperatura de 573 K, as ligas Mg₈₀Ni₁₅Nd₅ (% at.) e Mg₈₆Ni₁₀Nd₄ (% at.) mostraram relações de H/M superiores, isto possivelmente devido à microestrutura nanocristalina e amorfa, nesse caso as ligas foram produzidas por solidificação rápida e testadas na forma de pó. Além disto, o maior teor de neodímio e menor teor de magnésio na liga Mg₇₅Ni₁₅Nd₁₀ (% at.), possivelmente favoreceram a maior proporção do hidreto Nd₂H₅ termicamente estável, o qual acelerou o processo de ativação, mas reduziu a proporção dos hidretos reversíveis MgH₂ e Mg₂NiH₄, resultando, conseqüentemente, em menores quantidades de hidrogênio desorvido e portanto menores relações de H/M.

Os valores de entalpia e de entropia de formação do hidreto MgH₂ para a liga Mg-21Ni-35Nd, calculados a partir do diagrama de Van't Hoff mostrado na FIGURA

116, foram $-67,63 \text{ kJmol}^{-1}$ ($-16,15 \text{ kcalmol}^{-1}$) e $-125,9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($-30,07 \text{ kcalmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), respectivamente. Estes valores são inferiores aos apresentados na TABELA 19 da página 78, o que significaria uma importante redução na temperatura de decomposição destes hidretos, e, portanto, na desestabilização das ligações entre os átomos de magnésio e do hidrogênio. Comportamento similar poderia estar acontecendo com o hidreto Mg_2NiH_4 , onde os valores de entalpia e de entropia calculados, $-62,0 \text{ kJmol}^{-1}$ ($-14,80 \text{ kcalmol}^{-1}$) e $-120,65 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($-28,82 \text{ kcalmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), foram ligeiramente mais baixos que os reportados na literatura, -64 kJmol^{-1} e $-122 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectivamente (SANDROCK, 1999).

O enfraquecimento ou desestabilização da ligação entre os átomos de magnésio e de hidrogênio poderia ser devido ao efeito combinado da composição química e da microestrutura multifásica da liga. Por exemplo, o níquel além de promover a dissociação da molécula do hidrogênio, permite a formação da fase Mg_2Ni , a qual durante o processo de hidrogenação forma o hidreto Mg_2NiH_4 com um valor de entalpia menor do que o apresentado pelo hidreto MgH_2 . Desta forma, os átomos de hidrogênio envolvidos entre os dois hidretos seriam mais facilmente liberados do que aqueles ligados somente ao hidreto MgH_2 (SONG, 2004). A temperatura calculada teoricamente a partir do diagrama de Van't Hoff para a decomposição do MgH_2 à pressão de 1 atmosfera foi de 536 K (263 °C), o que confirma a desestabilização deste hidreto na liga Mg-21Ni-35Nd.

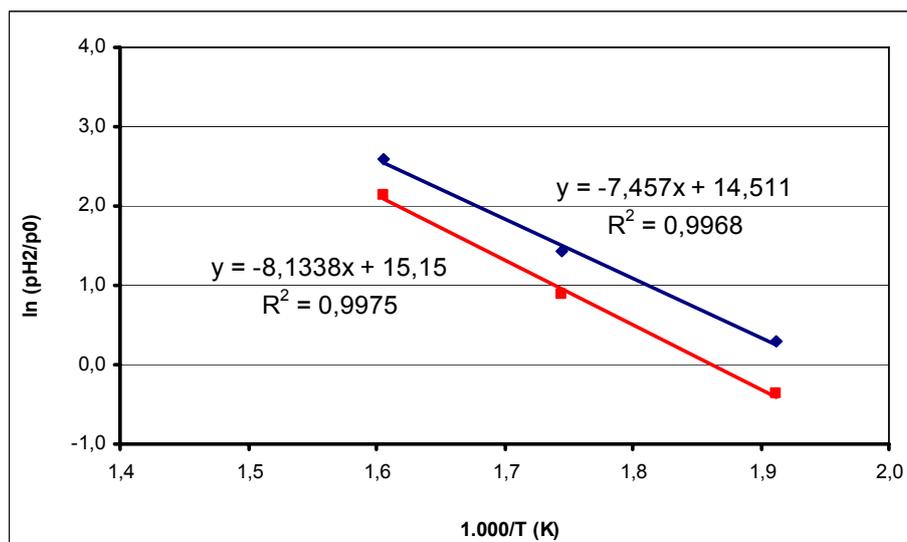


FIGURA 116. Diagrama de Van't Hoff para a liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de disco. Hidreto Mg_2NiH_4 (linha azul). Hidreto MgH_2 (linha vermelha).

ZALUSKA (1999), evidenciou que a mistura por moagem mecânica dos hidretos MgH_2 e Mg_2NiH_4 reduzia a estabilidade do hidreto de magnésio MgH_2 , favorecendo a dessorção do hidrogênio em temperaturas próprias do hidreto Mg_2NiH_4 . Nesse caso, atingiram temperaturas de dessorção na faixa entre 493 e 513 K (220-240 °C), com capacidades de armazenamento acima dos 5 % em peso, confirmando que a dissociação do hidreto de magnésio pode acontecer em temperaturas abaixo dos 573 K (300 °C), normalmente estabelecida para o MgH_2 (ZENG, 1999).

Assim, é possível que a mistura dos hidretos MgH_2 e Mg_2NiH_4 formados na liga Mg-21Ni-35Nd tivesse um efeito sinérgico, tanto na desestabilização do hidreto de magnésio, quanto nas reações de absorção e de dessorção do hidrogênio, atingindo temperaturas de absorção e de dessorção próximas de 473 K (200 °C). Além disto, deve somar-se o efeito catalisador do neodímio e seu hidreto como foi já citado anteriormente.

Os valores de entalpia e de entropia para os hidretos MgH_2 e Mg_2NiH_4 apresentados pela liga Mg-21Ni-35Nd em comparação aos obtidos por ligas similares são apresentados na TABELA 29. Como visto, nesta liga o enfraquecimento das ligações entre os átomos dos metais e do hidrogênio é maior, o que diminui os valores de entalpia e portanto reduz a estabilidade dos hidretos.

TABELA 29. Comparação dos valores de entalpia e de entropia de formação dos hidretos MgH_2 e Mg_2NiH_4 para diferentes ligas de magnésio.

Liga	Hidreto MgH_2		Hidreto Mg_2NiH_4	
	$-\Delta H_f$ (kJmol ⁻¹)	$-\Delta S_f$ (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	$-\Delta H_f$ (kJmol ⁻¹)	$-\Delta S_f$ (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
Mg-21Ni-35Nd (% p.) Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀ (% at.)	67,6	125,9	62,0	120,6
(SANDROCK, 1999 e BOWMAN, 2002)	74,5	-	64,5	122
Mg-7Al-9Ni-21Nd (% p.) Mg ₈₂ Al ₈ Ni ₅ Nd ₅ (% at.) (DUARTE, 2006)	72,4	138,4	-	-
Mg ₈₀ Ni ₁₅ Nd ₅ (% at.) (TANAKA, 1999)	76	136	69	129
Mg ₈₉ Pd ₇ Nd ₄ (% at.) (YAMADA, 2001)	77,7	136	-	-

7.4. Comparação das Propriedades Cinéticas e Termodinâmicas.

Na TABELA 30 são comparadas as propriedades termodinâmicas das ligas produzidas e caracterizadas neste trabalho.

TABELA 30. Resumo das propriedades termodinâmicas das ligas caracterizadas neste trabalho.

Liga	Mg-5Al		Mg-5Al-5Y		Mg-5Al-5Y-5Ni		Mg-21Ni-35Nd	
	% H ₂	P _{eq} (MPa)						
673 K	0,7	3,4-4,2	2,03	3,2-4,2	NM	NM	NM	NM
648 K	NM	NM	1,95	2,06-2,38	4,50	2,36-3,19	3,21	1,56-2,18
623 K	0,7	1,0-1,4	2,23	1,0-1,2	4,86	1,30-1,78	3,31	1,0-1,35
573 K	0,4	0,36-0,39	1,54	0,15-0,38	4,46	0,33-0,47	3,30	0,30-0,40
523 K	NA	NA	NA	NA	6,48	0,1	2,45	0,07-0,10
503 K	NA	NA	NA	NA	NA	NA	3,80	0,05-0,07
Temp. Dess. P=1 atm	529 K (256 °C)		542 K (269 °C)		526 K (253 °C)		536 K (263 °C)	
-ΔH (kJmol ⁻¹)	74,1		83,09		73,7		67,63	

NM: Não foi medida nessa temperatura.

NA: Não apresentou resultados nessa temperatura.

A liga Mg-5Al foi incluída na tabela para efeitos de comparação. Como esperado da análise da literatura sobre as ligas de magnésio e suas propriedades, a adição de metais como o alumínio, ítrio e níquel (em baixos teores) ao magnésio metálico teve um efeito significativo sobre a desestabilização do hidreto MgH₂. A temperatura de dessorção do hidrogênio foi reduzida e as pressões de equilíbrio

estiveram acima de 0,2 MPa (2 atm), o que está associado ao enfraquecimento termodinâmico das ligações entre os átomos dos metais e do hidrogênio. SPASSOV (2005), reportou que a adição do alumínio ao magnésio foi a principal razão para os valores de pressão de equilíbrio mais altos (acima de 2 atm.) na liga $Mg_{87}Ni_3Al_3M_7$ em 573 K, isso em comparação com o magnésio puro. A adição do níquel e do neodímio ao magnésio mostraram também ser efetivos na redução da estabilidade do MgH_2 e do Mg_2NiH_4 . A liga Mg-21Ni-35 Nd liberou cerca de 4 % em peso de hidrogênio à temperatura de 503 K (230 °C), com pressão de equilíbrio entre 0,05 e 0,07 MPa (0,5 - 0,7 atm).

Estes resultados são marcadamente significativos levando em conta a microestrutura cristalina das ligas produzidas pelo processo de fusão por indução. Isto porque resultados similares têm sido mostrados com ligas fabricadas por moagem mecânica com microestruturas nanocristalinas, o que favorece muito mais os processos de hidrogenação e decomposição do hidreto, porém, implicam o uso de técnicas mais complexas em relação à fusão por indução. Como exemplo, está o trabalho reportado por LIANG, (1999), onde a adição de 5 % at. de metais de transição ao MgH_2 por moagem mecânica favoreceu a dessorção de hidrogênio à temperatura de 508 K (235 °C), numa pressão de 0,015 MPa (0,15 atm).

Nas FIGURAS 117 e 118 são comparadas as propriedades cinéticas das ligas estudadas. As curvas de cinética de absorção e de dessorção de hidrogênio mostradas no capítulo 6 (% peso ou α vs. tempo) foram determinadas em unidades de % H liberado por segundo. Para isto foi utilizado o tempo entre as frações $\alpha=0,2$ e $0,8$ da máxima capacidade atingida em cada liga. A partir destas unidades e utilizando o valor energético do hidrogênio, 120 kJg^{-1} , a taxa de absorção e de dessorção foi também calculada em unidades de kWkg^{-1} , (OELERICH, 2001).

Na FIGURA 117 é mostrada a comparação da taxa de absorção à temperatura de 573 K (300 °C).

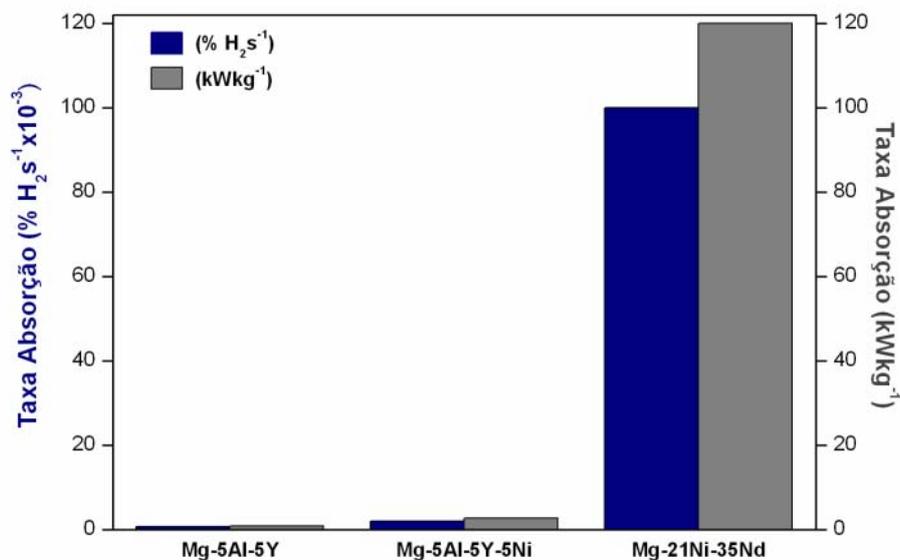


FIGURA 117. Comparação da taxa de absorção de hidrogênio das ligas Mg-5Al-5Y, Mg-5Al-5Y-5Ni e Mg-21Ni-35Nd à temperatura de 573 K.

Do gráfico é evidente o comportamento superior na taxa de absorção da liga Mg-21Ni-35Nd. Comportamento similar é também observado em outras temperaturas como mostrado na TABELA 31.

TABELA 31. Comparação da taxa de absorção de hidrogênio das ligas caracterizadas neste trabalho em função da temperatura.

Liga	Mg-5Al-5Y		Mg-5Al-5Y-5Ni		Mg-21Ni-35Nd	
	%Hs ⁻¹	kWkg ⁻¹	%Hs ⁻¹	kWkg ⁻¹	%Hs ⁻¹	kWkg ⁻¹
673 K	4,53x10 ⁻⁵	0,05	0,002	2,5	NM	NM
648 K	NM	NM	0,001	1,25	0,034	40,8
623 K	NM	NM	0,0012	1,55	0,055	66
573 K	7,98x10 ⁻⁴	0,95	0,002	2,77	0,1	120
523 K	NA	NA	6,15x10 ⁻⁴	0,74	0,13	156,7
503 K	NA	NA	NA	NA	0,045	54,4
473 K	NA	NA	NA	NA	0,027	32,14

NM: Não foi medida nessa temperatura.

NA: Não apresentou resultados nessa temperatura.

É amplamente conhecido que o magnésio metálico e suas ligas apresentam, no processo de absorção, baixa capacidade na dissociação das moléculas do hidrogênio. A probabilidade de adsorção da molécula deste gás sobre a superfície do magnésio é da ordem de 10^{-6} (OELERICH, 2001). Metais e óxidos com efeito catalítico como Pd, Ni, Fe, Ti, V, Mn, V_2O_5 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO, Al_2O_3 , Sc_2O_3 , TiO_2 e SiO_2 entre outros têm sido adicionados ao magnésio com o intuito de melhorar esta limitante (TANGUY, 1976; LIANG, 1999; OELERICH, 2001). Entretanto, e como mostrado na liga Mg-21Ni-35Nd a adição de neodímio é uma alternativa altamente favorável para reduzir o problema associado à baixa capacidade de dissociação da molécula de H_2 .

Além de atingir a máxima taxa de absorção a partir do segundo ciclo de ativação, esta liga libera o hidrogênio em temperaturas tão baixas quanto 473 K (200 °C), numa relação não desprezível ($0,027\% H_2s^{-1}$), o que equivale a $32,14 kWkg^{-1}$. Este valor é próximo do determinado para a absorção de hidrogênio no Mg nanocristalino produzido por moagem mecânica ($35 kWkg^{-1}$), porém à temperatura de 573 K.

A dissociação das moléculas de hidrogênio é precedida pela etapa de adsorção do gás sobre a superfície. Quando a superfície é inerte à reação com o H_2 , a cinética de absorção é então favorecida por superfícies com alta densidade de defeitos na estrutura cristalina. Para o caso da liga Mg-21Ni-35Nd, produzida pelo processo de fusão por indução, é altamente provável que as moléculas do hidrogênio adsorveram-se rapidamente sobre a superfície das fases cristalinas “catalíticas” da liga como fundida. Este processo favoreceria a dissociação das moléculas em átomos de H, os quais poderiam difundir-se mais facilmente ao longo das múltiplas interfaces e dos contornos de grão das diferentes fases presentes na microestrutura, FIGURA 68. Isto, em concordância com o trabalho de GROSS, (1998), onde os aditivos catalíticos dissociaram as moléculas de H_2 para que os átomos de H pudessem difundir-se mais rapidamente ao longo dos contornos de grão entre o magnésio e os aditivos.

Na FIGURA 118 é comparada a taxa de absorção de hidrogênio da liga Mg-21Ni-35Nd às diferentes temperaturas.

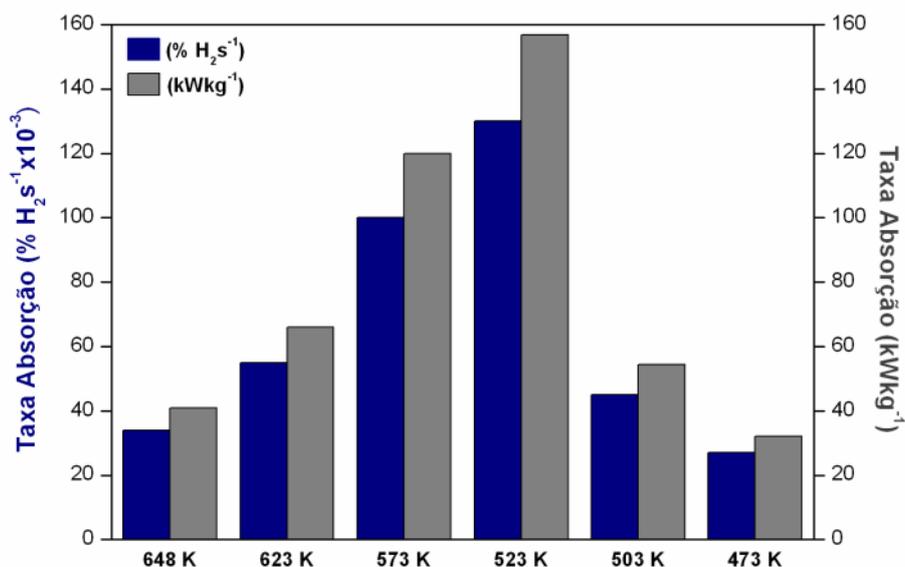


FIGURA 118. Gráfico da taxa de absorção de hidrogênio em função da temperatura na liga Mg-21Ni-35Nd, na forma de disco.

A maior taxa de absorção é apresentada na temperatura de 523 K (250 °C), atingindo valores de 0,13 %H₂s⁻¹. Este resultado poderia estar influenciado pelo fato de ser a temperatura próxima da formação do Mg₂NiH₄, o que facilitaria a maior velocidade de absorção do hidrogênio.

A taxa de absorção para esta liga a 573 K de 0,1 %H₂s⁻¹ é significativa levando em conta a forma de produção e a microestrutura cristalina da liga Mg-21Ni-35Nd. Isso, porque a taxa de absorção reportada para o MgH₂ nanocristalino com adição de óxidos catalisadores esteve entre 0,2 e 0,3 %H₂s⁻¹, como reportado por SPASSOV (2005).

Nas FIGURAS 119 (a) e (b) é comparada a taxa de dessorção de hidrogênio das ligas caracterizadas, incluindo a liga Mg-5Al às temperaturas de 673 e 623 K. Nestas, observa-se que o hidrogênio foi mais facilmente liberado nas ligas Mg-5Al-5Y-5Ni e Mg-21Ni-35Nd, o que confirma o efeito catalisador do níquel e do neodímio.

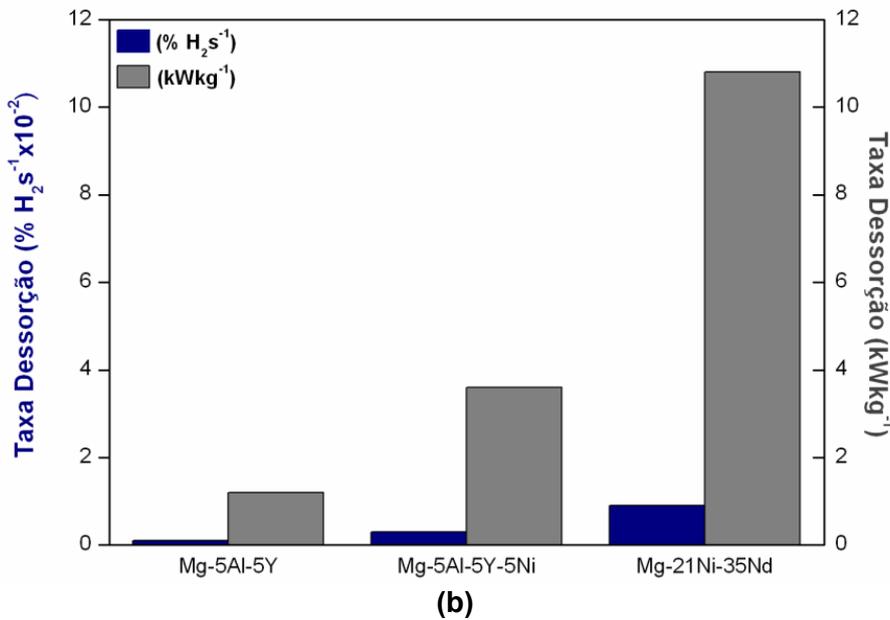
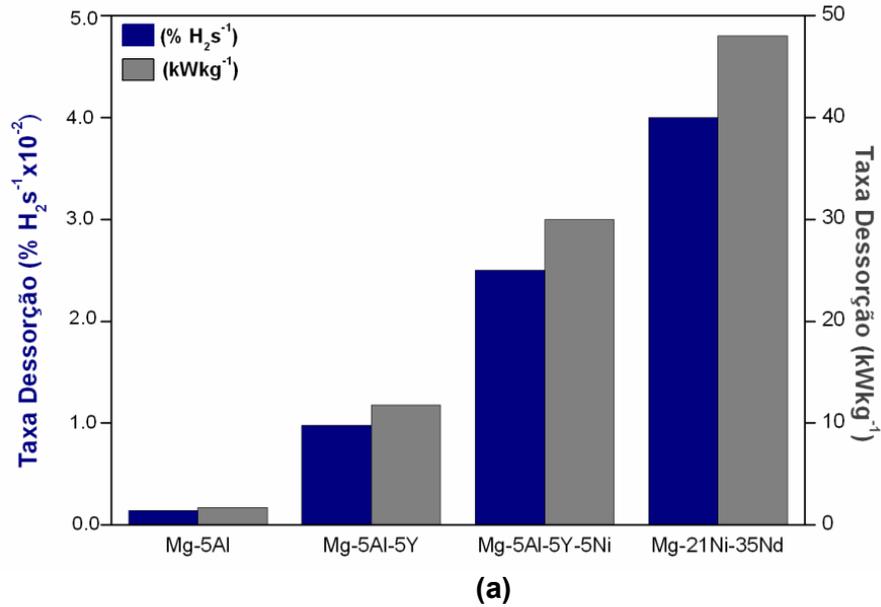


FIGURA 119. Comparação da taxa de dessorção de hidrogênio nas ligas estudadas, incluindo a liga Mg-5Al. (a) 673 K (b) 623 K.

Finalmente e como reportado por HUANG (2006), o conteúdo ótimo de Nd na liga $(Mg_{60}Ni_{25})_{100-x}Nd_x$ com $x = 2,5, 10$ e 15 (% at.) permitiu além da formação da fase amorfa e microestrutura refinada, melhorar os processos cinéticos. O Nd agiu como catalisador para a hidrogenação do magnésio. A máxima capacidade de absorção de hidrogênio 4,2 %; foi determinada para a liga com 10 % at. Nd.

Na liga Mg-21Ni-35Nd foi utilizado um teor de 10 % at. de Nd, similar ao teor utilizado por HUANG e que mostrou o melhor resultado. Porém, e como visto neste trabalho, a composição da liga não é o único fator determinante na solução dos problemas associados ao magnésio. Na liga Mg-21Ni-35Nd seria interessante avaliar a redução do teor do níquel e do neodímio até encontrar o equilíbrio entre as propriedades cinéticas, termodinâmicas, peso e custo de produção da liga. Isto levando em conta que o níquel e o neodímio são metais pesados e menos acessíveis economicamente em relação ao magnésio.

7.5. Tratamento Superficial das Ligas de Magnésio por Nitretação Iônica por Plasma Contínuo.

Dos resultados obtidos foi concluído que a camada de Mg_3N_2 não foi formada sobre a superfície das ligas de magnésio, isto possivelmente devido a:

1) vazamento provável na junta de vedação da câmara de nitretação, o qual facilitou a entrada de ar contribuindo ao incremento da concentração de oxigênio, como observado na FIGURA 88 (c) da página 130. O indício para esta hipótese é o fato de não atingir a pressão esperada de vácuo, (1×10^{-7} Pa);

2) as condições utilizadas no processo de pulverização catódica não foram suficientes para eliminar os óxidos presentes. Na pressão utilizada (133 Pa) durante o processo, o livre caminho médio dos átomos removidos por pulverização catódica era muito pequeno e, portanto, os átomos foram ionizados novamente no plasma, sendo acelerados de volta à amostra;

3) a vazão da câmara durante a pulverização catódica não foi suficiente para remover os átomos de oxigênio. Isto pode ter permitido a re-deposição destes sobre a superfície;

4) o fato do plasma ser contínuo possivelmente dificultou a saída dos átomos de oxigênio da região do plasma.

Assim, na busca da formação de camadas de nitreto sobre a superfície das ligas de magnésio e, levando em conta os problemas e limitações associados aos

processos anteriores, foi projetado um novo reator para a nitretação iônica por plasma pulsado.

7.6. Novos Desenvolvimentos

O novo reator fabricado para a formação de camadas de nitreto de magnésio utilizando a técnica de nitretação iônica por plasma pulsado é mostrado na FIGURA 120.

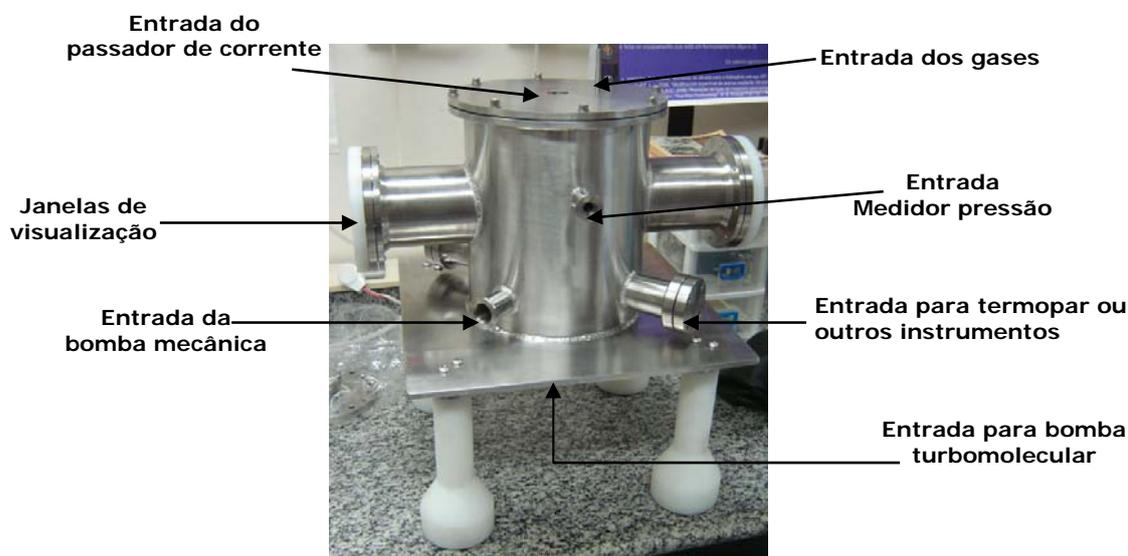


FIGURA 120. Novo reator para a nitretação iônica por plasma pulsado.

O novo reator foi projetado de forma tal a garantir a vedação total evitando a entrada de oxigênio na câmara. Junto com o reator será utilizado um conjunto de bombas mecânica e turbomolecular para atingir pressões de vácuo na ordem de 10^{-6} Pa. Para isto, a bomba turbomolecular estará diretamente ligada na parte inferior da câmara, como mostrado na FIGURA 121.

As bombas de vácuo mecânica e turbomolecular terão entradas independentes. A mecânica para operação de pré-vácuo e a turbomolecular para alto vácuo, na preparação da câmara e durante a operação de pulverização catódica, para manter a pressão num valor próximo de 10^{-1} Pa.

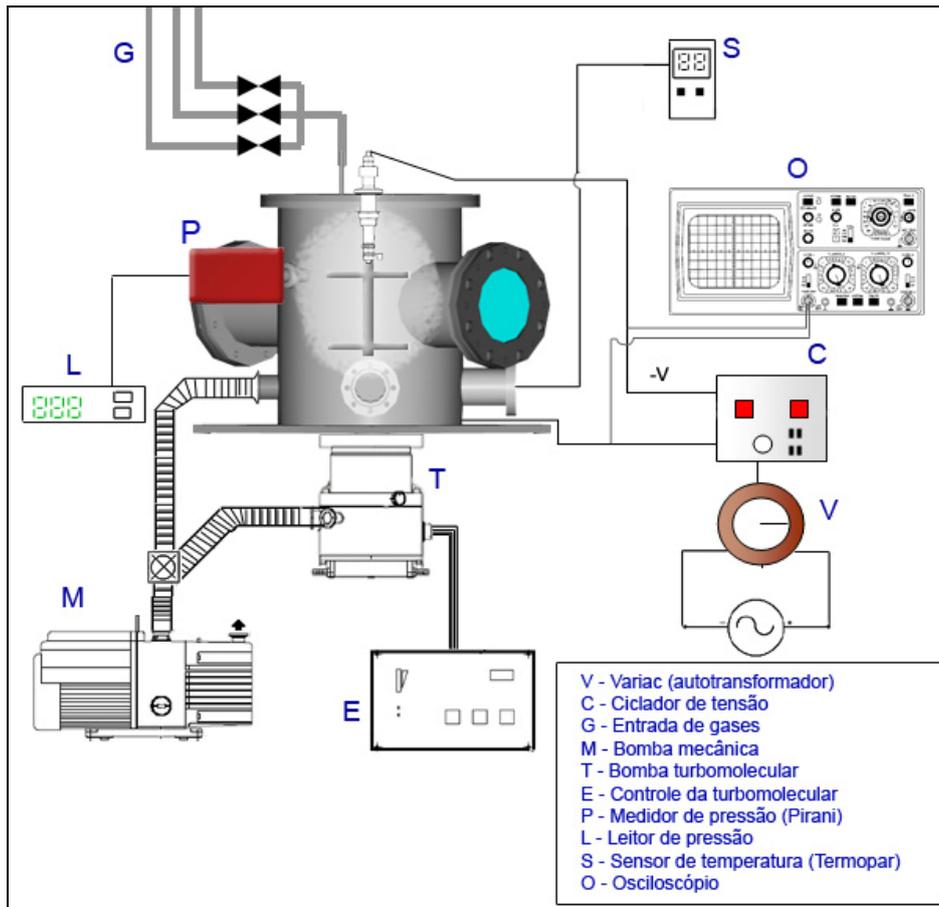


FIGURA 121. Desenho esquemático geral da bancada para a nitretação iônica por plasma pulsado.

O valor de 0,1 Pa foi calculado a partir das Equações 25 e 26 e corresponde à pressão requerida no processo de pulverização catódica, de modo a garantir o livre caminho médio necessário para a saída dos átomos de oxigênio removidos, evitando a redeposição destes sobre a amostra.

$$L = \left(\pi \cdot \sqrt{2} \cdot n \cdot d_0^2 \right)^{-1} \quad \text{Equação 25}$$

$$n = \frac{P}{k \cdot T} \quad \text{Equação 26}$$

Onde, L representa o caminho livre médio do átomo removido da superfície, n , o número de átomos ou moléculas por volume (cm^3), d_0 , o diâmetro médio dos átomos

ou moléculas, P , a pressão total no interior da câmara, k , a constante de Boltzmann e T a temperatura do gás, (BERRY, 1979). Para um valor de pressão próximo de 0,1 Pa é determinado um caminho livre médio aproximadamente de 15 cm, que corresponde à distância necessária para que os átomos de oxigênio tenham a possibilidade de sair da região de ionização do plasma.

O medidor de pressão será localizado próximo à região do plasma, isto para garantir a medição correta da pressão total dos gases. O termopar que estará em contato direto com o catodo (porta-amostras) será isolado eletricamente do anodo (corpo do reator) usando um revestimento de vidro ou alumina.

Para evitar a formação de arco elétrico entre o porta-amostras e a tampa do reator (devido à proximidade), é necessário o uso de um passador de corrente que fará o isolamento entre as duas partes mantendo a vedação apropriada. Para que o fluxo dos gases seja homogêneo dentro da câmara, a entrada dos gases foi projetada na parte superior do reator, isto considerando que o sistema de vácuo estará localizado na parte inferior, o que deixará o porta-amostras no ponto médio do percurso do fluxo dos gases.

As janelas de visualização foram desenhadas de modo a permitir o acoplamento de outros equipamentos, como por exemplo, espectrômetro de plasma para o acompanhamento *in situ* da composição do plasma. Foram projetadas além da entrada do termopar, mais duas entradas para a instalação de outros dispositivos, tais como sistema de aquecimento e canhão de elétrons para deposição física na fase vapor, entre outros.

Também foram projetados dois tipos de porta-amostras, para amostras em forma de fitas e em forma de discos, como mostrado na FIGURA 122. A geometria e dimensões dos porta-amostras foram desenhadas de forma a otimizar os parâmetros do processo como, fluxo dos gases, corrente, tensão e temperatura, evitando ou minimizando os cantos vivos que geram ionização mais intensa nessa região, devido à concentração do campo elétrico.

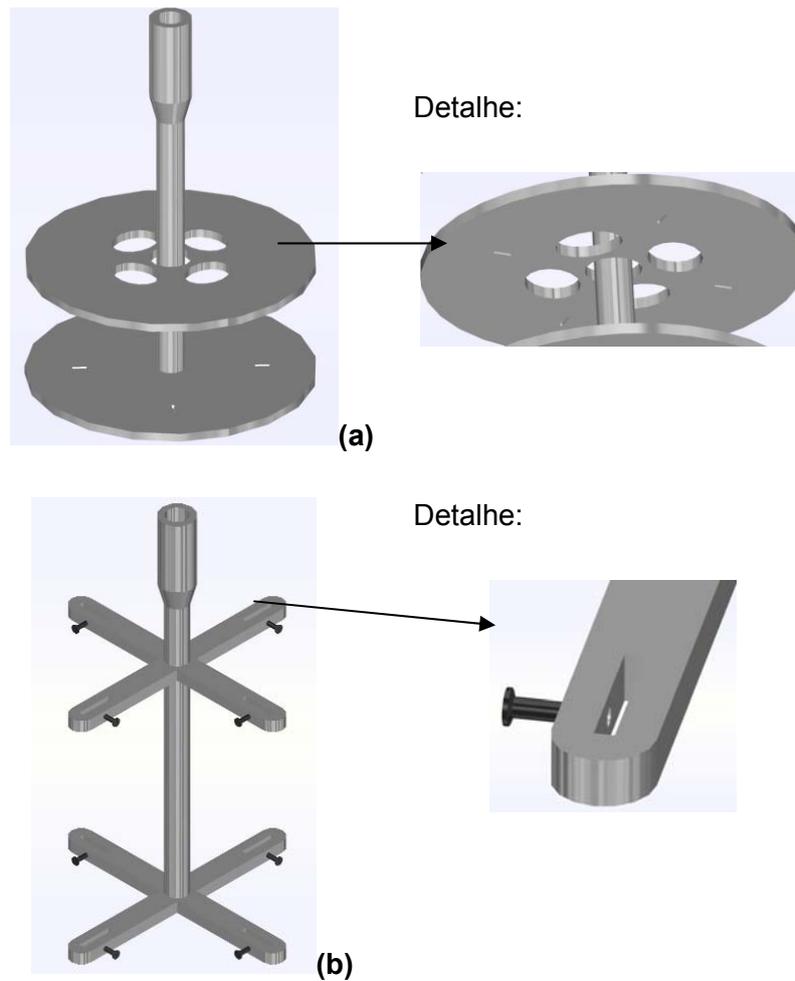


FIGURA 122. Desenho esquemático dos porta-amostras para nitretação iônica por plasma pulsado. (a) para amostras na forma de discos, (b) para amostras na forma de fitas.

Além do desenvolvimento do novo reator para nitretação iônica por plasma pulsado, iniciou-se o desenvolvimento de um equipamento de Sievert automatizado, cujo desenho é mostrado na FIGURA 123.

Este equipamento foi projetado para utilizar, além do transdutor de pressão tipo baratron com escala entre 0 e ~7 MPa, um transdutor de pressão com escala de medição entre $6,6 \times 10^{-5}$ e 0,013 MPa. Com isto, o novo equipamento de Sievert estará em condições de medir as variações de pressão devido aos processos de absorção e de dessorção de hidrogênio em pressões abaixo e acima da atmosférica.

O equipamento e seu reator serão fabricados em aço inoxidável austenítico. A temperatura no reator, assim como a programação de cada um dos processos, será controlada através de uma placa interna ao aparelho. A placa de controle será desenvolvida no Laboratório de Hidrogênio da Coppe/UFRJ.

A entrada e saída de hidrogênio, assim como as operações de vácuo no sistema serão controladas através de válvulas de controle solenóide *on-off* normalmente fechadas. O equipamento foi projetado para trabalhar na faixa de temperatura entre a ambiente e 673 K (400 °C).



FIGURA 123. Desenho esquemático do novo equipamento de Sievert automatizado, para a determinação das propriedades relativas ao hidrogênio.

8. Conclusões

- O desenvolvimento das ligas de magnésio produzidas e caracterizadas neste trabalho mostraram um comportamento cinético e termodinâmico favorável para o armazenamento reversível de hidrogênio. A temperatura de decomposição do hidreto MgH_2 , foi também consideravelmente reduzida.

- Amostras da liga Mg-5Al-5Y-5Ni atingiram alta densidade gravimétrica, acima de 6 % em peso de hidrogênio na temperatura de 523 K (250 °C), sendo superior à obtida no hidreto Mg_2NiH_4 (3,6 % em peso a 255 °C), o que representa um avanço significativo no desenvolvimento de ligas de magnésio para o armazenamento reversível de hidrogênio na forma de hidretos metálicos.

- As amostras da liga Mg-21Ni-35Nd apresentaram boa combinação das propriedades relativas ao hidrogênio: excelente comportamento nas reações dos processos de absorção e de dessorção de hidrogênio, boa capacidade de armazenamento reversível de hidrogênio, decomposição do hidreto de magnésio em temperaturas próximas de 473 K (200 °C), entalpia próxima de $-67,63 \text{ kJmol}^{-1}$, alta capacidade de dissociação da molécula de hidrogênio, sendo que não requer ciclos de ativação para atingir sua máxima capacidade de armazenamento e, excelente reatividade com o hidrogênio desde o primeiro ciclo em temperaturas próximas de 573 K (300 °C).

Os excelentes resultados podem ser atribuídos à combinação de vários fatores, entre eles:

- A microestrutura multifásica, que favorece a rápida difusão do hidrogênio, devido ao maior número de interfaces e à presença de diversas fases que reduzem a formação das camadas superficiais de MgO , facilitando os processos de ativação.

- O efeito catalítico dos metais adicionados sobre as reações de absorção e dessorção do hidrogênio, isto através da formação de hidretos mais estáveis que participam ativamente da dissociação e recombinação das moléculas do hidrogênio. Os hidretos de neodímio formados na liga Mg-21Ni-35Nd favoreceram a rápida ativação atingindo a máxima taxa de dessorção de hidrogênio e a maior quantidade de hidrogênio dessorvido desde o primeiro ciclo de ativação. O ciclo de formação e de

decomposição do hidreto Nd_2H_5 agiu como catalisador assistindo as reações reversíveis dos hidretos de Mg e Mg_2Ni . Os hidretos de ítrio na liga Mg-5Al-5Y-5Ni também mostraram ser efetivos catalisadores nas reações de absorção e de dessorção de hidrogênio.

- A adição de elementos de liga ao magnésio como Al, Ni e Y levou à formação de fases tais como AlNi , Al_4NiY , Al_3Y com efeito catalítico sobre a hidretação do magnésio, como evidenciado nas amostras da liga Mg-5Al-5Y-5Ni.

- A adição ao magnésio dos metais Al, Ni e Y favoreceu a resistência da liga Mg-5Al-5Y-5Ni às mudanças de expansão (durante a absorção) e de contração do volume da rede cristalina (durante a dessorção) nos processos de formação e de decomposição do hidreto. Isso, baseado na mínima histerese observada entre as P-C-T de absorção e de dessorção de hidrogênio nas diferentes temperaturas.

Outro fato a destacar em comparação às ligas de magnésio reportadas na literatura com boas propriedades cinéticas e termodinâmicas, é a microestrutura cristalina das ligas de Mg produzidas e caracterizadas neste trabalho. As ligas Mg-5Al-5Y-5Ni e Mg-21Ni-35Nd apresentaram temperaturas de decomposição do hidreto MgH_2 de 523 K (250 °C) e 503 K (230 °C), respectivamente.

Embora tenham sido reportados na literatura resultados próximos dos apresentados nas ligas de magnésio aqui desenvolvidas, o fato de serem produzidas a partir do processo de fusão por indução, marca uma grande diferença, não só por sua menor complexidade e custo, mas também considerando a produção destes materiais em grande escala.

Como conclusão final, pode-se mencionar que ao contrário dos métodos de armazenamento de hidrogênio comprimido em tanques de alta pressão e, de hidrogênio líquido em tanques criogênicos, onde o desenvolvimento está no seu ponto limite, ainda há muito por explorar e aprofundar no método de armazenamento de hidrogênio na forma de hidretos metálicos, particularmente nas ligas de magnésio.

Recomendações e Trabalhos Futuros

1) utilizar menores teores de níquel e de neodímio na composição da liga Mg-21Ni-35Nd atingindo propriedades cinéticas e termodinâmicas de absorção similares às apresentadas nesta liga;

2) iniciar a ativação da liga Mg-21Ni-35Nd em temperaturas menores do que 573 K, isto para estabelecer a mínima temperatura na qual a liga consegue atingir sua máxima capacidade de armazenamento desde o primeiro ciclo de ativação;

3) formar camadas de Mg_3N_2 com prévia limpeza dos óxidos de magnésio na liga Mg-5Al-5Y-5Ni, utilizando o reator desenvolvido para nitretação iônica por plasma pulsado. A redução e/ou eliminação das barreiras superficiais nesta liga permitiriam diminuir o tempo de ativação facilitando a reação de hidrogenação inicial;

4) a produção das ligas Mg-5Al-5Y e Mg-5Al-5Y-5Ni por solidificação rápida na forma de fitas. Na primeira liga poderia favorecer o aumento do volume hidretado pela maior área superficial e o menor caminho médio de difusão do hidrogênio. Na liga Mg-5Al-5Y-5Ni poder-se-ia atingir a hidretação total num tempo mais curto do que o apresentado na liga na forma de disco com espessura de 1 mm;

5) produzir ligas de magnésio Mg-5Al-5Y-10Ni pelos processos de fusão por indução e por solidificação rápida. Como visto, a adição de níquel favorece tanto os processos de absorção e de dessorção de hidrogênio quanto a desestabilização do MgH_2 através da formação do Mg_2NiH_4 .

6) caracterizar o tempo de vida útil das ligas de magnésio aqui desenvolvidas através do novo equipamento de Sievert automatizado.

9. Referências Bibliográficas

- ABDEL-AAL, H.K., et al., 2005, "A new approach to utilize hydrogen as a safe fuel", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, pp. 1511-1514.
- ABDELLAOUI, M, et al., 1998, "Structural characterization and reversible hydrogen absorption properties of Mg₂Ni rich nanocomposite materials synthesized by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 268, pp. 233-240.
- ACEVES, S., et al., 2006, "Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.31, pp. 2274-2283.
- AIZAWA, T., et al., 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 & Materials Science*, v.4, pp. 267-272.
- ANDREASEN, A., 2004, "Predicting formation enthalpies of metal hydrides", Riso National Laboratory, Report R-1484 (EN), Roskilde, Denmark.
- ANDREASEN, A., et al., 2005, "Interaction of hydrogen with an Mg–Al alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 404-406, pp. 323-326.
- AU, M., et al., 1995, "The hydrogen storage properties and the mechanism of the hydriding process of some multi-component magnesium-base hydrogen storage alloys", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 20, pp. 141-150.
- BALASUBRAMANIAM, R., 1997, "Hysteresis in metal-hydrogen systems", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 253-254, pp. 203-206.
- BARKHORDARIAN, G., et al., 2004, "Effect of Nb₂O₅ content on hydrogen reaction kinetics of Mg", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 364, pp. 242-246.
- BERRY, R. W., 1979, "Thin Film Technology", Ed. R. E. Krieger Pub Co.

- BES-Basic Energy Sciences, 2003, "Report of the basic energy sciences workshop on hydrogen production, storage and use", visto em: www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf, acessado em 03/07/06.
- BOHMHAMMEL, K., et al., 1998, "Kinetic investigations on the basis of isothermal DSC measurements of hydrogenation and dehydrogenation of magnesium hydride", *Termochimica Acta*, v. 310, pp. 167-171.
- BOGDANOVIC, B., et al., 1987 "Active MgH₂-Mg-systems for hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.12, pp. 863-873.
- BOGDANOVIC, B., et al., 1999, "Thermodynamic investigation of the magnesium-hydrogen system", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 282, pp. 84-92.
- BOGDANOVIC, B., et al., 2000, "Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 302, pp. 36-58.
- BOSSEL, U., et al., 2003, "Energy and the hydrogen economy", visto em: http://www.idatech.com/solutions/multi_fuel_solutions/Hydrogen%20Economy%20Report%202003.pdf, acessado em 20/03/07.
- BOUARICHA, S., et al., 2000, "Hydriding behavior of Mg-Al and leached Mg-Al compounds prepared by high-energy ball-milling", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 297, pp. 282-293.
- BOUOUDINA, M., et al., 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., et al., 2006, "Review on hydrogen absorbing materials-structure, microstructure, and thermodynamic properties", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, pp. 177-182.
- BOWMAN, R.C., et al., 2002, "Metallic hydrides I:hydrogen storage and other gas-phase applications", *MRS Bulletin*, 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. 381-397.
- BUSTAMANTE, L.A.C., et al., 2001, "Automóveis acionados com pilha a combustível: Impacto sobre as emissões de gases de efeito estufa no Brasil em 2020. Congresso 2001 SAE Brasil, São Paulo-SP, Brasil.
- BUSTAMANTE, L.A.C., 2005, "Produção de ligas de magnésio para armazenamento embarcado de hidrogênio", Tese de Doutorado, Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CHEN, D., et al., 2004, "Alloying effects of transition metals on chemical bonding in magnesium hydride MgH_2 ", *Acta Materialia*, v. 52, pp. 521-528.
- CMDL - Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, 2003, "Radiative climate forcing by long-lived greenhouse gases: The NOAA annual greenhouse gas index (AGGI)", visto em: www.cmdl.noaa.gov/aggi, acessado em 05/04/06.
- CONTE, M., et al., 2004, "Overview of energy/hydrogen storage : state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials", *Materials Science and Engineering*, v. 108B, pp. 2-8.
- CUI, N., et al., 1996, "Effects of yttrium additions on the electrode performance of magnesium-based hydrogen storage alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 233, pp. 236-240.
- CZUJKO, T., et al., 2006, "Investigation of the hydrogen desorption properties of Mg+10 wt.%X (X=V,Y,Zr) submicrocrystalline composites", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 414, pp. 240-247.
- DARRIET, B., et al., 1980, "Application of magnesium rich rare-earth alloys to hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 5, pp. 173-178.
- DAS, L.M., 1996, "On-board hydrogen storage systems for automotive application", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 21, pp. 789-800.

- DAVID, E., 2005, "An overview of advanced materials for hydrogen storage", *Journal of Materials Processing Technology*, v. 162-163, pp. 169-177.
- DELICHEV, P., et al., 2005, "Direct hydriding of $Mg_{87}Al_7Ni_3Mn_3$ by reactive mechanical milling in hydrogen atmosphere and influence of particle size on the dehydriding reaction", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 388, pp. 98-103.
- DENTON, A. R., et al., 1991, "Vegard's law", *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, v. 43, pp. 3161-3164.
- 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 03/07/06.
- DOE – EERE, 2005, *Programs multi-year research, development, and demonstration plan*. Visto em: <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/storage.pdf>, acessado em 03/08/06.
- DOPPIU, S., et al., 2005, "Thermodynamic properties and absorption–desorption kinetics of $Mg_{87}Ni_{10}Al_3$ alloy synthesised by reactive ball milling under H_2 atmosphere", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 404-406, pp. 27-30.
- DORNHEIM, M., et al., 2006, "Hydrogen storage materials", *Engineering Advanced Materials*, v.8, pp. 377-385.
- DOROFEEV, S., 2003, *Safety aspects of hydrogen as an energy carrier*, In: 1st European Hydrogen Energy Conference, EHEC, France 2003, visto em http://www.eihp.org/public/documents/EHEC2003_Roundtable/Roundtable_fzk_safety.pdf, acessado em 08/07/06.

DOUGLAS, D.L., 1975, "The formation and dissociation of magnesium alloy hydrides and their use for fuel storage in the hydrogen car", *Metallurgical Transactions A*, v. 6, pp. 2179-2189.

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., Geilo Norway, 14-19 Aug., ed. A.F.Anderson e A.J.Maeland, Pergamon Press.

DUARTE, G.I., et al., 2007, "Hydriding properties of an Mg-Al-Ni-Nd hydrogen storage alloy", *Scripta Materialia*, v. 56, pp. 789-792.

DYNETEK, 2005, "DyneCell Lightweight Fuel Storage Systems", visto em www.dynetek.com, acessado em 29/08/06.

EBERLE, U., et al., 2006, "Hydrogen storage in metal-hydrogen systems and their derivatives", *Journal of Power Sources*, v. 154, pp. 456 – 460.

EERE, 2001, "Hydrogen properties" visto em: www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech_validation/pdfs/fcm01ro.pdf, acessado em 03/07/06.

EERE, 2004, "Hydrogen safety" visto em: www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/safety-publications.html, acessado em 03/07/06.

EERE, 2005, "Program's multi-year research, development and demonstration plan", visto em: www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/storage.pdf, acessado em 03/07/06.

EIHP2 - European Integrated Hydrogen Project – Phase II, 2004, "Identification of the optimum on-board storage pressure for gaseous hydrogen city buses", Contract No. ENK6-CT2000-00442, visto em http://www.eihp.org/public/documents/EIHP2_WG3.1_optimum_CGH2-Bus_public.pdf, acessado em 30/09/06.

- ELAM, C., et al., 2003, "Realizing the hydrogen future: the international energy agency's efforts to advance hydrogen energy technologies", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, pp. 601-607.
- FERNÁNDEZ, J.F., et al., 2002, "Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 340, pp. 189-198.
- FERNÁNDEZ, J.F., et al., 2003 "Simultaneous TDS–DSC measurements in magnesium hydride", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 356-357, pp. 348-352.
- FLANAGAN, T.B., et al., 2005, "Some thermodynamic aspects of metal hydrogen systems", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 404-406, pp. 16-23.
- FRIEDLMEIER, G., et al., 1997, "Experimental analysis and modeling of the hydriding kinetics of Ni-doped and pure Mg", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 253-254, pp. 550-555.
- FRIEDRICHS, O., et al., 2006, "Hydrogen sorption improvement of nanocrystalline MgH₂ by Nb₂O₅ nanoparticles" *Scripta Materialia*, v. 54, pp. 1293-1297.
- GE, Q., 2004, "Structure and Energetics of LiBH₄ and Its Surfaces: A First-Principles Study", *Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, pp. 8682-8690.
- 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.
- GISS - Goddard Institute for Space Studies, 2005, "Surface temperature analysis", visto em: <http://data.giss.nasa.gov/gistemp/2005>, acessado em: 05/04/06.
- GOTO, Y., et al., 2003, "Effect of synthesis pressure on hydride phases in Mg–M systems (M=Mn, Y)", *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 4, pp. 333-338.

- GROSS, K.J., et al., 1998. "Mechanically milled Mg composites for hydrogen storage: the relationship between morphology and kinetics", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 269, pp. 259-270.
- H2 Mobility, 2006. "Hydrogen vehicles worldwide", visto em: <http://www.h2mobility.org>, acessado em: 05/04/06.
- HAN, J.S., et al., 1987, "A study of the decomposition of magnesium hydride by thermal analysis", *Journal of the Less-Common Metals*, pp. 395-402.
- HARA, M., et al., 2006, "Effect of a magnesium depletion on the Mg-Ni-Y alloy hydrogen absorption properties", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 414, pp. 207-214.
- HUANG, L.J., et al., 2006, "Hydrogen-storage properties of amorphous Mg-Ni-Nd alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 421, pp. 279-282.
- HUANG, L.J., et al., 2007, "Nanocrystallization and hydriding properties of amorphous melt-spun Mg₆₅Cu₂₅Nd₁₀ alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 432, pp. 172-176.
- HUOT, J., et al., 1998, "Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride", In: *International Symposium on Metal-Hydrogen System*, Hangzhou, China, October 4-9.
- HUOT, J., et al., 2003, "Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH –Nb nanocomposites", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 348, pp. 319-324.
- HYDROPOLE, 2007. Swiss Hydrogen Association, visto em <http://www.hydropole.ch/Hydropole/HYDROPOLE.html>, acessado em 20/03/07.
- IJAZ, M., 2000, "Hydrogen energy systems in future fuel cell electric vehicles", In: 17th International Electric Vehicle Symposium, Montreal, Canada, October 2000.
- INEEL - Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, 1999, "Safety issues with hydrogen as a vehicle fuel", INEEL/EXT-99-00522, visto em: <http://www.inl.gov/pdf>, acessado em 05/09/06.

- 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 21/07/06.
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007, *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability" report*, visto em <http://www.ipcc.ch/SPM6avr07.pdf>, acessado em 18/03/07.
- IZA – International Zeolite Association, 2006. Visto em <http://www.iza-online.org>, acessado em 18/07/2006.
- KRAINZ, G., et al., 2003 MAGNA STEYR, In: *Cryogenic Engineering Conference/International Cryogenic Materials Conference*, USA, visto em http://www.storhy.net/pdf/CEC-ICMC_C4-B-02_2003-09-26.pdf, acessado em 28/07/06.
- KHRUSSANOVA, M., et al., 2000, "Hydrogen storage characteristics of magnesium mechanically alloyed with $YNi_{5-x}Al_x$ ($x=0, 1$ and 3) intermetallics", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 307, pp. 283-289.
- 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.
- LEE, H., et al., 2005, "Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage", *Nature*, v. 434, pp. 743-746.
- LI, Q., et al., 2005, "Determination and interpretation of the hydriding and dehydriding kinetics in mechanically alloyed $LaNiMg_{17}$ composite", *Journal of Alloys and Compounds*, v.387, pp. 86-89.
- LIANG, G., et al., 1999, "Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH_2 -V nanocomposite", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 291, pp. 295-299.
- LIANG, G., 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) systems", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 292, pp. 247-252.

- LIANG, G., et al., 2000, "Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH₂-V nanocomposite", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 305, pp. 239-245.
- LIANG, G. 2004, "Synthesis and hydrogen storage properties of Mg-based alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 370, pp. 123-128.
- LIANG, G., et al., 2005, "Phase structures and hydrogen storage properties of Ca-Mg-Ni alloys prepared by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 356-357, pp. 612-616.
- 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.
- LINDE, 2006, LH₂ - liquid hydrogen vehicle tanks, visto em http://www.linde-gas.com/International/Web/LG/COM/likelgcom30.nsf/DocByAlias/hydrogen_storage, acessado em 26/07/2006.
- LOVVIK, O.M., et al., 2004, "Structure and stability of possible new alanates", *Europhysics Letters*, v. 67, pp. 607-613.
- LU, Z.P., 2004, "Effects of atomic bonding nature and size mismatch on thermal stability and glass-forming ability of bulk metallic glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 341, pp. 93-100.
- LUNDIN, C.E., et al., 1977, "A new rationale for the hysteresis effects observed in metal-hydrogen systems", In: *Hydrides for Energy Storage*, Proc. Of Int. Symp., Geilo Norway, 14-19 Aug., ed. A.F.Anderson e A.J.Maeland, Pergamon Press.
- MADDALENA, A., et al., 2006, "Study of Mg-based materials to be used in a functional solid state hydrogen reservoir for vehicular applications ", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, pp. 2097-2103.

- MAELAND, A.J., 1977, "Survey of the different types of hydrides", In: *Hydrides for Energy Storage*, Proc. Of Int. Symp., Geilo Norway, 14-19 Aug., ed. A.F.Anderson e A.J.Maeland, Pergamon Press.
- MAGNA STEYR, 2006, visto em: <http://www.magnasteyr.com>, acessado em 27/07/06.
- MARTIN, M., et al., 1996, "Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 238, pp. 193-201.
- MIRANDA, P.E.V., et al., 2002, "Análise prospectiva da introdução de tecnologias alternativas de energia no Brasil", Centro de Economia Energética e Ambiental - CENERGIA.
- MOMIRLAN, M., et al., 2005, "The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, pp. 795-802.
- MORINAGA, M., et al., 2002, "Nature of chemical bond and phase stability of hydrogen storage compounds", *Materials Science and Engineering*, V. A329–331 pp. 268–275.
- NEWELL, K., 2004, Quantum Technologies "Low cost, high efficiency, high pressure hydrogen storage" In: DOE Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program Review, visto em: www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/review04/st_2_newell.pdf, acessado em 12/07/06.
- NORITAKE, T., et al., 2002, "Chemical bonding of hydrogen in MgH₂", *Applied Physics Letters*, V.81, pp. 2008-2010.
- OELERICH, W., et al., 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, et al., 2001, "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.

- OPEL Fuel Cell, 2004, HydroGen3: The result of records, tests and know-how, visto em: http://www.gmeurope.com/marathon/5/presskits/en/presskit_fullstory_en.doc, acessado em 15/02/07.
- ORIMO, S., et al., 1997 "Hydriding properties of a nano-/amorphous-structured Mg-Ni-H system", *Journal of alloys and compounds*, v.253-254, pp. 94-97.
- OUYANG, L.Z., et al., 2006, "The hydrogen storage behavior of Mg₃La and Mg₃LaNi_{0.1}", *Scripta Materialia*, v.55, pp. 1075-1078.
- PEDERSEN, S.A., et al., 1987, "The formation of hydride in pure magnesium foils", *Journal of the Less-Common Metals*, v. 131, pp. 31-40.
- PELLETIER, J.F., et al., 2001, "Hydrogen desorption mechanism in MgH₂-nanocomposites", *Physical Review B*, v. 63, pp. 1-4.
- PERGHER, S., et al., 1999, "Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. *Química Nova*, v.22, visto em <http://www.scielo.br>, acessado em 18/07/06.
- RELAQ - Red Latinoamericana de Química, 2006, visto em <http://www.relaq.mx/RLQ/cuba/zeolita.html>, acessado em 18/07/06.
- RIIS, T., et al., 2005, "Hydrogen storage - gaps and priorities", HIA HCG Storage Paper, visto em: http://www.ieahia.org/pdfs/HIA_storage_G&P_Final_with_Rev.pdf, acessado em 05/10/06.
- ROBINSON, S.L., et al., 1994, Hydrogen storage for vehicular applications: technology status and key development areas, In: Sandia Report SAND94-8229, visto em: www.osti.gov/bridge/servlets/purl/10149247-hdOhNK/webviewable/10149247.pdf, acessado em 17/07/06.
- SANDIA, 2007, "Hydride properties data base", Sandia National Laboratories. Visto em: http://hydpark.ca.sandia.gov/db/hydrideprop_results.html, acessado em 09/12/06.

- 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., et al., 2003, "Gas-based hydride applications: recent progress and future needs", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 356-357, pp. 794-799.
- SANDROCK, G., 2005, "Vehicular Hydrogen Storage. A North American's View", In: NORSTORE Conference/Workshop, Hveragerði, Iceland, visto em http://www.norstore.ife.no/workshops/2005_Hveragerdi/Presentations/02_01_Sandrock.pdf, acessado em 18/07/06.
- SCHLAPBACH, L., et al., 1980, "Surface effects and the formation of metal hydrides", *Journal of the Less-Common Metals*, v.73, pp. 145-160.
- SCHLAPBACH, L., et al., 2001, "Hydrogen-storage materials for mobile applications", *Nature*, v. 414, pp. 353-358.
- SCHULZ, R., et al., 1999, "Recent developments in the applications of Nanocrystalline materials to hydrogen technologies", *Materials Science and Engineering*, v. A267, pp. 240-245.
- SCHÜTH, F., 2005, "Hydrogen and hydrates", *Nature*, v. 434, pp. 712- 713.
- SCI – Structural Composite Industries, 2006, "Hydrogen and CNG fuel tanks", visto em: <http://www.scicomposites.com>, acessado em 09/08/06.
- SHANG, C.X., et al., 2004, "Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH₂+M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, pp. 73-80.
- SHAPOVALOV, V., et al., 2003 "Method and apparatus for storing compressed gas", Patent No. 6520219, United States Patent.
- SHIMKO, M., 2005, "Combined Reverse-Brayton Joule Thompson Hydrogen Liquefaction Cycle", In: DOE Annual Progress Report, visto em

http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress05/v_e_1_shimko.pdf, acessado em 26/07/06.

- SIMONE, A.E., et al., 1997, "The compressive behaviour of porous copper made by the GASAR process", *Journal of Materials Science*, v. 32, pp. 451-457.
- SIROSH, N., 2002, "Hydrogen composite tank program", In: Proceedings of the 2002 U.S. DOE hydrogen program review, NREL/CP-610-32405.
- SOLOMON, B., et al., 2006, "A global survey of hydrogen energy research, development and policy", *Energy Policy*, v.34, pp. 781-792.
- SONG, Y., et al., 2004, "Influence of selected elements on the stability of magnesium Dihydride for hydrogen storage applications: A first-principles investigation", *Physical Review*, v. 69, pp. 1-11.
- SONG, M.Y., et al., 2006 "Hydrogen-storage properties of Mg-oxide alloys prepared by reactive mechanical grinding", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 415, pp. 266-270.
- SPASSOV, T., et al., 1998, "Thermal stability and hydriding properties of nanocrystalline melt-spun $Mg_{63}Ni_{30}Y_7$ alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 279, pp. 279-286.
- SPASSOV, T., et al., 1999, "Hydrogenation of amorphous and nanocrystalline Mg-based alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 287, pp. 243-250.
- SPASSOV, T., et al., 2002, "Nanocrystallization and hydrogen storage in rapidly solidified Mg-Ni-RE alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 334, pp. 219-223.
- SPASSOV, T., et al., 2004, "Mg-Ni-RE nanocrystalline alloys for hydrogen storage", *Materials Science and Engineering A*, v. 375-377, pp. 794-799.
- SPASSOV, T., et al., 2005, "Hydriding/dehydriding properties of nanocrystalline $Mg_{85}Ni_3Al_3M_7$ (M=Ti, Mn, Ce, La) alloys prepared by ball milling", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 398, pp. 139-144.

- SPASSOV, T., et al., 2005, "Hydriding/dehydriding of $Mg_{85}Ni_3Al_3Mm_7$ (Mm=La, Ce-rich mischmetal) alloy produced by mechanical milling", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 403, pp. 363-367.
- STANDER, C.M., 1977, "Kinetics of decomposition of magnesium hydride", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 39, pp. 221-223.
- TANAKA, K., et al., 1999, "Improvement of hydrogen storage properties of melt-spun Mg-Ni-RE alloys by nanocrystallization", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 293-295, pp. 521-525.
- TANGUY, B., et al., 1976, "Amelioration des conditions de synthese de l'hydrure de magnesium a l'aide d'adjuvants", *Materials Research Bulletin*, v. 11, pp. 1441-1447.
- TESSIER, P., et al., 1998, "Ball-milling of Mg_2Ni under hydrogen", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 268, pp. 285-289.
- 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 08/07/06.
- THOMAS, G.J., et al., 1999, "Hydride developments for hydrogen storage", In: Proceedings of the 1999 U.S. DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-26938.
- TRAN, N.E., et al., 2003, "Evaluation of hydrogen storage characteristics of magnesium-misch metal alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 359, pp. 225-229.
- TRAN, N.E., et al., 2006, "Analyses of hydrogen sorption kinetics and thermodynamics of magnesium-misch metal alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 240-248.

- TROTTA, B., 2000, “Barreiras de difusão para o hidrogênio em aço API 5L X-65 criadas por nitretação iônica por plasma pulsado”, Tese de Mestrado, Depto. De Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TSUSHIO, Y., et al., 1998, “Hydrogen desorption properties of the quaternary alloy system $Mg_{2-x}M_1xNi_{1-y}M_2y$ ”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 267, pp. 246-251.
- TUFFSHELL, 2006, “H₂ Fuel Tanks”, visto em: <http://www.lincolncomposites.com>, acessado em: 09/08/06.
- VIGEHOLM, B., et al., 1983, “Formation and decomposition of magnesium hydride”, *Journal of the Less Common Metals*, v. 89, pp. 135-144.
- VIGEHOLM, B., et al., 1987, “Elements of hydride formation mechanisms in nearly spherical magnesium powder particles”, *Journal of the Less Common Metals*, v. 131, pp. 133-141.
- WANG, H., et al., 2004, “Microstructure and hydrogen sorption properties of Mg-Ni/MmM5 multi-layer film by magnetron sputtering”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, pp. 1389-1392.
- WANG, P., et al., 2000, “Direct hydrogenation of Mg and decomposition behavior of the hydride formed”, *Journal of Alloy and Compounds*, pp. 209-213.
- WANG, X.L., et al., 1995, “A study of the surface composition and structure of fluorinated Mg-based alloys” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 231, pp. 397-402.
- WE-NET – World Energy Network, 1996, “Summary of annual reports”, visto em: http://www.ena.or.jp/WE-NET/report/1996/English/5_5_1.html, acessado em 04/05/04.
- WISWALL, R., 1978, “Hydrogen storage in metals”, In: Alefed, 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 technologies for vehicles", *MRS Bulletin*, pp. 684-687.
- WONG-FOY, A., et al., 2006, "Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks", *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, pp. 3494-3495.
- WOOD, C.D., et al., 2007, "Hydrogen Storage in Microporous Hypercrosslinked Organic Polymer Networks", *Chemistry of Materials*, v. 19, pp. 14.1.
- YAMADA, T., et al., 2001, "Hydrogen storage properties and phase structures of Mg-rich Mg-Pd, Mg-Nd and Mg-Pd-Nd alloys", *Materials Transactions*, v. 42, pp. 2415-2421.
- YIN, J., et al., 2001, "Improvement of hydrogen storage properties of Mg-Ni alloys by rare-earth addition", *Materials Transactions*, v. 4, pp. 712-716.
- YIN, J., et al., 2002, "Hydrogen-storage properties and structure characterization of melt-spun and annealed Mg-Ni-Nd alloy", *Materials Transactions*, v. 3, pp. 417-420.
- ZALUSKA, A., et al., 1999, "Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg₂Ni", *Journal of Alloy and Compounds*, pp. 197-206.
- ZALUSKA, A., et al., 1999 "Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 288, pp. 217-225.
- ZALUSKA, A., et al., 2005, "New catalytic complexes for metal hydride systems", *Journal of Alloy and Compounds*, v. 404-406, pp. 706-711.
- ZALUSKI, L., et al., 1995, "Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg₂Ni formed by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, v.217, pp. 245-249.
- ZALUSKI, L., et al., 1995, "Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ and FeTi", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 217, pp. 295-300.

- ZALUSKI, L., et al., 1997, "Nanocrystalline metal hydrides", *Journal of Alloys and Compounds*, v.253-254, pp. 70-79.
- ZENG, K., et al., 1999, "Critical assessment and thermodynamic modeling of the Mg-H system", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.24, pp. 989-1004.
- ZIEGER, J., 2002, *DaimlerChrysler High pressure storage of hydrogen*, In: Mid-Term Assessment Workshop EIHP II, Brussels 2002, visto em http://www.eihp.org/public/massworkshop/volume_3.zip, acessado em 10/07/06.
- ZHOU, L., 2005, "Progress and problems in hydrogen storage methods", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 9, pp. 395-408.
- ZÜTTEL, A., 2003, "Materials for hydrogen storage", *Materials Today*, pp. 24-33.
- ZÜTTEL, A., 2004a, "Hydrogen storage methods", *Naturwissenschaften*, V. 91, pp. 157-172.
- ZÜTTEL, A., et al., 2004b, "Hydrogen density in nanostructured carbon, metals and complex materials", *Materials Science and Engineering B*, v. 108, pp. 9-18.