



DESENVOLVIMENTO DE LIGAS A BASE DE PALÁDIO PARA O USO COM
HIDROGÊNIO

Eduardo Ribeiro Lagreca

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Novembro de 2009

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS A BASE DE PALÁDIO PARA O USO COM HIDROGÊNIO

Eduardo Ribeiro Lagreca

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Profa. Vitória Maria Tupinamba Souza Barthem, D.Sc.

Profa. Viviane Monteiro Azambuja, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2009

Lagreca, Eduardo Ribeiro

Desenvolvimento de Ligas a Base de Paládio para o Uso com Hidrogênio/ Eduardo Ribeiro Lagreca. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

VI, 91 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 88-91.

1. Difusibilidade e Permeabilidade do Hidrogênio no Pd. 2. Oxidação interna. 3. Difração de raios-X de alta resolução. I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Agradecimentos

Ao meu orientador, professor Dilson Silva dos Santos, pela dedicação, amizade e atenção. Certamente sem a sua colaboração este trabalho não teria sido realizado.

Aos meus pais e minhas irmãs, que são os alicerces da minha formação como ser humano, pelo amor e carinho ao longo de todos esses anos.

À Pê pelo amor, companheirismo, incentivo e apoio constantes. É muito bom poder contar com uma pessoa especial nos momentos difíceis!!

Ao professor Luiz Henrique, pela contribuição à minha formação como “engenheiro” e por tornar o ambiente de trabalho mais descontraído e agradável.

Ao Luis Lemus e ao Marcelo, pela amizade e pelas contribuições a este trabalho.

Aos amigos da PROPMEC Alejandro, Cerrote, Cíntia, Felipe, Fernandes, Gabriela, Jéssica, Karla, Léo Roberto, Monique, Róbson, Sônia, Suelen e Tatiane e todos os outros que tornaram os dias de trabalho mais agradáveis e prazerosos.

Aos técnicos da Universidade, os quais sempre se mostraram prestativos e dispostos a ajudar, em especial o Nelson que poliu quase todas as minhas amostras.

À CAPES pela bolsa de mestrado e apoio financeiro a esta pesquisa.

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

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS A BASE DE PALÁDIO PARA O USO COM HIDROGÊNIO

Eduardo Ribeiro Lagreca

Novembro/2009

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

As ligas de Pd são muito utilizadas em filtros separadores e purificadores de hidrogênio. No presente trabalho, foram estudadas a difusibilidade e permeabilidade do hidrogênio em ligas de paládio com adição de Nb e Zr. As ligas binárias foram sintetizadas por fusão a arco com adição de 3 e 5% em massa dos elementos de liga. As amostras foram laminadas a frio e posteriormente divididas em três grupos para tratamentos térmicos de recozimento e oxidação interna. Este último tratamento promoveu a formação de precipitados óxidos de nióbio e zircônio nas respectivas ligas, os quais foram observados por microscopia eletrônica de varredura - MEV - e difração de raios-X de alta resolução, para a sua caracterização e análise estrutural. As ligas foram submetidas a testes de permeação de hidrogênio por via gasosa, de modo a caracterizar a influência da microestrutura na difusibilidade e permeabilidade do hidrogênio. De forma a validar os resultados obtidos, uma amostra de Pd puro também foi submetida a este teste. A liga de Pd_{0,95}Zr_{0,05} oxidada a 1073K apresentou as maiores permeabilidade e difusividade dentre todas as amostras estudadas. Isso ocorreu por causa da formação dos óxidos de ZrO₂ que proporcionaram curtos-circuitos de difusão, o que também causou um aumento no fluxo de hidrogênio no estado estacionário.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEVELOPMENT OF PALLADIUM-BASED ALLOYS FOR HYDROGEN RELATED
APPLICATIONS

Eduardo Ribeiro Lagreca

November/2009

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Material and Metallurgical Engineering

Pd alloys are widely used as filters for hydrogen separation and purification. In the present work, the kinetics of hydrogen in palladium alloys with Nb and Zr additions was studied. These binary alloys had been synthesized by arc fusion with addition of 3 and 5 weight percent of the alloying elements. The samples were cold rolled and later divided into three groups for annealing and internal oxidation treatments. This last one promoted the formation of precipitates of niobium and zirconium oxides, which had been analyzed by scanning electron microscopy - SEM – and high resolution X-ray diffraction, for its characterization and structural analysis. The alloys were submitted to hydrogen gas permeation tests, in order to characterize the microstructure's influence in the hydrogen diffusivity and permeability. One sample of pure Pd was also tested for the validation of the obtained results. The Pd_{0,95}Zr_{0,05} alloy, internally oxidized at 1073K, presented the highest permeability and diffusivity amongst all the studied samples. This occurred because of the formation of ZrO₂ oxides which promoted diffusion short-circuits, what also caused an increase in the hydrogen flow rate at the stationary state.

Sumário

1 – Introdução	1
2 - Revisão Bibliográfica	3
2.1 - O Hidrogênio.....	3
2.2 - Interação do H com os metais	4
2.2.1 – Difusibilidade, Permeabilidade e Solubilidade do Hidrogênio.....	5
2.2.2 - Interação do H com os defeitos cristalinos	9
2.3- Solução Sólida	13
2.4- Hidretos	14
2.4.1- Formação dos hidretos.....	15
2.4.2- Etapas da formação ou decomposição da fase hidreto - cinéticas de absorção e dessorção:	18
2.4.3- Aspectos termodinâmicos da formação de hidretos.....	20
2.5 - Armazenadores de Hidrogênio:.....	23
2.6 – Filtros purificadores e separadores de H	24
2.7- Oxidação Interna.....	28
2.8 – Principais técnicas de caracterização.....	32
2.8.1 - Permeação.....	32
2.8.2 - DSC	35
2.8.3 - Curvas PCT.....	36
3- Procedimentos Experimentais	37
3.1 - Fundição e laminação das ligas.....	37
3.2 - Tratamentos térmicos.....	39
3.3 – Difração de raios-X de alta resolução	39
3.4 – Microscopia eletrônica de Varredura - MEV.....	41
3.5 - Permeação Gasosa.....	42
4- Resultados e Discussão.....	45
4.1- MEV.....	45
4.2- Difração de raios-X.....	55
4.3- Permeação Gasosa.....	65
5 – Conclusões	87
6 – Sugestões de Trabalhos Futuros.....	88
7 – Referências bibliografias	89

1 – Introdução

Embora o hidrogênio seja o elemento mais abundante na Terra, menos de 1% deste é encontrado puro, sob a forma gasosa na atmosfera. O restante está associado a outros elementos: uma parte em hidrocarbonetos e a grande maioria na água [1]. Sendo assim, para se obter hidrogênio puro, é necessário retirá-lo dessas moléculas, através de processos como, por exemplo, a eletrólise da água ou a reforma de hidrocarbonetos.

Atualmente, a produção mundial de hidrogênio é da ordem de 50 a 80 milhões de toneladas anuais [1-3] e a maior parte desta se dá através da reforma de gás natural [2], com cerca de 85% de participação na produção total [3]. As indústrias química e petroquímica são responsáveis por aproximadamente 95% do consumo de hidrogênio: a primeira principalmente através da produção de amônia, enquanto que a segunda através do processo de hidrocrackeamento [3].

Além disso, o hidrogênio possui algumas características que fazem dele um forte candidato a se tornar o vetor energético do futuro; dentre elas destacam-se sua alta capacidade energética – o hidrogênio possui o maior poder calorífico por unidade de massa entre os combustíveis químicos [1] – e a segurança ambiental dos processos que envolvem sua utilização [3]. Dessa forma, estabeleceu-se o conceito de economia do hidrogênio e em novembro de 2003 foi criada a “*International Partnership for the Hydrogen Economy*” (IPHE), com o principal objetivo de organizar e implementar atividades de pesquisa, desenvolvimento e comercialização de tecnologias relacionadas com o hidrogênio e células a combustível [2].

Sendo assim, a tendência é que a demanda mundial por hidrogênio aumente muito e para viabilizar a completa substituição dos combustíveis fósseis, seria necessário que a produção de hidrogênio fosse, no mínimo, 100 vezes maior que a atual [1].

Em todas as formas de produção de hidrogênio – seja ela, por exemplo, através da reforma de gás natural - é necessário o uso de filtros para separá-lo dos outros subprodutos da reação - CO e CO₂, no caso do exemplo acima – tornando-o de alta pureza. O principal filtro utilizado hoje em dia é feito de Pd-23%Ag, mas sua durabilidade é um pouco comprometida pela formação de hidreto. Sendo assim, há uma forte demanda por novos materiais capazes de substituir as ligas de Pd-Ag na utilização de filtros, tanto do ponto vista de aumentar sua durabilidade como para melhorar suas propriedades, ou seja, elevar tanto a difusibilidade como a permeabilidade de H₂.

Com base neste contexto, o presente trabalho objetivou desenvolver e caracterizar ligas de Pd-Nb e Pd-Zr oxidadas internamente e testá-las quanto sua possível utilização como filtro separador e purificador. Para tal caracterização, foi investigada, através da técnica de permeação de H₂ por via gasosa, a influência da adição de elementos de liga em solução sólida e da formação de nano-óxidos na permeabilidade e difusibilidade do hidrogênio. Para a caracterização da microestrutura das ligas oxidadas internamente, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura – MEV – e para a análise da formação de óxidos e suas respectivas estruturas, foram realizadas medidas de difração de raios-X de alta resolução no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS. A liga de Pd_{0,95}Zr_{0,05} oxidada a 1073K se mostrou bastante promissora para futura aplicação como filtro, uma vez que esta apresentou as maiores permeabilidade e difusividade dentre todas as amostras estudadas.

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 - O Hidrogênio

São conhecidos três isótopos do hidrogênio: deutério (D), trítio (T) e prótium (H). Este último pode ser encontrado em várias formas diferentes; como um gás monoatômico, em baixas densidades, moléculas diatômicas, em condições normais, condutor metálico, a pressões elevadas, ou como um plasma ionizado, a temperaturas muito altas [4]. A figura 2.1 mostra o diagrama de fases para o H, onde se destaca a baixíssima temperatura crítica para o H_2 , de aproximadamente 33K, devido à forte interação repulsiva existente entre suas moléculas [5].

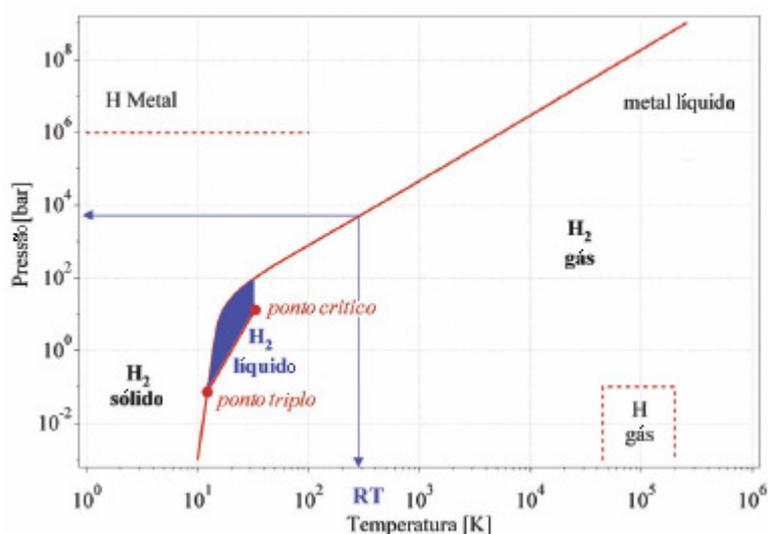


Figura 2.1: Diagrama de fases primitivo do H. Adaptado de [5].

Além disso, o hidrogênio, por possuir uma eletronegatividade média, forma diferentes tipos de ligações com os elementos que ele interage [4]. Sendo assim, ele pode aparecer como um ânion ou cátion em compostos iônicos, formar ligações covalentes, por exemplo, com o carbono, ou até se comportar como um metal para formar ligas ou compostos intermetálicos à temperatura ambiente, os quais são chamados de hidretos [5].

2.2 - Interação do H com os metais

O H se dissolve na rede cristalina de um metal ocupando os sítios intersticiais da mesma. Os sítios intersticiais das três redes cristalinas principais - cúbica de face centrada, cfc, hexagonal compacta, hc, e cúbica de corpo centrado, ccc - são representados na figura 2.2 a seguir. Observa-se que apenas os sítios octaédricos e tetraédricos são mostrados, uma vez que eles são praticamente os únicos preenchidos pelos átomos de H dissolvidos nestas redes cristalinas [4; 6].

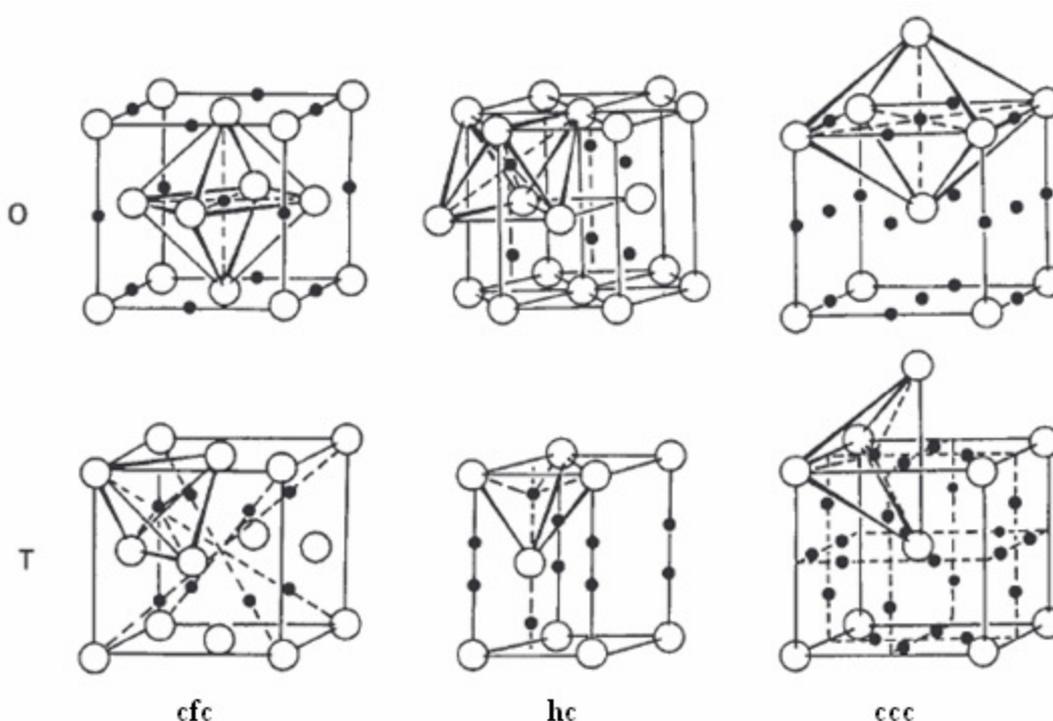


Figura 2.2: Representação dos sítios octaédricos (O) e tetraédricos (T) para as cfc, hc e ccc. Adaptado de [4].

A tabela 2.1 a seguir mostra, para as redes cristalinas representadas acima, o tamanho e o número de seus sítios intersticiais:

Tabela 2.1: Número e tamanho dos sítios intersticiais por estrutura [4].

Estrutura	fcc e hcp ($c/a = 1,633$)		ccc	
	O	T	O	T
Sítio ^a				
Número ^b	1	2	3	6
Tamanho ^c	0,414	0,225	0,155	0,291

^a O: sítios octaédricos; T: sítios tetraédricos.

^b Número de sítios intersticiais por átomo do metal.

^c Esfera de raio máximo para ser acomodada no espaço intersticial formado pelos átomos esféricos do metal. Em unidades do raio do átomo do metal.

Em geral, o hidrogênio ocupa os sítios octaédricos nas redes cúbica de face centrada e hexagonal compacta, e os sítios tetraédricos na rede cúbica de corpo centrado [4]. Ou seja, conforme se observa na tabela, o hidrogênio tem preferência por ocupar os sítios maiores, visto que, desta forma, a deformação na rede será menor, reduzindo a energia total do sistema.

2.2.1 – Difusibilidade, Permeabilidade e Solubilidade do Hidrogênio

Difusibilidade do hidrogênio

Em processos de absorção ou dessorção de gases por corpos metálicos, nos quais a difusão é a etapa controladora da velocidade de reação, procura-se pelo perfil de concentração dos átomos de gás dissolvidos no metal, $c(x,y,z)$, e pela sua dependência com o tempo de reação, t , ou seja, $c(x,y,z,t)$. Entretanto, em certas circunstâncias é suficiente conhecermos a relação entre a quantidade total de gás absorvido ou dessorvido e a concentração média na amostra em função do tempo, $\bar{c}(t)$ [6].

Estas grandezas podem ser encontradas, na prática, resolvendo-se as equações de Fick para a difusão, um problema fortemente dependente da condição inicial, distribuição uniforme ou não da concentração, e da geometria do corpo sólido, condição de contorno.

A primeira lei de Fick trata da relação entre o gradiente de concentração, c , e o fluxo, J , de átomos transportados. No caso mais simples, de uma única dimensão, x , a relação é a que se segue:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

onde D é o coeficiente de difusão, ou difusividade, expresso, por exemplo, em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. O sinal negativo indica que o fluxo de átomos é em sentido contrário ao do gradiente de concentração, ou seja, o fluxo é da região de maior concentração para a de menor concentração [6].

Obedecendo às condições de continuidade e restringindo o problema à situação em que o coeficiente de difusão, D , não dependa da concentração, e, por conseguinte, não

dependa da posição, ainda unidimensionalmente, a segunda lei de Fick, equação 2, pode ser escrita como:

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

Esta relação acopla, portanto, a variação temporal de c com a variação de c na direção x.

Numa dada rede cristalina, o coeficiente de difusão do hidrogênio, D, depende, principalmente, da temperatura T do sistema. Em muitos casos, para uma dada faixa de temperaturas, a dependência de D com T pode ser descrita com uma relação do tipo de Arrhenius, conforme a equação abaixo [4]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

onde D_0 é o fator pré-exponencial, R a constante universal dos gases e E_a a energia de ativação para a difusão.

Para ilustrar a difusibilidade do hidrogênio, a tabela 2.2 mostra os valores de D_0 e E_a para alguns metais com estrutura ccc e cfc.

Tabela 2.2: Parâmetros do coeficiente de difusão do hidrogênio em alguns metais ccc e cfc [4].

Metal (cfc)	T (K)	D_0 ($10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	E_a (eV)
Cu	723-1200	11,3	0,40
Ni	220-330	1,8	0,40
	385-620	6,7	0,41
	620-1600	6,9	0,42
Pd	230-760	2,9	0,230
Metal (ccc)	T (K)	D_0 ($10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	E_a (eV)
Fe	290-1040	4,2	0,040
V	143-667	$3,1 \pm 0,8$	$0,045 \pm 0,004$
	810-1380	8,9	0,113
Nb	108-250	$0,9 \pm 0,2$	$0,068 \pm 0,004$
	250-560	$5,0 \pm 1,0$	$0,106 \pm 0,006$
	873-1390	10	0,144
Ta	90-190	$0,028 \pm 0,012$	$0,042 \pm 0,006$
	250-573	$4,2 \pm 1,2$	$0,136 \pm 0,010$
	986-1386	10	0,167

Analisando os dados da tabela anterior, pode-se concluir que, geralmente, para uma mesma temperatura, a difusão do hidrogênio é mais rápida nos metais ccc que nos cfc; uma vez que a energia de ativação para a mesma é consideravelmente menor na rede dos primeiros que dos últimos. Isto ocorre pois, na rede ccc, freqüentemente a distância entre os sítios intersticiais é menor, além da interferência dos átomos de metal nos caminhos de difusão desta rede ser menos intensa que nas redes cfc [4].

Permeabilidade do Hidrogênio

A uma temperatura constante, a permeabilidade do hidrogênio através de uma membrana é dada pela seguinte equação [7]:

$$P_{H_2} = \frac{J_{ss}}{(p_{H_2, \text{ent.}}^n - p_{H_2, \text{saida}}^n)} s \quad (4)$$

onde P_{H_2} é a permeabilidade do hidrogênio; J_{ss} é seu fluxo no estado estacionário; $p_{H_2, \text{ent.}}^n$ e $p_{H_2, \text{saida}}^n$ são as pressões parciais de hidrogênio no lado de entrada e saída da amostra, respectivamente; s é a espessura da amostra; e n é um fator de dependência do fluxo de hidrogênio com sua pressão parcial, geralmente $0,5 < n < 1,0$.

Para baixas concentrações de hidrogênio, onde a lei de Sievert é válida, a equação 4 pode ser reescrita como [7]:

$$P_{H_2} = D_{H_2} K_S = \frac{J_{ss}}{(p_{H_2, \text{ent.}}^{0,5} - p_{H_2, \text{saida}}^{0,5})} s \quad (5)$$

onde D_{H_2} é coeficiente de difusão do hidrogênio e K_S é a constante de Sievert.

O fator n é considerado um indicador da etapa controladora do processo de permeação do hidrogênio e sempre que a etapa mais lenta for a difusão do hidrogênio pelo metal, n será igual a 0,5 [7].

Assim como a difusividade, a permeabilidade também pode ser expressa, para uma mesma pressão de carregamento de hidrogênio a uma mesma temperatura, por uma equação do tipo Arrhenius, conforme a equação 6 abaixo [7]:

$$P_{H_2} = P_{H_2}^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

onde $P_{H_2}^0$ é o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação e R a constante universal dos gases.

Solubilidade do Hidrogênio

Em condições moderadas de pressão e temperatura, pode-se conseguir o equilíbrio entre o hidrogênio gasoso – composto por moléculas de H_2 - e átomos de H dissolvidos num metal sólido ou líquido. Esta situação pode ser representada pela equação 7 abaixo [6]:



Nesta situação de equilíbrio, a concentração de hidrogênio dissolvido no metal define sua solubilidade, S, no mesmo. Sendo assim, dentro do limite de solução ideal, a dependência de S com a temperatura pode ser expressa matematicamente como [8]:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-Q_H}{RT}\right) \quad (8)$$

onde S_0 é o fator pré-exponencial, Q_H é a entalpia de solução do hidrogênio e R é a constante dos gases.

2.2.2 - Interação do H com os defeitos cristalinos

Os defeitos cristalinos exercem considerável influência sobre o comportamento termodinâmico e a migração de solutos intersticiais, como o hidrogênio. Estes defeitos compreendem qualquer tipo de descontinuidade do reticulado cristalino de um metal puro, podendo ter características pontuais (lacunas, átomos solutos substitucionais, etc.), lineares (discordâncias) superficiais (contornos intergranulares, interfásicos, etc.) e volumétricas (trincas, bolhas) [6].

Devido à interação com os campos de deformação gerados pelos defeitos na rede cristalina - como discordâncias, lacunas e precipitados - o hidrogênio apresenta uma preferência por determinados interstícios vizinhos a estes defeitos, de forma que a ocupação destes sítios, chamados de sítios de captura, reduz a energia do sistema. Existem também sítios cuja ocupação aumenta a energia interna do cristal, um comportamento oposto ao apresentado pelos sítios de captura e, por isso, denominados sítios de anticaptura ou antiaprisionamento. Logo, pode-se dizer que os sítios de captura atraem os solutos intersticiais, enquanto que a ocupação dos sítios de anticaptura é pouco provável, exceto em temperaturas elevadas. A figura 2.3 a seguir apresenta esquematicamente a energia potencial do reticulado cristalino vizinho a um sítio de captura [6].

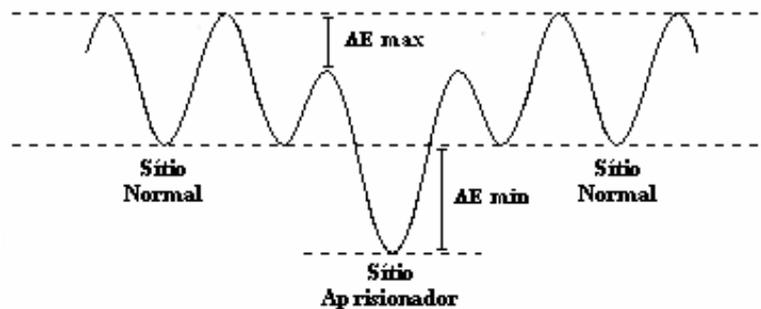


Figura 2.3: Representação esquemática da energia potencial do reticulado cristalino vizinha a um sítio aprisionador. Adaptado de [6].

O efeito da captura pode ser reversível ou irreversível, dependendo da redução de energia e da temperatura. Quando a temperatura é suficientemente elevada, e a redução da energia é comparável com a energia térmica, kT , um equilíbrio termodinâmico pode ser estabelecido entre os solutos intersticiais livres e capturados. Além disso, os sítios de captura apresentam diferentes graus de ocupação, entendida como a capacidade de aprisionar uma determinada quantidade de soluto. Sendo assim, o aprisionamento dos átomos de hidrogênio

nos sítios de captura pode alterar sua solubilidade no metal [6]. A figura 2.4 a seguir ilustra como os defeitos e a microestrutura do metal influenciam na localização do hidrogênio no mesmo.

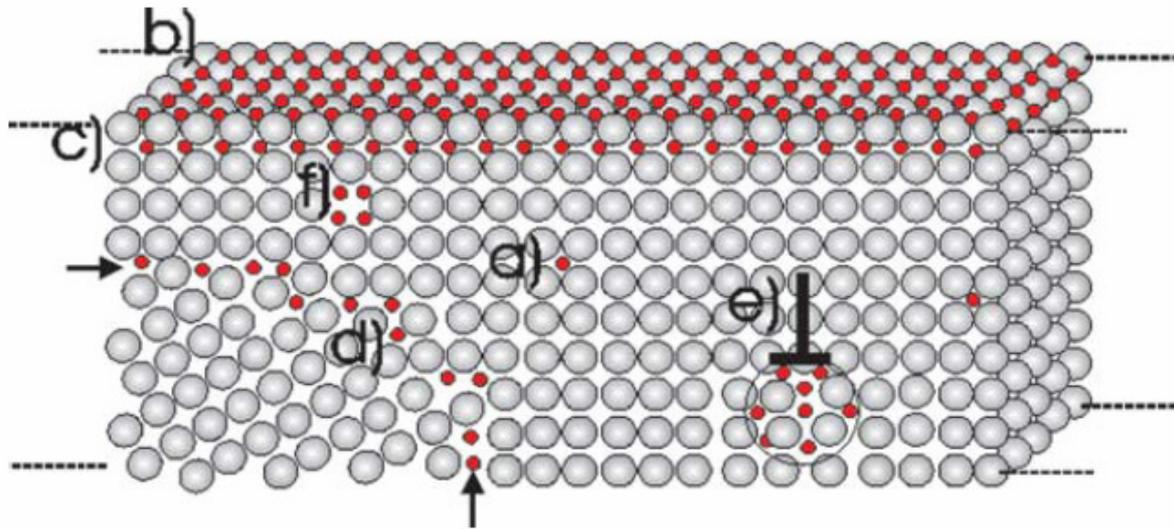


Figura 2.4: Ilustração da segregação do hidrogênio nos diferentes tipos de defeitos, onde as esferas cinzas e vermelhas representam, respectivamente, os átomos da rede cristalina e de hidrogênio. Em (a) é representada a ocupação dos sítios intersticiais; (b) e (c) mostram os átomos de H dissolvidos, respectivamente, em sítios superficiais e subsuperficiais; (d) representa a segregação do H nos contornos de grão; (e) ilustra a acumulação de H em discordâncias do tipo aresta; finalmente, (f) mostra átomos de H aprisionados em uma lacuna. Adaptado de [9].

Interação do hidrogênio com lacunas e discordâncias;

A deformação a frio gera discordâncias e lacunas que influenciam diretamente na difusibilidade e solubilidade do H nos metais e ligas, uma vez que estes defeitos funcionam como sítios de aprisionamento. Sendo assim, quanto maior for a deformação no metal, maior será a quantidade de discordâncias e lacunas geradas, aumentando o número de sítios aprisionadores [8].

Kirchheim [10] realizou medidas da difusividade do H no Pd cristalino nas condições recozido a 1673K e encruado 20%, por laminação a frio. Neste trabalho, o autor estudou a dependência da difusibilidade aparente com a concentração de hidrogênio no metal, conforme ilustra a figura 2.5 a seguir.

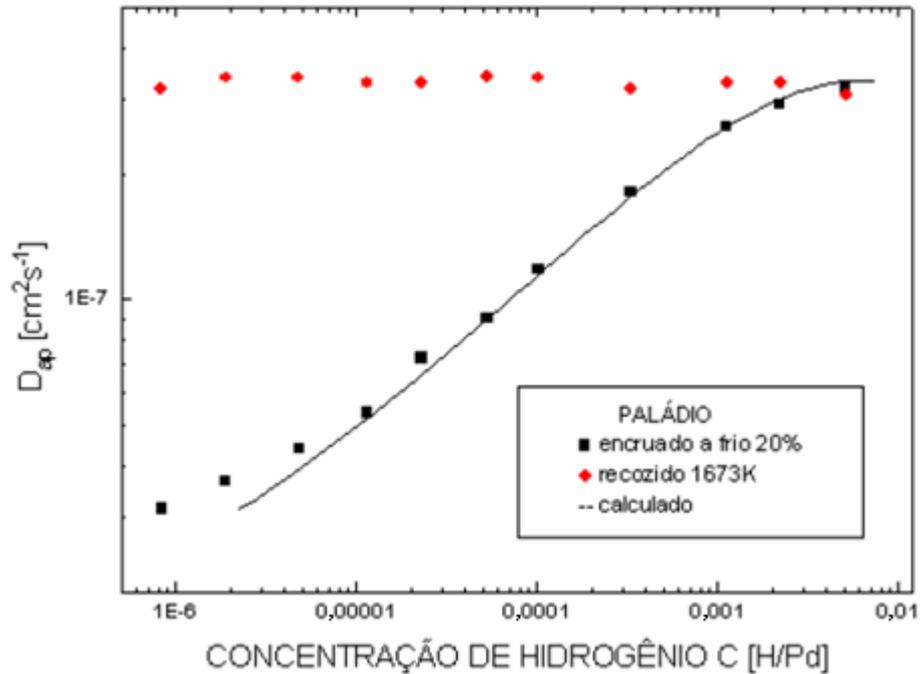


Figura 2.5: Dependência da difusibilidade aparente, D_{ap} , com a concentração de hidrogênio, C , para o paládio recozido e encruado. Adaptado de [10].

A análise desta figura mostra que a difusibilidade aparente do H no Pd recozido é independente da concentração do primeiro no metal, mantendo-se aproximadamente constante para toda a faixa de concentrações analisada. Por outro lado, no Pd encruado, a difusibilidade apresentou uma forte dependência com a concentração de H; partindo de um valor baixo para concentrações pequenas e se aproximando do valor medido no Pd recozido para concentrações maiores.

Este comportamento, observado no Pd encruado, pode ser explicado pelo fato de a laminação a frio provocar um aumento significativo nas densidades de discordâncias e lacunas. Conforme a concentração de H no metal aumenta, estes sítios aprisionadores vão sendo preenchidos, o que provoca a saturação dos mesmos e reduz a deformação local na rede. Dessa forma, um sítio saturado não poderá aprisionar átomos de hidrogênio além dos que já foram capturados, o que faz com que este tipo de sítio seja indiferente para a difusão do hidrogênio. Para concentrações pequenas de H no metal, o efeito dos sítios aprisionadores é grande, uma vez que eles ainda não estão saturados, provocando uma redução na difusibilidade do H. Já para concentrações maiores, os sítios aprisionadores vão sendo saturados, reduzindo sua influência sobre a difusão do H, o que faz com que esta se aproxime do valor medido no Pd recozido, no qual a densidade de sítios aprisionadores, discordâncias e lacunas, é muito baixa [8].

Interação do hidrogênio com os contornos de grão

Mütschele & Kirchheim [11] estudaram a cinética e a solubilidade do hidrogênio em amostras de Pd nanocristalino (n-Pd), com tamanho médio de grão de 10nm. A figura 2.6 a seguir mostra os resultados obtidos.

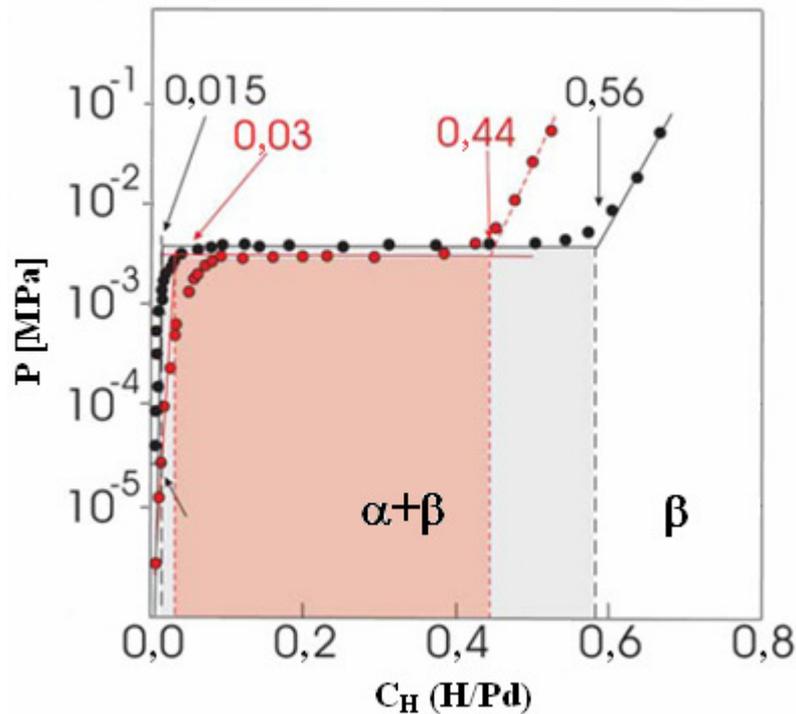


Figura 2.6: Isoterma de pressão-composição, 333K, para os sistemas n-Pd-H ($d = 8-12$ nm; círculos vermelhos) e Pd policristalino-H (círculos pretos). É possível notar a redução da região de coexistência das duas fases. Adaptado de [11].

Observa-se que o limite de solubilidade do H na fase α é maior no Pd nanocristalino que no policristalino, sendo igual a 0,03 H/Pd no primeiro e 0,015 H/Pd no segundo. Entretanto, na fase β (hidreto), o limite de solubilidade tem comportamento inverso, sendo igual a 0,44 H/Pd e 0,58 H/Pd para o Pd nanocristalino e policristalino, respectivamente [9].

De acordo com o modelo de Mütschele & Kirchheim [11], regiões de contorno de grão não participam da formação de hidreto e, sendo assim, o estreitamento da região de coexistência entre ambas as fases pode, então, ser facilmente entendido: Para pequenas concentrações de hidrogênio, sítios de baixa energia localizados nos contornos de grão são preenchidos pelo mesmo, aumentando sua solubilidade no Pd nanocristalino em comparação com o policristalino. Entretanto, para concentrações de hidrogênio elevadas, apenas as

regiões que se comportam como as do interior do metal podem formar hidreto e, por estas regiões serem mais abundantes no Pd policristalino, a concentração da fase hidreto será maior neste que no Pd nanocristalino [9].

2.3- Solução Sólida

Quando misturas homogêneas de duas ou mais espécies atômicas ocorrem no estado sólido, elas são chamadas de soluções sólidas. Essas soluções cristalinas são muito comuns e equivalem às soluções líquidas e gasosas, pois as proporções dos componentes podem variar dentro de certos limites fixos e as misturas não se separam naturalmente. Deve-se destacar ainda que o termo solvente se refere à forma atômica mais abundante e soluto à menos abundante [12].

As soluções sólidas podem ser do tipo substitucional ou intersticial. No primeiro caso, o átomo soluto ocupa um sítio onde normalmente haveria um átomo solvente, ou seja, ocorre a substituição dos átomos da rede hospedeira original pelos solutos. Já no segundo, as soluções sólidas intersticiais, o átomo soluto é muito menor que o solvente, permitindo que o primeiro ocupe, na rede hospedeira, os interstícios entre os átomos solventes. Ambas as soluções sólidas, substitucional e intersticial, podem ser randômicas - com uma distribuição aleatória de átomos - ou ordenadas, de forma parcial ou completa. A solução sólida completamente ordenada é algumas vezes conhecida como superestrutura, tendo como exemplo o NaCl. A figura 2.7 a seguir ilustra as soluções sólidas descritas acima [8].

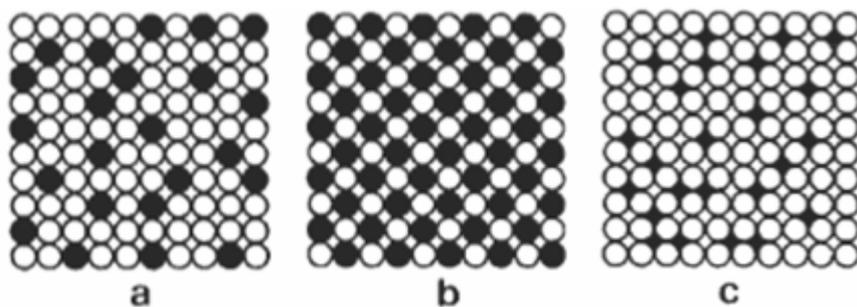


Figura 2.7: Os círculos claros e escuros representam, respectivamente, átomos solventes e solutos. Nas duas redes da direita, são representadas soluções sólidas substitucionais: (a) randômica e (b) ordenada; em (c) observa-se uma solução sólida intersticial. Adaptado de [13].

2.4- Hidretos

Até meados da década de 60, a utilização dos hidretos metálicos era bastante limitada, uma vez que a maioria dos estudos se resumia aos hidretos binários, MH, e estes, com raríssimas exceções, possuem estabilidade muito alta ou muito baixa para aplicações [14].

Em 1958, Libowitz et al. [15] descobriram que o composto intermetálico ZrNi pode formar um hidreto ternário, ZrNiH₃, o qual, além de ser reversível, tem estabilidade intermediária em relação a seus respectivos hidretos binários, ou seja, o muito estável ZrH₂ e o muito instável NiH. Esta descoberta permitiu não apenas um aumento significativo no número de hidretos possíveis como também uma variedade maior nas propriedades e características dos mesmos.

No final dos anos 60, mais precisamente em 1968, com o trabalho de Reilly e Wiswall [16], e em 1970, por Van Vucht et. al [17], foram descobertos, respectivamente, os hidretos de TiFe e LaNi₅. Estes hidretos se formam a pressões moderadas e à temperatura ambiente e, apesar de absorverem cerca de 1,5% em massa de hidrogênio, são utilizados até hoje em sistemas armazenadores [14].

Desde então, o estudo dos hidretos metálicos ganhou importância e a aplicação destes se tornou mais ampla e diversificada, sendo utilizados também para, por exemplo, separar e purificar o hidrogênio; e em baterias, sensores, etc [14]. Uma aplicação especialmente importante é o armazenamento, uma vez que este é o grande desafio a ser vencido para viabilizar o hidrogênio como principal vetor energético da economia global [18].

Atualmente, grande parte da pesquisa com hidretos se concentra em melhorar as propriedades dos que são mais promissores para o armazenamento, como os hidretos de Mg e suas ligas, de forma a desenvolver sistemas mais eficientes. Dentre as melhorias procuradas destacam-se as necessidades de diminuir a temperatura de dessorção, tornar a cinética mais rápida e aumentar a vida útil do sistema, ou seja, elevar o número de ciclos de carregamento e descarregamento [9; 18].

A cinética tem sido melhorada através da adição de um catalisador apropriado, pequenas quantidades de átomos dissolvidos em solução sólida ou partículas de óxidos dispersos na matriz, ou pelo processo de moagem mecânica, introduzindo defeitos que melhoram as propriedades superficiais da rede cristalina do metal ou liga, facilitando a entrada do hidrogênio [9; 18].

Hidretos são classificados de acordo com o número de elementos que os constituem. Nesta classificação, o hidrogênio é contabilizado, de forma que o hidreto mais simples possível, aquele formado num sistema constituído de um metal puro mais o hidrogênio, M-H, é chamado de binário. Os hidretos ternários são aqueles formados em ligas binárias, os quaternários em ligas ternárias e assim por diante.

A formação de hidretos ocorre em função da elevada concentração de hidrogênio - que promove um aumento da pressão interna e propicia a formação deste novo composto (H-M) - e é verificada somente em alguns metais e ligas metálicas tais como o Pd, Ni, Ti, entre outros. No ferro e nos aços não é observada a formação de hidreto, a não ser em pressões parciais de hidrogênio muito elevadas, da ordem de 5 GPa. A fase hidreto possui elevada solubilidade sólida do hidrogênio e, em geral, a difusividade do H nela é menor que no metal isento da transformação de fase [8]. Frequentemente, as redes cristalinas dos metais sofrem mudanças em suas estruturas - um aumento no parâmetro de rede ou uma transformação estrutural - para acomodar um grande número de átomos de H nos sítios intersticiais H [4; 5]. Desta forma, a cinética de permeação é fortemente alterada pela formação da fase hidreto [8].

2.4.1- Formação dos hidretos

Há duas maneiras possíveis de formar-se um hidreto, por adsorção química dissociativa ou separação eletroquímica da água. A reação para o primeiro processo é dada a seguir [18]:



onde M representa o metal.

Este processo - absorção a partir do hidrogênio gasoso por um metal - pode ser descrito, de forma simplificada, em termos de uma curva de energia potencial unidimensional, conforme a figura 2.8 abaixo.

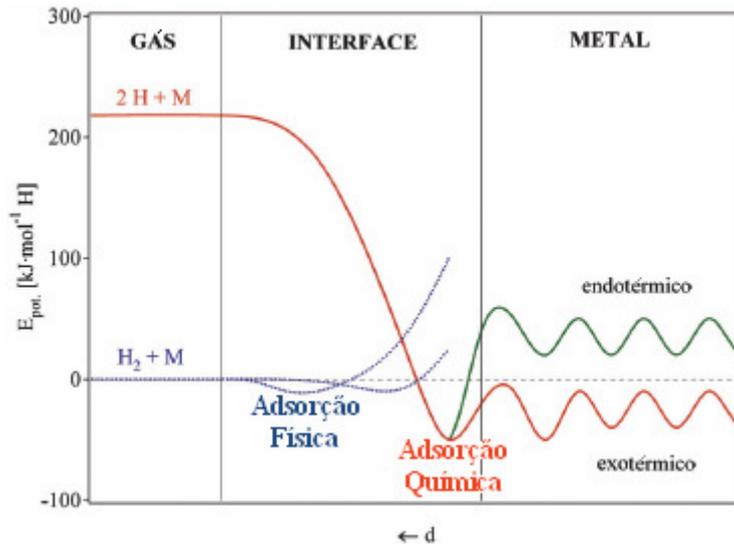


Figura 2.8: Energia potencial para o processo de absorção de H. Adaptado de [5].

Longe da superfície do metal, dois átomos de H separados possuem energia maior que uma molécula de H_2 , sendo esta diferença igual à energia de dissociação da última, ou seja, $E_D = 435,99 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Quando a distância entre a molécula de H_2 e a superfície do metal atinge o valor de, aproximadamente, $0,2 \text{ nm}$ – ou a medida do raio da molécula – surge a primeira interação atrativa entre eles, a força de Van de Waals, provocando a adsorção física da molécula, $E_{fis} = 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Mais próximo da superfície, o H tem que ultrapassar uma barreira de ativação – cuja altura depende dos elementos presentes na superfície do metal – para dissociar-se e formar uma ligação H-M, processo chamado de adsorção química, ficando com energia $E_{quim} = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}H_2$. Os átomos de hidrogênio adsorvidos quimicamente podem ter alta mobilidade superficial, interagir uns com os outros e formar fases superficiais. Na fase seguinte, o H adsorvido quimicamente pode entrar na camada sub-superficial e finalmente difundir-se pelo metal através de seus sítios intersticiais [5].

Quando em baixas proporções, razão $H/M < 0,1$, os átomos de H são dissolvidos exotermicamente no metal – solução sólida, fase α – e este, por sua vez, sofre uma expansão em sua rede cristalina proporcional à concentração de H, de aproximadamente $2-3 \text{ \AA}$ por átomo [5].

Para concentrações maiores de H no metal, $H/M > 0,1$, uma forte interação H-H ganha importância por causa da expansão da rede e a fase hidreto, fase β , nucleia e cresce. A concentração de H nesta fase é usualmente $H/M = 1$. A expansão volumétrica entre as fases α e β coexistentes corresponde, em muitos casos, a algo entre 10 e 20% do volume da rede.

A formação da fase hidreto através da adsorção química dissociativa, cinética heterogênea, é um processo complexo e consiste numa série de etapas cujo resultado é fazer com que um átomo de hidrogênio, constituinte da molécula gasosa, se dissocie e entre na rede cristalina do metal, formando uma ligação com o mesmo. Este processo é classicamente dividido numa seqüência de etapas consistindo em transporte de gás até a superfície do metal, adsorção na mesma, dissociação, difusão para dentro do material, nucleação e crescimento [6; 19]. A figura 2.9 ilustra as etapas deste processo.

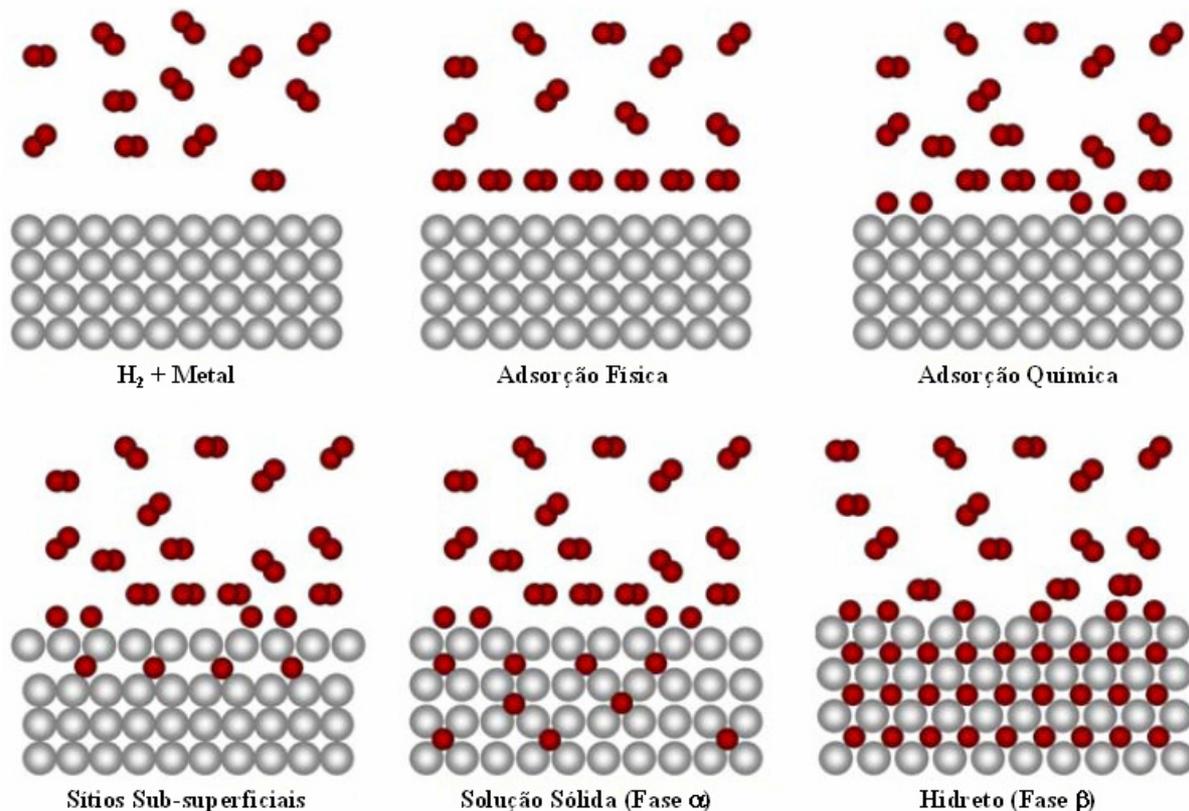


Figura 2.9: Os seis diferentes estágios do processo de absorção de hidrogênio pelos metais. Na parte superior à esquerda o metal e o hidrogênio gasoso estão em duas fases separadas. As moléculas de H podem ser encontradas adsorvidas fisicamente a baixas temperaturas. As moléculas de H interagem com elétrons na superfície do metal, se dissociam e se ligam aos átomos do metal sendo absorvidas quimicamente. O hidrogênio pode entrar em uma camada sub-superficial e difundir-se dentro do metal formando uma solução sólida (fase alfa). Finalmente, a interação hidrogênio-hidrogênio (expansão volumétrica) se torna importante a fase hidreto se forma (fase beta). Adaptado de [1].

Um fator crítico para que o H seja absorvido por um metal é a superfície deste, uma vez que ela ativa a dissociação das moléculas de hidrogênio gasosas, permitindo a posterior difusão para dentro do material [18].

2.4.2- Etapas da formação ou decomposição da fase hidreto - cinéticas de absorção e dessorção:

O objetivo do estudo da cinética, tanto de absorção como de dessorção, dos sistemas formadores de hidreto é determinar o processo mais lento e encontrar maneiras de acelerá-lo. A importância de melhorar a cinética de um dado hidreto está no fato de esta ser um dos fatores fundamentais para se determinar se um dado sistema de armazenamento é ou não de interesse para aplicações práticas [19].

Uma dificuldade deste estudo reside no fato de a escala do sistema influenciar diretamente no resultado. Ou seja, se um experimento realizado em amostras de apenas alguns miligramas apresentar cinética lenta, o mesmo, indubitavelmente, ocorrerá para amostras maiores de mesmo tipo. Porém, o contrário não é verdadeiro, ou seja, resultados satisfatórios em escala laboratorial, provavelmente terão que considerar fatores como transporte de calor e massa quando o tamanho do sistema for elevado [19].

Pt e Ru, por exemplo, são capazes de absorver quantidades consideráveis de hidrogênio e, apesar de não formarem hidreto, esse dois elementos, juntamente com Pd e Ni, são catalisadores extremamente eficientes da hidrogenação [5].

Adsorção:

A adsorção de um gás na superfície de um sólido é um fenômeno complexo, constituindo num processo pelo qual o gás torna-se preso à superfície sólida na sua forma molecular original, adsorção física ou fisorção, ou na forma atômica, após sua dissociação, sendo esta chamada de adsorção química ou quimissorção [6].

Na adsorção física, as moléculas do gás, através flutuações ressonantes na distribuição de cargas, conhecidas como dispersivas ou interações de Van de Waals, tornam-se fracamente ligadas à superfície. Neste processo, a molécula gasosa interage com muitos átomos na superfície de um sólido e esta interação é expressa, matematicamente, por dois termos: um atrativo, que cai com distância entre a molécula e a superfície elevada a -6 , e um repulsivo, que diminui com a distância elevada a -12 . As moléculas neste estado são móveis e podem formar multicamadas. O calor envolvido neste tipo de adsorção atinge, no máximo, apenas algumas Kcal/mol [5; 6].

A equação 10 a seguir, descreve, no sentido direto e indireto, a adsorção física e a dessorção das moléculas de H, respectivamente:



Por outro lado, na adsorção química ocorrem fortes interações entre as moléculas e os átomos da superfície sólida. Pode-se falar aqui de uma reação química entre os átomos da molécula fisicamente adsorvida e da superfície. Em geral, esta reação leva à dissociação ou à decomposição da molécula de gás, o que geralmente eleva o calor de adsorção química para algumas centenas de Kcal/mol [6].

A seguir, equação 11 descreve a adsorção química, que ocorre após a adsorção física:



onde ad se refere a adsorvido e S representa um sítio ativo da superfície para a quimissorção de uma molécula fisicamente adsorvida.

Nota-se que desta etapa em diante a identidade molecular do gás se perde e este, agora adsorvido, se apresentará estável na forma atômica.

Penetração do Hidrogênio Através da Superfície do Metal

A penetração através da superfície metálica envolve o processo do hidrogênio passar do estado de quimissorção para o de solução intersticial, ou solução propriamente dita. Os átomos atravessam a superfície ocupando sítios intersticiais com valores de potencial que, por hipótese, são iguais aos dos poços de difusão dentro da matriz metálica. Este conceito também pode ser estendido para a penetração através de interfaces, entre duas fases sólidas, para a qual o átomo de gás já dissolvido numa fase deve trocar de lugar intersticial de uma fase para a outra nas imediações da interface. Do estado de adsorção química para a solução o átomo deve superar uma barreira de potencial que será denominada barreira de superfície ou interface [6].

Pode-se representar este processo através da equação 12:



Onde o complexo hidrogênio-sítio ativo da superfície (H-S) reage com um sítio intersticial, L, próximo à superfície formando um outro complexo hidrogênio-sítio intersticial (H-L), liberando assim, um sítio ativo para a adsorção química de um novo átomo de H. O complexo (H-L) representa o sítio intersticial ocupado por um átomo de H [6].

Difusão do Hidrogênio no Metal

Esta etapa consiste no deslocamento, através de saltos pelos sítios intersticiais da matriz, dos átomos de hidrogênio dissolvidos no metal. Para baixas temperaturas e/ou corpos muito grandes, a difusão no estado sólido poderá ser uma etapa controladora da velocidade de absorção [6].

Porém, como a difusão do hidrogênio através da rede cristalina de um metal geralmente ocorre de forma rápida, a cinética de equilíbrio de um sistema sólido-gás é, muitas vezes, determinada pelo processo de penetração pela superfície. A distribuição de equilíbrio dentro da amostra pode ser alcançada mais facilmente. O mecanismo da cinética de absorção e a natureza dos estados de superfície impermeáveis ao H não são completamente compreendidos [4].

Para o Mg puro, a difusão, inicialmente, não é o fator limitante na formação dos hidretos, uma vez que nenhum material reagiu ainda e há quantidade suficiente de sítios ativos disponíveis para a difusão. Sendo assim, a quimiossorção é o fator limitante nesta fase e, conforme a reação progride, a difusão do H ocorre e cresce uma camada quase impermeável de hidretos. Dessa forma, a difusão do H através desta camada de hidretos se torna o fator limitante para o processo de formação de hidretos [18].

Outro fator que dificulta a formação dos hidretos é a exposição ao oxigênio, pois uma camada estável de óxidos se forma, dificultando novamente a difusão do H [18].

2.4.3- Aspectos termodinâmicos da formação de hidretos

Quando se modifica apenas a temperatura de um hidreto, necessariamente altera-se sua composição, uma vez que há uma constante troca de H entre a amostra e a atmosfera à sua volta. Dessa forma, a concentração de equilíbrio é, então, uma função da temperatura e pressão do gás de H₂ em contato com a amostra [4] e, portanto, os aspectos termodinâmicos

da formação de hidretos a partir de hidrogênio gasoso podem ser descritos por curvas pressão-composição-temperatura, PCT, conforme a figura 2.10 abaixo:

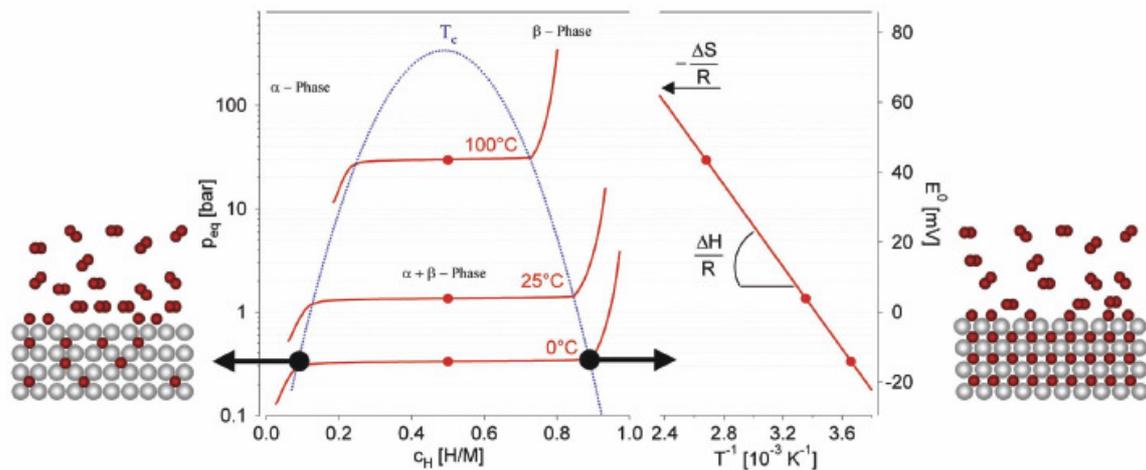


Figura 2.10: O gráfico a esquerda representa curvas PCT para a absorção de H em um composto intermetálico; a solução sólida, fase α , a fase hidreto, fase β , e a região de coexistência de ambas são mostradas. Esta última é caracterizada pelo patamar e termina na temperatura crítica T_c . O gráfico da equação de Van't Hoff, assim como os valores dos coeficientes angular e linear, são mostrados à direita. Adaptado de [5].

O surgimento de um patamar nas isotermas, região onde a pressão se mantém aproximadamente constante enquanto a composição varia, implica que duas fases coexistem. A regra de fases de Gibbs afirma que sistemas trifásicos, as duas fases do patamar mais a fase gasosa H_2 , com dois elementos constituintes, H e M, só permitem um grau de liberdade para seus parâmetros termodinâmicos. Ou seja, ao selecionarmos a temperatura do sistema, todos os outros parâmetros são determinados de forma única, como sua pressão e as composições de cada fase [4]. A extensão do patamar determina a quantidade de H armazenada [5] e quando esta região apresenta histerese, ou seja, a pressão de dessorção é menor que a de formação do hidreto, considera-se a primeira como melhor representação das condições de equilíbrio termodinâmico [4].

Esta coexistência entre as fases α e β pode ocorrer devido a interações atrativas H-H ou por causa de diferenças estruturais entre o metal, ou composto intermetálico, e o hidreto, independentemente de haver ou não estas interações [20].

Para se construir um diagrama de fases de um sistema M-H, deve-se fazer uma série de medidas de isotermas da composição de equilíbrio da amostra em função da pressão do gás de H_2 em volta da mesma, de forma a obter-se curvas do tipo PCT. Uma fronteira entre duas fases distintas pode ser construída conectando-se os pontos de inflexão das diferentes

isotermas, como feito na figura acima para construir-se a curva com concavidade para baixo [4].

Na fase β pura, a pressão de H sobe rapidamente com a concentração e a região de coexistência entre as fases termina num ponto crítico, T_c , acima do qual a transição da fase α para a β é contínua. A pressão de equilíbrio, P_{eq} , relaciona-se com as variações ΔH e ΔS na entalpia e entropia, respectivamente, como função da temperatura pela equação de Van't Hoff a seguir [5]:

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (13)$$

onde $P_0 = 101325$ Pa é uma constante chamada de pressão padrão [21].

A variação da entropia, devido à formação do hidreto, é $\Delta S_f \approx -130\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{H}_2$ para todos os sistemas metal-hidrogênio, uma vez que esta variação ocorre, majoritariamente, pelo fato de o H deixar de fazer parte de uma molécula gasosa para se dissolver num sólido. Portanto, esta variação de entropia é aproximadamente a entropia padrão do H, $S_0 \approx 130\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [5].

A entalpia caracteriza a estabilidade da ligação entre o metal e o hidrogênio, para a formação do hidreto. Durante a absorção, a entropia de formação dos hidretos metálicos provoca uma elevada geração de calor, reação exotérmica, uma vez que $\Delta Q = T\Delta S$; este mesmo calor deve ser fornecido ao hidreto para que haja a dessorção do hidrogênio, reação endotérmica. Se a temperatura de dessorção é abaixo da ambiente, este calor pode ser cedido pelo meio, entretanto, se a dessorção ocorre a temperaturas mais elevadas o calor necessário deve ser fornecido por uma fonte externa [5].

A tabela 2.3 a seguir mostra as entalpias e entropias de formação de alguns hidretos - calculadas com o auxílio da equação de Van't Hoff - obtidas através de sucessivas curvas PCT.

Tabela 2.3: Entalpia e entropia de formação de hidretos [4].

Sistema	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ (KJ/mol)	$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}/k$	T (°C)
Li-LiH	-79,01	-8,1	600-900
Cs-CsH	-56,85	-10,2	245-378
Mg-MgH ₂	-37,56	-8,1	440-560
Ca-CaH ₂	-91,53	-8,4	600-800
Sr-SrH ₂	-99,24	-9,4	<1000
La-LaH ₂	-104,06	-9,1	600-800
Ce-CeH ₂	-103,10	-8,9	600-800
Pr-PrH ₂	-104,06	-8,8	600-800
Nd-NdH ₂	-105,99	-8,8	650-840
Ti(hc)-TiH ₂	-65,52	-6	<300
Zr(hc)-ZrH ₂	-94,43	-9	400-550
Hf-HfH ₂	-65,52	-6	600-900
Nb-NbH _{0,65}	-46,25	-8	0-80
Nb-NbH ₂	-20,23	-8	25
Ta-TaH _{0,65}	-39,50	-6	<50
Pd-PdH _{0,5}	-19,27	-5	-78-175

2.5 - Armazenadores de Hidrogênio:

Atualmente, o mundo vive uma questão ambiental muito grave, com elevadas emissões de gases do efeito estufa - dentre eles destaca-se o dióxido de carbono - devido ao fato de a matriz energética mundial ser muito dependente de combustíveis fósseis, principalmente os derivados do petróleo. Além disso, a grande volatilidade dos preços do último, e o fato de estes serem controlados por uma pequena quantidade de países muito instáveis politicamente, a OPEP, adiciona um fator de ordem econômica para que se desenvolva uma tecnologia capaz de substituir o petróleo na matriz energética mundial. Adicionalmente, o consumo de energia aumentou cerca de 100 vezes de 1860 até os dias atuais [1] e a demanda de energia por parte dos países emergentes aumenta a cada ano. Dessa forma, chega-se à conclusão de que o desenvolvimento de tecnologias limpas, sustentáveis e renováveis de geração de energia é urgente. Dentre as soluções propostas, utilizar o hidrogênio como principal vetor energético, a chamada economia do hidrogênio, é apontada por muitos como a melhor do ponto de vista ambiental.

Um dos grandes obstáculos a ser vencido, se não o maior, no que diz respeito à viabilidade desta economia está no fato de não haver uma forma segura e econômica de armazenar o hidrogênio. Neste contexto, os hidretos metálicos se tornam muito atrativos do

ponto de vista tecnológico, pois são uma opção promissora para o armazenamento de forma compacta e segura.

O primeiro objetivo de um sistema armazenador é atingir a maior densidade volumétrica e gravimétrica possível, ou seja, a maior massa de hidrogênio por unidade de volume do sistema e a maior proporção em peso deste elemento em relação à massa total do sistema, respectivamente. Para aumentar estas densidades, deve-se comprimir o gás, a uma temperatura abaixo da crítica, ou reduzir a intensidade da repulsão entre os átomos, ou moléculas, de hidrogênio através da interação atrativa destes com outro material [5].

O segundo critério importante é a reversibilidade, ou seja, a capacidade de se obter ciclos consecutivos de carregamento e descarregamento de hidrogênio no sistema armazenador [5].

A tabela 2.4 a seguir mostra alguns métodos de armazenamento principais, assim como algumas de suas características e capacidades:

Tabela 2.4: Métodos de armazenamento de hidrogênio. São mostradas as densidades gravimétrica e volumétrica, ρ_m e ρ_v , respectivamente, assim como a temperatura, T, e a pressão, P, de funcionamento [5].

Método	ρ_m (% massa)	ρ_v (Kg H₂ m⁻³)	T (°C)	P (bar)
Cilindros de gás a alta pressão	13	<40	25	800
No estado líquido	Depende do tamanho	70,8	-252	1
Adsorvido fisicamente	2	20	-80	100
Hidretos metálicos	2	150	25	1
Hidretos complexos	<18	150	>100	1

2.6 – Filtros purificadores e separadores de H

A capacidade do Pd metálico de absorver grandes quantidades de hidrogênio foi descoberta por Graham em 1866. Ele também observou a elevada permeabilidade do H nas membranas deste metal, visualizando assim sua importância técnica como um sistema extrator ou um purificador de hidrogênio [6].

Membranas de Pd e de suas ligas apresentam alto desempenho no que diz respeito à permeabilidade de H, devido à alta solubilidade e difusividade do mesmo em suas redes cristalinas. Ligas de Pd-Ag são muito utilizadas como filtros separadores e purificadores de H, uma vez que apresentam maior permeabilidade e menor fragilização quando comparadas

ao Pd puro [7; 22; 23]. A adição de Ag provoca uma significativa redução na difusividade do H e um considerável aumento de sua solubilidade em relação ao Pd puro. A variação simultânea destes dois parâmetros faz com que a permeabilidade do hidrogênio nas ligas de Pd-Ag alcance um valor máximo para a adição de 23% em massa de Ag. A permeabilidade do H na liga Pd-23%Ag é 1,7 vezes maior que no Pd puro [23].

A figura 2.11 a seguir mostra a permeabilidade do hidrogênio em ligas binárias de Pd em função do percentual em massa dos elementos de liga.

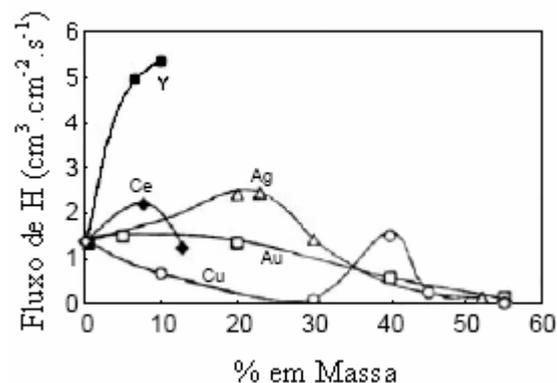


Figura 2.11: Permeabilidade do hidrogênio - a 350°C e 2,2 MPa - através de membranas de ligas de Pd em função do percentual em massa do elemento de liga. Adaptado de [7].

É interessante notar que a liga Pd-Cu possui um máximo para a composição de 40% de Cu. Isto ocorre devido à formação de uma fase de estrutura cristalina ccc, na qual a difusividade do H é duas vezes maior [23]. Além disso, deve-se notar que a adição de 8% em massa de Ítrio provoca um aumento ainda maior na difusividade do hidrogênio. Embora esta liga também possa suportar maiores gradientes de pressão [23], ela não é utilizada comercialmente e poucos estudos a respeito dela foram publicados; muito provavelmente devido à alta reatividade do Ítrio com o oxigênio.

O processo de separação do hidrogênio através do uso de uma membrana é relativamente simples e está esquematizado na figura 2.12 a seguir:

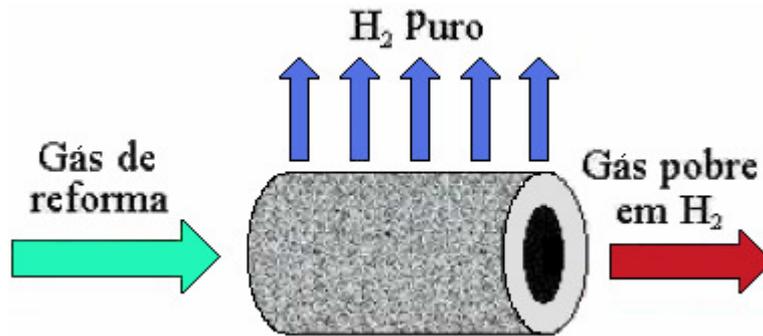


Figura 2.12: Ilustração do processo de filtração de H através do uso de membranas [8].

Quando o gás de reforma, rico em hidrogênio, entra em contato com a superfície interior da membrana cilíndrica, as moléculas de H_2 adsorvem na superfície e dissociam-se. Em seguida, os átomos de H difundem pela membrana e, finalmente, ao saírem da mesma se recombinam para formar moléculas de H_2 . Como a permeabilidade e difusividade do hidrogênio são muito maiores do que as de qualquer outra substância presente no gás de reforma inicial, apenas o hidrogênio consegue atravessar a membrana, fazendo com que esta funcione como um filtro separador ou purificador.

O Pd e suas ligas também podem ser usados como membranas compósitas, nas quais são depositados em um substrato que pode ser de metal, cerâmica porosa, polímero ou vidro poroso [8]. Uma vantagem deste tipo de membrana é poder associar a alta seletividade das membranas de Pd e de suas ligas com a alta permeabilidade das membranas porosas [7], além de permitir um aumento da resistência mecânica do sistema quando comparado com uma membrana metálica fina [23]. Adicionalmente, a deposição das membranas a base de Pd no substrato permite reduzir a espessura do metal, diminuindo o custo do sistema e aumentando o fluxo de hidrogênio obtido [7; 24].

A membrana de Pd-23%Ag, desenvolvida pela Johnson Matthey em 1964 para a purificação de hidrogênio, foi primeira membrana metálica produzida comercialmente [7]. Atualmente, ela é utilizada para aplicações de pequena e média escalas, em unidades individuais para produção de até $56 \text{ m}^3/\text{h}$ de hidrogênio ultra puro, com menos de 0,1 ppm de impurezas [23]. Nos anos seguintes, a Johnson Matthey também desenvolveu um reator de membrana de Pd para a produção de hidrogênio. Este reator era alimentado com uma mistura de metanol e água e sua capacidade de produção era de até $25 \text{ m}^3/\text{h}$. Um protótipo em pequena escala desta unidade de produção foi utilizado no “*British Antarctic Survey*” em 1975 [7; 23].

De acordo com a definição da IUPAC, um reator de membrana é um dispositivo que combina as propriedades de separação de uma membrana com as características típicas de reações catalíticas em uma única unidade. Em particular, a membrana não atua apenas como um separador, mas sim como uma parte do reator propriamente dito. Em outras palavras, um reator de membrana é um dispositivo que remove seletivamente um produto do sistema de reação, possibilitando o alcance de taxas de conversão maiores que as obtidas num processo tradicional nas mesmas condições de operação [7].

Em reatores de membrana, o Pd e suas ligas podem ser utilizados como membranas separadoras de hidrogênio. Dessa forma, o hidrogênio pode ser adicionado ou removido, através da membrana, permitindo que o equilíbrio do sistema seja deslocado para os produtos desejados [24].

O primeiro reator de membrana construído em escala piloto para produção direta de hidrogênio ultra puro foi desenvolvido pela “Tokyo Gas Company Ltd.”. Neste reator, a reação de interesse é a reforma do metano juntamente com a reação de mudança do vapor de água. O gás que alimenta o reator tem a seguinte composição molar: 88,5% metano, 4,6% etano, 5,4% propano e 1,5% butano. O hidrogênio produzido pela reação é seletivamente removido por meio de membranas compósitas, constituídas de uma camada de Pd de 20 μm de espessura depositada num suporte de aço inoxidável. A pureza do hidrogênio produzido é maior que 99,999%, com um fluxo de 40 Nm^3/h , e a reação ocorre a temperaturas entre 500 e 550°C. Em particular, a taxa de conversão é de 70% a 550°C [7]. A figura 2.13 a seguir mostra este reator.

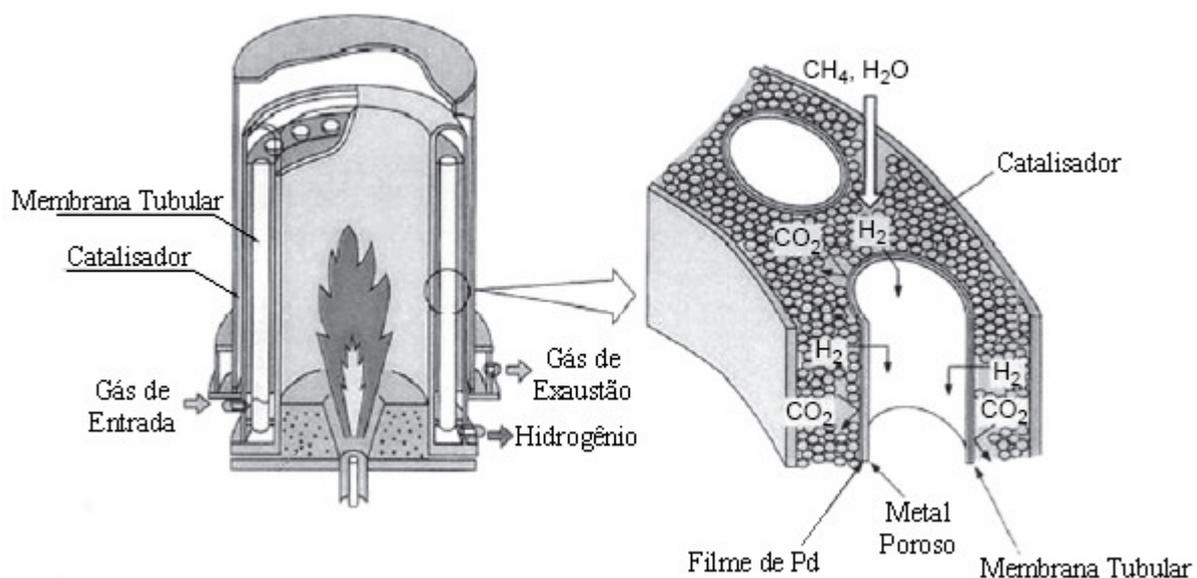


Figura 2.13: Reator de membrana. Adaptado de [7].

Resumidamente, os reatores de membrana oferecem a possibilidade de superar as limitações termodinâmicas de reações químicas reversíveis. Se ao menos um produto pode ser seletivamente retirado do sistema, o mesmo terá seu equilíbrio deslocado de forma a produzir mais do componente removido; permitindo o alcance de taxas de conversão maiores e a conseqüente redução da temperatura do sistema [7].

2.7- Oxidação Interna

A formação interna de compostos é característica de sistemas metálicos nos quais um dos elementos solutos é consideravelmente mais reativo do que o solvente [6]. Se este for o caso, por exemplo, de uma liga homogênea A-B, onde B é o elemento mais reativo, a oxidação interna pode ocorrer quando esta liga é submetida a tratamento térmico em atmosfera oxidante. Dessa forma, os átomos de oxigênio absorvidos difundem-se para o interior do metal, reagindo com B dentro da matriz, formando uma distribuição dispersa de óxidos [6; 25]. Sendo assim, para que a oxidação interna ocorra, é necessário, dentre outros fatores, o preenchimento de dois requisitos: o oxigênio deve ter afinidade por B consideravelmente maior do que por A e a difusividade do oxigênio em A deve ser maior do que a de B em A [25].

O soluto B pode oxidar dentro de uma matriz A+B se [25]:

$$c_O D_O > c_B D_B \quad (14)$$

onde c_O e c_B são, respectivamente, as concentrações, na matriz, de oxigênio e de B e D_O e D_B são os coeficientes de difusão, em A, do oxigênio e de B.

A cinética da oxidação interna pode ser consideravelmente simplificada com as seguintes aproximações [25]:

- D_B é igual a zero.

-Todos os átomos de B são oxidados e a reação ocorre somente no plano que separa a parte oxidada internamente do resto da liga, ou seja, na frente de oxidação.

Estes óxidos, geralmente nanométricos e dispersos na matriz, podem contribuir significativamente para melhorar as propriedades químicas e físicas, como as que controlam o armazenamento e a difusividade do hidrogênio nessas ligas [27].

Porém, para que esta precipitação de óxidos ocorra, é necessário que o soluto esteja presente em porcentagens insuficientes para a formação de uma fase - um composto intermetálico - entre o paládio e o elemento de liga adicionado; uma vez que caso tal composto seja formado, a oxidação interna não será possível, visto que a ligação dos átomos solutos com o paládio será mais forte do que com o oxigênio [8].

As condições de tratamento - temperatura, tempo e pressão de oxigênio - para que ocorra a oxidação interna total em uma liga dependem de parâmetros como a atividade, difusividade e solubilidade do oxigênio [8]. Alguns exemplos de tempo de oxidação interna total - realizada em ar, a uma pressão de 1 atm a 1273K - para ligas de Pd com espessura de aproximadamente 40 μm são: 24, 44 e 60 h para Pd-Al, Pd-Mg e Pd-Zn, respectivamente [28]. O coeficiente de difusão do oxigênio no Pd, a 1073K, é $D = 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ [29].

Cosandey F. e Lu P. [30] estudaram, por microscopia eletrônica de varredura, MEV, a frente de oxidação interna numa liga de Pd com 10,8% at. Al. Esta liga foi oxidada a 1273 K por 48h e este processo gerou precipitados de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A análise revelou o crescimento alongado de partículas de óxido de alumínio na direção de propagação da frente de oxidação, conforme mostrado na figura 2.15.

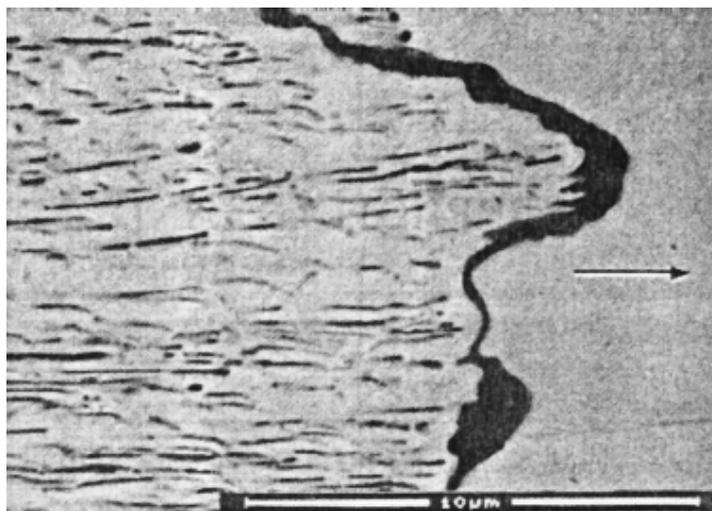
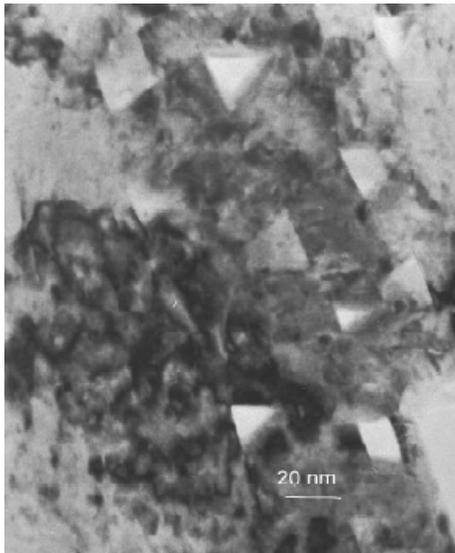
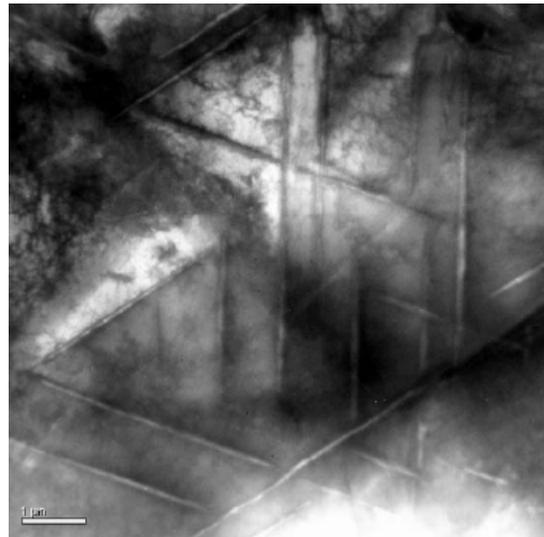


Figura 2.15: Imagem de MEV mostrando o avanço da frente de oxidação, indicado pela flecha e o crescimento alongado das partículas de Al_2O_3 . Adaptado de [30].

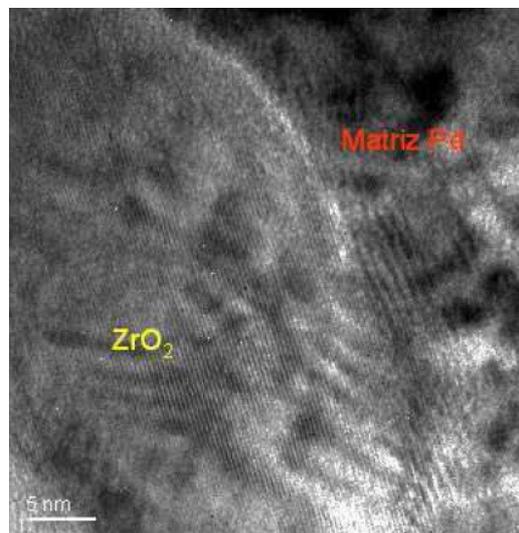
A figura 2.16 a seguir mostra imagens obtidas por MET e MET de alta resolução, HRTEM, de óxidos precipitados em ligas de Pd oxidadas internamente:



(a)



(b)



(c)

Figura 2.16: (a) precipitados prismáticos de Al_2O_3 numa liga de $\text{Pd}_{0,97}\text{Al}_{0,03}$ oxidada internamente por 72h a 1073 K (MET) [31]; (b) precipitados de CeO_2 na liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}$ oxidada internamente por 72h a 1073 K (MET) [29]; (c) precipitado de ZrO_2 numa liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$ oxidada internamente por 24h a 1073 K (HRTEM) [8].

Huang et al. [32], através da difusão de hidrogênio em ligas ricas em Pd, analisaram a interação entre o hidrogênio e as armadilhas na microestrutura internamente oxidada. A simples presença dos elementos metálicos dissolvidos na matriz de Pd, assim como a oxidação destes elementos, contribui para elevar a quantidade de H aprisionado na liga.

2.8 – Principais técnicas de caracterização

As principais técnicas utilizadas para o estudo do comportamento das ligas de Pd - e dos metais em geral - com respeito ao hidrogênio são: permeação, gasosa ou eletroquímica, isotermas de pressão-composição - curvas PCI ou PCT - calorimetria diferencial de varredura - DSC - e dessorção a temperatura programada – TPD. Abaixo serão discutidas algumas destas técnicas.

2.8.1 - Permeação

A interação entre o H e a microestrutura de uma liga pode ser estudada por testes de permeação de H, uma vez que a difusividade e a solubilidade do mesmo é afetada devido à presença de fases dispersas, como precipitados finos, ou defeitos estruturais na liga, como lacunas e discordâncias [31].

Azambuja e colaboradores [27] estudaram, através de testes eletroquímicos, a cinética de permeação do hidrogênio nas ligas $\text{Pd}_{0,97}\text{Al}_{0,03}$ e $(\text{Pd}_{0,9}\text{Pt}_{0,1})_{0,97}\text{Al}_{0,03}$. Na preparação, todas as amostras foram deformadas a frio, sendo algumas, posteriormente, tratadas termicamente em contato com ar a 1073K por 24 e 72 horas, para a oxidação interna.

A liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Al}_{0,03}$ tratada termicamente apresentou curva de permeação com formato duplo sigmoidal - quando aplicado carregamento catódico acima de 5mA - indicando a formação de hidreto no interior da mesma, conforme a figura 2.17 a seguir. Já para o teste de permeação do H nesta mesma liga deformada a frio, foi observado um perfil sigmoidal, o que, conforme a solução da equação de Fick para as condições do experimento, significa que não houve formação de hidreto [27].

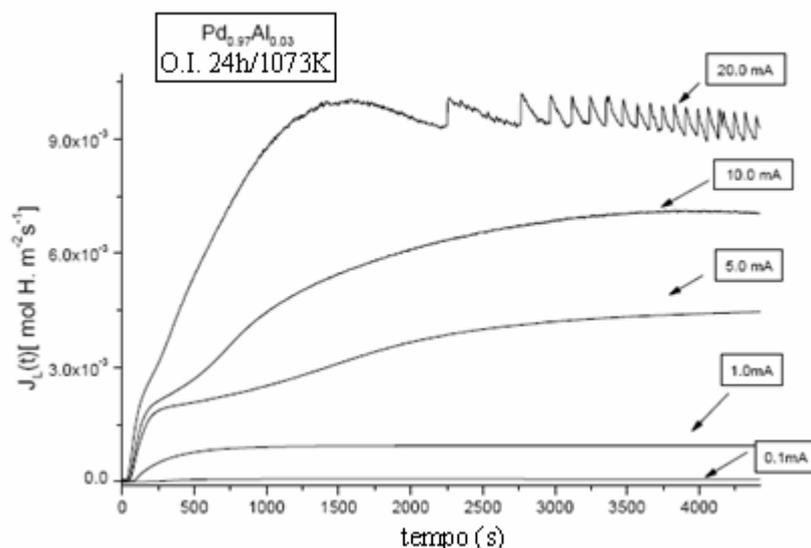


Figura 2.17: Curvas de permeação de Hidrogênio na liga Pd_{0,97}Al_{0,03} oxidada internamente (O.I.) a 1073K por 24 horas. Adaptado de [27].

A maior propensão à formação da fase hidreto na liga Pd_{0,97}Al_{0,03}, quando oxidada internamente, em comparação com a mesma liga trabalhada a frio, se deve à presença de precipitados nanométricos prismáticos Al₂O₃ dispersos na matriz de Pd, uma vez que estes aumentam muito a solubilidade do H na liga [27].

Para a liga (Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03} tratada termicamente não foi observado o desvio na forma da curva de permeação, resultado atribuído à ausência da formação da fase hidreto. Isto é devido ao efeito de a adição de Pt inibir a formação do hidreto na matriz de Pd [27]. Além disso, dos Santos et al. [31], utilizando MET, realizaram observações microestruturais nas ligas (Pd_{0,9}Pt_{0,1})_{0,97}Al_{0,03} e Pd_{0,97}Al_{0,03} tratadas termicamente para oxidação interna e constataram a formação de nano precipitados prismáticos de Al₂O₃ apenas no Pd_{0,97}Al_{0,03}. Este resultado sugere que a adição de Pt à liga Pd-Al inibe a oxidação interna do Al, dificultando a formação de hidreto na liga [31]. Moysan et al [33] observaram, em curvas de pressão-composição, que para o sistema Pd-Pt a formação de hidretos acontece numa pressão maior que no Pd puro.

Curvas de permeação eletroquímica em ligas de Pd mostraram que o trabalho a frio e a adição de Al e Pt contribuem para diminuir o coeficiente de difusão do H, embora, por outro lado, aumentem sua solubilidade aparente [31], conforme ilustrado na figura 2.18.

Na figura 2.18a, pode ser observado que a adição de Pt e Al e o trabalho a frio provocam um aumento no tempo da permeação do H, o que representa uma diminuição na difusividade do mesmo. Esta redução é mais pronunciada na liga Pd_{0,97}Al_{0,03} que na Pd_{0,9}Pt_{0,1}, apesar de a adição de Pt no Pd ser maior. Este comportamento pode ser explicado como

função do raio atômico de cada elemento, que promove uma distorção na vizinhança provocando o aprisionamento do H. Como a Pt possui um raio atômico mais próximo ao do Pd, a distorção de natureza física da rede é menor que no caso do Al, cujo raio atômico é maior que o da Pt. Outros efeitos como valência e tensões locais também devem ser considerados [31].

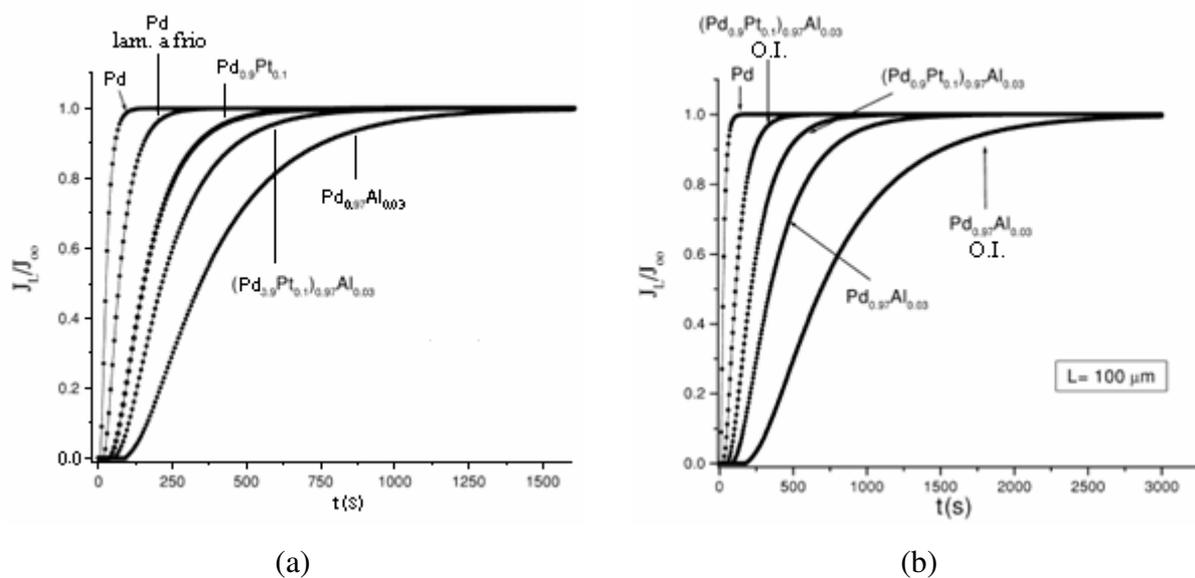


Figura 2.18: Curvas de permeação a 313K: em (a) Pd puro e ligas de Pd laminadas a frio; em (b) Pd puro e ligas de Pd laminadas a frio e oxidadas internamente por 72h a 1073 K. Adaptado de [31].

Na figura 2.18b, observa-se que a oxidação interna provocou uma diminuição no coeficiente de difusão do hidrogênio na liga Pd_{0.97}Al_{0.3} e um aumento do mesmo na liga (Pd_{0.9}Pt_{0.1})_{0.97}Al_{0.3}. As medidas de difusividade indicaram uma redução de cerca de 50% no coeficiente de difusão, D , no primeiro caso – de 0.4×10^{-11} para $0.2 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ – e um aumento no valor do mesmo no segundo - de 0.7 para $1.4 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Isto é atribuído ao fato de a Pt inibir a formação dos precipitados Al₂O₃ e por causa da temperatura elevada e do longo tempo do tratamento térmico, que provocou a aniquilação de sítios de aprisionamento, como lacunas e discordâncias, aumentando a difusividade do H [31].

2.8.2 - DSC

Outra técnica bastante utilizada para o estudo da formação de hidretos, e de transformações de fases em geral, é a calorimetria diferencial de varredura, DSC. Nesta técnica, a qual possui dois cadinhos idênticos, utiliza-se um material de referência, o qual não sofre transformação de fase na faixa de temperatura de análise. Em outro cadinho, a amostra a ser analisada, sofre uma transformação de fase, absorvendo ou liberando calor. Dessa forma, esta energia é medida e a temperatura em que se inicia a transformação é determinada.

A. Borgschulte et. al [34] utilizaram DSC para observar as propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio em sistemas de Mg com adições de óxidos moídos mecanicamente. A figura 2.19 mostra os resultados obtidos, através do DSC, para dessorção do hidrogênio.. Pode-se observar que a adição dos óxidos diminuiu a temperatura de pico do processo de dessorção, o que indica uma cinética mais rápida.

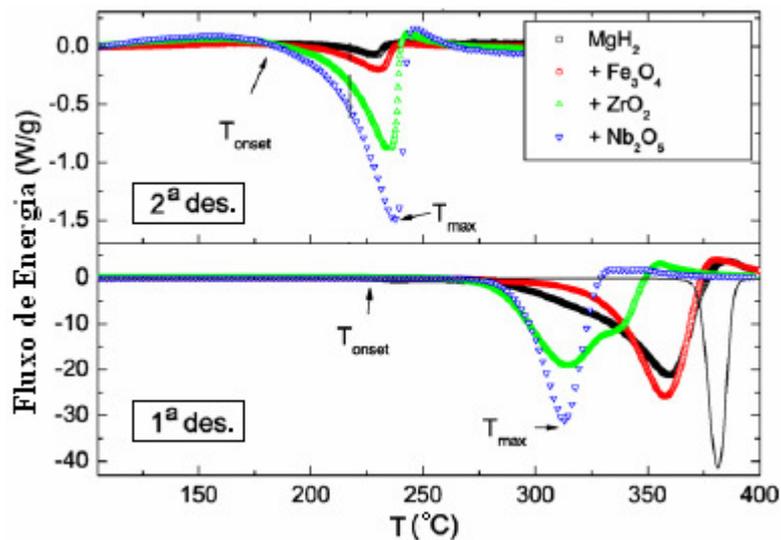


Figura 2.19: Medidas de DSC para a decomposição da fase hidreto. Adaptado de [34].

2.8.3 - Curvas PCT

Wang et al [35] estudaram, por meio de isotermas de pressão-composição, ligas de Pd-Fe oxidadas internamente, com precipitados de Fe_2O_3 finamente dispersos. Através desta técnica, é possível analisar se a oxidação interna da liga foi completa ou não, pois caso a oxidação tenha sido apenas parcial, as isotermas apresentarão dois patamares de formação de hidreto. A figura 2.20 a seguir ilustra isto.

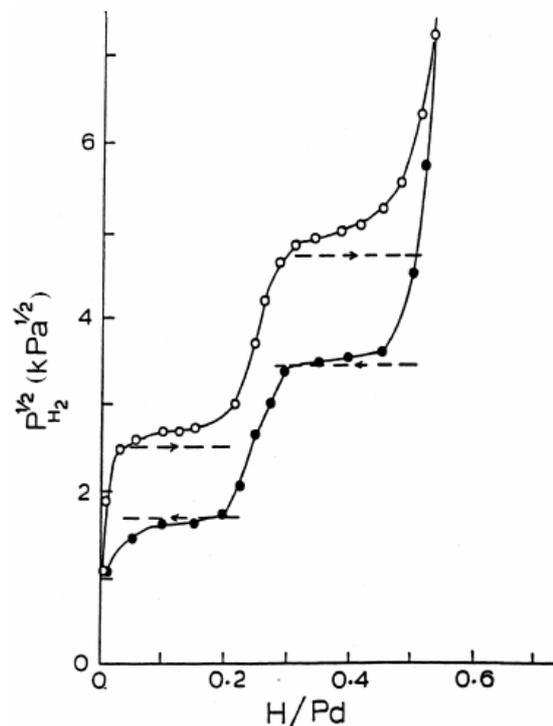


Figura 2.20: Isotermas pressão-composição (323K) para a liga $\text{Pd}_{0,963}\text{Fe}_{0,037}$ O.I 1073K/24h. Os símbolos abertos são para a absorção e os fechados para a dessorção. Os patamares para o Pd puro e para a porção da liga $\text{Pd}_{0,963}\text{Fe}_{0,037}$ não oxidada são indicados pelas linhas tracejadas. Adaptado de [35].

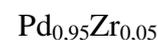
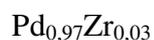
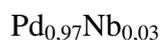
A existência de dois patamares de formação de hidreto ocorre pois há dois tipos de hidreto sendo formados, um na parte da liga que foi oxidada e outro na não oxidada. Sendo assim, o primeiro patamar corresponde à formação do hidreto de Pd, uma vez que os óxidos não participam da formação desta fase, e o segundo à formação de hidreto pela liga $\text{Pd}_{0,963}\text{Fe}_{0,037}$ [35].

3- Procedimentos Experimentais

3.1 - Fundição e laminação das ligas

O Pd utilizado para a fusão das ligas foi fornecido pela Degussa S.A. com 99,96% de pureza, enquanto o Nb (99,99%) e o Zr (99,99%) foram comprados, respectivamente, junto à CBMN e à Sigma Aldrich.

As seguintes ligas foram sintetizadas para o presente trabalho:



O índices se referem a percentuais em massa.

Os percentuais em massa, 3 e 5%, dos elementos de liga, Nb e Zr, adicionados ao Pd, foram escolhidos de modo que esses elementos permanecessem em solução sólida e nenhuma fase intermetálica fosse formada, possibilitando assim, a oxidação interna destes. Pode-se observar, através da análise dos diagramas de fases para os sistemas binários Pd-Zr e Pd-Nb, que a adição de 5% em massa, tanto de Zr quanto de Nb, está dentro do limite de solubilidade para ambos os sistemas. Nas figuras 3.1 e 3.2 a seguir, observa-se que este limite é de, aproximadamente, 12% para a liga Pd-Zr, e 18% para a liga de Pd-Nb.

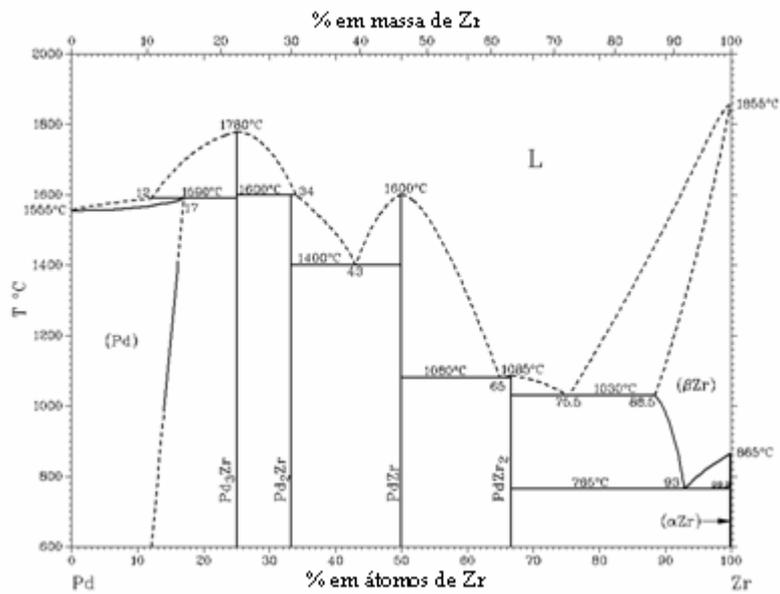


Figura 3.1: Diagrama de fase Pd-Zr [36].

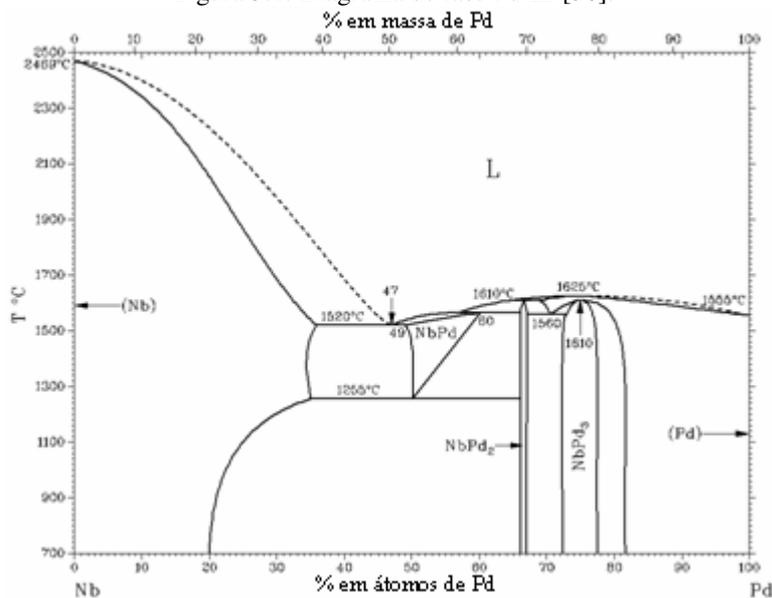


Figura 3.2: Diagrama de fase Pd-Nb [36].

As ligas de Pd com 3% em massa de elementos em solução sólida foram fundidas no Laboratoire Luis Neel CNRS-Grenoble, França, enquanto que a fusão das ligas com 5% em massa de átomos soluto foi feita no DEMA-UFSCar, em São Carlos. Em ambos os casos, foi utilizado forno a arco e as ligas foram refundidas duas vezes para a homogeneização. Cerca de 10 g de cada liga foi produzido.

Após a fusão, as ligas foram laminadas a frio em vários passes, aproximadamente 10, até espessuras da ordem de 150 μm. Para fins de comparação dos resultados dos testes de permeação, cerca de 2 g de Pd puro – sob a forma de lâminas finas, com aproximadamente 200 μm de espessura - e recozido, durante 2 horas a 1073 K, foi utilizado.

3.2 - Tratamentos térmicos

As lâminas de cada liga foram divididas em grupos e submetidas a tratamentos térmicos para a oxidação interna ao ar, 1073K e 1273K, e recozimento sob atmosfera de argônio, 1073K. Todos os tratamentos tiveram duração de 24h. A tabela 3.1 a seguir mostra cada condição de tratamento:

Tabela 3.1: Tratamentos térmicos realizados.

Condição	Temperatura (K)	Duração (h)	Atmosfera
I	1073	24	Argônio
II	1073	24	ar
III	1273	24	ar

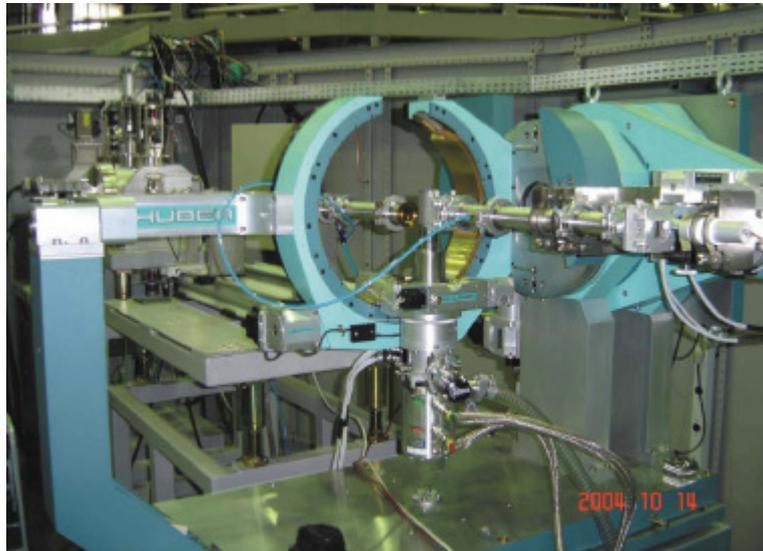
Dessa forma, cada liga estudada foi dividida em três grupos, um para cada condição de tratamento térmico, resultando em 12 grupos estudados.

De acordo com Azambuja [8], estas temperaturas e tempos de tratamento são suficientes para se esperar uma oxidação interna completa das amostras estudadas neste trabalho.

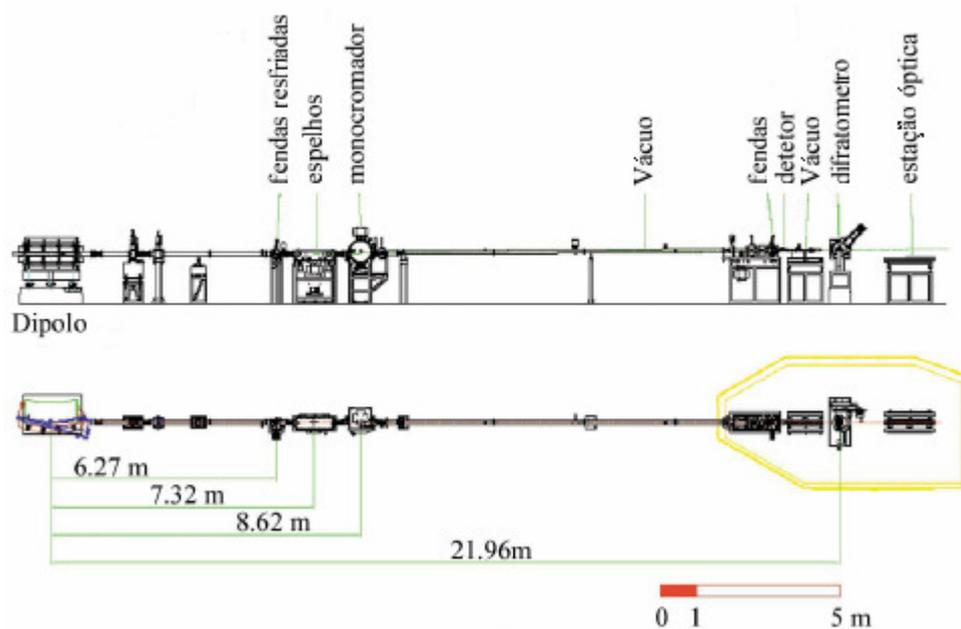
3.3 – Difração de raios-X de alta resolução

Para identificar os óxidos formados nas ligas, as amostras oxidadas internamente foram submetidas à difração de raios-X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. O comprimento de onda da radiação utilizada foi $\lambda = 1,7711(3) \text{ \AA}$ e a varredura em 2θ foi de 31 a 51°, para as ligas de Pd-Zr, e de 25 a 50°, para as ligas de Pd-Nb. A escolha destas faixas reduzidas de varredura em 2θ foi o por causa do elevado número de passos utilizados – 30 passos por grau – e do tempo de contagem, cerca de 5 minutos por ponto, em média. A identificação dos picos foi feita com o auxílio do programa PowderCell e a base de dados do Pearson's Handbook [37]. Na preparação para a difração de raios-X, cada

amostra foi lixada até a lixa 2400 mesh. A figura 3.3 a seguir mostra o equipamento utilizado e um esquema da linha.



(a)



(b)

Figura 3.3: Foto (a) e esquema (b) da linha utilizada no LNLS. Adaptado de [38].

A figura 3.4 a seguir mostra como varia o fluxo de fótons que chega à amostra em função do comprimento de onda da radiação utilizada na linha do LNLS. Pode-se observar nesta figura que, para o comprimento de onda utilizado - $\lambda = 1,7711(3) \text{ \AA}$ - o fluxo de fótons que atinge a amostra é próximo do máximo possível para a linha utilizada no LNLS.

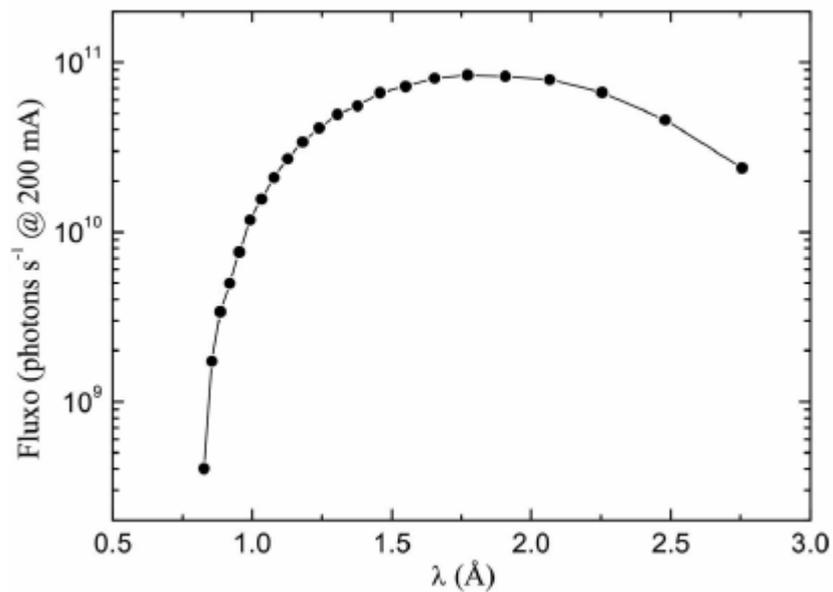


Figura 3.4: Fluxo de fótons que irradia a amostra em função do comprimento de onda da radiação. Adaptado de [38].

3.4 – Microscopia eletrônica de Varredura - MEV

Esta técnica foi utilizada, nas amostras oxidadas internamente, para observar-se a formação de possíveis precipitados óxidos e obter-se uma idéia da localização e dispersão destes no interior da matriz do Pd. Na preparação, as amostras foram devidamente lixadas e polidas até a pasta de diamante de 1 μm e não houve ataque químico. O microscópio utilizado foi o Jeol, modelo JSM 6460 LV operando a 30 kV, que se encontra no Laboratório de Microscopia Eletrônica do PEMM/COPPE - UFRJ. As imagens foram obtidas através do modo de visualização por elétrons secundários.

3.5 - Permeação Gasosa

Para os testes de permeação, as amostras foram cortadas em discos de, aproximadamente, 12 mm de diâmetro e polidas até a pasta de diamante de 1 μm . As medidas foram feitas - em todas as ligas, nas três condições de tratamento térmico, e no Pd puro - para pressões de carregamento de H_2 de 2, 5 e 10 bar.

A figura 3.5 a seguir ilustra o equipamento utilizado para as medidas de permeação gasosa de hidrogênio:



Figura 3.5: Foto do equipamento utilizado para as medidas de permeação gasosa de hidrogênio.

Este equipamento foi desenvolvido no laboratório de propriedades mecânicas da UFRJ e o presente trabalho foi o primeiro a realizar diversos testes com esta técnica. Sendo assim, todos os procedimentos de medidas, utilização e análise dos dados foram criados e aperfeiçoados ao longo deste trabalho.

Durante o experimento, o lado de entrada da amostra é mantido a uma pressão de hidrogênio constante, enquanto o lado de detecção é evacuado continuamente. Desta forma, a concentração de H_2 é constante no lado de entrada e nula no lado de detecção. O hidrogênio, após permear a amostra, passa por um medidor de fluxo e um gráfico do fluxo de hidrogênio em função do tempo é obtido.

No procedimento experimental, para cada pressão de carregamento de hidrogênio, a temperatura inicial da amostra é de 373K. Quando o fluxo de hidrogênio atinge o estado estacionário, faz-se vácuo no lado de entrada da amostra e esta é desgaseificada até que o fluxo no lado de detecção fique nulo novamente. A temperatura da amostra, então, é elevada em 100K e o procedimento se repete até que a temperatura atinja 873K, quando, finalmente, a amostra é resfriada para que as medidas sejam feitas para outra pressão de carregamento.

Devido à forte influência dos óxidos, que funcionam como aprisionadores, na cinética do hidrogênio, para o cálculo dos coeficientes de difusão foi utilizado o “*breakthrough time*”, ou t_b – tempo correspondente à saída dos primeiros átomos de hidrogênio. A figura 3.6 a seguir ilustra a determinação do t_b para uma das temperaturas em que foram realizados os testes de permeação gasosa.

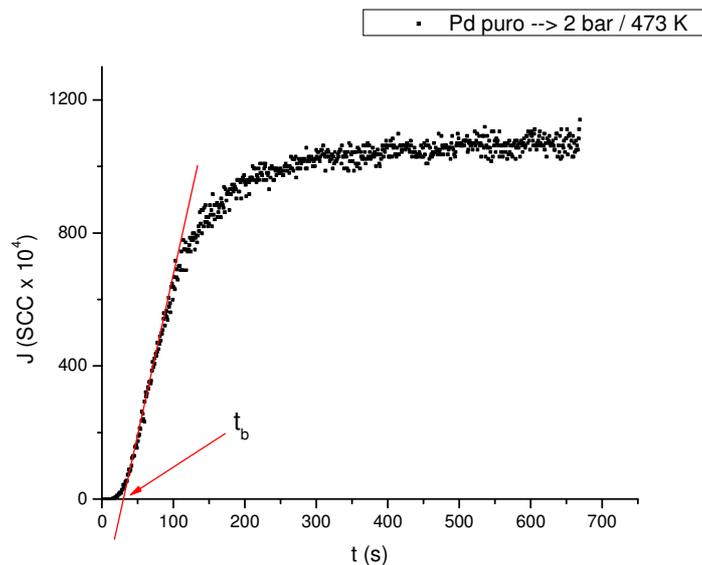


Figura 3.6: Determinação do t_b para o Pd puro na pressão de carregamento de hidrogênio de 2 bar e na temperatura de 473 K. O t_b é o valor da interseção da reta vermelha com o eixo x. Neste caso $t_b = 30,27s$.

A solução das leis de Fick para as condições experimentais utilizadas é dada pela equação 16 abaixo [39]:

$$I(t) = J_{\infty} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{s^2}\right) \right) \quad (16)$$

onde J e J_{∞} são, respectivamente, os fluxos de hidrogênio instantâneo e no estado estacionário; s é a espessura da amostra; e D é o coeficiente de difusão do hidrogênio.

A seguinte relação foi utilizada para o cálculo dos coeficientes de difusão do hidrogênio através dos valores de t_b [39]:

$$t_b = 0,5 \frac{s^2}{\pi^2 D} \quad (17)$$

Para os cálculos da solubilidade e da permeabilidade, foi utilizada a equação 4 para o caso em que a pressão de H_2 no lado de detecção da amostra é nula e a etapa controladora do processo de permeação é a difusão do hidrogênio, ou seja, $n = 0,5$. Sendo assim, a seguinte equação foi utilizada para o cálculo da permeabilidade:

$$P_{H_2} = \frac{J_{\infty}}{(P_{H_2, \text{ent.}})^{0,5}} s \quad (18)$$

4- Resultados e Discussão

4.1- MEV

A seguir serão apresentados os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura das amostras oxidadas internamente. Ressalta-se que todas as amostras apresentaram os contornos de grão marcados, apesar de nenhuma delas ter sido submetida a ataque químico. Uma vez que utilizando MEV não é possível observar os contornos de grão do Pd puro recozido sem ataque químico, pode-se afirmar que foi a formação preferencial dos óxidos nas regiões de contorno de grão que fez com que estes contornos fossem revelados.

A figura 4.1, a seguir, mostra as micrografias obtidas por MEV para a amostra de $\text{Pd}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ oxidada internamente a 1073K. Observam-se nesta figura, poucos pontos escuros, relativos aos óxidos nas regiões de contorno de grão.

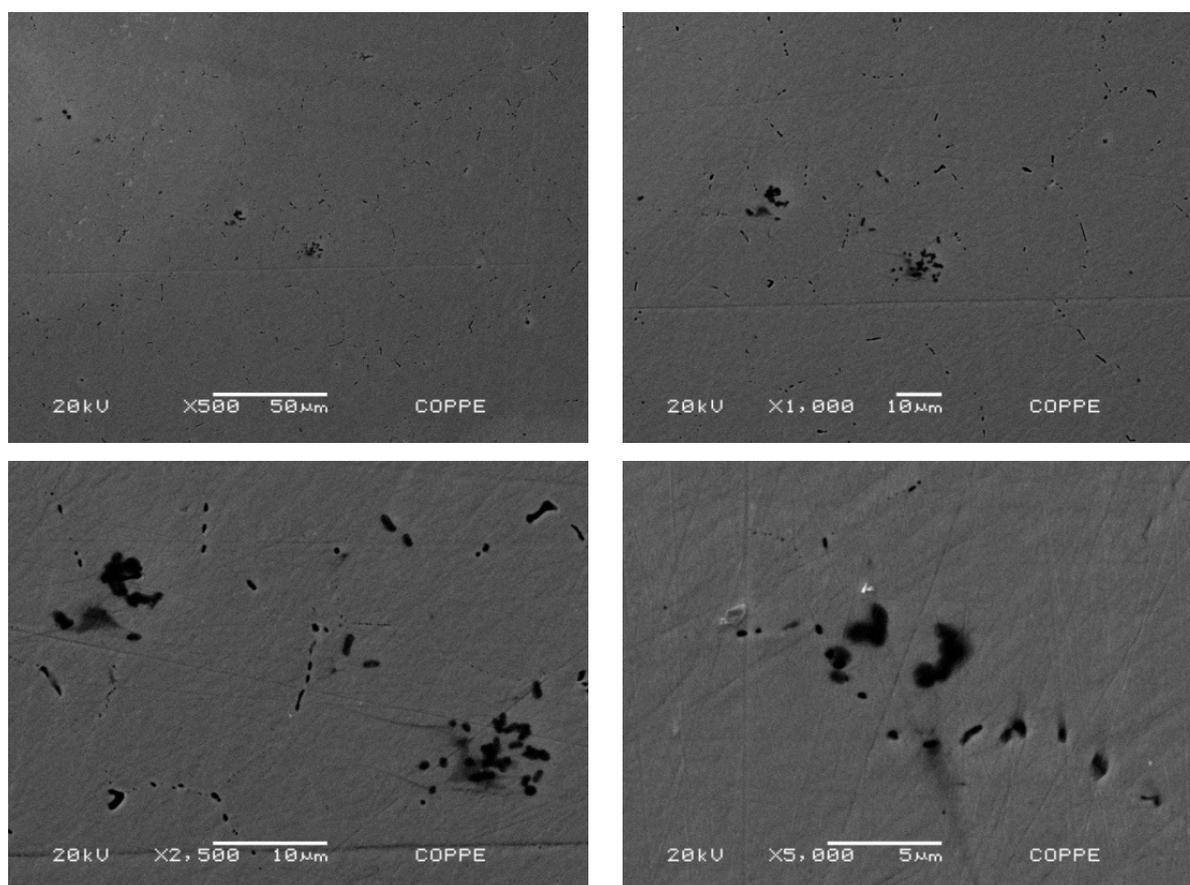


Figura 4.1: Imagens de MEV para a liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ O.I. 1073K com aumentos de 500, 1000, 2500 e 5000 vezes.

A seguir, a figura 4.2 mostra as micrografias obtidas para a amostra de $\text{Pd}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ oxidada internamente a 1273K. Novamente, é possível observar a formação preferencial dos óxidos nas regiões de contorno de grão. Porém, as imagens com os maiores aumentos - de 2500 e 5000 vezes - mostram também a formação de óxidos finos no interior dos grãos. Além disso, a comparação com a figura 4.1 sugere um tamanho médio maior dos óxidos na liga oxidada a 1000°C, além de uma maior definição dos contornos de grão nesta mesma liga.

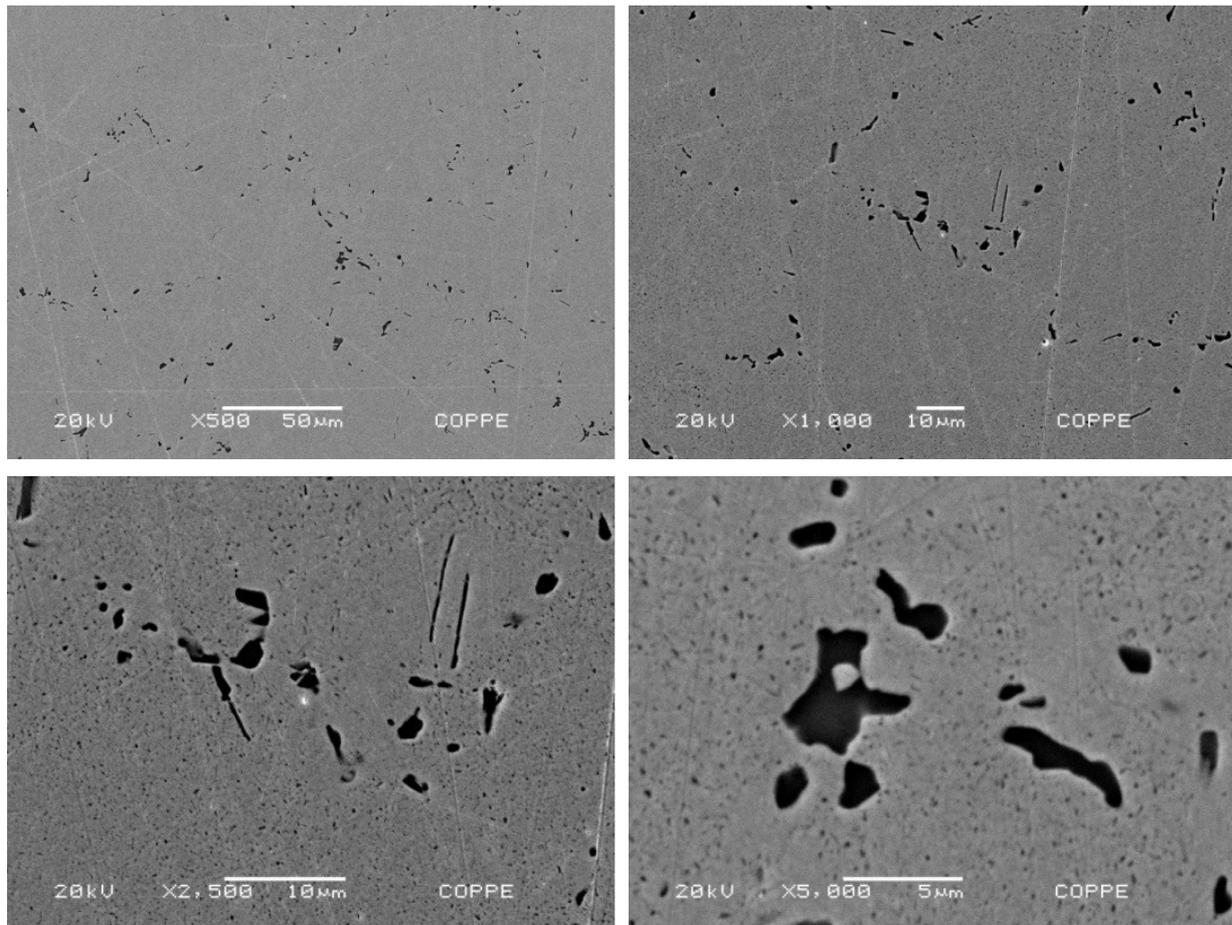


Figura 4.2: Imagens de MEV para a liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ O.I. 1273K com aumentos de 500, 1000, 2500 e 5000 vezes.

A figura 4.3 a seguir, mostra as micrografias obtidas para a amostra de $\text{Pd}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}$ oxidada internamente a 1073K. Pode-se observar a formação preferencial dos óxidos nas regiões de contorno de grão. A comparação com a figura 4.1 indica uma definição um pouco maior destas regiões na liga com 5% de Nb. Isto pode ocorrer devido à presença de mais elementos em solução sólida, provocando uma maior precipitação de óxidos nesta liga, preferencialmente nos contornos de grão.

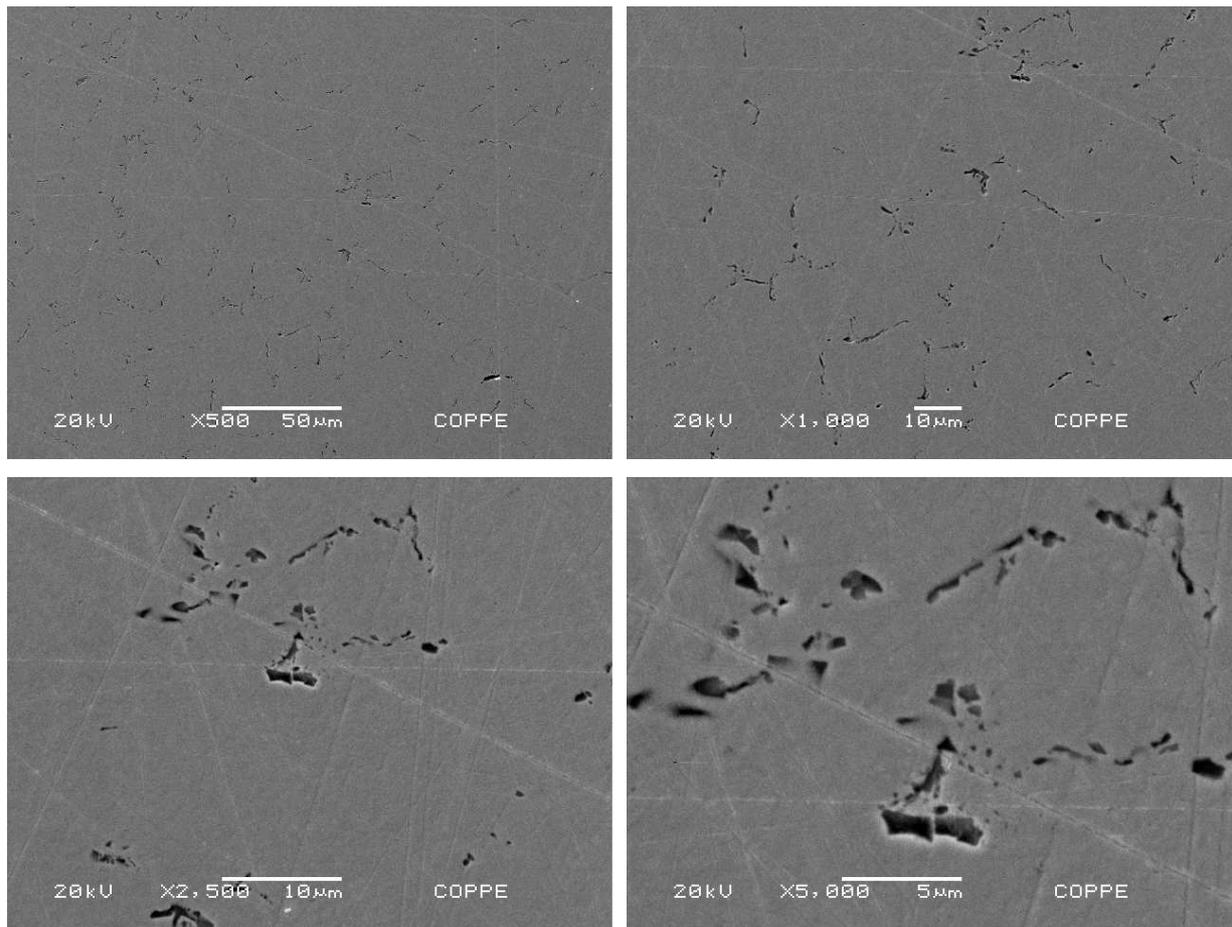


Figura 4.3: Imagens de MEV para a liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}$ O.I. 1073K com aumentos de 500, 1000, 2500 e 5000 vezes.

A figura 4.4 a seguir, mostra as micrografias obtidas para a liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}$ oxidada internamente a 1273K. Pode-se observar a formação preferencial dos óxidos nas regiões de contorno de grão, embora haja também uma precipitação fina bem intensa no interior dos grãos. A comparação com a figura 4.2 mostra que os óxidos formados no interior dos grãos da liga com 5% de Nb são maiores e mais numerosos que os formados na mesma região da liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ oxidada internamente a 1073K.

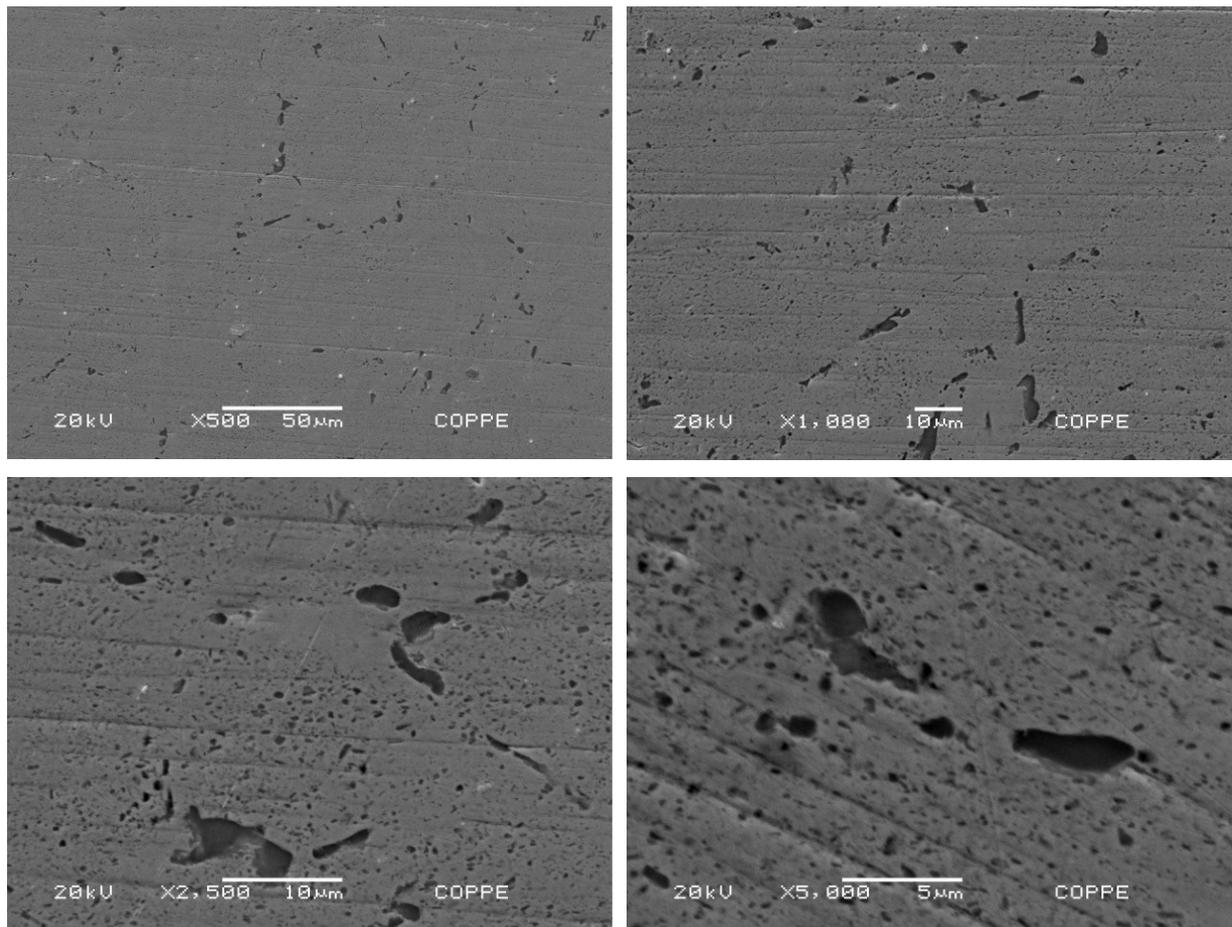


Figura 4.4: Imagens de MEV para a liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}$ O.I. 1273 K com aumentos de 500, 1000, 2500 e 5000 vezes.

A figura 4.5 a seguir, mostra as micrografias obtidas para a liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$ oxidada internamente a 1073K. Além da formação preferencial dos óxidos nas regiões de contorno de grão, pode-se observar uma melhor definição destas regiões nesta liga do que nas ligas de Pd-Nb. Isto sugere uma nucleação mais intensa e um crescimento menor dos óxidos de Zr quando comparados aos de Nb. Além disso, as micrografias da figura 4.5 também mostram alguns poucos óxidos formados no interior dos grãos.

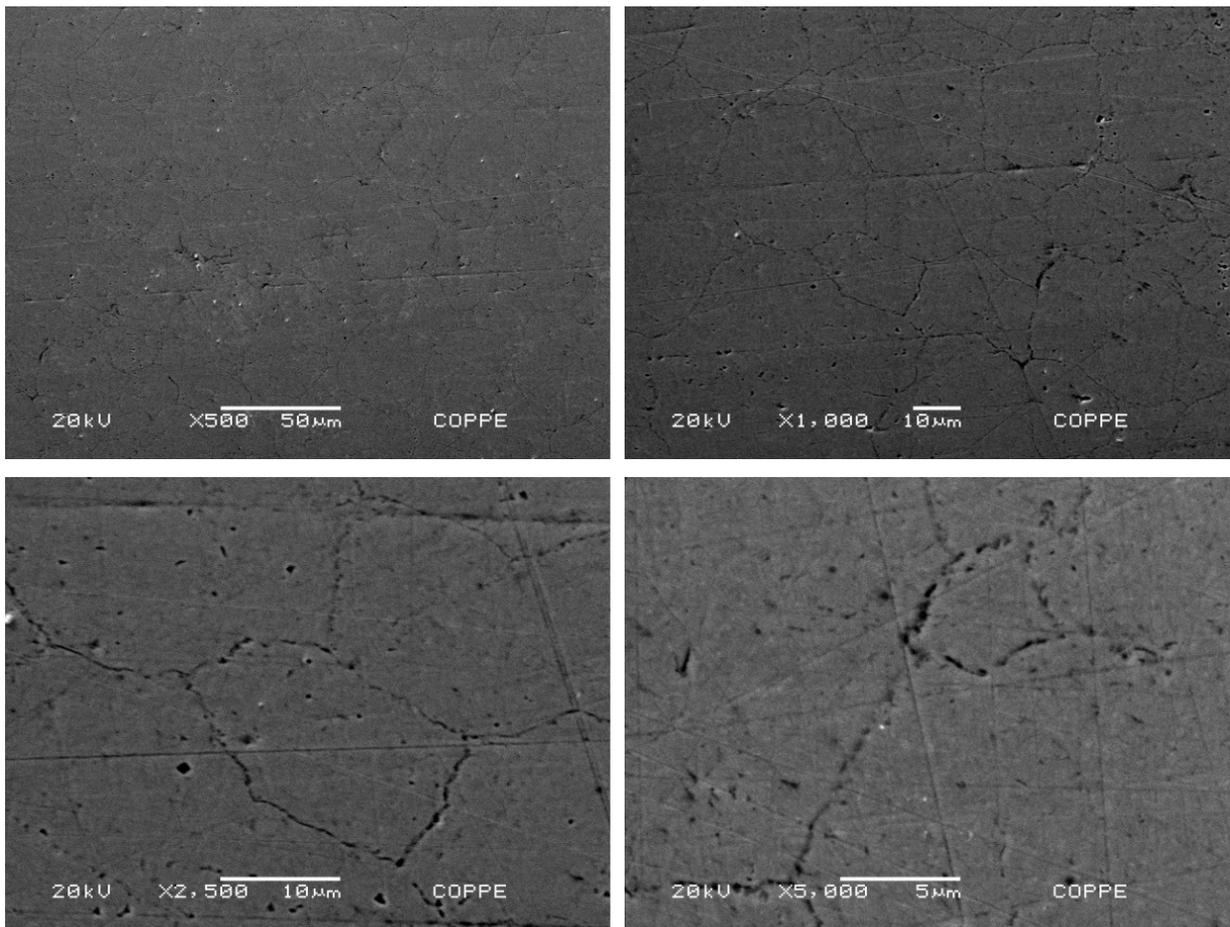


Figura 4.5: Imagens de MEV para a liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$ O.I. 1073 K com aumentos de 500, 1000, 2500 e 5000 vezes.

A figura 4.6 a seguir, mostra as micrografias obtidas para a liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$ oxidada internamente a 1273K. Pode-se observar que os contornos de grão nesta condição estão menos definidos que os da liga na condição oxidada a 1073K, mostrada na figura 4.5. Isto ocorreu porque, embora ainda haja uma formação preferencial dos óxidos nas regiões de contorno de grão, ocorreu uma intensa nucleação também no interior dos grãos, como pode ser observado nas micrografias de maior aumento da figura 4.6.

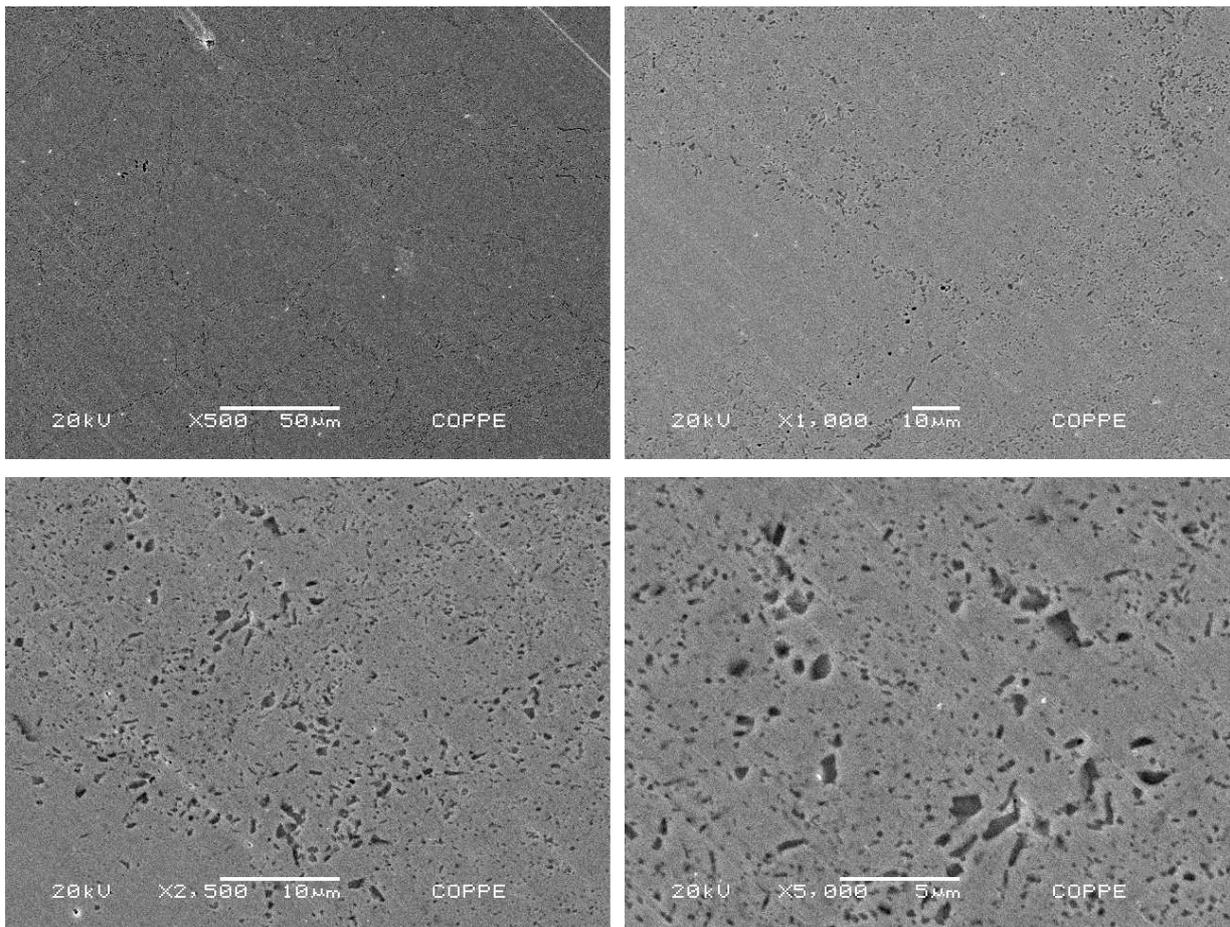


Figura 4.6: Imagens de MEV para a liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$ O.I. 1273 K com aumentos de 500, 1000, 2500 e 5000 vezes.

A figura 4.7 a seguir, mostra as micrografias obtidas para a liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}$ oxidada internamente a 1073K. Pode-se observar que as regiões de contorno de grão estão bem definidas, indicando novamente uma nucleação intensa e um crescimento menor dos óxidos de Zr nestas regiões. Além disso, ao contrário do que ocorreu para a liga de $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$ nesta mesma condição, quase não se observa a formação de óxidos no interior dos grãos.

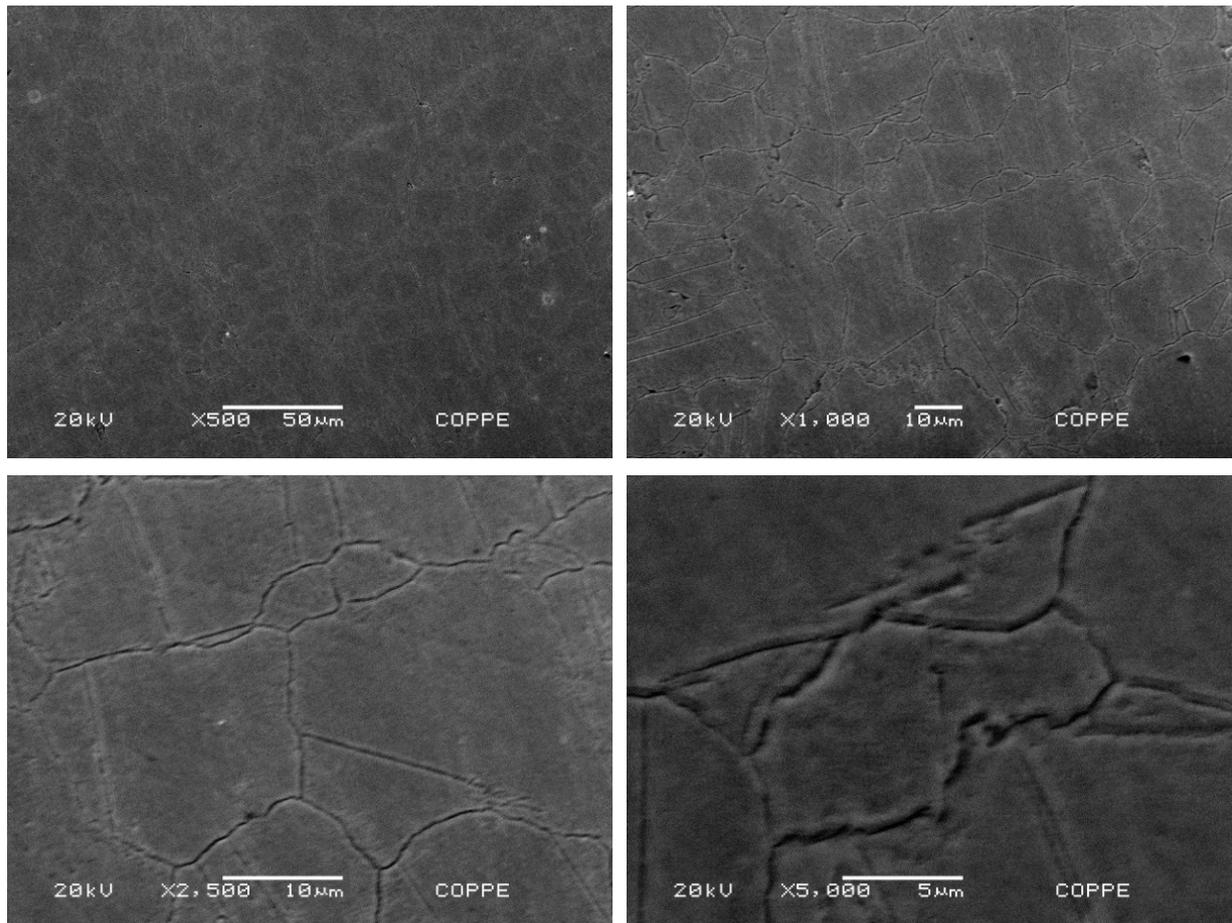


Figura 4.7: Imagens de MEV para a liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}$ O.I. 1073 K com aumentos de 500, 1000, 2500 e 5000 vezes.

A figura 4.8 a seguir, mostra as micrografias obtidas para a liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}$ oxidada internamente a 1273K. Pode-se observar que, além da formação de óxidos nas regiões dos contornos de grão – o que foi verificado em todas as ligas e condições de oxidação estudadas – há uma intensa formação de óxidos no interior dos grãos. Assim como ocorreu para a liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$, os contornos de grão ficaram menos definidos na condição oxidada a 1273K do que na oxidada a 1073K.

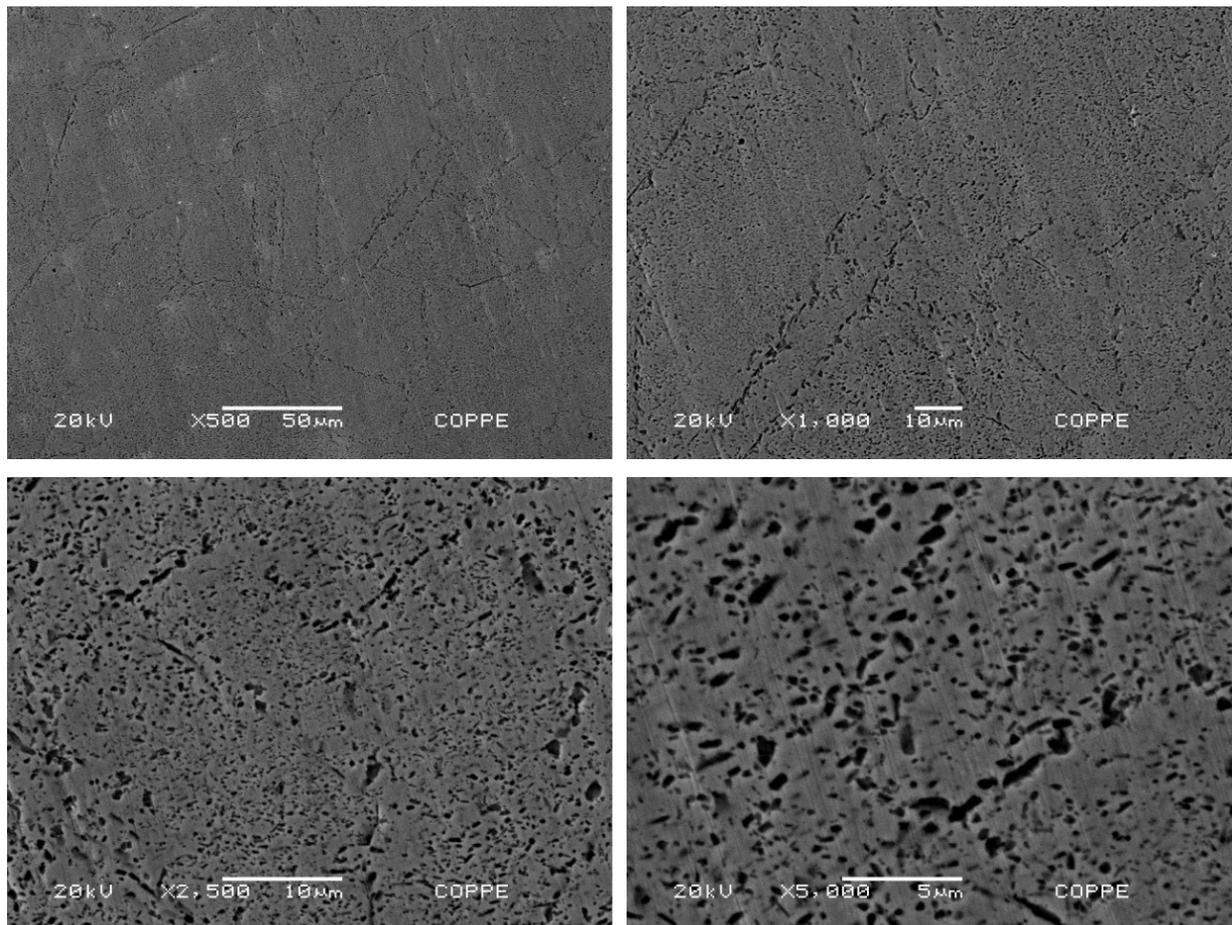


Figura 4.8: Imagens de MEV para a liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}$ O.I. 1273 K com aumentos de 500, 1000, 2500 e 5000 vezes.

As micrografias obtidas, para as quatro ligas nas duas condições estudadas, mostram que o aumento da temperatura de oxidação provocou uma maior formação dos óxidos no interior dos grãos. Adicionalmente, para a condição oxidada internamente a 1073K, não se observou formação significativa de óxidos nestas regiões.

Estes resultados sugerem que, com o aumento da temperatura, há uma mudança no mecanismo de difusão do oxigênio nas ligas. Ou seja, a 1073K o oxigênio se difunde principalmente pelo contorno de grão, enquanto que a 1273K a difusão ocorre tanto pelo contorno quanto pelo interior dos grãos. Isto ocorre pois as regiões de contorno de grão possuem densidade atômica menor que a encontrada na matriz, o que pode facilitar a difusão do oxigênio, tornando-a mais rápida [40]. Adicionalmente, o aumento da temperatura contribui para um aumento na solubilidade do oxigênio, o que torna mais provável a difusão ocorrer tanto pelo contorno quanto pelo interior do grão. Dessa forma, a 1073K a difusão pelo interior do grão é consideravelmente mais lenta que pelo contorno do mesmo, enquanto que a 1273K ambas as regiões apresentam taxas semelhantes de difusibilidade do oxigênio.

Sendo assim, a 1073K a oxidação ocorrerá majoritariamente nas regiões próximas aos contornos de grão, o que indica que a oxidação nesta temperatura não é total. Por outro lado, a 1273K, tanto os átomos em solução sólida localizados nos contornos de grão como os no interior dos mesmos vão reagir com o oxigênio, uma vez que este se difunde em ambas as regiões a esta temperatura.

A figura 4.9 a seguir ilustra duas estruturas de oxidação interna propostas por Schenck et al. [41].

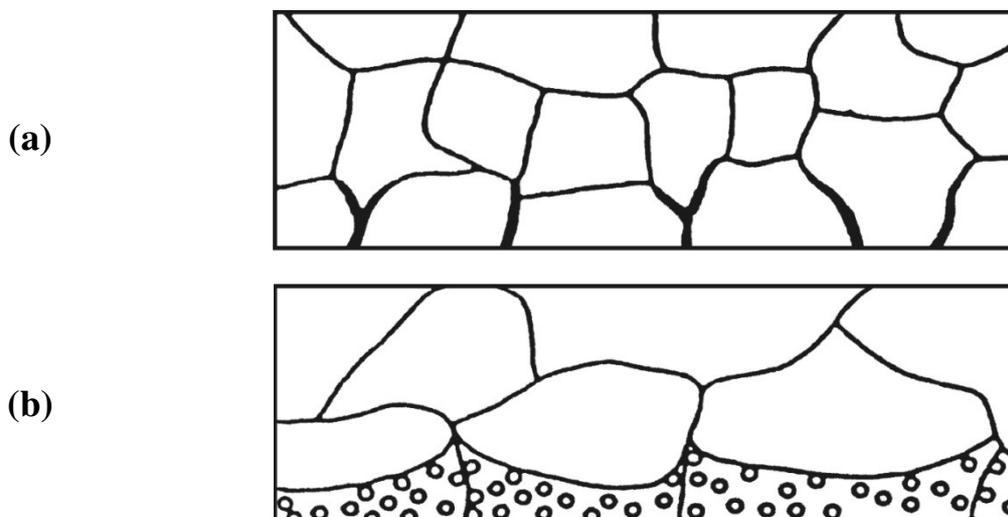


Figura 4.9: Estruturas de oxidação interna. (a) difusão do oxigênio apenas pelo contorno de grão. (b) difusão do oxigênio pelo contorno e pelo interior dos grãos. Adaptado de [41]

Segundo Schenck et al., a estrutura de oxidação interna está diretamente relacionada ao mecanismo de difusão do oxigênio. Quando este se difunde apenas pelo contorno de grão, a formação dos óxidos é intergranular, figura 4.9a, e quando a difusão do oxigênio acontece tanto nos contornos quanto no interior dos grãos, os óxidos se formam em ambas as regiões, figura 4.9b [41]. Estas estruturas são semelhantes às encontradas no presente trabalho; a apresentada na figura 4.9a foi observada nas ligas oxidadas a 1073K e a da figura 4.9b nas ligas oxidadas a 1273K.

4.2- Difração de raios-X

A seguir, serão apresentados os resultados das medidas de difração de raios-X realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS. De forma a ilustrar a resolução do equipamento utilizado, a figura 4.10 mostra uma medida de difração de raios-X na qual é possível comparar a intensidade dos picos dos óxidos com a do pico referente à matriz de Pd.

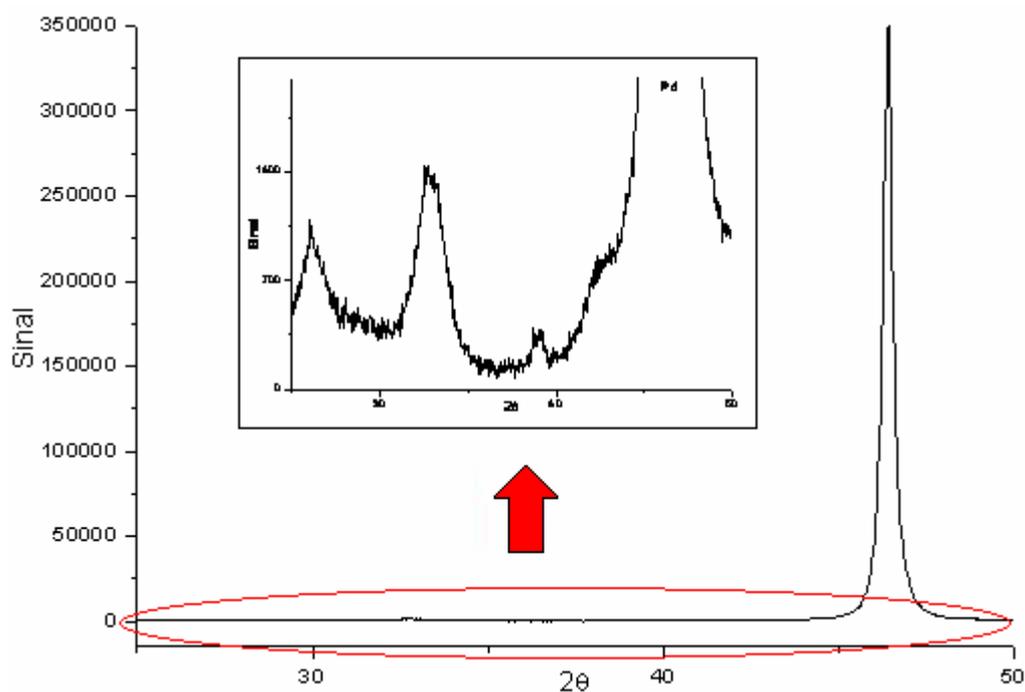


Figura 4.10: Comparação entre as intensidades dos picos referentes aos óxidos e ao Pd.

A figura 4.11 a seguir mostra o difratograma obtido para a liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ oxidada internamente a 1073K. É possível verificar a formação de apenas um tipo de óxido - o Nb_2O_5 com estrutura ortorrômbica. Adicionalmente, na região analisada, não foi observada a existência de nenhum outro pico, além dos referentes ao Nb_2O_5 e ao Pd.

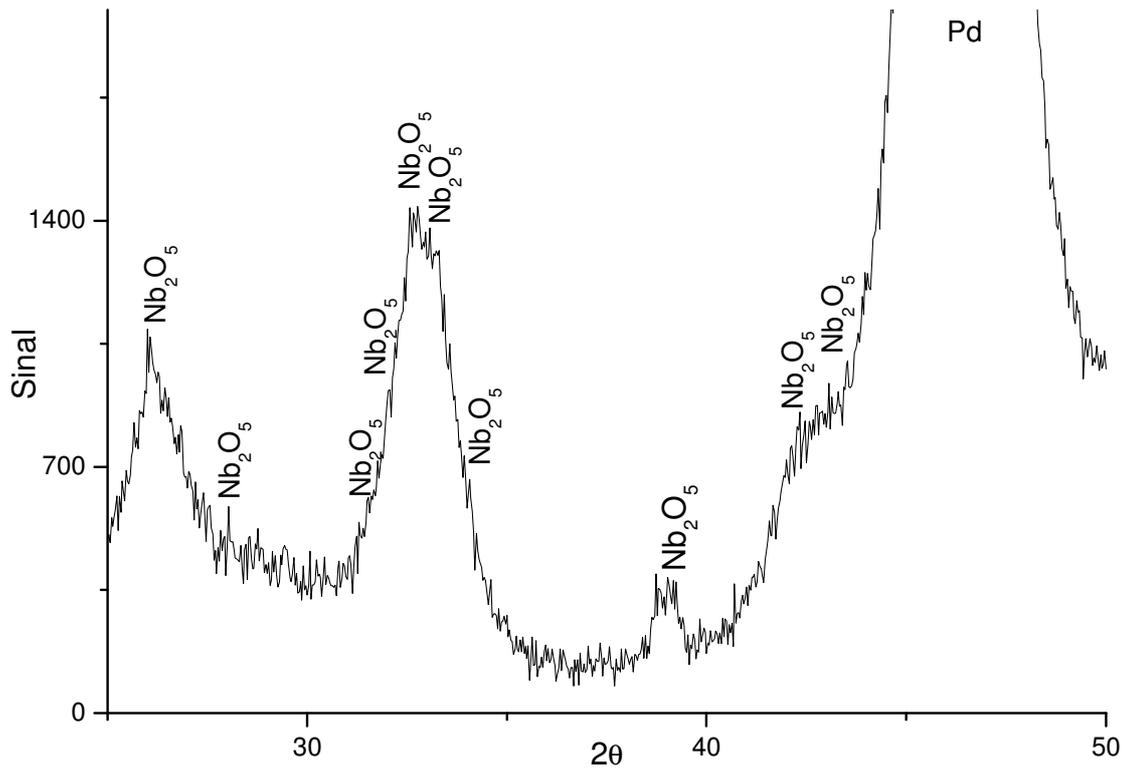


Figura 4.11: Difratograma obtido para a liga de $\text{Pd}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ O.I. 1073K.

A figura 4.12 a seguir mostra o difratograma obtido para a liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ oxidada internamente a 1273K. Pode-se observar a formação do óxido Nb_2O_5 de estrutura ortorrômbica. Além disso, observa-se a presença de alguns picos, de intensidade baixa, não identificados.

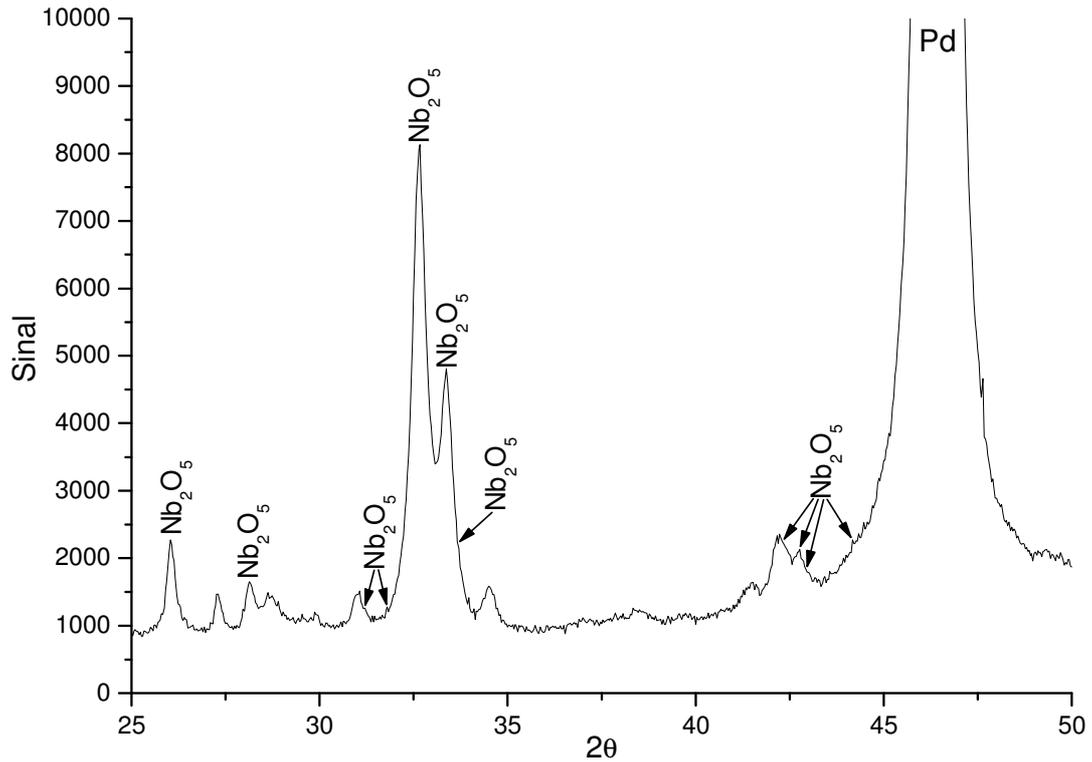


Figura 4.12: Difratograma obtido para a liga de $\text{Pd}_{0,97}\text{Nb}_{0,03}$ O.I. 1273K.

A figura 4.13 a seguir mostra o difratograma obtido para a liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}$ oxidada internamente a 1073K. Observa-se a formação do óxido Nb_2O_5 de estrutura ortorrômbica, além de alguns picos, de intensidade baixa, não identificados.

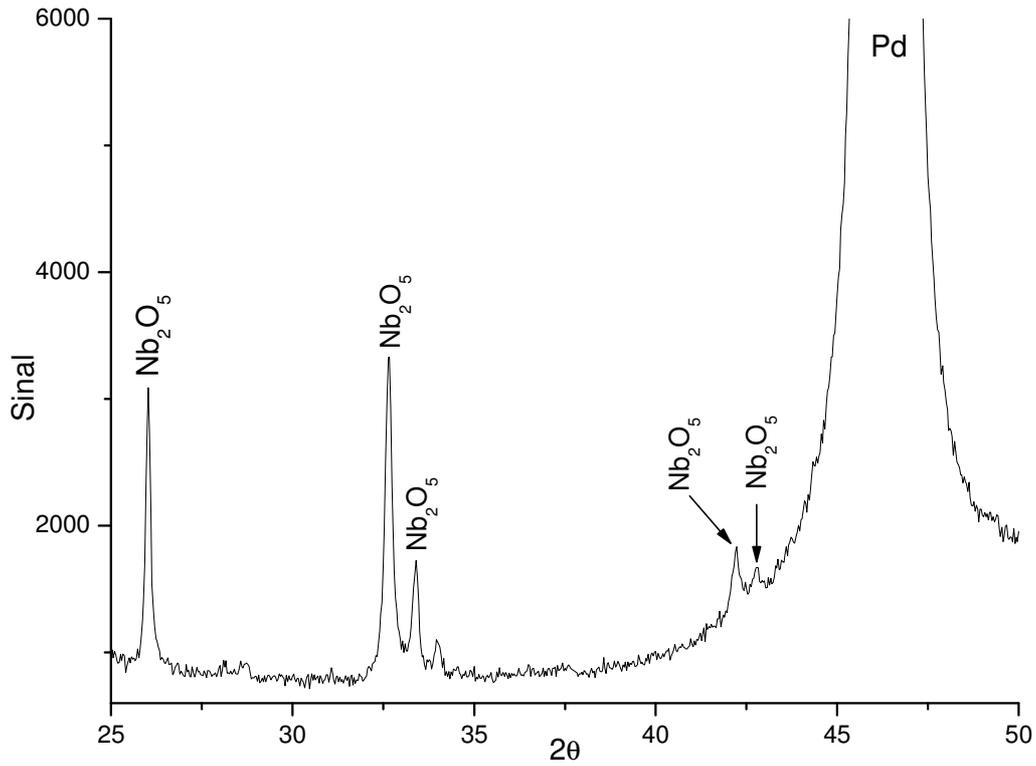


Figura 4.13: Difratograma obtido para a liga de $\text{Pd}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}$ O.I. 1073K.

A figura 4.14 a seguir mostra o difratograma obtido para a liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}$ oxidada internamente a 1272K. É possível verificar a formação do óxido Nb_2O_5 de estrutura ortorrômbica, além de alguns picos de intensidade baixa não identificados.

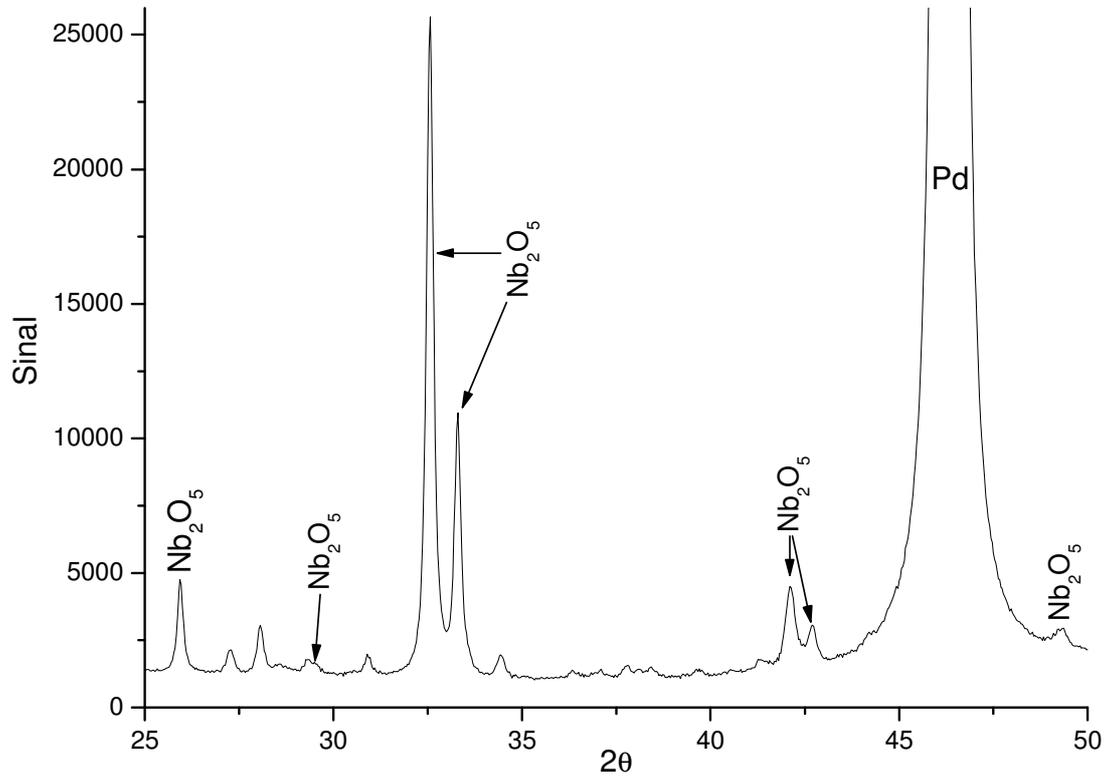


Figura 4.14: Difratograma obtido para a liga de $\text{Pd}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}$ O.I. 1273K.

A figura 4.15 a seguir mostra o difratograma obtido para a liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$ oxidada internamente a 1073K. Observa-se a formação de dois óxidos, ZrO e ZrO_2 , com estruturas cúbica e monoclínica, respectivamente.

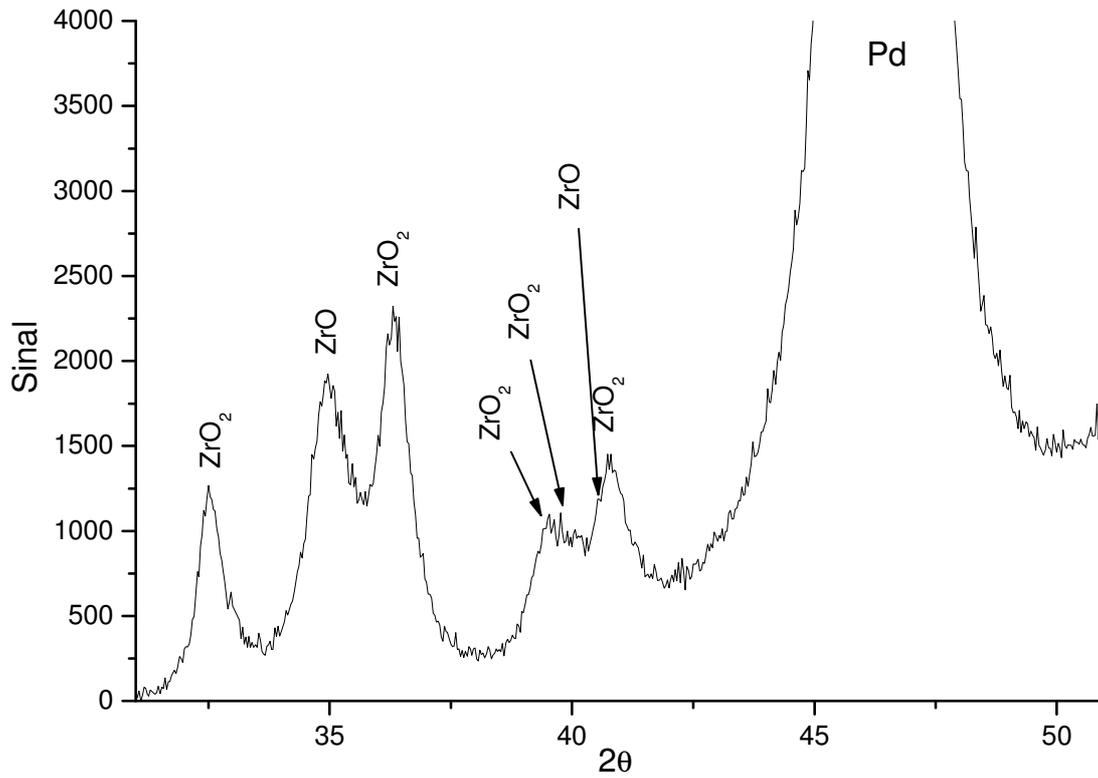


Figura 4.15: Difratograma obtido para a liga de $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$ O.I. 1073K.

A figura 4.16 a seguir mostra o difratograma obtido para a liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$ oxidada internamente a 1273K. Para esta condição, foi observada apenas a formação do óxido ZrO_2 de estrutura monoclinica.

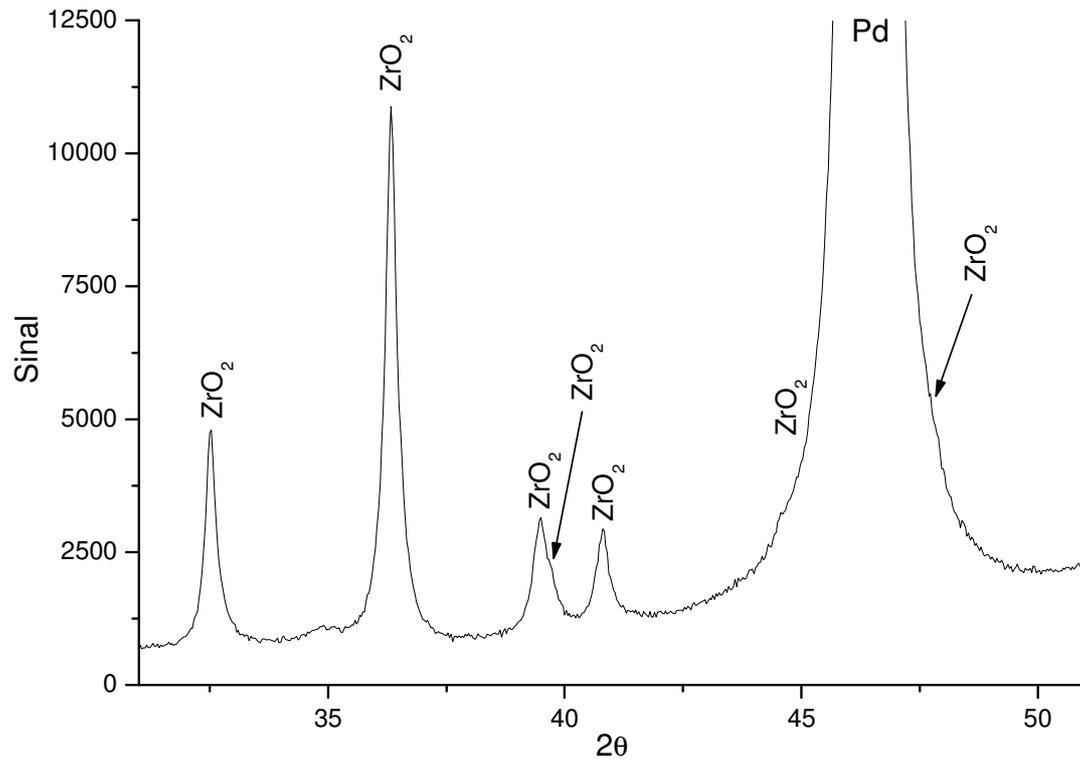


Figura 4.16: Difratograma obtido para a liga de $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$ O.I. 1273K.

A figura 4.17 a seguir mostra o difratograma obtido para a liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}$ oxidada internamente a 1073K. Observa-se a formação de dois óxidos, ZrO e ZrO_2 , com estruturas cúbica e monoclínica, respectivamente.

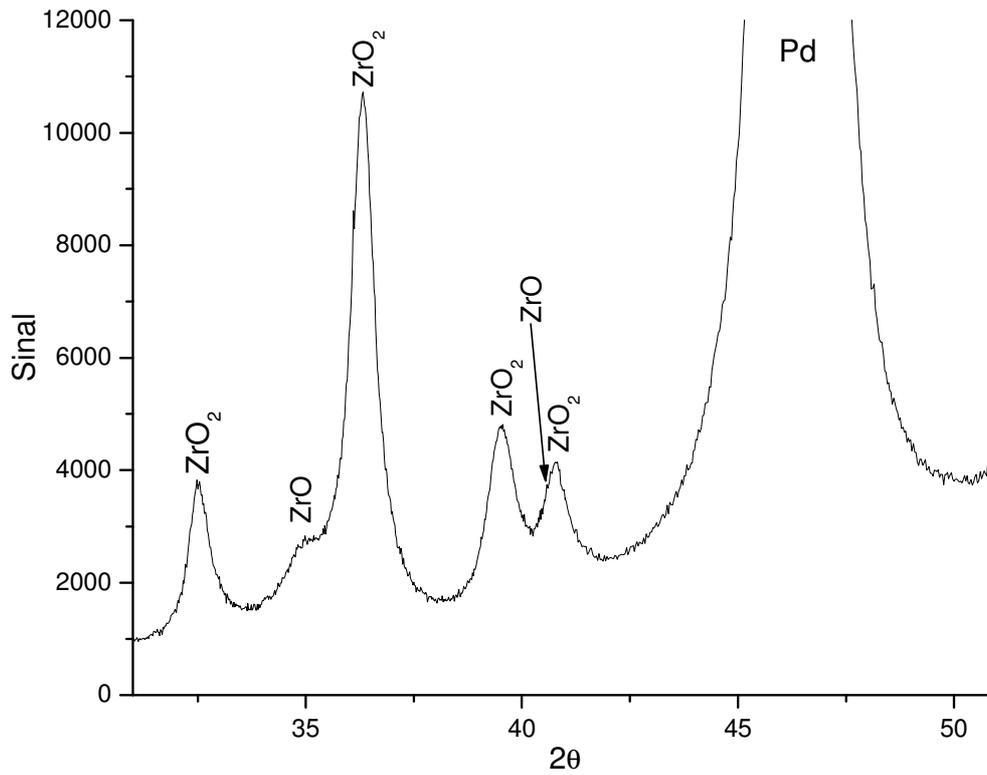


Figura 4.17: Difratograma obtido para a liga de $\text{Pd}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}$ O.I. 1073K.

A figura 4.18 a seguir mostra o difratograma obtido para a liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}$ oxidada internamente a 1273K. Observa-se apenas a formação do óxido ZrO_2 de estrutura monoclinica.

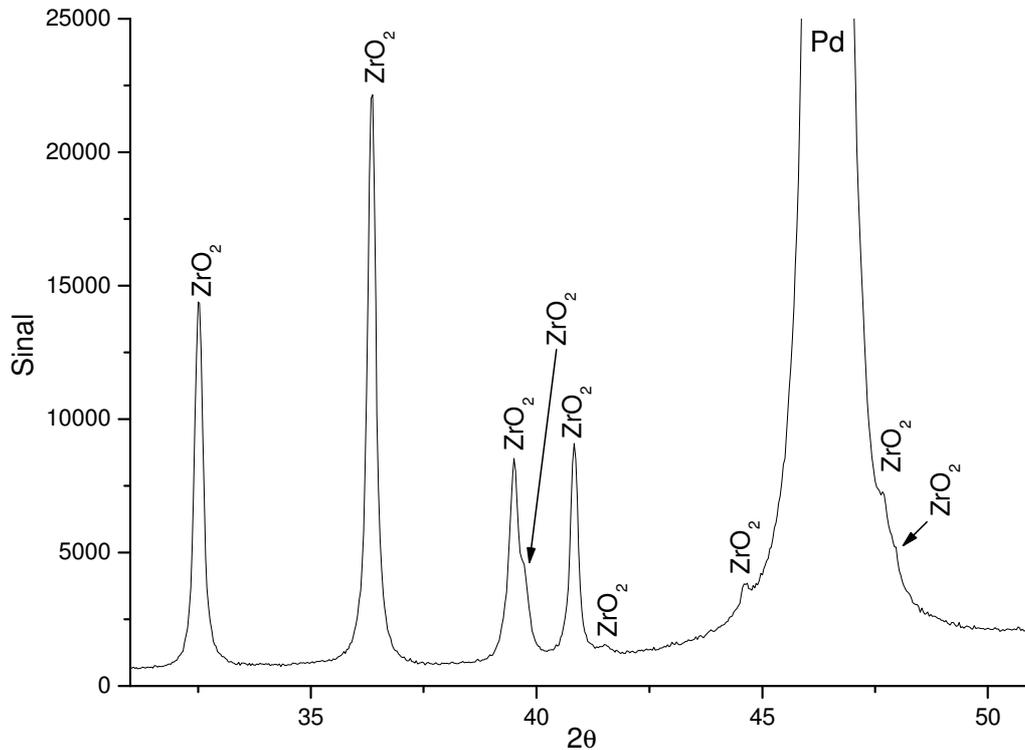


Figura 4.18: Difratograma obtido para a liga de $\text{Pd}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}$ O.I. 1273K.

Azambuja [8] observou a formação de dois tipos de óxidos na liga Pd-3%Zr nas condições oxidada a 1073 e 1273K. Através de medidas de MET de alta resolução, foi identificada a formação dos óxidos $\text{ZrO}_{1,87}$ e ZrO_2 em ambas as temperaturas de tratamento. Este último óxido é o mesmo ZrO_2 que foi encontrado no presente trabalho através da difração de raios-X de alta resolução, enquanto que o primeiro óxido tem estrutura muito semelhante à do ZrO encontrado, o que comprova a qualidade dos resultados obtidos com a técnica utilizada. No presente trabalho não foi observada a formação do óxido ZrO na liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$ oxidada a 1273K.

As figuras 4.15 a 4.18, referentes aos difratogramas obtidos para as ligas de Pd-Zr, mostram que o óxido ZrO só se formou nas ligas oxidadas a 1073K. Ou seja, a 1273K apenas o óxido ZrO_2 foi identificado, o que sugere que o ZrO é mais instável que o ZrO_2 , uma vez

que apenas este último se formou na temperatura maior, onde a mobilidade atômica é mais elevada, permitindo que o sistema evolua para uma configuração mais estável.

Conforme as figuras 4.11 a 4.18 mostram, de um modo geral, as amostras oxidadas internamente de ambas as ligas - Pd-Zr e Pd-Nb – apresentaram picos bem definidos relativos aos óxidos formados. A tabela 4.1 a seguir relaciona a estrutura os parâmetros de rede dos óxidos, retirados do *Pearson's Handbook* [37], assim como o volume de suas células unitárias, calculados pelo programa *PowderCell*.

Tabela 4.1: Parâmetros de rede e estrutura dos óxidos formados nas ligas estudadas.

	Óxido	Estrutura	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β	V (nm³)
Pd-Nb	Nb ₂ O ₅	Ortorrômbica	0,6175	2,9175	0,3930	x	0,708
Pd-Zr	ZrO ₂	Monoclínica	0,5146	0,5212	0,5313	99,22°	0,141
	ZrO	cúbica	0,511	x	x	x	0,133

4.3- Permeação Gasosa

A seguir serão apresentados os resultados para os experimentos de permeação por via gasosa. De forma a ilustrar as curvas obtidas através dos testes realizados, a figura 4.19 mostra as curvas de permeação para a liga de Pd_{0,95}Zr_{0,05} na condição oxidada a 800°C para a pressão de carregamento de H₂ de 2 bar e para todas as temperaturas nas quais as medidas foram feitas.

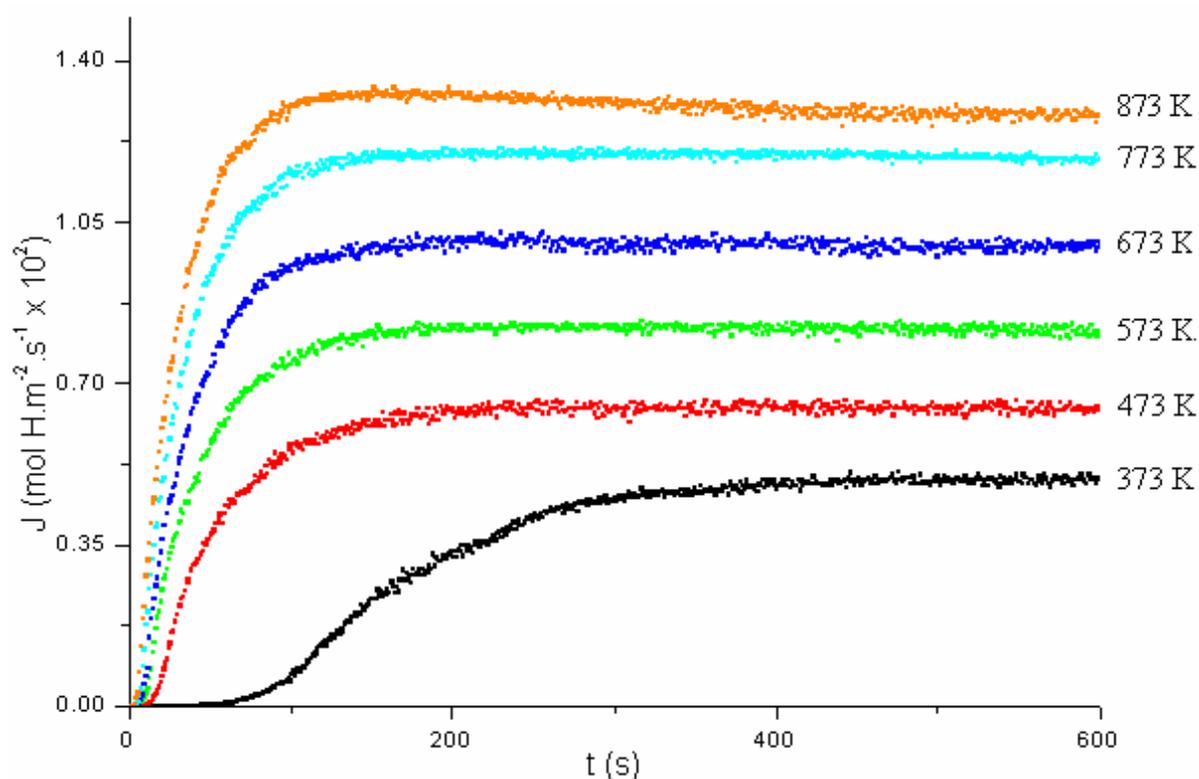


Figura 4.19: Curvas de permeação de hidrogênio medidas para a liga Pd_{0,95}Zr_{0,05} oxidada a 1073K. Essas curvas foram obtidas para uma pressão de carregamento de H₂ de 2 bar e são típicas dos resultados obtidos nos testes de permeação por via gasosa do presente trabalho.

As curvas de permeação que apresentaram formato duplo sigmoidal, evidenciando a formação de hidreto, são mostradas na figura 4.20 a seguir. Este comportamento foi verificado para o Pd puro - nas medidas realizadas a 373K nas pressões de 5 e 10 bar - e para a liga Pd_{0,97}Nb_{0,03} na condição oxidada a 1073K - na medida realizada a 373K, na pressão de 2 bar. Nenhum outro teste de permeação apresentou este formato duplo sigmoidal, embora outras indicações da formação de hidreto tenham sido verificadas.

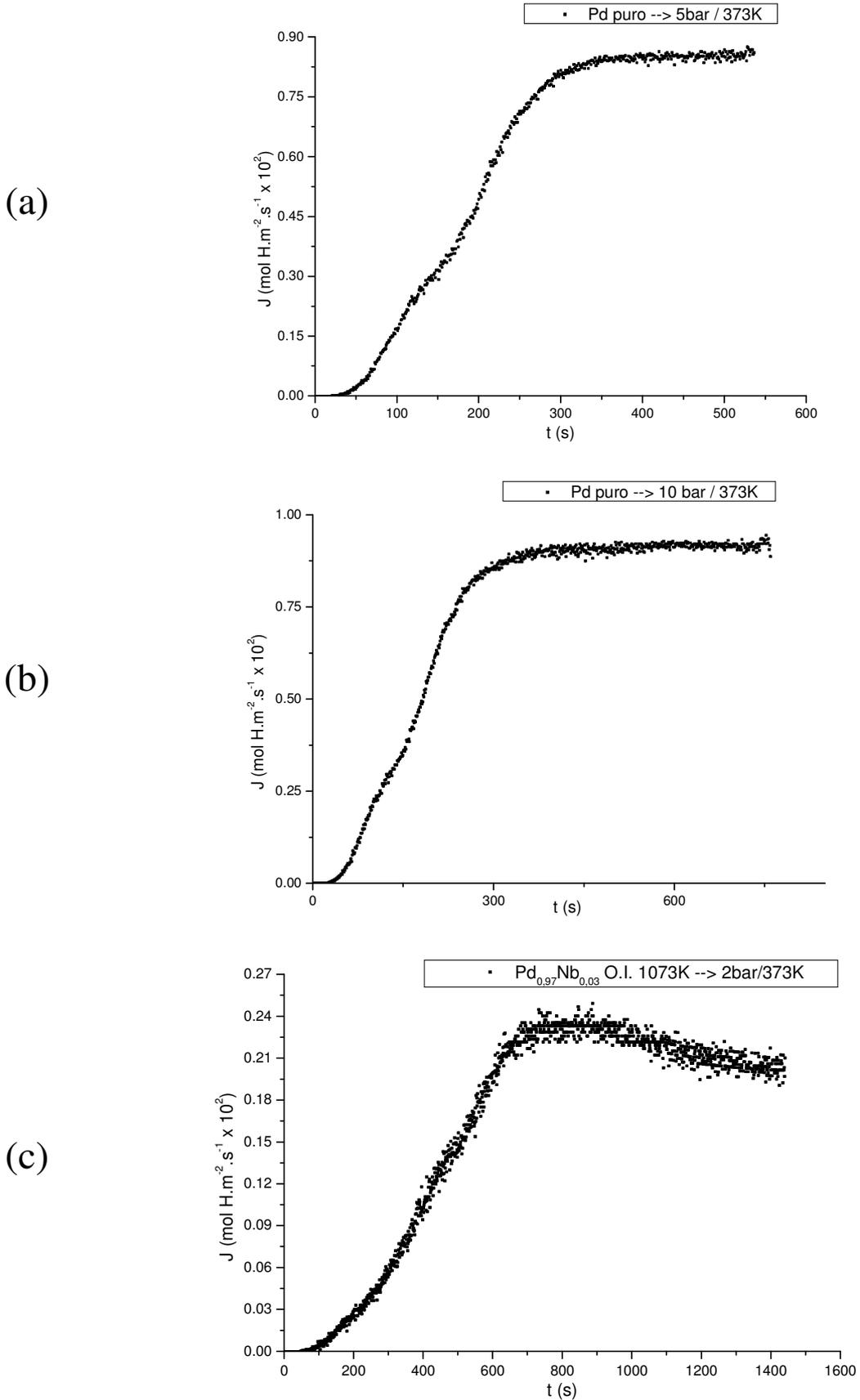


Figura 4.20: Curvas de permeação com formato duplo sigmoidal, caracterizando a formação de hidreto. a) Pd puro: 5 bar a 373 K; b) Pd puro: 10 bar a 373 K; c) $\text{Pd}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}$ O.I. 1073K: 2 bar a 373 K.

A figura 4.21 a seguir ilustra como varia a concentração de hidrogênio na amostra em função de sua espessura, x , durante um teste de permeação no qual a curva apresenta um formato duplo sigmoidal.

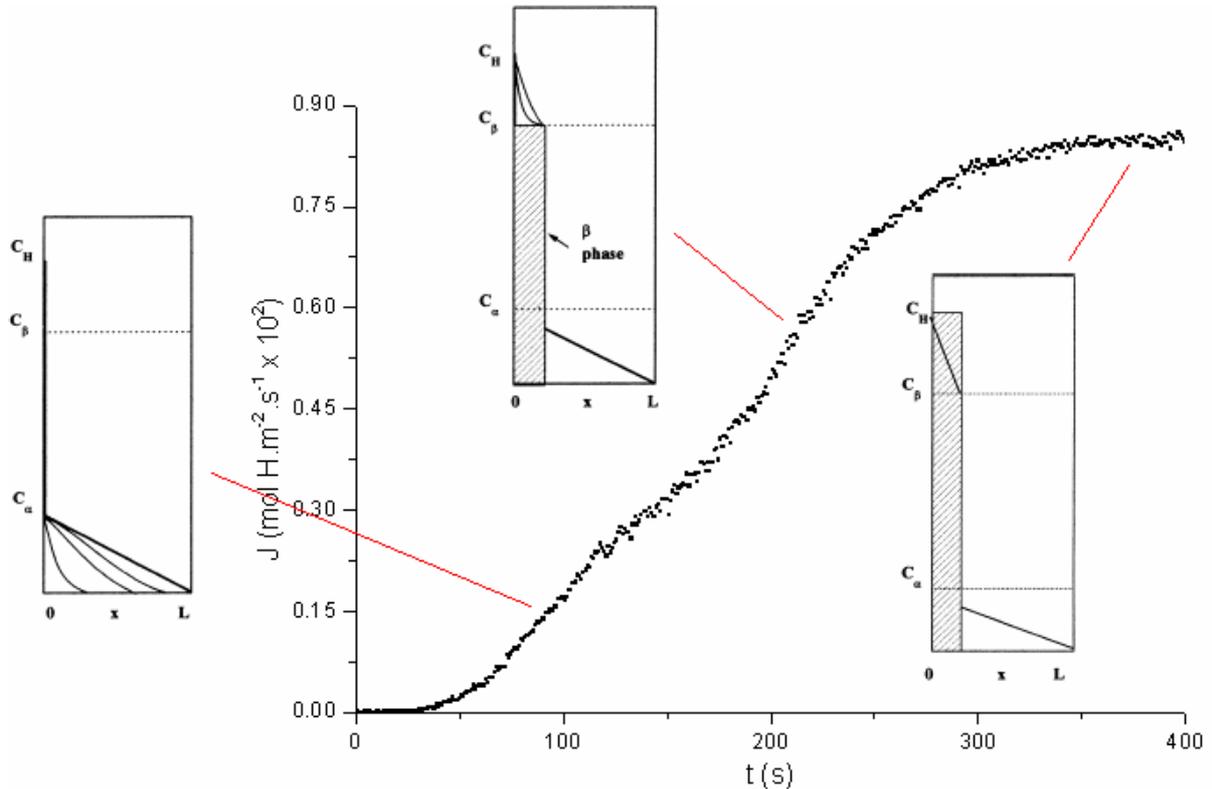


Figura 4.21: Concentração de hidrogênio na amostra ao longo de uma curva de permeação com formato duplo sigmoidal. Adaptado de [42].

Segundo Dos Santos e Miranda [42], neste tipo de curva, o primeiro estágio é atribuído à permeação de hidrogênio através da fase α . O comportamento nesta etapa é equivalente ao que ocorreria caso a concentração imposta no lado de entrada da amostra fosse igual ao limite de solubilidade do H na fase α , C_α . Isto ocorre pois acima deste valor de concentração, todo H que entra no material é consumido na formação de hidreto – fase β . Sendo assim, quando a concentração de hidrogênio excede o valor de C_α , a fase β nucleia e cresce, num processo que ocorre a partir da superfície de carregamento, onde a concentração é maior. Dessa forma, enquanto a fase hidreto está sendo formada, apenas o hidrogênio proveniente da fase α se difunde pela amostra, ou seja, todo o fluxo medido é composto por átomos de hidrogênio que permearam apenas pela fase α do metal. A camada de hidreto avança na amostra até uma profundidade x , onde a concentração de H é menor do que a necessária para a formação da fase β . Neste ponto, a nucleação da fase β cessa e, a partir

deste momento, a permeação ocorre através de um material composto por duas fases ($\alpha + \beta$). Neste caso, é observado que a permeabilidade é maior no material composto do que no que tem apenas a fase α .

A seguir serão apresentados os gráficos de Arrhenius para a difusividade e permeabilidade do hidrogênio nas amostras estudadas. Para cada liga, os gráficos foram feitos com os dados das condições recozida e oxidada a 1073 K, juntamente com os dados obtidos para o Pd puro, de forma a possibilitar a análise dos efeitos dos átomos em solução sólida e da formação dos óxidos.

Foram realizados testes de permeação para três amostras de Pd_{0,97}Nb_{0,03} oxidadas a 1273 K e todas furaram na primeira ou na segunda curva medida. Isto ocorreu pois, conforme pode ser observado nas figuras 4.1 e 4.2, o aumento da temperatura do tratamento de oxidação interna provocou um crescimento maior dos óxidos de Nb, o que fragilizou mais a amostra. Além disso, as imagens de MEV sugerem uma fração volumétrica maior dos óxidos na condição oxidada a 1273 K. Dessa forma, decidiu-se realizar as medidas de permeação apenas nas amostras recozidas e oxidadas a 1073 K, uma vez que esta fragilização excessiva, muito provavelmente, ocorreria em todas as amostras oxidadas a 1273K.

A figura 4.22 a seguir mostra os gráficos de Arrhenius obtidos para o Pd puro e para a liga Pd_{0,97}Nb_{0,03} nas condições recozida e oxidada. Para a curva medida a 373 K, a cinética do H na liga Pd_{0,97}Nb_{0,03} recozida foi muito lenta e o fluxo no estado estacionário muito baixo, o que gerou muito ruído, impossibilitando a determinação da difusividade e da permeabilidade para esta liga, nesta temperatura, nas pressões de 2 e 5 bar.

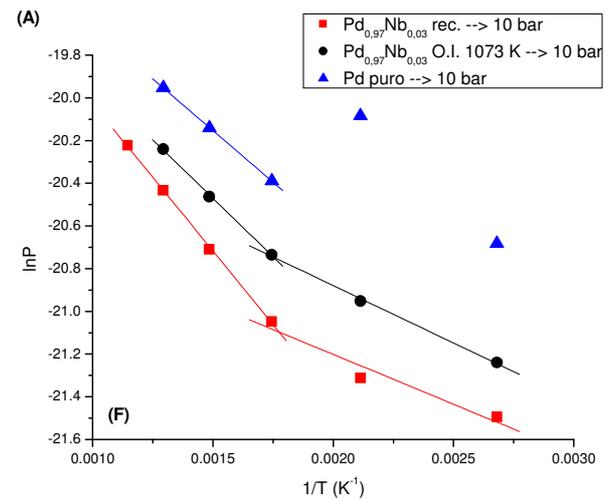
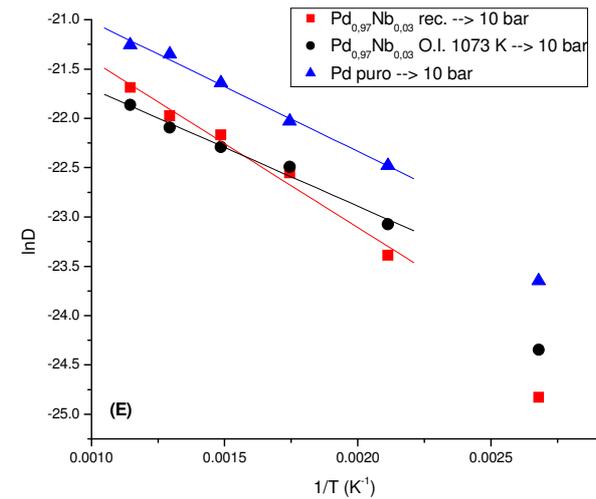
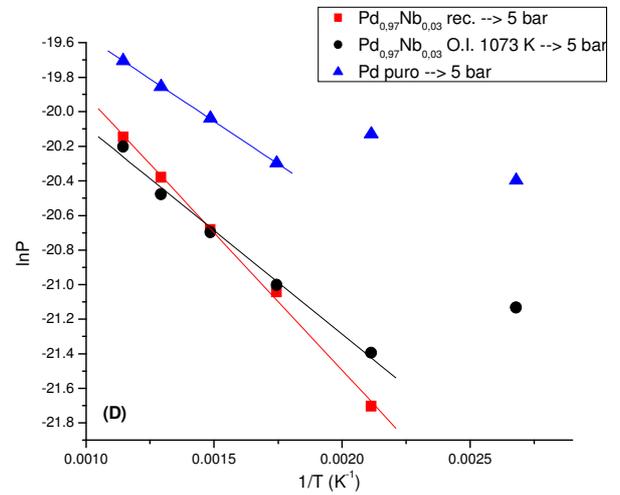
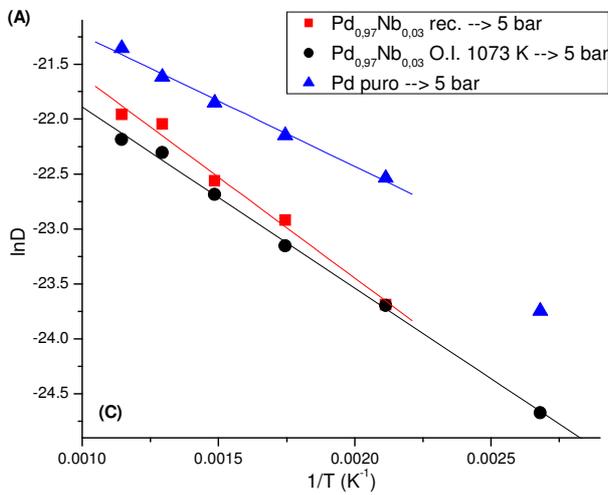
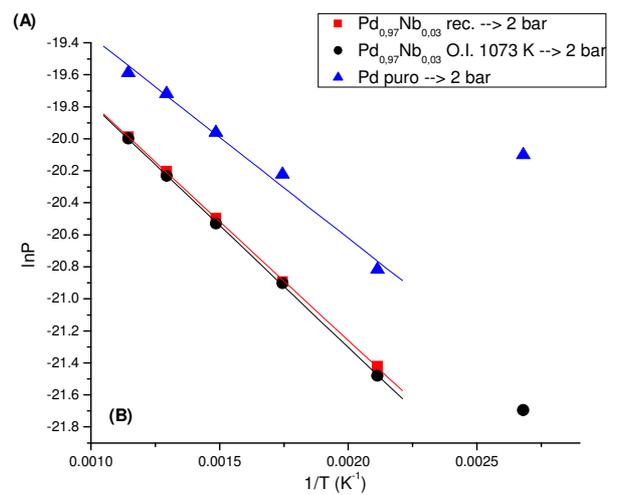
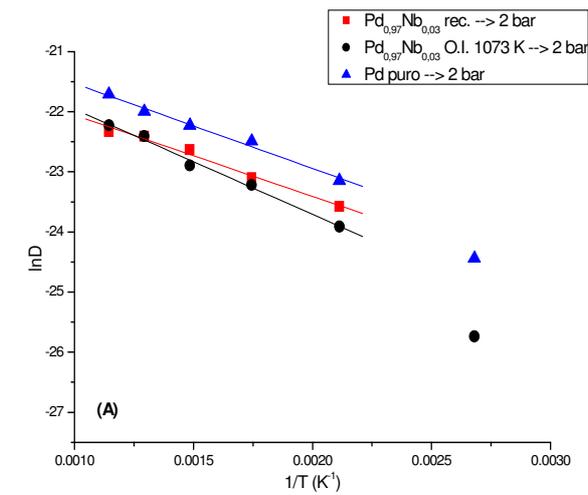


Figura 4.22: Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão (A,C e E) e as permeabilidades (B,D e F) medidos para a liga $Pd_{0.97}Nb_{0.03}$, nas condições recozida (vermelho) e O.I. 1073 K (preto), e para o Pd puro (azul).

A tabela 4.2 a seguir mostra os valores medidos dos coeficientes de difusão e da permeabilidade do hidrogênio no Pd puro e na liga Pd_{0,97}Nb_{0,03}, nas condições recozida e oxidada a 1073 K. Para a temperatura de 873 K, os valores da permeabilidade do hidrogênio para a pressão de carregamento de 10 bar não puderam ser medidos no Pd puro e na liga na condição oxidada, uma vez que o fluxo no estado estacionário ultrapassou o limite de escala do medidor de fluxo utilizado, cerca de $1,8 \times 10^{-2} \text{ mol H.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Tabela 4.2: Permeabilidade - $P(\text{mol H}_2.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-0,5})$ - e coeficientes de difusão - $D(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$ - medidos para o Pd puro e para a liga Pd_{0,97}Nb_{0,03} nas condições oxidada a 1073 K e recozida.

2bar						
	Pd_{0,97}Nb_{0,03} rec.		Pd_{0,97}Nb_{0,03} 1073 K		Pd puro	
	D	P	D	P	D	P
373 K	X	X	6,63E-12	3,78E-10	2,43E-11	1,86E-9
473 K	5,76E-11	4,97E-10	4,13E-11	4,69E-10	8,85E-11	9,11E-10
573 K	9,28E-11	8,44E-10	8,25E-11	8,37E-10	1,70E-10	1,65E-9
673 K	1,49E-10	1,26E-9	1,14E-10	1,21E-9	2,22E-10	2,14E-9
773 K	1,86E-10	1,68E-9	1,86E-10	1,63E-9	2,79E-10	2,73E-9
873 K	2,00E-10	2,09E-9	2,22E-10	2,08E-9	3,72E-10	3,11E-9
5 bar						
	Pd_{0,97}Nb_{0,03} rec.		Pd_{0,97}Nb_{0,03} 1073 K		Pd puro	
	D	P	D	P	D	P
373 K	X	X	1,93E-11	6,64E-10	4,87E-11	1,38E-9
473 K	5,16E-11	3,75E-10	5,12E-11	5,11E-10	1,63E-10	1,81E-9
573 K	1,11E-10	7,26E-10	8,81E-11	7,57E-10	2,40E-10	1,53E-9
673 K	1,59E-10	1,04E-9	1,41E-10	1,03E-9	3,23E-10	1,98E-9
773 K	2,67E-10	1,41E-9	2,06E-10	1,28E-9	4,09E-10	2,38E-9
873 K	2,91E-10	1,78E-9	2,32E-10	1,68E-9	5,31E-10	2,77E-9
10 bar						
	Pd_{0,97}Nb_{0,03} rec.		Pd_{0,97}Nb_{0,03} 1073 K		Pd puro	
	D	P	D	P	D	P
373 K	1,65E-11	4,62E-10	2,67E-11	5,97E-10	5,38E-11	1,04E-9
473 K	6,96E-11	5,55E-10	9,54E-11	7,96E-10	1,73E-10	1,89E-9
573 K	1,60E-10	7,23E-10	1,71E-10	9,88E-10	2,70E-10	1,40E-9
673 K	2,36E-10	1,01E-9	2,08E-10	1,30E-9	3,99E-10	1,79E-9
773 K	2,86E-10	1,34E-9	2,54E-10	1,62E-9	5,34E-10	2,16E-9
873 K	3,81E-10	1,65E-9	3,20E-10	X	5,86E-10	X

A tabela 4.3 a seguir mostra a energia de ativação, calculada através da inclinação da reta do gráfico de Arrhenius, para a difusividade e permeabilidade do hidrogênio no Pd puro e na liga Pd_{0,97}Nb_{0,03} nas condições recozida e oxidada a 1073 K. Além disso, os coeficientes D₀ e φ₀, calculados através da interseção da reta do gráfico de Arrhenius com o eixo das ordenadas, também são mostrados.

Tabela 4.3: Energias de ativação (E_A) e coeficientes D₀ e φ₀ para a difusibilidade e permeabilidade do H no Pd puro e na liga de Pd_{0,97}Nb_{0,03} nas condições oxidada a 1073 K e recozida.

Liga	Difusibilidade (D ₀ (m ² /s)) (E _A ± 2,0 (kJ/mol H ₂))			Permeabilidade (φ ₀ (mol H ₂ .m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ^{-0.5})) (E _A ± 2,0 (kJ/mol H ₂))				
		2 bar	5 bar	10 bar		2 bar	5 bar	10 bar
Pd _{0,97} Nb _{0,03} rec	D ₀	1,0E-9	2,8E-9	2,8E-9	φ ₀	1,1E-10	1,1E-10	1,6E-9 (373-573 K)
	E _A	11,26	15,2	14,2	E _A	12,38	13,2	3,9 (373-573 K) 11,5 (573-873 K)
Pd _{0,97} Nb _{0,03} 1073 K	D ₀	1,7E-9	1,6E-9	1,2E-9	φ ₀	1,2E-8	6,3E-9	2,5E-9 (373-573 K)
	E _A	14,55	13,71	9,9	E _A	12,65	9,98	4,5 (373-573 K) 9,1 (573-773 K)
Pd puro	D ₀	1,8E-9	2,0E-9	3,9E-9	φ ₀	1,4E-8	8,5E-9	7,5E-9
	E _A	11,7	9,9	12,9	E _A	10,5	8,2	8,0

Observa-se na tabela 4.3 que as energias de ativação obtidas para as ligas de Pd_{0,97}Nb_{0,03}, em ambas as condições e para todas as pressões, são próximas dos valores obtidos para o Pd puro; sendo as energias de ativação para a liga na condição recozida ligeiramente superiores às obtidas para o Pd puro e para a condição oxidada.

A figura 4.23 a seguir mostra os gráficos de Arrhenius obtidos para o Pd puro e para a liga Pd_{0,95}Nb_{0,05} nas condições recozida e oxidada.

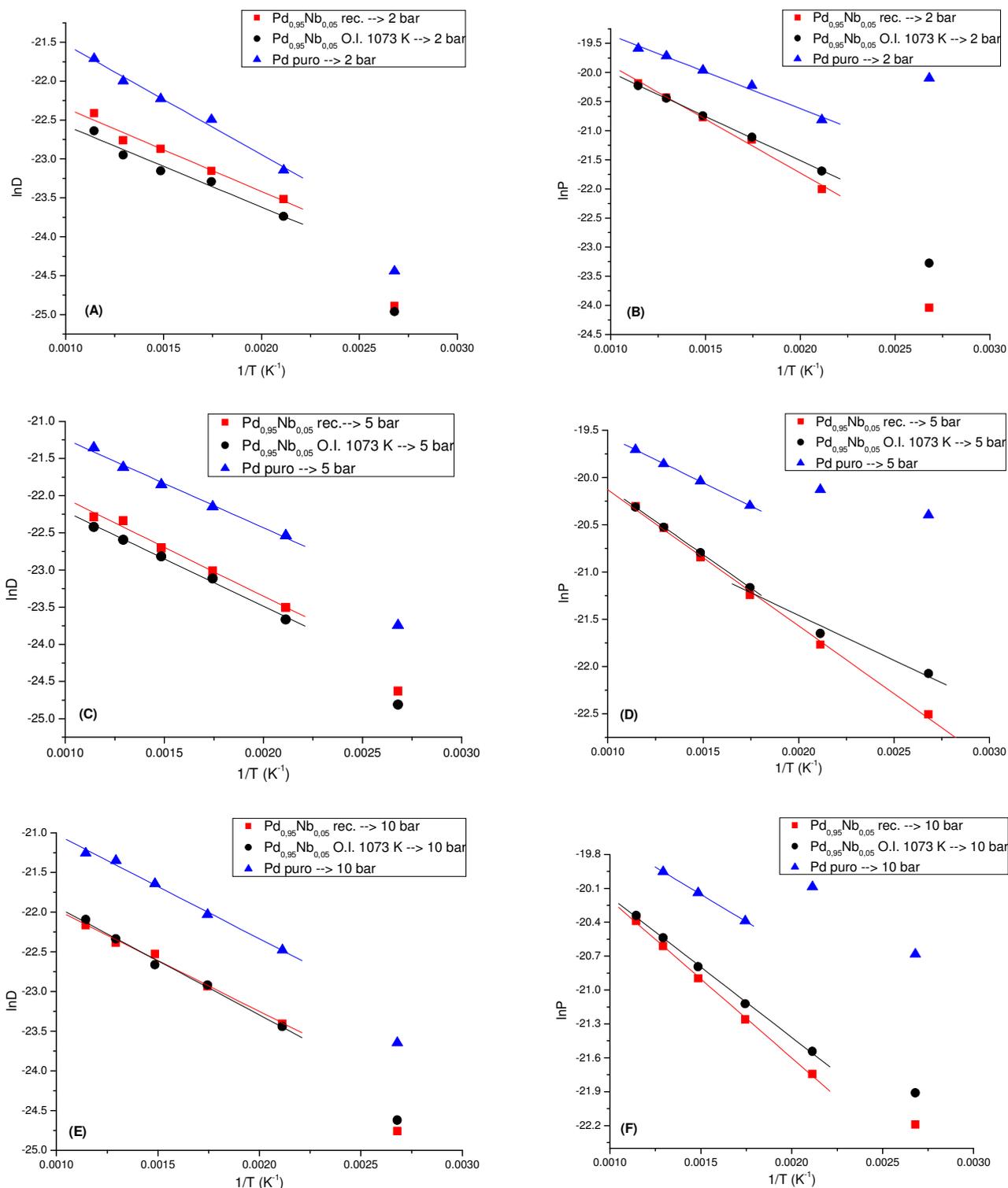


Figura 4.23: Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão (A,C e E) e as permeabilidades (B,D e F) medidos para a liga Pd_{0,95}Nb_{0,05}, nas condições recozida (vermelho) e O.I 1073 K (preto), e para o Pd puro (azul).

A tabela 4.4 a seguir mostra os valores medidos dos coeficientes de difusão e da permeabilidade do hidrogênio no Pd puro e na liga Pd_{0,95}Nb_{0,05}, nas condições recozida e oxidada a 1073 K.

Tabela 4.4: Permeabilidade - P(mol H₂.m⁻¹.s⁻¹.Pa^{-0,5}) - e coeficientes de difusão - D(m².s⁻¹) - medidos para o Pd puro e para a liga Pd_{0,95}Nb_{0,05} nas condições oxidada a 1073 K e recozida.

2 bar						
	Pd_{0,95}Nb_{0,05} rec.		Pd_{0,95}Nb_{0,05} 1073 K		Pd puro	
	D	P	D	P	D	P
373 K	1,55E-11	3,62E-11	1,44E-11	7,80E-11	2,43E-11	1,86E-9
473 K	6,12E-11	2,78E-10	4,90E-11	3,80E-10	8,85E-11	9,11E-10
573 K	8,79E-11	6,51E-10	7,67E-11	6,80E-10	1,70E-10	1,65E-9
673 K	1,17E-10	9,57E-10	8,79E-11	9,81E-10	2,22E-10	2,14E-9
773 K	1,30E-10	1,34E-9	1,08E-10	1,33E-9	2,79E-10	2,73E-9
873 K	1,84E-10	1,71E-9	1,47E-10	1,65E-9	3,72E-10	3,11E-9
5 Bar						
	Pd_{0,95}Nb_{0,05} rec.		Pd_{0,95}Nb_{0,05} 1073 K		Pd puro	
	D	P	D	P	D	P
373 K	2,01E-11	1,68E-10	1,68E-11	2,59E-10	4,87E-11	1,38E-9
473 K	6,19E-11	3,52E-10	5,27E-11	3,96E-10	1,63E-10	1,81E-9
573 K	1,01E-10	5,94E-10	9,17E-11	6,44E-10	2,40E-10	1,53E-9
673 K	1,38E-10	8,86E-10	1,23E-10	9,31E-10	3,23E-10	1,98E-9
773 K	1,99E-10	1,21E-9	1,54E-10	1,22E-9	4,09E-10	2,38E-9
873 K	2,10E-10	1,52E-9	1,83E-10	1,51E-9	5,31E-10	2,77E-9
10 bar						
	Pd_{0,95}Nb_{0,05} rec.		Pd_{0,95}Nb_{0,05} 1073 K		Pd puro	
	D	P	D	P	D	P
373 K	1,77E-11	2,30E-10	2,03E-11	3,05E-10	5,38E-11	1,04E-9
473 K	6,83E-11	3,60E-10	6,54E-11	4,41E-10	1,73E-10	1,89E-9
573 K	1,10E-10	5,84E-10	1,15E-10	6,71E-10	2,70E-10	1,40E-9
673 K	1,65E-10	8,40E-10	1,47E-10	9,32E-10	3,99E-10	1,79E-9
773 K	1,90E-10	1,12E-9	2,05E-10	1,20E-9	5,34E-10	2,16E-9
873 K	2,37E-10	1,40E-9	2,47E-10	1,47E-9	5,86E-10	X

A tabela 4.5 a seguir mostra a energia de ativação, calculada através da inclinação da reta do gráfico de Arrhenius, para a difusividade e permeabilidade do hidrogênio no Pd puro e na liga Pd_{0,95}Nb_{0,05} nas condições recozida e oxidada a 1073 K. Além disso, os coeficientes D₀ e φ₀, calculados através da interseção da reta do gráfico de Arrhenius com o eixo das ordenadas, também são mostrados.

Tabela 4.5: Energias de ativação (E_A) e coeficientes D₀ e φ₀ para a difusibilidade e permeabilidade do H no Pd puro e na liga de Pd_{0,95}Nb_{0,05} nas condições oxidada a 1073 K e recozida.

Liga	Difusibilidade (D ₀ (m ² /s)) (E _A ± 2,0 (kJ/mol H ₂))			Permeabilidade (φ ₀ (mol H ₂ .m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ^{-0.5})) (E _A ± 2,0 (kJ/mol H ₂))				
		2 bar	5 bar	10 bar		2 bar	5 bar	10 bar
Pd _{0,95} Nb _{0,05} rec.	D ₀	5,8E-10	1,0E-9	1,0E-9	φ ₀	1,5E-8	7,6E-9	6,8E-9
	E _A	8,9	10,9	10,6	E _A	15,4	12,0	11,6
Pd _{0,95} Nb _{0,05} 1073 K	D ₀	4,5E-10	8,0E-10	1,2E-9	φ ₀	9,3E-9	2,4E-9 (373-573K)	6,0E-9
	E _A	8,7	10,6	11,3			E _A	
Pd puro	D ₀	1,8E-9	2,0E-9	3,9E-9	φ ₀	1,4E-8	7,93 (373-573K)	7,5E-9
	E _A	11,7	9,9	12,9			E _A	

Observa-se na tabela 4.5 que as energias de ativação obtidas para as ligas de Pd_{0,95}Nb_{0,05}, em ambas as condições e para todas as pressões, são próximas dos valores obtidos para o Pd puro; sendo as energias de ativação para a difusão ligeiramente maiores no Pd puro que nas ligas, enquanto que para a permeabilidade os valores maiores foram obtidos para a liga na condição recozida.

A figura 4.24 a seguir mostra os gráficos de Arrhenius obtidos para o Pd puro e para a liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$ nas condições recozida e oxidada.

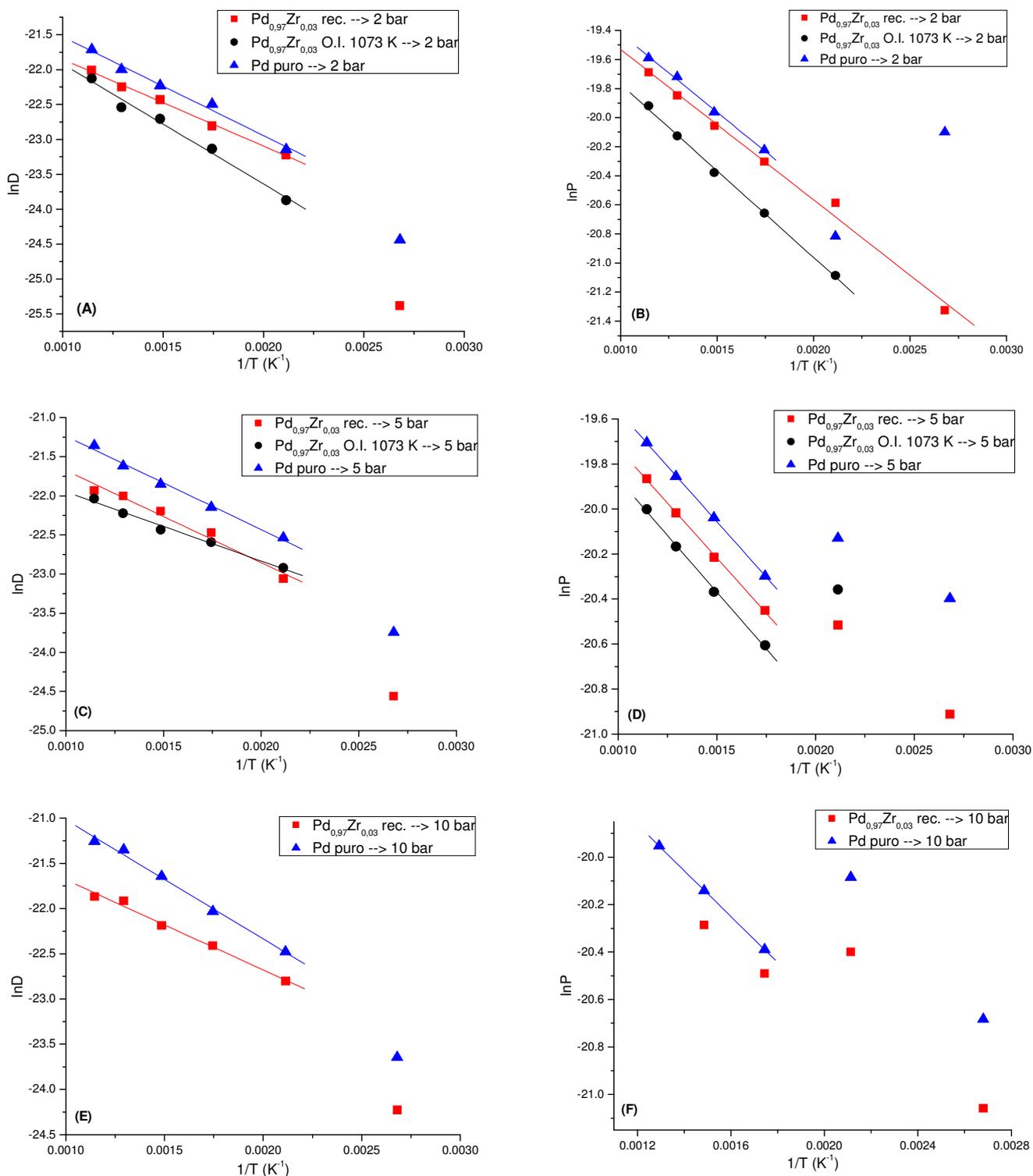


Figura 4.24: Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão (A,C e E) e as permeabilidades (B,D e F) medidos para a liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$, nas condições recozida (vermelho) e O.I. 1073 K (preto), e para o Pd puro (azul).

A tabela 4.6 a seguir mostra os valores medidos dos coeficientes de difusão e da permeabilidade do hidrogênio no Pd puro e na liga Pd_{0,97}Zr_{0,03}, nas condições recozida e oxidada a 1073 K. Não foram realizados testes a 373 K na liga na condição oxidada e esta ficou nas medidas realizadas a 10 bar. Para as temperaturas de 773 e 873 K, os valores da permeabilidade do hidrogênio para a pressão de carregamento de 10 bar não puderam ser medidos na liga na condição recozida, uma vez que o fluxo no estado estacionário ultrapassou a escala do medidor de fluxo utilizado.

Tabela 4.6: Permeabilidade - $P(\text{mol H}_2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,5})$ - e coeficientes de difusão - $D(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ - medidos para o Pd puro e para a liga Pd_{0,97}Zr_{0,03} nas condições oxidada a 1073 K e recozida.

2 bar						
	Pd_{0,97}Zr_{0,03} rec.		Pd_{0,97}Zr_{0,03} 1073 K		Pd puro	
	D	P	D	P	D	P
373 K	9,45E-12	5,48E-10	X	X	2,43E-11	1,86E-9
473 K	8,21E-11	1,15E-9	4,29E-11	6,96E-10	8,85E-11	9,11E-10
573 K	1,24E-10	1,52E-9	8,96E-11	1,07E-9	1,70E-10	1,65E-9
673 K	1,81E-10	1,95E-9	1,38E-10	1,41E-9	2,22E-10	2,14E-9
773 K	2,18E-10	2,40E-9	1,62E-10	1,82E-9	2,79E-10	2,73E-9
873 K	2,77E-10	2,82E-9	2,46E-10	2,24E-9	3,72E-10	3,11E-9
5 Bar						
	Pd_{0,97}Zr_{0,03} rec.		Pd_{0,97}Zr_{0,03} 1073 K		Pd puro	
	D	P	D	P	D	P
373 K	2,15E-11	8,28E-10	X	X	4,87E-11	1,38E-9
473 K	9,67E-11	1,23E-9	1,11E-10	1,44E-9	1,63E-10	1,81E-9
573 K	1,74E-10	1,31E-9	1,54E-10	1,12E-9	2,40E-10	1,53E-9
673 K	2,29E-10	1,66E-9	1,81E-10	1,43E-9	3,23E-10	1,98E-9
773 K	2,78E-10	2,02E-9	2,23E-10	1,75E-9	4,09E-10	2,38E-9
873 K	2,99E-10	2,36E-9	2,69E-10	2,06E-9	5,31E-10	2,77E-9
10 bar						
	Pd_{0,97}Zr_{0,03} rec.		Pd_{0,97}Zr_{0,03} 1073 K		Pd puro	
	D	P	D	P	D	P
373 K	3,01E-11	7,15E-10	X	X	5,38E-11	1,04E-9
473 K	1,25E-10	1,38E-9	X	X	1,73E-10	1,89E-9
573 K	1,85E-10	1,26E-9	X	X	2,70E-10	1,40E-9
673 K	2,31E-10	1,55E-9	X	X	3,99E-10	1,79E-9
773 K	3,04E-10	X	X	X	5,34E-10	2,16E-9
873 K	3,18E-10	X	X	X	5,86E-10	X

A tabela 4.7 a seguir mostra a energia de ativação, calculada através da inclinação da reta do gráfico de Arrhenius, para a difusividade e permeabilidade do hidrogênio no Pd puro e na liga Pd_{0,97}Zr_{0,03} nas condições recozida e oxidada a 1073 K. Além disso, os coeficientes D₀ e φ₀, calculados através da interseção da reta do gráfico de Arrhenius com o eixo das ordenadas, também são mostrados.

Tabela 4.7: Energias de ativação (E_A) e coeficientes D₀ e φ₀ para a difusibilidade e permeabilidade do H no Pd puro e na liga de Pd_{0,97}Zr_{0,03} nas condições oxidada a 1073 K e recozida.

Liga	Difusibilidade (D ₀ (m ² /s)) (E _A ± 2,0 (kJ/mol H ₂))			Permeabilidade (φ ₀ (mol H ₂ .m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5})) (E _A ± 2,0 (kJ/mol H ₂))				
		2 bar	5 bar	10 bar		2 bar	5 bar	10 bar
Pd _{0,97} Zr _{0,03} rec.	D ₀	1,1E-9	1,2E-9	1,1E-9	φ ₀	9,3E-9	7,2E-9	X
	E _A	10,4	9,8	8,3	E _A	8,6	8,1	X
Pd _{0,97} Zr _{0,03} 1073 K	D ₀	1,7E-9	7,1E-10	X	φ ₀	8,5E-9	6,5E-9	X
	E _A	14,3	7,4	X	E _A	9,9	8,4	X
Pd puro	D ₀	1,8E-9	2,0E-9	3,9E-9	φ ₀	1,4E-8	8,5E-9	7,5E-9
	E _A	11,7	9,9	12,9	E _A	10,5	8,2	8,0

Observa-se na tabela 4.7 que as energias de ativação obtidas para as ligas de Pd_{0,97}Zr_{0,03}, em ambas as condições e para todas as pressões, são próximas dos valores obtidos para o Pd puro; sendo as energias de ativação para a difusão ligeiramente maiores no Pd puro e na liga oxidada, enquanto que para a permeabilidade os valores maiores foram obtidos para o Pd puro.

A figura 4.25 a seguir mostra os gráficos de Arrhenius obtidos para o Pd puro e para a liga Pd_{0,95}Zr_{0,05} nas condições recozida e oxidada.

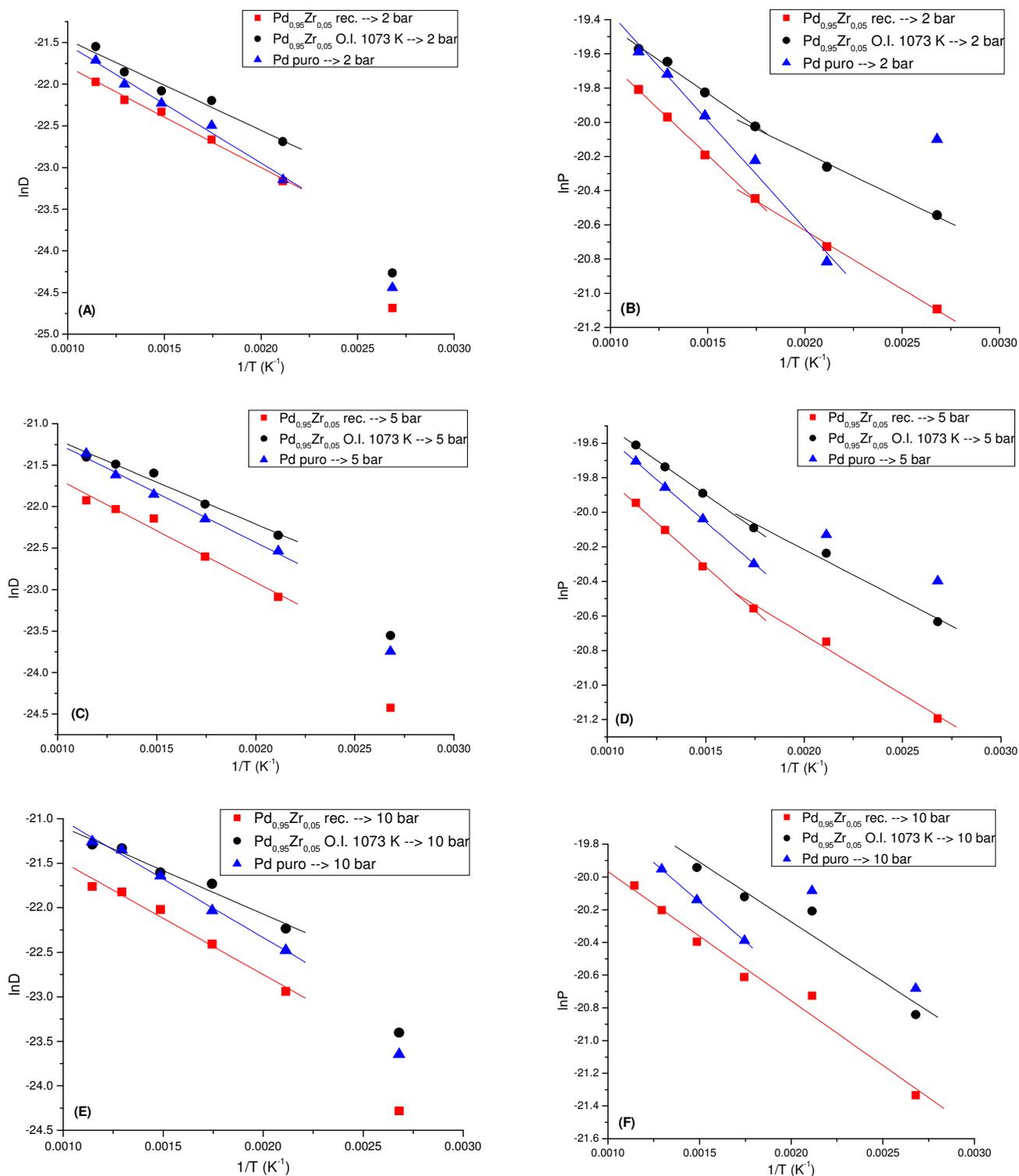


Figura 4.25: Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de difusão (A,C e E) e as permeabilidades (B,D e F) medidos para a liga Pd_{0,95}Zr_{0,05}, nas condições recozida (vermelho) e O.I. 1073 K (preto), e para o Pd puro (azul).

A tabela 4.8 a seguir mostra os valores medidos dos coeficientes de difusão e da permeabilidade do hidrogênio no Pd puro e na liga Pd_{0,95}Zr_{0,05}, nas condições recozida e oxidada a 1073 K. Para as temperaturas de 773 e 873 K, os valores da permeabilidade do hidrogênio para a pressão de carregamento de 10 bar não puderam ser medidos na liga na condição oxidada, uma vez que o fluxo no estado estacionário ultrapassou a escala do medidor de fluxo utilizado.

Tabela 4.8: Permeabilidade - P(mol H₂.m⁻¹.s⁻¹.Pa^{-0,5}) - e coeficientes de difusão - D(m².s⁻¹) - medidos para o Pd puro e para a liga Pd_{0,95}Zr_{0,05} nas condições oxidada a 1073 K e recozida.

2 bar						
	Pd_{0,95}Zr_{0,05} rec.		Pd_{0,95}Zr_{0,05} 1073 K		Pd puro	
	D	P	D	P	D	P
373 K	1,90E-11	6,91E-10	2,90E-11	1,20E-9	2,43E-11	1,86E-9
473 K	8,71E-11	9,96E-10	1,40E-10	1,59E-9	8,85E-11	9,11E-10
573 K	1,43E-10	1,32E-9	2,29E-10	2,01E-9	1,70E-10	1,65E-9
673 K	2,01E-10	1,70E-9	2,58E-10	2,45E-9	2,22E-10	2,14E-9
773 K	2,32E-10	2,12E-9	3,23E-10	2,94E-9	2,79E-10	2,73E-9
873 K	2,87E-10	2,50E-9	4,39E-10	3,16E-9	3,72E-10	3,11E-9
5 Bar						
	Pd_{0,95}Zr_{0,05} rec.		Pd_{0,95}Zr_{0,05} 1073 K		Pd puro	
	D	P	D	P	D	P
373 K	2,47E-11	6,25E-10	5,89E-11	1,09E-9	4,87E-11	1,38E-9
473 K	9,37E-11	9,75E-10	1,97E-10	1,63E-9	1,63E-10	1,81E-9
573 K	1,53E-10	1,18E-9	2,87E-10	1,88E-9	2,40E-10	1,53E-9
673 K	2,41E-10	1,51E-9	4,18E-10	2,30E-9	3,23E-10	1,98E-9
773 K	2,70E-10	1,86E-9	4,65E-10	2,68E-9	4,09E-10	2,38E-9
873 K	3,01E-10	2,18E-9	5,07E-10	3,04E-9	5,31E-10	2,77E-9
10 bar						
	Pd_{0,95}Zr_{0,05} rec.		Pd_{0,95}Zr_{0,05} 1073 K		Pd puro	
	D	P	D	P	D	P
373 K	2,85E-11	5,42E-10	6,86E-11	8,88E-10	5,38E-11	1,04E-9
473 K	1,09E-10	9,96E-10	2,21E-10	1,67E-9	1,73E-10	1,89E-9
573 K	1,85E-10	1,12E-9	3,65E-10	1,82E-9	2,70E-10	1,40E-9
673 K	2,74E-10	1,39E-9	4,15E-10	2,18E-9	3,99E-10	1,79E-9
773 K	3,33E-10	1,68E-9	5,44E-10	X	5,34E-10	2,16E-9
873 K	3,54E-10	1,95E-9	5,68E-10	X	5,86E-10	X

A tabela 4.9 a seguir mostra a energia de ativação, calculada através da inclinação da reta do gráfico de Arrhenius, para a difusividade e permeabilidade do hidrogênio no Pd puro e na liga Pd_{0,95}Zr_{0,05} nas condições recozida e oxidada a 1073 K. Além disso, os coeficientes D₀ e ϕ_0 , calculados através da interseção da reta do gráfico de Arrhenius com o eixo das ordenadas, também são mostrados.

Tabela 4.9: Energias de ativação (E_A) e coeficientes D₀ e ϕ_0 para a difusibilidade e permeabilidade do H no Pd puro e na liga de Pd_{0,95}Zr_{0,05} nas condições oxidada a 1073 K e recozida.

Liga	Difusibilidade (D ₀ (m ² /s)) (E _A ± 2,0 (kJ/mol H ₂))			Permeabilidade (ϕ_0 (mol H ₂ .m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ^{-0.5})) (E _A ± 2,0 (kJ/mol H ₂))				
		2 bar	5 bar	10 bar		2 bar	5 bar	10 bar
Pd _{0,95} Zr _{0,05} rec.	D ₀	1,2E-9	1,4E-9	1,6E-9	ϕ_0	4,3E-9 (373-573K)	4,0E-9 (373-573K)	4,7E-9
						8,5E-9 (573-873K)	7,0E-9 (573-873K)	
	E _A	10,1	10,4	10,5	E _A	5,7 (373-573K)	5,7 (373-573K)	6,7
						8,9 (573-873K)	8,5 (573-873K)	
Pd _{0,95} Zr _{0,05} 1073 K	D ₀	1,4E-9	1,7E-9	1,8E-9	ϕ_0	5,2E-9 (373-573K)	5,4E-9 (373-573K)	6,8E-9
						7,8E-9 (573-873K)	7,6E-9 (573-873K)	
	E _A	9,0	8,4	8,1	E _A	4,6 (373-573K)	4,9 (373-573K)	6,1
						6,5 (573-873K)	6,6 (573-873K)	
Pd puro	D ₀	1,8E-9	2,0E-9	3,9E-9	ϕ_0	1,4E-8	8,5E-9	7,5E-9
	E _A	11,7	9,9	12,9	E _A	10,5	8,2	8,0

Observa-se na tabela 4.9 que as energias de ativação obtidas para as ligas de Pd_{0,95}Zr_{0,05}, em ambas as condições e para todas as pressões, são relativamente próximas dos valores obtidos para o Pd puro. É interessante ressaltar que as energias de ativação para a liga na condição oxidada são menores que as obtidas para o Pd puro e a liga recozida, sendo as energias de ativação para a permeabilidade cerca de 30% menores que as obtidas para o Pd puro.

Desvios do comportamento linear dos gráficos de Arrhenius para a difusibilidade

Pode-se observar que todos os coeficientes de difusão medidos a 373 K apresentaram um desvio do comportamento linear dos gráficos de Arrhenius para valores menores que os que estariam na reta. A única exceção foi o caso da liga Pd_{0,97}Nb_{0,03} oxidada a 1073 K para uma pressão de carregamento de 5 bar, onde observou-se um comportamento bem linear para

todas as seis temperaturas da medida. Caso este comportamento não fosse observado para o Pd puro, este desvio da linearidade poderia ser explicado pela presença de aprisionadores, que são mais eficientes a baixas temperaturas. Porém, devido ao recozimento, a amostra de Pd puro possui uma densidade de defeitos muito reduzida, o que exclui a possibilidade deste efeito ser explicado pela maior eficiência dos aprisionadores a baixas temperaturas.

Sendo assim, uma possível explicação para este fenômeno é o fato de, a esta temperatura, outra etapa - como a adsorção química, por exemplo - ter duração suficientemente relevante no processo de permeação do hidrogênio. Neste caso, haveria outra etapa concorrendo com a difusão como etapa controladora, a mais lenta, do processo de permeação.

Desvios do comportamento linear dos gráficos de Arrhenius para a permeabilidade

Nas figuras 4.22 a 4.25 podem ser identificados três tipos de desvios. O primeiro tipo ocorre em todas as medidas de permeabilidade feitas no Pd puro e a característica mais marcante é que o valor da permeabilidade medida para a temperatura T , P_T , é maior que o valor para a temperatura $T+100$ K, P_{T+100K} , o que provoca uma descontinuidade nos gráficos de Arrhenius. Para 2 bar esta descontinuidade ocorre a 373 K, enquanto que para 5 e 10 bar ela ocorre a 473 K. Este comportamento também foi observado nas medidas listadas na tabela 4.10 abaixo:

Tabela 4.10: Desvios do tipo 1 no comportamento linear dos gráficos de Arrhenius para a permeabilidade.

Liga	Pressão (bar)	Temperatura da descontinuidade (K)
Pd _{0,97} Nb _{0,03} O.I. 1073K	5	373
Pd _{0,97} Zr _{0,03} O.I. 1073K	5	473
Pd _{0,97} Zr _{0,03} recozida	5	473*
Pd _{0,97} Zr _{0,03} recozida	10	473

*Esta descontinuidade se encaixa melhor neste grupo, apesar de $P_{473} < P_{573}$.

O segundo tipo de desvio é caracterizado pela existência de dois comportamentos lineares bem distintos e de fácil identificação. Normalmente esta quebra ocorre a 573 K, de forma que de 373 a 573 K existe um comportamento linear e de 573 a 873 K outro. Em alguns casos esta quebra ocorre a 473 K, sendo assim, o ajuste linear do comportamento a temperaturas menores não foi apresentado, uma vez que haveria apenas dois pontos neste ajuste. A tabela 4.11 a seguir mostra os casos em que foi observado este tipo de desvio.

Tabela 4.11: Desvios do tipo 2 no comportamento linear dos gráficos de Arrhenius para a permeabilidade.

Liga	Pressão (bar)	Temperatura do 1° ajuste	Temperatura do 2° ajuste
Pd _{0,97} Nb _{0,03} O.I. 1073K	2	(373-473 K)	(473-873 K)
Pd _{0,97} Nb _{0,03} O.I. 1073K	10	(373-573 K)	(573-773 K)
Pd _{0,97} Nb _{0,03} recozida	10	(373-573 K)	(573-873 K)
Pd _{0,95} Nb _{0,05} O.I. 1073K	5	(373-573 K)	(573-873 K)
Pd _{0,95} Nb _{0,05} O.I. 1073K	10	(373-473 K)	(473-873 K)
Pd _{0,95} Nb _{0,05} recozida	10	(373-473 K)	(473-873 K)
Pd _{0,95} Zr _{0,05} O.I. 1073K	2	(373-573 K)	(573-873 K)
Pd _{0,95} Zr _{0,05} O.I. 1073K	5	(373-573 K)	(573-873 K)
Pd _{0,95} Zr _{0,05} recozida	2	(373-573 K)	(573-873 K)
Pd _{0,95} Zr _{0,05} recozida	5	(373-573 K)	(573-873 K)

Estes fenômenos podem ser explicados pela formação de hidreto, uma vez que para as pressões de carregamento utilizadas – até 1 MPa - só ocorre a formação desta fase para temperaturas menores que 288 °C (561 K), conforme mostra a figura 4.26 a seguir. Como a solubilidade do hidrogênio é muito maior nesta fase, o fluxo de hidrogênio no estado estacionário aumenta muito com a sua formação, o que eleva a permeabilidade. Adicionalmente, a figura 4.26 mostra que a formação de hidreto para a pressão de 2 bar (0,2 MPa) ocorre até a temperatura de, aproximadamente, 180 °C (453 K). Isto está de acordo com o observado nas medidas de permeabilidade no Pd puro, ou seja, a 2 bar (0,2 MPa) a descontinuidade ocorreu apenas na medida realizada a 373 K, enquanto que a 5 e 10 bar (0,5 e 1 MPa) as descontinuidades ocorreram a 373 e 473 K.

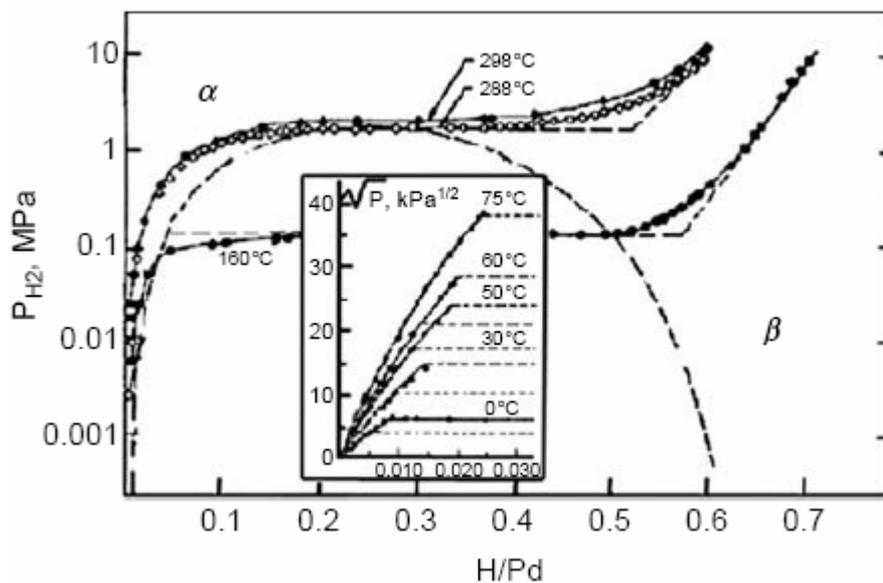


Figura 4.26: Isotermas de pressão-composição, ou curvas PCT, para o sistema Pd-H [23].

Além disso, o fato de estas discontinuidades serem mais evidentes no Pd puro do que nas ligas recozidas e oxidadas sugere que tanto a adição de elementos em solução sólida quanto a formação dos óxidos dificultam a formação de hidreto; uma vez que o fluxo no estado estacionário aumentou menos, o que pode ser explicado por uma fração volumétrica menor da fase hidreto.

Este efeito, devido à formação da fase hidreto, não apareceu nos gráficos de Arrhenius para a difusividade porque as medidas dos coeficientes de difusão foram feitas considerando apenas o início da curva de permeação, através da determinação do t_b . Sendo assim, as medidas de difusividade foram feitas antes do surgimento da fase hidreto, ou seja, havia apenas fase α e, portanto, os coeficientes medidos correspondem à difusão do hidrogênio nesta fase.

O último tipo de desvio ocorreu apenas na liga de $\text{Pd}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}$ nas condições recozida e oxidada a 2 bar e é caracterizado por um desvio para valores menores de permeabilidade a 373 K. Isto ocorreu pois esta liga apresentou, em ambas as condições estudadas, um fluxo no estado estacionário baixo e com bastante ruído a 373 K, o que gerou uma imprecisão maior na medida.

Efeito da adição de átomos em solução sólida

A figura 4.27 a seguir mostra os resultados obtidos para todas as ligas na condição recozida e para o Pd puro, com pressão de carregamento de hidrogênio de 2 bar, reunidos em um gráfico de Arrhenius para a difusão e outro para a permeabilidade.

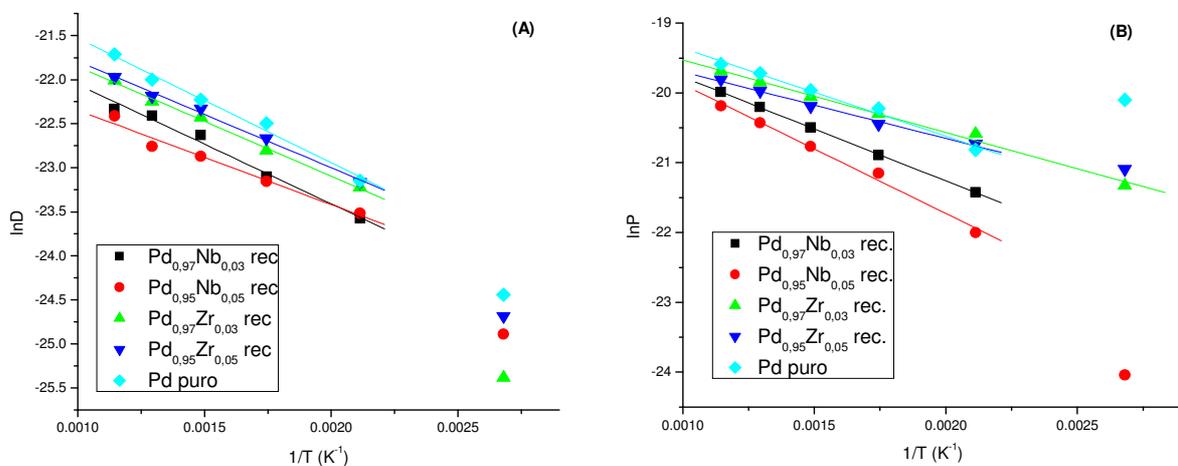


Figura 4.27: Gráficos de Arrhenius para a difusividade (A) e permeabilidade (B), medidos nas ligas recozidas.

Analisando as figuras 4.22 a 4.25, observa-se que a difusibilidade e a permeabilidade do hidrogênio são maiores no Pd puro do que em todas as ligas recozidas. Este comportamento se justifica pelo fato de os átomos em solução sólida representarem barreiras efetivas para a difusão de hidrogênio, tornando-a mais lenta. Além disso, esta redução na difusividade provoca também uma diminuição no fluxo de hidrogênio no estado estacionário, o que, por sua vez, torna a permeabilidade menor. Adicionalmente, observa-se na figura 4.28 que, para a condição recozida, a difusividade e a permeabilidade do hidrogênio são maiores nas ligas de Pd-Zr do que nas de Pd-Nb. Isso significa que os átomos de Nb são barreiras para a difusão do hidrogênio mais eficazes que os de Zr, embora o raio atômico dos primeiros - 142,9 pm – seja mais próximo ao do Pd - 137,6 pm – que o dos últimos - 159 pm. Ou seja, considerando-se apenas os raios atômicos, os átomos de Zr provocam uma distorção na rede do Pd maior que os de Nb, o que é incompatível com o que foi observado. Sendo assim, outros fatores como a estrutura eletrônica dos átomos envolvidos devem ser considerados [13].

Efeito da adição dos óxidos.

A figura 4.28 a seguir mostra os resultados obtidos para todas as ligas na condição oxidada a 1073 K e para o Pd puro, com pressão de carregamento de hidrogênio de 2 bar, reunidos em um gráfico de Arrhenius para a difusão e outro para a permeabilidade.

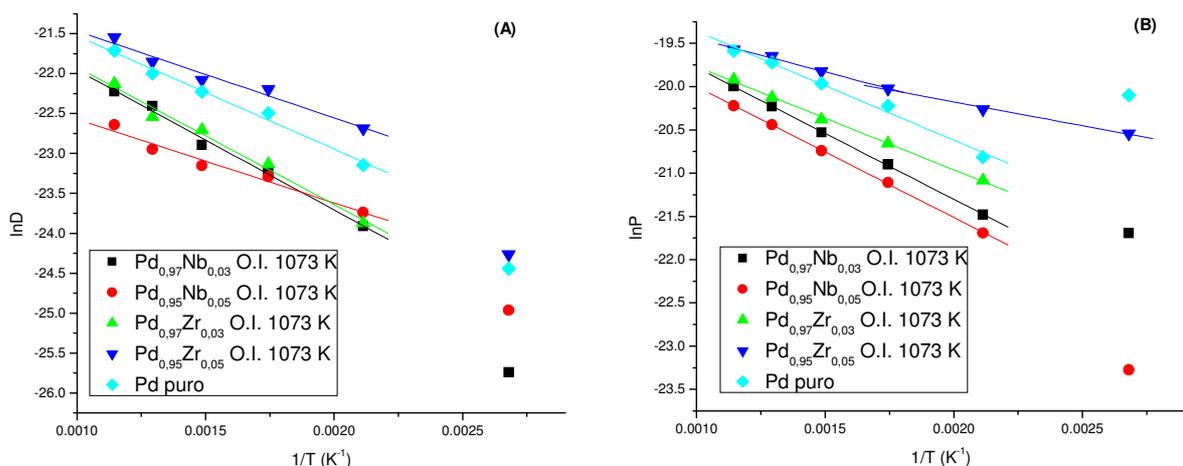


Figura 4.28: Gráficos de Arrhenius para a difusividade (A) e permeabilidade (B), medidos nas ligas oxidadas a 800°C

Pode-se observar que a difusividade do hidrogênio nas ligas de Pd_{0,97}Nb_{0,03} e Pd_{0,97}Zr_{0,03} oxidadas foi praticamente a mesma, embora a permeabilidade medida seja um

pouco maior para a liga com 3% em massa de Zr. Além disso, fica muito claro na figura 4.28 que tanto a difusividade quanto a permeabilidade do H apresentaram valores consideravelmente maiores na liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}$ oxidada que os medidos para as outras ligas na mesma condição. Complementarmente, a observação da figura 4.26 mostra que esta liga foi a única que apresentou valores de permeabilidade e difusividade do H superiores aos medidos para o Pd puro. As figuras 4.22 a 4.25 mostram que, em geral, não há muita diferença entre os valores das propriedades medidas nas condições oxidada e recozida para as ligas de Nb, enquanto que para as ligas com Zr esta diferença é mais pronunciada. É interessante ressaltar que para a liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}$ o efeito dos óxidos é aumentar consideravelmente tanto a difusividade quanto a permeabilidade do H, enquanto que na liga $\text{Pd}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}$ o efeito dos óxidos é inverso.

Uma possível razão para este comportamento observado na liga $\text{Pd}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}$ oxidada é a existência de curtos-circuitos de difusão proporcionados pelos óxidos formados nesta liga. Ou seja, as regiões de interface matriz-óxido, por possuírem uma densidade atômica menor que a encontrada na matriz, podem facilitar a difusão do hidrogênio, tornando-a mais rápida [40].

Análise das medidas de difusão para o Pd puro

Para a espessura das amostras utilizadas no presente trabalho, seria esperado que a difusão fosse a etapa controladora da permeação do hidrogênio [7]. Entretanto, a presença de impurezas na superfície do Pd retarda os processos de adsorção, física e química [23]. Esta redução na taxa de adsorção das moléculas de hidrogênio na superfície do Pd, provocada pela presença de impurezas, pode ser explicada tanto pelo fato de estas bloquearem os sítios de adsorção do hidrogênio na superfície do metal, assim como pelo fato de promoverem mudanças eletroquímicas na superfície, criando assim barreiras de ativação para a adsorção do hidrogênio [43].

A tabela 4.11 a seguir mostra medidas para a energia de ativação para a difusão do hidrogênio no Pd puro com a superfície limpa e contaminada com enxofre, além da média dos valores medidos, para as diferentes pressões de hidrogênio, no presente trabalho.

Tabela 4.11: Medidas de energia de ativação para a difusão do hidrogênio no Pd puro.

	E_A (KJ/mol)	Referência
Pd com superfície limpa	$(22,6 \pm 1,3)$	[44]
Pd com a superfície contaminada por S	$(14,3 \pm 2,5)$	[43]
Pd puro	$(11,5 \pm 2,0)$	Presente trabalho

Ao contrário dos resultados obtidos para o Pd puro com a superfície limpa, cujo processo mostrou-se ser limitado pela difusão, a deposição de enxofre na superfície do Pd fez com que a adsorção química do hidrogênio se tornasse o processo mais lento. Esta mudança também foi evidenciada pela medida da energia de ativação para a difusão do hidrogênio, que diminuiu de 22,6 para 14,3 kJ/mol. Este último resultado pode refletir a existência de uma barreira de ativação para a adsorção na superfície com impurezas de enxofre, visto que os átomos de hidrogênio que entram no Pd com impurezas possuem energia maior os que entram no metal sem impurezas [43].

A medida da energia de ativação para a difusão no Pd puro com impurezas na superfície [43] está de acordo com a energia de ativação medida no presente trabalho. Isto sugere a possibilidade de contaminação da superfície das amostras utilizadas no presente trabalho. Sendo assim, a qualidade do vácuo ou do H_2 utilizado, por exemplo, não podem ser descartadas como prováveis fontes de contaminação das amostras.

5 – Conclusões

Foram sintetizadas e estudadas as ligas de Pd_{0,97}Nb_{0,03}, Pd_{0,95}Nb_{0,05}, Pd_{0,97}Zr_{0,03} e Pd_{0,95}Zr_{0,05} em diferentes condições de tratamento. Com base nos resultados conclui-se que:

- Quando oxidadas internamente, as ligas de Pd-Nb precipitam o óxido, Nb₂O₅ ortorrômbico; enquanto que as ligas de Pd-Zr precipitam os óxidos, ZrO₂ monoclinico e ZrO cúbico. Os precipitados foram identificados através de medidas de difração de raios-X de alta resolução.

- As imagens de MEV sugerem que há uma mudança no mecanismo de difusão do oxigênio com o aumento de temperatura do tratamento. A 1073 K o oxigênio se difunde preferencialmente nos contornos de grão, enquanto que a 1273 K a difusão ocorre tanto pelo interior quanto pelo contorno dos grãos.

- As ligas Pd-Zr recozida e Pd-Nb recozidas e oxidadas internamente apresentaram, no geral, uma redução na difusividade e permeabilidade do hidrogênio. Isso é devido à presença dos óxidos e dos átomos em solução sólida na matriz cristalina, os quais se apresentam como aprisionadores efetivos de hidrogênio.

- A liga de Pd_{0,95}Zr_{0,05} oxidada a 1073 K apresentou difusividade e permeabilidade maiores que as medidas para o Pd puro, o que pode ser justificado pelo fato de os óxidos proporcionarem curtos-circuitos de difusão. Adicionalmente, esta liga é promissora para a aplicação como filtro de H₂.

6 – Sugestões de Trabalhos Futuros

- Realização de medidas de “*Smal-Angle X-ray Scattering*” (SAXS), de forma a obter-se dados quantitativos em relação ao tamanho dos óxidos e a dispersão dos mesmos na matriz de Pd.
- Realização de curvas Pressão – Composição - Temperatura (PCT) de hidrogênio, para um melhor estudo da formação da fase hidreto nas ligas de paládio.

7 – Referências bibliográficas

- [1] ZÜTTEL, A. "Hydrogen storage and distribution systems". *Mitig. Adapt. Strat Glob. Change* (2007) 12:343–365.
- [2] SIGFUSSON, THORSTEINN I. "Planet hydrogen - the taming of the proton" - first edit. 2008. s.l. : Coxmoor Publishing Company.
- [3] LOTOTSKII, B. P. TARASOV AND M. V. "Hydrogen Energetics: Past, Present, Prospects". *Russian Journal of General Chemistry*, 2007, Vol. 77, No. 4, pp. 660-675.
- [4] FUKAI, Y. "The metal-hydrogen system, Basic Bulk Properties". s.l. : Springer Series in Materials Science (eds), Gonser, U., Springer – Verlag Berlin Heidelberg, vol.21, 1993.
- [5] ZÜTTEL, A. "Materials for Hydrogen storage". *Materialstoday*. sep. 2003.
- [6] MIRANDA, P.E.V. e RODRIGUES, J.A. "Gases em Metais e Ligas Fundamentos e Aplicações na Engenharia". Rio de Janeiro : Editora Ditática Científica Ltda, 1994.
- [7] BASILE A, GALLUCCI F, TOSTI S. *Synthesis, characterization and applications of palladium membranes*. In: Malada R, Menendez M, editors. *Inorganic membranes: synthesis, characterization and applications*. Elsevier, 2008, [capítulo 8].
- [8] AZAMBUJA, V.M. "Interação do Hidrogênio com a microestrutura de ligas à base de Pd", Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006.
- [9] KIRCHHEIM, R., PUNDT, A. "HYDROGEN IN METALS: Microstructural Aspects". *Annu. Rev. Mater. Res.* 2006, Vol. 36, pp. 555–608.
- [10] KIRCHHEIM, R. "Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals". *Progress in Material Science*, 32(4), pp. 261-325, (1988).
- [11] MÜTSCHLE T, KIRCHHEIM R. "Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain boundary". *Scr. Metall* 1987. 21:1101–4.
- [12] REED-HILL, R.E. "Princípios de Metalurgia Física", 2ª Edição, Guanabara Dois, 1982.
- [13] CAHN, R. W., HAASEN, P. capítulo: "Structure and Stability of alloys" por Massalski, T. B., *Physical Metallurgy* (4ª edição) Elsevier Science (1996).
- [14] H. WIPF, R. G. BARNES, P. DANTZER, H. GRABERT. "Hydrogen in Metals III: Properties and Applications (Topics in Applied Physics)", Capítulo 5. s.l. : Springer, 1997.
- [15] G. G. LIBOWITZ, H. F. HAYES, T. R. P. GIBB. *J. Phys. Chem.* 1958, Vol. 62, 76.
- [16] WISWALL, J. J., REILLY, R. H. *Inorganic Chem.* 13, 218 (1974).
- [17] J.H.N. VAN VUCHT, F. A. KUIJPERS, H. C. A. M. BRUNING. *Philips Res. Reports* 25, 133 (1970).

- [18] SAKINTUNA, B., LAMARI-DARKRIM, F., HIRSCHER, M. "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review". *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007, Vol. 32, pp. 1121-1140.
- [19] H. WIPF, R. G. BARNES, P. DANTZER, E H. GRABERT. "*Hydrogen in Metals III: Properties and Applications (Topics in Applied Physics)*", *Capitulo 4 – Springer (1997)*.
- [20] "*Hydrogen in Metals III: Properties and Applications (Topics in Applied Physics)*", *Capitulo 3 – Springer (1997)*.
- [21] CHARBONNIER, JEAN. "Étude de deux types d'hydrures métalliques pour Le stockage réversible de grandes quantités d'hydrogène", Tese de doutorado, Univ. Joseph Fourier – Grenoble 1 , Fevereiro 2006.
- [22] TOSTI, S., BASILE, A., CHIAPPETTA, G., RIZZELLO, C., VIOLANTE, V. "Pd-Ag membrane reactors for water gas shift reaction"; *Chemical Engineering Journal* vol.93, pp. 23-30 (2003).
- [23] SHU, J., GRANDJEAN, B. P. A., VANNESTE, A., KALIAGUINE, S. "Catalytic Palladium-based Membrane Reactors: A Review". *Can. J. Chem. Eng.* 89, pp 1036–1060. 1991.
- [24] TOSTI, S., BETTINALI, L., VIOLANTE, V. "Rolled thin Pd and Pd-Ag membranes for hydrogen separation and production". *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) pp. 319-325.
- [25] MEIJERING, J.L. Internal Oxidation in Alloys. In: *Advances in Materials Research*, Vol. 5, Herman, H., Ed., New York: Wiley Interscience, 1971, pp. 1-81.
- [26] WANG, D., NOH, H., FLANAGAN, T. B. e BALASUBRAMANIAM, R. "Hydrogen isotherms over a wide temperature range for Pd and for Pd/oxide composites formed by internal oxidation of Pd-Al(Y) alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 348(1-2), pp. 119-128 (2003).
- [27] VIVIANE M. AZAMBUJA, D.S. DOS SANTOS. "Hydrogen diffusivity and solubility in a Pd–Al alloy under conditions of hydride formation", *Journal of Alloys and Compounds* 383 (2004) 219–223.
- [28] HUANG, X. Y., MADER, W. e KIRCHHEIM, R. "Hydrogen and oxygen at metal/oxide interfaces", *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 39(5), pp. 893-907, (1991).
- [29] AZAMBUJA, V.M., DOS SANTOS, D.S., PONTONNIER, L., MORALES, M., FRUCHART, D. "Study of a Pd_{0,97}Ce_{0,03} internally oxidized alloy", *Scripta Materialia*, vol. 54, pp. 1779-1783, (2006).
- [30] COSANDEY, F. e LU, P. "Morphology and interfacial structures of α -Al₂O₃ fibers grown in Pd by internal oxidation", *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 42 (6), pp. 1913-1921, (1994).
- [31] DOS SANTOS, D. S., AZAMBUJA, V. M., PONTONNIER, L., MIRAGLIA, S. e FRUCHART, D. "Hydrogen diffusivity and solubility in palladium alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 356-357, pp. 236-239, (2003).
- [32] X.Y. HUANG, W. MADER, R. KIRCHHEIM. *Acta Metall. Mater.* 39 (5) (1991) 893.

- [33] I. MOYSAN, V. PAUL-BONCOUR, S. THIÉBAUT, E. SCIORA, J.M. FOURNIER, R. CORTES, S. BOURGEOIS, A. PERCHERON-GUÉGAN. *J. Alloys Compd.* 332 (2001) 14–20.
- [34] A. BORGSCHULTE, U. BÖSENBERG, G. BARKHORDARIAN, M. DORNHEIM, R. BORMANN. "Enhanced hydrogen sorption kinetics of magnesium by destabilized MgH₂", *Catalysis Today* 120 (2007) 262–269.
- [35] D. WANG, T.B. FLANAGAN, R. BALASUBRAMANIAM. "The interaction of hydrogen with internally oxidized Pd alloys as illustrated by Pd–Fe alloys". *Journal of Alloys and Compounds* 356–357 (2003) 3–8.
- [36] Phase Diagram - ASM 2005.
- [37] VILLARS, P. *Pearson's Handbook Desk Edition vol. 2, ASM International, 1997.*
- [38] FABIO FURLAN FERREIRA, EDUARDO GRANADO, WILSON CARVALHO JR, STEFANW. KYCIA, DANIELE BRUNO, ROOSEVELT DROPPA JR. "X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite". *J. Synchrotron Rad.* (2006). 13, 46–53.
- [39] BOES, N. e ZÜCHNER, H. "Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals.". *J. Less-Common Met.* 49 (1976) 223.
- [40] PHILIBERT, JEAN. "Atom movements: diffusion and mass transport in solids" - capítulo 7.
- [41] DOUGLASS, D. L.,. "A Critique of Internal Oxidation in Alloys During the Post-Wagner Era". *Oxidation of Metals.* 1995, Vol. 44.
- [42] D.S. DOS SANTOS, P.E.V. DE MIRANDA. "The use of electrochemical hydrogen permeation techniques to detect hydride phase separation in amorphous metallic alloys". *Journal of Non-Crystalline Solids* 232-234 (1998) pp. 133-139.
- [43] CHARLES H.F. PEDEN, BRUCE D. KAY, D. WAYNE GOODMAN. "Kinetics of Hydrogen Absorption by Chemically Modified Pd(110)". *Surface Science* 175 (1986) 215-225.
- [44] B.D. KAY, C.H.F. PEDEN, D.W. GOODMAN. "Kinetics of Hydrogen Absorption by Pd(110)". *Phys. Rev. B* 33 (1986).