



Edivagner da Silva Ribeiro

MÉTODO E INSTRUMENTAÇÃO DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SÓLIDOS APLICÁVEIS NO ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO

Tese de doutoramento em Engenharia Física, ramo de Instrumentação, orientada pelo Professor Doutor João Manuel de Sá Campos Gil e apresentada ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE DOUTORAMENTO EM ENGENHARIA FÍSICA

Edivagner da Silva Ribeiro

**Método e instrumentação de caracterização de materiais
sólidos aplicáveis no armazenamento de hidrogénio**

Coimbra

2015

Edivagner da Silva Ribeiro

Método e instrumentação de caracterização de materiais sólidos aplicáveis no armazenamento de hidrogénio

Tese apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Física com especialização em Instrumentação.

Orientador: Prof. Doutor João Manuel de Sá Campos Gil

Coimbra

2015

"(...) a luta é uma marca em sua personalidade, e a perseverança faz de você um vencedor."

Ribeiro, Edgard (meu pai)

*Aos meus familiares, pais, irmãos, sogros,
cunhados, amigos... e à minha amada esposa.*

Agradecimentos

A elaboração de uma Tese de Doutorado e todo o trabalho realizado, o caminho trilhado é repleto de desafios, aventuras e desventuras, alegrias, tristezas, dificuldades e sobretudo repleto de vitórias.

Este caminho que trilhei, não o fiz sozinho, mas sim acompanhado de pessoas que de uma forma direta ou indireta contribuíram com o seu melhor para a realização deste sonho, da realização deste doutorado. Pessoas que trouxeram consigo a sabedoria, a força e sobretudo um conhecimento indispensável para encontrar o rumo certo nesta caminhada.

Na impossibilidade de falar de todas as pessoas, a quem eu expresso a minha profunda gratidão, realço aquelas que merecem maior destaque:

Agradeço a todos os que, dentro e fora do Departamento de Física e do Departamento de Química me apoiaram:

Ao Dr. João Manuel de Sá Campos Gil, professor do Departamento de Física, o meu orientador e amigo, o meu profundo agradecimento pela sua orientação, apoio incansável, sabedoria, paciência, ajuda e amizade ao me guiar e orientar em todo o processo para a realização deste trabalho.

O meu especial agradecimento ao Professor Francisco Cardoso, e demais professores que contribuíram em muito com o seu conhecimento para a realização deste trabalho.

Ao meu colega Valdemar, pesquisador do Departamento de Física, e colega de laboratório, pelos diversos trabalhos conjuntos, realização de projetos, publicações e apresentações em Congressos.

Aos meus Colegas da Química, Joana, Cláudia e Carlos, em que tivemos oportunidade de dividir o laboratório e discutir todos juntos as teorias à volta dos temas em questão para a realização do trabalho, onde aprendemos todos juntos e eu aprendi muito com eles.

Agradeço aos Funcionários do Departamento de Física, ao Emanuel e ao Nuno, que com a sua amizade, profissionalismo e companheirismo, me ajudaram a solucionar rapidamente os problemas técnicos que foram surgindo ao longo de todo este percurso.

Aos Funcionários do LIP, ao Eng.º Rui Alves, da oficina do Laboratório de Investigação de Partículas, ao Oliveira, ao Carlos e demais pessoas, pelo companheirismo, amizade, prontidão e profissionalismo.

Aos meus amigos os que estão perto e os que estão longe, que me acompanharam nesta caminhada.

Agradeço profundamente aos meus familiares, especialmente aos meus pais que fizeram de mim a pessoa que sou hoje, e sou o que sou porque vocês me educaram para ser um vencedor, obrigado pelo amor profundo e todo esse bem-querer que só os pais sentem pelos seus filhos.

Aos meus irmãos e cunhadas que sempre me apoiaram, e contribuíram para o meu crescimento e que mesmo perto ou longe vibram comigo e se alegram com as minha vitórias.

Aos meus sogros, pelo amor e todo o carinho, e força que sempre demonstraram.

E à minha esposa que esteve sempre do meu lado, que sempre me apoiou e lutou junto comigo, por nunca me deixar desistir, por me apoiar, acreditar em mim, por fazer de mim uma pessoa melhor.

O meu profundo e sincero Obrigado a todos...

Agradeço ainda à Universidade de Coimbra, ao seu Departamento de Física e aos Centros de Investigação onde me enquadrei (CEMDRX – Centro de Estudos de Materiais por Difração de Raios-X e CFisUC – Centro de Física da Universidade de Coimbra) pelo acolhimento e apoio ao meu trabalho de investigação nesta tese.

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo programa COMPETE: PEst-C/FIS/UI0036/2011 projetos estratégicos e pelo projeto FCT PTDC/EME-MFE/103051/2008.

Um agradecimento à FCT - Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de doutoramento SFRH/BD/78733/2011.



Resumo

As energias renováveis crescem cada vez mais nos dias de hoje, sendo necessário adequar as tecnologias tanto de produção, como de transporte e armazenamento. É neste caso que o hidrogénio merece uma especial atenção como um vetor energético, com um nicho de mercado bem definido. Contudo, para o sucesso do hidrogénio no armazenamento de energia é necessário ainda responder a questões fundamentais para a sua maior aceitação e principalmente competição com as demais técnicas de armazenamento.

No mercado já encontramos inúmeras aplicações de pilhas de combustível que têm o hidrogénio como base de armazenamento de energia, desde a alimentação elétrica de pequenos dispositivos até à propulsão de carros e submarinos. No entanto, sempre há que melhorar no desenvolvimento tecnológico, e a incorporação do hidrogénio no mercado depende fortemente da forma de armazenamento.

Em particular no armazenamento de hidrogénio em materiais sólidos, temos os hidretos metálicos, com décadas de estudos, e os materiais compósitos e nanoestruturados cada vez mais presentes. Mas para a aplicação prática destes materiais no armazenamento é necessário caracterizá-los e perceber e conhecer muito bem as suas propriedades quanto à termodinâmica de reação com o hidrogénio, assim como o seu comportamento térmico e mecânico quando confinado em um reservatório.

Para auxiliar na resposta destas questões, apresentamos neste trabalho três equipamentos cujo objetivo é de caracterizar com precisão a absorção de hidrogénio por meio de isotérmicas de pressão de equilíbrio, assim como o estudo do seu envelhecimento por ciclos de hidrogenação. Quanto à relação do material com o reservatório, apresentamos aqui um novo dispositivo com uma técnica para o estudo de alterações volumétricas do material ao formar hidreto.

Neste trabalho foi montado e calibrado um sistema volumétrico tipo Sieverts para o estudo de precisão das características de absorção de hidrogénio de novos materiais, usando válvulas pneumáticas para a automatização do controlo.

Um segundo equipamento foi concebido de base para o estudo da degradação de materiais por ciclos de hidrogenação sucessivas, ao qual chamamos Sistema de Ciclagem. Para este equipamento foi desenvolvido com sucesso um reator com o controlo térmico onde foi possível desenvolver estudos de isotérmicas em pressão de equilíbrio com temperaturas variadas. Com o sistema todo automatizado, o equipamento foi testado com o hidreto da liga intermetálica de LaNi_5 , submetendo-a a 1500 ciclos de hidrogenação sucessivos em que vemos

claramente a degradação pela diminuição da concentração máxima absorvida, assim como as modificações da forma das isotérmicas em diferentes pontos da ciclagem.

Por fim, para auxiliar no estudo de materiais com potencial para o armazenamento de hidrogénio e o próprio desenvolvimento dos reservatórios apresentamos um dispositivo experimental inovador que permite, com um método capacitivo, fazer a caracterização dos materiais quanto às suas modificações volumétricas quando absorvem hidrogénio. Através de medições de resistência e capacidade elétricas em corrente alterada, podemos avaliar a expansão volumétrica e as alterações da porosidade de pós de hidretos metálicos em muito pequenas quantidades, sendo estas medidas realizadas em função da concentração de hidrogénio. A observação da resistividade global da amostra permite-nos a avaliação qualitativa de mudança do empacotamento dos pós e mobilidade de grãos.

Para a obtenção dos parâmetros físicos dos materiais a partir dos dados recolhidos com este dispositivo propõe-se um modelo de circuito equivalente com uma função de impedância complexa desenvolvida a partir da geometria interna do aparelho. O circuito foi calibrado com três diferentes ligas metálicas condutoras e testado com sucesso no hidreto de LaNi_5 em amostras livres de tensões.

Palavras-chave: Armazenamento de energia, armazenamento de hidrogénio, hidretos metálicos, instrumentação científica, Sieverts volumétrico, método capacitivo.

Abstract

The use of renewable energies is growing continuously nowadays, forcing the adaptation of technologies related to energy production, transport and storage. Hydrogen fits specially in this development as a valuable energy vector. The acceptability and success of hydrogen as a competitive alternative to the presently used techniques of storing energy is still dependent of the development of many fundamental issues.

Many applications of fuel cells based on hydrogen for energy storage can be found in the market, from power sources for small electronic devices to motoring automobiles and submarines. A development of associated technologies like the storage of hydrogen is, however, still needed for the full incorporation of hydrogen in the energy market.

In particular, storing hydrogen in metals and metallic alloys is known for decades and many other solid materials, as composites and nano-structured materials, are being studied for the purpose. Their use in practical hydrogen storage applications requires the characterization of their properties regarding hydrogen absorption thermodynamics and their thermal and mechanical behaviour when confined in a reservoir.

In this work we present three instruments that are intended to help in those characterizations: measuring with precision the quantity of hydrogen absorbed and the thermodynamic parameters of the reaction as isothermal curves at equilibrium pressures; studying the aging of the hydrogen absorption capacity of the solid material; studying the volumetric changes of the material as it absorbs hydrogen, as a fundamental information for the planning of a storage tank.

In this work we assembled and calibrated a Sieverts-type volumetric system for the precision measurement of the quantity of absorbed hydrogen by solid materials, using pneumatic valves for an automated control of the instrument.

A second instrument was developed from scratch for the study of the degradation of the hydriding properties of materials as they are cycled through thousands of successive hydriding / dehydriding processes. A sample reactor with thermal control was developed for this Cycling System, allowing the study of isotherm absorption curves at different temperatures. The fully automated equipment was tested with the intermetallic alloy LaNi_5 on 1500 successive hydriding cycles where we clearly observed the degradation as a decrease of the hydrogen maximum capacity and the modifications of the shape of the isotherm curves at different points in the cycling.

Finally, to help in the planning of storage tanks we present a novel experimental instrument based on a capacitive method, which characterizes the volumetric expansion and modifications of the porosity of the powder materials as they absorb hydrogen. The instrument does this on small amounts of powder samples. Electric resistance and capacitance are measured in A.C. in parallel with the measurement of hydrogen concentration on the attached Sieverts system. The capacitance is mainly related to the height and porosity of the powder sample and the resistance allows a qualitative evaluation of the changes of powder packing and grain mobility.

To obtain with this device those physical parameters from the electric measurement data we propose an equivalent circuit model with a complex impedance function developed from the internal geometry of the device and a calibration performed with three different conductive metallic alloys and successfully tested on the hydride of LaNi_5 in samples of loose powder, free of tensions.

Key-words: Energy storage; hydrogen storage; metal hydrides; scientific instrumentation; volumetric Sieverts; capacitive method.

Apresentação da dissertação

A presente dissertação é baseada no trabalho desenvolvido no Departamento de Física da Universidade de Coimbra. É parte de um antigo projeto para o desenvolvimento tecnológico do sector energético à base do hidrogénio e a capacitação instrumental para o estudo de materiais para o armazenamento de hidrogénio, o qual neste departamento é liderado pelo Professor João Gil, supervisor deste trabalho.

Esta dissertação está dividida em seis capítulos: Começando por uma revisão global do hidrogénio como vetor energético; passando por uma revisão de métodos e técnicas aplicáveis ao estudo de materiais para o armazenamento de hidrogénio, assim como as dificuldades técnicas e tecnológicas para a implementação de tanques com armazenamento de hidrogénio em sólidos. Em seguida passamos ao fruto deste trabalho com a apresentação em dois capítulos da instrumentação concebida e calibrada; por fim os ensaios de testes dos equipamentos e modelo de interpretação de resultados de aplicação ao hidreto de LaNi_5 .

Os trabalhos desenvolvidos nesta tese foram apresentados em conferências e em um artigo publicado no International Journal of Hydrogen Energy::

- **E.S. Ribeiro** and J.M. Gil, “A novel capacitive device for the study of volumetric expansion of hydride powders,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(43), p. 14900–14910, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.08.063
- **E. S. Ribeiro**, V. F. Domingos and J. M. Gil, “Pressure cycling system for intermetallic hydrides,” HyCELTEC2013, IV Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries. Estoril, Portugal, June 26-28 2013 – Comunicação em poster.
- **E. S. Ribeiro** and J. M. Gil, “A novel device for the study of swelling and shrinkage of hydrides,” ANM2015, International conference on Hydrogen Energy. Aveiro, July 20-22, 2015 - Comunicação em poster.
- **E. S. Ribeiro**, F. J. A. Cardoso and J. M. Gil, “Automatic equipment for hydrogen charge-discharge cycling and study of degradation and lifetime of hydrides,”

ANM2015, International conference on Hydrogen Energy. Aveiro, July 20-22, 2015 - Comunicação em poster.

Trabalhos publicados em co-autoria que incluem utilização de instalações e processos desenvolvidos neste trabalho:

- B. Liu, J. Xiao, L. Xu, Y. Yao, B. F. Costa, V. F. Domingos, **E. S. Ribeiro**, F.-N. Shi, K. Zhou, J. Su, H. Wu, K. Zhong, J. A. Paixão and J. M. Gil, “Gelatin-assisted sol-gel derived TiO₂ microspheres for hydrogen storage,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(14), p. 4945–4950, 2015.
- R. Krishna, D. M. Fernandes, V. F. Domingos, **E. S. Ribeiro**, J. C. Gil, C. Dias, J. Ventura, C. Freire and E. Titus, “Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol using a novel Pd@Ni₃B–SiO₂/RGO nanocomposite: enhanced hydrogen spillover and high catalytic performance,” *RSC Advances*, vol. 5 Issue 74, pp. 60658-60666, 2015.
- V. F. Domingos, **E. S. Ribeiro** and J. M. Gil, “Sievert-type system for measurement of gas sorption isotherms,” HyCELTEC2013, IV Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries. Estoril, Portugal, June 26-28 2013 – Comunicação em poster.
- Maryam Salimian, Rahul Krishna, Olena Okhay, Elby Titus, Jose Gracio, **E. S. Ribeiro**, V. F. Domingos and J. M. Gil, “Enhanced hydrogen storage by spillover on nickel exchanged zeolite,” HyCELTEC2013, IV Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries. Estoril, Portugal, June 26-28 2013 – Comunicação em poster.
- Rahul Krishna, Maryam Salimian, Olena Okhay, Elby Titus, Jose Gracio, **E. S. Ribeiro**, V. F. Domingos and J. M. Gil, “Synthesis of hydrogenated graphene oxide – nickel hydroxide nanocomposite: A new material for hydrogen storage, supercapacitor and battery application,” HyCELTEC2013, IV Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries. Estoril, Portugal, June 26-28 2013 – Comunicação em poster.
- V. F. Domingos, **E. S. Ribeiro** and J. M. Gil, “Volumetric Sieverts-type apparatus for the study of gas adsorption,” ANM2015, International conference on Hydrogen Energy. Aveiro, July 20-22, 2015 - Comunicação em poster.

Além dos trabalhos publicados, estão em preparação mais dois artigos relacionados com o trabalho desenvolvido na tese, com os temas: “Conceção e testes de um sistema de ciclagem”, “Efeitos de aglomeração e confinamento de pós de hidretos estudados pelo método capacitivo”.

Índice

<i>Resumo</i>	<i>i</i>
<i>Abstract</i>	<i>iii</i>
<i>Apresentação da dissertação</i>	<i>v</i>
Capítulo 1. Introdução	2
Capítulo 2. Métodos e materiais	12
2.1 Técnicas de medidas	13
2.1.1 Método volumétrico - Técnica Sieverts	14
2.1.2 Gravimétrico e outros métodos e dispositivos	17
2.2 Hidretos metálicos	19
2.2.1 Elementos	25
2.2.2 Intermetálicos	25
2.3 Microporosos e Nanoporosos	30
2.4 Dificuldades e soluções no uso dos hidretos com fins energéticos	33
Capítulo 3. Sistemas Sieverts	44
3.1 Sieverts pneumático	46
3.1.1 Automação e protocolos de medidas	49
3.1.2 Calibração do volume de referência	57
3.2 Sieverts de ciclagem	61
3.2.1 Sistema volumétrico de ciclagem	62
3.2.2 Reator do sistema de ciclagem	65
3.2.3 Montagem e calibrações	66
3.2.4 Controlo.....	70

Capítulo 4. Câmara de dilatação	78
4.1 Câmara capacitiva coaxial	79
4.2 Modelo de circuito equivalente	82
4.2.1 Circuito equivalente.....	82
4.2.2 Função complexa Z_{out}	87
4.2.3 Circuito equivalente para amostras condutoras	93
4.2.4 A função B_{cn}	96
4.3 Tratamento de dados	98
4.4 Variação da altura da amostra e a calibração B_{cn}	105
4.5 Comparação dos componentes do circuito equivalente	110
Capítulo 5. Aplicações e discussão	114
5.1 Propriedades do hidreto padrão $LaNi_5H_x$	114
5.2 Ensaio com o sistema de ciclagem	119
5.3 Ensaio com a câmara de dilatação	125
5.3.1 Ativação.....	126
5.3.2 Cinéticas de hidrogenação	131
5.3.3 Isotérmica de equilíbrio à temperatura ambiente.....	134
5.3.4 Séries de isotérmicas	136
5.3.5 Casos especiais	142
Capítulo 6. Conclusões e perspectivas futuras	148
Referências	154
Anexos	162
Anexo I: Câmara de dilatação	164
Anexo II: Sistema de ciclagem	176
Anexo III: Ensaio - Câmara de dilatação	186

Lista de figuras

- Figura 1.1: Hierarquia dos parâmetros que influenciam no sistema de armazenamento de hidrogénio em meio sólido (Dedriks, 2008). _____ 7
- Figura 2.1: Diagrama esquemático para um sistema Sieverts simplificado. _____ 14
- Figura 2.2: (a) Efeito da variação de $\pm 1\%$ no volume da câmara para o hidreto de nitreto de lítio, onde a linha cheia é o volume correto para a câmara (Blach, et al., 2007). (b) Isotérmicas para o sistema $\text{LaNi}_5\text{-D}_2$ com (círculos a cheio) e sem (círculos abertos) correção da compressibilidade do gás de deutério. Mesmo a uma pressão de alguns bar, o erro é sensivelmente acumulado, tornando-se extremo às pressões de centenas de bar. (Gray, 2008). _____ 16
- Figura 2.3: Esquema para um sistema gravimétrico, baseado numa microbalança simétrica com a amostra S e o contrapeso TC suspensos numa atmosfera de gás de hidrogénio (Gray, 2008). _____ 17
- Figura 2.4: Diagrama do potencial de Lennard-Jones para o hidrogénio nas vizinhanças de uma superfície metálica livre de impurezas. A curva da energia potencial total (linha cheia) pode ser considerada como uma combinação do potencial de 'physisorption' de uma molécula de H_2 , não dissociada, com o potencial de 'chemisorption' dos 2 átomos de H, dissociados (a vermelho) (Züttel, et al., 2009). _____ 19
- Figura 2.5: Isotérmicas Pressão-Concentração para a absorção de hidrogénio em um composto intermetálico típico no lado esquerdo e curva de Van't Hoff respetiva no lado direito (Züttel, et al., 2009). _____ 21
- Figura 2.6: Esquema de curvas isotérmicas pressão-concentração com temperatura constante e loop de histerese onde apresentamos informações numéricas e matemáticas importantes para a aplicação prática de armazenamento de hidrogénio (Sandrock, 1999). _____ 22
- Figura 2.7: Árvore da família dos hidretos. (modificado de Sandrock, 1999). _____ 23
- Figura 2.8: Linhas de Van't Hoff para hidretos do tipo AB_5 (Sandrock, 1999). _____ 27
- Figura 2.9: Linhas de Van't Hoff para alguns exemplos de hidretos do tipo AB_2 (Sandrock, 1999). _____ 29
- Figura 2.10: Exemplo de isotérmicas ($T=77\text{ K}$) de adsorção de Hidrogénio para uma amostra MOF-5 com baixa área superficial específica (triângulos), de MOF-5 preparado pela BASF (círculos) e do MOF-5 evitando contaminação com o ar (quadrado) (Hirscher, 2010). _____ 31
- Figura 2.11: Estudo de tensões causadas nas paredes de um reservatório pelos ciclos de hidrogenação. (a) Câmara com hidreto; (b) tensões medidas para as concentrações máximas de hidrogénio; (c) comparação de diferentes densidades de empacotamento (Nasako, et al., 1998a). _____ 34
- Figura 2.12: (a) Ensaio com reator horizontal e (b) com reator vertical. A: entrada de hidrogénio; B: filtro de aço inoxidável sinterizado; C: liga $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Ni}_{4,8}\text{Mn}_{0,2}$; D: extensómetro biaxial; E: reservatório cilindro de aço inoxidável; F: tampa; G: Junção (Qin, et al., 2008b). _____ 35
- Figura 2.13: Deformação do reator com densidade de empacotamento de 51,5% em volume: (a) de flexão no reator horizontal depois de 47 ciclos e (b) bojo sobre o reator vertical, após 49 ciclos (Qin, et al., 2008b). _____ 35
- Figura 2.14: Densidade de empacotamento e deformação local do reservatório em função da posição de cada região do reservatório (em cm), a partir do fundo (1) para o topo (10). Os círculos abertos referem-

<i>se a um ensaio com uma carga única de hidrogénio; os círculos fechados referem-se a um ensaio após vários ciclos de hidrogenação. A densidade de empacotamento inicial era de 0,40 (Okumura, et al., 2012).</i>	37
<i>Figura 2.15: O ângulo de repouso como uma função da concentração de hidrogénio em hidreto de metal (a) e tamanho de partícula (b) (Saito, et al., 1997).</i>	37
<i>Figura 2.16: Sistema experimental com porta-amostras transparente usado por Matsushita, et al., (2013) para a medida da variação da porosidade em função da concentração de hidrogénio na liga LaNi₅ com massa de 50 g.</i>	39
<i>Figura 2.17: Sistema experimental para medidas da variação volumétrica de hidretos e resultados da variação da porosidade com ciclos de hidrogenação (Charlas, et al., 2012).</i>	40
<i>Figura 2.18: Câmara para estudos com neutrões da variação do volume do compósito MHC (Hydralloy C5₂ com 5% em massa de grafite natural e expandida) em relação ao volume inicial para os ciclos de hidrogenação. Herbrig et al (2015)</i>	41
<i>Figura 2.19: Estudo de imagens de neutrões (a-c) com hidrogenação e desidrogenação rápida do compósito HAP, (d-h) hidrogenação rápida e desidrogenação lenta do compósito MHC. Herbrig et al (2015)</i>	42
<i>Figura 3.1: Fotografias e diagrama do sistema volumétrico Sieverts pneumático.</i>	46
<i>Figura 3.2: Exemplo de aquisição de dados da pressão pela placa NI-DAQ como amostragem da melhor representação do sinal.</i>	50
<i>Figura 3.3: Interface gráfica de controlo manual para o sistema Sieverts pneumático.</i>	51
<i>Figura 3.4: Interface gráfica de controlo automático para o sistema Sieverts pneumático.</i>	52
<i>Figura 3.5: Relação entre a queda de pressão e a absorção (concentração) associada que é utilizada para cada ponto de uma isotérmica.</i>	53
<i>Figura 3.6: Fluxograma para isotérmica em modo automático implementada no controlo do sistema Sieverts pneumático.</i>	56
<i>Figura 3.7: Montagem para a calibração do volume de referência com base no uso de um tubo de diâmetro calibrado. (a) Diagrama da montagem experimental. (b) luneta com cabelos acoplada a uma base de deslocamento vertical. (c) tubo de vidro calibrado.</i>	58
<i>Figura 3.8: Variação da altura para o volume de referência principal e com o anexo do volume para a transdutor de baixas pressões KA5 (5 bar).</i>	59
<i>Figura 3.9: Variação em altura do êmbolo no tubo de vidro calibrado obtido para expansões para o volume de referência principal.</i>	60
<i>Figura 3.10: Variação em altura do êmbolo no tubo de vidro calibrado obtido para expansões para o volume de referência principal mais o volume com o transdutor de baixas pressões.</i>	60
<i>Figura 3.11: Diagrama do sistema volumétrico de ciclagem com a delimitação dos volumes de referência e o reator (porta amostras) com o bloco de controlo térmico.</i>	63
<i>Figura 3.12: Reator para amostras do sistema de ciclagem e controlo térmico: (1) Entrada/saída de gás; (2) Flange DN40CF 70mm OD para o fecho do reator; (3) Lastro em aço para reduzir o volume interno do reator; (4) Encapsulamento do filtro de lã de quartzo; (5) Contentor da amostra em alumínio; (6) Espaço destinado à amostra com 0,785 cm³; (7) Sensor de temperatura; (8) Face de aquecimento com placas resistivas; (9) Face de arrefecimento com elementos Peltier; (10) Bloco de acoplamento em alumínio.</i>	66

<i>Figura 3.13: Teste de estanqueidade de pressão (teste de bolhas) na montagem do sistema volumétrico de ciclagem: (a) conexão com a electroválvula; (b) ligações do reator; (c) permeabilidade da mangueira ao He.</i>	67
<i>Figura 3.14: Teste de estanqueidade de pressão para o sistema de ciclagem</i>	67
<i>Figura 3.15: Valores calculados na calibração dos volumes de referência do sistema volumétrico de ciclagem.</i>	68
<i>Figura 3.16: Correlação da tensão medida (Volt) para o transdutor e a pressão.</i>	69
<i>Figura 3.17: Montagem e sistema de controlo do sistema de ciclagem, baseado em Arduino: (a) montagem geral do sistema de ciclagem. (b) Painel para controlo manual. (c) Interface para controlo dos relés.(d) Arduino mega 2560 e interface de cartão de memória.</i>	71
<i>Figura 3.18: Placa eletrónica e controlo manual do sistema de ciclagem e diagrama de atuação.</i>	73
<i>Figura 3.19: Estrutura dos modos de controlo do sistema de ciclagem implementadas via interfaces gráficas em LabVIEW.</i>	74
<i>Figura 3.20: (a) Aquecimento com $SP=85^{\circ}C$; (b) ganho calculado; (c) sinal de atuação dos elementos de aquecimento; (d) tempo do aquecimento ligado, em milisegundos</i>	77
<i>Figura 4.1: Corte da câmara capacitiva coaxial detalhando o porta-amostras e componentes internos (unidades em mm).</i>	80
<i>Figura 4.2: Variação da permissividade relativa do hidrogénio com a pressão (May, et al., 2009).</i>	83
<i>Figura 4.3: Circuito equivalente e diagrama interno do dispositivo em simetria axial, onde em laranja temos os eléctrodos em cobre, a porção rosa é o dieléctrico de quartzo e as porções em branco dentro da gaussiana são preenchidas por gás.</i>	84
<i>Figura 4.4: Medidas experimentais de capacidade e resistência elétrica com a câmara vazia. (a) Capacidade elétrica e a pressão em função dos ciclos para $\lambda=4,5$ mm. (b) Resistência elétrica e a pressão em função dos ciclos para $\lambda=4,5$ mm. (c) Capacidade elétrica com diferentes λ em função da pressão. (d) Variação da capacidade e resistência elétrica em função de λ para a pressão de 15bar.</i>	89
<i>Figura 4.5: Valores da componente real R_{out} da impedância Z_{out} que descreve os componentes da câmara fora da superfície de Gauss, calculados a partir das medidas experimentais com a câmara vazia, em função do valor da altura λ do espaço da amostra. A curva contínua é o resultado do ajuste de mínimos quadrados de uma função exponencial.</i>	91
<i>Figura 4.6: Valores do declive κ da função $C_{out}(P)$ obtidos por ajuste linear aos dados experimentais da componente imaginária da impedância Z_{out} que descreve os componentes da câmara fora da superfície de Gauss, calculados a partir das medidas experimentais com a câmara vazia. A reta tracejada é um ajuste linear à variação do declive $\kappa(\lambda)$ com a variação de λ.</i>	92
<i>Figura 4.7: Valores da capacidade C_{out} obtidos experimentalmente com a câmara vazia e a superfície ajustada, em função da altura λ e da pressão P.</i>	93
<i>Figura 4.8: Diagrama esquemático em corte da câmara de dilatação e circuito equivalente para Z_{λ} do espaço, delimitado no esquema por uma linha tracejada (---), destinado a acomodar a amostra condutora em pó.</i>	94
<i>Figura 4.9: Componente real R_{cir} do modelo de impedância complexa para o intervalo considerado para os parâmetros (L_c, ρ).</i>	99
<i>Figura 4.10: Componente imaginária C_{cir} do modelo de impedância complexa para o intervalo considerado para os parâmetros (L_c, ρ).</i>	99

Figura 4.11: Diferenças quadráticas $\delta R=(R_{mes}-R_{cir})^2$ entre os valores medidos e do circuito equivalente da componente real de Z_{cir} em função dos parâmetros (L_c, ρ). A escala vertical está invertida, de modo a mostrar os valores mais próximos de zero para cima. _____ 100

Figura 4.12: Diferenças quadráticas $\delta C=(C_{mes}-C_{cir})^2$ entre os valores medidos e do circuito equivalente da componente imaginária de Z_{cir} em função dos parâmetros (L_c, ρ). A escala vertical está invertida, de modo a mostrar os valores mais próximos de zero para cima. _____ 101

Figura 4.13: Superfícies normalizadas das diferenças quadráticas (a) δR , (b) δC e (c) a soma das diferenças quadráticas normalizadas. As escalas verticais estão invertidas, de modo a mostrar os valores mais próximos de zero para cima. _____ 102

Figura 4.14: Fluxograma do algoritmo aplicado para o tratamento de dados obtidos com a câmara de dilatação capacitiva. _____ 104

Figura 4.15: Superfície da soma das diferenças quadráticas normalizadas para o intervalo de confiança restrito após três loops do algoritmo. A escala vertical está invertida, de modo a mostrar os valores mais próximos de zero para cima. _____ 105

Figura 4.16: Medidas experimentais da capacidade elétrica em pressão atmosférica (ar) com variações de porosidade (43% - 75%), L_c (1mm - 6mm) e λ (3mm - 6mm), obtidas com amostras de três ligas ou compósitos intermetálicos não hidrogenados. _____ 107

Figura 4.17: Medidas experimentais da capacidade e resistência elétrica apresentadas em função da variação da porosidade, obtidas com amostras de três ligas ou compósitos intermetálicos não hidrogenados, com valores de L_c na gama de 1mm a 6mm e de λ na gama de 3mm a 6mm. _____ 107

Figura 4.18: Valores do parâmetro B_{cn} obtidos a partir das medições de calibração e a superfície do polinómio de ajuste da equação (4.21) em função da porosidade θ e da altura λ . _____ 109

Figura 4.19: Medida de capacidade C_{mes} e os valores calculados da altura da amostra L_c , obtidos numa amostra de $LaNi_5$ não hidrogenada com geometria constante, em função da permissividade do gás contido na câmara (Árgon), cuja relação com a pressão é conhecida. _____ 110

Figura 4.20: Medidas experimentais da capacidade e resistência elétrica para o sistema $LaNi_5-H_x$. _____ 111

Figura 4.21: Os valores das capacidades do modelo de circuito equivalente da Tabela 4.1 para a absorção de hidrogénio na liga metálica $LaNi_5$. Todas as capacidades são apresentadas em função da pressão P . _____ 111

Figura 4.22: Comparação dos valores das capacidades (a), resistências (b) e impedâncias (c) dos componentes e das linhas do circuito equivalente do modelo. _____ 112

Figura 5.1: Isotérmica típica do hidreto metálico $LaNi_5H_x$ à temperatura ambiente, obtida com o sistema Sieverts pneumático apresentado neste trabalho (secção 3.1). _____ 115

Figura 5.2: Variação do volume da célula unitária para o $LaNi_5H_x$ em função da concentração. A linha contínua é o resultado de um ajuste de mínimos quadrados da função (5.1) aos dados reproduzidos da literatura referida na legenda da figura. _____ 116

Figura 5.3: Imagens SEM da liga metálica $LaNi_5$. (a) antes da ativação, (b) com 30 ciclos de hidrogenação, (c) com 130 ciclos de hidrogenação, (d) detalhe de um grão com 30 ciclos de hidrogenação _____ 118

Figura 5.4: Decréscimo do tamanho médio das partículas da liga metálica $LaNi_5$ com o número de ciclos de carga e descarga de hidrogénio. _____ 118

Figura 5.5: Cinéticas de carga e descarga obtidas com o sistema de ciclagem para o hidreto de $LaNi_5$ do ciclo 1450 ao 1500. _____ 120

<i>Figura 5.6: Concentração máxima atingida em cada um dos 1500 ciclos de hidrogenação da liga metálica LaNi₅ realizados com o sistema de ciclagem.</i>	120
<i>Figura 5.7: Cinéticas de carga/descarga durante cinco ciclos (com início no ciclo nº 15) e variação da temperatura da sonda no reator do sistema de ciclagem.</i>	121
<i>Figura 5.8: Cinéticas de carga/descarga durante dois ciclos (com início no ciclo nº 1486) e variação da temperatura da sonda no reator do sistema de ciclagem.</i>	121
<i>Figura 5.9: Isotérmicas para o hidreto da liga LaNi₅ obtidas à temperatura ambiente no sistema de ciclagem em quatro ciclos de hidrogenação diferentes ao longo do ensaio de 1500 ciclos.</i>	122
<i>Figura 5.10: Curvas típicas de aquecimento medidas na sonda PT100 do reator do sistema de ciclagem e as diferenças entre as temperaturas medidas e as temperaturas definidas (SP).</i>	123
<i>Figura 5.11: Isotérmicas do hidreto da liga LaNi₅ obtidas no sistema de ciclagem para diferentes temperaturas no ciclo de número 500.</i>	124
<i>Figura 5.12: Curvas de Van't Hoff para o hidreto de LaNi₅ obtidas para as pressões médias do patamar de absorção de hidrogénio em isotérmicas a diferentes temperaturas de equilíbrio nalguns ciclos ao longo do ensaio de 1500 ciclos no sistema de ciclagem.</i>	125
<i>Figura 5.13: Amostras antes da ativação dentro do porta-amostras da câmara de dilatação. (a) AM1, sem esmagar e (b) AM2 amostra esmagada.</i>	128
<i>Figura 5.14: Cinética de ativação para as amostras (a) AM1 e (b) AM2 com as medidas da pressão (preto) e da capacidade elétrica (azul).</i>	129
<i>Figura 5.15: Cinética de ativação da amostra AM3 com as respetivas medidas elétricas.</i>	130
<i>Figura 5.16: Cinética da carga de hidrogénio (coluna esquerda) e descarga (coluna direita) do hidreto da liga intermetálica de LaNi₅ na hidrogenação após a ativação: (a) e (b) são valores experimentais; (c) e (d) são os parâmetros físicos calculados através do modelo de circuito equivalente.</i>	132
<i>Figura 5.17: (a)-(c) curvas de medições elétricas de resistência e capacidade e isotérmica de temperatura ambiente em um dos primeiros ciclos de hidrogenação após a ativação do sistema LaNi₅-H₂. (d)-(f) parâmetros físicos - altura da amostra L_c, resistividade ρ e porosidade θ, calculados a partir das medições experimentais com o modelo de circuito equivalente. Símbolos fechados e abertos são dados da carga e descarga, respetivamente.</i>	135
<i>Figura 5.18: Medidas elétricas dos ciclos de hidrogenação em isotérmicas de equilíbrio de pressão para AM1.</i>	137
<i>Figura 5.19: Parâmetros físicos calculados dos ciclos de hidrogenação. (a) Altura da amostra, (b) resistividade, (c) porosidade e (d) variação relativa do volume.</i>	138
<i>Figura 5.20: Porosidade (a) e resistividade (b) calculados para o ciclo de hidrogenação número 32 da amostra AM1.</i>	141
<i>Figura 5.21: Medidas elétricas dos ciclos de hidrogenação em isotérmicas de equilíbrio de pressão para a amostra AM2</i>	143
<i>Figura 5.22: Parâmetros físicos calculados dos ciclos de hidrogenação para a amostras AM2: . Altura da amostra L_c, resistividade ρ, porosidade θ.</i>	143
<i>Figura 5.23: Comparativo das medidas de (a) capacidade e (b) resistência elétrica do último ciclo para as diferentes amostras sujeitas a séries de ciclos.</i>	144

Figura 5.24: Fotografia da amostra AM2 aglomerada no porta-amostras, apenas com o desmoronamento parcial.

146

Lista de tabelas

<i>Tabela 1.1: Os seis métodos básicos de armazenamento de hidrogénio, volume de H₂ por m³ do tanque, percentagem “útil” da massa do tanque, pressão e temperatura de trabalho (Züttel, et al., 2008).</i>	5
<i>Tabela 2.1: As famílias mais importantes de compostos intermetálicos. “A” é um elemento com uma elevada afinidade para o hidrogénio, e “B” é um elemento com uma baixa afinidade para o hidrogénio (Züttel, et al., 2008).</i>	23
<i>Tabela 2.2: Alguns exemplos de hidretos do tipo AB₅ e suas respectivas propriedades PCT. P_d é a pressão de dessorção a 25°C e T é a temperatura para pressão de dessorção a 1 atm (modificado de Sandrock, 1999)</i>	27
<i>Tabela 2.3: Propriedades para alguns exemplos de hidretos do tipo AB₂. P_d é a pressão de dessorção a 25°C e T é a temperatura para pressão de dessorção a 1 atm (modificado de Sandrock, 1999)</i>	29
<i>Tabela 2.4: Estudos de adsorção de hidrogénio por nanoestruturas à base de carbono. RT é a temperatura ambiente. SWCNT - Nanotubos de carbono de parede única. GNF - Nanofibras de grafite (Züttel, et al., 2008).</i>	32
<i>Tabela 3.1: Valor dos volumes do sistema de ciclagem calibrados com o volume de referência do Sievert pneumático</i>	69
<i>Tabela 3.2: Coeficientes de calibração das funções lineares (equação (3.3)) da tensão (Volt) para pressão dos transdutores</i>	69
<i>Tabela 4.1: Expressões para as capacidades e resistências dos diferentes componentes do modelo de circuito equivalente</i>	86
<i>Tabela 4.2: Valores das constantes para as funções componentes da impedância Z_{out} obtidas por meio de ajustes das equações (4.9), (4.10) e (4.11) aos dados experimentais.</i>	93
<i>Tabela 4.3: Coeficientes do polinómio B_{cn} (equação (4.21)) ajustado para as medidas de calibração, com grau 1 em λ e grau 2 em θ. λ é centrado na média 4,712 e normalizada para o desvio-padrão 1,026 e θ é centrado em 0,5461 e normalizada para 0,07816</i>	109
<i>Tabela 5.1: Coeficientes da função (5.1) ajustada aos dados da figura 5.2: Variação do volume cristalino para o hidreto metálico LaNi₅H_x em função da concentração de hidrogénio x.</i>	117
<i>Tabela 5.2: Amostras de LaNi₅ empregadas nos ensaios com a câmara de dilatação, com o estado de compactação observado no final dos ensaios, verificado após abrir a câmara. λ é a altura do espaço destinado à amostra.</i>	126

Capítulo 1. Introdução

Desde muito tempo a evolução e o crescimento das nações estão diretamente relacionados com a produção e o consumo de energia. A necessidade crescente de maiores quantidades de combustível conduziu o homem a utilizar energias não renováveis da terra, como carvão e petróleo, que durante muito tempo foram consideradas inesgotáveis. Entretanto, o aumento do número de habitantes a consumir combustíveis fósseis agravou o problema da emissão de gases e a poluição ambiental.

As preocupações a respeito das fontes de energias, o possível esgotamento dos combustíveis fósseis e as questões ambientais relativas à emissão de gases e o próprio efeito estufa resultaram em um aumento significativo nas investigações de energias alternativas. E com a preocupação a respeito deste problema cresceu o número de pesquisas para a substituição do combustível fóssil por fontes mais limpas, o que inclui o hidrogénio, que é um vetor energético possível para um uso diversificado, tanto em sistemas estacionários como em sistemas móveis.

Devido às propriedades energéticas, o hidrogénio é um combustível alternativo muito atrativo, todavia não é uma fonte primária de energia, assemelhando-se à eletricidade como fonte secundária “portadora de energia”, que para ser produzida pela primeira vez consome energia de outra fonte e em seguida pode ser armazenada ou transportada para uso futuro. O hidrogénio como vetor energético é um bom caminho para auxiliar nas questões energéticas e ambientais.

O setor energético com base no hidrogénio tem uma longa história de tentativas de consolidação no mercado. Há muitos anos que ouvimos falar de aplicações do hidrogénio, principalmente em veículos, todavia a entrada efetiva do hidrogénio no setor energético depende

de uma mínima infraestrutura o para seu desenvolvimento e da motivação global da sociedade. É de ressaltar a ação das associações não governamentais constituídas por investigadores conscientes da importância desta tarefa, como o caso da Associação Portuguesa para a Promoção do Hidrogénio, que tem pela sua ação promovido o desenvolvimento de capacidades tecnológicas neste setor em Portugal. No caso do setor de transporte, todas as grandes marcas têm um carro conceito elétrico e alguns têm os carros movidos a hidrogénio, mas a realidade é que ainda estamos a alguma certa distância de termos carros a hidrogénio simplesmente circulando pelas ruas. Recentemente, em janeiro deste ano uma das precursoras do emprego de hidrogénio em automóveis comerciais, a Toyota anuncia na CES 2015 (*International Consumer Electronics Show* - Mostra Internacional de Eletrónica de Consumo) que iria disponibilizar as 5860 patentes relacionadas com as tecnologias de hidrogénio, desde pilhas de combustível até tanques. Este tipo de ação provoca o mercado para o desenvolvimento de novos produtos e consequentemente uma nova corrida para o desenvolvimento do sector. Todavia ainda há um grande número de desafios em aberto, onde as limitações, objetivos e a própria eficiência impulsionam este campo, principalmente no setor de transporte que é fortemente motivado por questões ambientais (Martin, et al., 2009; Frenette, et al., 2009). Um dos entraves deste progresso é o fornecimento do hidrogénio, tanto no armazenamento como na produção eficiente.

O hidrogénio pode ser obtido a partir de uma variedade de fontes renováveis e não-renováveis (Edwards, et al., 2007; Agrawal, et al., 2005; Züttel, et al., 2008) podendo ser armazenado e posteriormente utilizado em pilhas de combustível, onde o único resíduo gerado é a água. Pode ser aplicado também em motores de combustão interna ou turbina. Quando queimado num ambiente de oxigénio puro, os únicos produtos são calor e água. Quando queimado na atmosfera, constituída por cerca de 70% de azoto, alguns óxidos de azoto são formados. Ainda assim, a queima de hidrogénio produz menos poluentes atmosféricos que os combustíveis fósseis. Quando aplicado no setor automóvel modificaria drasticamente o panorama da emissão de gases poluentes, principalmente em áreas urbanas.

Dentre os desafios para inserir o hidrogénio como vetor energético, a tecnologia de armazenamento é considerada um dos pontos cruciais, onde se necessita desenvolver dois sistemas de armazenamento, sendo um para aplicações fixas e outro para aplicações móveis. Cada sistema tem as suas próprias restrições e necessidades, porém é evidente que as aplicações móveis são muito mais exigentes, pois estão pautadas por metas rígidas para torná-lo competitivo com os combustíveis usuais, sendo elas (DOE – *U.S. Department of Energy*, Departamento de Energias do Governo norte-americano (DOE, 2007):

- Alta densidade volumétrica e gravimétrica de hidrogénio devido a limitações de espaço e peso, principalmente na indústria automóvel;
- Baixas pressões de operação por motivos de segurança;
- Temperatura de operação na faixa de -50 a 150 ° C;
- Cinética rápida para carga e descarga de hidrogénio;
- Reversibilidade de muitos ciclos (carga/descarga) de hidrogénio;
- Custo razoável de um sistema de armazenamento.

Esses requisitos devem ser atendidos sem comprometer o espaço interior do veículo, assim como o seu desempenho. Quanto aos sistemas estacionários, são estipulados valores a atingir para as pilhas de combustível mas não para tanques de armazenamento (Santos, 2009; DOE, 2007). Os desafios impostos pelo conjunto de requisitos acaba por gerar uma série de desafios científicos e tecnológicos para o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de hidrogénio que sejam viáveis para aplicações móveis. Nenhum reservatório produzido até ao momento satisfaz todos esses requisitos.

No entanto, o armazenamento de hidrogénio já pode ser visto em diversas áreas, desde um sistema compacto como telefonia móvel, (onde a bateria foi substituída por um reservatório de hidreto metálico do tipo AB₅) (Kim, et al., 2014) ou em embarcações e submarinos (Fiori, et al., 2015), mas principalmente em aplicações de armazenamento de energias renováveis, onde a

produção energética muitas vezes é intermitente, necessitando do armazenamento para o uso *a posteriori* (González, et al., 2015).

O armazenamento de hidrogénio pode ser feito em forma líquida, gás ou em sólidos (Tabela 1.1). Nos líquidos há os problemas de baixas temperaturas e pressões elevadas. Na forma de gás faz-se necessário o uso de pressões elevadas. Agora quando se fala em armazenamento em sólidos, ou seja, armazenar o hidrogénio em materiais sólidos pode-se obter certas vantagens quanto às pressões e temperaturas que são mais próximas das condições PTN. Reconhecemos os seguintes seis métodos básicos de armazenamento de hidrogénio, dos quais se apresentam na Tabela 1.1 informações sobre o volume de H₂ por m³ do tanque, a percentagem “útil” da massa do tanque, a pressão e temperatura de trabalho: (1) Tanque de gás comprimido (H₂ molecular) construído em compósitos especiais de baixo peso e elevada resistência (a resistência à tração do material é de 2000 MPa); (2) hidrogénio líquido (H₂ molecular) apresenta perda de hidrogénio contínua de pequena percentagem por dia à temperatura ambiente; (3) hidrogénio (H atómico) intersticial em metais, hidretos metálicos, que trabalham à temperatura ambiente e são totalmente reversíveis; (4) *physisorption* em materiais carbono (para H₂ molecular) com uma grande área superficial específica, totalmente reversível; (5) hidretos complexos ([AlH₄]- ou [BH₄]-), desabsorção a temperatura elevada, adsorção em altas pressões; (6) oxidação química de metais com água e liberação de hidrogénio, não são diretamente reversíveis (Züttel, et al., 2008).

Tabela 1.1: Os seis métodos básicos de armazenamento de hidrogénio, volume de H₂ por m³ do tanque, percentagem “útil” da massa do tanque, pressão e temperatura de trabalho (Züttel, et al., 2008).

Técnica de armazenamento	Volume [kg H ₂ . m ⁻³]	Massa [%]	Pressão [bar]	Temperatura [K]
(1) Compressão gasosa	Max. 33	13	800	298
(2) Liquefação	71	100*	1	21
(3) Em sólidos metálicos	Max. 150	2	1	298
(4) Em sólido por <i>physisorption</i>	20	4	70	65
(5) Químico (Hidretos complexos)	150	18	1	298
(6) Químico (Alcalinos + H ₂ O)	>100	14	1	298

* os tanques para hidrogénio líquido não podem ser considerados nesta comparação com percentagem de massa a 100% (como apresentado na literatura), pois a massa do sistema de liquefação do gás e do próprio depósito deve ser considerada.

O armazenamento de hidrogénio basicamente implica a redução do enorme volume de gás hidrogénio, sendo que 1 kg de hidrogénio à temperatura ambiente e pressão atmosférica tem um volume de 11 m³. A fim de aumentar a densidade de hidrogénio para um sistema de armazenamento ou se comprime o gás de hidrogénio, ou se reduz fortemente a temperatura até o liquefazer (Tabela 1.1; itens (1) e (2)) ou, finalmente, integram-se os átomos de hidrogénio nos interstícios da rede cristalina ou na superfície de materiais sólidos. (Tabela 1.1, itens (3) a (6)).

Outro critério importante de um sistema de armazenamento de hidrogénio é a reversibilidade da absorção e libertação de hidrogénio que deve ser feita a baixas temperaturas. Este critério exclui todos os compostos covalentes de H-C (hidrogénio – carbono) como materiais de armazenamento de hidrogénio, pois a libertação do H₂ só ocorre se o composto for aquecido a temperaturas acima de 800 °C ou se o carbono é oxidado (Züttel, et al., 2009).

Assim, as tecnologias de armazenamento de hidrogénio comercialmente viáveis estão apoiadas em duas técnicas, sendo ou sistemas criogénicos ou sistemas em alta pressão de gás. Os sistemas criogénicos trabalham num intervalo de temperatura de 20 - 30K que liquefaz o gás, o que ocasiona uma perda posterior do hidrogénio pela evaporação. Os tanques em alta pressão (250 – 700 bar) necessitam de investimento na estrutura do tanque para suportar elevadas pressões e ao mesmo tempo mantê-lo leve para as aplicações móveis. Apesar das dificuldades são estes atualmente os tanques viáveis, com as desvantagens da relação tamanho e equivalente energético (Frenette, et al., 2009), sendo que os depósitos de hidrogénio necessitam de 5 a 7 vezes mais volume (dependendo da pressão) para o mesmo valor energético que a gasolina.

Métodos híbridos também são estudados, como os crio-tanques comprimidos, combinando os dois métodos tornando assim uma alternativa interessante e mais aplicável segundo alguns autores (Jorgensen, 2011).

Uma alternativa para os métodos de armazenamento, líquidos e gás (pressão), é a utilização de materiais sólidos avançados como matriz de hospedagem para o armazenamento de hidrogénio na forma atómica ou molecular. Este tipo de armazenamento de hidrogénio é

frequentemente chamado de armazenamento de hidrogénio em sólidos, já que o hidrogénio transforma parte do material sólido (compósitos, intermetálicos, micro- e nano-estruturados, etc.) por meio de ligações físico-químicas.

A construção de um tanque de armazenamento, específico para essa finalidade, armazenar hidrogénio em materiais sólidos, deve ser desenvolvido para atender as propriedades específicas do material “hospedeiro”, como por exemplo: a cinética da reação química e propriedades termodinâmicas (temperatura e pressão) que varia para cada material, conforme veremos nas próximas seções e resumidamente na Figura 1.1.

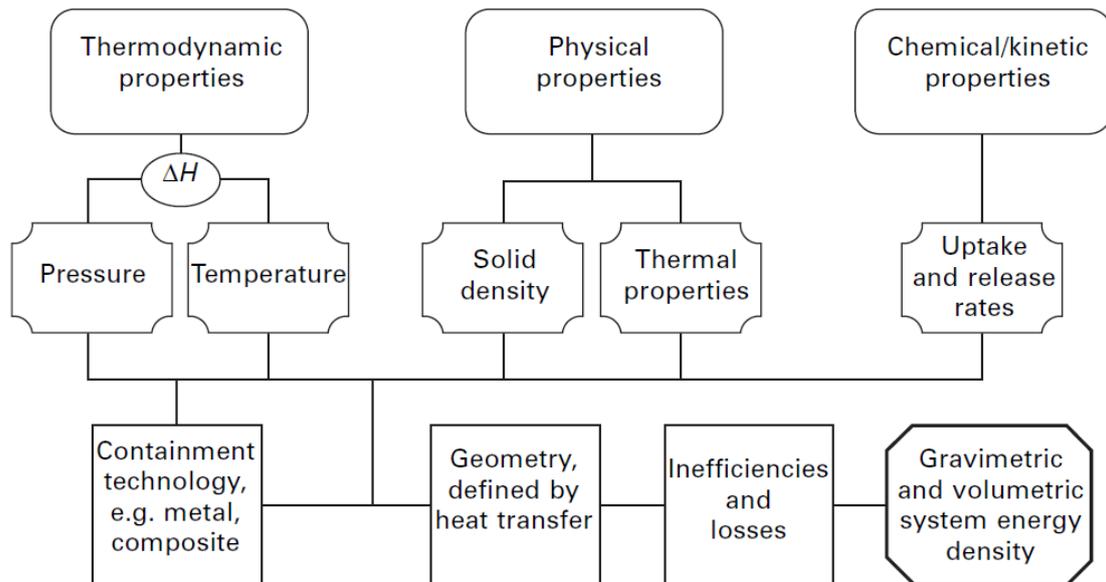


Figura 1.1: Hierarquia dos parâmetros que influenciam no sistema de armazenamento de hidrogénio em meio sólido (Dedriks, 2008).

Dentre os desafios impostos pelas metas apresentadas anteriormente, podemos constatar as dificuldades para o desenvolvimento e construção de um tanque para armazenamento de hidrogénio. Pode-se observar pela Figura 1.1 a hierarquia dos parâmetros que influenciam a construção de um tanque para armazenamento de hidrogénio em materiais sólidos (Dedriks, 2008).

Existem atualmente dois mecanismos fundamentais conhecidos para armazenar o hidrogénio em materiais de maneira reversível (que se pode carregar e descarregar hidrogénio do material): a absorção e a adsorção. Na absorção, o armazenamento dá-se quando o hidrogénio é absorvido diretamente no volume do material. Em hidretos metálicos simples, a absorção ocorre pela incorporação de hidrogénio atómico em sítios intersticiais na estrutura da rede cristalográfica (*chemisorption*). A adsorção o hidrogénio é ligado fracamente à superfície do material adsorvente (*physisorption*), enquanto na *chemisorption* os átomos de hidrogénio ligam-se à parte interna do material modificando assim suas propriedades ao formar hidreto (Kikkides, 2011; Züttel, et al., 2008).

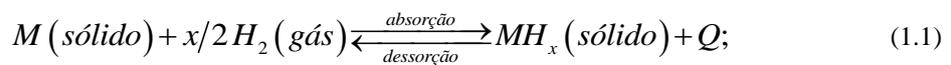
Atualmente as pesquisas de armazenamento de hidrogénio seguem dois caminhos bem distintos. Há um grupo que desenvolve pesquisas com os hidretos metálicos (ligas metálicas), procurando as sucessivas substituições dos componentes em busca de ligas metálicas com menor custo e melhor eficiência em armazenamento para a matéria-prima onde há trabalhos realizados empregando ligas comerciais que apresentam menor custo quando comparados com os materiais puros (HU, et al., 2008; Wang, et al., 2010; MI, et al., 2010). Outros grupos dedicam-se aos hidretos com tecnologia mais avançada, onde englobam aqui os nanotubos, materiais nanoestruturados, microporosos, MOF's (*metal-organic framework*) entre outros (Juan-Juan, et al., 2010; Pohlmann, et al., 2010).

Como esses materiais (MOFs, Zeolitas, Nanotubos) armazenam o hidrogénio na forma molecular (gás de H₂) nos poros e fissuras (gaiolas), a força eletromagnética que o mantém dentro do material é muito mais fraca que as ligações químicas que ocorrem nas ligas metálicas. Como não há a necessidade da dissociação da molécula de hidrogénio temos a vantagem da cinética que passa a ser mais rápida, todavia os valores de armazenamento não atingiram os níveis desejados.

No desenvolvimento de materiais, principalmente compósitos, para melhorar as propriedades do adsorvente, facilitando a *chemisorption*, é desejável que o material seja dopado com diferentes metais, como Ru, Pt ou Ni, para melhorar significativamente as suas

propriedades de sorção através de um mecanismo conhecido como adição de hidrogénio por *spillover* (Wang & Yang, 2008).

Os metais ou ligas metálicas (M) com a capacidade de formar hidretos (MH) reversíveis alojam os átomos de hidrogénio nos interstícios da rede cristalina por meio de um processo termodinâmico exotérmico do metal-hidrogénio libertando calor (Q), e a decomposição do hidreto dá-se por meio de um processo endotérmico com aproximadamente a mesma quantidade de calor:



Para otimização dos tanques em hidretos, o controlo térmico é fundamental para acelerar as cinéticas de carga/descarga, assim como tirar o melhor proveito das capacidades máximas de armazenamento reversível, as quais variam com a temperatura (Mellouli, et al., 2010; Visaria, et al., 2011; Visaria, et al., 2011).

Em uma situação otimizada, os hidretos metálicos apresentam grandes vantagens para o armazenamento de hidrogénio, podendo facilmente alcançar valores de densidade à volta de 100g_H/L. Ao formar os hidretos, o hidrogénio causa uma expansão da rede cristalina, $\Delta V/V_0$, que pode alcançar valores à volta de 30% da variação do volume para metais e/ou intermetálicos (Lototsky, et al., 2014). Tais expansões, durante os ciclos de hidrogenação, causam alterações periódicas do volume do material.

As sucessivas alterações da rede cristalina levam à fragilização do metal e por consequência à sua degradação em uma sistemática redução do tamanho dos grãos com o aumento dos ciclos. O processo de fragmentação em formas irregulares, assim como o aumento da densidade de empacotamento dos hidretos melhora o contato entre os grãos e por consequência a condução térmica (Smith, et al., 2012), todavia podendo gerar tensões nas paredes dos reservatórios comprometendo a integridade estrutural.

As tensões nas paredes de um reservatório de hidrogénio são causadas, em sua maioria, pelas alterações volumétricas dos materiais ao absorverem gás, todavia a origem das tensões está relacionada com a forma, tamanho das partículas e a distribuição dentro do reservatório. Nasako, et al (1998) descreve o processo do aumento das tensões em duas etapas: A aglomeração das partículas, principalmente no fundo do reservatório; e a pulverização das partículas durante os ciclos de hidrogenação.

Em resumo, dentre os desafios para o melhor uso e a competitividade do hidrogénio no mercado energético, está o desenvolvimento de materiais com potencial para o armazenamento eficiente, além do desenho de tanques apropriados para atender os critérios nos diversos setores. Quanto aos materiais, a porosidade, aglomeração e a expansão volumétrica são algumas das propriedades que necessitam de maiores estudos pois implicam diretamente na longevidade dos tanques, assim como em sua integridade estrutural.

Neste trabalho apresentamos o culminar de uma série de trabalhos, para a capacitação do laboratório de hidrogénio, quanto a instrumentação destinada à caracterização de materiais relativamente à capacidade para o armazenamento de hidrogénio. Para o estudo e caracterização da absorção de hidrogénio, apresentamos dois sistemas volumétricos tipo Sieverts, sendo o primeiro destinado ao estudo de precisão e alta pressão (secção 3.1) e o segundo destinado ao estudo da degradação dos materiais quando submetidos a sucessivos ciclos de hidrogenação (secção 3.2).

Para complementar os estudos das propriedades dos materiais, temos que avaliar a relação das propriedades do material ao formar hidreto e seus possíveis efeitos com as paredes do reservatório, nomeadamente a expansão volumétrica e a porosidade. Para este efeito, demonstramos uma nova metodologia acompanhada de um instrumento (Capítulo 4), onde por meio de medidas elétricas podemos quantificar a expansão volumétrica e a alteração da porosidade correlacionando-as com as alterações da concentração de hidrogénio.

Os instrumentos aqui apresentados passaram por uma cuidadosa calibração e uma série de medidas experimentais com a liga intermetálica LaNi_5 com a finalidade de validar cada experimento (Capítulo 5), onde pudemos observar as alterações das propriedades do material ao formar hidreto e comparar nossos resultados com a literatura. Em particular, este trabalho revelou uma correlação entre a massa de hidreto e o seu grau de liberdade para movimentar-se dentro de um reservatório, sendo que estas observações indicam-nos uma necessidade do controlo do volume inicial de hidreto para reduzirmos as tensões nas paredes do reservatório. Em particular, nos estudos de formação de hidreto com a liga intermetálica LaNi_5 observam-se expansões volumétricas macroscópicas que diferem da expansão volumétrica cristalográfica, sendo mais baixa para os primeiros ciclos de hidrogenação, enquanto o tamanho de grão ainda está sofrendo alterações. Todavia quando o tamanho de grão estabiliza, temos a expansão volumétrica maior que a expansão cristalográfica. Estes resultados demonstram a viabilidade do método capacitivo e a importância do estudo para o desenvolvimento de tanques para o armazenamento de hidrogénio na forma de hidretos.

Capítulo 2. Métodos e materiais

A investigação dos materiais quanto a absorção/adsorção de gases pode ser feita por diversos métodos, sendo de grande utilidade para os estudos de armazenamento de hidrogénio, mas também em outras aplicações como no estudo dos materiais para absorção/adsorção de outros gases, como no sequestro de CO₂ (Silva, et al., 2013).

No estudo de materiais e sistemas para armazenamento de hidrogénio há técnicas e métodos experimentais aplicadas para a caracterização, onde o objetivo principal é verificar qual a absorção ou dessorção de hidrogénio por uma determinada amostra. O método volumétrico e o método gravimétrico são os principais. Estes métodos geralmente envolvem medições de pressão de hidrogénio, os volumes dos componentes, o fluxo de hidrogénio, e massa da amostra (Gerard, et al., 1992; Gray, 2008).

Outros métodos como o TDS - do inglês *Thermal desorption spectroscopy*, onde se acompanha a dessorção de moléculas com o aumento da temperatura; DSC - do inglês *Differential scanning calorimetry*, em que a medida é feita comparando as variações térmicas entre uma amostra conhecida e a estudada num calorímetro; TGA - do inglês *Thermogravimetric analysis*, onde se acompanha a variação da massa em função da temperatura ou do tempo em uma temperatura controlada. Todos os métodos de medição pretendem quantificar uma mudança nas propriedades mensuráveis do material para indiretamente estudar propriedades ligadas à capacidade de armazenamento de hidrogénio.

Cada técnica ou método apresenta suas dificuldades e limitações, como por exemplo, as medições baseadas no fluxo são pouco sensíveis para pequenas amostras, e grande parte da limitação está na gama dos transdutores de pressão, transdutores de fluxo, e/ou balanças adequadas. As medidas em materiais altamente porosos podem apresentar grandes dificuldades

quanto ao conhecimento da verdadeira densidade do material e/ou a própria massa, dificultando assim a quantificação do gás.

Uma consideração importante quanto aos equipamentos de medição é que em sua construção, os materiais empregados devem ser todos compatíveis com o hidrogénio e apresentar uma permeabilidade pouco significativa para as pressões e temperaturas esperadas no seu funcionamento. Obviamente que os metais que reagem com hidrogénio a baixa pressão e temperatura, como o titânio, magnésio, vanádio e paládio, para citar alguns, não devem ser usados. Componentes de tubulação em latão comum são propensas a libertação de impurezas, gerando algum impacto nas medidas. O aço inoxidável 316L é vulgarmente usado em muitas aplicações de hidrogénio. O Teflon e muitos materiais de vedação de polímero têm elevadas taxas de permeabilidade de gás de hidrogénio, de modo que não são recomendados para estas aplicações (Gross, et al., 2012).

Quanto aos materiais, estes podem ser caracterizados por várias técnicas como raios X, neutrões, com a particularidade de ser de grande importância verificar as alterações das propriedades durante as cargas/descargas de hidrogénio, o que se torna um novo desafio do ponto de vista experimental. É neste contexto que apresentaremos as principais técnicas empregadas no estudo dos materiais candidatos ao armazenamento de hidrogénio, assim como uma breve revisão dos próprios materiais em questão, abrangendo os diversos tipos de materiais com capacidades para o armazenamento de hidrogénio, mas concentrando a atenção nos hidretos metálicos.

2.1 Técnicas de medidas

Apresentamos nesta secção as principais técnicas de medidas, todavia mantendo o foco nas técnicas envolvidas com este trabalho.

2.1.1 Método volumétrico - Técnica Sieverts

O método de medição volumétrica para o estudo de armazenamento de hidrogénio, também conhecido como método de Sieverts em homenagem ao químico alemão Adolf Ferdinand Sieverts (1874-1947), usa correlações de temperatura, pressão e volume para determinar a concentração de hidrogénio e as propriedades de armazenamento de um material. Como apresentado por Gray (2008), para um melhor entendimento, mostramos na Figura 2.1 o diagrama de um sistema volumétrico simplificado, onde temos uma fonte de hidrogénio ligada à válvula val_H numa extremidade, uma bomba de vácuo ligada à válvula val_B , o volume de referência V_{ref} , o transdutor de pressão, e entre o volume V_{ref} e o porta-amostras temos a válvula val_S .

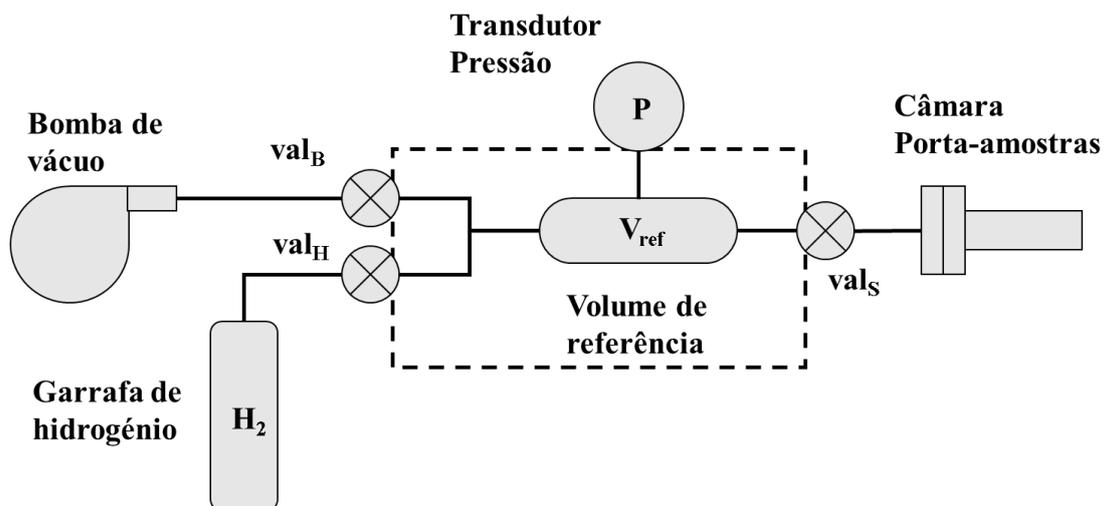


Figura 2.1: Diagrama esquemático para um sistema Sieverts simplificado.

O estudo de absorção de hidrogénio é feito por meio de expansões de gás entre volumes conhecidos, sendo uma operação relativamente simples. Inicialmente com a válvula val_B e a val_S abertas, colocamos todo o sistema (tubos e câmara) em vácuo. Em seguida, fechamos as válvulas e colocamos uma determinada pressão P_{ref}^i no volume de referência V_{ref} para uma temperatura T . Com estas informações podemos obter, a partir de uma equação de estado, o número de moles de hidrogénio confinados no volume de referência:

$$n_{\text{ref}} = \left(\frac{P_{\text{ref}}^i}{zT} \right) \frac{V_{\text{ref}}}{R_g} \quad (2.1)$$

onde z é a compressibilidade do gás real, definida pela modificação da lei dos gases ideais, tal que $PV / nRT = z$ em vez de 1 e R_g é a constante do gás (Blach, et al., 2007; Gray, 2008).

Ao abrir a válvula val_s fazemos a expansão de gás do volume de referência V_{ref} para a câmara com a amostra, a qual tem um volume livre V_c , obtendo assim uma nova pressão no sistema P_{sis}^i para o mesmo número de moles:

$$n_{\text{sis}}^i = n_{\text{ref}} = \left(\frac{P_{\text{sis}}^i}{zT} \right) \frac{(V_{\text{ref}} + V_c)}{R_g} \quad (2.2)$$

A pressão do sistema vai diminuindo com o tempo conforme a amostra absorve o hidrogénio. A cinética de absorção tipicamente é uma exponencial negativa, de modo que quando a derivada for nula, atingimos a pressão de equilíbrio P_{sis}^f e podemos calcular o número de moles de hidrogénio absorvido pela amostra Δn_{abs} , como a diferença entre o número de moles inicial no sistema n_{sis}^i e o número de moles final depois de completar a absorção n_{sis}^f :

$$n_{\text{sis}}^f = \left(\frac{P_{\text{sis}}^f}{zT} \right) \frac{(V_{\text{ref}} + V_c)}{R_g} \quad (2.3)$$

$$\Delta n_{\text{abs}} = n_{\text{sis}}^i - n_{\text{sis}}^f \quad (2.4)$$

A válvula val_s é então fechada para introduzir mais hidrogénio em V_{ref} , numa pressão superior à da primeira expansão P_{ref}^i , e prosseguirmos com a expansão seguinte para a câmara. Nestas expansões sucessivas tem-se em conta a pressão de equilíbrio na câmara atingida na expansão anterior ao contabilizar Δn_{abs} . A absorção total da amostra é dada pela soma total dos Δn_{abs} para todas as N expansões:

$$n_{\text{H}}^N = \sum_{k=1}^N \Delta n_{\text{abs}}^k \quad (2.5)$$

Uma amostra é considerada carregada quando não apresentar mais variações do número de moles de hidrogénio absorvido com sucessivas expansões, ou seja quando Δn_{abs} é nula.

As curvas de absorção de hidrogénio (isotérmicas) geralmente são apresentadas como a pressão de equilíbrio em função da concentração de hidrogénio. Um conjunto de isotérmicas em diferentes temperaturas pode ser usado para calcular propriedades termodinâmicas do sistema hidrogénio-sólido, como a entalpia de formação do hidreto (ver secção 2.2) (Broom, 2007).

O método volumétrico é bastante simples, todavia depende fortemente de alguns fatores sendo um deles a calibração dos volumes, tanto o volume de referência quanto o próprio volume do porta-amostras, e outro o conhecimento rigoroso da compressibilidade do gás. Erros de calibração dos volumes podem implicar na deturpação dos resultados pela deformação das curvas, principalmente para as concentrações de saturação (Figura 2.2(a)). O mesmo tipo de deformação pode também ser proveniente de erros na compressibilidade (Figura 2.2(b)).

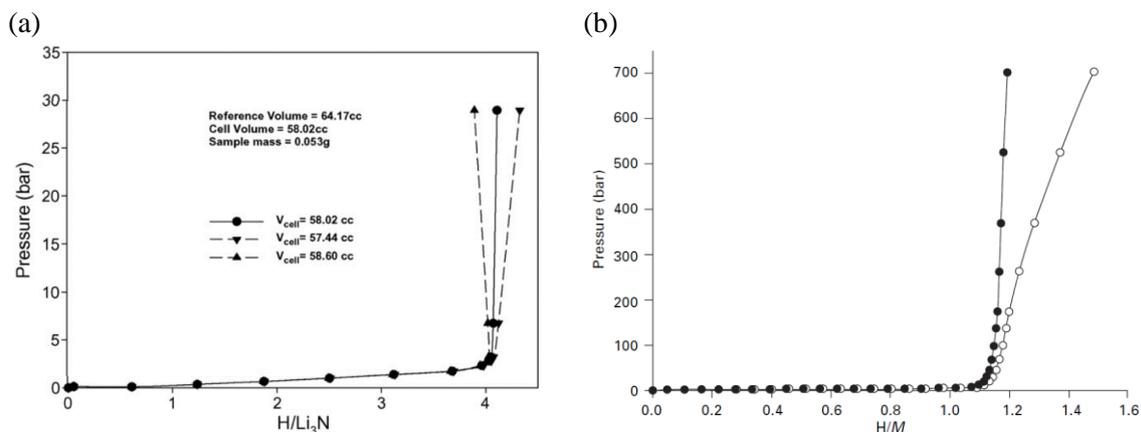


Figura 2.2: (a) Efeito da variação de $\pm 1\%$ no volume da câmara para o hidreto de nitreto de lítio, onde a linha cheia é o volume correto para a câmara (Blach, et al., 2007). (b) Isotérmicas para o sistema $\text{LaNi}_5\text{-D}_2$ com (círculos a cheio) e sem (círculos abertos) correção da compressibilidade do gás deutério. Mesmo a uma pressão de alguns bar, o erro é sensivelmente acumulado, tornando-se extremo às pressões de centenas de bar. (Gray, 2008).

Uma vantagem intrínseca do método volumétrico é que, ao contrário dos métodos gravimétricos, as quantidades de gás podem ser doseadas em pequenas quantidades em comparação com a absorção total da amostra, de modo que se pode verificar detalhes da reação de gás com a amostra ao absorver/dessorver (Gross, et al., 2012). Assim, o método permite a

preparação direta de quantidades absorvidas de hidrogénio numa amostra. Isto pode ser útil para fazer medições secundárias *in-situ* ou *ex-situ*, tais como difração de raios-X e de neutrões, etc.

2.1.2 Gravimétrico e outros métodos e dispositivos

O método gravimétrico tem por base a medida da massa da amostra e a sua variação com a absorção de hidrogénio. A Figura 2.3 mostra o esquema genérico do método gravimétrico, onde temos uma microbalança simétrica, a amostra S e o contrapeso TC suspensos numa atmosfera controlada.

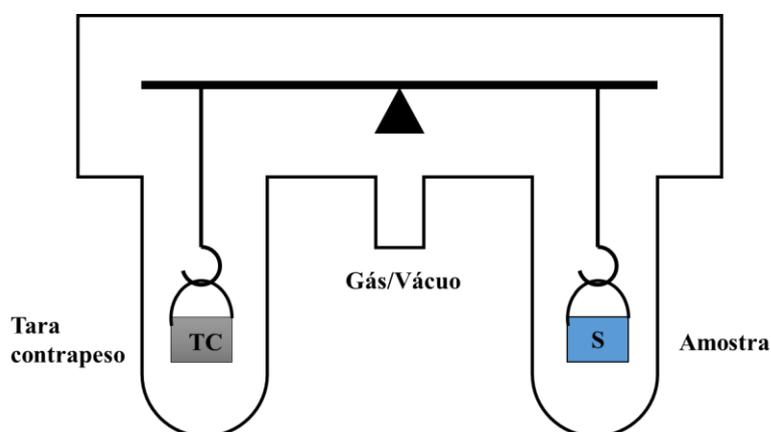


Figura 2.3: Esquema para um sistema gravimétrico, baseado numa microbalança simétrica com a amostra S e o contrapeso TC suspensos numa atmosfera de gás de hidrogénio (Gray, 2008).

Para as medidas com o método gravimétrico, inicialmente mede-se a massa da amostra, depois coloca-se a amostra na microbalança na extremidade do porta-amostras e o contrapeso é colocado na outra extremidade com o mesmo peso e de densidade comparável à da amostra. Com o sistema montado, todo o volume deve ser posto em alto vácuo. A partir de uma fonte externa de hidrogénio, aumenta-se a pressão no sistema em pequenos passos enquanto a amostra absorve o gás. A mudança de peso da amostra combinada com leituras de pressão e de temperatura fornecidas por um manómetro ligado à câmara e um termopar localizado junto ao suporte da amostra são necessários para medir as propriedades de armazenamento de hidrogénio.

A entrada do gás na câmara deve ser feita por uma fina válvula micrométrica para minimizar a turbulência do gás e minimizar as perturbações da microbalança (Poirier, et al., 2005). Devido ao grande volume da câmara, este método permite estudos cinéticos de absorção em condições de pressão quase constante. Uma desvantagem em relação a outros métodos é a necessidade de conhecer a densidade verdadeira do material, que varia com a concentração de hidrogénio, com uma precisão muito elevada para fazer a correcção de efeitos como o da força de impulsão.

Outro método de medição é TDS (do inglês *Thermal Desorption Spectroscopy* - Espectroscopia térmica de dessorção). Neste caso, diferente dos anteriores apresentados, a determinação da isotérmica é feita em modo dinâmico onde em uma amostra já carregada com hidrogénio, se aplica uma rampa de temperatura e acompanha-se a dessorção do gás.

A quantidade de hidrogénio, ou a taxa de dessorção, pode ser determinada pela medição da pressão, utilizando medidores de fluxo de massa, e/ou com um espectrómetro de massa monitorizando a evolução do hidrogénio. A utilização de um espectrómetro de massa permite a análise de gás libertado, de modo que outros elementos podem ser identificados (Broom, 2007).

Em TGA (do inglês *Thermogravimetric analysis* – Análise termogravimétrica), as medidas são feitas pela alteração do peso de uma amostra (com uma microbalança) em função da temperatura. O equipamento padrão de TGA difere do aparelho de absorção gravimétrico, porque normalmente não pode ser usado para hidrogenar amostras e por fim não pode determinar uma isotérmica. O equipamento de TGA pode, no entanto, ser utilizado para dessorver hidrogénio a partir de um material, ou decompor uma amostra para induzir a libertação de hidrogénio, sendo possível também otimizar as medidas com o uso de espectrómetros de massa (Broom, 2011).

2.2 Hidretos metálicos

A formação de hidretos metálicos é proveniente da absorção de hidrogénio por parte do metal. Schlapbach (1992) descreve este processo por meio dos fenómenos de superfície, onde sequencialmente temos um primeiro contato do hidrogénio com o metal chamado *physisorption*, onde predomina a força de Van der Waals. Quando as moléculas do gás de hidrogénio têm energia suficiente para se dissociar e os átomos passam a interagir com a superfície metálica estabelecendo ligações eletrónicas, este estado é conhecido como *chemisorbed* ou estado absorvido. Uma vez absorvido na superfície, os átomos podem difundir-se pela rede, passando assim ao interior do metal com uma reação exotérmica. Em termos energéticos a descrição do processo pode ser simplificada pela curva de energia potencial a uma dimensão, o potencial de Lennard-Jones (Figura 2.4) (Züttel, et al., 2008).

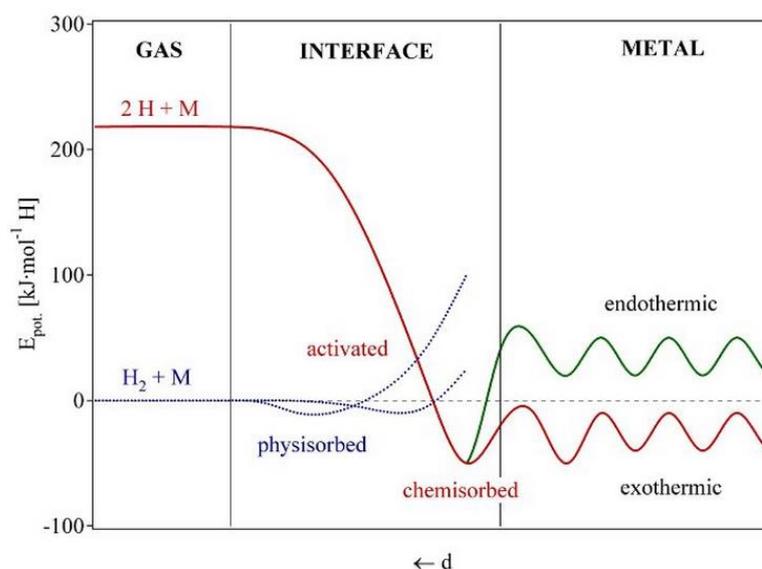


Figura 2.4: Diagrama do potencial de Lennard-Jones para o hidrogénio nas vizinhanças de uma superfície metálica livre de impurezas. A curva da energia potencial total (linha cheia) pode ser considerada como uma combinação do potencial de 'physisorption' de uma molécula de H_2 , não dissociada, com o potencial de 'chemisorption' dos 2 átomos de H, dissociados (a vermelho) (Züttel, et al., 2009).

Para que uma liga metálica absorva hidrogénio é necessário inicialmente preparar as superfícies de modo a possibilitar a interação do gás com o metal. Esta preparação chama-se

“ativação do hidreto”. O processo de ativação consiste basicamente em remover toda e qualquer impureza que tipicamente se encontra nas superfícies, tais como sulfuretos, dióxido ou monóxido de carbono ou amoníaco, as quais provocam uma perda da capacidade de armazenamento de hidrogénio ao longo dos ciclos, ou a indução de uma redução das cinéticas de carga / descarga. Estas impurezas superficiais impedem a eficácia da dissociação da molécula de H_2 em hidrogénio atómico ao aumentar a barreira de potencial na vizinhança da superfície do metal. O processo de ativação para uma amostra pode depender de vários procedimentos e não é necessariamente igual para todos os compostos. A ativação é facilitada por ter o material mais limpo possível, isto é, não oxidado ou não contaminado com impurezas ou outros gases. Pode-se limpar a superfície com aquecimento em vazio ou em atmosfera de hidrogénio de modo a que sejam libertadas as impurezas ou os outros gases adsorvidos (Schlapbach, 1992).

Os aspetos termodinâmicos da formação reversível de hidreto a partir de hidrogénio gasoso são descritos por meio de isotérmicas de equilíbrio de pressão-concentração (Figura 2.5). Em baixas concentrações, o hidrogénio distribui-se aleatoriamente pela rede cristalina do metal ou liga metálica, formando uma solução sólida que se designa habitualmente por fase α . À medida que a concentração aumenta, os átomos de hidrogénio começam a interagir entre si, formando uma rede intersticial ordenada. Várias fases podem ser formadas a temperaturas e concentrações diferentes. À temperatura ambiente e acima formam-se habitualmente uma ou duas fases, designadas β e γ , pela ordem de formação e estabilidade. Enquanto a solução sólida coexiste com a fase hidreto β (que ocupa uma fração do volume), as isotérmicas mostram um patamar, sendo o seu comprimento que determina a quantidade de H_2 armazenado. Na porção da isotérmica onde temos apenas a fase β , a ocupar todo o volume do material, a pressão de H_2 sobe abruptamente com a concentração. A região de duas fases ($\alpha+\beta$) termina em uma temperatura crítica T_C , sendo que acima desse ponto a transição da fase α para a fase β é contínua (Züttel, et al., 2009).

A pressão de equilíbrio do patamar (pressão de absorção ou de dessorção) é crescente com a temperatura e pode ser descrita pela equação de Van't Hoff (equação (2.6)) sendo ΔH e

ΔS a entalpia e entropia respetivamente, R a constante dos gases e T a temperatura (constante para cada patamar).

$$\ln(P) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.6)$$

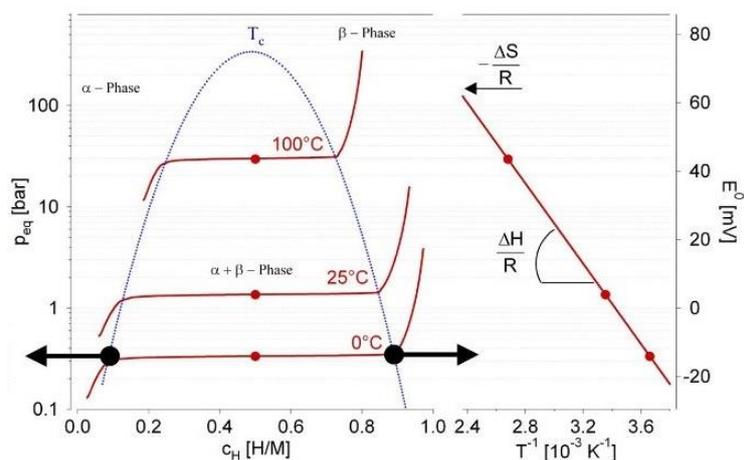


Figura 2.5: Isotérmicas Pressão-Concentração para a absorção de hidrogénio em um composto intermetálico típico no lado esquerdo e curva de Van't Hoff respetiva no lado direito (Züttel, et al., 2009).

A formação dos hidretos metálicos ocorre por meio de uma reação exotérmica, de modo que ΔH e ΔS são negativos e na descarga há uma reação endotérmica, de modo que para fins práticos é necessário conhecer estes parâmetros termodinâmicos (Sandrock, 1999).

Na Figura 2.6 observamos a curva genérica de pressão-concentração para uma temperatura fixa (isotérmicas), que na prática nem sempre se apresenta com uma definição muito clara do patamar. A formação do patamar é de suma importância, pois o seu comprimento refere-se à porção reversível de hidrogénio absorvido pelo metal, e como observado pela figura anterior, esse comprimento diminui conforme aumenta a temperatura.

Apresentam-se na Figura 2.6 algumas definições matemáticas e numéricas, as quais são importantes para aplicações práticas: a histerese, a inclinação do patamar e a capacidade máxima de absorção. A capacidade reversível de hidrogénio $\Delta(H/M)_r$ é definida pela extensão do patamar e esta deverá sempre ser considerada menor que a capacidade máxima $(H/M)_{max}$.

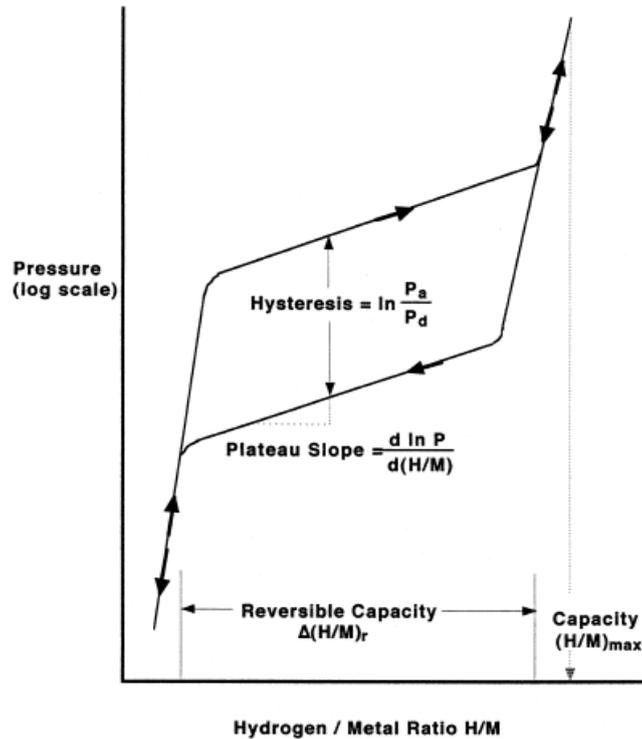


Figura 2.6: Esquema de curvas isotérmicas pressão-concentração com temperatura constante e loop de histerese onde apresentamos informações numéricas e matemáticas importantes para a aplicação prática de armazenamento de hidrogénio (Sandrock, 1999).

A inclinação do patamar é outro ponto significativo nos estudos dos hidretos, pois tem relação direta com a estabilidade da pressão, ou seja, não teremos uma pressão de equilíbrio constante na carga ou descarga. Se o patamar for demasiado inclinado podemos simplesmente não saber distinguir o início e o fim da capacidade reversível. A variação da inclinação ao longo do tempo de ciclagem é uma indicação da degradação do material. A capacidade de hidrogénio pode ser apresentada em razão atómica (H/M) ou em percentagem de peso (wt%).

Muitos metais, compostos intermetálicos e ligas metálicas têm a capacidade de formar hidreto ao reagir com o hidrogénio. O $LaNi_5$ é um composto que é a excelência do armazenamento de hidrogénio. Esta liga pertence a um grupo denominado AB_5 , onde A é uma terra rara e B é um elemento de transição que tem a propriedade de não formar hidretos, usualmente níquel ou cobalto (Züttel, et al., 2008; Völkl, et al., 1978). Além da família AB_5 , temos outros compostos binários apresentados na Tabela 2.1, exemplos das famílias mais importantes de compostos intermetálicos com a capacidade de formar hidretos.

Tabela 2.1: As famílias mais importantes de compostos intermetálicos. "A" é um elemento com uma elevada afinidade para o hidrogénio, e "B" é um elemento com uma baixa afinidade para o hidrogénio (Züttel, et al., 2008).

Grupo	Exemplo	Hidreto	Estrutura
AB₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	Fase Haucke, hexagonal
AB₂	ZrV ₂ , ZrMn ₂ , TiMn ₂	ZrV ₂ H _{5,5}	Fase Laves, hexagonal ou cúbica
AB₃	CeNi ₃ , YFe ₂₃	CeNi ₃ H ₄	Hexagonal, PuNi ₃ -typ
A₂B₇	Y ₂ Ni ₇ , Th ₂ Fe ₇	Y ₂ Ni ₇ H ₃	Hexagonal, Ce ₂ Ni ₇ -typ
A₆B₂₃	Y ₆ Fe ₂₃	Ho ₆ Fe ₂₃ H ₁₂	Cúbica, Th ₆ Mn ₂₃ -typ
AB	TiFe, ZrNi	TiFeH ₂	Cúbica, CsCl- or Crb-typ
A₂B	Mg ₂ Ni, Ti ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	Cúbica, MoSi ₂ - or Ti ₂ Ni-typ

As principais famílias de compostos intermetálicos binários apresentam tipicamente o primeiro elemento (A) com elevada afinidade pelo hidrogénio e o segundo elemento (B) com baixa afinidade pelo hidrogénio. Ao formar hidreto, as principais estruturas cristalinas são dos tipos cúbico e hexagonal.

Além das principais famílias de compostos binários ("A" + "B"), temos outros tipos, desde os elementos simples até às ligas metálicas e intermetálicas, compostos, além dos materiais complexos e nanomateriais (Figura 2.7).

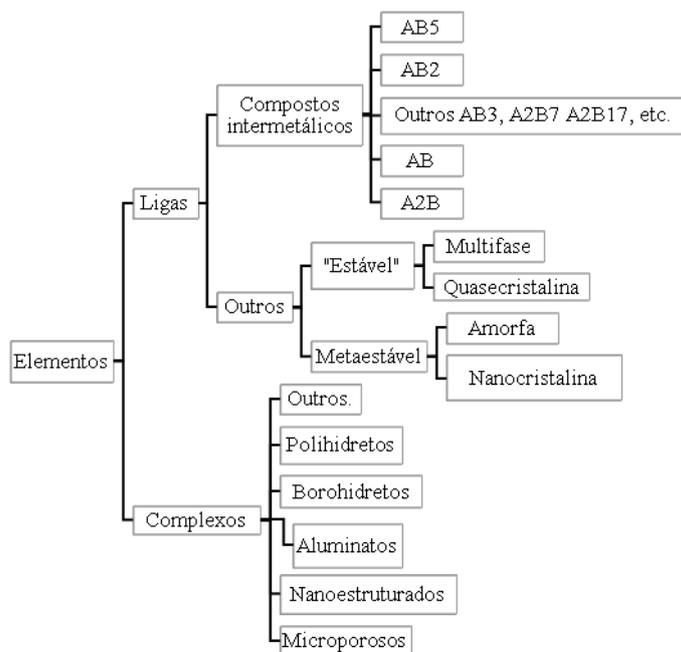


Figura 2.7: Árvore da família dos hidretos. (modificado de Sandrock, 1999).

Nas ligas metálicas o átomo de hidrogénio é localizado em sítios intersticiais da rede cristalina onde causa pequenas distorções na rede local. Em especial, os hidretos metálicos sofrem dilatações e contrações de seu volume durante a adsorção e dessorção de hidrogénio que por muitas vezes são significativos quando comparados com o volume total do sistema, que pode ser a origem de sérios problemas com a integridade estrutural dos reservatórios, sendo que os efeitos de dilatação devem ser considerados ao testar grandes quantidades de materiais que exibem grandes coeficientes de expansão de volume (Gross, et al., 2012).

Vários modelos empíricos permitem a estimativa da estabilidade e da concentração de hidrogénio em hidretos intermetálicos. A quantidade máxima de hidrogénio na fase hidreto é dada pelo número de sítios intersticiais no composto intermetálico, aplicando-se dois critérios: A distância entre dois átomos de hidrogénio em sítios intersticiais é de pelo menos $2,1\text{\AA}$; e o raio da maior esfera em um interstício tocando todos os átomos vizinhos da rede metálica é de pelo menos $0,37\text{\AA}$ (critério de Westlake) (Westlake, 1983). Em consequência, a densidade volumétrica máxima de hidrogénio em um hidreto metálico, assumindo um empacotamento fechado do hidrogénio, é de $253\text{ kg(H}_2\text{)/m}^3$ teoricamente, que é 3,6 vezes a densidade do hidrogénio líquido (Züttel, et al., 2009), sendo que na prática, com base em dados experimentais, o armazenamento máximo de hidrogénio por um hidreto metálico é da ordem de $150\text{ kg(H}_2\text{)/m}^3$ (Züttel, et al., 2008).

De acordo com a regra dos hidretos binários, a estabilidade do hidrogénio em um interstício é a média ponderada da estabilidade dos hidretos binários dos átomos metálicos vizinhos (Miedema, 1973). De um modo geral tem-se a regra da estabilidade invertida (modelo Miedema): Os compostos intermetálicos mais estáveis formam hidretos menos estáveis e vice-versa (Mal, et al., 1974). Este modelo é baseado no facto de que o hidrogénio pode participar apenas de um vínculo com um átomo de metal vizinho.

2.2.1 Elementos

Hidretos metálicos são definidos como a ligação de um metal e o hidrogénio onde há a formação de uma única fase cristalina. Estes são agrupados em três tipos de acordo com a natureza da ligação hidrogénio-metal (Hirscher, 2010):

- Ligação iónica ou salina – o hidrogénio existe na forma de um ião negativamente carregado, sendo considerado um membro dos halogéneos. Os hidretos de metais alcalinos têm uma estrutura de cloreto de sódio e os terrosos tem a estrutura de cloreto de bário. Tipicamente são muito estáveis não tendo grande aplicabilidade para armazenamento de hidrogénio, exceto o hidreto de magnésio que na verdade é um hidreto de transição dos iónicos para os covalentes.
- Ligação covalente – é composta de hidrogénio e não-metals e não são formados pela reação direta do gás, mas estes hidretos são formados a partir de reações químicas complexas. Estes são tipicamente líquidos ou gases à temperatura ambiente, como a água (H_2O), gás sulfídrico (H_2S), o silano (SiH_4), borohidreto de alumínio $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, o metano (CH_4) e outros hidrocarbonetos.
- Ligação metálica – a maioria dos elementos aplicáveis ao armazenamento de hidrogénio tem este tipo de ligação, sendo estes elementos terras raras, actínídeos e metais de transição. A ligação é feita por meio do compartilhamento do eletrão 1s do hidrogénio com a banda de condução do material, gerando novos estados de ligação M-H.

2.2.2 Intermetálicos

Mostraremos a seguir algumas características dos compostos intermetálicos das famílias apresentadas na Tabela 2.1 onde para fim de aplicações práticas de hidretos reversíveis, têm sido combinados os elementos que formam ligas com propriedades físicas mais interessantes. Sandrock (1999) apresenta os valores termodinâmicos de um exemplo clássico da busca de

novos materiais onde a combinação de La (LaH_2 formando com 25°C , P_d da ordem de 3×10^{-29} atm e $\Delta H_f = -208 \text{ kJ mol}^{-1}$) com Ni (NiH , formando com 25°C , P_d da ordem de 3400 atm e $\Delta H_f = 8.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) para formar o composto intermetálico LaNi_5 (LaNi_5H_6 , 25°C P_d da ordem de 1,6 atm e $\Delta H_f = -30,9 \text{ kJ mol}^{-1}$), de modo que se torna muito mais atrativo e aplicável para o armazenamento de hidrogénio.

A combinação dos intermetálicos pode ser muito variada e a bibliografia é vasta a este respeito, onde a busca geral é por alguma liga metálica cujo hidreto consiga superar as capacidades do LaNi_5 , por exemplo, e melhorar o desempenho quanto à degradação ao longo das hidrogenações, mas principalmente reduzir custos da matéria-prima e otimizar a densidade energética.

Este tipo de estudos aplicam-se às diversas ligas metálicas, todavia em algumas delas, AB_5 por exemplo, a substituição de elementos é relativamente fácil sendo um elemento geralmente dos lantanídeos, cálcio, ítrio, ou zircónio, mas para aplicações industriais o mischmetal¹ é mais usado por ser mais barato e versátil.

Podemos observar na Figura 2.8 que o quadro em destaque com pressões 1-10 atm e temperatura de $0-100^\circ\text{C}$ é cruzado por várias ligas, sendo esse intervalo de maior interesse para aplicações práticas de armazenamento de hidrogénio.

¹ **Mischmetal** é uma mistura de elementos da família dos Lantanídeos, normalmente composta por Ce, associado a La, Nd, Pr e outros. As proporções normalmente incluem cerca de 50% de cério e 45% de lantânio com pequenas quantidades de neodímio e praseodímio. A posição B é principalmente níquel, mas a sua substituição por outros elementos de transição, como Sn, Si, Ti ou Al também é usual.

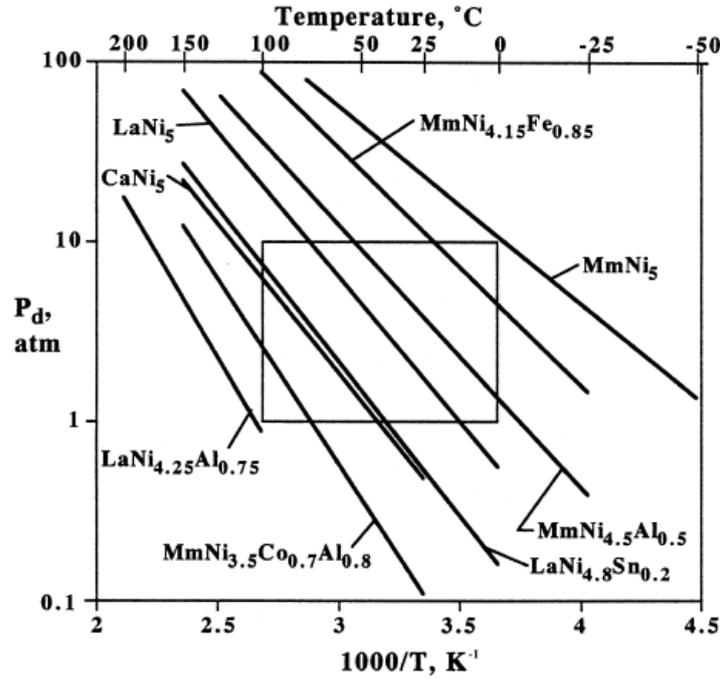


Figura 2.8: Linhas de Van't Hoff para hidretos do tipo AB_5 (Sandrock, 1999).

Na Tabela 2.2 apresentamos algumas propriedades de alguns hidretos referentes ao tipo AB_5 , onde do ponto de vista da termodinâmica os valores de entropia e entalpia são da ordem de 30 kJ/mol e 0,1 kJ/mol.K, assim como as temperaturas e pressões. Agora quando se trata da capacidade de armazenamento o $LaNi_5$ demonstra-se superior aos demais atingindo a marca de 1,28 wt.%. Um ponto claramente desfavorável é o custo da matéria-prima (acima dos sistemas AB_2 e AB).

Tabela 2.2: Alguns exemplos de hidretos do tipo AB_5 e suas respectivas propriedades PCT. P_d é a pressão de dessorção a 25°C e T é a temperatura para pressão de dessorção a 1 atm (modificado de Sandrock, 1999)

Composição	Densi. liga	ΔH	ΔS	P_d	T	$(H/M)_{max}$	Capacidade reversível	
	g/cm^3	$kJ mol^{-1}$	$kJ mol^{-1}K^{-1}$	atm	$^{\circ}C$		$\Delta wt\%$	$\Delta(H/M)$
$MmNi_5$	8,6	21,1	0,097	23	-56	1,06	1,24	0,9
$MmNi_{4,15}Fe_{0,85}$	8,1	25,3	0,105	11,2	-32	0,82	0,90	0,65
$MmNi_{4,5}Al_{0,5}$	8,1	28	0,105	3,8	-6	0,85	0,83	0,58
$LaNi_5$	8,3	30,8	0,108	1,8	12	1,08	1,28	0,93
$LaNi_{4,8}Sn_{0,2}$	8,4	32,8	0,105	0,5	39	1,06	1,24	0,92
$CaNi_5$	6,6	31,9	0,101	0,5	43	1,05	0,99	0,55
$Mm_{3,5}Co_{0,7}Al_{0,8}$	7,6	39,8	0,115	0,11	73	0,85	0,53	0,36
$LaNi_{4,25}Al_{0,75}$	7,6	44,1	0,117	0,024	104	0,77	0,78	0,53

O CaNi_5 tem um bom potencial para armazenar hidrogénio, pois a matéria-prima tem menor custo e maior teor de H do que as ligas Mm ou as com base La, mas infelizmente apresenta três patamares (apenas o patamar central é apresentado na Tabela 2.2) (Sandrock, 1999).

Os compostos do tipo AB_2 são muito explorados, assim como os do tipo AB_5 , por demonstrarem bom desempenho quanto às propriedades termodinâmicas e a absorção de hidrogénio. O elemento “A” normalmente é formado pelo grupo IVA (Ti, Zr, Hf) e/ou terras raras (número atómico de 57 até 71) ou Th. Os elementos B podem ser metais de transição ou metais de não-transição de preferência por números atómicos 23 até 26 (V, Cr, Mn, Fe). Uma grande variedade de substituições é possível para ambos os elementos A e B, proporcionando assim um elevado grau de propriedades PCT (Figura 2.9 e Tabela 2.3) (Sandrock, 1999).

As curvas PCT dos compostos AB_2 são comparáveis com as do tipo AB_5 , todavia tanto a capacidade máxima quanto a capacidade reversível acabam sendo, em média, maiores que as dos compostos AB_5 . Com relação às pressões e temperaturas de dessorção (1 – 10 atm, 1 – 100°C) os resultados são muito idênticos aos do grupo AB_5 onde podemos ver que várias linhas cortam a área de interesse para aplicações em armazenamento de hidrogénio.

O estudo e análise detalhada de compostos sintetizados com ligas metálicas comerciais são pontos importantes a serem explorados para o armazenamento de hidrogénio, sendo essa prática já adotada por alguns pesquisadores, reduzindo o custo da produção dos materiais para aplicações práticas (Hu, et al., 2008; Mi, et al., 2010; Wang, et al., 2010).

Um exemplo desta prática está no uso do Vanádio nas ligas AB_2 , pois na liga intermetálica $\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{V}_{0.43}\text{Fe}_{0.09}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}$ é mais vantajoso do ponto de vista do custo, quando comparado com o uso de Vanádio na liga $\text{TiMn}_{1.4}\text{V}_{0.62}$ onde o custo da matéria-prima é maior do que a primeira apresentada. No segundo caso o vanádio é um metal puro a ser misturado com o manganés e titânio. No caso anterior, temos uma liga comercial de ferro-

vanádio que se torna mais interessante do ponto de vista do custo. Portanto, ligas contendo V devem ter algum Fe presente para permitir o uso de ferro-vanádio de baixo custo.

No entanto, esta estratégia tem algumas desvantagens uma vez que as ligas comerciais têm quantidades apreciáveis de impurezas indesejadas, como o alumínio e o silício, perturbando a formação do patamar da isotérmica.

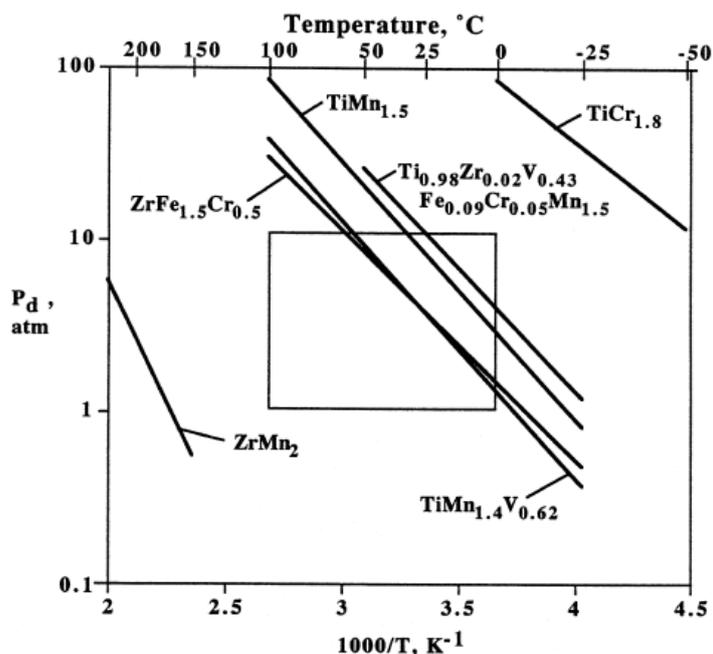


Figura 2.9: Linhas de Van't Hoff para alguns exemplos de hidretos do tipo AB_2 (Sandrock, 1999).

Tabela 2.3: Propriedades para alguns exemplos de hidretos do tipo AB_2 . P_d é a pressão de desorção a 25°C e T é a temperatura para pressão de desorção a 1 atm (modificado de Sandrock, 1999)

Composição	Densi. liga	ΔH	ΔS	P_d	T	$(H/M)_{max}$	Capacidade reversível	
	g/cm^3						$kJ mol^{-1}$	$kJ mol^{-1}K^{-1}$
$TiCr_{1,8}$	6,0	20,2	0,111	182	-91	1,25	0,85	0,45
$Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}$ $Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}$	5,8	27,4	0,112	11	-28	0,99	1,3	0,7
$TiMn_{1,5}$	6,4	28,7	0,114	8,4	-21	0,99	1,15	0,65
$ZrFe_{1,5}Cr_{0,5}$	7,6	25,6	0,097	4,0	-10	1,03	0,9	0,62
$TiMn_{1,4}V_{0,62}$	5,8	28,6	0,107	3,6	-5,0	1,14	1,1	0,56
$ZrMn_2$	7,4	53,2	0,121	0,001	167	1,2	0,9	0,6

Dentro da busca de novos materiais, nomeadamente hidretos, ainda há outros grupos com suas respectivas “famílias”, cada um com suas limitações de pressões de trabalho, ou dificuldades de sínteses, sendo que hoje os estudos tendem para os materiais compósitos ou complexos, explorando ao máximo as propriedades de cada elemento e também as próprias técnicas de síntese. Outra frente nestas pesquisas tende para o desenvolvimento de materiais leves pela introdução de hidretos com pós de alumina e/ou grafite (Herbrig, et al., 2015).

2.3 Microporosos e Nanoporosos

Tipicamente em materiais com estruturas porosas (micro e nano) o hidrogénio pode ser armazenado com uma adsorção superficial, ou seja, não há dissociação da molécula de H_2 , mas sim uma interação do hidrogénio molecular com a superfície do material sólido por meio de forças de Van der Waals, onde a interação acontece entre dipolos temporários formados devido às flutuações na distribuição de carga em moléculas e átomos. Este mecanismo é chamado de *Physisorption*. Este tipo de mecanismo depende da geometria e do tamanho dos poros, pois os mesmos podem gerar barreiras de potencial eletrostáticos dificultando a difusão do hidrogénio na maior área superficial possível.

Por não existir uma dissociação da molécula do gás de hidrogénio, este processo é totalmente reversível, ou seja conseguimos retirar todo o gás adsorvido sem perdas. Do ponto de vista dos materiais, como a adsorção do hidrogénio é apenas nas superfícies, espera-se que a integridade do material se mantenha ao longo dos ciclos, de modo que os materiais com armazenamento por *physisorption* devem apresentar maior longevidade nos ciclos (Hirscher, 2010).

A capacidade de adsorção de um material poroso é descrita através de sua isotérmica de adsorção. Em contraste com hidretos metálicos e hidretos complexos, onde é usual a isotérmica pressão-concentração, para materiais porosos emprega-se a isotérmica de concentração em função da pressão de hidrogénio (Figura 2.10). A adsorção de hidrogénio é normalmente

expressa como a capacidade de armazenamento gravimétrico, $wt\%$, em relação à massa do adsorvente (m_s) e do hidrogénio adsorvido, m_{H_2} :

$$wt\% = \frac{m_{H_2}}{(m_{H_2} + m_s)} \% , \quad (2.7)$$

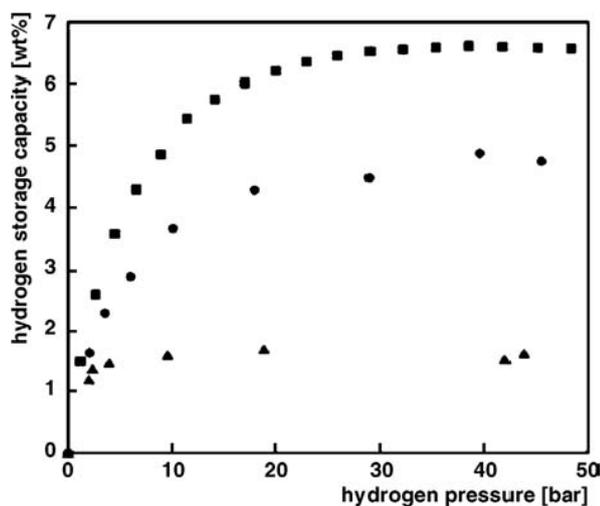


Figura 2.10: Exemplo de isotérmicas ($T=77\text{ K}$) de adsorção de Hidrogénio para uma amostra MOF-5 com baixa área superficial específica (triângulos), de MOF-5 preparado pela BASF (círculos) e do MOF-5 evitando contaminação com o ar (quadrado) (Hirscher, 2010).

Os materiais típicos que apresentam adsorção de hidrogénio com finalidades de armazenamento de energia são portadores de uma geometria porosa como é o caso das zeólitas e MOF's, mas também se enquadram neste conjunto os materiais à base de Carbono, podendo estes ser separados em duas classes, os de estruturas irregulares como o carvão ativado, e os com estrutura ordenada de longo alcance que são os nanotubos ou nanofibras de carbono.

Os MOF's e as zeólitas apresentam uma estrutura geométrica tridimensional devido às formas das suas ligações químicas, sendo: o primeiro, estruturas cristalinas constituídas por iões metálicos ou clusters formados por moléculas orgânicas coordenadas moldando a estrutura; o segundo, minerais microporosos, alumino silicatos (Hirscher, 2010). Ambas as estruturas apresentam cavidades e poros de modo a formar uma grande área superficial, possibilitando a

adsorção de hidrogénio. São estruturas versáteis, podendo-se modificar com a presença de novos ligantes variando a sua área superficial.

Quanto à adsorção de hidrogénio, por meio de modelos teóricos Vitillo, et al. (2005) determina para um grupo muito alargado de zeólitas que a adsorção máxima é ~2,86wt% sendo este valor calculado para condições de baixas temperaturas e altas pressões, todavia para casos reais este valor deve ser menor. Os MOF's podem apresentar capacidades de armazenamento máximo de 4,5 a 5,2wt% a cerca de 50 bar e 77K (Dailly, et al., 2006; Panella, et al., 2006; Wong-Foy, et al., 2006). Deste modo, estes materiais têm grandes limitações do ponto de vista mais prático, no entanto podem auxiliar no desenvolvimento de outras tecnologias ou até mesmo de compósitos.

Os materiais à base de carbono apresentam uma diversidade de valores de adsorção, como é apresentado na Tabela 2.4 com alguns exemplos de resultados obtidos no armazenamento de hidrogénio, que varia desde valores como 0.01 wt% (Dillon, et al., 1997) a valores extremos de 67 wt% (Chambers, et al., 1998), este último não sendo reproduzido por outros pesquisadores.

Tabela 2.4: Estudos de adsorção de hidrogénio por nanoestruturas à base de carbono. RT é a temperatura ambiente. SWCNT - Nanotubos de carbono de parede única. GNF - Nanofibras de grafite (Züttel, et al., 2008).

Estrutura carbono	Capacidade	Temperatura/pressão	Referência
SWCNT	0,01 wt%	RT	(Dillon, et al., 1997)
SWCNT	4,2 wt%	RT / 10 Mpa	(Liu, et al., 1999)
SWCNT	0,43±0,03 wt%	RT / 8 MPa	(Kajiura, et al., 2003)
GNF	67 wt%	RT / 11.2 Mpa	(Chambers, et al., 1998)
GNF	0,2 wt%	RT	(Ahn, et al., 1998)
GNF	3,3 – 3,8 wt%	RT / 6.9 MPa	(Lueking, et al., 2004)
GNF	1,2 wt%	12 MPa	(Ströbel, et al., 1999)
Carvão ativado	1,6 wt%	12 Mpa	(Ströbel, et al., 1999)

A variabilidade dos resultados obtidos, na Tabela 2.4, pode ser explicada pela dificuldade da reprodução da amostra carbono, assim como por problemas quanto à avaliação da

adsorção do hidrogénio pela amostra de carbono por se tratar de amostras de baixa densidade (Züttel, et al., 2008).

2.4 Dificuldades e soluções no uso dos hidretos com fins energéticos

Como visto, o uso dos hidretos no armazenamento de hidrogénio passa fundamentalmente pela investigação da absorção/dessorção e da formação dos hidretos. O emprego dos materiais para uso com fins energéticos engloba outros desafios onde o reservatório, ou tanque, é uma peça importantíssima para o sucesso desse setor.

A variação térmica das reações na formação de hidreto (carga – exotérmica, descarga – endotérmica) pode atingir valores elevados, de modo que é sempre necessário pensar no controle térmico para otimização da capacidade reversível de hidrogénio.

O gás ao entrar nos interstícios dos materiais deforma a rede cristalina, gerando uma expansão reversível do volume da rede, esta variação a nível atómico pode converter-se em grandes alterações macroscópicas, gerando problemas diversos, desde tensões nas paredes dos reservatórios, até redução do fluxo de gás. As sucessivas alterações da rede cristalina levam à fragilização do material e por consequência à sua degradação, e em alguns casos à redução dos tamanhos dos grãos.

As tensões nas paredes de um reservatório de hidrogénio são causadas, em sua maioria, pelas alterações volumétricas dos materiais ao absorverem gás, todavia a origem das tensões está relacionada com a forma, tamanho das partículas e a distribuição dentro do reservatório. Nasako, et al (1998a) apresenta estudos de tensões nas paredes de um reservatório durante os ciclos de hidrogenação de uma liga do tipo AB_5 (Figura 2.11). Neste trabalho demonstra o aumento das tensões durante a carga em concentrações diferentes de H_2 (Figura 2.11(b)) e compara também diferentes densidades de empacotamento (Figura 2.11(c)).

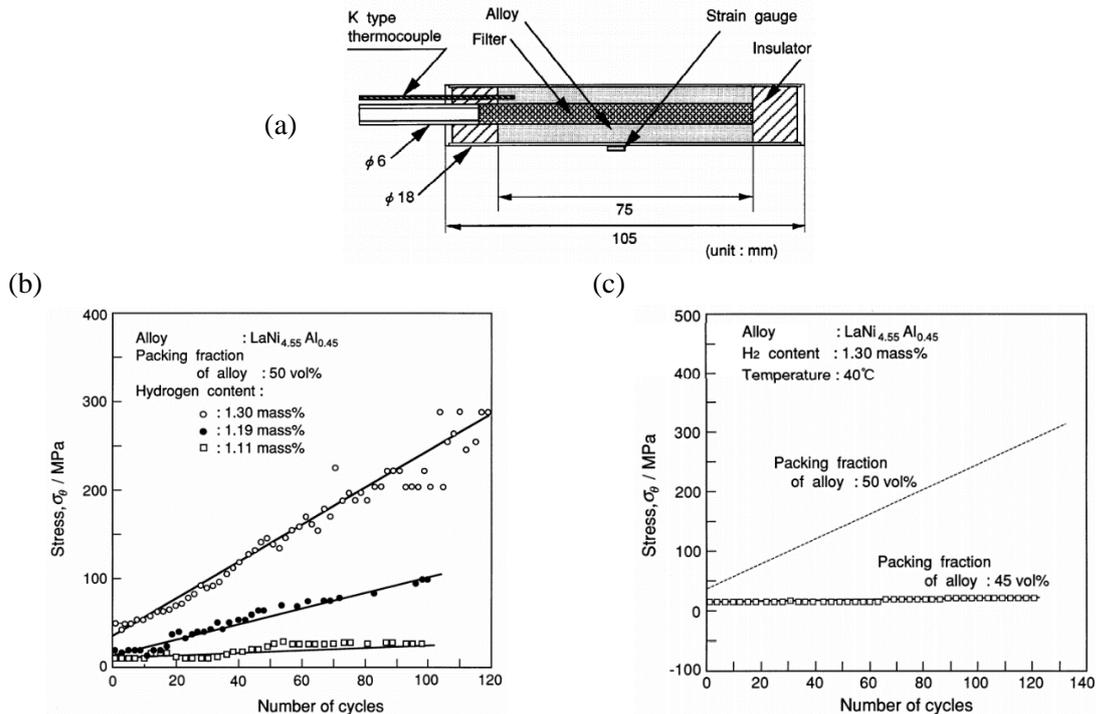


Figura 2.11: Estudo de tensões causadas nas paredes de um reservatório pelos ciclos de hidrogenação. (a) Câmara com hidreto; (b) tensões medidas para as concentrações máximas de hidrogênio; (c) comparação de diferentes densidades de empacotamento (Nasako, et al., 1998a).

O mecanismo causador das tensões está relacionado com a densidade de empacotamento inicial, que quando atinge determinado valor já nos ciclos iniciais, inicia um processo de aglomeração; em seguida a pulverização do material durante a hidrogenação gera finas partículas cujo tamanho é propício para ocupar os espaços livres principalmente no fundo do reservatório, de forma que temos um acúmulo das tensões. Ao, et al. (2005) apresenta resultados semelhantes para o LaNi_5 .

Quando nos ciclos iniciais temos espaço suficiente ou mecanismos para conter as movimentações, evitando assim as tensões iniciais, o inchar/desinchar da amostra acontece como uma “respiração” livre. Qin, et al. (2008a) verifica experimentalmente com uma liga do tipo AB_5 que a tensão nas paredes do reservatório está diretamente ligada ao grau de empacotamento desde que a liga metálica é colocada no reservatório, e relaciona-a com o efeito de pulverização do material com os ciclos (Qin, et al., 2008b), mas também é influenciada pela orientação do próprio reservatório (Figura 2.12), sendo que para um reservatório na horizontal as tensões são

menos significativas, apresentando torções além do inchaço das paredes. Já o reservatório vertical demonstra uma deformação mais significativa na parte inferior, na forma de um bojo (Figura 2.13).

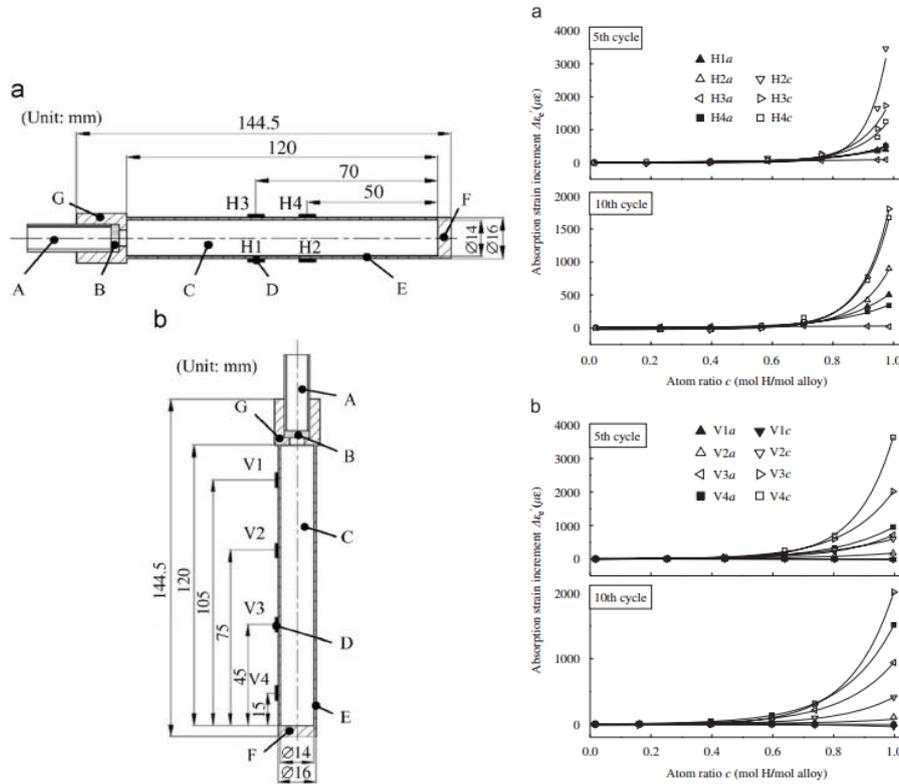


Figura 2.12: (a) Ensaio com reator horizontal e (b) com reator vertical. A: entrada de hidrogênio; B: filtro de aço inoxidável sinterizado; C: liga $La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.8}Mn_{0.2}$; D: extensômetro biaxial; E: reservatório cilindro de aço inoxidável; F: tampa; G: Junção (Qin, et al., 2008b).

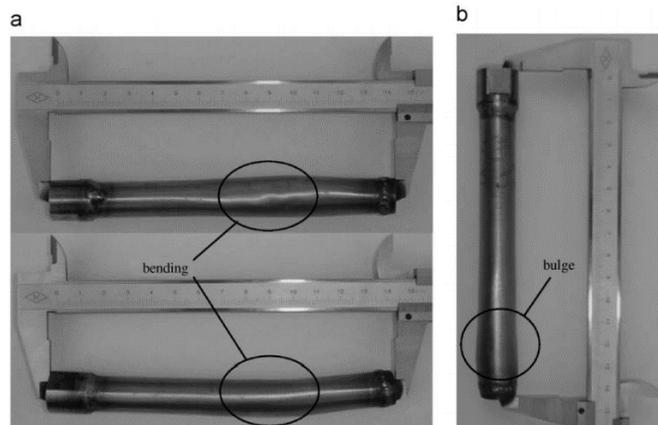


Figura 2.13: Deformação do reator com densidade de empacotamento de 51,5% em volume: (a) de flexão no reator horizontal depois de 47 ciclos e (b) bojo sobre o reator vertical, após 49 ciclos (Qin, et al., 2008b).

Wang, et al., (2009) desenvolveu simulações computacionais em três dimensões com o método de volumes finitos, resolvendo o modelo matemático para a absorção de hidrogénio pelo LaNi_5 , explorando dois cenários: na primeira situação o tanque é posicionado na vertical com a entrada do gás pela base superior do cilindro. Na segunda situação o tanque é posicionado na horizontal, modificando assim a acomodação do metal dentro do volume do tanque, mas mantendo a posição de entrada do gás. As simulações mostram os gradientes de temperatura para absorção de hidrogénio evidenciando a necessidade de um sistema de arrefecimento para melhorar a cinética da reação do metal com o gás. Um trabalho semelhante já havia sido desenvolvido por Jemni e Nasrallah (1995) que fizeram um estudo dinâmico em duas dimensões da transferência de massa e calor para um reator. Na simulação considera-se o reator totalmente preenchido pela liga metálica, sendo abordados problemas como densidade de hidreto e a sensibilidade quanto à geometria do reator, pressão de entrada e temperatura, todavia o problema da condução térmica nos hidretos e o controle térmico é um problema com um maior grau de complexidade, precisando ainda de outros estudos teóricos e experimentais.

A distribuição das partículas dentro de um reservatório foi verificada experimentalmente por Okumura, et al. (2012), onde demonstrou a existência de densidades de empacotamento maiores no fundo do reservatório, causando uma maior deformação nas paredes de um reservatório nesta região. Tais observações foram feitas após congelar a amostra e verificar o grau da densidade de empacotamento local (Figura 2.14). Também demonstra que o controle do espaço acima da amostra (volume morto) é fundamental para reduzir as tensões nas paredes dos reservatórios.

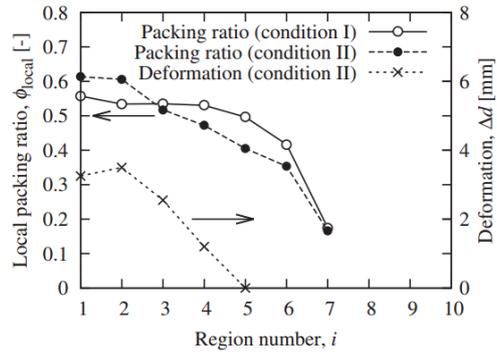


Figura 2.14: Densidade de empacotamento e deformação local do reservatório em função da posição de cada região do reservatório (em cm), a partir do fundo (1) para o topo (10). Os círculos abertos referem-se a um ensaio com uma carga única de hidrogénio; os círculos fechados referem-se a um ensaio após vários ciclos de hidrogenação. A densidade de empacotamento inicial era de 0,40 (Okumura, et al., 2012).

Saito, et al., (1997) verifica em disco rotativo que o hidreto $\text{Ti}_{0.71}\text{Zr}_{0.29}\text{Mn}_{0.8}\text{CrCu}_{0.2}$ tem o ângulo de repouso a aumentar com a concentração de hidrogénio; por outro lado diminuiu com o aumento do tamanho de partícula. A formação de agregados tende a ocorrer com facilidade, devido ao aumento da coesão e do atrito entre os grãos do hidreto de metal em pó após muitos ciclos de carga/descarga de gás (Figura 2.15).

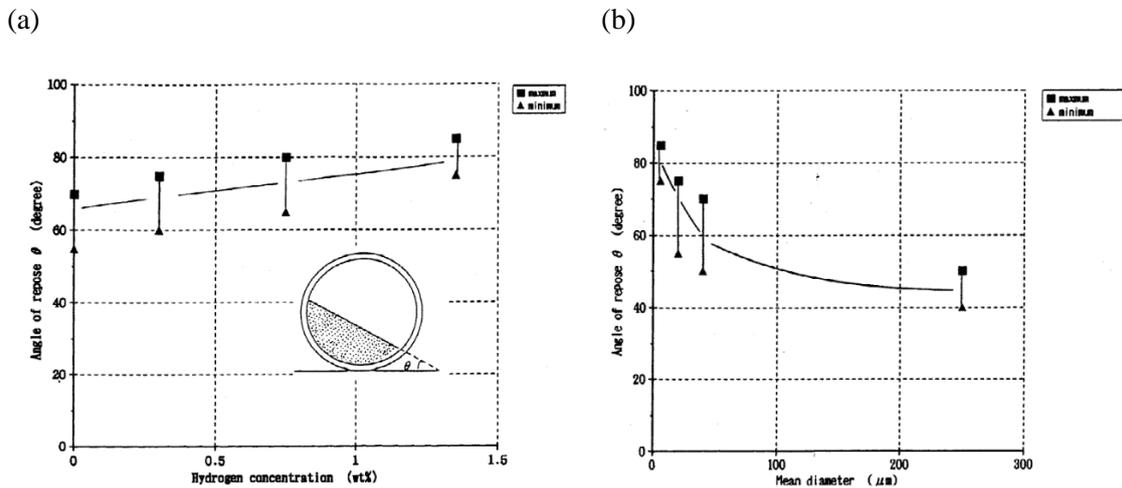


Figura 2.15: O ângulo de repouso como uma função da concentração de hidrogénio em hidreto de metal (a) e tamanho de partícula (b) (Saito, et al., 1997).

Em resumo, com os ciclos de carga e descarga de hidrogénio em um hidreto, algumas propriedades são diretamente afetadas, como o tamanho do grão, a distribuição dentro do reservatório, condução térmica e por fim a degradação do hidreto.

O processo de fragmentação, assim como o aumento da densidade de empacotamento dos pós de hidretos melhora o contato entre os grãos e por consequência a condução térmica (Smith, et al., 2012), todavia podem gerar tensões nas paredes dos reservatórios comprometendo a integridade estrutural, mas também exercendo tensões em todos os componentes internos do tanque, como os dispositivos termorreguladores (Nasako, et al., 1998b).

Na abordagem de Smith, et al. (2012), a condução térmica é favorecida pelo encravamento (*jammed packing*) de partículas irregulares, mas não responde a todos os problemas da condução térmica para uma distribuição irregular de partículas ou mesmo das aglomerações.

Os hidretos normalmente não são bons condutores de temperatura, ainda mais na forma de pós. Tratando-se de matéria granular (pós de hidretos) temos o volume do material dividido em duas espécies: o volume do material sólido e o volume entre os grãos (volume vazio). A razão entre estes dois volumes é a porosidade (ver seção 4.2.4), a qual tem grande influência na condução térmica. Matsushita, et al. (2013) desenvolve uma fórmula para a variação da porosidade com a hidrogenação, a partir de observações experimentais no hidreto de LaNi_5 (Figura 2.16), sendo depois aplicada em cálculos de condução térmica considerando o contato entre os grãos (Matsushita, et al., 2014).

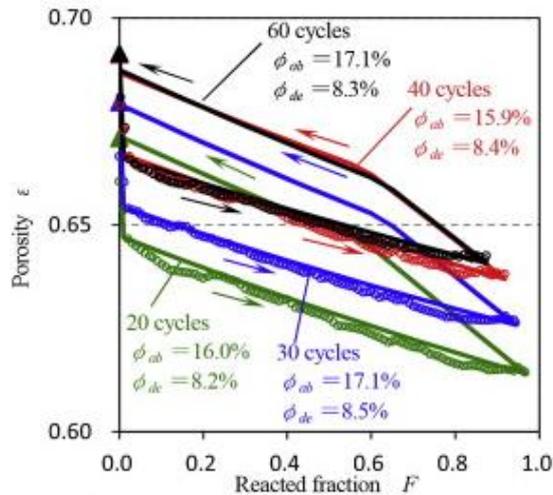
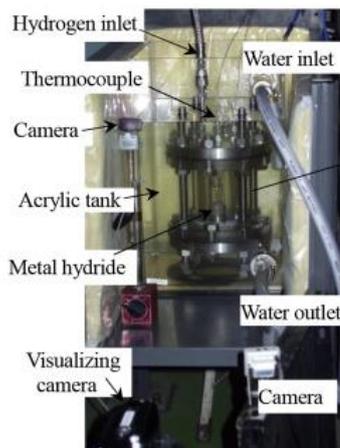


Figura 2.16: Sistema experimental com porta-amostras transparente usado por Matsushita, et al., (2013) para a medida da variação da porosidade em função da concentração de hidrogénio na liga $LaNi_5$ com massa de 50 g.

Com uma câmara transparente (Figura 2.16) Matsushita, et al. (2013) acompanha a variação da altura da amostra durante as cargas e descargas de hidrogénio na liga metálica de $LaNi_5$. Durante a carga os átomos de hidrogénio vão-se distribuindo pela rede cristalina provocando a expansão da mesma, por consequência observa-se um aumento do volume macroscópico do hidreto, todavia, neste caso observa-se a diminuição da porosidade. Ao descarregar a amostra volta a encolher e a porosidade a aumentar. Mas podemos notar que a diferença das massas de dois ensaios realizados, um com 50 g e outro com 90 g, geram diferentes valores de porosidade, sendo que a maior massa resulta numa menor porosidade média. Todavia é de esperar que a massa maior apresente um grau de aglomeração mais elevado para a base do reservatório.

Assim como nos ensaios das tensões apresentadas por Nasako, et al (1998a), indicando que há um acúmulo de tensão ao longo dos ciclos, Matsushita, et al. (2013) demonstra uma evolução crescente da porosidade (Figura 2.16) com tendência exponencial.

Outras abordagens experimentais ao problema das dilatações e variação da porosidade associadas com a hidrogenação são apresentadas por Charlas, et al. (2012), que usaram um sistema experimental para estudar as alterações volumétricas macroscópicas, empregando-o ao

compósito de hidreto Ti-Cr-V+Zr-Ni. Este sistema experimental é composto de um recipiente em paredes rígidas e a amostra fica confinada e levemente comprimida com uma mola. As alterações volumétricas são observadas por meio do deslocamento de um pistão no topo da amostra. Com este equipamento verificam uma diminuição volumétrica e da porosidade com o aumento dos ciclos (Figura 2.17).

Em seus estudos, Charlas, et al. (2012) é cuidadoso ao descrever as variações dos parâmetros de rede para o compósito em questão, levando em conta as mudanças de fase. Todavia, seus resultados levam a um comportamento linear com o aumento da concentração de hidrogénio.

Em um segundo trabalho verifica a relação da tensão induzida por compressão superior e sua influência na dilatação. Ao aumentar a compressão que a mola exerce no topo da amostra, a expansão volumétrica reduz ainda mais e gera sobrecarga nas paredes do recipiente (Charlas, et al., 2013).

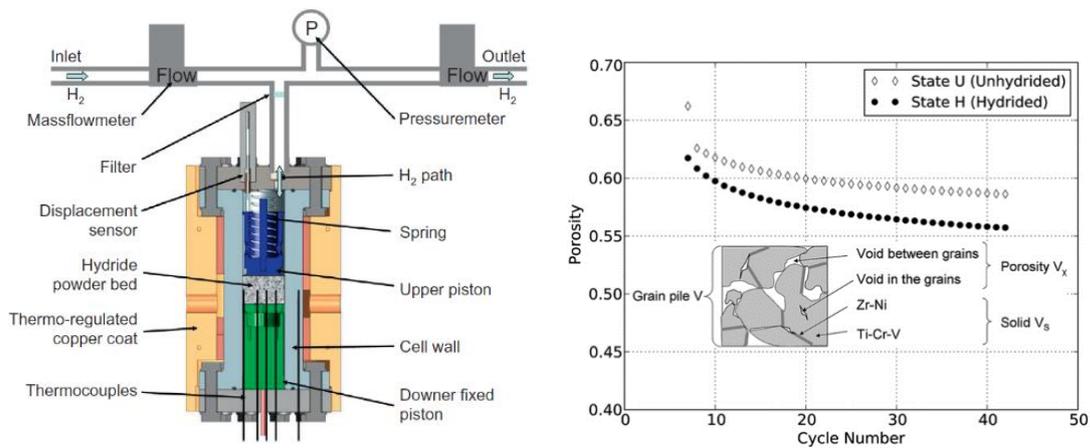


Figura 2.17: Sistema experimental para medidas da variação volumétrica de hidretos e resultados da variação da porosidade com ciclos de hidrogenação (Charlas, et al., 2012).

Outros autores usaram feixes de nêutrons para observar as alterações volumétricas, de porosidade e de densidade com o processo de carga e descarga de hidrogénio em métodos radiográficos ou tomográficos (Gondek, et al., 2011; Pohlmann, et al., 2015).

Com um sistema experimental adequado, com a amostra ligeiramente comprimida com uma mola, Herbrig, et al. (2015) estuda ciclos de hidrogenação em compósitos do tipo AB₂ (Ti-Mn), por meio de imagens de neutrões comparando o compósito de hidreto metálico com grafite (MHC) e com pós de alumina (HAP). No estudo com o compósito MHC demonstra um salto inicial do volume no primeiro ciclo de hidrogenação, cerca de 31% não retornando aos valores iniciais, mantendo-se num volume de aproximadamente 24% maior do que volume inicial (Figura 2.18).

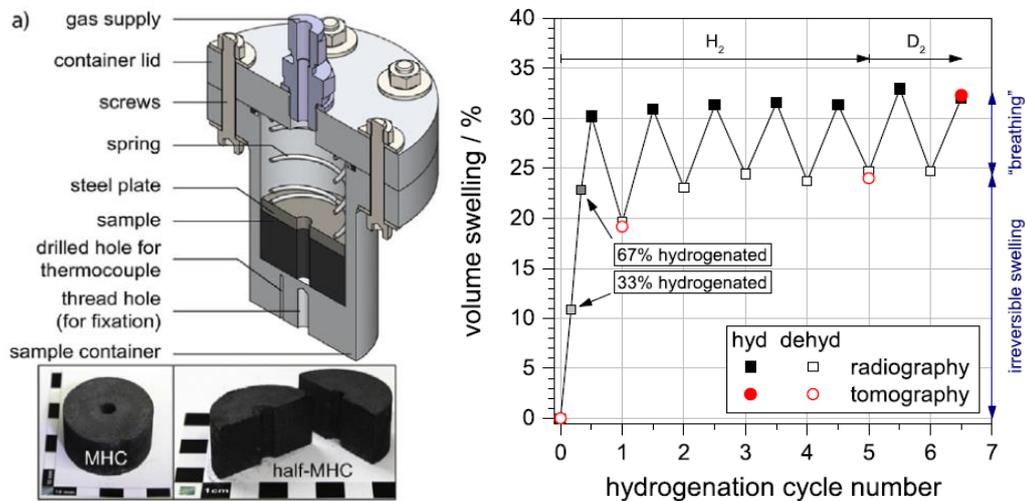


Figura 2.18: Câmara para estudos com neutrões da variação do volume do compósito MHC (Hydralloy C5₂ com 5% em massa de grafite natural e expandida) em relação ao volume inicial para os ciclos de hidrogenação. Herbrig et al (2015)

As alterações volumétricas dos compósitos provocam uma redistribuição do material dentro do reservatório ao completar um ciclo de carga e descarga de hidrogénio. Na Figura 2.19 Herbrig, et al. (2015) mostra uma hidrogenação para o compósito com alumina, onde vemos claramente o aparecimento de pontos com maior aglomeração, sendo que a amostra MHC mostra um melhor comportamento quanto à uniformidade do compósito, mesmo ao fim da descarga.

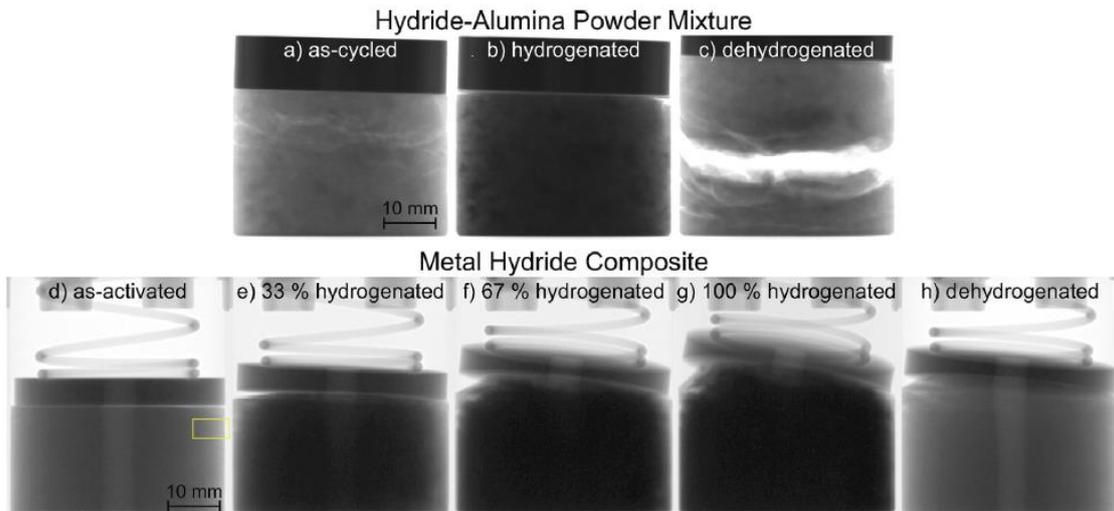


Figura 2.19: Estudo de imagens de nêutrons (a-c) com hidrogenação e desidrogenação rápida do compósito HAP, (d-h) hidrogenação rápida e desidrogenação lenta do compósito MHC. Herbrig et al (2015)

Com os ciclos de hidrogenação o compósito MHC passa a apresentar fendas no topo, mas a base continua com a mesma densidade aparente. Relata também um aumento de tensões nas paredes do reservatório com o desaparecimento de uma folga inicial de $\sim 500 \mu\text{m}$ que existia entre o material e a parede do reservatório. Isto aparece como vantagem para este material pois melhora a condução térmica entre o hidreto e a parede do reservatório, todavia pode acarretar tensões com o aumento dos ciclos, uma vez que tende a aglomerar na base do reservatório.

Estes trabalhos vêm contribuir para as pesquisas no setor de armazenamento de hidrogénio, e estes dados teóricos e experimentais ajudam no desenvolvimento de novas soluções no desenvolvimento de tanques.

Cada solução para o emprego do hidrogénio no meio industrial, tanto em pequenas ou em grandes escalas apresenta as dificuldades associadas, e a investigação dessas propriedades são o caminho para o desenvolvimento de soluções eficientes e otimizadas.

Capítulo 3. Sistemas Sieverts

Os estudos de novos materiais com potencialidade para o armazenamento de hidrogénio passam fundamentalmente, como é óbvio, pela caracterização da absorção (carga) e dessorção (descarga) de hidrogénio. Esta caracterização pode ser feita por vários métodos (como referido no capítulo 2). Após o estudo fundamental, ou seja, comprovar que uma amostra absorve ou não absorve hidrogénio, podemos investigar os motivos pelos quais temos ou não um bom candidato para o armazenamento de hidrogénio, além de outras propriedades relevantes para o uso do hidrogénio em tanques (ver capítulo 4).

Neste trabalho montámos, calibrámos e automatizámos dois sistemas volumétricos do tipo Sieverts (Broom, 2007; Broom, 2011) para a caracterização de materiais quanto à absorção de gases. Optámos pelo método volumétrico devido às vantagens experimentais e à simplicidade de construção. O primeiro é o Sieverts pneumático (secção 3.1), o qual foi desenhado para trabalhar em pressões elevadas e com grande precisão nas medidas; o segundo equipamento é o sistema volumétrico de ciclagem (secção 3.2), onde o objetivo é submeter os materiais a milhares de ciclos de hidrogenação com a finalidade de forçar o envelhecimento dos materiais com a ação do hidrogénio.

Sistemas volumétricos dependem do conhecimento, com grande precisão, dos volumes envolvidos, nomeadamente o volume de referência e o volume da câmara ou reator, mas antes que se possa conhecer os volumes do sistema, precisamos garantir a estanqueidade, o que pode ser uma tarefa morosa dependendo da complexidade das instalações.

As fugas podem existir para o ambiente (fugas para fora do sistema) ou através das válvulas internas entre as diferentes partes do equipamento. Ambos modificam os resultados, alterando as leituras de absorção de hidrogénio pela amostra, ou gerando cinéticas “estranhas”. Durante uma carga, se a câmara apresentar fuga para a atmosfera, teremos leituras da absorção

com valores acima do esperado, as fugas na descarga também afetam o resultado final aparentando um valor maior que a amostra armazenou. Em teste dinâmico de cinética, as fugas apresentam um comportamento linear da pressão em função do tempo para pressões diferentes da atmosférica. Outro problema de quando há alguma fuga é o facto de a amostra poder ficar exposta à atmosfera quando se faz vazio no sistema contaminando assim a amostra por gases atmosféricos (Gross, et al., 2012).

Há alguns métodos para a deteção de fugas, que vão desde abordagens muito simples como o teste de bolhas debaixo de água, bolha de sabão, queda de pressão ou de vácuo. Outros métodos dependem do uso de detetores de gás (hélio, hidrogénio) e ou detetores sónicos. Os métodos de bolhas têm baixa sensibilidade, servindo para encontrar fugas grandes. Como nas nossas experiências precisamos de um sistema estanque, o emprego do método de bolhas é pouco eficiente quando estamos em busca de microfugas, sendo necessário utilizar detetores de gás para He e H₂.

Outra condição de extrema relevância, tanto para a montagem quanto para os próprios ensaios em sistemas volumétricos é a homogeneidade da temperatura do equipamento, para a quantificação correta do gás. Quando se utilizam temperaturas diferentes para o volume de referência e para a amostra, é necessário observar-se o gradiente térmico para as devidas correções da leitura do transdutor de pressão.

Todas estas questões e problemas devem ser respeitados na montagem e manuseio deste tipo de equipamento, isso tudo além da segurança. Com estas observações podemos seguir com o desenvolvimento dos sistemas para a caracterização dos materiais, assim como com os testes de calibração e seu emprego juntamente com a câmara de dilatação (capítulo 4).

3.1 Sieverts pneumático

Para os estudos de precisão na caracterização de materiais quanto à absorção de hidrogénio construímos um sistema volumétrico tipo Sieverts apresentado na Figura 3.1, o qual é composto por tubos e conexões em aço inox 316 e válvulas pneumáticas da NOVASWISS. As válvulas são para trabalho em alta pressão, suportando até 690 bar à temperatura ambiente.

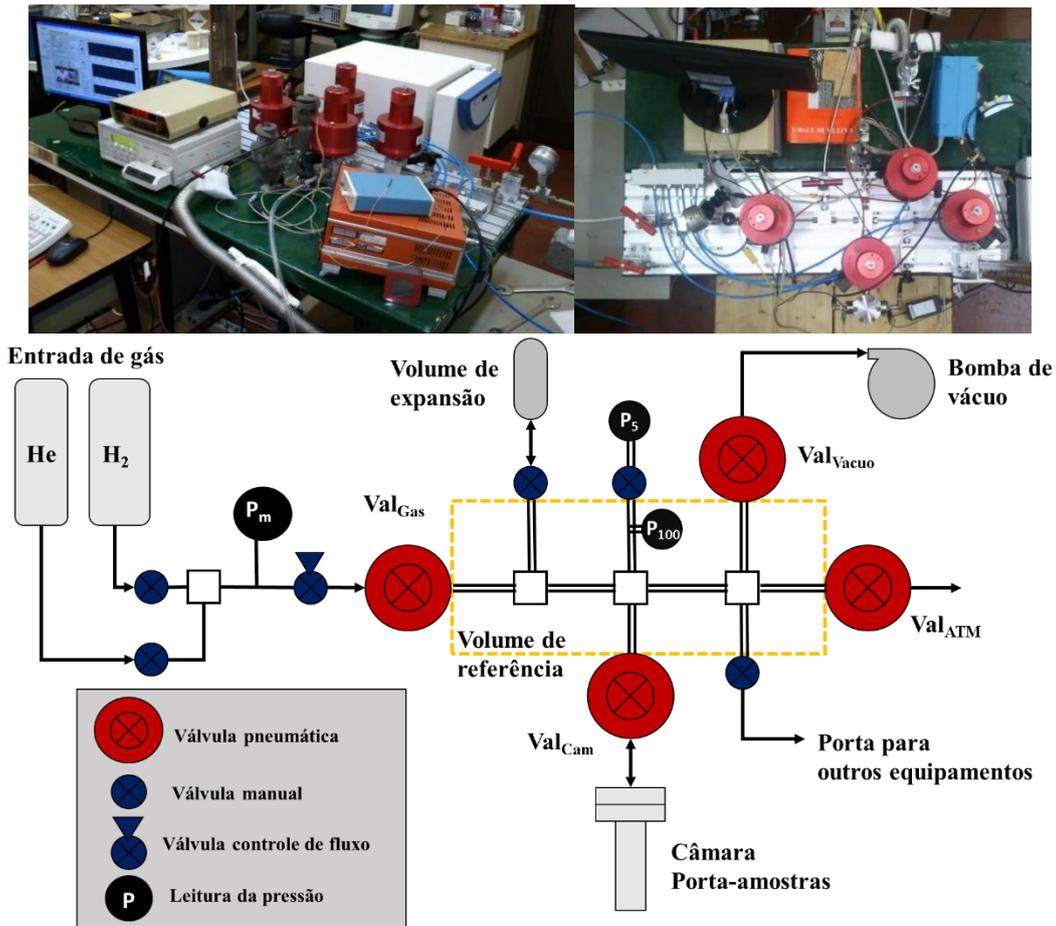


Figura 3.1: Fotografias e diagrama do sistema volumétrico Sieverts pneumático.

Esta montagem experimental foi projetada para ensaios em alta pressão, onde a medida é feita por meio de um transdutor KISTLER 4045A100 (P₁₀₀ na Figura 3.1) com variação de 0 a 100 bar máximo, e com um amplificador KISTLER 4603. As medidas são feitas numa sala climatizada onde se utiliza um sensor NTC Thermistor que monitoriza a temperatura ambiente junto do volume de referência do sistema Sieverts.

Para melhorar a precisão a baixas pressões, temos um segundo transdutor KISTLER 4045A5 (P_5 na Figura 3.1) com variação de 0 a 5 bar máximo, sendo este ligado ao volume de referência por intermédio de uma válvula manual, a qual fica fechada quando estamos em ensaios de maior pressão para preservar o equipamento. O sistema é ligado a uma bomba de vácuo rotativa e temos o acompanhamento da condição do vácuo por intermédio de um sensor pirani junto da bomba.

O volume de referência é composto pela tubagem e conexões entre as válvulas pneumáticas (tubagem interna da linha tracejada na Figura 3.1), podendo ser expandido por uma válvula manual e a ligação a um novo volume (volume de expansão). Para a avaliação e cálculos da concentração de hidrogénio correta nas amostras, todos os volumes devem ser calibrados previamente.

O sistema Sieverts é controlado por uma NI-DAQ PCI-MIO-16XE-50 (resolução de 16 bits e precisão de 1,443 mV), onde se faz a aquisição dos dados da pressão, temperatura e o controlo das válvulas por meio de uma interface gráfica desenvolvida em LabVIEW.

O equipamento dispõe de duas entradas de gás com válvulas manuais para a seleção do gás que será empregado no estudo. Antes do volume de referência temos ainda um manómetro P_m para acompanhar a pressão na mangueira antes da entrada no sistema, a qual é feita por intermédio de uma válvula de controlo de fluxo SS-31RS4-G Swagelok com limite de pressão de 344 bar unidirecional.

Para o melhor funcionamento da automatização do equipamento, a válvula de controlo de fluxo deve ser regulada para um fluxo lento de acordo com a cinética de absorção da amostra em ensaio. Para um ensaio com cinéticas rápidas o fluxo de entrada de gás deve estar configurado para aproximadamente 5 mbar/s com uma pressão na mangueira da ordem de 150 bar.

Se a taxa de fluxo de entrada estiver configurada com um valor acima da taxa de absorção de gás pela amostra, haverá um acúmulo de pressão antes do volume de referência,

cuja pressão final será maior que a pressão esperada para o ponto da isotérmica, de modo que o protocolo de controlo irá acabar por descarregar o excedente de pressão.

A atuação das válvulas pneumáticas é dada por meio de electroválvulas piloto da ASCO com ar comprimido a 6,9 bar de pressão. São quatro as válvulas pneumáticas, a primeira para a entrada do gás Val_{Gas} , uma segunda para a bomba de vácuo Val_{vacuo} , a terceira de escape para a atmosfera Val_{ATM} , e a última válvula Val_{cam} ligando o volume de referência e a câmara.

Uma das maiores dificuldades para o desenvolvimento deste equipamento foi a montagem do sistema. As válvulas pneumáticas são de dimensões apreciáveis e relativamente pesadas, de modo que o equipamento foi montado em uma mesa com placa de trilhos de alumínio, com o intuito de facilitar o alinhamento dos componentes e minimizar a possibilidade de fugas nas conexões.

A montagem deve ser feita de forma minuciosa, sendo necessário montar por módulos para facilitar os testes de estanqueidade. Em cada passo, é feita a montagem do módulo, o mesmo deve necessitar sempre de duas portas, uma para ligação à bomba de vácuo e outra para a entrada de gás, juntamente nesta entrada ou no próprio módulo é necessário a montagem de algum sensor de pressão, de modo que possamos fazer os testes de estanqueidade adequados em cada módulo, minimizando desta forma o problema.

Iniciamos pelo conjunto da entrada de gás antes do volume de referência (lado esquerdo do diagrama na Figura 3.1), e passamos pelos testes de fuga, iniciando pelo teste de vácuo, podemos verificar numa primeira aproximação se o volume está corretamente montado, ou seja conseguimos verificar rapidamente a recuperação da pirani para a marca do melhor vácuo possível para a bomba. Uma vez que a tubagem está em vácuo, vamos ao teste de pressão, onde por segurança iniciamos com He, se as ligações estiverem bem, a pressão mantém-se constante. Caso exista alguma fuga, a identificação pode ser feita inicialmente com bolhas de sabão, mas esta abordagem resolve-nos apenas as fugas maiores, de modo que utilizamos um detetor de He, e posteriormente montamos um sensor de hidrogénio (MQ-8 da Hanwei Eletronics Co.,Ltd que

pode detetar concentrações na faixa de 100 a 10000ppm), o que ajudou a resolver o problema das fugas de gás.

Uma vez detetado o ponto de fuga, faz-se um novo aperto e conferimos pela estabilidade da pressão e pelo sinal do sensor do gás se o problema está resolvido. Quando um módulo é dado como estanque, podemos prosseguir para as próximas montagens até completar o equipamento, sendo fundamental introduzir o menor número de peças novas por vez, para assim minimizar os possíveis pontos de fuga.

3.1.1 Automação e protocolos de medidas

Os protocolos de controlo do Sieverts pneumático foram implementadas no LabVIEW, onde por meio de duas interfaces gráficas se podem programar os ensaios para ciclos de hidrogenação em modo automático, mas também é possível comandar o equipamento manualmente.

Um dos parâmetros mais importantes para os sistemas de aquisição de dados é a taxa de amostragem, ou seja o número de medidas por unidade de tempo por canal. Uma taxa rápida adquire mais pontos num determinado tempo e pode formar uma melhor representação do sinal original. Desta forma temos uma taxa de aquisição com um limite de cem mil pontos por segundo com a aquisição configurada para contínuo, para o qual o limite é de 10123. Toda a vez que a aquisição atinge o número limite faz-se uma média dos pontos e desta forma temos uma melhor representação do sinal (Figura 3.2). Podemos ainda observar a dispersão de valores medidos no lado direito da Figura 3.2, que nos dá ideia do erro da medida intrínseca à leitura, o qual é reduzido ao erro da média neste procedimento.

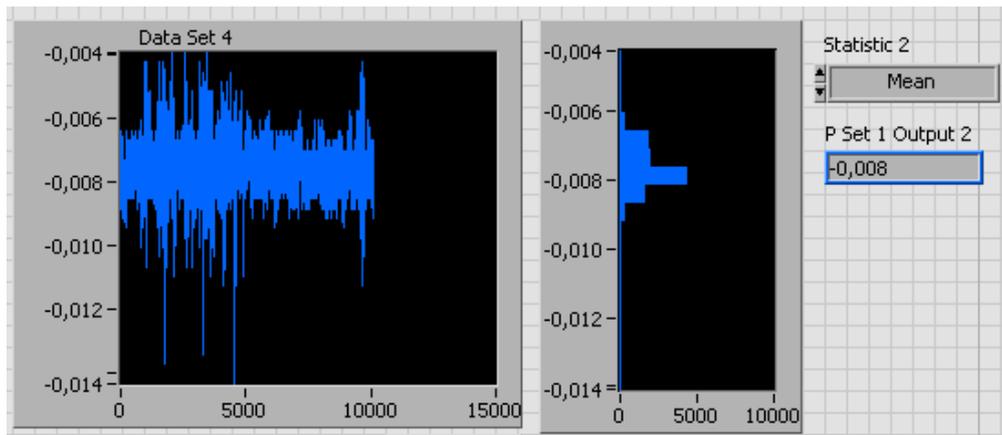


Figura 3.2: Exemplo de aquisição de dados da pressão pela placa NI-DAQ como amostragem da melhor representação do sinal.

Com o controlo manual (Figura 3.3) é possível operar as válvulas e fazer a aquisição de sinal da pressão no volume de referência e a temperatura. Nesta interface geramos dois arquivos de dados: o arquivo de cinética, onde se regista os valores correspondentes à variação da pressão enquanto a válvula entre o volume de referência e a câmara permanece aberto; o segundo arquivo é das isotérmicas, onde ficam registados os valores das medidas, os quais são utilizados nos cálculos da concentração da absorção das amostras. Ainda nesta interface temos um quadro à esquerda com o indicativo da condição das válvulas (abertas ou fechadas), das pressões do sistema e da pressão de gás da câmara, que é a última leitura em que a válvula da câmara se encontrava aberta.

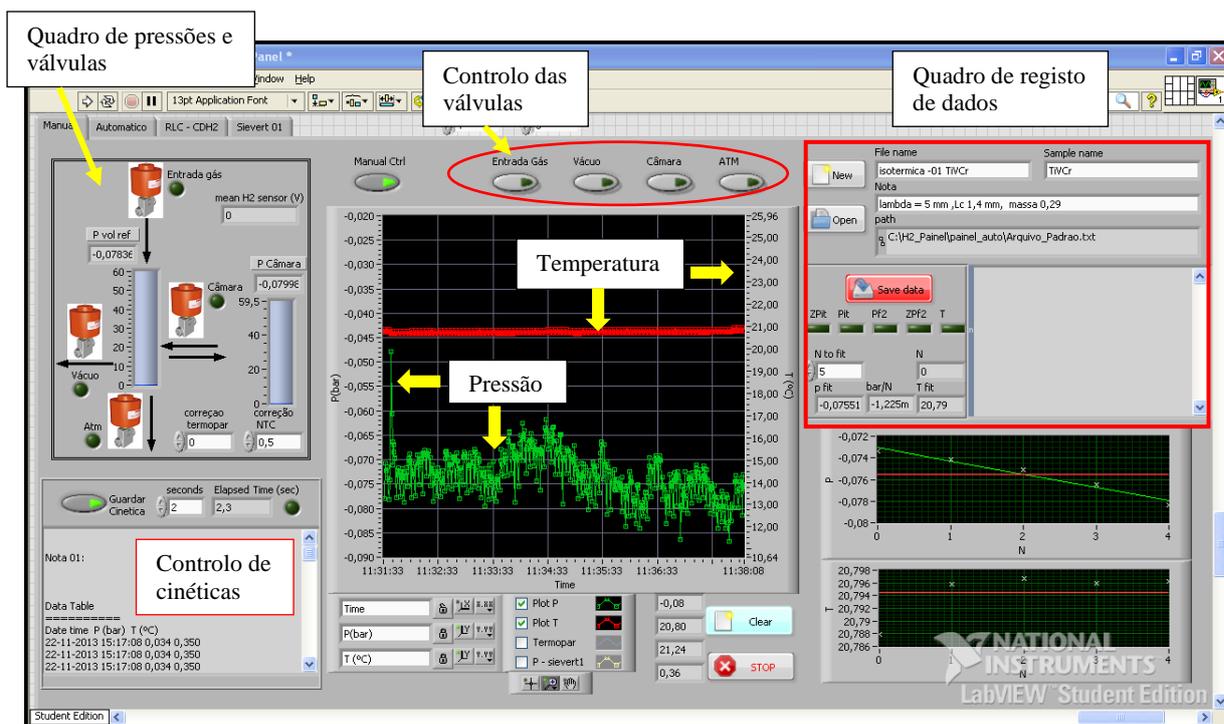


Figura 3.3: Interface gráfica de controlo manual para o sistema Sieverts pneumático.

Tipicamente com o controlo manual executamos algumas operações para iniciar os estudos em materiais, quando a aquisição de dados deve ser feita fora do protocolo padrão de isotérmicas, como a limpeza da amostra em vácuo dinâmico, onde precisamos que as válvulas da câmara e da bomba de vácuo permaneçam abertas por um longo tempo. Outra aplicação desta interface está nas ativações das amostras, onde estamos novamente em uma operação com um tempo mais alargado, mas desta vez apenas com a válvula da câmara aberta e acompanhando as variações da pressão e da temperatura.

No entanto, é possível manualmente proceder com uma isotérmica completa, operando manualmente as válvulas para fazer as expansões adequadas entre os volumes (volume de referência – câmara – volume de referência) e salvar manualmente os dados da pressão de equilíbrio utilizando-se o botão "Save Data" no quadro de registo quando se atinge cada pressão de equilíbrio. Cada vez que este botão é pressionado, é acionado um contador de N pontos o qual deve ser definido (valor padrão é de 5 pontos), quando o número das leituras for igual ao

número N, do conjunto de N leituras de pressão e de temperatura retiramos o valor médio das variáveis.

Para o controlo automático do sistema (Figura 3.4), podemos configurar a experiência em dois modos de funcionamento: medidas com passos definidos da pressão, ou valores de pressão previamente definidos para a isotérmica. Esta escolha dos modos de funcionamento é feita no interruptor junto do ponto 1# no painel, e devemos para ambos os casos configurar a pressão inicial do volume de referência em cada passo, a qual condiciona o número de pontos que obteremos na isotérmica. Se o intervalo de pressão ΔP no volume de referência durante a absorção for pequeno, obteremos por fim uma pequena variação da concentração Δn_H (Figura 3.5) e mais pontos na isotérmica.

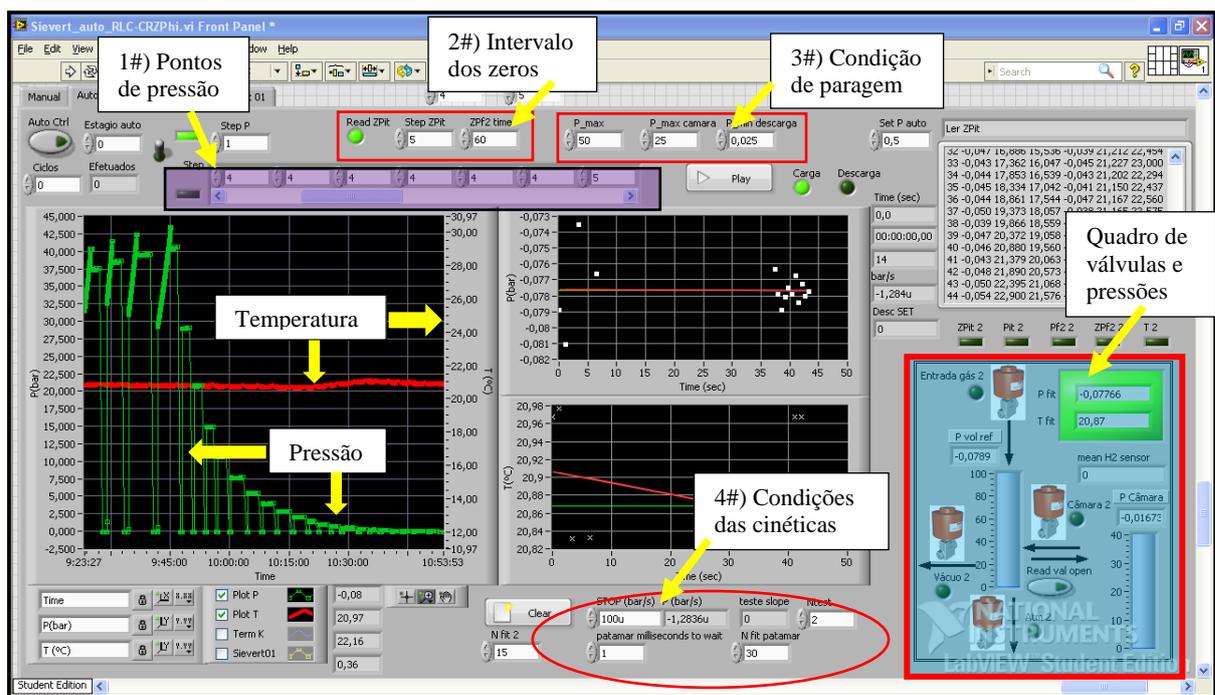


Figura 3.4: Interface gráfica de controlo automático para o sistema Sieverts pneumático.

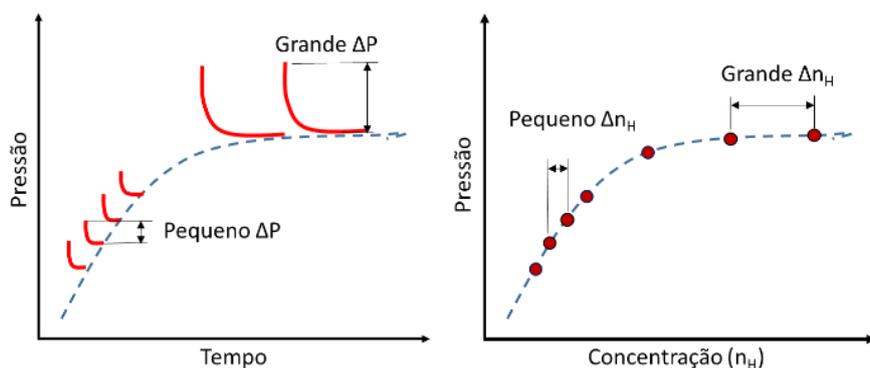


Figura 3.5: Relação entre a queda de pressão e a absorção (concentração) associada que é utilizada para cada ponto de uma isotérmica.

Na medida com passos precisos, definimos o incremento para o ponto de pressão seguinte no volume de referência. O valor inicial padrão de uma isotérmica é de 0,5 bar, sendo este o primeiro ponto. Os pontos seguintes tomam o valor do último ponto configurado para a pressão do volume de referência e adicionam o incremento. Este modo de funcionamento possibilita o estudo exploratório de uma amostra, ou seja, quando não sabemos à partida a forma da isotérmica, ou a posição do patamar, podemos com passos pequenos de pressão gerar uma isotérmica minuciosa.

No modo de funcionamento para isotérmicas, é necessário conhecer a relação da pressão do volume de referência com o quanto se espera que a amostra absorva, para que se possa definir os pontos de pressões iniciais. Neste modo de funcionamento é possível executar ensaios procurando testar a reprodutibilidade dos resultados e da evolução das próprias cinéticas no meio de uma isotérmica.

Uma vez definido o modo de funcionamento, precisamos configurar o intervalo entre leituras do **zero do transdutor**² nas entradas da marca 2# na Figura 3.4. Num ensaio longo, onde garantidamente há uma variação do zero, é importante verificar o seu valor em todos os

² **Zero do transdutor:** Quando o transdutor de pressão fica sob pressão durante um tempo alargado, a membrada interna deforma-se, de modo que passamos a obter uma leitura da pressão abaixo da medida real (em vazio temos pressões negativas), sendo necessário corrigir esta deformação nos cálculos simplesmente pela subtração do valor medido com o valor lido do novo zero, para o qual é necessário evacuar o volume de referência.

pontos. Outra situação é quando temos uma amostra com baixa absorção, neste caso a variação do zero pode ser responsável por grandes erros na medida da concentração, de modo que é aconselhável verificá-lo a cada ponto da isotérmica. No caso de ensaios rápidos, a deformação da membrana do transdutor de pressão pode não existir, de modo que o intervalo de leitura do zero pode ser programado para 0 (zero) e desta forma teremos sempre pressão no volume de referência. Neste quadro também se configura o tempo de vácuo (em segundos x 3) entre cada medida, sendo isto mais importante para a descarga.

As condições de paragem, para uma isotérmica, devem ser configuradas em três condições marcadas em 3# na Figura 3.4. A primeira entrada é a pressão máxima admissível no volume de referência. Esta configuração é importante principalmente para o modo de funcionamento em passos de pressão e/ou quando utilizamos o transdutor de pressão de 5 bar. A segunda entrada é a pressão máxima da câmara, onde temos como referência a última pressão lida quando a válvula da câmara estava aberta. Quando este valor é menor que a pressão final da câmara a carga é encerrada, dando início ao protocolo de descarga. A terceira entrada é a pressão mínima admissível para a descarga, onde por exemplo, se a pressão for 1 bar, temos uma descarga até à pressão atmosférica, deixando sempre algum resíduo dentro da câmara, se a pressão for configurada para 0 bar (zero) tendemos para uma descarga completa da amostra.

A condição de paragem para a cinética em cada ponto da isotérmica é baseada no cálculo da taxa de variação da pressão e deve ser configurada nas entradas marcadas 4# na Figura 3.4, onde temos quatro entradas: A primeira entrada é a definição do número de pontos observáveis para o cálculo da taxa de variação da pressão; a segunda entrada é o intervalo da leitura entre cada ponto de pressão, sendo configurado em milissegundos; a terceira entrada é a taxa de variação da cinética; em quarto temos o número de repetições dos testes de paragem. Quando o número de leituras é atingido, calcula-se a taxa da variação da pressão para este intervalo pelo ajuste linear aos dados de pressão, a qual será comparada em módulo com o valor definido (tipicamente a taxa deve estar abaixo de 100 $\mu\text{bar/s}$). Este teste é repetido até o limite

predefinido (pelo menos três vezes) pois quando a cinética se torna lenta, a variação da taxa de absorção/dessorção (variação da pressão) só pode ser vista com um tempo mais alargado.

Nesta ecrã ainda apresentamos o quadro de válvulas e pressões, no qual podemos acompanhar em que condições o ensaio se encontra, quais as válvulas que estão a ser atuadas, além de acompanhar as leituras da pressão, tanto no volume de referência, quanto da câmara e logicamente também a leitura da temperatura.

Nos três gráficos apresentados neste ecrã podemos acompanhar o histórico das cinéticas da pressão e a variação da temperatura ambiente, sendo possível ainda ativar o termopar, o qual pode ser colocado junto da câmara para acompanhar as variações da temperatura quando os ensaios forem feitos em azoto líquido ou em temperatura com o uso de uma estufa. Os outros dois gráficos apresentam as taxas de variação da pressão e temperatura do número de pontos definidos.

Feitas as configurações da experiência, podemos iniciar as medidas pressionando o botão “*play*”, o qual iniciará o algoritmo da isotérmica para o sistema automático apresentado na Figura 3.6. É de notar que as válvulas pneumáticas usadas não têm controlo de fluxo, abrindo e fechando completamente em um tempo muito curto e não controlável.

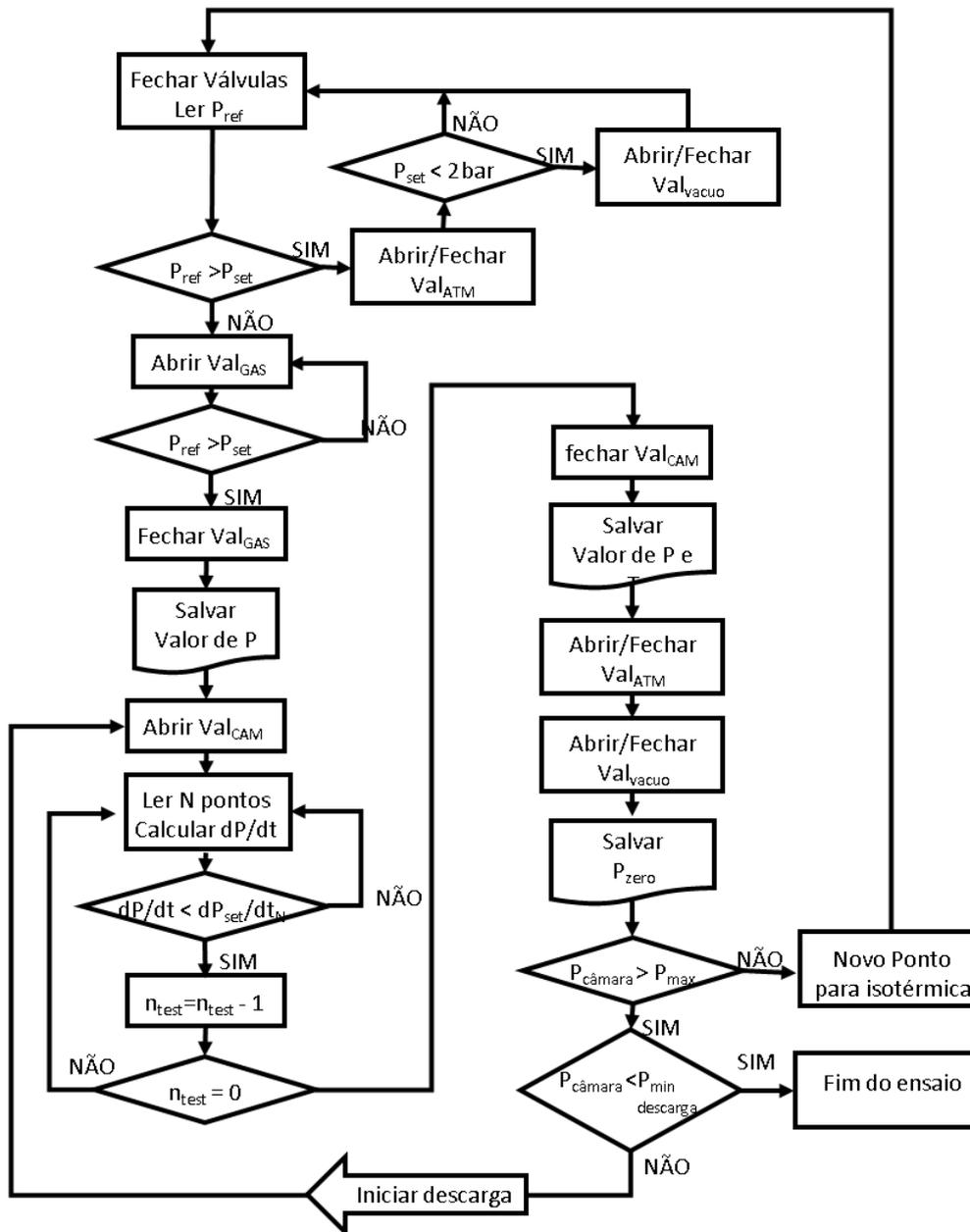


Figura 3.6: Fluxograma para isotérmica em modo automático implementada no controle do sistema Sieverts pneumático.

Durante as cargas a expansão entre volumes é contabilizada no sentido do volume de referência para o volume da câmara, sendo estas medidas cumulativas. Para a descarga, as expansões são da câmara, a qual deve estar previamente em pressão e o volume de referência, sendo que este se encontra previamente em vácuo.

O tratamento de dados, ou seja a quantificação da concentração final na amostra é realizado com o *software Gás Sorption* (versão GS.15 (Domingos, 2015)) de cálculo desenvolvido para esta finalidade e disponível no laboratório de hidrogénio. Este *software* utiliza a equação de estado Benedict-Webb-Rubin (BWR):

$$P = RT\rho + \left(B_0RT - A - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} \left[(1 + \gamma\rho^2) e^{-\gamma\rho^2} \right] \quad (3.1)$$

onde ρ é a densidade molar do gás (n/V), e $\{a, A0, b, B0, c, C0, \alpha, \gamma\}$ são constantes tabeladas para o gás utilizado (Cengel, 1997; Zhou, et al., 2001).

3.1.2 Calibração do volume de referência

Para executar os cálculos da quantificação da absorção de gases, é fundamental para este equipamento conhecermos os volumes envolvidos, primordialmente o volume de referência, o qual é composto pelos tubos e conexões internos das quatro válvulas pneumáticas e com as demais portas (válvulas manuais) fechadas. O volume de referência está delimitado pela linha tracejada na Figura 3.1 e na Figura 3.7.

Nos ensaios para a calibração do volume de referência V_{ref} acoplamos um tubo de vidro de altura ~ 1 m e com diâmetro calibrado ϕ_t na porta da válvula de exaustão para a atmosfera V_{ATM} , sendo este tubo o nosso padrão de volume, o qual tem um volume variável por meio de um êmbolo com um anel em mercúrio para selar o volume a uma pressão de pouco acima de 1 atm isolando o volume da atmosfera exterior e possibilitando o movimento livre do êmbolo no interior do tubo. A montagem experimental é apresentada na Figura 3.7(a), onde podemos observar que a saída de exaustão do sistema passou para uma válvula manual. O anel de mercúrio é extremamente delicado, de modo que para procedermos com a calibração, o deslocamento do êmbolo deve ser feito sempre com muito cuidado e lentamente, para não romper o anel.

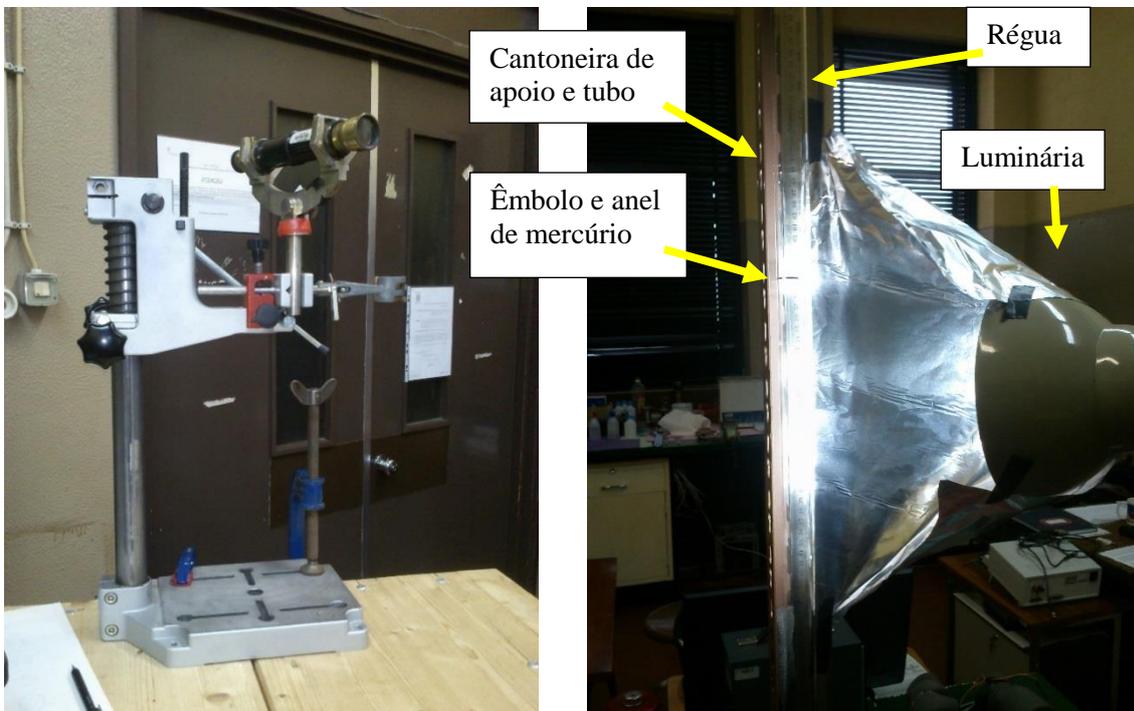
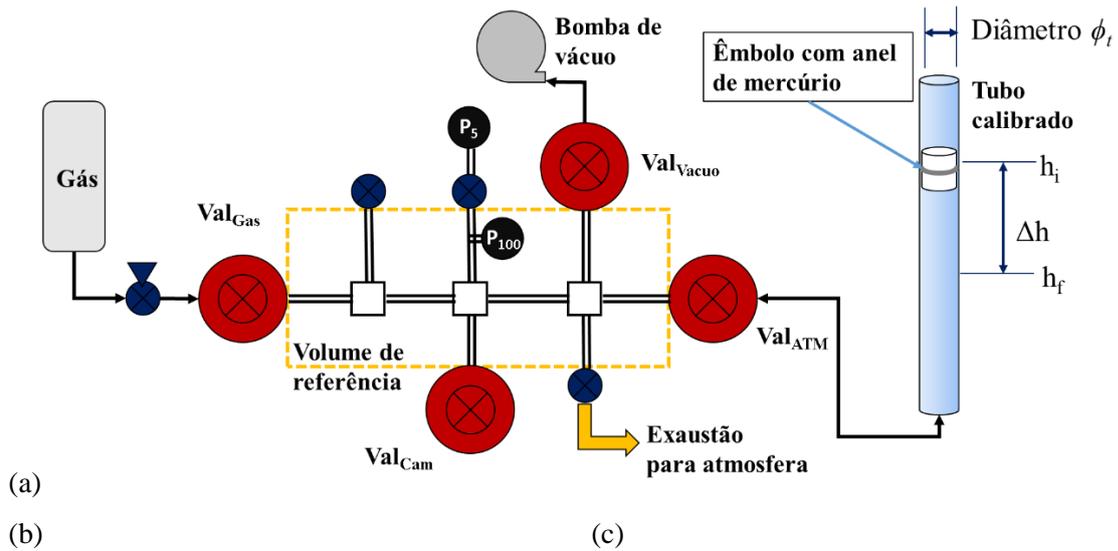


Figura 3.7: Montagem para a calibração do volume de referência com base no uso de um tubo de diâmetro calibrado. (a) Diagrama da montagem experimental. (b) luneta com cabelos acoplada a uma base de deslocamento vertical. (c) tubo de vidro calibrado.

O processo é relativamente simples: trata-se de expansões de gás entre o volume do tubo calibrado e o volume de referência, ou qualquer outro volume que se queira medir. Com a válvula de entrada de gás Val_{GAS} aberta (com um fluxo lento) e a válvula Val_{ATM} também aberta, subimos lentamente o êmbolo para a altura máxima do tubo. Após atingir o limite da altura para o ensaio, fecha-se Val_{GAS} . Então a pressão P_t é ligeiramente maior que a pressão atmosférica,

pois $P_t = P_{atm} + (\text{Peso} / \text{Área}_{\text{êmbolo}})$, de modo que a pressão P_t é independente da altura do êmbolo.

Com o êmbolo na altura inicial h_i , fecha-se a Val_{ATM} e faz-se vazio no volume de referência. Lê-se o valor da posição do êmbolo na régua que se encontra atrás do tubo de vidro com o auxílio de uma luneta montada numa plataforma móvel na vertical, alinhando os cabelos da ocular da luneta com a borda do êmbolo, mantendo sempre a horizontalidade da luneta para minimizar os erros.

Com o volume a calibrar em vácuo, podemos abrir a Val_{ATM} e preencher o volume V_{ref} com gás do tubo de vidro. Quando isto acontece, o êmbolo desce até à altura h_f de modo que $\Delta h = h_i - h_f$. Deste modo, o volume do tubo relativo ao deslocamento Δh corresponde ao volume de referência.

Desta forma repetimos muitas vezes estas expansões para melhorar a estatística. Este procedimento foi executado também para o volume de referência incluindo o transdutor de pressão KA5 (transdutor para baixas pressões). Os resultados das medidas das duas calibrações estão apresentados na Figura 3.8.

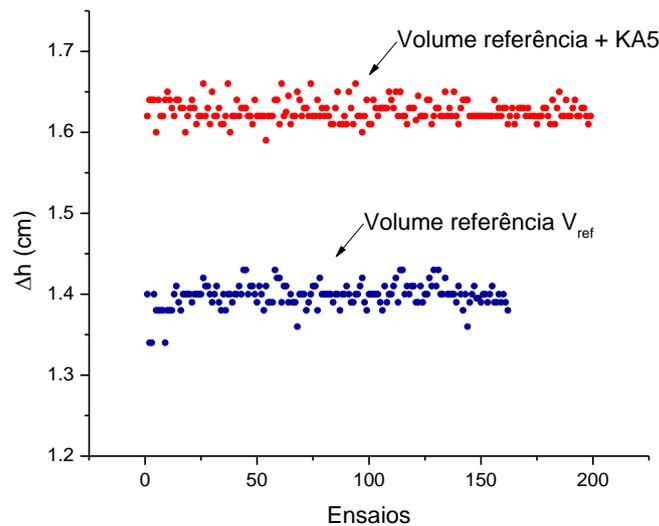


Figura 3.8: Variação da altura para o volume de referência principal e com o anexo do volume para a transdutor de baixas pressões KA5 (5 bar).

As médias e a dispersão das medidas de Δh foram obtidas por ajustes de gaussianas às distribuições de valores medidos, como apresentados nas Figura 3.9 e Figura 3.10.

Os volumes são obtidos considerando o diâmetro do tubo $\phi_t = 2,600 \pm 0,001$ cm e a medida da altura média Δh :

$$V_{\text{ref}} = \pi \left(\frac{\phi_t}{2} \right) \Delta h \quad (3.2)$$

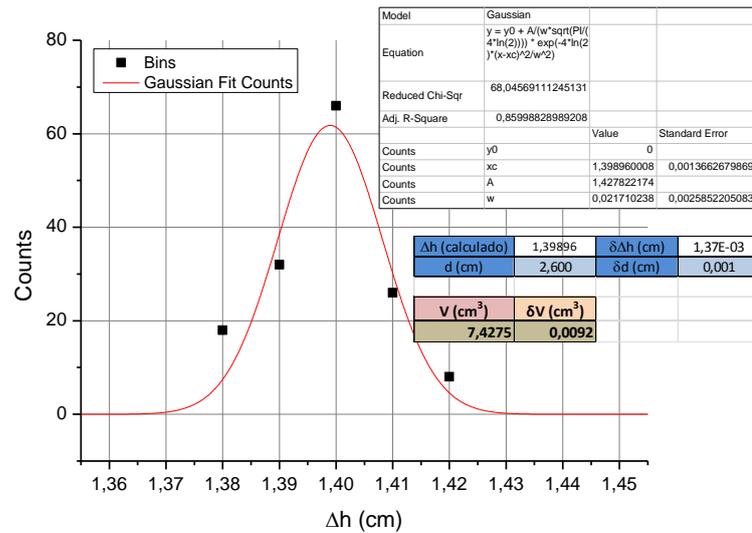


Figura 3.9: Variação em altura do êmbolo no tubo de vidro calibrado obtido para expansões para o volume de referência principal.

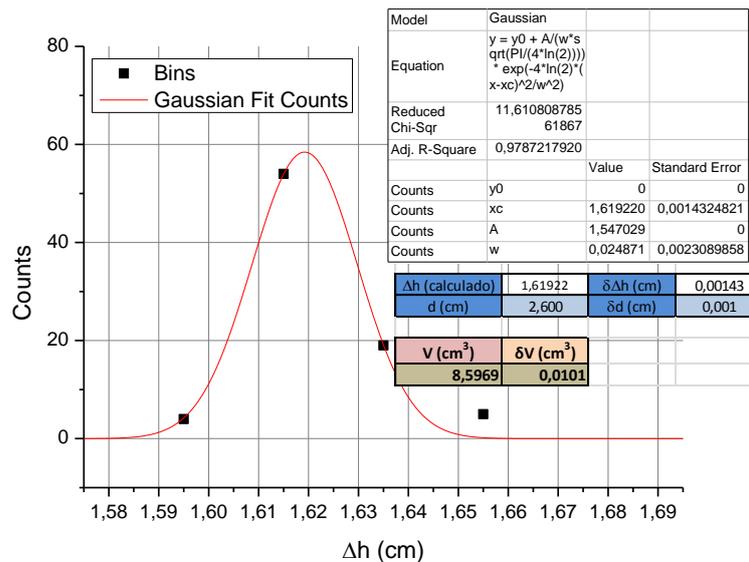


Figura 3.10: Variação em altura do êmbolo no tubo de vidro calibrado obtido para expansões para o volume de referência principal mais o volume com o transdutor de baixas pressões.

Os valores obtidos para estes volumes são: $7,428 \pm 0,009 \text{ cm}^3$ para o volume de referência e $8,597 \pm 0,010 \text{ cm}^3$ para o volume de referência com o volume adicional do transdutor de baixas pressões. As incertezas nestes valores correspondem ao erro da média obtida a partir das dispersões das curvas da Figura 3.9 e da Figura 3.10.

Para cada amostra é necessário determinar o volume da fase gasosa na câmara da amostra através de expansões a partir deste volume de referência.

Com o sistema volumétrico calibrado e automatizado, pudemos executar estudos de absorção em alguns materiais, os quais serão apresentados no capítulo 5 deste trabalho, juntamente com as medidas feitas com a câmara de dilatação apresentada no capítulo 4.

Embora o Sieverts pneumático, uma vez automatizado, possa realizar ensaios em contínuo para muitos ciclos, ele acaba por ser relativamente lento devido às válvulas pneumáticas, de modo que levaria muito tempo para obtermos milhares de ciclos. Além disso, o sistema ficaria ocupado por muito tempo. Desta forma, desenvolvemos um segundo Sieverts dedicado para executar o trabalho de ciclagem de hidretos metálicos.

3.2 Sieverts de ciclagem

O estudo de qualquer material com a possibilidade de armazenamento de hidrogénio necessita de testes exaustivos de caracterização de suas propriedades, sendo uma delas a própria degradação pelo envelhecimento.

Quando absorvido, o hidrogénio dissolve-se na rede cristalina e espalha-se pelos interstícios, causando uma deformação da rede e enfraquecimento das ligações, o que leva por fim à degradação do material com o aumento do número de cargas e descargas de hidrogénio. Em algumas ligas metálicas a perda de capacidade do armazenamento é relativamente rápida, apenas algumas dezenas de ciclos, em outros casos, dependendo do dopante do material, esta degradação pode levar milhares de ciclos de hidrogenação (Lambert, et al., 1992).

Para atender às necessidades da caracterização de materiais quanto ao envelhecimento e degradação por hidrogenação, procurou desenvolver-se um novo equipamento com funcionamento versátil e otimizado dedicado à realização de muitos ciclos de carga e descarga de modo automático. O sistema de ciclagem foi pensado para utilizar o mínimo possível de gás em cada hidrogenação, de forma a evitar assim o desperdício de gás; também as válvulas deveriam ser rápidas e de baixo custo. Como o principal objetivo deste sistema é o envelhecimento por milhares de ciclos, não seria necessário transdutores de grande precisão, possibilitando assim direcionarmos-nos para sensores de menor custo. Por fim, o equipamento deve ser autónomo possibilitando trabalho contínuo em milhares de ciclos sem a necessidade de intervenção.

Seguindo estas indicações desenvolvemos um sistema de ciclagem tipo Sieverts com dois volumes calibrados e um reator para a amostra entre os dois volumes. Deste modo temos um equipamento com fluxo linear, onde as expansões são feitas durante a carga do volume 1 para o reator e a descarga é do reator para o volume 2.

Nas secções a seguir iremos detalhar o equipamento e o reator, assim como o controlo e a automação do sistema.

3.2.1 Sistema volumétrico de ciclagem

O diagrama esquemático do sistema é apresentado na Figura 3.11, onde podemos observar a configuração básica de um sistema volumétrico tipo Sieverts dividido em duas fases de expansões entre volumes:

- Na carga → do volume de referência 1 ($V_{ref.1}$) para o reator;
- Na descarga → do Reator para o volume de referência 2 ($V_{ref.2}$).

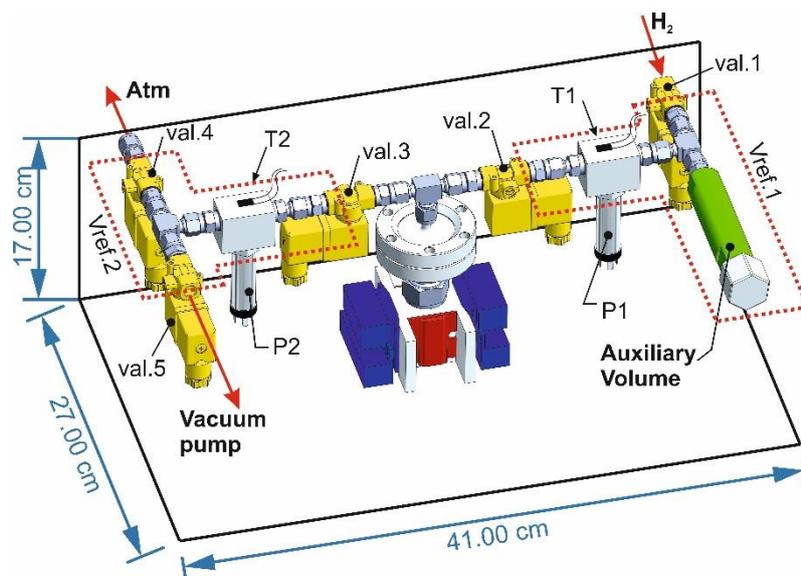


Figura 3.11: Diagrama do sistema volumétrico de ciclagem com a delimitação dos volumes de referência e o reator (porta amostras) com o bloco de controlo térmico.

O sistema é composto por tubos e conexões Swagelok Ltd (6 mm OD), transdutores de pressão Keller Ltd (25 bar série 21SR), e de electroválvulas ASCO Numatics Ltd (série 256 NF-normalmente fechada) com a pressão máxima de trabalho de 28 bar e fluxo unidirecional. A entrada de gás é feita pela válvula val.1 à qual é ligada a uma garrafa de hidrogénio com uma válvula reguladora de pressão de 20 bar, de modo a limitar o sistema a esta pressão máxima, deixando assim uma margem de segurança para os equipamentos e mantendo o sistema em segurança para o trabalho em contínuo.

No volume de referência 1 ($V_{ref.1}$) temos a entrada de gás pela válvula (val.1) e um volume auxiliar que pode ser expandido ao acoplar mais um segmento na sua extremidade. Entre as válvulas 1 e 2 contabilizamos a pressão e a temperatura com os sensores P1 e T1 respetivamente, na sequência temos entre as válvulas (val.2) e (val.3) o reator para a amostra (ver secção 3.2.2). Para os ensaios de carga (dinâmicas ou em equilíbrio) utilizamo-nos de expansões entre o volume de referência 1 e o reator.

Uma vez estando a amostra carregada com gás, podemos contabilizar a descarga por meio de expansões entre o reator e o volume de referência 2 ($V_{ref.2}$). Este segundo volume está

ligado ao reator pela válvula 3 (val.3) e pode descarregar por duas portas: Quando a pressão é maior que 2 bar utiliza-se a válvula 4 (val.4) para diminuir a pressão fazendo a descarga para a atmosfera; quando a pressão é menor que 2 bar podemos descarregar diretamente para a bomba de vácuo pela válvula 5 (val.5).

No caso de ensaios com cinéticas de descarga, na saída da válvula 4 (val.4) deve-se acoplar um volume extra devidamente calibrado de modo que possamos fazer expansões completas do reator para o novo volume 2 ($V_{ref.2} + \text{volume extra}$) mantendo a pressão abaixo de 1 bar. Este volume deve ser dimensionado de acordo com a quantidade de gás que a amostra no reator possa absorver.

Este equipamento foi elaborado para operar com pequenas quantidades de amostras, mas também para utilizar a menor quantidade de gás possível, sendo que para o melhor aproveitamento do sistema, ainda é possível ligar um compressor “seco” entre a saída da val.4 e o volume auxiliar, além de um sistema de filtros adequados. Desta forma é possível aproveitar novamente o gás pressurizado, circulando-o pelo sistema.

Por se tratar de um equipamento compacto, podemos facilmente transportá-lo com facilidade para outras instalações, possibilitando assim o estudo de materiais em cinéticas e isotérmicas, sendo também facilmente conjugado com outras técnicas experimentais, como por exemplo substituir o reator pela câmara de medidas de difração de raios X com pressão, possibilitar a avaliação das alterações das propriedades cristalinas em amostras na presença de gases em qualquer ponto de isotérmica ou da sua degradação por envelhecimento.

O reator ainda pode ser substituído pela câmara de dilatação (capítulo 4), na qual se pode estudar as alterações volumétricas dos pós envelhecidos, como o efeito de aglomeração que se agrava com o aumento do número de ciclos de hidrogenações (ver capítulo 5) e a variação da porosidade com a diminuição do tamanho de grão ao longo dos ciclos.

3.2.2 Reator do sistema de ciclagem

Na Figura 3.12 vemos o reator para a amostra e o bloco de controlo térmico, sendo aquele composto pelo contentor da amostra, o qual foi concebido para comportar uma pequena quantidade de material (aproximadamente $0,785 \text{ cm}^3$), possibilitando desta forma desenvolver estudos exploratórios em novos materiais e simular condições de uso real.

O contentor da amostra pode ser acoplado ao bloco de controlo térmico, onde estão presentes os elementos de aquecimento e arrefecimento. Tanto o bloco quanto o contentor foram confeccionados em alumínio para minimizar a inércia térmica. Na parte inferior do contentor temos um orifício onde o sensor de temperatura (PT100) é posicionado a uma distância de 5 mm da amostra (ponto 7 da Figura 3.12). O sensor de temperatura, posto desta forma, além de facilitar a construção e otimizar o espaço destinado à amostra é uma alternativa de baixo custo à montagem de um *feedthrough*, evitando o uso de mais conexões e possíveis pontos de fuga devidos às variações térmicas e de pressão. A amostra fica posicionada ao meio do bloco térmico, e na parte superior da amostra encontra-se um filtro em lã de quartzo, o qual está encapsulado para evitar o contato com a amostra.

O bloco de controlo térmico foi também concebido em alumínio, devido às suas vantagens quanto às propriedades térmicas, e tem como objetivo garantir a homogeneidade térmica da amostra a ser estudada. Em duas faces diametralmente opostas encontram-se os elementos de aquecimento (DBK HP05 240V – 60W) e nas outras duas faces os elementos para o arrefecimento constituídos por módulos termoelétricos Peltier (TEC1-12703), montados com dissipadores em alumínio e ventiladores. Com este dispositivo podemos variar a temperatura da amostra de 10°C a 230°C , facilitando o processo de ativação e possibilitando a simulação de condições reais de trabalho em tanques de armazenamento de hidrogénio.

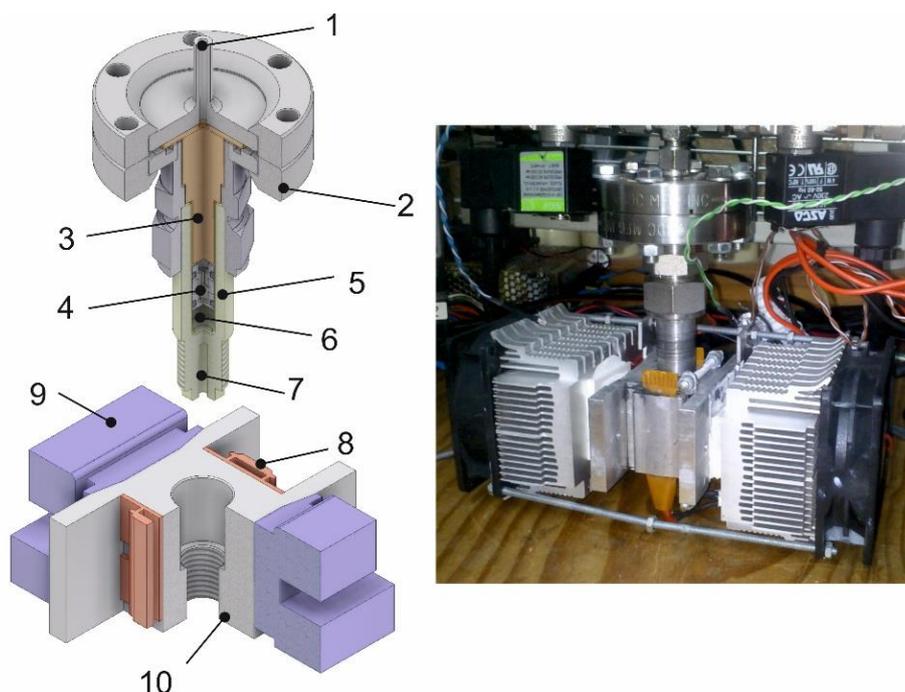


Figura 3.12: Reator para amostras do sistema de ciclagem e controlo térmico: (1) Entrada/saída de gás; (2) Flange DN40CF 70mm OD para o fecho do reator; (3) Lastro em aço para reduzir o volume interno do reator; (4) Encapsulamento do filtro de lã de quartzo; (5) Contentor da amostra em alumínio; (6) Espaço destinado à amostra com 0,785 cm³; (7) Sensor de temperatura; (8) Face de aquecimento com placas resistivas; (9) Face de arrefecimento com elementos Peltier; (10) Bloco de acoplamento em alumínio.

O contentor da amostra em alumínio (ponto (5) da Figura 3.12) é montado na flange DN40CF 70mm OD (ponto (2) da Figura 3.12) por intermédio de um adaptador (Swagelok SS-1210-1-12W) o qual é soldado na flange. Esta solução possibilitou uma ligação entre uma peça de alumínio (contentor) e outra peça em aço (flange) sem a necessidade de soldas especiais. Todavia, a montagem acaba por aumentar o volume interno do reator, de modo que para equilibrar os volumes de gases é necessário introduzir lastros internos num total de 10,65 cm³, incluindo o volume ocupado pelo filtro.

3.2.3 Montagem e calibrações

Devido à simplicidade do sistema de ciclagem e fluxo linear, a montagem acabou por se tornar ligeiramente mais problemática, de modo que efetuámos a montagem em apenas três partes: os dois volumes de referência e o reator. Os testes de estanqueidades parciais foram

feitos por bolhas em água com baixa pressão de hélio (Figura 3.13) indicando-nos os principais pontos de fuga.

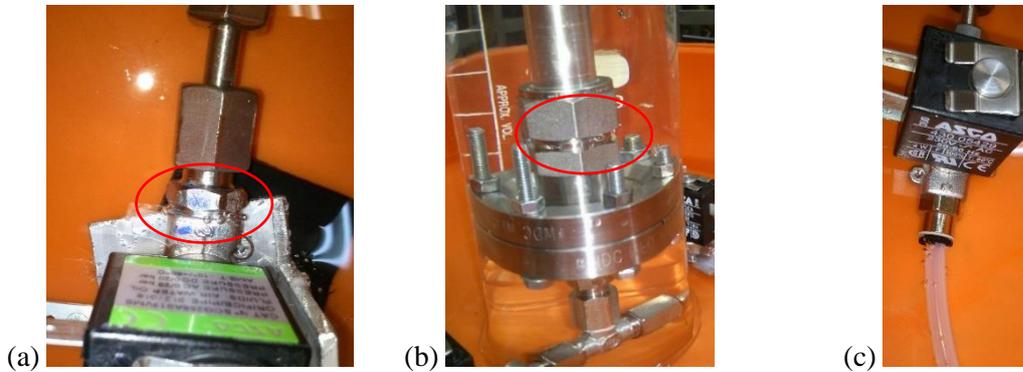


Figura 3.13: Teste de estanqueidade de pressão (teste de bolhas) na montagem do sistema volumétrico de ciclagem: (a) conexão com a electroválvula; (b) ligações do reator; (c) permeabilidade da mangueira ao He.

Após resolver as fugas maiores foi possível executar os testes em pressão com hidrogénio, onde foi possível utilizarmos o sensor de H_2 . Sendo este equipamento destinado a trabalhar durante dias sem pausas, necessitámos de um teste mais rigoroso, onde se verificou que o sistema se manteve estável na sua montagem completa e em pressão durante vários dias (Figura 3.14).

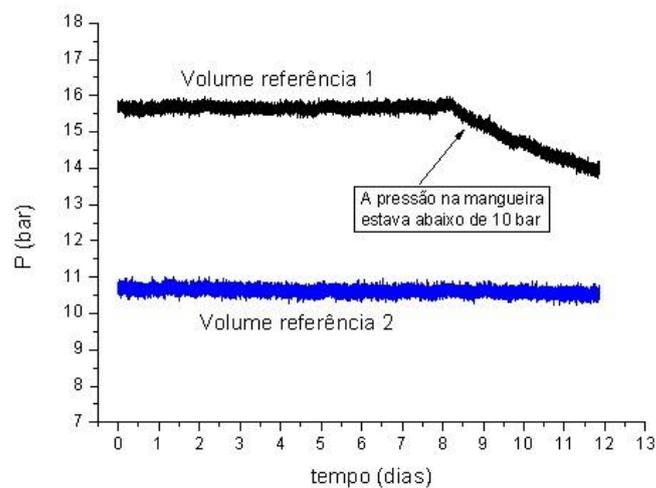


Figura 3.14: Teste de estanqueidade de pressão para o sistema de ciclagem

As electroválvulas utilizadas no sistema de ciclagem são unidirecionais devido à geometria interna do sistema de fecho. Por este motivo, a estanqueidade só existe quando a pressão no volume anterior é maior que a do volume medido. Quando a pressão na mangueira atingiu o limite de pressão menor do que a pressão do volume de referência, a curva mudou drasticamente o seu comportamento.

Uma vez verificada a estanqueidade do equipamento (volumes de referência 1 e 2), os volumes do sistema de ciclagem foram calibrados e acoplados ao Sieverts pneumático, onde por meio de expansões de hélio entre o volume de referência do Sieverts pneumático e o sistema de ciclagem obtemos os volumes para os conjuntos apresentados na Figura 3.15. Finalmente, os valores médios e erros da média obtidos a partir daqueles conjuntos de dados são adotados para os volumes do sistema de ciclagem, os quais estão apresentados na Tabela 3.1.

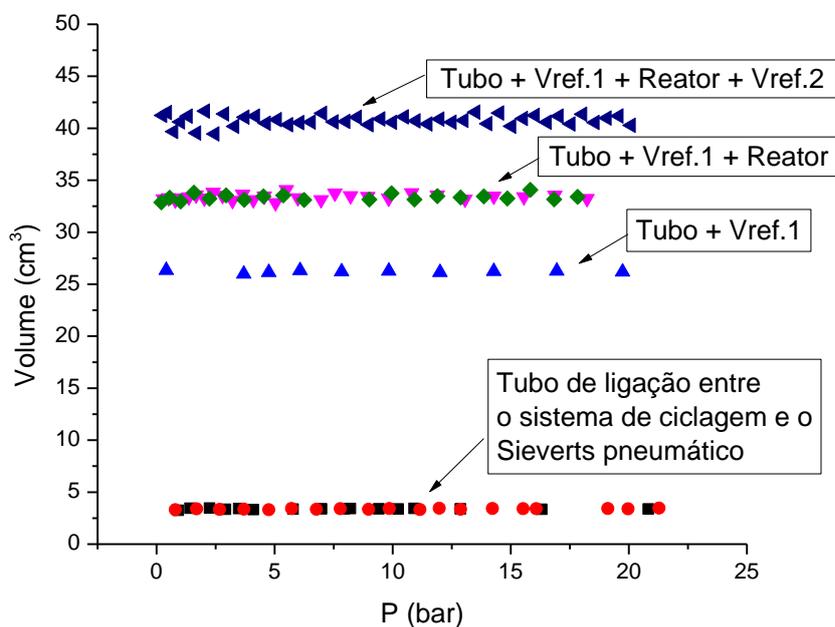


Figura 3.15: Valores calculados na calibração dos volumes de referência do sistema volumétrico de ciclagem.

Tabela 3.1: Valor dos volumes do sistema de ciclagem calibrados com o volume de referência do Sievert pneumático

Volume	Medida (cm ³)
Volume Vref.1	22,83 ± 0,04
Volume do reator sem amostra	7,19 ± 0,09
Volume Vref.2	7,36 ± 0,13

Os transdutores de pressão por terem sido adquiridos sem estarem calibrados, foi necessário proceder à sua devida e correta calibração.

Os sinais elétricos dos transdutores de pressão foram comparados com a pressão (Figura 3.16) lida no Sievert pneumático, de modo a obtermos uma função linear para a conversão da tensão lida no transdutor U_k e a pressão $P(U)$ com os coeficientes apresentados na Tabela 3.2:

$$P(U) = A_k + B_k U_k \quad (3.3)$$

Tabela 3.2: Coeficientes de calibração das funções lineares (equação (3.3)) da tensão (Volt) para pressão dos transdutores

Transdutor	A_k	B_k
Vref.1	0,8853(47)	5,0327(18)
Vref.2	1,0116(32)	5.0081(12)

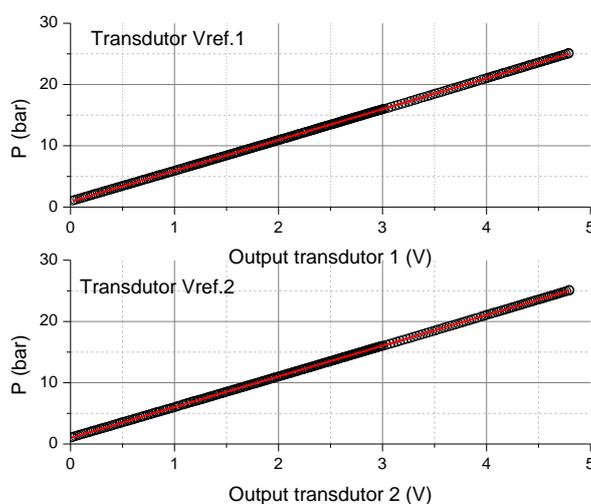


Figura 3.16: Correlação da tensão medida (Volt) para o transdutor e a pressão.

3.2.4 Controlo

3.2.4.1 Eletrónica baseada em Arduino

Para o estudo e desenvolvimento dos protocolos de controlo e métodos de medidas de envelhecimento dos hidretos no sistema de ciclagem, começámos por montar uma eletrónica autónoma de controlo baseada no Arduino. O controlo do equipamento pode ser feito em modo manual ou com o recurso à execução de um dos protocolos de medidas pré-estabelecidos.

Na Figura 3.17(a), apresentamos a montagem do sistema de ciclagem, a bomba de vácuo e a alimentação de tensão, que fica na base inferior. Na parte superior da mesa, temos o sistema com os mostradores de vazão e a fonte de alimentação para os sensores de pressão. O controlo manual (Figura 3.17 (b)) do equipamento limita-se ao controlo das electroválvulas. Podem ainda configurar-se manualmente os limites de pressão a serem utilizadas no protocolo em execução, assim como o número de repetições no caso de ciclos. Todavia, nesta fase de testes, não tínhamos o controlo de temperatura ativo.

As electroválvulas são acionadas por meio do controlo dos relés, com uma interface de Seeeduino/Arduino Grove (Figura 3.17 (c)), a qual é acoplada à base Arduino, e por fim, os dados de medidas, de pressão, do número de ciclos e de temperatura são guardados num cartão de memória SD através de uma terceira interface eletrónica acoplada na base Arduino, o qual é apresentado na Figura 3.17(d).

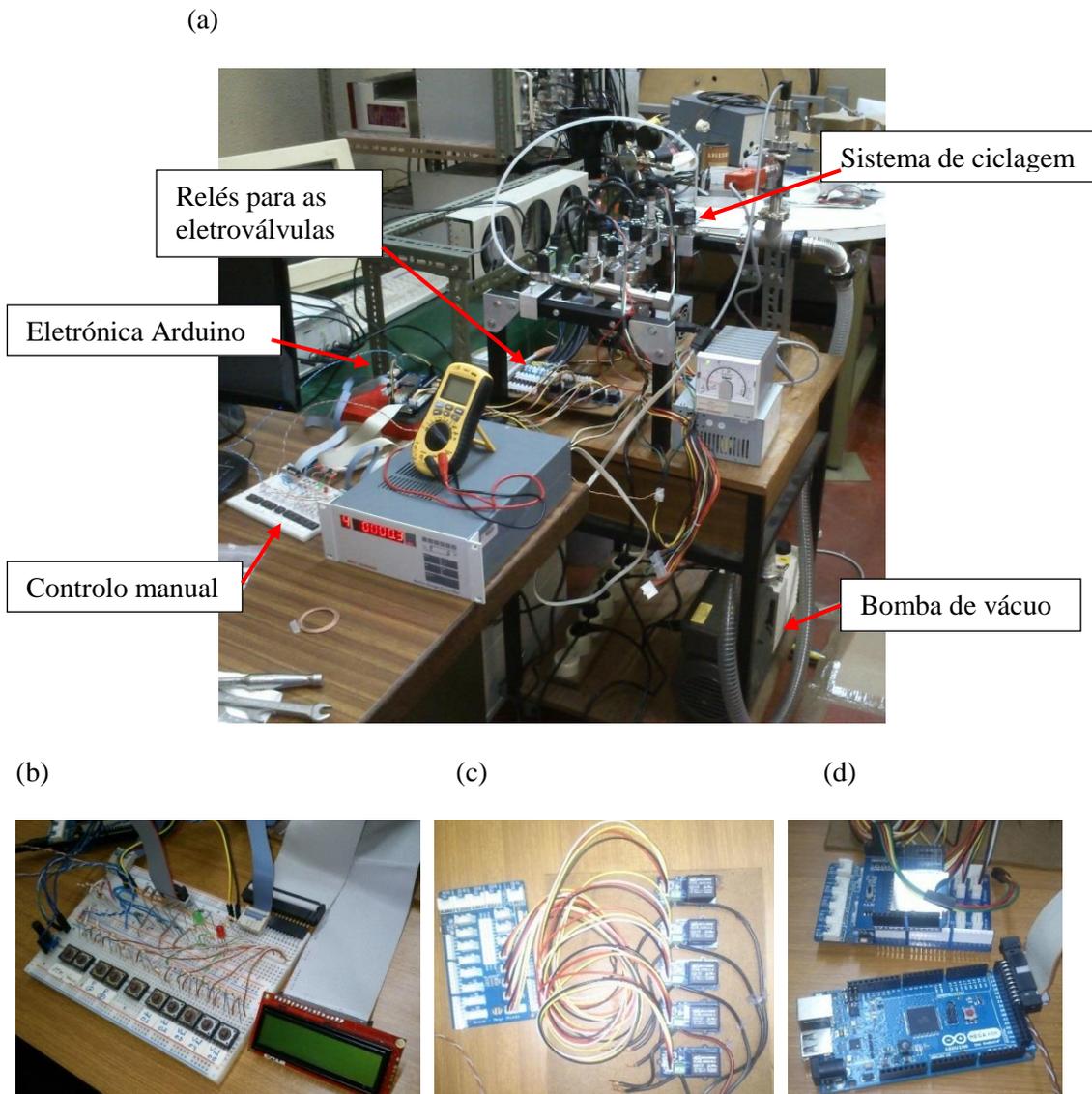


Figura 3.17: Montagem e sistema de controlo do sistema de ciclagem, baseado em Arduino: (a) montagem geral do sistema de ciclagem. (b) Painel para controlo manual. (c) Interface para controlo dos relés. (d) Arduino mega 2560 e interface de cartão de memória.

A aquisição de dados da pressão é feita diretamente pela placa Arduino, pois o sinal de saída do transdutor de pressão está dentro da sua gama dinâmica (5 V para 25 bar). Para a leitura da temperatura de cada PT100 utilizamos uma Ponte de Wheatstone.

Nos estudos iniciais desenvolvemos e testámos dois protocolos de medidas:

- **Estudo de máximos com carga direta** – O protocolo de medidas com carga direta consiste em promover uma única expansão do gás entre o volume de referência $V_{ref.1}$ e o reator. A pressão inicial em $V_{ref.1}$ deve ser suficiente para

que ao expandir, a pressão final no reator (após a absorção) seja maior que a pressão mínima de saturação da amostra em estudo. Para esta medida, ajusta-se a válvula reguladora de pressão da garrafa de H_2 para uma pressão um pouco acima da pressão limite desejada. Após carregar o volume $V_{ref.1}$, contabiliza-se o gás, e então, expande-se para o reator, deixando a amostra absorver até um ponto de equilíbrio de pressão. A descarga pode ser completa, utilizando-se a bomba de vácuo, ou podemos descarregar apenas para a atmosfera, sendo que, desta segunda forma se reduz ainda mais o desempenho do material quanto à absorção, pois não teremos descargas completas.

- **Estudo de isotérmicas** – Para que possamos obter isotérmicas, fazem-se expansões sucessivas entre o volume de referência $V_{ref.1}$ e o reator, de forma cumulativa, deixando cada uma das expansões atingirem o equilíbrio. Para uma isotérmica mais detalhada, iniciamos com uma pressão baixa e vamos aumentando até atingir a saturação, ou a pressão limite desejada. Para a descarga, fazemos a expansão entre o reator e o volume de referência $V_{ref.2}$, deixando atingir o equilíbrio da pressão novamente. Somente após o equilíbrio é que limpamos o volume, deixando-o em vácuo para a próxima expansão da descarga.

O estudo de máximos funciona perfeitamente no modo automático, sendo necessário, apenas, configurar o número de cargas e a pressão inicial desejada. Todavia, no estudo de isotérmicas, este acaba por funcionar de modo semi-automático, pois é necessário regular a pressão da válvula da garrafa de H_2 em cada ponto, para a carga mais detalhada de uma isotérmica, contudo, a descarga é completamente automática.

Por se tratar de uma montagem numa placa de ensaio, as leituras apresentam um considerável ruído nas medidas da pressão e da temperatura, embora com qualidade de sinal suficiente para o estudo dos protocolos e os primeiros ensaios com ciclos de cargas.

3.2.4.2 *Controlo com eletrónica dedicada*

Com base nas dificuldades e necessidades observadas com a eletrónica baseada na tecnologia Arduino, idealizou-se um sistema de controlo para o equipamento, com a possibilidade de controlo de todos os elementos (electroválvulas e controlo térmico) e aquisição de dados de pressão e temperatura, sendo que os modos de controlo passaram a ser inteiramente realizados por um computador, utilizando uma interface gráfica desenvolvida em LabVIEW. Além das funcionalidades e algoritmos implementados, com a electrónica foi adicionado controlos manuais para as electroválvulas, além de um botão de segurança com o qual é possível descarregar instantaneamente a pressão para a saída da atmosfera, procurando resolver qualquer problema de sobrepressão no sistema (Figura 3.18).

A placa eletrónica para controlo e aquisição de dados (Figura 3.18) está baseada em: (I) microcontrolador de 16 bits (MSP430F249TPM - Texas Instruments), para a gestão das funções internas, (II) um conjunto de relés de estado sólido (AQG22105 Panasonic Industrial Devices) para atuar as electroválvulas e a resistência de aquecimento, (III) elementos de arrefecimento Peltier, que são atuados via MOSFETS, (IV) para a aquisição de dados, emprega-se um conversor analógico-digital (ADS1248IPW 24 bit - Texas Instruments), para a leitura da temperatura das três sondas PT100, e (V) a interface com o computador é feita por um porto RS - 232 (MAX3221EIPWG4 - Texas Instruments).

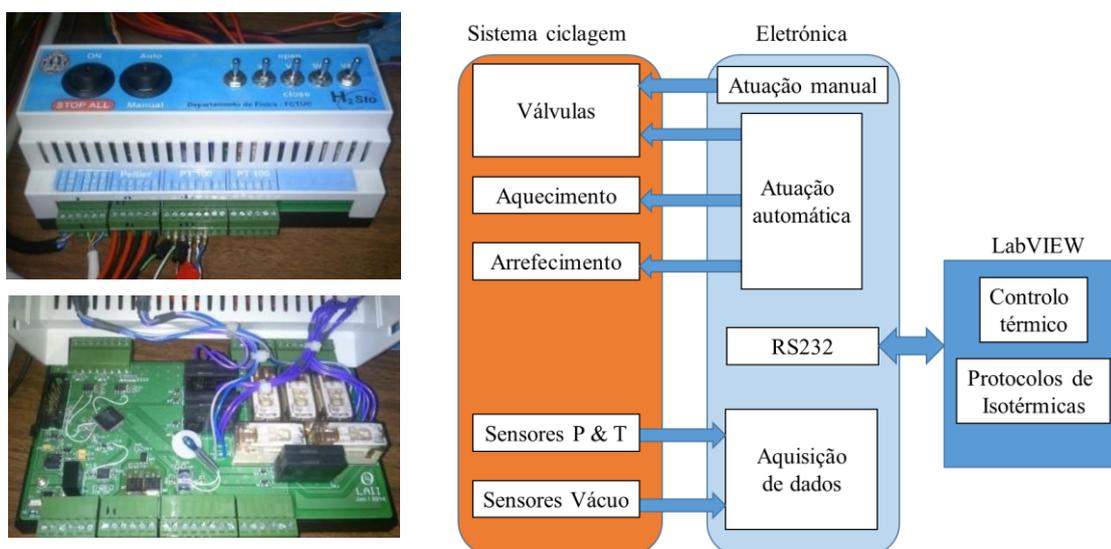


Figura 3.18: Placa eletrónica e controlo manual do sistema de ciclagem e diagrama de atuação.

3.2.4.3 Automação e protocolos de medidas

A automação do sistema de ciclagem implementada no LabVIEW vem facilitar os ensaios explorando as potencialidades deste equipamento. Os modos de controlo estão representados no esquema da Figura 3.19, demonstrando as sub-rotinas implementadas.

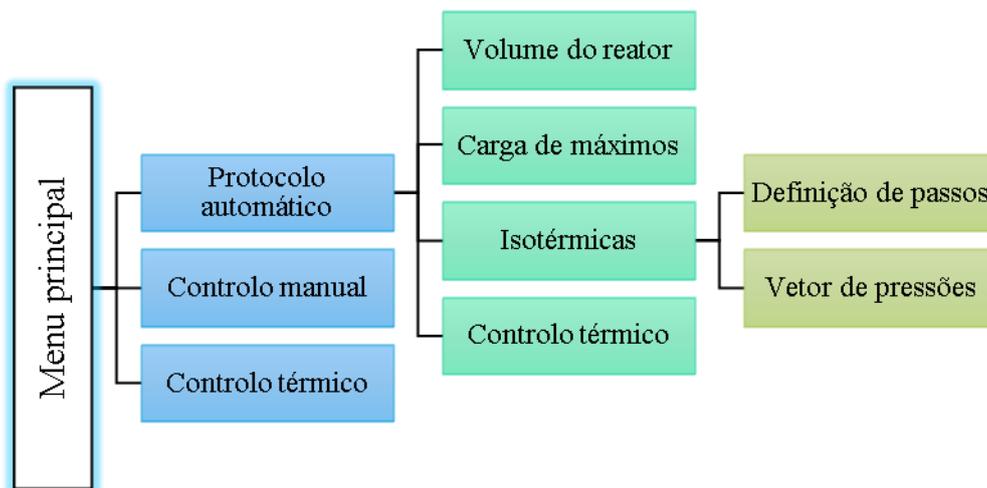


Figura 3.19: Estrutura dos modos de controlo do sistema de ciclagem implementados via interfaces gráficas em LabVIEW.

No menu principal é possível aceder a três interfaces com rotinas próprias:

- **Protocolo automático** – utiliza-se esta rotina para os ensaios de carga/descarga das amostras, sendo por esta interface que se escolhe o modo de funcionamento, iniciando com um protocolo de medidas do volume do reator, o qual é feito por meio de expansões de gás entre o Vref.1 e o reator; podemos programar ensaios de máximo, onde definimos o valor da pressão máxima para o Vref.1 e o número de ciclos de hidrogenação; ou podemos optar pela execução de uma isotérmica, na qual se define o passo de pressão para os pontos e a pressão máxima, ou o vetor de pressões para o ensaio completo, sendo estas rotinas semelhantes à apresentada na secção 3.1.1; por fim nesta interface ainda temos a possibilidade de controlar a temperatura do reator durante os ensaios, possibilitando assim a variação da temperatura nas isotérmicas.

- **Controlo manual** – por intermédio desta rotina, temos uma interface com a qual podemos controlar a abertura e fecho das electroválvulas, assim como o ligar e desligar dos elementos de aquecimento e arrefecimento. Nesta interface não controlamos o seu funcionamento, havendo apenas a opção de ligar/desligar, o que é útil para intervenções caso aconteça algum problema durante a execução dos protocolos automáticos, e para preparações iniciais das experiências.
- **Controlo térmico** – nesta interface é possível executar aquecimentos controlados para acompanhar outros ensaios que possam estar a decorrer com o controlo manual.

As rotinas implementadas para este equipamento trabalham com as mesmas condições de paragem das apresentadas para o Sieverts pneumático na secção 3.1.1. Todavia o funcionamento deste equipamento difere no tempo para cada medida, sendo muito mais rápido (com tempo de resposta das electroválvulas de ~10 ms) e tem a possibilidade de controlo térmico incorporado.

3.2.4.4 *Controlo de temperatura do reator*

Trabalhar com temperaturas controladas pode sempre ser uma mais-valia para o estudo de novos hidretos. Deste modo implementámos um algoritmo de controlo térmico baseado em PID adaptado para o melhor funcionamento nas condições deste equipamento e dos ensaios ao qual está destinado.

Para este controlo obtemos o ganho utilizando como erro a diferença entre a temperatura medida no reator TC e a temperatura desejada SP, considerando também o acúmulo do erro ao longo do tempo e sua taxa de modificação, empregando desta forma a função do ganho como:

$$u(t) = k \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt + \tau_D \frac{d e(t)}{dt} \right] \quad (3.4)$$

onde o erro da temperatura em função do tempo é $e(t)$ (Cardoso, 1988). Neste trabalho não exploramos a busca da constante k desdobrada nas suas componentes Proporcional, Integral e Diferencial (k_p , k_i , k_d), mas para os ensaios procuramos o melhor ajuste empiricamente. Estas constantes dependem das massas e das propriedades térmicas das amostras envolvidas, além do próprio valor da temperatura. As constantes de tempo de integração τ_i e tempo de derivação τ_D tiveram que ser consideradas como igual a 1, uma vez que o loop do algoritmo implementado no LabVIEW pode ter um tempo alargado, o qual varia com o modo de funcionamento em conjunto com o aquecimento.

Temos aqui alguns problemas condicionantes para o controlo da temperatura, o primeiro, como já dito é o tempo do loop do algoritmo (principalmente quando empregado juntamente com as isotérmicas); um segundo problema é a grande massa de alumínio do bloco de controlo térmico, que apesar das propriedades de condução térmica favoráveis, tem uma inércia térmica considerável; a terceira condição vem das resistências de aquecimento, as quais aquecem rapidamente dificultando assim o controlo de temperatura em valores inferiores a 60°C .

Diante destes problemas, passamos a controlar o tempo que os elementos de aquecimento permanecem ligados em vez da potência, tomando como referência o ganho calculado pelo PID aplicado ao erro como no exemplo da Figura 3.20, onde a temperatura está definida para $SP = 85^\circ\text{C}$ (linha tracejada) e vemos a curva em vermelho (temperatura medida no reator) aumentando desde a temperatura ambiente até atingir uma oscilação uniforme com um desvio de $\sim 1,00^\circ\text{C}$ à volta da temperatura alvo.

Na Figura 3.20(c) mostra-se o sinal de atuação dos elementos de aquecimento, o qual está ligado quando o sinal é 1 e desligado quando o sinal é 0 (zero). O controlo neste exemplo está configurado para iniciar apenas nas proximidades da temperatura SP (no limite de 2°C abaixo de SP). Na curva da Figura 3.20(d) temos o tempo em que o elemento de aquecimento permanece ligado depois de iniciar o controlo. Este tempo é determinado pelo ganho calculado multiplicado por um fator menor que 1, de modo a gerar tempos de frações de segundo.

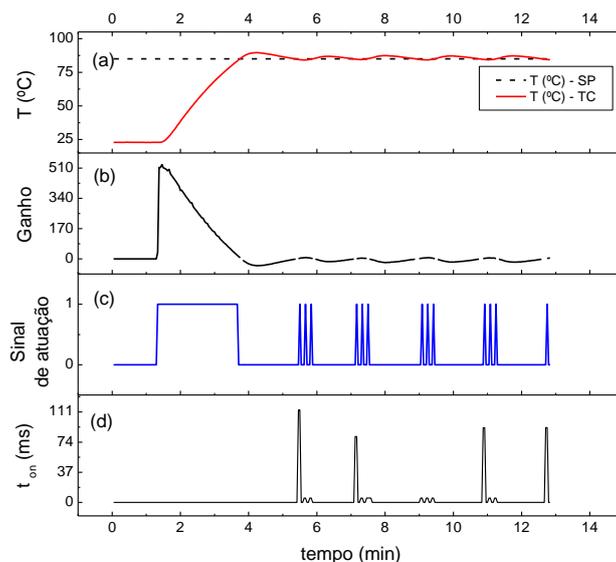


Figura 3.20: (a) Aquecimento com $SP=85^{\circ}\text{C}$; (b) ganho calculado; (c) sinal de atuação dos elementos de aquecimento; (d) tempo do aquecimento ligado, em milisegundos

Devido ao limite inicial de temperatura para os elementos de aquecimento, para as temperaturas entre a ambiente e 50°C o protocolo de controlo térmico necessita atuar em simultâneo os elementos de aquecimento e os de arrefecimento (Peltier), todavia esta configuração não apresenta uma estabilidade térmica aceitável (desvio de $\sim 0,5^{\circ}\text{C}$). Para as temperaturas abaixo da temperatura ambiente até 0°C controlamos apenas os elementos de arrefecimento.

Com testes efectuados em diversas temperaturas mostrou-se que nestas condições e limitações para o controlo térmico, nas temperaturas acima de 120°C o controlo PID das janelas de tempo não apresenta melhores resultados que o algoritmo simples de ON/OFF, onde o elemento de aquecimento permanece ligado até que a temperatura do reator TC seja igual a SP, passando neste instante a desligado. Devido à inércia térmica, a temperatura continua subindo, mas por pouco tempo, e ao igualar novamente com SP mas em queda, volta a ligar o aquecimento.

Deste modo, o controlo térmico aplica-se bem para as temperaturas de 50°C a 120°C , sendo acima deste valor suficiente o controlo simplificado ON/OFF.

Capítulo 4. Câmara de dilatação

O emprego de materiais sólidos no armazenamento de hidrogénio depende do conhecimento profundo das propriedades de cada material, de modo a otimizar a confeção do reservatório e atender às exigências de segurança e à eficiência energética.

No armazenamento de hidrogénio em sólidos na forma de hidretos, o gás dissolve-se na rede cristalina e os átomos de hidrogénio causam uma deformação da rede expandindo-a. Em metais puros, para cada átomo de hidrogénio que se aloja na rede cristalina a sua expansão é da ordem de 20% (Peisl, 1978). Em ligas metálicas este número pode variar entre aproximadamente 2 e 5 Å³ por átomo de H (Smith, et al., 2012). As deformações da rede cristalina ao formarem hidreto geram um aumento do volume macroscópico do material, ou seja, os grãos dilatam-se. Todavia, a variação do volume macroscópico de um certo volume de pó (hidreto) não é diretamente a variação do tamanho do grão uma vez que o volume dos espaços entre grãos também varia.

As alterações volumétricas dos pós de hidretos implicam diretamente em dois pontos fundamentais:

- **Integridade estrutural do reservatório** – ao inchar durante o processo de hidrogenação, os materiais passam a exercer tensões nas paredes do reservatório, podendo desta forma comprometer a integridade estrutural do mesmo (ver secção 2.4);
- **Volume morto** – o volume dentro do reservatório onde temos apenas gás é chamado de volume morto. Esta porção gasosa deve ser quantificada para comportar a dilatação do hidreto de modo a minimizar as tensões nas paredes do reservatório.

Além do desenho de tanques apropriados para atender os critérios nos diversos setores, o conhecimento da porosidade, aglomeração e a expansão volumétrica dos materiais com potencial para o armazenamento eficiente são algumas das propriedades que necessitam de maiores estudos pois implicam diretamente na longevidade dos tanques, assim como em sua integridade estrutural.

Recentemente, alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos para o estudo das alterações volumétricas dos hidretos, visando também os demais aspetos relevantes para as aplicações dos hidretos no armazenamento de hidrogénio, usando imagens de radiografia ou tomografia de neutrões (Gondek, et al., 2011; Pohlmann, et al., 2015; Herbrig, et al., 2015), a medida do deslocamento de um pistão pressionado com uma mola (Charlas, et al., 2012), ou a observação direta numa câmara transparente (Matsushita, et al., 2013).

É neste contexto que propomos um novo dispositivo para auxiliar no entendimento e caracterização dos materiais com potencial para o armazenamento de hidrogénio baseado num método diferente dos anteriores, onde por meio de medidas elétricas e um modelo de circuito equivalente podemos apreciar com grande sensibilidade as alterações do volume da amostra, porosidade e qualitativamente da compactação dos grãos numa pequena quantidade de material, correlacionando-as com a concentração de hidrogénio durante os processos de carga/descarga. Deste modo contribuímos para a otimização do desenvolvimento de novos tanques quanto às propriedades estruturais ao obter novas informações relativas aos materiais.

4.1 Câmara capacitiva coaxial

Depois de testes variados de geometrias, estanqueidade e materiais utilizados, chegámos à construção do dispositivo aqui apresentado, o qual consiste de uma câmara para alta pressão com um porta-amostras capacitivo em geometria coaxial, no qual avaliamos as mudanças do material durante os ciclos de hidrogenação através de medidas da capacidade e resistência elétrica.

Na Figura 4.1 vemos o corte detalhado da câmara de alta pressão e do porta-amostras. A câmara foi concebida em aço AISI 316, sendo basicamente um cilindro com duas entradas diametralmente opostas na parede lateral onde se encontram os contactos eléctricos e uma outra entrada, no topo, para acomodar o porta-amostras. O espaço interno destinado ao porta-amostras tem um diâmetro de 30,42 mm com uma altura de 76,27 mm, formando deste modo uma área superficial significativa. Por este motivo, as paredes internas do corpo da câmara foram polidas com a finalidade de minimizar a adsorção de gases durante a experiência. A câmara é fechada com uma flange DN40CF 70mm OD na entrada do topo.

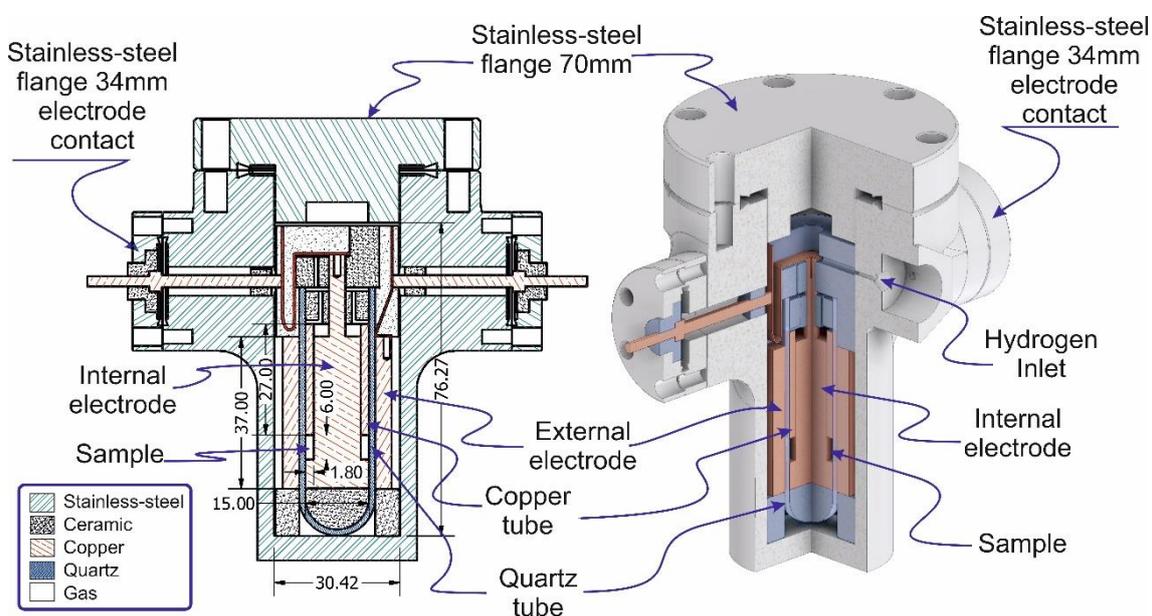


Figura 4.1: Corte da câmara capacitiva coaxial detalhando o porta-amostras e componentes internos (unidades em mm).

Nas entradas laterais temos os contactos eléctricos formados por eléctrodos em cobre com 3,0 mm de diâmetro por 47 mm de comprimento, montados em flanges DN16CF 34 mm OD com um isolante eléctrico cerâmico em MACOR®, o qual foi desenhado com uma geometria adequada para suportar a pressão interna do gás. Uma terceira entrada lateral serve de ligação ao sistema Sieverts para entrada de gases.

O porta-amostras é composto por um tubo de quartzo (dielétrico) com o elétrodo interno de cobre em seu interior. Na parte superior do elétrodo temos um tubo sólido de 27 mm de altura e uma malha, ambos em cobre, sendo a malha um filtro primário e acima deste conjunto temos um segundo filtro em lã de quartzo. Na parte abaixo do tubo de cobre, temos o espaço destinado à amostra, que é um anel com 15,00 mm de diâmetro externo, 1,80 mm de espessura e no máximo 6 mm de altura λ , variável com a posição vertical do tubo de cobre. Deste modo o volume máximo disponível para a amostra é de 447,89mm³.

No topo do tubo de quartzo encontra-se um anel cerâmico para alinhar o elétrodo interno com as paredes do tubo de quartzo. No fundo do tubo de quartzo encontra-se uma outra peça cerâmica para apoiar o elétrodo interno. O elétrodo externo é um anel de cobre com 37 mm de altura ajustado no lado externo do tubo de quartzo.

A montagem final do porta-amostras no interior da câmara é feita por meio de duas peças: um anel cerâmico no fundo da câmara, no qual é apoiado o elétrodo externo e uma tampa para o porta-amostra, cuja finalidade é garantir o alinhamento dos elérodos (interno e externo) e o dielétrico (tubo de quartzo). Uma vez montado o porta-amostras na câmara, o volume interno total livre (fase gasosa) é de aproximadamente 19 cm³.

Através dos contactos elétricos da câmara, faz-se a medida da capacidade e resistência elétrica do dispositivo, utilizando-se um *Automatic RLC Meter (RLC300)* da digimess® em modo RC, com uma tensão de 1V a uma frequência de 1kHz. A medida é feita em modo remoto, com comunicação RS-232 controlada por um computador por meio de um algoritmo em Python. Uma vez que os elérodos do porta-amostras se encontram isolados, a câmara é ligada à terra através do equipamento RLC300, impedindo o aparecimento de capacidades parasitas.

A concentração de hidrogénio nas amostras é um parâmetro fundamental neste trabalho. Para quantificar a absorção de hidrogénio nesta experiência, a câmara é acoplada no sistema Sieverts pneumático (Capítulo 3, secção 3.1). Para acompanhar a variação da concentração em

simultâneo com as medidas elétricas, uma interface gráfica desenvolvida em LabVIEW pode ser ativada para este uso em particular.

O volume morto da câmara (fase gasosa) é medido por expansões de hélio a partir do sistema Sieverts. A aquisição das medidas elétricas é realizada em função da concentração de hidrogénio na amostra, a qual é variada de um modo controlado e cumulativo pelo sistema Sieverts. Registam-se assim valores elétricos (capacidade e resistência elétrica) para a carga e a descarga de hidrogénio, correspondentes às curvas isotérmicas da pressão de equilíbrio versus concentração à temperatura ambiente.

4.2 Modelo de circuito equivalente

É necessário converter os dados primários de resistência e capacidade elétrica da câmara completa, incluindo a amostra, nos parâmetros de interesse para o estudo da própria amostra, nomeadamente o volume ocupado pela amostra, variável com a concentração de hidrogénio. Tal só é possível conhecendo o circuito RC equivalente da câmara vazia e da amostra. Nesta secção definimos primeiro o circuito equivalente da câmara vazia (secções 4.2.1 e 4.2.2) com base na geometria interna de seus componentes. Em seguida apresentamos um circuito para amostras condutoras em pó (secção 4.2.3).

4.2.1 Circuito equivalente

A geometria do porta-amostras foi desenhada como um condensador coaxial (Figura 4.1), com os eléctrodos isolados do corpo da câmara, e com dois dieléctricos em sua estrutura: o quartzo, para o qual adotamos a permissividade relativa de 4,2, e o segundo dieléctrico sendo o próprio hidrogénio cuja permissividade relativa varia com a pressão (Figura 4.2), para a qual podemos utilizar uma aproximação linear:

$$\epsilon_{H_2} = 1,00007(26) + P(2,421(7) \times 10^{-4}) \quad (4.1)$$

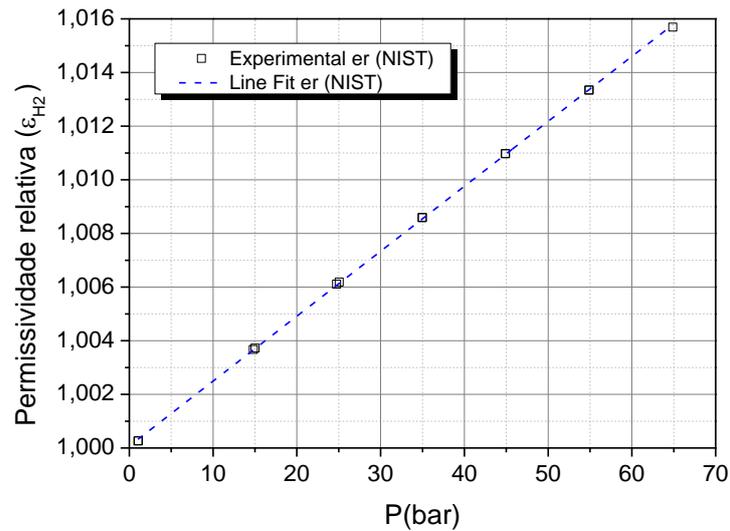


Figura 4.2: Variação da permissividade relativa do hidrogênio com a pressão (May, et al., 2009).

As porções condutoras internas do porta-amostras são em cobre sendo tratados no circuito como resistências cuja resistividade é $1,68 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$. Com o conhecimento das propriedades elétricas dos componentes do dispositivo, e tratando-se de uma geometria muito bem definida e de altíssima precisão, podemos com facilidade desenvolver um circuito equivalente representativo do porta-amostras capacitivo utilizando a simetria axial.

Considerando uma superfície gaussiana da altura do eletrodo exterior para a análise do circuito, podemos dividir o porta-amostras capacitivo (dentro da gaussiana) em três estratos distintos, cada um correspondente a uma linha do circuito (Figura 4.3). Todos os componentes do dispositivo fora da superfície gaussiana serão incorporados na impedância complexa Z_{out} , (ver secção 4.2.2).

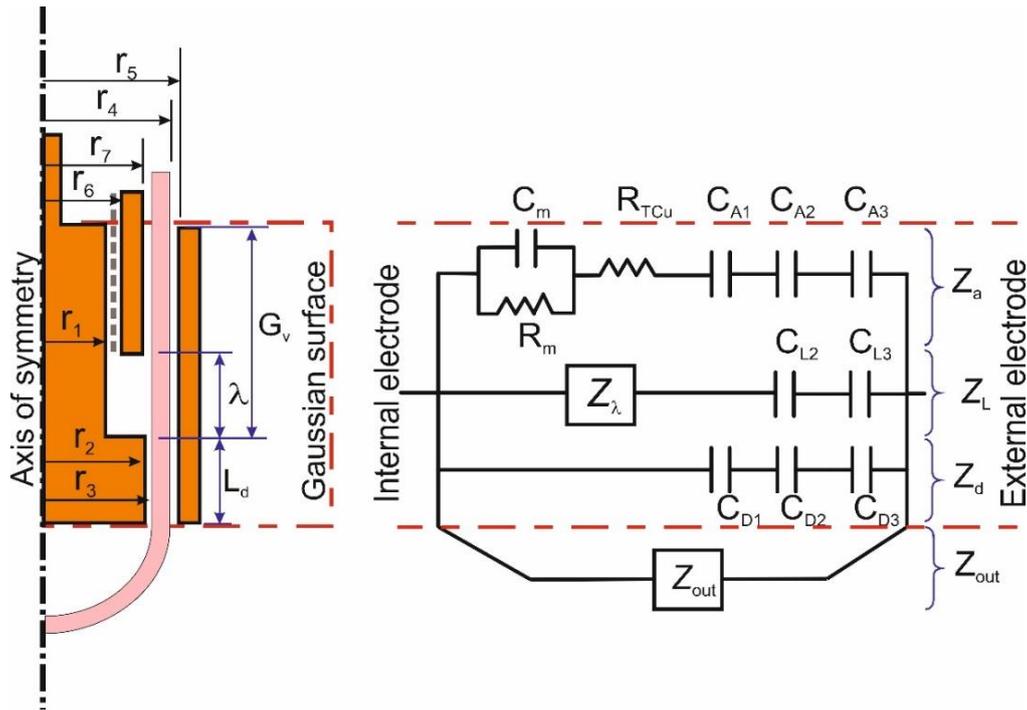


Figura 4.3: Circuito equivalente e diagrama interno do dispositivo em simetria axial, onde em laranja temos os eléctrodos em cobre, a porção rosa é o dieléctrico de quartzo e as porções em branco dentro da gaussiana são preenchidas por gás.

A primeira linha “a” compreende a altura ($G_v - \lambda$), correspondente à porção do tubo de cobre que permanece dentro da superfície gaussiana. Nesta porção temos a malha de cobre, a qual é descrita como um paralelo RC (resistência R_m e capacidade C_m), sendo a capacidade dependente da permissividade relativa do gás e a resistência dependente da resistividade do cobre. Em série temos um segundo elemento de resistência R_{TCu} equivalente ao tubo de cobre sólido, o qual depende da resistividade e da geometria do tubo. Ainda nesta linha do circuito temos três condensadores equivalentes sendo que dois deles correspondem aos espaços ocupados pelo gás, sendo C_{A1} entre o tubo de cobre e o tubo de quartzo, C_{A3} entre o quartzo e o eletrodo externo, e o terceiro condensador C_{A2} é o próprio tubo de quartzo. As funções capacidade dependem das respectivas constantes dielétricas e da geometria. A associação dos componentes da primeira linha resulta na impedância complexa Z_a .

A segunda linha do circuito “L”, com altura igual a λ , é composta por uma impedância complexa Z_λ e dois condensadores, um para o espaço de gás (C_{L3}) entre o eletrodo exterior e

tubo de quartzo e outro condensador (C_{L2}) para o próprio tubo de quartzo. A associação dos componentes desta linha é expressa por uma impedância complexa Z_L .

A impedância complexa Z_λ corresponde ao volume destinado para a amostra entre o eletrodo interno e o tubo de quartzo. Entretanto, quando o espaço total é ocupado apenas por gás Z_λ torna-se um simples condensador:

$$C_\lambda = \frac{2\pi \epsilon_{H_2} \lambda}{\ln(r_3/r_1)} . \quad (4.2)$$

Todavia, quando este espaço contém alguma amostra de hidreto, é necessário considerar um circuito equivalente adequado, assim como o apresentado na seção 4.2.3 para as amostras condutoras.

Na terceira linha “d” temos três condensadores em série, com altura definida como L_d , os quais descrevem o espaço de gás entre o eletrodo interno e o quartzo (C_{D1}), o condensador com dielétrico de quartzo (C_{D2}) e o último condensador (C_{D3}) para o espaço de gás entre o quartzo e o eletrodo externo. A associação dos componentes desta linha é a impedância complexa Z_d .

Os detalhes da geometria e as expressões para as resistências e as capacidades de cada um dos componentes do circuito equivalente são apresentados na Tabela 4.1.

Deste modo, a impedância elétrica da porção do circuito correspondente à superfície gaussiana pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{Z_{\text{gauss}}} = \frac{1}{Z_a} + \frac{1}{Z_L} + \frac{1}{Z_d} \quad (4.3)$$

sendo Z_a , Z_L e Z_d correspondentes às respectivas linhas do circuito na forma de impedâncias complexas com alturas ($G_v \cdot \lambda$), λ e L_d respectivamente.

Tabela 4.1: Expressões para as capacidades e resistências dos diferentes componentes do modelo de circuito equivalente

Componentes	Expressão
Capacidade da malha de cobre referente ao espaço de gás entre o eletrodo interno e o tubo de cobre na linha "a".	$C_m = \frac{2\pi\epsilon_{H_2} (G_v - \lambda)}{\ln(r_6/r_1)}$
Resistência da malha de cobre na linha "a"	$R_m = \frac{\rho_{Cu} \ln(r_6/r_1)}{2\pi(G_v - \lambda)}$
Resistência do tubo de cobre na linha "a"	$R_{TCu} = \frac{\rho_{Cu} \ln(r_7/r_6)}{2\pi(G_v - \lambda)}$
Espaço de gás entre o tubo de cobre e o tubo de quartzo na linha "a"	$C_{A1} = \frac{2\pi\epsilon_{H_2} (G_v - \lambda)}{\ln(r_3/r_7)}$
Tubo de quartzo na linha "a"	$C_{A2} = \frac{2\pi\epsilon_{Qz} (G_v - \lambda)}{\ln(r_4/r_3)}$
Espaço de gás entre o eletrodo externo e o tubo de quartzo na linha "a"	$C_{A3} = \frac{2\pi\epsilon_{H_2} (G_v - \lambda)}{\ln(r_5/r_4)}$
Tubo de quartzo na linha "L"	$C_{L2} = \frac{2\pi\epsilon_{Qz} \lambda}{\ln(r_4/r_3)}$
Espaço de gás entre o eletrodo externo e o tubo de quartzo na linha "L"	$C_{L3} = \frac{2\pi\epsilon_{H_2} \lambda}{\ln(r_5/r_4)}$
Espaço de gás entre o eletrodo interno e o tubo de quartzo na linha "d"	$C_{D1} = \frac{2\pi\epsilon_{H_2} L_d}{\ln(r_3/r_2)}$
Tubo de quartzo na linha "d"	$C_{D2} = \frac{2\pi\epsilon_{Qz} L_d}{\ln(r_4/r_3)}$
Espaço de gás entre o eletrodo externo e o tubo de quartzo na linha "d"	$C_{D3} = \frac{2\pi\epsilon_{H_2} L_d}{\ln(r_5/r_4)}$

A superfície gaussiana engloba uma parte substancial do núcleo do dispositivo, mas os componentes da câmara e porta-amostras que se encontram fora da superfície gaussiana apresentam uma geometria complexa envolvendo três dielétricos diferentes (MACOR, quartzo e o gás em pressão), além dos efeitos de borda dos componentes cilíndricos. Como esta porção não é traduzida por uma função trivial, modelizamo-la por meio de uma impedância complexa equivalente Z_{out} , que pode ser obtida indiretamente por meio de medidas experimentais com a

câmara vazia usando o medidor RLC (secção 4.2.2), obtendo-se assim uma função empírica com parâmetros fixos para esta câmara.

O porta-amostras foi idealizado de modo que a amostra fique colocada em uma posição isolada dos efeitos de borda (Figura 4.3 e Figura 4.8), afastando-a 7 mm da base do elétrodo. Desta forma, podem obter-se leituras com maior precisão das alterações volumétricas do material.

Finalmente, o modelo de circuito equivalente para este dispositivo pode ser definido por uma impedância complexa Z_{cir} , que é resultado dos circuitos paralelos Z_{gauss} e Z_{out} :

$$\frac{1}{Z_{\text{cir}}} = \frac{1}{Z_{\text{gauss}}} + \frac{1}{Z_{\text{out}}} \quad (4.4)$$

A impedância complexa Z_{cir} também pode ser escrita em função das suas componentes real e imaginária:

$$Z_{\text{cir}} = R_{\text{cir}} + \frac{1}{i\omega C_{\text{cir}}}, \quad (4.5)$$

em que $\omega=2\pi f$, e f é a frequência de 1 kHz utilizada nas medidas elétricas.

Depois da calibração da componente Z_{out} podemos empregar o circuito equivalente proposto para o estudo dos materiais, sendo ainda necessário substituir o elemento Z_{λ} em Z_{gauss} por um elemento conveniente representativo da amostra (secção 4.2.3).

4.2.2 Função complexa Z_{out}

O efeito de borda do porta-amostras capacitivo e das partes fora da gaussiana são dependentes da posição do tubo de cobre, definido pela altura λ . Assim o valor de Z_{out} é dependente de λ . Além disso, o espaço da câmara fora da superfície gaussiana tem alguma fração do seu volume ocupado pela fase gasosa, então Z_{out} também varia com a pressão do gás.

As medições de câmara vazia para determinar Z_{out} realizaram-se para vários valores de λ e pressão, onde as leituras da capacidade C_{mes} e resistência eléctrica R_{mes} em corrente alternada definem uma função complexa Z_{mes} descrita pela seguinte equação:

$$Z_{mes} = R_{mes} + \frac{1}{i\omega C_{mes}}. \quad (4.6)$$

Podemos obter o valor de Z_{out} pela diferença entre o inverso da função complexa Z_{gauss} (equação (4.3)) e o inverso da medida experimental Z_{mes} (equação (4.6)) com a câmara vazia, para a qual Z_λ é a reactância capacitiva proveniente da capacidade eléctrica C_λ (equação (4.2)) derivada da geometria bem definida e com a permissividade do gás dada pela equação (4.1).

$$\frac{1}{Z_{out}} = \frac{1}{Z_{mes}} - \frac{1}{Z_{gauss}}, \quad (4.7)$$

A impedância Z_{out} pode ser descrita pelas suas componentes real e imaginaria:

$$Z_{out} = R_{out} + \frac{1}{i\omega C_{out}}. \quad (4.8)$$

Para obter as componentes C_{out} e R_{out} da impedância complexa Z_{out} (equação (4.8)) e assim aferir o modelo de circuito equivalente (Figura 4.3) procedemos com as medidas de câmara vazia, para as quais montámos o porta-amostras sem amostra variando a altura λ desde 3 mm a 6 mm com intervalos de 0,5 mm. Para cada valor de λ , montou-se o porta-amostras na câmara e fez-se a ligação ao Sieverts pneumático e ao *RLC300*, variando a pressão de hidrogénio por meio de expansões entre o volume de referência e a câmara desde o vazio até ao valor de 30 bar, e realizando as leituras de pressão e das medidas eléctricas em simultâneo.

A Figura 4.4 apresenta as medidas experimentais directas de R_{mes} e C_{mes} (equação (4.6)) obtidos para as diferentes configurações da câmara vazia.

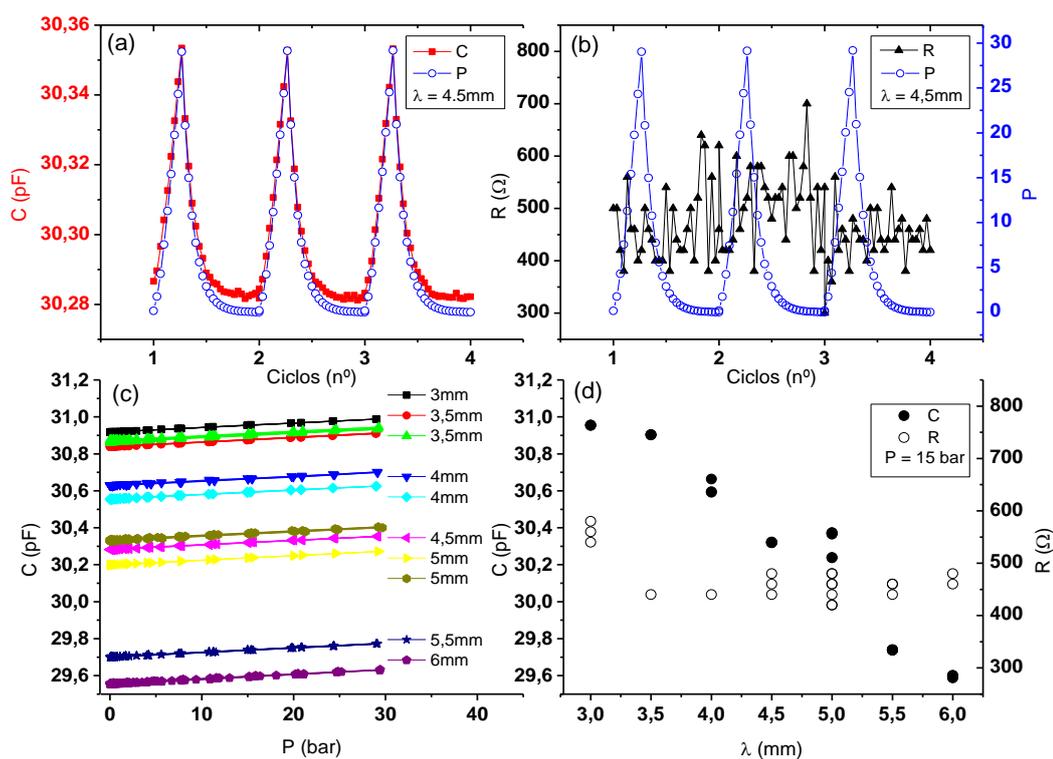


Figura 4.4: Medidas experimentais de capacidade e resistência elétrica com a câmara vazia. (a) Capacidade elétrica e a pressão em função dos ciclos para $\lambda=4,5$ mm. (b) Resistência elétrica e a pressão em função dos ciclos para $\lambda=4,5$ mm. (c) Capacidade elétrica com diferentes λ em função da pressão. (d) Variação da capacidade e resistência elétrica em função de λ para a pressão de 15bar.

Em cada ciclo (Figura 4.4a – exemplo com λ de 4,5mm) a variação da capacidade elétrica C_{mes} acompanha diretamente a variação da pressão de hidrogénio na câmara, sendo que este comportamento é reprodutível com os ciclos. Esta variação deve-se apenas à alteração da permissividade relativa do hidrogénio ϵ_{H_2} em função da pressão (May, et al., 2009), com uma relação aproximadamente linear (equação (4.1)), semelhante para todos os valores de λ (Figura 4.4c).

A resistência elétrica R_{mes} para a câmara vazia (Figura 4.4b – exemplo com λ de 4,5mm), quando observada em função dos ciclos apresenta um comportamento constante, não apresentando qualquer variação visível com a pressão. Este comportamento constante em relação à pressão é comum para os demais valores de λ .

Ambos os componentes C_{mes} e R_{mes} apresentam uma clara dependência com relação à variação de λ , como definida na geometria do porta-amostras (Figura 4.4c e Figura 4.4d).

A capacidade elétrica apresenta variações significativas com a variação da geometria interna (Figura 4.4c e Figura 4.4d – círculos fechados). A variação da componente resistiva em função de λ (Figura 4.4d – círculos abertos) deve-se apenas às alterações da geometria interna, pois ao modificar o valor de λ , alteramos a geometria dos componentes condutores internos da câmara, especificamente a altura ($G_v-\lambda$) da malha de cobre e do anel cilíndrico de cobre, modificando assim as porções do tubo e da malha de cobre que estão dentro da superfície gaussiana.

Para obter C_{out} e R_{out} resolvemos a equação (4.7) para cada medição individual, correspondente a um único par de valores (P, λ). Nos cálculos, tomamos os valores de Z_{gauss} derivados da respectiva geometria da câmara vazia (secção 4.2.1).

Como era de esperar, a componente real R_{out} não varia com a pressão, somente com a geometria (valor de λ). Deste modo, tomamos apenas um valor médio da dispersão de R_{out} para cada ciclo de medida.

Na Figura 4.5 temos os valores médios calculados da componente resistiva R_{out} , a qual mostra uma tendência exponencial com λ , sendo que para $\lambda=3$ mm temos o máximo da resistência, com a assíntota em aproximadamente 0,5 M Ω . Considerando os dados obtidos da resistência R_{out} para cada valor de λ , pode ajustar-se uma função exponencial dependente de três constantes (a_r, b_r e c_r),

$$R_{out} = a_r + b_r \exp(-\lambda/c_r). \quad (4.9)$$

Os resultados dos valores ajustados para as constantes da função são apresentados na Tabela 4.2.

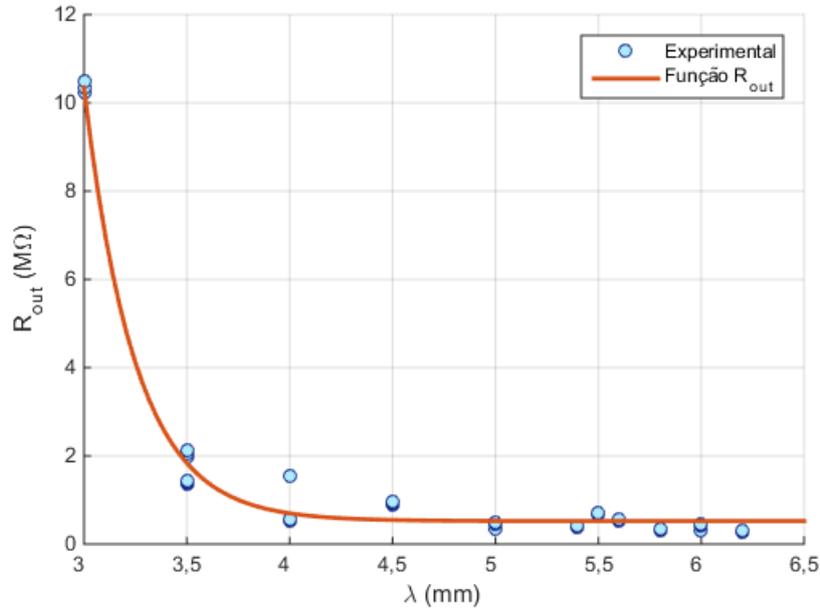


Figura 4.5: Valores da componente real R_{out} da impedância Z_{out} que descreve os componentes da câmara fora da superfície de Gauss, calculados a partir das medidas experimentais com a câmara vazia, em função do valor da altura λ do espaço da amostra. A curva contínua é o resultado do ajuste de mínimos quadrados de uma função exponencial.

A capacidade elétrica para a câmara vazia varia com a pressão (permissividade do hidrogénio ϵ_{H_2}) e a geometria (valor de λ), por isso, procuramos uma funcionalidade de C_{out} para as mesmas variáveis.

Começamos por observar a variação da capacidade C_{out} em função da pressão. Do mesmo modo que C_{mes} , constatamos uma variação linear ($C_{out}(P) = c_{0out} + \kappa P$), mas o declive κ desta função é variável com λ , de forma que $\kappa(\lambda)$.

Na Figura 4.6 apresentamos os valores obtidos para o declive $\kappa(\lambda)$. A linha tracejada é resultado de um ajuste linear:

$$\kappa(\lambda) = \kappa_0 + \alpha \lambda . \quad (4.10)$$

O valor obtido para κ_0 é nulo dentro da incerteza do ajuste, pelo que o fixamos a zero num novo ajuste. O valor então obtido para α é apresentado na Tabela 4.2.

Deste modo obtemos o primeiro parâmetro empírico da função $C_{out}(\lambda, P)$ correspondente à sua funcionalidade com P : $\kappa P = \alpha \lambda P$. A ordenada na origem c_{0out} não fica determinada neste ajuste e é incorporada na ordenada na origem da função global $C_{out}(\lambda, P)$ (equação (4.11)).

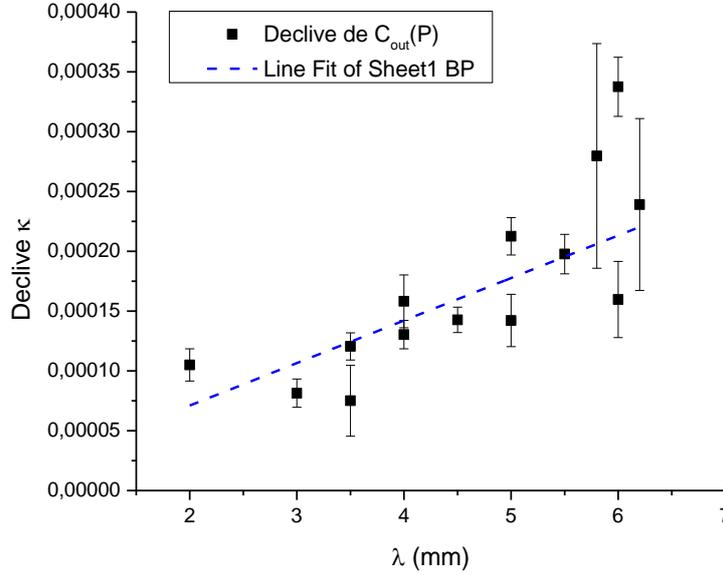


Figura 4.6: Valores do declive κ da função $C_{out}(P)$ obtidos por ajuste linear aos dados experimentais da componente imaginária da impedância Z_{out} que descreve os componentes da câmara fora da superfície de Gauss, calculados a partir das medidas experimentais com a câmara vazia. A reta tracejada é um ajuste linear à variação do declive $\kappa(\lambda)$ com a variação de λ .

Em relação à variação com a altura λ , para cada conjunto de dados verificamos uma tendência quadrática acentuada como se pode observar na Figura 4.7. Deste modo, podemos fazer um ajuste de uma superfície ao conjunto total de medidas experimentais em função de λ e levando em consideração a inclinação da superfície com relação à pressão pelo parâmetro α , já definido, ficando C_{out} definido como:

$$C_{out} = (c_0 + \alpha P \lambda + \beta \lambda + \gamma \lambda^2) pF. \quad (4.11)$$

Os parâmetros c_0 , β e γ obtidos deste ajuste são apresentados na Tabela 4.2, juntamente com o parâmetro α obtido da relação com P .

Tabela 4.2: Valores das constantes para as funções componentes da impedância Z_{out} obtidas por meio de ajustes das equações (4.9), (4.10) e (4.11) aos dados experimentais.

R_{out}		C_{out}	
a_r	$5,2(5) \times 10^5$	c_0	-2,211(44)
b_r	$1,7(1.1) \times 10^{12}$	α	$3,5(2) \times 10^{-5}$
c_r	0,248(13)	β	1,064(22)
		γ	-0,0877(25)

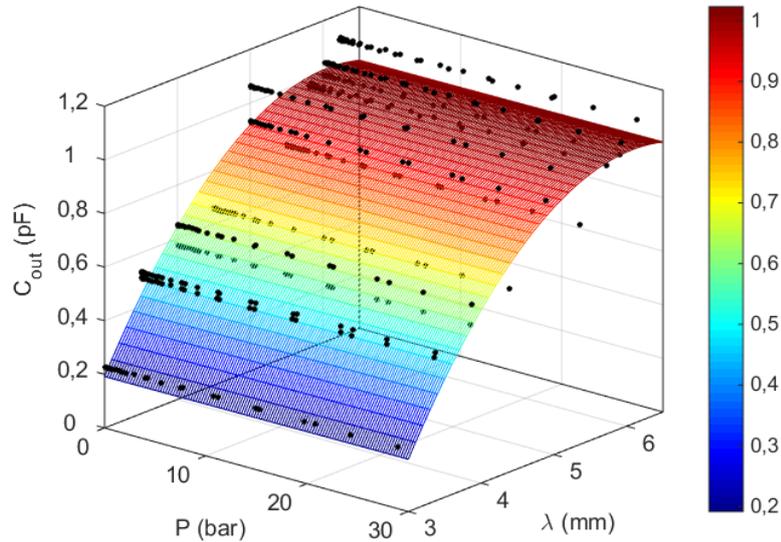


Figura 4.7: Valores da capacidade C_{out} obtidos experimentalmente com a câmara vazia e a superfície ajustada, em função da altura λ e da pressão P .

Estes parâmetros das componentes da impedância complexa Z_{out} são constantes para esta câmara, de modo que só necessitamos de os calibrar uma única vez.

4.2.3 Circuito equivalente para amostras condutoras

Quando falamos de materiais para o armazenamento de hidrogénio, estamos falando primordialmente de pós e neste caso particular estamos tratando de ligas metálicas em pó, cujo tamanho de grão pode variar de centenas de μm até cerca de $5 \mu\text{m}$. Os materiais podem ser representados por diversos tipos de circuitos equivalentes. Neste caso, temos um material condutor (partículas sólidas do hidreto) e um dielétrico (gás). A construção de qualquer modelo de circuito equivalente passa pelo conhecimento das propriedades elétricas do material, todavia o nosso objetivo é utilizarmos um circuito equivalente para obtermos fundamentalmente

parâmetros geométricos da amostra (variação volumétrica), de modo que podemos empregar um modelo de circuito simples e devidamente calibrado. Tratando-se de pós, devemos levar em conta o volume ocupado pelo material sólido e o volume ocupado pelo gás.

A impedância complexa Z_λ corresponde ao circuito equivalente esquematizado na Figura 4.8, relativo à porção da câmara destinada a acomodar a amostra, de altura λ . Esta está parcialmente preenchida pela amostra em pó com altura definida por L_c tendo a porção acima da amostra a altura complementar definida por $(\lambda - L_c)$. Deste modo o circuito equivalente pode ser representado com três elementos:

- 1) A resistência elétrica R_b descreve a porção sólida, onde se englobam os contactos do material condutor com o eléctrodo interno, os contactos entre os grãos e ainda a própria resistência interna do material a ser estudado.
- 2) Em série com R_b , temos C_p cuja função é descrever o efeito capacitivo do gás que permeia os poros entre os grãos, limitando-se à altura total da amostra L_c .
- 3) Na parte acima da amostra temos uma porção de gás, sendo esta representada por um elemento capacitivo C_g com altura $(\lambda - L_c)$.

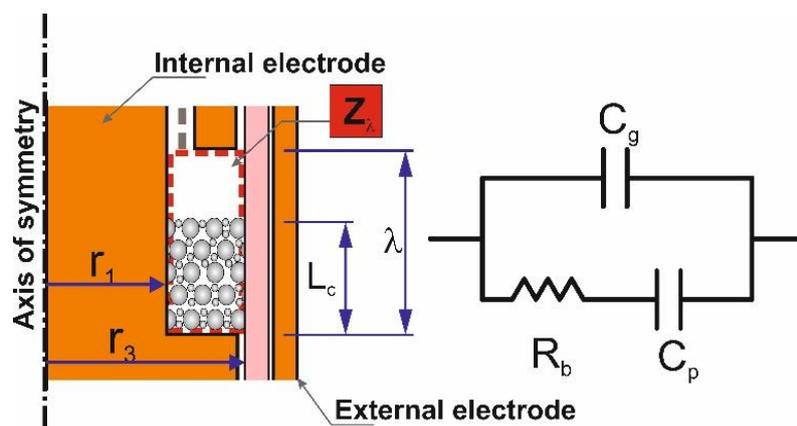


Figura 4.8: Diagrama esquemático em corte da câmara de dilatação e circuito equivalente para Z_λ do espaço, delimitado no esquema por uma linha tracejada (---), destinado a acomodar a amostra condutora em pó.

Os três elementos do circuito equivalente dependem da altura efetiva da amostra condutora L_c e das propriedades dos dielétricos. Com o uso da simetria cilíndrica axial definimos para a resistência

$$R_b = \frac{\rho \ln(r_3/r_1)}{2\pi L_c}, \quad (4.12)$$

sendo ρ a resistividade global da amostra, compreendendo a resistividade interna dos grãos e os contactos entre eles.

A porção dielétrica é definida no circuito de impedância complexa por meio das capacidades C_g e C_p as quais são expressas por:

$$C_g = \frac{2\pi\epsilon_{H_2}(\lambda - L_c)}{\ln(r_3/r_1)}, \quad (4.13)$$

$$C_p = \frac{2\pi\epsilon_{H_2}L_c}{\ln(r_3/r_1)} B_{cn}. \quad (4.14)$$

A capacidade elétrica C_g (equação (4.13)) deriva diretamente da geometria da porção de gás acima da amostra e é dependente da permissividade do hidrogénio ϵ_{H_2} , a qual varia com a pressão (May, et al., 2009) (equação (4.1)).

A capacidade elétrica C_p (equação (4.14)) é a capacidade do conjunto de espaços entre os grãos da amostra que são preenchidos pelo gás, sendo dependente da permissividade do hidrogénio ϵ_{H_2} e da geometria da amostra como um todo mas fundamentalmente do volume de gás entre os grãos. No entanto o espaço de gás que permeia os grãos apresenta uma geometria irregular e complexa, não sendo trivial a modelização da sua capacidade equivalente. Devido à complexidade desta geometria optamos por agregar um fator multiplicativo B_{cn} com a função de modelizar os parâmetros geométricos de C_p (ver secção 4.2.4), mantendo no entanto a funcionalidade com a geometria global do volume de pó, em particular com a altura L_c (secção 4.4).

A determinação do valor de B_{cn} deve ser feita por meio de ensaios experimentais, através de medições de calibração com amostras de valores conhecidos dos parâmetros geométricos relevantes, ou seja, L_c , λ e volume de espaço vazio entre os grãos (ver secção 4.4).

Finalmente, a impedância complexa Z_λ é definida conforme o circuito equivalente esquematizado na Figura 4.8, por meio da resistência R_b e dos condensadores C_g e C_p , aqui representados respetivamente por meio das reactâncias capacitivas χ_{cg} e χ_{cp} :

$$Z_\lambda = \frac{(R_b + \chi_{cp}) \chi_{cg}}{\chi_{cg} + R_b + \chi_{cp}}. \quad (4.15)$$

Na secção 4.3 apresentamos o algoritmo para a obtenção dos parâmetros geométricos e de calibração a partir dos dados experimentais C_{mes} e R_{mes} .

4.2.4 A função B_{cn}

O volume total ocupado pela amostra dentro da câmara é dividido em duas fases, uma gasosa (espaço entre os grãos com hidrogénio) e a fase sólida (metal, liga metálica, hidretos, compósitos, etc). A fase sólida (grãos) pode apresentar particularidades quanto à condutividade, todavia esta é modelada no circuito equivalente por meio de uma resistência elétrica (equação (4.12)), compondo a parte real da impedância complexa da amostra. Caso a amostra não possa ser tratada como um condutor, o modelo precisaria ser ajustado de modo a contemplar este caso em particular.

Tratando-se de materiais condutores, do ponto de vista das medidas de capacidade elétrica, a fase sólida (grãos) simplesmente será tratada como parte do eléctrodo, deste modo a porção imaginária da impedância da amostra representada pela capacidade elétrica C_p (equação (4.14)) é dependente da geometria global da amostra e da permissividade elétrica do hidrogénio, mas principalmente, como apresentado na secção anterior, esta capacidade depende do volume e da estrutura dos espaços entre os grãos condutores da amostra.

O volume do espaço vazio entre os grãos pode ser quantificado pela noção de porosidade. Vamos aqui seguir a nomenclatura das referências (Suzuki, 2007; Charlas, et al., 2012; Charlas, et al., 2013; Matsushita, et al., 2013) e empregar o termo porosidade θ como a relação entre o volume de espaços vazios entre os grãos e o volume total ocupado pelo pó (também referida como a fração de vazio). Porosidade é então definida pela seguinte expressão:

$$\theta = \frac{V_v}{V_T} = 1 - \frac{m}{V_T d}, \quad (4.16)$$

onde V_v é o volume total dos espaços entre os grãos; V_T é o volume total ocupado pelo anel da amostra dentro do porta-amostras capacitivo, obtido diretamente dos raios e da altura L_c ($V_T = \pi (r_3^2 - r_1^2) L_c$); m é a massa total do pó; d é a densidade cristalográfica ou densidade verdadeira do material sólido dos grãos, sendo a densidade dependente da concentração de hidrogénio intersticial na rede cristalina e conhecida através de medidas de difracção de raios-X (ver figura 5.2 para o exemplo do hidreto de LaNi_5).

Desta forma, a função B_{cn} deve depender da porosidade das amostras, que por sua vez depende da densidade do material, a qual é modificada com a concentração de hidrogénio. Por exemplo, a liga metálica LaNi_5 apresenta a densidade de 8300 kg/m^3 e o hidreto LaNi_5H_6 a densidade de 6500 kg/m^3 (Matsushita, et al., 2013).

Os diversos tamanhos, formas dos grãos e a morfologia das suas superfícies podem influenciar a capacidade global equivalente a toda a amostra, C_p . Os espaços entre os grãos podem ser fragmentados como condensadores infinitesimais, com a distância entre as placas multivariável. Posto desta forma, o condensador C_p é a capacidade equivalente desta malha de condensadores existentes entre os grãos, não sendo a modelização da sua dependência com essa geometria complexa um problema nada trivial. Por esta razão, espera-se que B_{cn} seja uma função de θ mas que possa apresentar alguma dependência com outras variáveis do sistema e sua determinação deve assim ser obtida por medidas de calibração com amostras de valores conhecidos (secção 4.4).

4.3 Tratamento de dados

Nos ensaios com a câmara de dilatação obtemos para cada ponto da isotérmica (a pressão P , a concentração de hidrogénio c_H) as medidas elétricas R_{mes} e C_{mes} . A partir do par de valores das medidas elétricas pretende-se obter um par de valores dos parâmetros físicos/geométricos correspondentes, não definidos pelo modelo e calibrações: a altura da amostra L_c e a resistividade global ρ . Para este trabalho precisamos resolver um sistema de equações com as componentes real e imaginária do modelo de circuito equivalente Z_{cir} (equação (4.5)):

$$\begin{cases} R_{cir}(L_c, \rho) = R_{mes} \\ C_{cir}(L_c, \rho) = C_{mes} \end{cases}, \quad (4.17)$$

e para resolver este sistema desenvolvemos um algoritmo de otimização em MATLAB para a busca da melhor solução (L_c, ρ) . Dada a complexidade de Z_{cir} e a interdependência dos parâmetros (L_c, ρ) , optamos pelo desenvolvimento de um algoritmo baseado num método gráfico para o tratamento dos dados, visto que não é trivial obter uma solução analítica para este sistema de equações.

Em algoritmos de otimização, a definição dos limites de cada variável pode ser problemática, todavia neste sistema a variável L_c (altura da amostra) tem valor mínimo zero (câmara vazia) e máximo $L_c = \lambda$, para o qual a amostra está ocupando totalmente o espaço disponível. Entretanto consideremos para a resistividade ρ os limites de $1\mu\Omega m$ a $1 G\Omega m$, sendo que o valor mínimo corresponde à resistividade interna dos grãos como apresentado por Ishikawa, et al. (1995), com medidas do sistema $LaNi_5-H_x$ a atingirem valores de $8\mu\Omega m$ para a concentração máxima de hidrogénio. Além do intervalo de busca para as variáveis, necessitamos o conhecimento prévio da massa m , da pressão na câmara P , a respetiva concentração de hidrogénio c_H e o valor da altura λ .

Combinando cada valor do par (L_c, ρ) , juntamente com as propriedades do material (m, P, c_H, λ) e substituindo no modelo, temos os valores das componentes real (Figura 4.9) e imaginária (Figura 4.10) da função Z_{cir} , que correspondem ao nosso campo de busca.

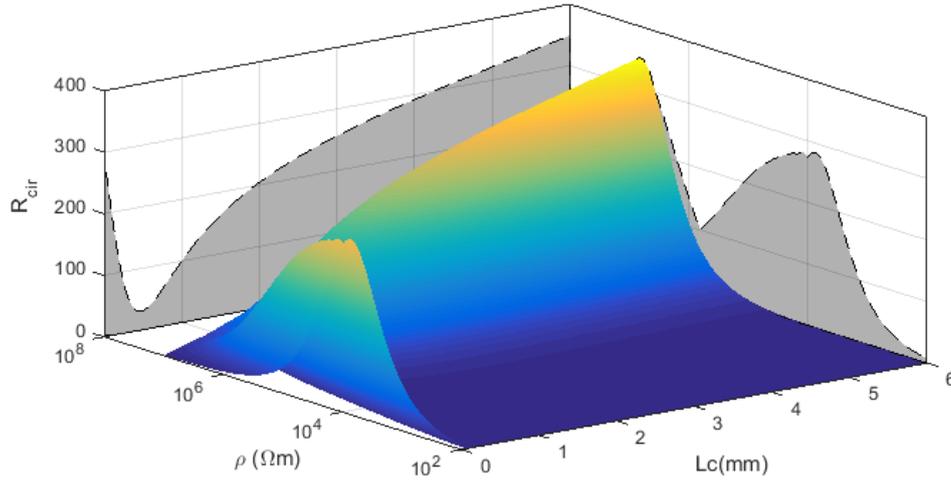


Figura 4.9: Componente real R_{cir} do modelo de impedância complexa para o intervalo considerado para os parâmetros (L_c, ρ) .

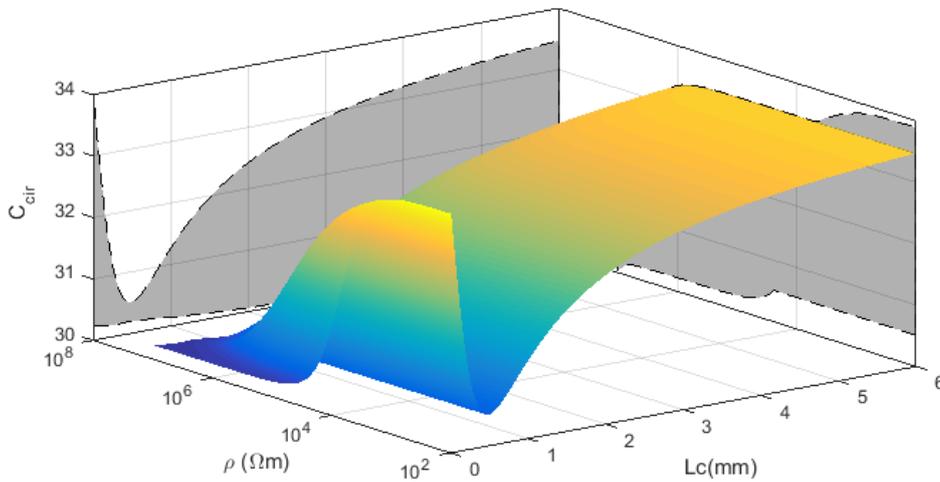


Figura 4.10: Componente imaginária C_{cir} do modelo de impedância complexa para o intervalo considerado para os parâmetros (L_c, ρ) .

Para solucionar o sistema de equações (4.17), precisamos encontrar o par de valores (L_c, ρ) que o satisfaça. Para isto, comparamos os valores medidos (R_{mes}, C_{mes}) com cada ponto do modelo de circuito (R_{cir}, C_{cir}) dentro do campo de busca através do quadrado da diferença entre eles:

$$\begin{cases} (R_{\text{mes}} - R_{\text{cir}})^2 = \delta R \\ (C_{\text{mes}} - C_{\text{cir}})^2 = \delta C \end{cases} \quad (4.18)$$

A solução é o par (L_c, ρ) que anule δR e δC simultaneamente. Começamos por procurar os zeros das diferenças quadráticas separadamente, encontrando dois conjuntos de valores do par (L_c, ρ) distintos, para os quais δR e δC tendem para zero.

A diferença quadrática da resistência elétrica δR é apresentada na Figura 4.11, para uma medida experimental exemplificativa (Capítulo 5 - amostra AM4), onde se observa uma coleção de valores a tender para zero que sobressaem ao plano principal, descrevendo uma linha sinuosa no plano (L_c, ρ) . A diferença quadrática da capacidade elétrica δC , apresentada na Figura 4.12, tem em destaque um outro conjunto de valores, agora percorrendo todos os valores da resistividade elétrica ρ , notando-se no entanto que a variação da capacidade nos indica apenas uma gama de valores em forma de ‘L’ por todo o plano (L_c, ρ) , enquanto para a resistência elétrica os valores são mais diversificados em L_c e restritos para ρ . Esta diferença das superfícies é devida à natureza capacitiva da câmara, demonstrando assim a sua sensibilidade de medida.

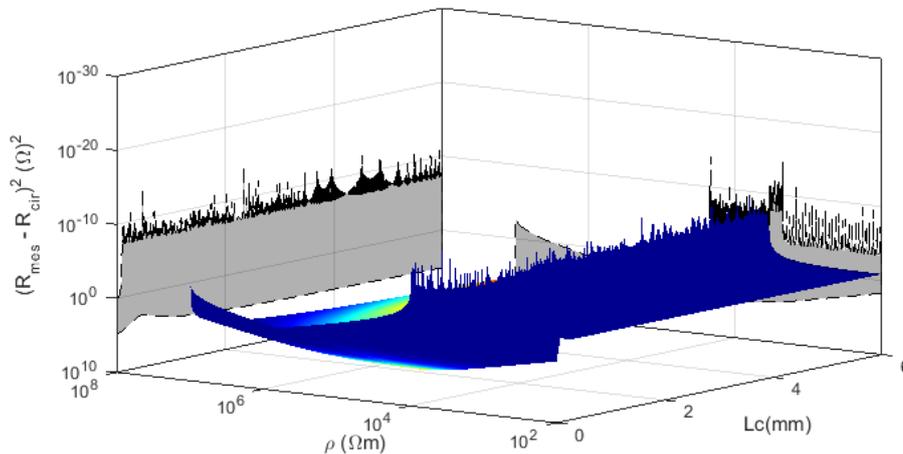


Figura 4.11: Diferenças quadráticas $\delta R = (R_{\text{mes}} - R_{\text{cir}})^2$ entre os valores medidos e do circuito equivalente da componente real de Z_{cir} em função dos parâmetros (L_c, ρ) . A escala vertical está invertida, de modo a mostrar os valores mais próximos de zero para cima.

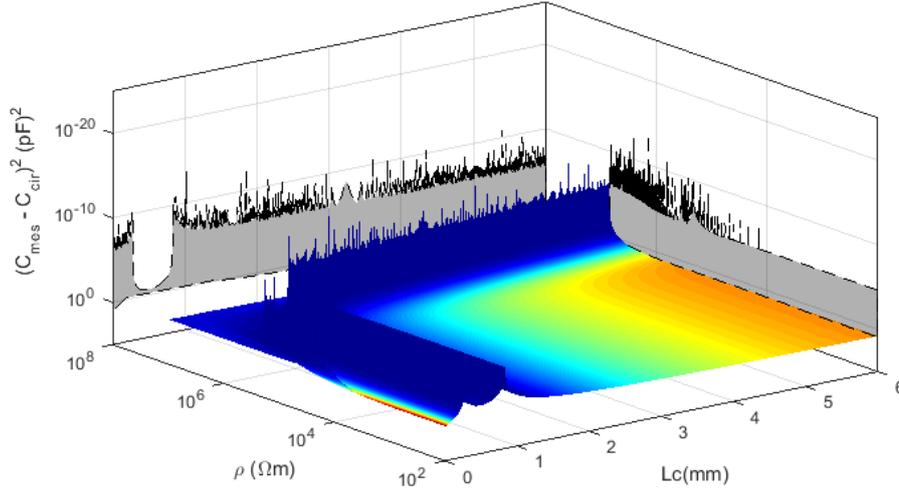


Figura 4.12: Diferenças quadráticas $\delta C = (C_{mes} - C_{cir})^2$ entre os valores medidos e do circuito equivalente da componente imaginária de Z_{cir} em função dos parâmetros (L_c, ρ) . A escala vertical está invertida, de modo a mostrar os valores mais próximos de zero para cima.

A resolução limitada do cálculo numérico (número de casa decimais) resulta no aspecto irregular dos valores mínimos nesses gráficos, que correspondem a zeros das superfícies.

Para encontrar a solução (L_c, ρ) que anule simultaneamente δR e δC fazemos a soma das duas superfícies da Figura 4.11 e da Figura 4.12 e identificamos o zero da soma utilizando o método gráfico.

As diferenças quadráticas δR e δC podem apresentar valores com várias ordens de grandeza de diferença, pelo que optamos por uma normalização para harmonizar as respetivas escalas na soma:

$$(\delta_n R + \delta_n C) = \frac{\delta R - \text{Min}(\delta R)}{\text{Max}(\delta R)} + \frac{\delta C - \text{Min}(\delta C)}{\text{Max}(\delta C)} \quad (4.19)$$

Na Figura 4.13(a) e (b) apresentamos as normalizações das diferenças quadráticas para a resistência elétrica e para a capacidade, assim como a soma das componentes (Figura 4.13(c)). Com a escala vertical invertida, para facilitar a visualização, a indexação do ponto mínimo (pico do gráfico da Figura 4.13(c)) indica-nos o par de valores solução (L_c, ρ) , os quais são lidos nos respetivos eixos.

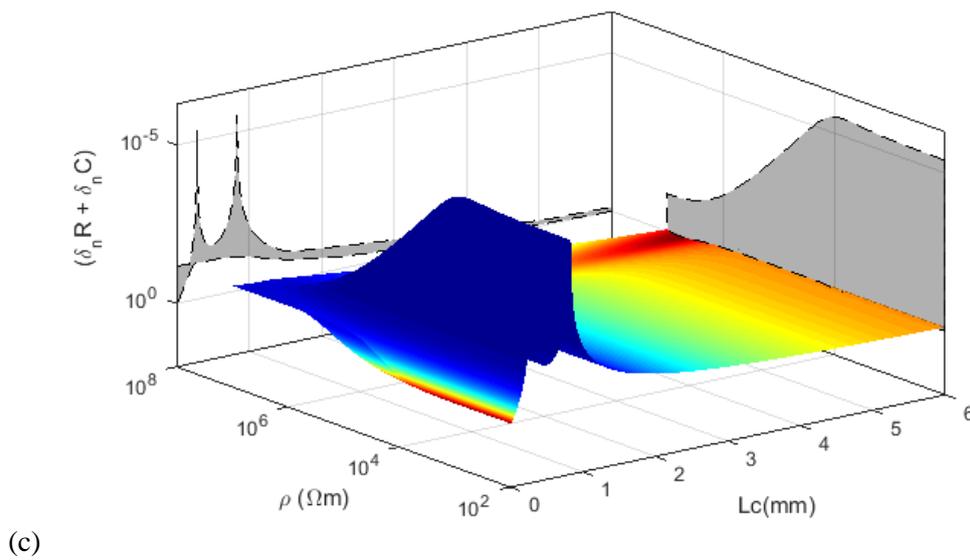
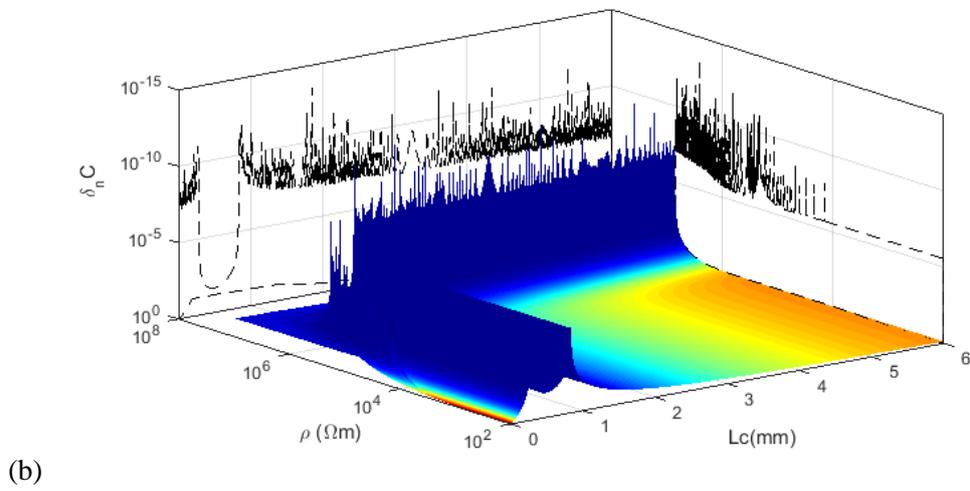
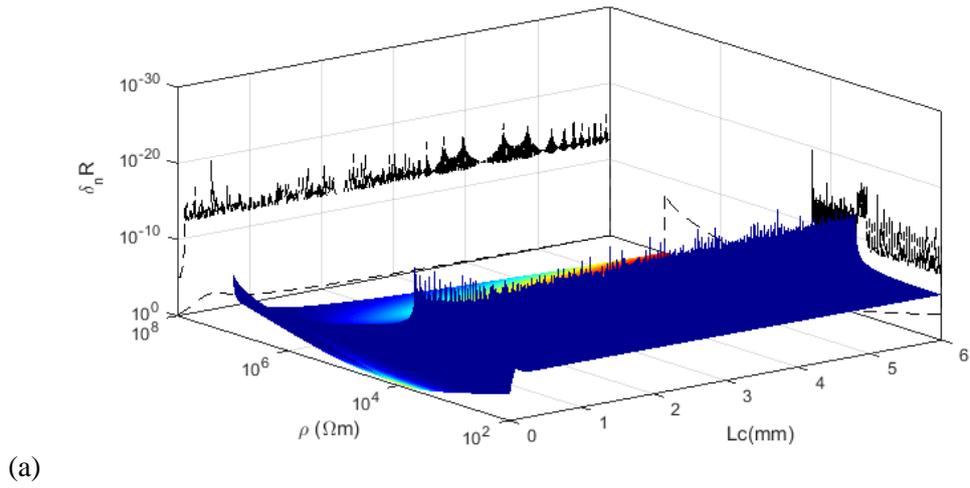


Figura 4.13: Superfícies normalizadas das diferenças quadráticas (a) δR , (b) δC e (c) a soma das diferenças quadráticas normalizadas. As escalas verticais estão invertidas, de modo a mostrar os valores mais próximos de zero para cima.

Esta leitura depende fundamentalmente do número de pontos para cada vetor de parâmetros (L_c , ρ), de modo que, quando o campo de busca não contempla o valor parâmetro solução, não iremos obter um pico bem definido, mas sim uma indicação da região onde se encontra o mínimo da função soma (zeros). No caso apresentado na Figura 4.13c trata-se da região dos valores L_c ligeiramente menor que 1 mm e $\rho \approx 10^4 \Omega m$, como se pode observar pelas projeções sombreadas da função. Deste modo é necessário continuar a busca por um segundo método de otimização.

Com o conhecimento da região mais próxima do mínimo, utilizamos o método de otimização de mínimos quadrados com base no intervalo de confiança (*lsqnonlin* com algoritmo *Trust-Region-Reflective* do Matlab (MATLAB, 2015)), onde com o mínimo obtido no método gráfico, definimos um intervalo restrito de busca em volta do ponto mínimo do gráfico, e por cálculos iterativos tentamos encontrar uma solução ainda melhor. Se essa etapa apenas repete o valor obtido do gráfico, significa que já tínhamos encontrado a melhor solução.

Como a melhor solução depende das especificações do campo de busca, para a evolução deste estudo é necessário especificar ainda mais a região do intervalo de confiança para a busca das soluções dos parâmetros (L_c , ρ). Na Figura 4.14 apresentamos o fluxograma do algoritmo de busca, onde para confirmar o valor ou melhorar a solução repetimos o processo utilizando a primeira aproximação como ponto de referência para gerar um novo conjunto de valores para os quais truncamos os limites de busca em $\pm 25\%$ do ponto obtido no primeiro loop, incluindo também a solução da primeira tentativa. Como a busca gráfica depende do número de pontos do campo de busca, num segundo loop aumentamos o número de pontos N_p de cada vetor somando o número prévio multiplicado por um quarto do valor do loop ($N_p = N_p + N_p * \text{loop} * 0,25$). Com o limite de três loops atinge-se um refinamento do campo de busca suficiente para obtermos o melhor valor com uma boa precisão, visto que no terceiro loop temos mais que o triplo dos pontos iniciais concentrados na região próxima do valor final. Obtemos assim com grande evidência o par que é solução dos parâmetros (L_c , ρ) destacado

como um pico muito bem definido (Figura 4.15), podendo assim, no algoritmo, passar para o próximo ponto de medida.

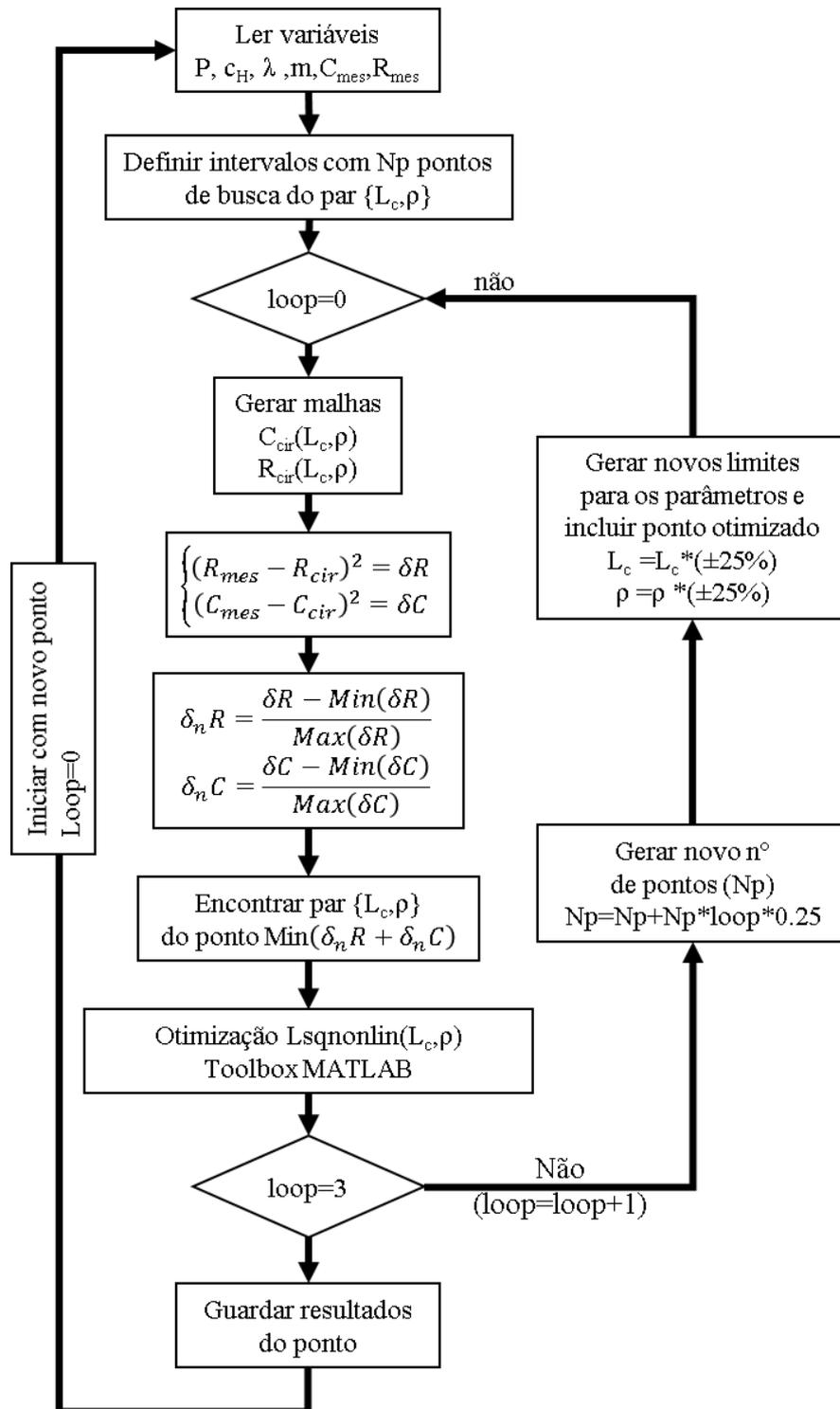


Figura 4.14: Fluxograma do algoritmo aplicado para o tratamento de dados obtidos com a câmara de dilatação capacitiva.

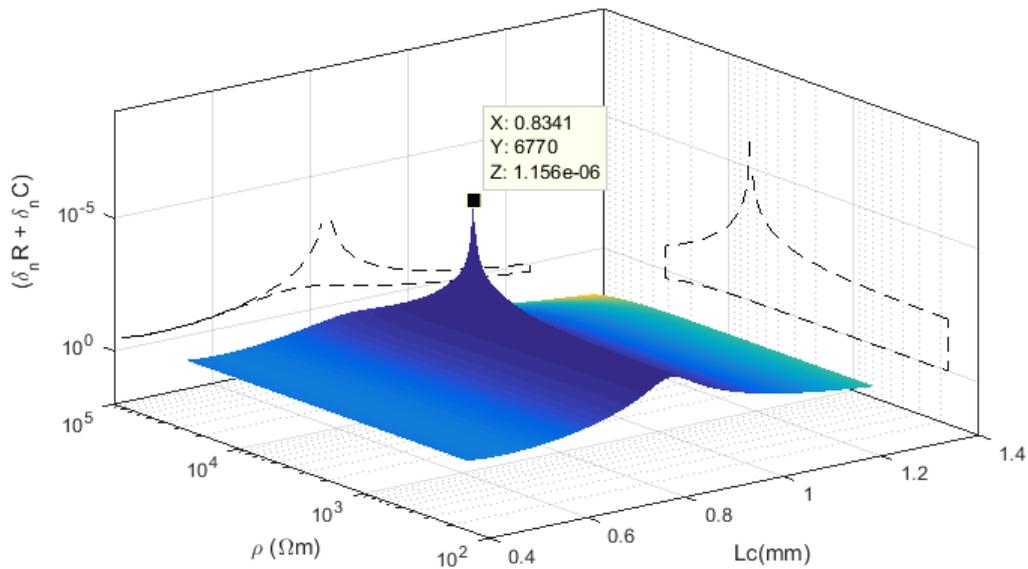


Figura 4.15: Superfície da soma das diferenças quadráticas normalizadas para o intervalo de confiança restrito após três loops do algoritmo. A escala vertical está invertida, de modo a mostrar os valores mais próximos de zero para cima.

4.4 Variação da altura da amostra e a calibração B_{cn}

Para avaliar a função B_{cn} utilizamos duas porções da liga metálica $LaNi_5$ não hydrogenada, a primeira esmagada e a segunda pulverizada por ciclos prévios de hydrogenação. A fim de verificar a universalidade desta calibração incluímos também outras duas ligas metálicas com alta capacidade para absorver hidrogénio: uma liga do tipo AB, FeTi (Sandrock, 1999) com duas diferentes composições $FeTi_{1,1}Al_{0,043}$ (amostra com 2% de alumínio) e $FeTi_{1,1}Al_{0,135}$ (amostra com 6% de alumínio) (Domingos, 2008); um compósito do $TiV_{0,8}Cr_{1,8}+Hf_7Ni_{10}$ (Miraglia, et al., 2007; Gil, et al., 2011; Charlas, et al., 2012).

Os diferentes tamanhos de grão em um empacotamento natural formam diferentes graus de porosidade (Yang, et al., 2000; Yang, et al., 2006), e ao misturar porções de tamanhos de grãos variados podemos alterar a forma do empacotamento reduzindo a porosidade (Prior, et al., 2013).

A fim de obter porosidades diferentes, separamos os pós em tamanhos de grão com peneiras de 180 μm , 90 μm e 45 μm , e com uma balança de precisão procuramos fazer combinações binárias ou ternárias com os grãos de tamanhos diferentes (aumentando a massa) e que ocupassem o mesmo volume do porta-amostras, atingindo assim porosidades variadas. As medidas com LaNi_5 pulverizado pela hidrogenação prévia foram realizadas sem mistura de grãos por definirem porosidades elevadas.

Fizeram-se medidas com amostras de porosidades entre cerca de 40 e 75% com valores de λ entre 3 e 6mm com intervalos de 0,5mm e para cada valor de λ variações de L_c de 1 mm a $L_c=\lambda$. Todas estas medidas foram realizadas à pressão atmosférica, com ar (permissividade fixa). Em cada ponto coletámos aproximadamente 5 min de medidas da capacidade e resistência elétrica e utilizámos uma distribuição gaussiana normal para obtermos o valor médio de cada ponto.

Na Figura 4.16 temos os valores da capacidade elétrica C_{mes} obtidos nas medidas experimentais para o intervalo total de λ e L_c . A superfície formada mostra claras dependências com λ e L_c , estando as aparentes incongruências relacionadas com a dependência com a porosidade.

Com os dados da capacidade elétrica podemos observar um aumento mais significativo quando fixamos um determinado valor de λ e aumentamos L_c . Este efeito está relacionado com o aumento de superfícies internas devido ao maior volume de pó, ou seja toda a geometria complexa formada pelos espaços entre os grãos. No entanto, se fixarmos um valor de L_c e aumentarmos λ , constatamos uma diminuição suave da capacidade que está correlacionada com o aumento do espaço de gás na parte superior da amostra, sendo a geometria dos poros constante.

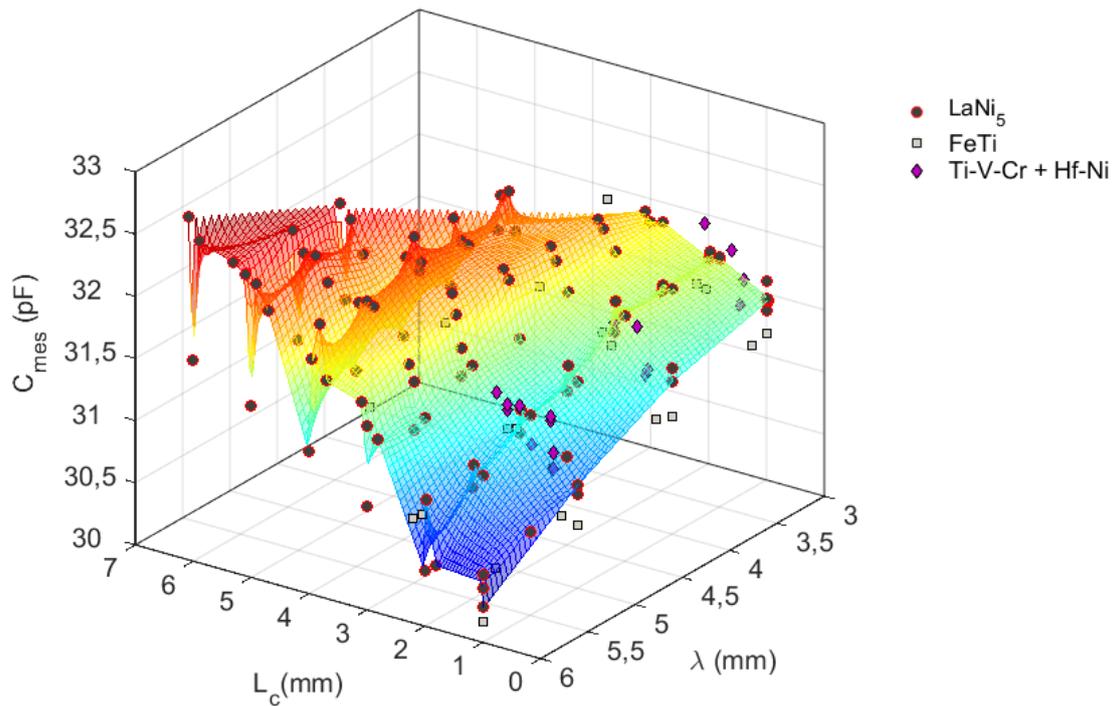


Figura 4.16: Medidas experimentais da capacidade elétrica em pressão atmosférica (ar) com variações de porosidade (43% - 75%), L_c (1mm – 6mm) e λ (3mm – 6mm), obtidas com amostras de três ligas ou compósitos intermetálicos não hidrogenados.

A dependência com a porosidade dos valores medidos de C_{med} e R_{med} é apresentada na Figura 4.17. A dispersão em ambos os parâmetros para cada valor de porosidade é devida à dependência com λ e L_c .

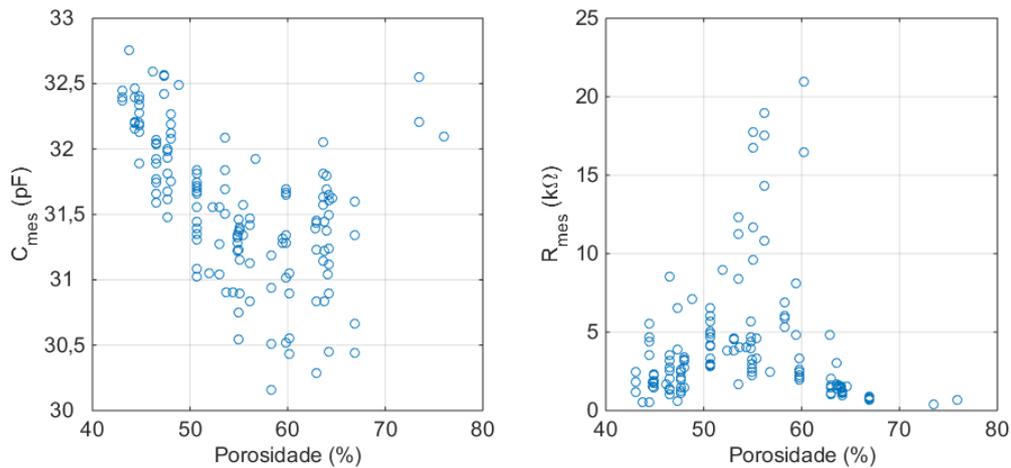


Figura 4.17: Medidas experimentais da capacidade e resistência elétrica apresentadas em função da variação da porosidade, obtidas com amostras de três ligas ou compósitos intermetálicos não hidrogenados, com valores de L_c na gama de 1mm a 6mm e de λ na gama de 3mm a 6mm.

Cada medida individual de calibração tem bem definido todos os parâmetros da impedância global do circuito Z_{cir} (equação (4.5)) exceto a resistividade ρ e B_{cn} , parâmetros de Z_{λ} (equações (4.12) e (4.14)). Assim, é possível obter os valores únicos dos pares de valores (ρ , B_{cn}) correspondentes aos valores (C_{mes} , R_{mes}) de cada medida de calibração.

Devido à complexidade da função $Z_{cir}(\rho, B_{cn})$ do modelo equivalente, utilizamos o MATLAB para resolver o sistema de equações para cada medida de calibração empregando o mesmo algoritmo apresentado na secção 4.3, agora para as variáveis (ρ, B_{cn}) em vez de (L_c, ρ):

$$\begin{cases} R_{cir}(\rho, B_{cn}) = R_{med} \\ C_{cir}(\rho, B_{cn}) = C_{med} \end{cases} \quad (4.20)$$

Como discutido na secção 4.2.4, B_{cn} depende da geometria do espaço da amostra e da porosidade (equação (4.16)). A Figura 4.18 apresenta os resultados obtidos para o parâmetro de calibração B_{cn} em função de λ e θ . A dependência de B_{cn} com L_c está englobada na dependência com θ . Esta distribuição de pontos pode ser representada por uma superfície definida por polinómios de grau 1 para λ e grau 2 para θ , os quais estão expressos na seguinte equação:

$$B_{cn} = b_{c0} + b_{c1}\lambda + b_{c2}\theta + b_{c3}\lambda\theta + b_{c4}\theta^2 . \quad (4.21)$$

Na Tabela 4.3 apresentamos os valores dos 5 coeficientes da equação (4.21) obtidos pelo ajuste do polinómio aos pontos de calibração experimental, depois de centrar as escalas das variáveis sobre a média dos seus valores experimentais e normalizando a seu desvio-padrão. A Figura 4.18 mostra a superfície ajustada sobreposta com os valores calculados do B_{cn} .

Tabela 4.3: Coeficientes do polinómio B_{cn} (equação (4.21)) ajustado para as medidas de calibração, com grau 1 em λ e grau 2 em θ . λ é centrado na média 4,712 e normalizada para o desvio-padrão 1,026 e θ é centrado em 0,5461 e normalizada para 0,07816

B_{cn}	
b_{c0}	5,70(15)
b_{c1}	0,83(11)
b_{c2}	-1,19(11)
b_{c3}	-0,68(12)
b_{c4}	1,02(15)

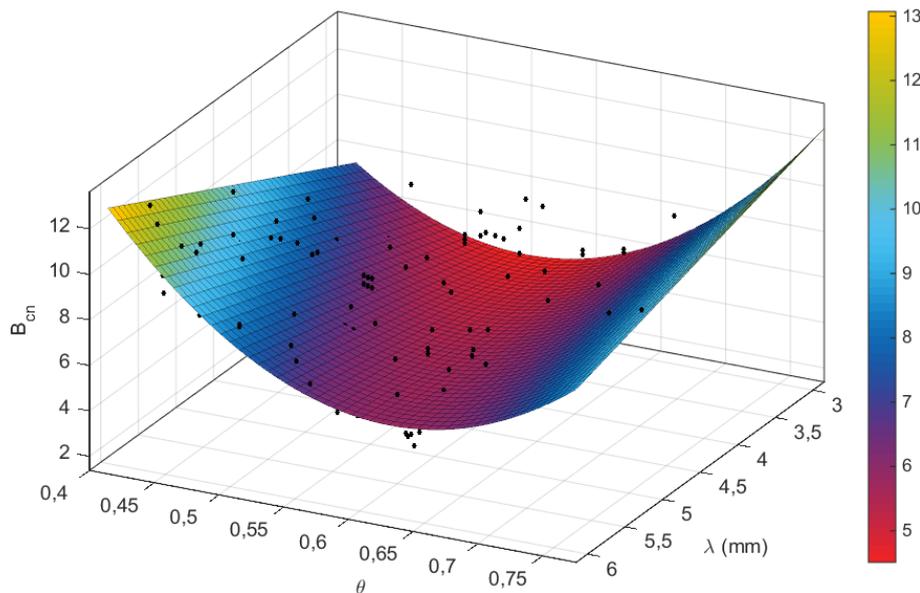


Figura 4.18: Valores do parâmetro B_{cn} obtidos a partir das medições de calibração e a superfície do polinómio de ajuste da equação (4.21) em função da porosidade θ e da altura λ .

Uma eventual dependência dos valores de B_{cn} com a permissividade do gás foi investigada com medições em uma amostra de LaNi_5 com a geometria fixa, variando a pressão com um gás inerte em vez de hidrogénio, de modo que pudemos variar simplesmente a permissividade eléctrica do gás (Schmidt, et al., 2003) sem variar os parâmetros da rede cristalina da liga metálica e consequentemente sem alterar a altura L_c , θ , λ e ρ .

Escolhemos o gás inerte árgon por apresentar uma permissividade mais elevada do que o hidrogénio, permitindo que as medições pretendidas fossem realizadas dentro de um intervalo de pressão razoável. A Figura 4.19 mostra, em função da permissividade, os valores da

capacidade elétrica C_{mes} e os valores de L_c obtidos usando a função de calibração e a metodologia descrita na secção 4.3. Nesta figura, convertemos os valores da pressão e permissividade do Ar para os valores correspondentes para H_2 . Os valores calculados de L_c não variam com a permissividade do gás dentro dos erros experimentais.

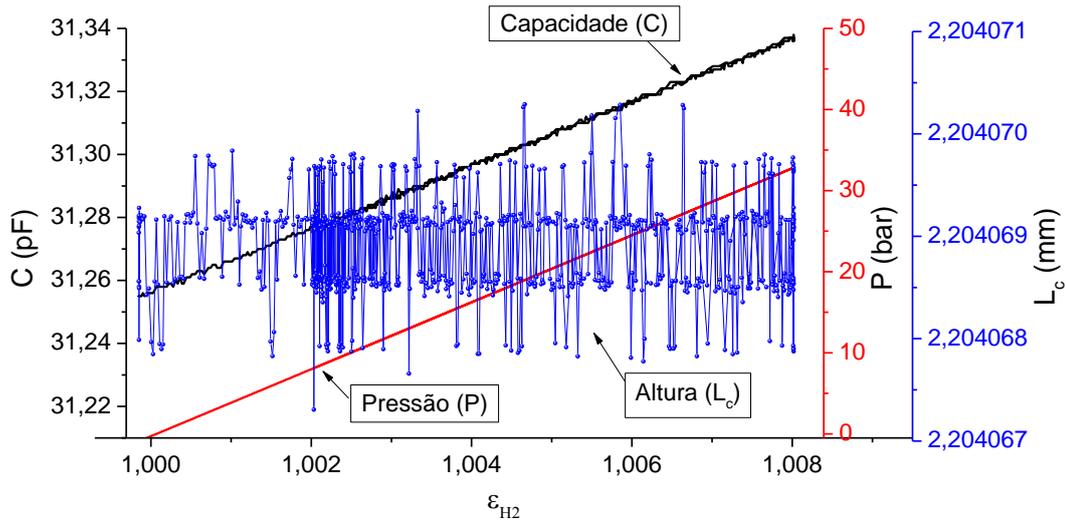


Figura 4.19: Medida de capacidade C_{mes} e os valores calculados da altura da amostra L_c , obtidos numa amostra de $LaNi_5$ não hidrogenada com geometria constante, em função da permissividade do gás contido na câmara (Árgon), cuja relação com a pressão é conhecida.

4.5 Comparação dos componentes do circuito equivalente

Nesta secção descrevemos a contribuição de cada elemento do circuito equivalente proposto para os valores medidos da capacidade e resistência elétrica deste equipamento. Com esta discriminação conseguimos evidenciar os efeitos elétricos correspondentes às alterações da amostra em estudo.

Na Figura 4.20 apresentamos um exemplo de medidas experimentais da capacidade (C_{mes} quadrado aberto) e da resistência elétrica (R_{mes} triângulo aberto) em função da pressão, para um ciclo de hidrogenação em uma amostra de $LaNi_5$ (AM4) cujo estudo completo será apresentado no Capítulo 5.

Com os valores de L_c e ρ obtidos para cada ponto experimental com o procedimento apresentado na secção 4.3, calculámos os valores das capacidades e resistências de cada componente do modelo de circuito equivalente (secções 4.2.1 a 4.2.3). A Figura 4.21 apresenta os valores calculados para as capacidades. Na Figura 4.22 voltamos a apresentar as capacidades em um único gráfico e comparamos ainda os valores das resistências e impedâncias de cada linha do circuito equivalente.

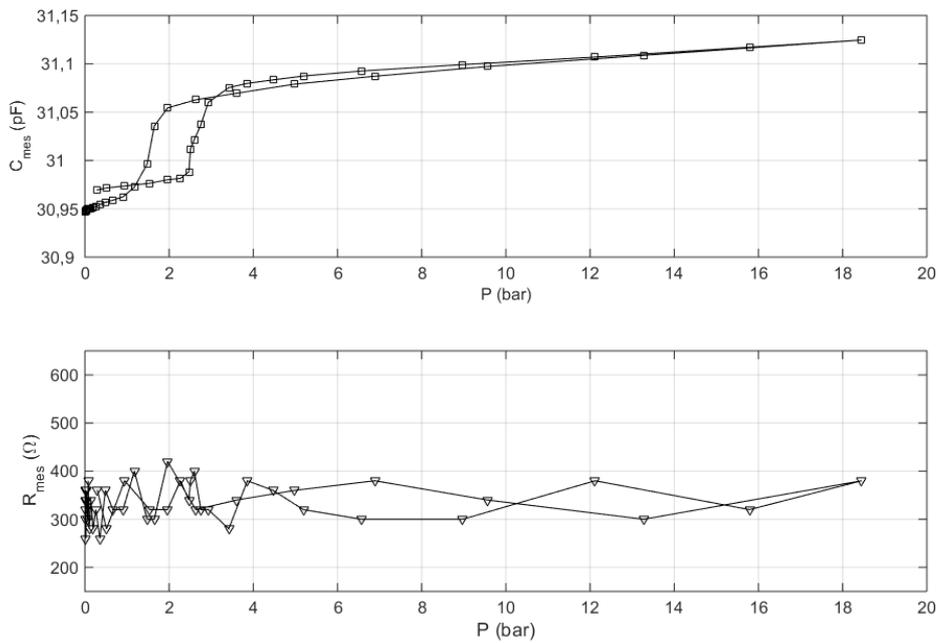


Figura 4.20: Medidas experimentais da capacidade e resistência elétrica para o sistema $LaNi_5-H_x$.

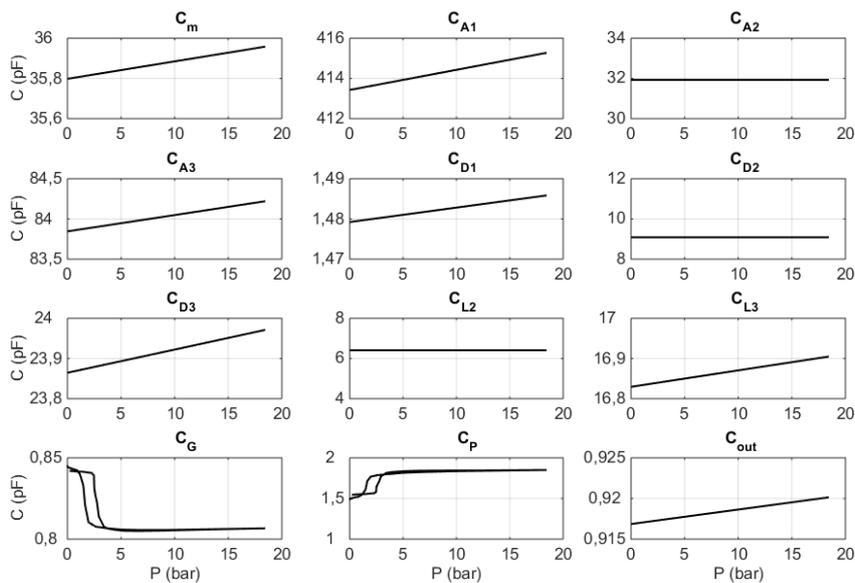


Figura 4.21: Os valores das capacidades do modelo de circuito equivalente da Tabela 4.1 para a absorção de hidrogénio na liga metálica $LaNi_5$. Todas as capacidades são apresentadas em função da pressão P .

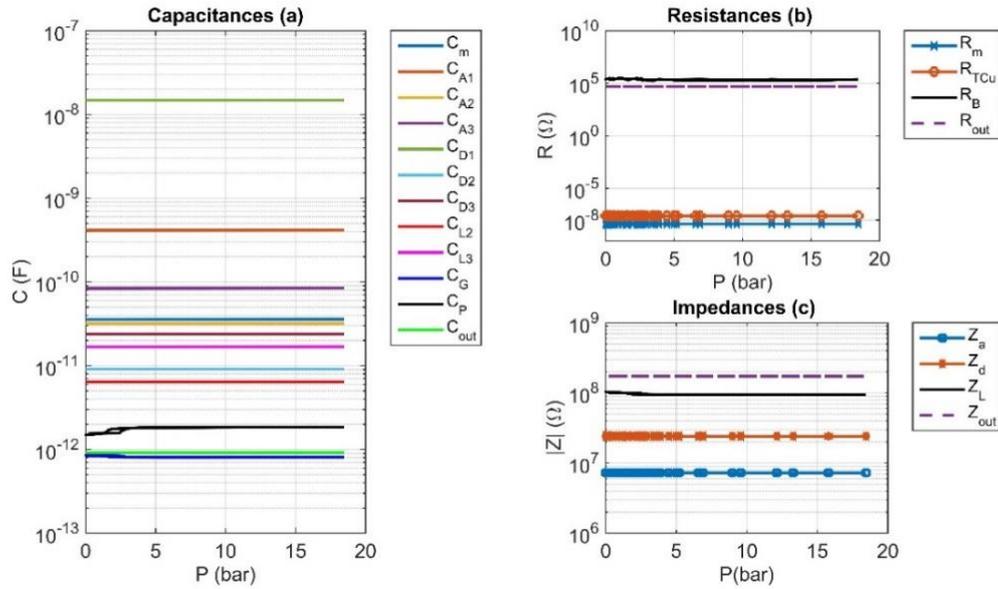


Figura 4.22: Comparação dos valores das capacidades (a), resistências (b) e impedâncias (c) dos componentes e das linhas do circuito equivalente do modelo.

As curvas dos condensadores da Figura 4.21 são apresentadas em função da pressão. Entretanto, os condensadores C_{A2} , C_{L2} e C_{D2} (representativos do tubo de quartzo) têm valor constante pois dependem apenas da geometria. Já os demais condensadores, com exceção de dois deles, apresentam uma variação linear com a pressão, pois são representativos dos espaços de gás para os quais varia a permissividade do hidrogénio. Somente as curvas dos condensadores com implicações da amostra apresentam perturbações (C_g e C_p). O mesmo se nota nas curvas de resistência R_b e impedância Z_L correspondente à linha do circuito onde se encontra a amostra.

Deste modo evidenciamos uma clara sensibilidade do modelo de circuito equivalente, que aliado com a precisão da conceção da câmara capacitiva de dilatação nos possibilita uma distinção das variações do sinal eléctrico referente à amostra.

Capítulo 5. Aplicações e discussão

Um novo dispositivo de medidas e caracterização de parâmetros físicos necessita de uma grande quantidade de testes, com a finalidade de validar o seu funcionamento e desempenho em situações diversificadas. Para além dos procedimentos de calibração já descritos, as instrumentações desenvolvidas no decorrer deste trabalho, mesmo encontrando-se em fase de protótipos (de segunda geração) passaram por uma série de testes de aplicação que apresentamos e descrevemos neste capítulo, nos quais observámos o funcionamento do Sistema de ciclagem e os ensaios de precisão com o Sieverts pneumático em conjunto com a câmara de dilatação capacitiva.

Para estes testes utilizámos o hidreto formado pela liga metálica LaNi_5 , o qual é estudado exhaustivamente por apresentar as características mais próximas das ideais para o armazenamento de hidrogénio.

5.1 Propriedades do hidreto padrão LaNi_5H_x

Nesta secção faremos uma breve apresentação das propriedades e parâmetros do hidreto LaNi_5H_x , os quais são relevantes para a demonstração da instrumentação e ensaios de testes realizados neste trabalho.

A liga metálica LaNi_5 pertence ao grupo AB_5 , sendo que esta liga em particular foi descoberta no final da década de 60 por pesquisadores da *Philips Eindhoven Labs*. Foi desde então largamente estudada devido às suas favoráveis propriedades na formação de hidretos (van Vucht, et al., 1970; Willems, et al., 1987). Para os nossos ensaios, utilizámos a liga metálica LaNi_5 (99,9% REO) adquirida da Alfa Aesar GmbH & Co KG.

Na Figura 5.1 temos a isotérmica típica à temperatura ambiente para este hidreto, a qual obtivemos com o Sievert pneumático empregando o protocolo de isotérmica descrito no capítulo 3. Este hidreto tem um patamar bem definido, com uma leve inclinação. Para a concentração de hidrogénio de 3 mol/mol a pressão de equilíbrio na carga é 2,51 bar e na descarga a pressão é de 1,612 bar.

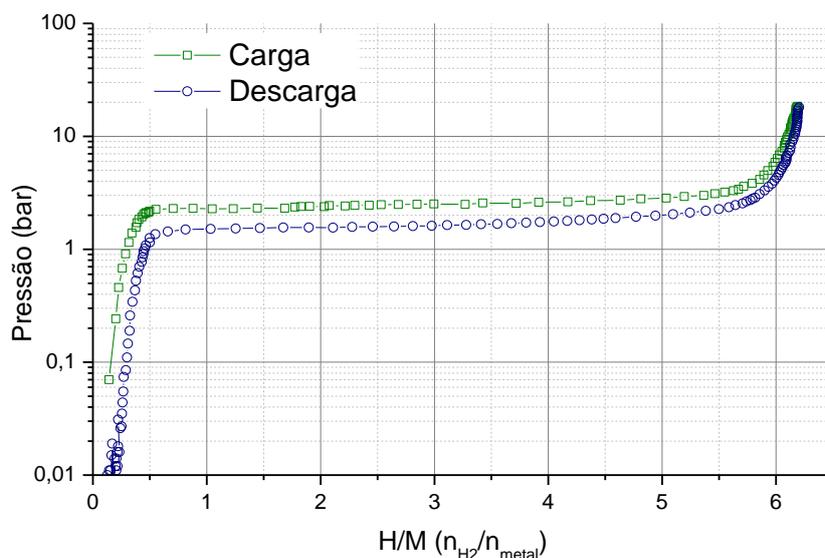


Figura 5.1: Isotérmica típica do hidreto metálico LaNi_5H_x à temperatura ambiente, obtida com o sistema Sieverts pneumático apresentado neste trabalho (secção 3.1).

Desde os primeiros estudos (van Vucht, et al., 1970), que se observa a variação significativa dos parâmetros de rede ao formar o hidreto, causando uma expansão no volume da célula unitária de ~25% quando temos a saturação da absorção, ou seja, fase β .

As mudanças de fase do hidreto e a expansão da célula unitária acarretam alterações significativas da densidade do material. Esta liga tem uma estrutura cristalina hexagonal do tipo CaCu_5 com parâmetros de rede $a = 5,017(5) \text{ \AA}$ e $c = 3,986(5) \text{ \AA}$, em volume a célula unitária equivale a $86,887 \text{ \AA}^3$ para a liga não hidrogenada (Furrer, et al., 1978).

Na Figura 5.2 apresentamos os valores do volume de célula unitária em função da concentração de hidrogénio obtidos por diversos autores em medidas experimentais de difração

de raios-X ou de neutrões e por cálculos teóricos (Ono, et al., 1985; Tatsumi, et al., 2001; Zhang, et al., 2008).

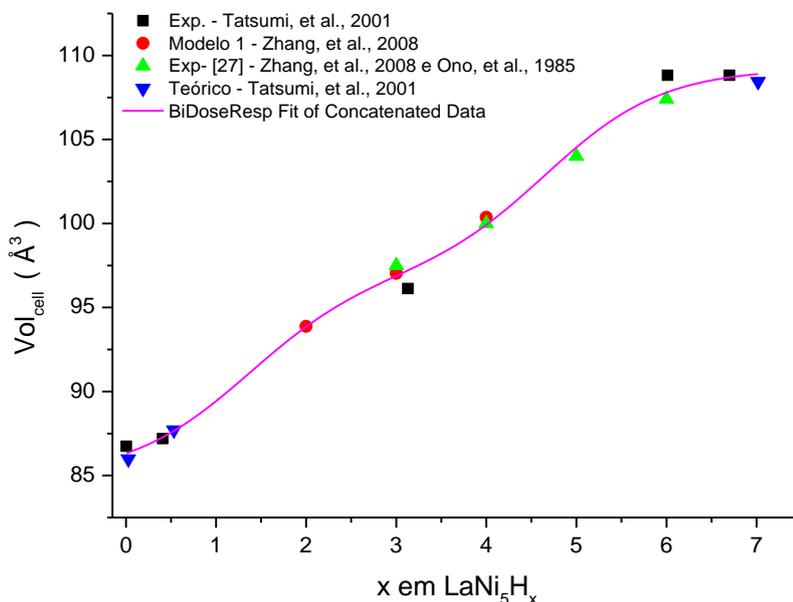


Figura 5.2: Variação do volume da célula unitária para o LaNi_5H_x em função da concentração. A linha contínua é o resultado de um ajuste de mínimos quadrados da função (5.1) aos dados reproduzidos da literatura referida na legenda da figura.

Em testes de difração de raios-X com uma câmara especial para ensaios em pressão desenvolvida no nosso laboratório, verificou-se um volume de $87,35(6) \text{ \AA}^3$ para a fase α e um volume de $107,70(7) \text{ \AA}^3$ para a fase β à pressão de equilíbrio de 10 bar (Perdiz, 2013), em acordo com a literatura. Na utilização do sistema capacitivo de medidas de dilatação (apresentado no capítulo 4), precisamos de conhecer a densidade verdadeira, ou cristalográfica, dos materiais em estudo, para o cálculo da porosidade (equação 4.16). Aquela câmara de medidas de difração de raios-X em pressão é por isso fundamental na caracterização inicial de qualquer novo hidreto para estudos com este sistema capacitivo.

Para as experiências que realizámos com o hidreto LaNi_5H_x utilizámos os dados de volume cristalográfico da Figura 5.2. A variação do volume com a concentração apresenta um comportamento do tipo sigmoide com uma assintota de saturação na concentração de 6 átomos

de hidrogénio, de modo que podemos ajustar os dados pela seguinte função, a qual depende de 7 coeficientes apresentados na Tabela 5.1:

$$Vol_{cell} = A1 + (A2 - A1) \left[\frac{p}{1 + 10^{(LOGx01-x) h1}} + \frac{1-p}{1 + 10^{(LOGx02-x) h2}} \right] \quad (5.1)$$

Tabela 5.1: Coeficientes da função (5.1) ajustada aos dados da figura 5.2: Variação do volume cristalino para o hidreto metálico $LaNi_5H_x$ em função da concentração de hidrogénio x .

Coeficiente	Valor
A1	84,910 ± 2,547
A2	109,200 ± 0,847
LOGx01	4,679 ± 0,303
LOGx02	1,350 ± 0,394
h1	0,670 ± 0,243
h2	0,653 ± 0,390
p	0,505 ± 0,172

Adotamos esta função porque o ajuste de uma função linear apresenta erros consideráveis nas concentrações mais altas e as variações nas concentrações intermediárias refletem as transições de fase α - β do hidreto.

Os materiais ao formar hidreto acabam por se degradar devido às deformações da rede cristalina, como vemos em imagens de SEM (do inglês *Scanning Electron Microscope* - Microscópio Eletrónico de Varrimento) na Figura 5.3 para a liga $LaNi_5$ utilizada nestes estudos da nossa instrumentação. Os sucessivos ciclos de hidrogenação partem os grãos, expondo superfícies novas. Este efeito, no início de uma série de ciclos é extremamente útil, pois acelera a absorção do gás, visto que se expõem superfícies novas livres de impurezas. O processo de fracturação e pulverização para o $LaNi_5$ é muito rápido no começo dos ciclos de hidrogenação, descrevendo uma curva exponencial negativa (Schlapbach, 1980; Matsushita, et al., 2013), como mostrado na Figura 5.4.

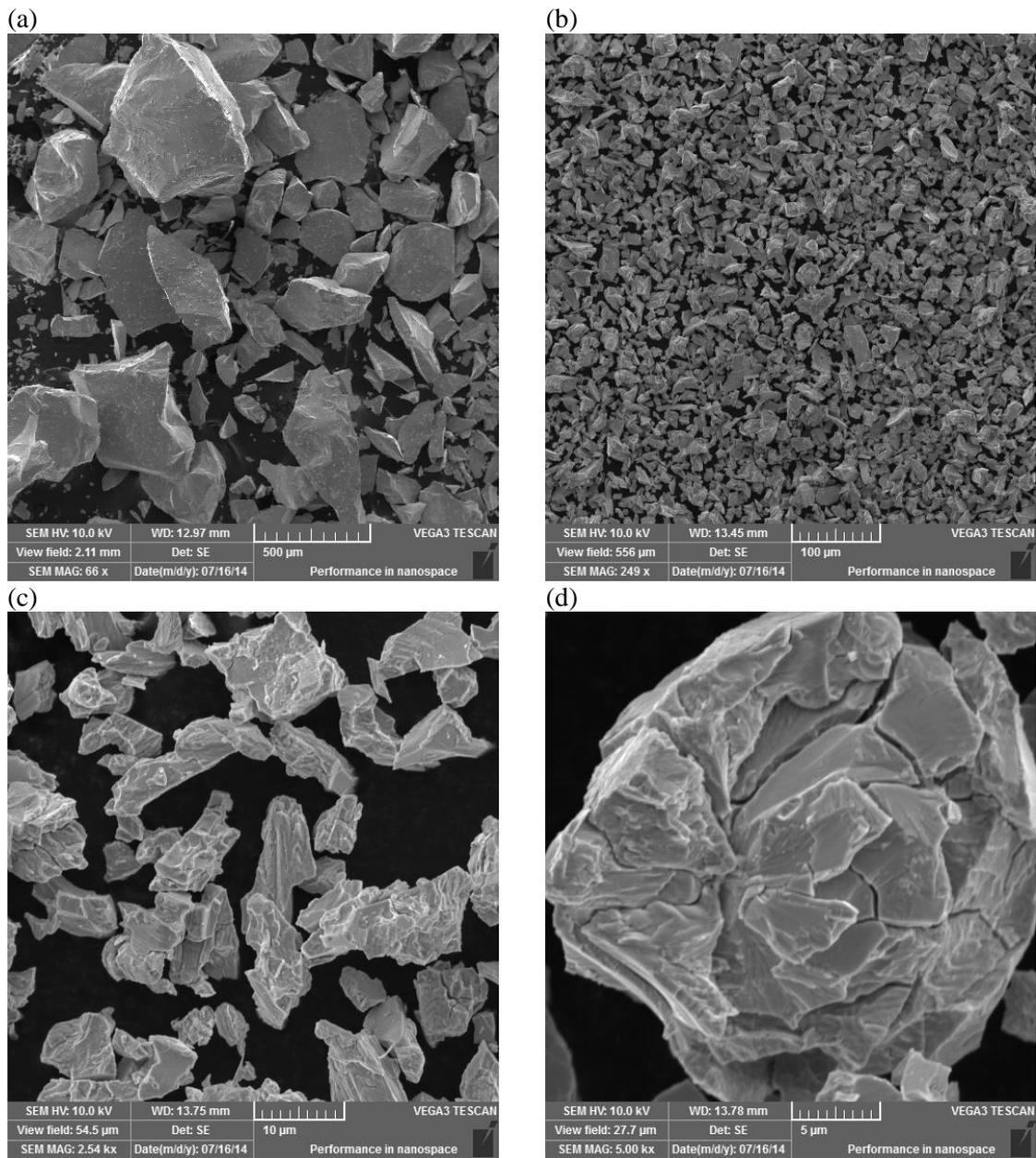


Figura 5.3: Imagens SEM da liga metálica LaNi_5 , (a) antes da ativação, (b) com 30 ciclos de hidrogenação, (c) com 130 ciclos de hidrogenação, (d) detalhe de um grão com 30 ciclos de hidrogenação

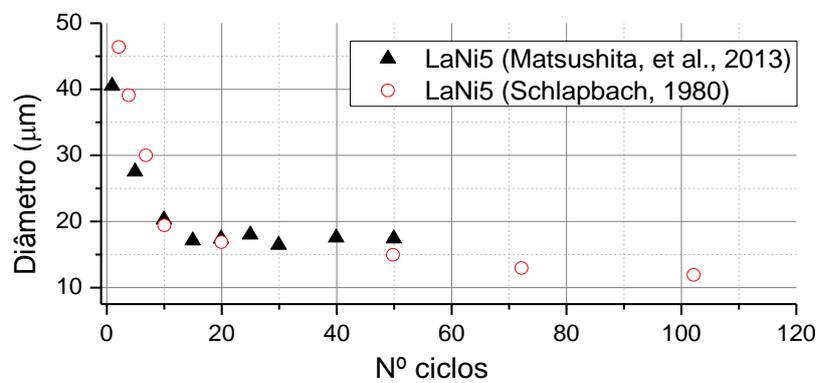


Figura 5.4: Decréscimo do tamanho médio das partículas da liga metálica LaNi_5 com o número de ciclos de carga e descarga de hidrogênio.

Pelas imagens apresentadas na Figura 5.3 pode observar-se não somente a variação do tamanho dos grãos, mas a própria estrutura do grão. A amostra ainda nova apenas partida (Figura 5.3(a)) apresenta grãos de tamanhos variados, onde os maiores são da ordem de 500 μm na dimensão maior. É de notar que estes grãos são aparentemente íntegros, o que é muito diferente das demais imagens, de grãos que foram já hidrogenados.

Na Figura 5.3(d) temos um grão em destaque com um tamanho de aproximadamente 30 μm , apesar de já ter passado por 30 ciclos de hidrogenação. Neste grão observam-se aberturas em sua estrutura (fraturamento), criando espaços com afastamentos menores que 1 μm . Este fraturamento facilita a absorção do hidrogénio por gerar mais área superficial, mas acaba por funcionar como um agente destrutivo do material, e causador de alguns efeitos que iremos explorar mais adiante (secção 5.3).

A dispersão de tamanhos de grãos com muitos ciclos é muito menor do que no início, mas a forma dos grãos não é regular nem uniforme.

5.2 Ensaios com o sistema de ciclagem

Nos ensaios com o sistema de ciclagem utilizámos uma pequena amostra de LaNi_5 com uma massa de 0,9206 g. Esta amostra foi esmagada logo antes do início dos ensaios para partir os grãos maiores e facilitar a ativação. Com esta amostra executámos 1500 ciclos de hidrogenação (Figura 5.5) e isotérmicas nos ciclos 5, 500, 1000 e 1500, onde foi possível observar as variações do comportamento da amostra e sua perda de capacidade de absorção ao longo dos ciclos.

Durante todo o ensaio de ciclagem, iniciámos cada ciclo com uma pressão de 12 bar no volume de referência 1 ($V_{\text{ref.1}}$) e efetuámos uma única expansão para a carga, com a finalidade de obter os máximos de absorção como podemos observar pela Figura 5.6.

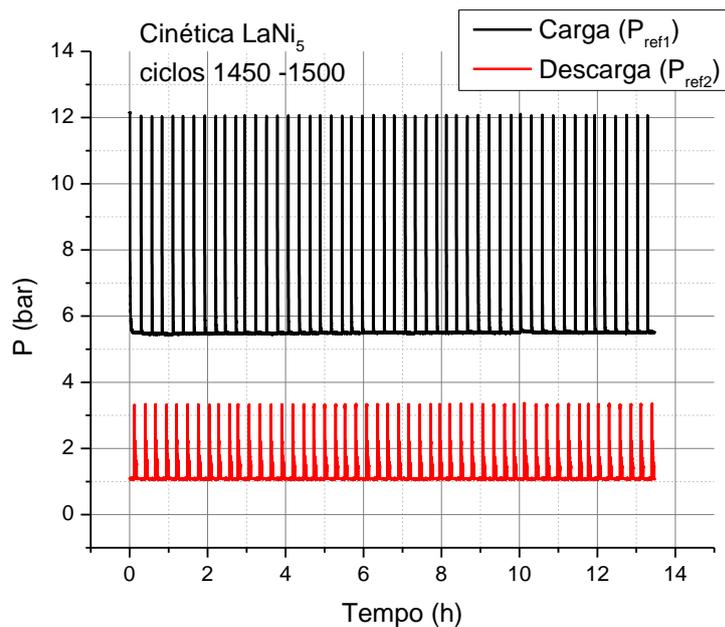


Figura 5.5: Cinéticas de carga e descarga obtidas com o sistema de ciclagem para o hidreto de LaNi_5 do ciclo 1450 ao 1500.

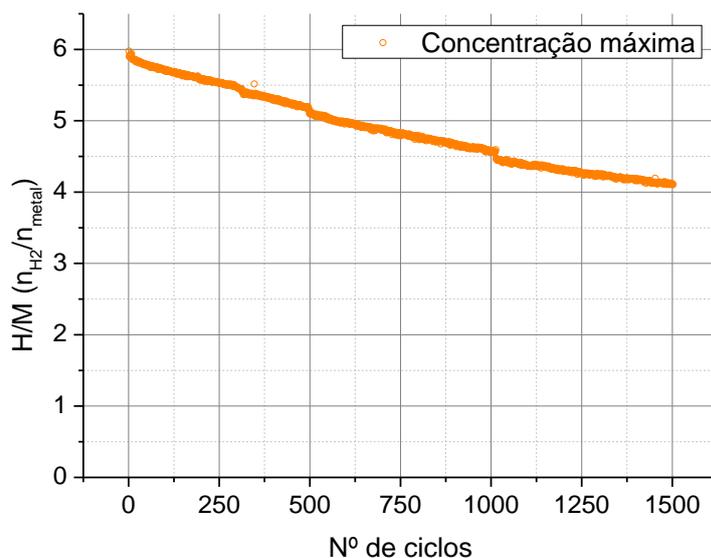


Figura 5.6: Concentração máxima atingida em cada um dos 1500 ciclos de hidrogenação da liga metálica LaNi_5 realizados com o sistema de ciclagem.

Iniciando com uma pressão de 12 bar de hidrogénio no volume de referência 1 ($V_{ref.1}$), a pressão final do reator acaba por estabilizar em ~ 4 bar após a absorção do hidrogénio pela amostra, estabilizando assim acima do patamar (Figura 5.7). Quando a amostra perde capacidades de absorção ao fim de muitos ciclos, a cinética é mais lenta e a pressão final é de $\sim 5,5$ bar (Figura 5.8). Devido à natureza termodinâmica das reações, vemos uma variação da

temperatura medida nas proximidades da amostra, onde há na carga um aumento de 0,6°C. Na descarga temos uma diminuição da temperatura muito suave no início das expansões para o volume de referência 2 (Vref.2) e uma brusca queda quando entramos em vácuo dinâmico, fazendo com que a variação total da temperatura medida na descarga seja de 0,35°C.

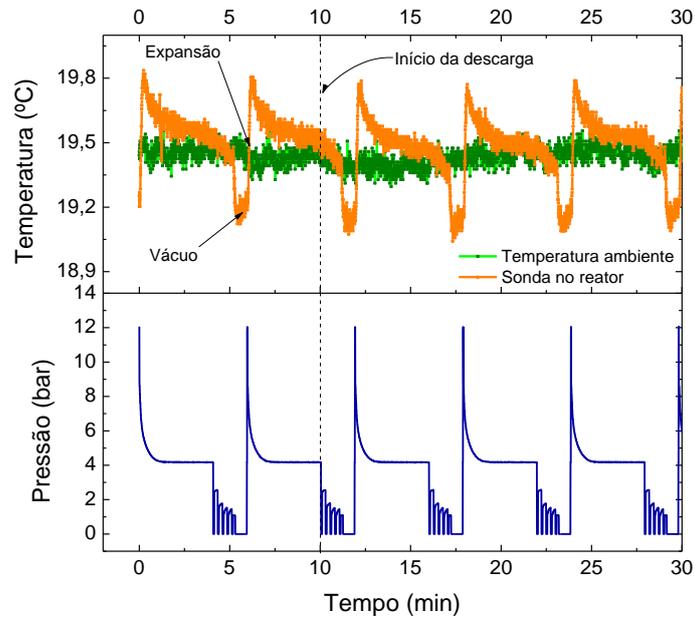


Figura 5.7: Cinéticas de carga/descarga durante cinco ciclos (com início no ciclo nº 15) e variação da temperatura da sonda no reator do sistema de ciclagem.

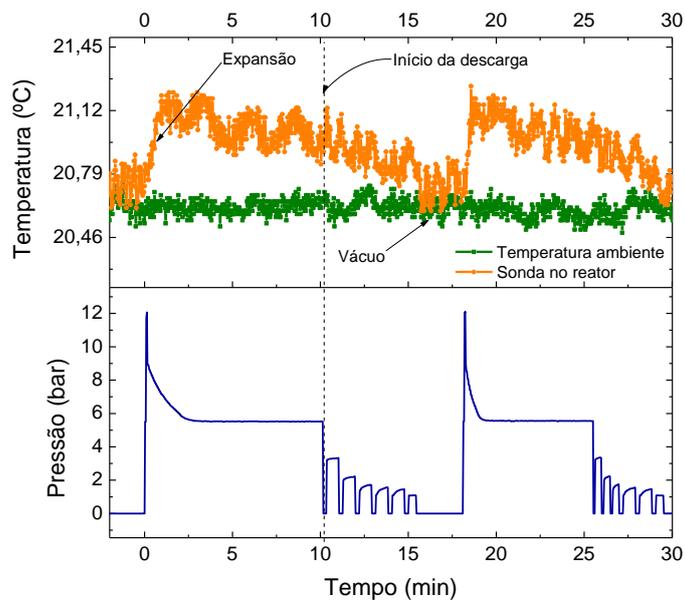


Figura 5.8: Cinéticas de carga/descarga durante dois ciclos (com início no ciclo nº 1486) e variação da temperatura da sonda no reator do sistema de ciclagem.

No início dos ciclos temos as cargas e descargas rápidas, mas conforme vamos adiantando no envelhecimento da amostra, os tempos vão ficando cada vez mais lentos, e a amostra reduz o desempenho.

A cada 500 ciclos interrompemos as cargas rápidas e preparamos a rotina de curvas isotérmicas de equilíbrio (Figura 5.9), empregando o algoritmo descrito no capítulo 3. Pelas isotérmicas apresentadas na Figura 5.9 observamos um aumento da inclinação do patamar com o decorrer dos ciclos e uma diminuição apreciável do valor máximo da concentração atingida, que são claras evidências da degradação da liga metálica. Conforme aumenta o número de ciclos de hidrogenação, cada vez mais a própria liga se degrada, gerando La e Ni na superfície dos grãos (Han, et al., 1988). Quando isto acontece, há uma modificação severa das propriedades termodinâmicas da parte do material, o que vem dificultar o desempenho normal.

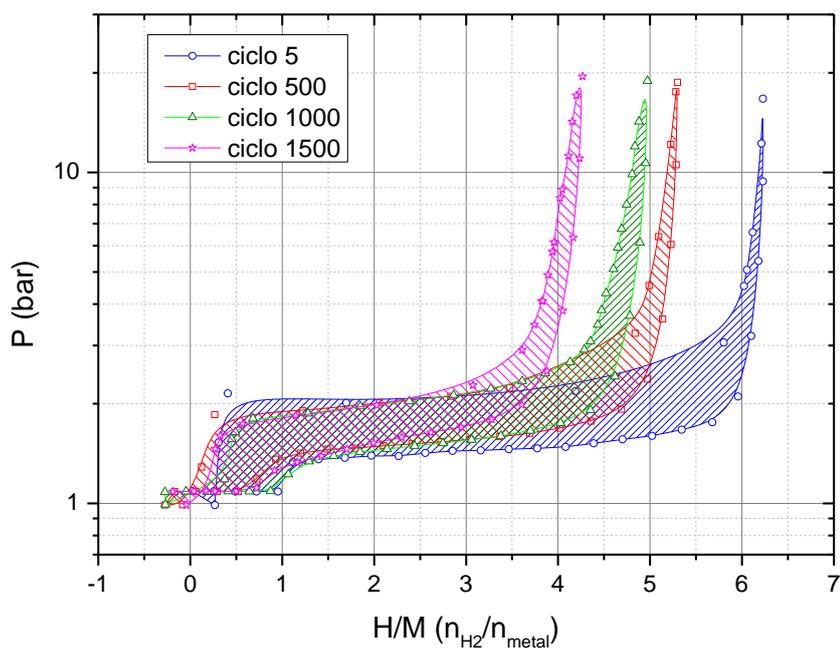


Figura 5.9: Isotérmicas para o hidreto da liga LaNi_5 obtidas à temperatura ambiente no sistema de ciclagem em quatro ciclos de hidrogenação diferentes ao longo do ensaio de 1500 ciclos.

Além das isotérmicas de temperatura ambiente nalgumas dessas paragens aproveitamos para realizar isotérmicas a diferentes temperaturas, verificando a capacidade do sistema para realizar estudos da termodinâmica do hidreto.

Para cada conjunto de isotérmicas, os ciclos de hidrogenação eram interrompidos e antes de cada ensaio, a amostra fica em vazio dinâmico por aproximadamente 1h para então procedermos com o aquecimento na temperatura desejada. Após a estabilidade da temperatura, dá-se início aos ensaios.

Na Figura 5.10 temos as curvas de aquecimento para duas temperaturas que empregamos nas isotérmicas (50°C e 80°C). Neste gráfico vemos também a diferença entre a temperatura medida na sonda do reator e a temperatura definida SP para o intervalo de tempo em que a temperatura inicia o controlo estável. A diferença entre SP e Tc para a temperatura de 50°C apresenta uma oscilação com amplitude menor que 0,5°C. Para a curva de 80°C a oscilação é muito menos estável, havendo uma maior dificuldade para manter a temperatura constante; contudo estes desvios estão dentro dos erros experimentais do controlo térmico, abaixo de 1°C.

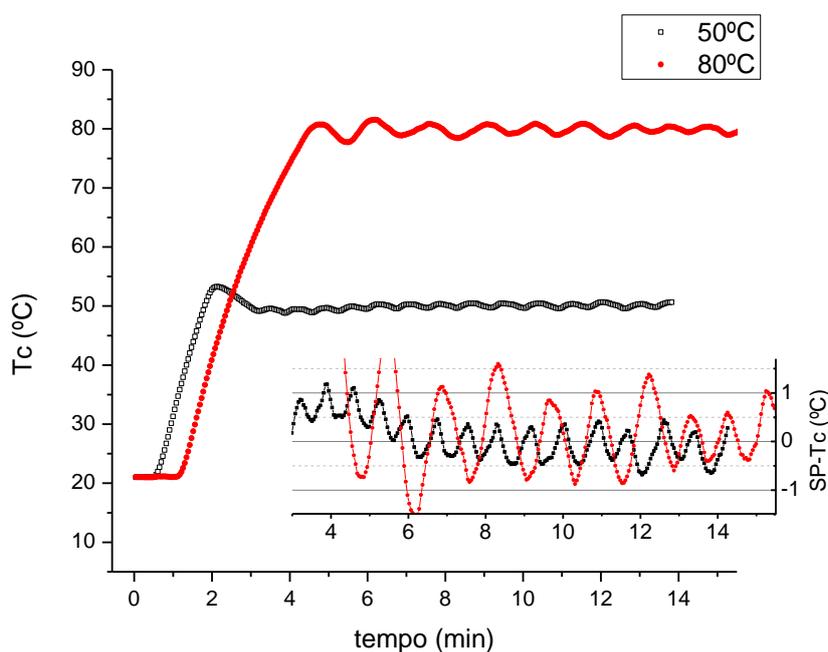


Figura 5.10: Curvas típicas de aquecimento medidas na sonda PT100 do reator do sistema de ciclagem e as diferenças entre as temperaturas medidas e as temperaturas definidas (SP).

As isotérmicas em diferentes temperaturas são limitadas ou influenciadas por alguns fatores: do ponto de vista do controlo, temos aqui uma temperatura estável durante as expansões

de gás para as isotérmicas, que sofre algumas perturbações pouco maiores que as apresentadas na Figura 5.10, mas com uma recuperação rápida. Com o aumento da temperatura, temos o deslocamento do patamar, de modo que estamos limitados a 80°C, pois com a inclinação que o patamar atinge, a sua pressão é igual ao limite da pressão de trabalho, ou seja 20 bar. Quanto às temperaturas abaixo da ambiente utilizando os elementos Peltier de arrefecimento, com o hidreto dentro do reator e todas as perturbações térmicas obtemos uma temperatura de 12°C na sonda, o que novamente nos coloca no limite de trabalho, visto que neste transdutor temos a limitação mínima de 1 bar, e para temperaturas baixas a descarga deste hidreto se encontra neste limiar. Com as temperaturas definidas e estáveis, foi possível proceder com as isotérmicas como apresentadas na Figura 5.11.

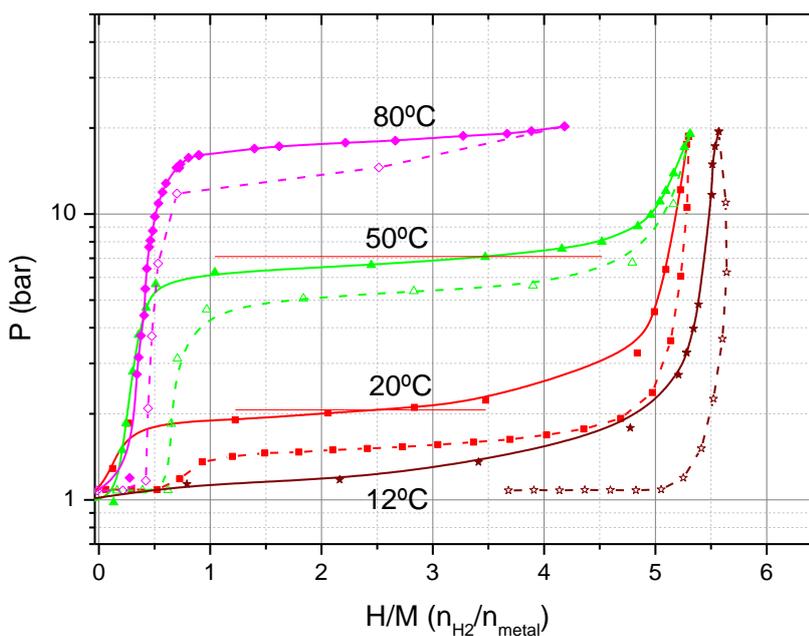


Figura 5.11: Isotérmicas do hidreto da liga LaNi₅ obtidas no sistema de ciclagem para diferentes temperaturas no ciclo de número 500.

Na determinação da termodinâmica do material a definição da pressão de equilíbrio do patamar é um fator crucial para o emprego da relação de Van't Hoff. Pela falta de pontos das curvas de descarga nas temperaturas de 80°C e de 12°C, foi possível determinar as relações

termodinâmicas apenas para a absorção nos ensaios efectuados, as quais são apresentadas na Figura 5.12. Com a análise de Van't Hoff obtemos para a entalpia e a entropia da absorção os valores $-31,8 \pm 0,4$ kJ/mol e $-114,3 \pm 1,4$ J/mol K, respetivamente, que estão de acordo com a literatura (Sandrock, 1999).

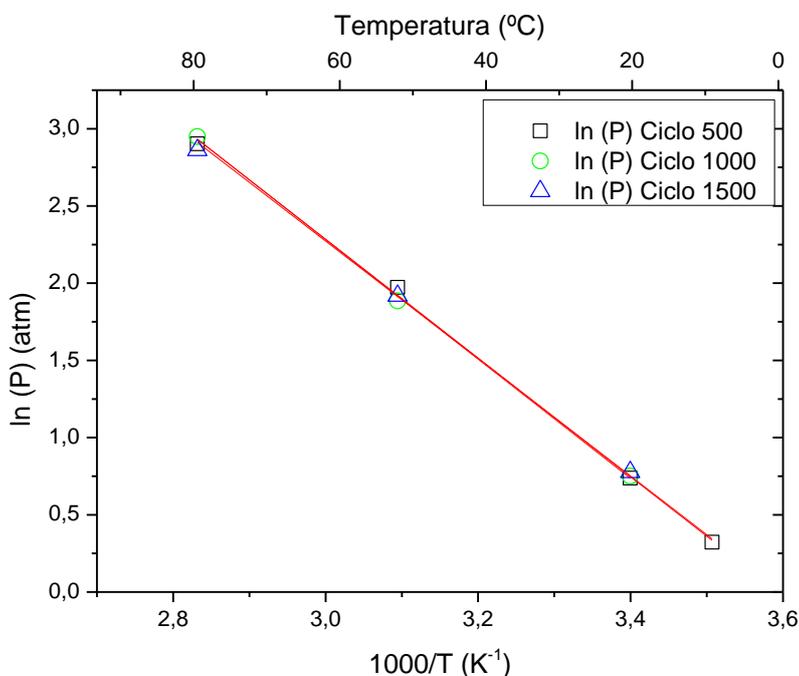


Figura 5.12: Curvas de Van't Hoff para o hidreto de LaNi_5 obtidas para as pressões médias do patamar de absorção de hidrogénio em isotérmicas a diferentes temperaturas de equilíbrio nalguns ciclos ao longo do ensaio de 1500 ciclos no sistema de ciclagem.

5.3 Ensaio com a câmara de dilatação

Apesar de há muito tempo serem conhecidos os efeitos que a dilatação dos hidretos tem sobre os recipientes (tanques, reatores e outros) quando o hidrogénio é absorvido, só recentemente começaram a ser publicados estudos que procuram mostrar a variação volumétrica do hidreto e as suas consequências em condições próximas de situações reais (capítulo 2 – secção 2.4). Em alguns estudos medem-se as tensões nas paredes do reservatório e noutros observa-se diretamente ou por imagens de radiografia e/ou fotografia as variações macroscópicas do volume ocupado pela matriz do pó de hidretos. Contudo, as técnicas experimentais utilizadas nesses estudos apresentam limitações, quer pela necessidade de utilizar grandes instalações experimentais ou de grandes quantidades de material para que se possa

observar com o menor erro possível as alterações macroscópicas dos hidretos. É neste aspeto que a câmara de dilatação com o método capacitivo aqui apresentada vem procurar auxiliar na caracterização dos hidretos quanto às variações macroscópicas da dilatação, considerando as alterações cristalográficas como parâmetro intrínseco da porosidade, possibilitando apreciar algumas alterações do hidreto no reservatório. Um dos pontos positivos deste dispositivo é a possibilidade de estudar pequenas quantidades de amostras com grande sensibilidade, e sem a necessidade de utilizar grandes instalações experimentais.

Para a demonstração das possibilidades e sensibilidade deste equipamento, usado em paralelo com o Sieverts pneumático para contabilizar a concentração de hidrogénio, fizemos o estudo das amostras de LaNi_5 apresentadas na Tabela 5.2 com as quais realizámos a ativação e alguns ciclos de hidrogenação, todas do mesmo lote adquirido à Alfa Aesar GmbH & Co KG. Em todos os ensaios os volumes envolvidos nos cálculos foram obtidos por expansões de hélio.

Tabela 5.2: Amostras de LaNi_5 empregadas nos ensaios com a câmara de dilatação, com o estado de compactação observado no final dos ensaios, verificado após abrir a câmara. λ é a altura do espaço destinado à amostra.

Nome	λ (mm)	Massa (g)	Estado final
AM1	5	0,2620	Solta
AM2	5	0,6074	Aglomerada
AM3	6	0,60015	Solta
AM4	5	0,13405	Solta
AM5	5,85	1,2061	Confinada
AM6	4,9	1,2016	Confinada

5.3.1 Ativação

Antes de qualquer operação de reversibilidade de carga em hidretos, eles devem ser ativados, ou seja, a ativação é a primeira hidrogenação (Sandrock, 1999). Neste primeiro contato do gás com a liga metálica o hidrogénio deve romper com a camada de óxidos existentes nas superfícies possibilitando assim a difusão do hidrogénio no material. Após a ativação, as cinéticas tendem a acelerar e a absorção de hidrogénio a ser otimizada. A ativação pode envolver diversos parâmetros dependendo do material, desde a referida barreira de óxidos, limpeza de impurezas que podem deixar uma camada de 0,5 – 1,0 nm, entre outros agentes

contaminantes como água, e/ou outros gases. Para facilitar a ativação, pode-se conjugar pressão e temperatura dependendo do estado de oxidação ou contaminação da amostra (Schlapbach, 1992), todavia a temperatura em hidretos pode favorecer o aparecimento de fases cristalinas intermediárias (Buckley, et al., 1995; Joubert, et al., 2006; Gray, et al., 2011). Sendo de suma importância o histórico térmico da amostra para o estudo dos hidretos, no nosso trabalho procedemos à ativação apenas com pressão de hidrogénio, o que é possível com facilidade para amostras de LaNi_5 com algumas superfícies frescas obtidas simplesmente esmagando para partir os pedaços maiores, obtendo-se um pó com grande dispersão de tamanhos de grãos, ainda visivelmente macroscópicos (Figura 5.3).

Para ativação das amostras, a câmara é inicialmente posta em vazio dinâmico por pelo menos 1h, o volume de referência do sistema Sievert pneumático é carregado com hidrogénio à pressão inicial P_0 , e só então se faz a expansão de gás para a câmara. A pressão após a expansão (câmara + volume de referência) depende não só do volume morto da câmara, mas também da pressão inicial. O que nos interessa é que a pressão seja suficientemente elevada de modo a proporcionar a saturação da amostra no processo de ativação. Durante as ativações fazemos o monitoramento em contínuo da pressão, da capacidade elétrica e da resistência elétrica em ensaios mais tardios.

As amostras apresentam inicialmente uma mistura variada de tamanhos de grãos (Figura 5.13), similar ao que vimos nas imagens de SEM da Figura 5.3(a). Entretanto a amostra AM2 foi previamente esmagada para partir os grãos e gerar superfícies novas, enquanto na AM1 apenas seleccionámos grãos da mesma ordem de tamanho (grão finos), mas não os esmagámos, de modo que esta (AM1) apresenta tempos de ativação mais alargados, como se pode ver na Figura 5.14 onde apresentamos as cinéticas de ativação para as amostras AM1 e AM2. As curvas são do tipo sigmoide, com a assintota na saturação da hidrogenação, contudo a estabilidade da pressão numa ativação nem sempre reflete uma ativação completa.

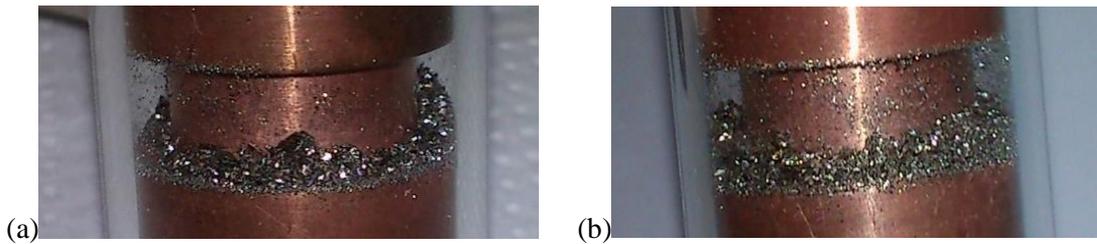


Figura 5.13: Amostras antes da ativação dentro do porta-amostras da câmara de dilatação. (a) AM1, sem esmagar e (b) AM2 amostra esmagada.

Temos aqui duas amostras com pressões iniciais diferentes, a amostra AM1 tem um período de incubação a uma pressão de $\sim 9,5$ bar, enquanto a amostra AM2 está a uma pressão de ~ 22 bar, esta diferença de pressão e o facto de AM1 não apresentar superfícies novas causam uma diferença no tempo de ativação entre as duas amostras (Figura 5.14). Este retardo do tempo pode ser contornado ou com maior pressão ou com o aumento da temperatura (Bratanich, et al., 1995).

Na Figura 5.14(a) observa-se que nas duas primeiras horas a pressão cai minimamente, $\sim 0,05$ bar, e a capacidade elétrica cai $\sim 0,02$ pF. Durante este período o hidrogénio está dissociando na superfície dos grãos, rompendo as camadas de óxidos, para então dar início ao fraturamento. A fracturação dos grãos pode gerar um novo empacotamento de partículas, neste caso mais compacto. Este efeito, aliado com a diminuição da pressão pode ser o causador da diminuição da capacidade elétrica neste tempo inicial, a qual depende da permissividade relativa do gás, que está a diminuir ligeiramente. Somente passando as 2h é que podemos considerar o início da ativação, onde vemos a capacidade elétrica aumentar e em simultâneo a pressão a diminuir.

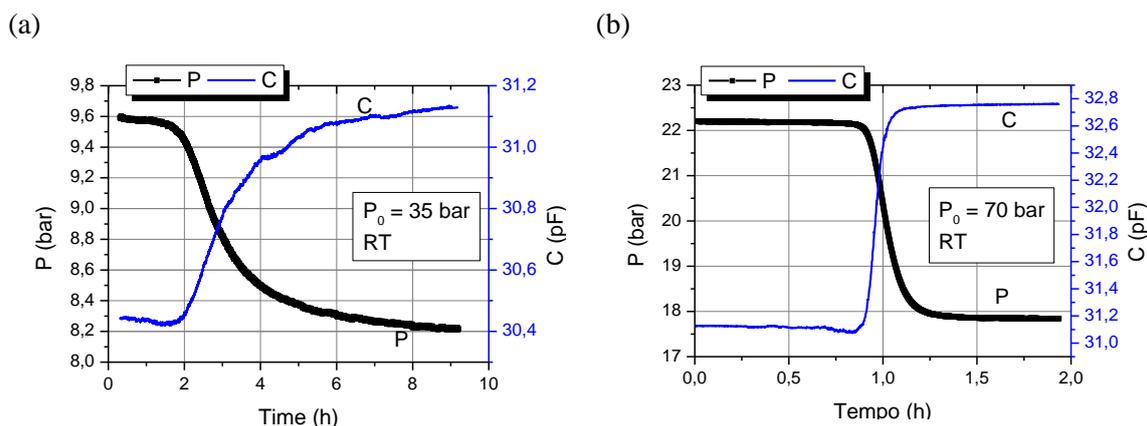


Figura 5.14: Cinética de ativação para as amostras (a) AM1 e (b) AM2 com as medidas da pressão (preto) e da capacidade elétrica (azul).

Com novas superfícies geradas pelas fraturas, o hidrogénio pode ser absorvido com mais facilidade, o que acontece nas duas horas seguintes de forma rápida. No total, durante cerca de seis horas a amostra está absorvendo gás lentamente e somente após a oitava hora de exposição ao gás é que dá indícios de saturação. A capacidade elétrica aumenta em aproximadamente 0,7 pF. Este aumento da capacidade elétrica indica-nos o aumento do volume total do material dentro da câmara causado não somente pela expansão da rede cristalina durante a ativação, mas também pela decrepitação ao formar hidretos, isto é quando o hidrogénio é absorvido começa por gerar fendas nos grãos e a própria fragmentação, sendo estas partículas menores, que auxiliam no aumento da porosidade em pequenas quantidades de pós. As fendas acabam por se tornar o equivalente a condensadores infinitesimais elevando a capacidade elétrica de uma maneira global.

A AM2, apresentada na Figura 5.14(b), leva cerca de $\frac{3}{4}$ de hora para dar início à ativação. Durante este período a pressão diminui $\sim 0,025$ bar e a capacidade elétrica cai $\sim 0,03$ pF, de modo que, se compararmos com a AM1 podemos perceber que a queda da capacidade elétrica está mais associada com a fracturação e o acomodamento dos grãos do que propriamente com a variação da pressão.

A amostra AM2 fica completamente saturada passado pouco mais de 1h, de forma que podemos considerar a ativação completa desta amostra em menos de duas horas. A curva da

capacidade elétrica apresenta um salto durante a ativação de aproximadamente 1,5 pF, pouco mais que o dobro da primeira amostra, todavia devemos ressaltar que a variação total da capacidade elétrica depende do volume total da amostra, pois ao expandir os grãos a variação do volume é distribuída pelo volume do material.

Apresentamos na Figura 5.15 a cinética de ativação da amostra AM3, de massa equivalente à AM2, agora com as medidas da capacidade e resistência elétrica, assim como a variação da pressão e da concentração de hidrogénio. Esta amostra tem uma cinética rápida, causada pela pressão inicial de ~60 bar antes da expansão, deixando a amostra num período de incubação pouco acima dos 20 bar durante $\frac{3}{4}$ de hora e então passando a absorver rapidamente o gás até atingir a saturação, numa forma similar ao observado para a AM2 (Figura 5.14).

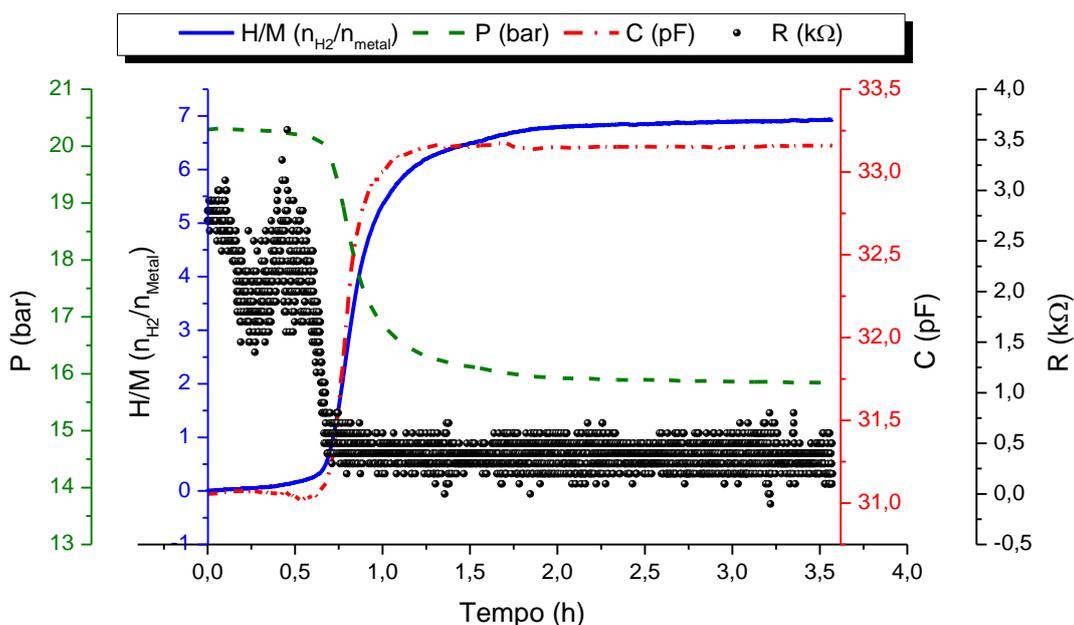


Figura 5.15: Cinética de ativação da amostra AM3 com as respetivas medidas elétricas.

Nos primeiros 30 min da ativação da amostra AM3 podemos observar (Figura 5.15) uma variação muito suave na pressão e na capacidade elétrica e variações significativas da resistência elétrica. Durante este tempo, os grãos sofrem ação do hidrogénio dentro da câmara, iniciando o processo de fraturamento mas provavelmente mantendo ainda a sua estrutura. Na

ativação um dos pontos principais é a limpeza das impurezas das superfícies dos grãos, que causam uma resistência eléctrica elevada que oscila em torno de $2,3k\Omega$ antes da amostra ativar.

Após iniciar o fraturamento dos grãos, novas superfícies são geradas na liga intermetálica, sem a presença de óxidos, facilitando a entrada do hidrogénio, de modo que, nos próximos 30 min temos uma queda rápida da pressão e também da resistência eléctrica, enquanto a capacidade eléctrica cresce rapidamente junto com a concentração de hidrogénio no metal. Neste intervalo de tempo os grãos continuam-se partindo e aumentando de volume com o aumento da concentração. O empacotamento dos grãos, que inicialmente estavam em uma situação instável, agora acabam por se comprimir uns aos outros aumentando o contato eléctrico localmente contribuindo para a diminuição da resistência. Todavia com maior número de grãos e agora com sua rede cristalina dilatada, há um deslocamento vertical, o que altera o volume macroscópico que se reflete drasticamente na capacidade eléctrica.

Devido à diversidade de fenómenos envolvidos durante a ativação, não é possível aplicar o modelo de circuito equivalente nesta fase, todavia podemos ver resultados interessantes com as medidas em cinéticas obtidas logo após a ativação.

5.3.2 Cinéticas de hidrogenação

Em ensaio de cinética o objetivo é realizar uma carga completa com uma única expansão e para a cinética de descarga devemos fazer também uma única expansão de modo que a amostra descarregue o máximo possível, preferencialmente que sua concentração termine abaixo do patamar, e a pressão final seja abaixo de 1 atm.

Como a quantidade de gás absorvido pela amostra é determinante para a pressão final da descarga, utilizámos uma pequena parte (0,1340 g) da amostra AM3 para estes ensaios, a qual chamamos aqui de AM4. Conjugando uma menor massa e acoplado no Sieverts pneumático um volume auxiliar de $91,4\text{ cm}^3$ (calibrado com expansões de He), foi então possível realizar

ensaios de cinéticas utilizando apenas uma expansão para a descarga de modo a obtermos uma pressão final de $\sim 0,7$ bar.

Após a ativação, a carga e a descarga do LaNi_5 são processos rápidos, atingindo a saturação em minutos. As Figura 5.16(a) e (b) apresentam os resultados de uma medição dinâmica da capacidade e resistência elétrica da amostra AM4 durante um dos primeiros ciclos de hidrogenações após a ativação. As Figura 5.16(c) e (d) apresentam os parâmetros L_c , ρ e a porosidade θ calculados com o modelo de circuito equivalente para os dados experimentais no mesmo intervalo de tempo.

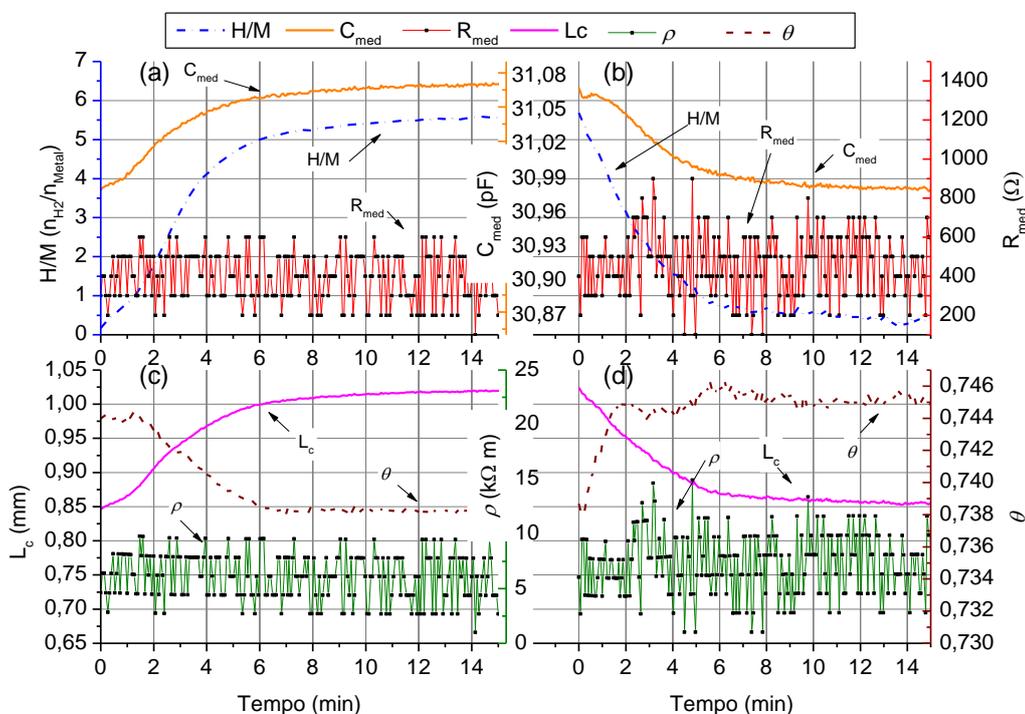


Figura 5.16: Cinética da carga de hidrogénio (coluna esquerda) e descarga (coluna direita) do hidreto da liga intermetálica de LaNi_5 na hidrogenação após a ativação: (a) e (b) são valores experimentais; (c) e (d) são os parâmetros físicos calculados através do modelo de circuito equivalente.

A baixa quantidade de amostra utilizada garante que após a ativação e alguns ciclos de hidrogenação o pó permaneça solto, ou seja não temos aqui efeitos de aglomeração. A altura da amostra era de apenas 0,846 mm e a porosidade ligeiramente acima de 74,4% no início deste ciclo.

Durante a carga (Figura 5.16(a) e (c)) a capacidade elétrica acompanha diretamente a variação da concentração de hidrogênio, o que se deve ao aumento da altura da amostra, que atinge 1,02 mm em 15 minutos. O aumento do volume de cerca de 20,57% é menor do que a alteração volumétrica da célula unitária da liga; por conseguinte, parte do inchaço dos grãos traduz uma diminuição da porosidade (espaço entre os grãos do pó). Dentro da precisão das medições, a resistência elétrica e a resistividade da amostra não mudam ao longo do processo de carga. Contudo, seus valores são relativamente baixos, o que significa que os contatos elétricos entre os grãos vizinhos estão bem estabelecidos e que os grãos devem permanecer basicamente nas mesmas posições em relação a cada vizinho. Portanto, a diminuição da porosidade implica que as tensões entre os grãos estão aumentando durante o processo de carga. Após a medição (carga e descarga e isotérmicas, seção 5.3.3), a câmara foi aberta para examinar as condições da amostra, e comprovamos que a amostra permaneceu solta.

Durante a cinética de descarga (Figura 5.16(b) e (d)) o volume da amostra diminui gradualmente de volta para o valor inicial, aproximando-se da estabilização após 6 minutos e seguindo diretamente a diminuição da concentração de hidrogênio. A porosidade também aumenta voltando ao seu valor inicial, quase alcançando-o apenas nos primeiros 2 minutos de descarga, quando a concentração de hidrogênio ainda se estava aproximando de 50% (3 átomos de H por célula unitária), muito mais cedo do que a diminuição do volume. Logo após aumentar a porosidade, observamos um aumento da resistência e por consequência a resistividade, acima do ruído das medições. Este aumento repentino de porosidade antes mesmo da diminuição correspondente de volume indica-nos a existência temporária de espaços vazios entre os grãos que podem ser preenchidos por grãos menores que são produzidos a cada hidrogenação, favorecendo assim a mudança do arranjo dos pós e por sua vez a aglomeração no fundo dos grandes reservatórios.

5.3.3 Isotérmica de equilíbrio à temperatura ambiente

Após o estudo dinâmico apresentado na secção anterior, continuámos o estudo da mesma amostra AM4. Preparámos a amostra com vazão dinâmico, a fim de garantirmos que a amostra estava completamente descarregada, para a seguir dar início à isotérmica em pressão de equilíbrio à temperatura ambiente. Para isto seguimos o protocolo automático apresentado no capítulo 3, onde fazemos expansões de gás controladas, de modo a aumentar a carga até à saturação e fazer a descarga completa da amostra, completando assim um ciclo de hidrogenação. Na Figura 5.17(c) apresentamos a isotérmica de equilíbrio de pressão em função da concentração de hidrogénio, com o típico patamar e histerese deste hidreto, similar à Figura 5.1.

Nas Figura 5.17(a) e (b) apresentamos os valores obtidos nas medidas elétricas da capacidade e resistência, respetivamente. Cada ponto das medidas elétricas corresponde ao mesmo ponto de equilíbrio da isotérmica. Na coluna da direita desta figura (Figura 5.17) apresentamos os valores da altura, da resistividade e da porosidade, calculados com o modelo de circuito equivalente para cada ponto da isotérmica e o seu par (C_{mes} , R_{mes}) correspondente de medidas elétricas, sendo os resultados apresentados em função da concentração.

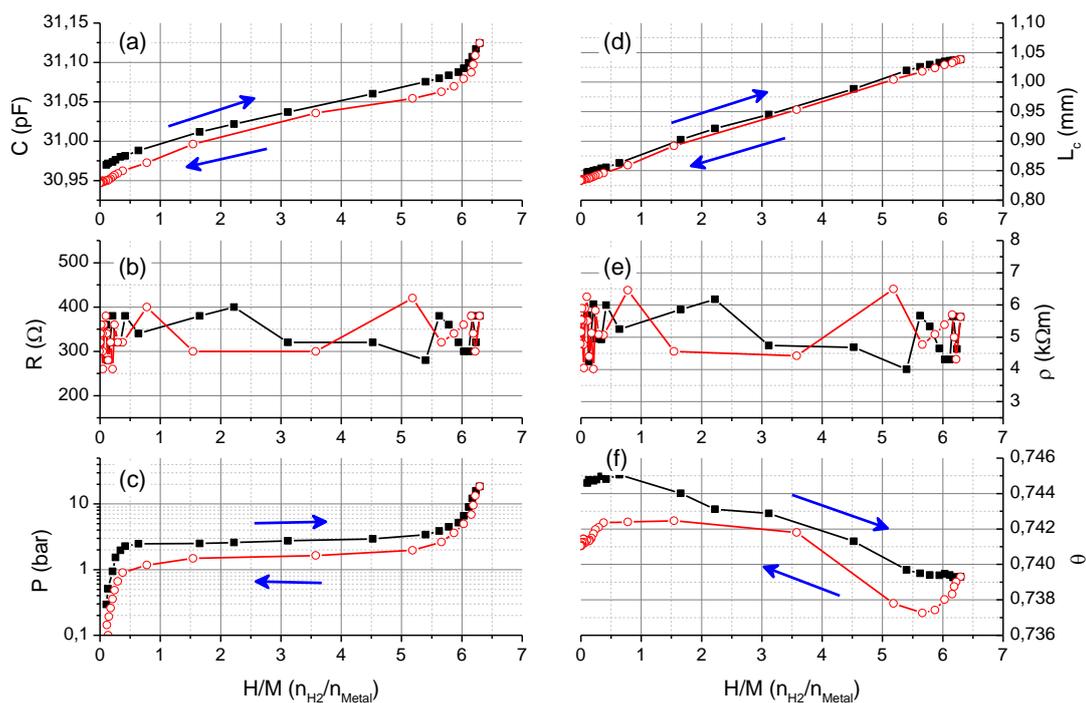


Figura 5.17: (a)-(c) curvas de medições elétricas de resistência e capacidade e isotérmica de temperatura ambiente em um dos primeiros ciclos de hidrogenação após a ativação do sistema $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$. (d)-(f) parâmetros físicos - altura da amostra L_c , resistividade ρ e porosidade θ , calculados a partir das medições experimentais com o modelo de circuito equivalente. Símbolos fechados e abertos são dados da carga e descarga, respectivamente.

O patamar da isotérmica (Figura 5.17(c)) corresponde à maior parte do aumento do volume do hidreto (Figura 5.17(d)), e ao maior aumento da concentração durante a absorção. A variação do volume com a concentração tem uma tendência linear com uma histerese negligenciável entre a carga e a descarga para este ciclo. As pequenas variações da curva de capacidade elétrica (Figura 5.17(a)) para as concentrações abaixo e acima do patamar não correspondem às variações volumétricas, mas têm correspondência com a variação da permissividade relativa do gás com a pressão.

A altura inicial da amostra foi de 0,847 mm e o hidreto quando saturado mostrou uma altura de 1,038 mm, retornando após a descarga a um valor de 0,833 mm, muito próximo do valor inicial. A variação total do volume macroscópico ocupado pelo hidreto foi de 22,55%,

ligeiramente abaixo da variação de volume cristalográfico descrita na literatura, o que se traduz numa diminuição da porosidade com o aumento da carga.

Notamos que o aumento de volume relativo é maior do que o observado no ciclo de cinética rápida descrito na secção anterior. Consequentemente, a diminuição da porosidade durante a carga (Figura 5.17(f)), do valor inicial de 74,46% ao valor final de 73,93%, é ligeiramente menor do que a observada no ciclo rápido.

No início do processo de descarga, notamos uma diminuição adicional de porosidade até 73,72% (Figura 5.17(f)), que consideramos fora da incerteza da medida. Esta diminuição adicional durante o início da descarga indica-nos uma reorganização dos grãos, sendo provavelmente devido a novas partículas finas ocupando os interstícios entre os grãos maiores. Com a continuação da descarga a porosidade volta a aumentar, todavia não recupera o valor inicial.

A resistência elétrica medida (Figura 5.17(b)) é muito baixa e não mostra alterações claras fora da ordem da incerteza das medições. Se houver alguma alteração é no sentido de uma diminuição da resistividade global da amostra com o aumento da concentração de hidrogénio (Figura 5.17(e)), o que estaria de acordo com a possibilidade de haver um aumento das tensões entre os grãos do hidreto quando dilatam.

5.3.4 Séries de isotérmicas

Usando o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente, usámos o nosso dispositivo capacitivo para desenvolver ciclos de hidrogenação com isotérmicas de equilíbrio para a amostra AM1 e acompanhar as variações do volume da amostra, resistividade e porosidade durante uma série consecutiva de 33 ciclos de absorção/dessorção com tratamento semelhante ao descrito na secção anterior.

Os dados iniciais das medidas elétricas (C_{mes} , R_{mes}) são apresentados na Figura 5.18 para as 33 isotérmicas consecutivas. Nas curvas da capacidade elétrica observamos o primeiro ciclo

com um aumento significativo quando comparado com os demais, relacionado ainda com o completar da ativação da amostra devido às dificuldades apresentadas anteriormente na secção 5.3.1. Deste modo foi necessário o primeiro ciclo de hidrogenação para que a amostra fique com uma ativação uniforme. A resistência elétrica inicia com valores relativamente baixos e segue uma tendência crescente durante os ciclos.

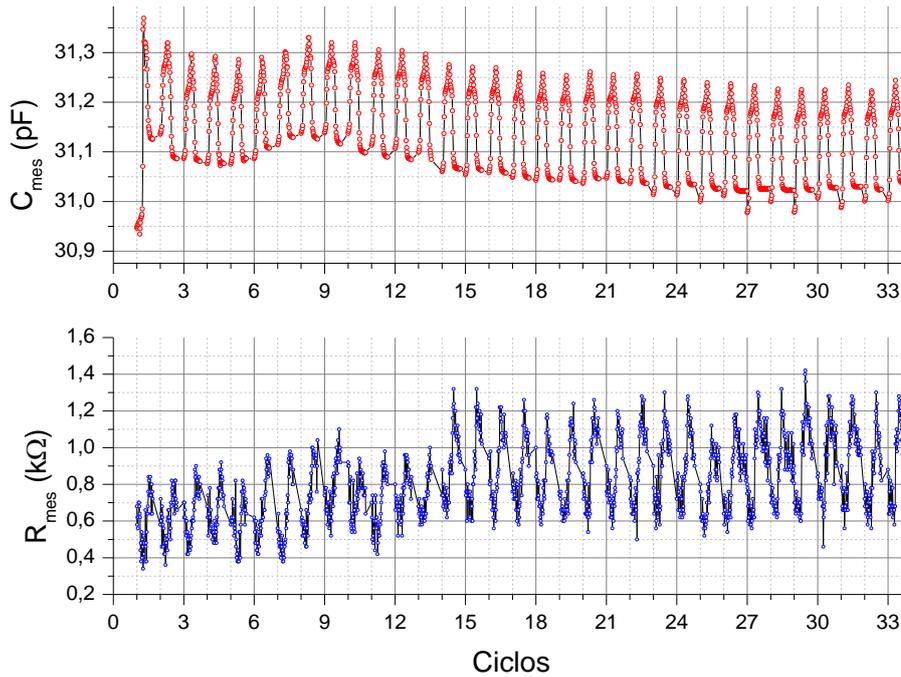


Figura 5.18: Medidas elétricas dos ciclos de hidrogenação em isotérmicas de equilíbrio de pressão para AM1.

O valor da altura da amostra e a resistividade foram calculados com o modelo de circuito equivalente e segundo o protocolo apresentado no capítulo 4. Os resultados calculados da altura L_c e da resistividade ρ são apresentados na coluna da esquerda da Figura 5.19 e na coluna da direita temos a porosidade θ e a variação volumétrica relativa $\Delta V/V_0$ calculados com base no conhecimento dos valores da altura (L_c).

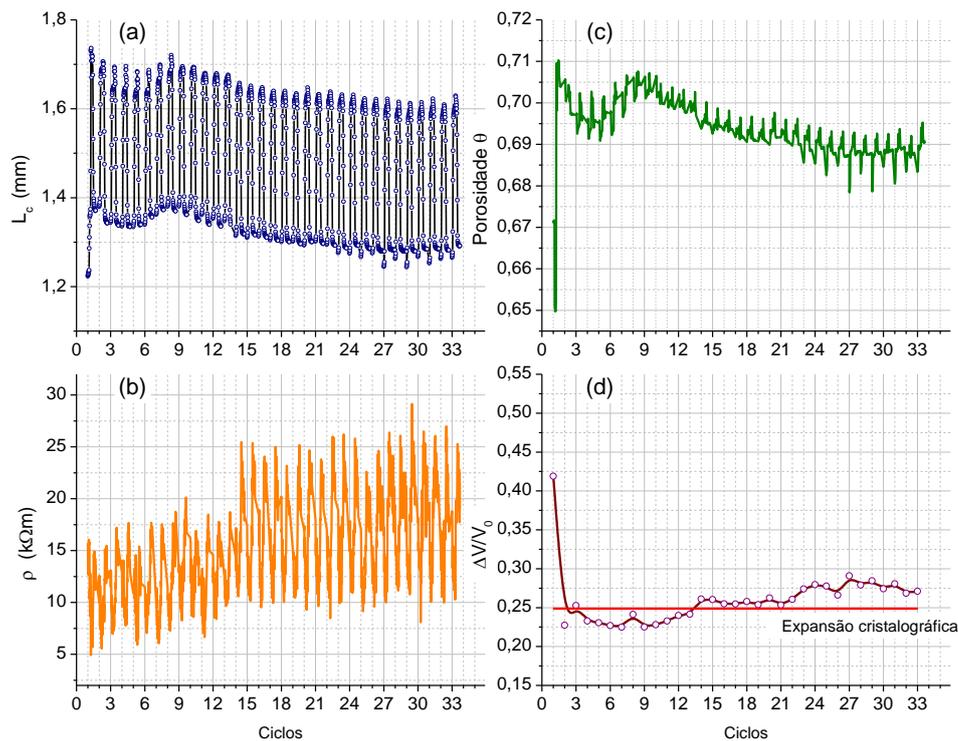


Figura 5.19: Parâmetros físicos calculados dos ciclos de hidrogenação. (a) Altura da amostra, (b) resistividade, (c) porosidade e (d) variação relativa do volume.

Primeiramente, pode notar-se na Figura 5.19(a) as mudanças globais suaves do volume médio, havendo uma diminuição global e aparentando uma estabilidade após vinte e cinco ciclos, quando as alterações do tamanho de grão estão também estabilizando. Estas mudanças são acompanhadas por mudanças semelhantes na porosidade da amostra em pó (Figura 5.19 (c)), que se torna um pouco mais compacta com o decorrer dos ciclos. O ligeiro aumento concomitante da resistividade média, por outro lado, pode ser explicado pelo aumento do número de contatos entre grãos, que vão diminuindo de tamanho, cada contato sendo feito através de pequenas superfícies de contato. A estabilização do tamanho de grão também estabiliza o valor médio de resistividade.

É interessante notar a variação da dilatação da amostra ao longo dos ciclos, como observado pela variação relativa de volume macroscópico $\Delta V/V_0$ em cada ciclo (Figura

5.17(d)). Para a maioria dos ciclos antes do ciclo 14, vemos que o aumento de volume está abaixo do valor da expansão de volume cristalográfico deste hidreto, marcada na figura como uma linha reta em 24,9%, valor obtido dos parâmetros cristalográficos de concentração máxima de hidrogénio na presente experiência (até $c_H = 6$).

Após o ciclo 14, a dilatação é maior do que a expansão do volume da célula unitária, atingindo valores de cerca de 28% nos últimos ciclos deste estudo. Isto significa que após o ciclo 14 a porosidade aumenta em cada ciclo com a concentração de hidrogénio no processo de hidrogenação, mas que antes deste ciclo diminuía. Este efeito é uma consequência da maior uniformidade da granulometria e da forma dos grãos com o decorrer dos ciclos, permitindo uma crescente "respiração" da matriz de hidreto no processo de carga e descarga.

A maior dilatação também é responsável pelas maiores variações da resistividade dentro de cada ciclo após o ciclo 14. Isto só é verdade para uma matriz de pó solto e com uma porosidade elevada, onde os grãos não estão compactados suficientemente para ficarem encravados (*jammed* em inglês (Smith, et al., 2012)). O pó realmente solto é obtido neste estudo usando uma pequena quantidade de pó. O mesmo não foi observado por Matsushita et al. (2013), que usou uma quantidade de amostra muito maior (50 g) da mesma liga de LaNi_5 . Suas observações do aumento de volume na absorção são da ordem de 16%, muito abaixo do valor de expansão cristalográfica, levando à clara diminuição da porosidade com o aumento da concentração de hidrogénio. A maior quantidade de amostra poderia ter resultado já em algum grau de aglomeração, eventualmente maior na parte inferior do porta-amostras, como apontado por Okumura et al. (2012). O estudo de pré-teste de Matsushita et al. (2013) foi realizado numa amostra ainda maior, de 91 g e, conseqüentemente, uma porosidade ainda menor do que a sua amostra do ensaio principal.

Podemos, além disso comentar sobre a mudança completamente diferente da porosidade ao longo dos ciclos entre o nosso estudo e o de Matsushita, et al. (2013). A porosidade da nossa amostra diminui ligeiramente, mas ainda está longe de atingir o limite de empacotamento dos grãos finos. Mesmo com o evoluir dos ciclos e com grãos ainda menores, a pequena massa do

pó não exerce pressão suficiente (devido à gravidade) na parte inferior da matriz para que possa neutralizar o movimento relativo dos grãos ao inchar.

No trabalho de Matsushita, et al. (2013) a porosidade inicial da matriz de maior massa de pó é muito menor do que o limite do empacotamento, presumivelmente devido ao efeito da gravidade em um pó inicial com uma grande distribuição de tamanhos de partículas. Como os tamanhos dos grãos se tornam mais monodispersos, a matriz de pó tem que alcançar ou superar o seu limite de empacotamento.

Como uma comparação com as observações sobre o ciclo de hidrogenação da amostra apresentado na secção 5.3.3 e na Figura 5.17, mostramos a Figura 5.20 com os resultados para a porosidade e a resistividade em um dos últimos ciclos da amostra AM1, em função da concentração de hidrogénio. Da mesma forma, naquele ciclo, a altura de amostra L_C varia de forma aproximadamente linear com a concentração, mas são os desvios em relação à expansão da estrutura cristalográfica que implicam as mudanças claras na porosidade, como discutido acima, com um aumento global para a maior concentração dentro do ciclo no caso desta figura.

As variações perceptíveis de porosidade na dessorção são similares às aquelas observadas na amostra anterior (AM4 - Figura 5.17(f)), com uma diminuição inicial rápida e um máximo em torno do meio do patamar da descarga. Essas alterações são devidas à dinâmica da matriz de pó, como os grãos a alterar de tamanho e a acomodar-se para diferentes posições relativas. Este máximo de porosidade foi observado como uma mudança na inclinação da porosidade em função da concentração no trabalho de Matsushita et al. (2013).

A diminuição global da resistividade com o aumento da concentração é claramente vista em todos os ciclos desta amostra (AM1) e está relacionada como o aumento do contato entre os grãos ao inchar com a absorção de hidrogénio. A perturbação da resistividade está também relacionada com a movimentação relativa dos grãos dentro da matriz.

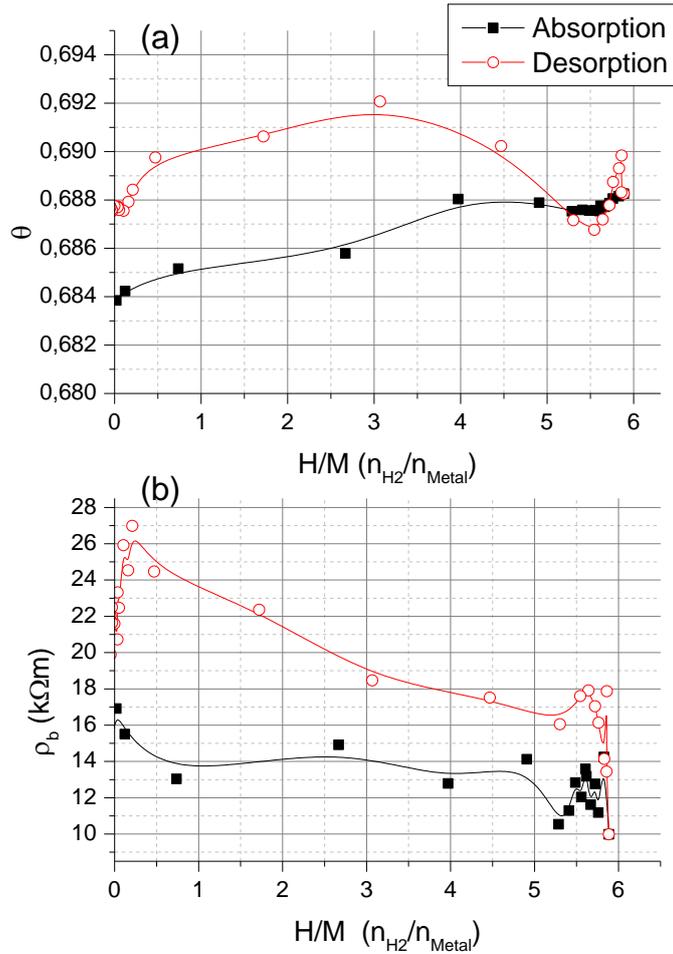


Figura 5.20: Porosidade (a) e resistividade (b) calculados para o ciclo de hidrogenação número 32 da amostra AM1.

O volume do espaço vazio entre grãos (porosidade) não acompanha em todo as mudanças de volume dos próprios grãos. Correlacionamos essas alterações com a observação de um aumento da resistividade no meio da dessorção nas medições dinâmicas, como mostrado na secção 5.3.2 na Figura 5.16(b) e (d) para a amostra AM4.

A câmara de dilatação e o modelo de circuito equivalente foram pensados e desenvolvidos para estudar pós soltos, de onde obtém resultados com grande sensibilidade dentro das condições experimentais. No caso de pós com uma configuração diferente, ou seja materiais que apresentem graus diferentes de compactação, as estratégias para o estudo devem ser diferentes.

5.3.5 Casos especiais

Consideramos casos especiais os ensaios em que a amostra está fora do padrão de calibração, ou seja em amostras que não podemos considerar como soltas. Se houver alguma medida fora das condições de calibração, esta provavelmente estará num estado de confinamento, total ou parcial. Consideramos amostras confinadas quando a altura da amostra L_c dentro da câmara é igual ao espaço total disponível λ . Os casos de confinamento podem suscitar aglomeração, como apresentado por Okumura, et al. (2012), a qual não depende do número de ciclos, podendo aparecer logo nos primeiros ensaios. Todavia, ao conjugar uma massa maior e o processo de ciclos de hidrogenação, temos a possibilidade de provocar uma aglomeração mais severa nas amostras, devido ao partir e acomodar dos grãos nos pequenos espaços entre os grãos ainda maiores. A aglomeração no início dos ciclos pode ocorrer quando temos grãos uniformes ou selecionados.

Podemos ver na Figura 5.21 a série de isotérmicas para a amostra AM2 de massa (0,6074 g) consideravelmente maior que a da AM1. A capacidade e a resistência elétrica têm a forma e o comportamento com os ciclos idênticos aos das curvas da amostra AM1. No entanto, a resistência elétrica inicia com valores mais baixos do que no caso da AM1, e mesmo com os ciclos, permanece num valor menor, enquanto a capacidade elétrica tem outro comportamento ligeiramente diferente, aparentando estar sendo amplificada, pois temos um sinal capacitivo muito mais elevado tanto em valor médio como na amplitude das oscilações, quando comparado com as curvas da Figura 5.18, o que é à partida esperado com uma amostra que ocupa um volume maior e com uma variação absoluta de volume ΔV conseqüentemente também maior.

Na Figura 5.22 temos os parâmetros físicos calculados para a série de medidas da amostra AM2. No primeiro ciclo, o valor da altura calculado ultrapassa ligeiramente o limite de λ (5,00 mm) e a variação relativa do volume para este ciclo $\Delta V/V_0$ é de 27,41%. Nos ciclos seguintes há um ligeiro amortecimento da altura calculada. No décimo primeiro ciclo, esta variação atinge 28,43% e no fim dos ensaios, ciclo 31, $\Delta V/V_0$ é de 31,48%. Desde o início as variações relativas de volume estão muito acima da expansão cristalográfica, mas a porosidade

mantém-se cerca de 5% maior que na amostra AM1. Estas variações aparentam estar sobrevalorizadas, sendo necessário uma investigação mais detalhada quanto aos efeitos envolvidos.

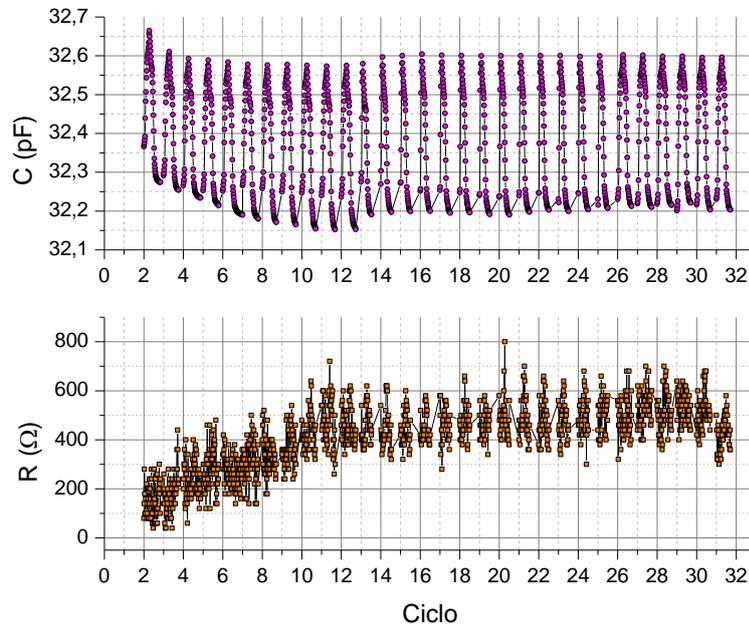


Figura 5.21: Medidas elétricas dos ciclos de hidrogenação em isotérmicas de equilíbrio de pressão para a amostra AM2

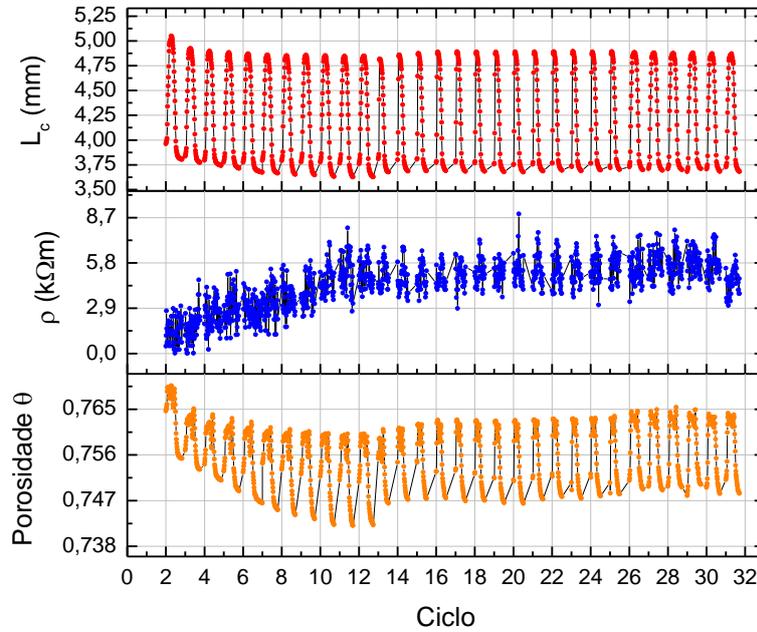


Figura 5.22: Parâmetros físicos calculados dos ciclos de hidrogenação para a amostras AM2: . Altura da amostra L_c , resistividade ρ , porosidade θ .

Ao compararmos medidas de amostras com um intervalo de gás na parte superior do porta-amostras (AM1 e AM2) e amostras confinadas (AM5 e AM6), vemos uma diferença na capacidade de mais de 1pF entre as amostras confinadas e a amostra AM1 (Figura 5.23(a)), a qual é claramente solta. O que nos chama a atenção é que a amostra AM2 aparenta enquadrar-se no conjunto de amostras confinadas, mas com uma curva de capacidade claramente diferente, com uma inclinação bem visível, enquanto as amostras confinadas apresentam um patamar quase horizontal.

Nas medidas da resistência elétrica (Figura 5.23(b)) observa-se para a amostra solta (AM1) a presença de histerese, enquanto para as demais amostras, mesmo com algum ruído, temos um comportamento com tendência linear e diminuindo com a concentração, mas praticamente sem histerese. Deste modo a curva da amostra AM2 aparenta novamente enquadrar-se nas tendências das amostras confinadas.

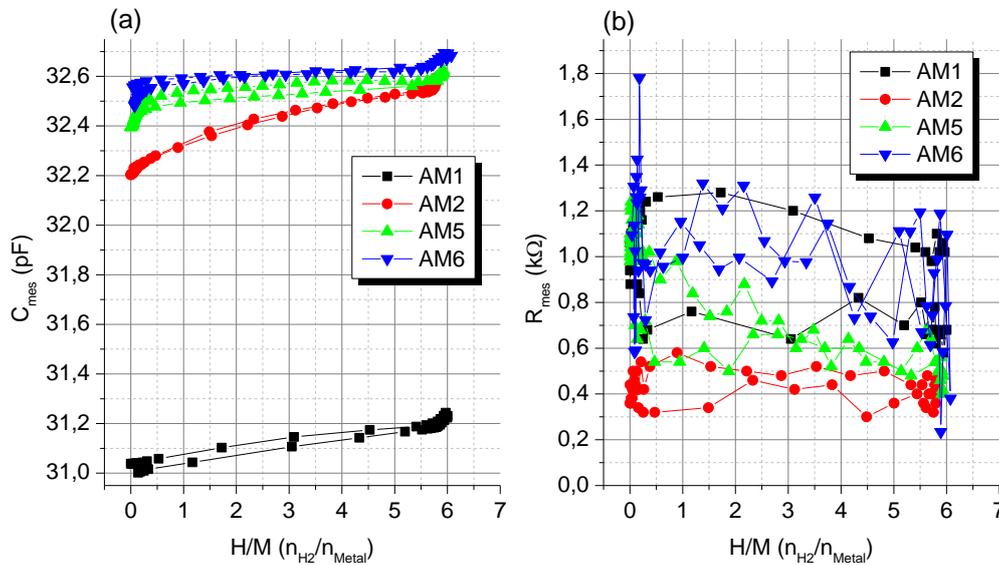


Figura 5.23: Comparativo das medidas de (a) capacidade e (b) resistência elétrica do último ciclo para as diferentes amostras sujeitas a séries de ciclos.

Nas amostras confinadas, o modelo de circuito equivalente não funciona, retornando os resultados dos parâmetros sobrevalorizados. Isto deve-se ao facto de que as variáveis originais do problema (L_c , ρ) deixam de ter validade em amostras confinadas, visto que não há

deslocamento vertical ($L_c=\lambda$), contudo continuamos observando variações da capacidade elétrica superiores às esperadas apenas pela variação da pressão, embora de menor amplitude que em outras amostras. Em amostras confinadas o circuito equivalente da amostra condutora (capítulo 4 - Figura 4.8) resume-se a apenas a série R_b e C_p , uma vez que C_g se anula por ser $L_c=\lambda$. A variável ρ permanece com o mesmo significado e a diminuir com a concentração devido ao reforço dos contatos entre os grãos com a dilatação num volume confinado. Como não há alterações da altura, a variável das componentes do circuito equivalente que pode alterar-se é a função de calibração B_{cn} por meio de alterações da porosidade. Outra possibilidade de alteração de B_{cn} é pela modificação da geometria dos espaços entre grãos, forçada pela maior proximidade entre os grãos que é maior do que nos pós soltos.

Originalmente o modelo descreve uma amostra condutora em pó e homogénea. Quando o grão incha, ao absorver gás, temos uma dilatação uniforme em todos os grãos, isto devido à pequena quantidade de amostra que a câmara comporta, possibilitando com que o gás interaja uniformemente na produção do hidreto. Contudo, quando o material apresenta aglomeração teremos porosidades diferentes distribuídas pela altura da amostra e a porosidade média não consegue representar plenamente os efeitos elétricos. Se substituirmos o condensador C_p por dois condensadores em paralelo, cada um com a finalidade de representar uma porosidade diferente, em alturas definidas, podemos, em primeira aproximação, expressar a porosidade média por:

$$\bar{\theta} = \frac{\theta_1 L_{c1} + \theta_2 L_{c2}}{L_c} \quad (5.2)$$

onde a altura L_{c1} é a parte da amostra com porosidade θ_1 e a altura L_{c2} é a parte com porosidade θ_2 . A capacidade elétrica equivalente dos dois condensadores é maior do que a capacidade de um único condensador com a porosidade média.

A amostra AM2 é um caso em que temos algum espaço na parte superior mas para a qual se observa aglomeração quando se retirou a amostra da câmara (Figura 5.24).



Figura 5.24: Fotografia da amostra AM2 aglomerada no porta-amostras, apenas com o desmoronamento parcial.

Efeitos de aglomeração podem justificar uma pequena sobrevalorização da capacidade elétrica medida e por consequência uma sobrevalorização no cálculo da altura L_c . Este efeito faz-se sentir nesta amostra apenas para as concentrações mais altas, uma vez que o modelo descreve adequadamente a altura da amostra observada no final da série de ciclos.

Capítulo 6. Conclusões e perspetivas futuras

Na vertente energética, com o foco em energias renováveis, o trabalho desenvolvido procurou contribuir para o desenvolvimento de instrumentações e técnicas de caracterização para estudo de materiais com capacidade de armazenar hidrogénio. Este trabalho é resultado do desenvolvimento de toda uma instrumentação para a capacitação do Laboratório de Hidrogénio, contribuindo desta forma para os estudos de novos materiais quanto à absorção/dessorção de gases e estudos termodinâmicos. Por fim, neste trajeto desenvolvemos e testámos equipamentos importantes para auxiliar no desenvolvimento de novas tecnologias associadas às tecnologias do hidrogénio como vetor energético.

Partimos da montagem e calibração de um sistema volumétrico tipo Sieverts, para medidas de precisão e de alta pressão, seguindo-se o planeamento de um segundo sistema volumétrico, Sistema de Ciclagem, para atender às necessidades de medidas rápidas em milhares de ciclos e por fim, ainda como trabalho direto, procurando responder a algumas questões particulares dos hidretos em reservatórios, desenvolveu-se uma técnica de caracterização cujo objetivo foi avaliar as alterações volumétricas de um material quando absorve/dessorve hidrogénio.

No sistema Sievert pneumático, otimizámos a montagem, de modo a facilitar a deteção de fugas de gás, conseguindo assim deixá-lo totalmente estanque, sendo calibrado e automatizado, deixando-o pronto para o uso em novos materiais. Conseguimos ultrapassar as dificuldades dos equipamentos, sendo que alguns deles não eram os mais adequados para o emprego em medidas de precisão. Ao introduzir uma válvula de controlo de fluxo, a qual teve que ser adaptada para este sistema, possibilitou-nos medidas com maior segurança para o equipamento, impedindo, por exemplo, que tenhamos uma sobrepressão no transdutor, além de economizar gás durante os ensaios.

Na automação, as rotinas implementadas de aquisição de dados otimizaram a sensibilidade do transdutor, tomando proveito das capacidades da própria NI-DAQ de aquisição melhorando assim o desempenho do equipamento e sua sensibilidade. Com as rotinas implementadas, temos grande flexibilidade de tipologia de ensaios: para além do protocolo padrão de isotérmicas de pressão de equilíbrio e medidas dinâmicas, é possível fazer cargas e descargas controladas com grande precisão, dando margem para a investigação pormenorizada da reação de novos materiais com gases (H_2 , He, Ar, CO_2). A montagem final do equipamento ainda possibilita a expansão do volume de referência ou mesmo o acoplamento de demais equipamentos como espectrómetros para o estudo dos gases após a reação com o material, sendo esta possibilidade uma mais-valia para estudos com CO_2 , ou em materiais que possam reagir e degradar com a ação de gases.

Como complemento do estudo de novos materiais para armazenamento de hidrogénio é sempre necessário perceber até que ponto as propriedades deste material se mantêm inalteradas, em um tanque de armazenamento de hidrogénio. Um fabricante deve poder atestar a longevidade das cargas e prever a manutenção de equipamentos que tenham o hidrogénio como agente de degradação. Neste aspeto o sistema de ciclagem aqui apresentado demonstrou um pleno funcionamento, possibilitando verificar a capacidade de armazenamento de gás ao longo do envelhecimento por hidrogenações sucessivas. Com este equipamento, o qual foi concebido de forma a minimizar os custos e otimizar a versatilidade de ensaios de degradação de materiais, planeámos com êxito um reator com controlo de temperatura, com o qual ainda nos é possível o estudo da termodinâmica da reação do hidreto por meio de isotérmicas de equilíbrio em pressão, utilizado como padrão de testes o hidreto da liga intermetálica $LaNi_5$, para o qual obtemos valores coerentes com a literatura. A eletrónica final de controlo e os protocolos em uma interface gráfica possibilitam a utilização deste equipamento com maior facilidade ao programar o tipo de ensaio partindo do conhecimento prévio das propriedades básicas do material que podem ser estudadas com precisão no Sieverts pneumático.

Por fim, para responder a algumas questões pertinentes quanto à otimização no projeto de tanques de armazenamento de hidrogénio, concebemos uma câmara especialmente instrumentalizada e toda uma metodologia de análise e de estudos adequada à caracterização das alterações volumétricas dos materiais quando absorvem hidrogénio.

O conhecimento das alterações das propriedades mecânicas (expansão volumétrica macroscópica e porosidade) dos materiais ao formar hidreto implicam em diversos aspectos no projecto de tanques para armazenamento de hidrogénio, onde a compreensão da relação entre a massa de hidreto e o controlo do volume morto é especialmente relevante pois estes parâmetros reflectem-se directamente nas tensões que o hidreto venha a exercer nas paredes do tanque, comprometendo assim sua integridade estrutural. Com esta metodologia contribuímos na avaliação e caracterização do hidreto de modo que possamos otimizar o desenho de tanques, os quais devem ser pensados para cada tipo de hidreto e de aplicação, tornando-o mais eficiente e principalmente seguro.

Este trabalho tem carácter pioneiro, embora tenham surgido no decorrer deste trabalho publicações de outros grupos com outras tecnologias afins. A nossa técnica capacitiva mostrou ter a grande vantagem de se aplicar ao estudo em pós realmente soltos. O método é funcional mediante a calibração efetuada e tem uma grande sensibilidade, apesar de se observar uma incerteza no valor absoluto dos resultados, maior que o erro aleatório dentro de uma série de medidas.

O sistema desenvolvido permite analisar as mudanças de volume macroscópico e da porosidade de hidretos em pó, sendo estas informações de grande relevância, inclusive a forma como a matriz de pó se altera e se acomoda no volume ocupado ao longo de ciclos de hidrogenação e/ou em função da concentração de hidrogénio.

No interior da câmara de alta pressão deste sistema, temos o porta-amostras, o qual foi idealizado como um condensador coaxial cilíndrico, onde a amostra está em contato com o eletrodo interno em uma posição estratégica para minimizar as perturbações dos efeitos de

borda. As medidas elétricas da capacidade e da resistência em modo de corrente alternada, são feitas em simultâneo com as medições de pressão e de temperatura, as quais são realizadas no Sieverts pneumático ao qual a câmara está acoplada. Deste modo, podemos correlacionar com grande precisão as alterações ocorridas a cada mudança da concentração de hidrogénio na amostra.

As medidas da capacidade e da resistência elétricas são convertidas em parâmetros físicos da matriz de pó, ou seja, conseguimos obter a altura da amostra de pó e da resistividade global do pó, além da porosidade, todos em função da concentração de hidrogénio, utilizando um modelo de circuito equivalente calibrado. O modelo só pode ser desenvolvido com facilidade e obter resultados de precisão graças à precisão meticulosa na conceção de cada componente interno do porta-amostras.

Nos testes de aplicação do dispositivo com o hidreto da liga intermetálica LaNi_5 , mostra-se que o modelo de circuito equivalente calibrado é robusto, sendo capaz de medir as alterações do volume, da porosidade e da resistividade do hidreto tanto em estudos de isotérmicas, dinâmicos e de equilíbrio. O modelo de circuito equivalente foi calibrado por medições elétricas realizados em amostras de ligas metálicas condutoras não hidrogenadas de LaNi_5 , FeTi e $\text{TiV}_{0.8}\text{Cr}_{1.2} + \text{Hf}_7\text{Ni}_{10}$, de diferentes volumes e com porosidades conhecidos.

A incerteza na medição da altura absoluta da matriz de pó está relacionada principalmente com a calibração e é estimada da ordem de 0,1 mm. A incerteza dos valores relativos de altura de uma única amostra ao longo de uma medida é muito pequena e pode ser apreciada pelo ruído nos gráficos apresentados.

O dispositivo é portanto capaz de analisar quantidades muito pequenas de amostras (~0,25 g e menores) em condições em que o pó estiver solto, livre de tensões e com uma elevada porosidade. Os resultados apresentados para a altura e porosidade são comparados com estudos semelhantes na literatura.

As variações da resistividade (componente real das medições elétricas) mostram que uma informação adicional pode ser obtida em relação a processos de dinâmica dos grãos e à evolução dos processos de ciclos de hidrogenação.

Em amostras de maior massa percebemos entrar no limite da calibração do sistema, uma vez que as calibrações foram efetuadas com diferentes porosidades, mas sempre com a amostra solta (sem aglomerações). Quando temos os efeitos de aglomeração os valores das capacidades elétricas alteram-se sendo sobrevalorizados, impondo um dos limites do modelo de circuito equivalente como está descrito. Contudo, facilmente podemos escrever modelos alternativos para amostras em diferentes situações, como é o caso das aglomerações, podendo ser modelizadas por condensadores em paralelo, sendo cada qual com uma porosidade distinta.

Para a continuidade de desenvolvimento deste trabalho para o Sievert pneumático, seria de grande utilidade incorporar uma válvula de controlo de fluxo automática, de modo a melhorar ainda mais a autonomia do sistema, possibilitando com maior facilidade o controlo e o emprego em automático do transdutor de baixas pressões. Este tipo de atualização do equipamento melhoraria a capacidade de medidas em amostras de baixa absorção, nomeadamente os materiais leves e também nos trabalhos em colaboração com os demais departamentos, como os estudos de sequestro de CO₂ que tipicamente são em baixas pressões.

O sistema de ciclagem pode ainda ser otimizado com um par de transdutores de maior precisão, sendo interessante que o transdutor para o volume de referência 2 necessitaria de um com leituras de vazio, o que melhoraria ainda mais as capacidades de estudos termodinâmicos. Este é um equipamento muito versátil, sendo possível otimizá-lo com a aquisição de novos dispositivos, todavia o controlo térmico pode ainda ser melhorando separando-o da eletrónica principal deixando a atuação dos elementos térmicos com melhor tempo de resposta.

Quanto à câmara de dilatação, com este protótipo demonstrámos a técnica, e apresentámos as suas capacidades, mas com o decorrer dos ensaios de aplicações percebemos que tanto a geometria do porta-amostras, quanto o modelo de circuito equivalente podem ganhar

uma nova forma. As medidas elétricas ganhariam um maior peso caso obtivéssemos com maior resolução as leituras do sinal resistivo, o que nos levaria a um novo protótipo, com uma componente resistiva de maior resolução, a fim de conseguirmos separar os efeitos resistivos dos diversos elementos de contato de uma amostra. Como referido anteriormente, o modelo de circuito equivalente necessita de adaptações para cada tipo de amostra, sendo que o próprio estudo de um modelo mais adequado para uma amostra pode ser feito por meio de espectroscopia de impedância. O estudar de novas amostras, aliando ensaios em espectroscopia de impedância com a concentração de hidrogénio pode abrir toda uma nova linha de estudo dos materiais.

As amostras confinadas ou com aglomeração merecem uma atenção em especial. Sendo este um dos efeitos responsáveis pelas tensões internas nas paredes de um reservatório, os estudos mecânicos devem ser ensaiados juntamente com a dilatação capacitiva, simplesmente incorporando extensómetros no interior do porta-amostras, e deste modo nos possibilitaria a melhor compreensão dos efeitos de aglomeração. Para além disso, uma outra possível solução era o desenvolvimento de um estudo, mas por meio de tomografia capacitiva, que envolve a montagem de vários condensadores em torno da amostra. Este tipo de estudo já é empregado na indústria para observar sistemas granulares, todavia incorporá-lo para pequenas quantidades de material pode ser um grande desafio do ponto de vista experimental e teórico para o tratamento de dados por imagiologia, onde seria possível verificar as diferenças de densidade dos materiais, mas é lógico que isso tudo depende de um novo estudo de dispositivos e soluções práticas e teóricas.

Por fim, o estudo de materiais para o armazenamento de hidrogénio é o caminho necessário para auxiliar no desenvolvimento das energias renováveis, e o estudo de certas propriedades dos materiais como a dilatação macroscópica é uma das peças para a otimização dos tanques de armazenamento, visto que a acomodação e a variação volumétrica implicam na longevidade dos materiais e sua eficiência. Ao resolver estas questões, estamos cada vez mais próximos de melhorar a eficiência energética e tornar o hidrogénio ainda mais viável.

Referências

- Cengel, Yunus A. 1997.** *Introduction to Thermodynamics and Heat Transfer*. s.l. : McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 1997.
- Kim, Sung Han, et al. 2014.** Ultra compact direct hydrogen fuel cell prototype using a metal hydride hydrogen storage tank for a mobile phone. *Applied Energy*. 2014, 134, 382–391.
- Nasako, K, et al. 1998.** Stress on a reaction vessel by the swelling of a hydrogen absorbing alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 1998, 264, 271–276.
- ADENE. 2010.** QREN apoia eficiência energética de PME. *ADENE – Agência para a Energia*. [Online] 01 de 06 de 2010. [Citação: 04 de Julho de 2011.] <http://www.adene.pt/ADENE/Canais/Noticias/QREN+apoia+efici%C3%Aancia+energ%C3%A9tica+PME.htm>.
- Agrawal, R., Offutt, M. e Ramage, M.P. 2005.** Hydrogen economy – An opportunity for chemical engineers. *AIChE Journal*. 51, 2005, 6, 1582–1589.
- Ahn, C. C., et al. 1998.** Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphite nanofibers. *Applied Physics Letters*. 1998, 73, 3378 .
- Ao, B.Y., Chen, S.X. e Jiang, G.Q. 2005.** A study on wall stresses induced by LaNi₅ alloy hydrogen absorption–desorption cycles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, 390, 122–126.
- Barron, Andrew R. 2010.** Carbon Nanomaterials. *Connexions*. [Online] Rice University, 07 de Janeiro de 2010. [Citação: 08 de Fevereiro de 2011.] <http://cnx.org/content/m22580/latest/>.
- Blach, T.P. e Gray, E.MacA. 2007.** Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, 446–447, 692–697.
- Bratanich, T.I., Solonin, S.M. e Skorokhod, V.V. 1995.** Mechanical activation of hydrogen sorption with intermetallic compounds LaNi₅ and TiFe in powder systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1995, 20(5), 353–355.
- Broom, D.P. 2007.** The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007, 32(18), 4871–4888.
- Broom, Darren P. 2011.** *Hydrogen Storage Materials - The Characterisation of Their Storage Properties*. s.l. : Springer-Verlag London, 2011.
- Buckley, C.E., Gray, E.M. e Kisi, E.H. 1995.** Stability of the hydrogen absorption and desorption plateaux in LaNi₅—H.: Part 4: thermal history effects. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995, 231(1–2), 460–466.

- Cardoso, F.J.A. 1988.** *A distributed system for laboratory process automation (Ph.D Thesis)*. University of Manchester (UK), 1988.
- Chambers, A., et al. 1998.** Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers. *J. Phys. Chem. B.* 1998, 102, 4253–4256.
- Charlas, Benoit , et al. 2013.** Investigation of hydride powder bed swelling and shrinking during hydrogen absorption/desorption cycles under different compressive stresses. *Journal of Alloys and Compounds.* 2013, 580(1), S149–S152.
- Charlas, Benoit, et al. 2012.** Experimental investigation of the swelling/shrinkage of a hydride bed in a cell during hydrogen absorption/desorption cycles. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2012, 37(21), 16031–16041.
- Dailly, Anne, Vajo, John J. e Ahn, Channing C. 2006.** Saturation of Hydrogen Sorption in Zn Benzenedicarboxylate and Zn Naphthalenedicarboxylate. *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110(3), 1099–1101.
- De Jong, K.P. e Geus, J.W. 2000.** Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. *Catalysis Reviews.* 2000, 42(4), 481-510.
- Dedrick, D.E. 2008.** Solid-state hydrogen storage system design. [ed.] Gavin Walker. *Solid-State Hydrogen Storage - Materials and Chemistry*. Cambridge, England : Woodhead Publishing Limited, 2008, 82–103.
- Dillon, A. C., et al. 1997.** Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature.* 1997, 386, 377 - 379.
- DOE. 2007.** *Hydrogen, fuel cells and infrastructure technologies program, multi-year research, development and demonstration plan: planned program activities for 2005–2015*. Washington, DC : Energy Efficiency and Renewable Energy, US Department of Energy, 2007.
- Domingos, Valdemar C. Fernandes . 2008.** *Caracterização de ligas metálicas para armazenagem de hidrogénio - Dissertação de Mestrado em Física.*, Coimbra, 2008.
- Domingos, Valdemar CF. 2015.** Software: Hydrogen Storage, Gas Sorption. 2015.
- Edwards, P.P., Kuznetsov, V.L. e David, W.I.F. 2007.** Hydrogen energy. *Philosophical Transactions of the Royal Society.* 2007, 365, 1043–1056.
- Energy, European Commission. 2011.** Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions - Energy efficiency plan 2011. *EUR-Lex - Access to European Union law*. [Online] 08 de março de 2011. [Citação: 28 de junho de 2011.] <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:52011DC0109:EN:HTML:NOT>.
- Europeia, Comissão. 2011.** Comissão Europeia. *Europa 2020*. [Online] 08 de 06 de 2011. [Citação: 30 de 06 de 2011.] http://ec.europa.eu/europa2020/index_pt.htm.
- Ferey, G., et al. 2003.** Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O₂C–C₆H₄–CO₂)(M = Al³⁺, Cr³⁺), MIL-53. *Chemical Communications.* 2003, 24, 2976-2977.

- Fiori, C., et al. 2015.** Hydrides for submarine applications: Overview and identification of optimal alloys for air independent propulsion maximization. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015.
- Frenette, Greg e Forthoffer, Daniel. 2009.** Economic & commercial viability of hydrogen fuel cell vehicles from an automotive manufacturer perspective. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009, 34(9), 3578–3588.
- Furrer, A., et al. 1978.** Localization and diffusion of hydrogen in lanthanum-nickel compounds. *Hydrides for Energy Storage, Proceedings of an International Symposium Held in Geilo, Norway*. 1978, 73–82.
- Gerard, Norbert e Ono, Shuichiro. 1992.** Hydride Formation and Decomposition Kinetics. [ed.] Louis Schlapbach. *Hydrogen in Intermetallic Compounds II: Surface and Dynamic Properties, Applications*. s.l. : Springer Berlin Heidelberg, 1992, 164-195.
- Gil, J.M., et al. 2011.** Study of hydrogen in Hf7Ni10 combined with TiV0.8Cr1.2 by PAC. *Solid State Phenomena*. 2011, 170, 293-297.
- Gondek, Ł., et al. 2011.** Imaging of an operating LaNi_{4.8}Al_{0.2}-based hydrogen storage container. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, 36(16), 9751–9757.
- González, Eduardo López , et al. 2015.** Energy evaluation of a solar hydrogen storage facility: Comparison with other electrical energy storage technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015, 40(15), 5518–5525.
- Gray, E. MacA. 2008.** Reliably measuring hydrogen uptake in storage materials. [autor do livro] Gavin Walker. *Solid-state hydrogen storage Materials and chemistry*. s.l. : Woodhead Publishing Limited, 2008, 174-204.
- Gray, E.MacA., et al. 2011.** Mechanism of the α -to- β phase transformation in the LaNi₅-H₂ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, 509(5), 1630–1635.
- Gross, K.J., et al. 2012.** Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials: V3.34 February 21, 2012. [Online] 2012. [Citação: 06 de Setembro de 2015.] http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/best_practices_hydrogen_storage.pdf.
- Han, Jeong In e Lee, Jai-Young. 1988.** An investigation of the intrinsic degradation mechanism of LaNi₅ by thermal desorption technique. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1988, 13(9), 577–581.
- Herbrig, Kai, et al. 2015.** Investigations of the structural stability of metal hydride composites by in-situ neutron imaging. *Journal of Power Sources*. 2015, 293, 109–118.
- Hirscher, Michael. 2010.** *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*. s.l. : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- Honda.** Home Energy Station - FCX Clarity. *American Honda Motor Co., Inc.* [Online] [Citação: 04 de Julho de 2011.] <http://automobiles.honda.com/fcx-clarity/home-energy-station.aspx>.
- HU, Lin, et al. 2008.** Effect of commercial AB₅ alloy addition on the electrochemical properties of Ml-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys. *Rare Metals*. 2008, 27, 429-433.

- Iijima, S. 1991.** Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991, 354, 56 - 58.
- Ishikawa, Fumihito, et al. 1995.** Relationships between the electrical resistivity and the metal hydride phases. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995, 231(1–2), 182–187.
- Jemni, A. e Nasrallah, S. Ben. 1995.** Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1995, 20(1) 43-52.
- Johnson, Terry A. , et al. 2012.** Model-based design of an automotive-scale, metal hydride hydrogen storage system. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37(3), 2835–2849.
- Jorgensen, S. W. 2011.** Hydrogen storage tanks for vehicles: Recent progress and current status. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2011, 15(2), 39–4.
- Joubert, J.-M. , et al. 2006.** Hydrogenation of LaNi₅ studied by in situ synchrotron powder diffraction. *Acta Materialia*. February de 2006, 54(3), 713–719.
- Juan-Juan, J., et al. 2010.** A comparison of hydrogen storage in activated carbons and a metal–organic framework (MOF-5). *Carbon*. 2010, 48, 2906-2909.
- Kajiura, H., et al. 2003.** Hydrogen storage capacity of commercially available carbon materials at room temperature. *Applied Physics Letters*. 2003, 82, 1105.
- Kikkinides, E. S. 2011.** Design and optimization of hydrogen storage units using advanced solid materials: General mathematical framework and recent developments . *Computers & Chemical Engineering*. 2011, 35(9)1923-1936.
- Lambert, Steven W., et al. 1992.** Investigation of hydriding properties of LaNi_{4.8}Sn_{0.2}, LaNi_{4.27}Sn_{0.24} and La_{0.9}Gd_{0.1}Ni₅ after thermal cycling and aging. *Journal of Alloys and Compounds*. 1992, 187(1), 113–135.
- Langmi, H.W., et al. 2005.** Hydrogen storage in ion-exchanged zeolites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, 404-406, 637-642.
- Liu, C., et al. 1999.** Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature. *Science*. 1999, 286(5442), 1127-1129.
- Lototskyy, M.V., et al. 2014.** Metal hydride hydrogen compressors: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014, 39, 5818–5851.
- Lueking, Angela D., et al. 2004.** Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers: Effect of Synthesis Catalyst and Pretreatment Conditions. *Langmuir*. 2004, 20(3), 714–721.
- Mal, H. H. Van, Buschow, K.H.J. e Miedema, A.R. 1974.** Hydrogen absorption in LaNi₅ and related compounds: Experimental observations and their explanation. *Journal of the Less Common Metals*. 1974, 35, 65-76.
- Martin, Elliot , et al. 2009.** Behavioral response to hydrogen fuel cell vehicles and refueling: Results of California drive clinics. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009, 34(20), 8670–8680.
- MATLAB. 2015.** Least-Squares (Model Fitting) Algorithms: Trust-Region-Reflective Least Squares. *mathworks.com*. [Online] R2015a, 2015. [Citação: 18 de May de 2015.]

<http://www.mathworks.com/help/optim/ug/least-squares-model-fitting-algorithms.html#broz0i4>.

Matsushita, Masahiro , Monde, Masanori e Mitsutake, Yuichi . 2013. Experimental formula for estimating porosity in a metal hydride packed bed. *International Journal of Hydrogen Energy*. June de 2013, 38(17), 7056–7064.

Matsushita, Masahiro, Monde, Masanori e Mitsutake, Yuichi. 2014. Predictive calculation of the effective thermal conductivity in a metal hydride packed bed. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014, 39(18), 9718–9725.

May, Eric F. , Moldover, Michael R. e Schmidt, James W. . 2009. Reference measurements of hydrogen's dielectric permittivity. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*. 2009, 107(15), 1577-1585.

MEI, Ministério da Economia, Inovação e Desenvolvimento. 2007. Política Energética - Estratégia Nacional para a Energia – ENE2020. *Ministério da Economia e do Emprego*. [Online] 2007. [Citação: 06 de Julho de 2011.] <http://www.min-economia.pt/innerPage.aspx?idCat=51&idMasterCat=13&idLang=1>.

Mellouli, S., et al. 2010. Numerical simulation of heat and mass transfer in metal hydride hydrogen storage tanks for fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35(4), 1693–1705.

MI, Jing, et al. 2010. Enhancement of cerium and hydrogen storage property of a low-cost Ti-V based BCC alloy prepared by commercial ferrovandium. *Journal of Rare Earths*. 2010, 28, 781-784.

Miedema, A.R. 1973. The electronegativity parameter for transition metals: Heat of formation and charge transfer in alloys. *Journal of the Less Common Metals*. 1973, 32, 117-136.

Miraglia, S., et al. 2007. Hydrogen-induced structural transformation in TiV_{0.8}Cr_{1.2} studied by in situ neutron diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, 442(1–2), 49–54.

Mori, D. e Hirose, K. . 2009. Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009, 34(10), 4569–4574.

Nasako, K., et al. 1998b. Relaxation of internal stress generated in hydrogen absorbing alloy vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1998b, 23(10), 921–929.

Okumura, Masahiko , et al. 2012. Investigation of wall stress development and packing ratio distribution in the metal hydride reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37, 6686–6693.

Ono, S, et al. 1985. Phase transformations of the LaNi₅-H₂ system. *Journal of the Less Common Metals*. 1985, 113(1), 113–117.

Panella, B., et al. 2006. Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared. *Advanced Functional Materials*. 2006, 16, 520–524.

Peisl, H. 1978. Lattice Strains due to Hydrogen in Metals. [autor do livro] G. Alefeld e J. Völkl. *Topics in Applied Physics: Hydrogen in Metals I Basic Properties*. Berlin : Springer-Verlag, 1978, 28, 53-74.

- Perdiz, João Bernardo de Azeredo Keating. 2013.** Câmara para análise por difracção de raios-X de hidretos metálicos activados. Aplicação ao LaNi₅. *Dissertação de mestrado*. Universidade de Coimbra, 2013.
- Pohlmann, Carsten, et al. 2015.** In operando visualization of hydride-graphite composites during cyclic hydrogenation by high-resolution neutron imaging. *Journal of Power Sources*. 2015, 277, 360–369.
- Pohlmann, Carsten, et al. 2010.** Magnesium alloy-graphite composites with tailored heat conduction properties for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35, 12829-12836.
- Poirier, E., et al. 2005.** Gravimetric and volumetric approaches adapted for hydrogen sorption measurements with in situ conditioning on small sorbent samples. *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*. 2005, 76, 055101.
- Portugal2020. 2011.** PORTUGAL2020 | Programa Nacional de Reformas. *Europe 2020*. [Online] março de 2011. http://ec.europa.eu/europe2020/pdf/nat_ref_prog_2011_pt_pt.pdf.
- Prior, Jorge M.V. , Almeida, Iolanda e Loureiro, José M. . 2013.** Prediction of the packing porosity of mixtures of spherical and non-spherical particles with a geometric model. *Powder Technology*. 2013, 249, 482–496.
- Qin, F., et al. 2008b.** Pulverization, expansion of La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.8}Mn_{0.2} during hydrogen absorption–desorption cycles and their influences in thin-wall reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008b, 33(2), 709–717.
- Qin, Feng, Chen, Jiangping e Chen, Zhijiu. 2008a.** The hydriding–dehydriding characteristics of La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.8}Mn_{0.2} and their influences in the surface strain on small-scale, thin-wall and vertical containers. *Materials & Design*. 2008a, 29(10), 1926–1933.
- Rittmeyer, Peter. 1985.** "Chap.: Hydrides", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A13, VCH, 199-226. 1985.
- Saito, T, Suwa, K e Kawamura, T. 1997.** Influence of expansion of metal hydride during hydriding–dehydriding cycles. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997, 253–254, 682–685.
- Sandrock, Gary . 1999.** A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999, 293, 877–888.
- Santos, Carlos Alberto dos. 2009.** O combustível do século 21. *CH On-line - Colunas / Do laboratório para a fábrica*. [Online] Instituto Ciencia Hoje, 24 de 04 de 2009. [Citação: 08 de 01 de 2011.] <http://cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/o-combustivel-do-seculo-21>.
- Schlapbach, L . 1980.** Magnetic properties of LaNi₅ and their variation with hydrogen absorption and desorption. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1980, 10, 2477.
- Schlapbach, Louis. 1992.** Surface Properties and Activation. *Hydrogen in Intermetallic Compounds II: Surface and Dynamic Properties, Applications*. s.l. : Springer Berlin Heidelber, 1992, 14-95.
- Schmidt, J. W. e Moldover, M. R. 2003.** Dielectric Permittivity of Eight Gases Measured with Cross Capacitors. *International Journal of Thermophysics*. 2003, 24(2), 375-403.

- Silva, Joana de A. e, et al. 2013.** Reversible sequestering of CO₂ on a multiporous crystalline framework of 2-quinolyl-porphyrin. *Tetrahedron Letters*. 2013, 54(20), 2449–2451.
- Smith, Kyle C. e Fisher, Timothy S. . 2012.** Models for metal hydride particle shape, packing, and heat transfer. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012 37(18), 13417–13428.
- Ströbel, R., et al. 1999.** Hydrogen adsorption on carbon materials. *Journal of Power Sources*. 1999, 84, 221-224.
- Suzuki, Michitaka. 2007.** Packing Properties. [autor do livro] Hiroaki Masuda, Ko Higashitani e Hideto Yoshida. *Powder technology. Fundamentals of particles, powder beds, and particle generation*. s.l. : Taylor & Francis Group, LLC, 2007, 293-307.
- Tatsumi, Kazuyoshi , et al. 2001.** Atomic structures and energetics of LaNi₅-H solid solution and hydrides. *Phys. Rev. B*. 2001, 64, 184105.
- UE. 2011.** European Commission's Directorate-General for Energy and Transport. *European Commission Energy*. [Online] 08 de março de 2011. [Citação: 28 de junho de 2011.] http://ec.europa.eu/energy/efficiency/action_plan/action_plan_en.htm.
- van Vucht, J. H. N., Kuijpers, F. A. e Bruning, H. C. A. M. 1970.** Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds. *Philips Research Reports*. 1970, 25(2), 133- 140.
- Visaria, Milan, Mudawar, Issam e Pourpoint, Timothée. 2011.** Enhanced heat exchanger design for hydrogen storage using high-pressure metal hydride – Part 2. Experimental results. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2011, 54(1–3), 424–432.
- Vitillo, Jenny G., et al. 2005.** Theoretical maximal storage of hydrogen in zeolitic frameworks. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2005, 7, 3948-3954.
- Völkl, J e Alefeld, G. 1978.** *Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals II*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1978. Vol. 29.
- Wang, Jian-Yih, et al. 2010.** Improving the hydrogen absorption properties of commercial Mg–Zn–Zr alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35, 1250-1256.
- Wang, Yun, et al. 2009.** Three-dimensional modeling of hydrogen sorption in metal hydride hydrogen storage beds. *Journal of Power Sources*. 2009, 194(2), 997-1006.
- Weitkamp, J., Fritz, M. e Ernst, S. 1995.** Zeolites as media for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1995, 20, 967-970.
- Westlake, D.G. 1983.** A geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of LaNi₅, LaNi₄Al and LaNi₄Mn. 1983, 91, 275-292.
- Willems, J.J.G. e Buschow, K.H.J. 1987.** From permanent magnets to rechargeable hydride electrodes. *Journal of the Less Common Metals*. 1987, 129, 13-30.
- Wong-Foy, A. G., Matzger, A. J. e Yaghi, O. M. 2006.** Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Journal of the american chemical society*. 2006, 128, 3494-3495.
- Yang, R. Y., et al. 2006.** Pore structure of the packing of fine particles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, 299(2), 719-725

Yang, R. Y., Zou, R. P. e Yu, A. B. 2000. Computer simulation of the packing of fine particles. *Phys. Rev. E*. Sep de 2000, Vol. 62, pp. 3900-3908.

Zhang, Chuanyu , et al. 2008. First-principles study of the micro-arrangement of hydrogen atoms and electronic properties of LaNi₅H_x (x: 0.5–7). *Physica B: Condensed Matter*. 2008, 403(13–16), 2372–2382.

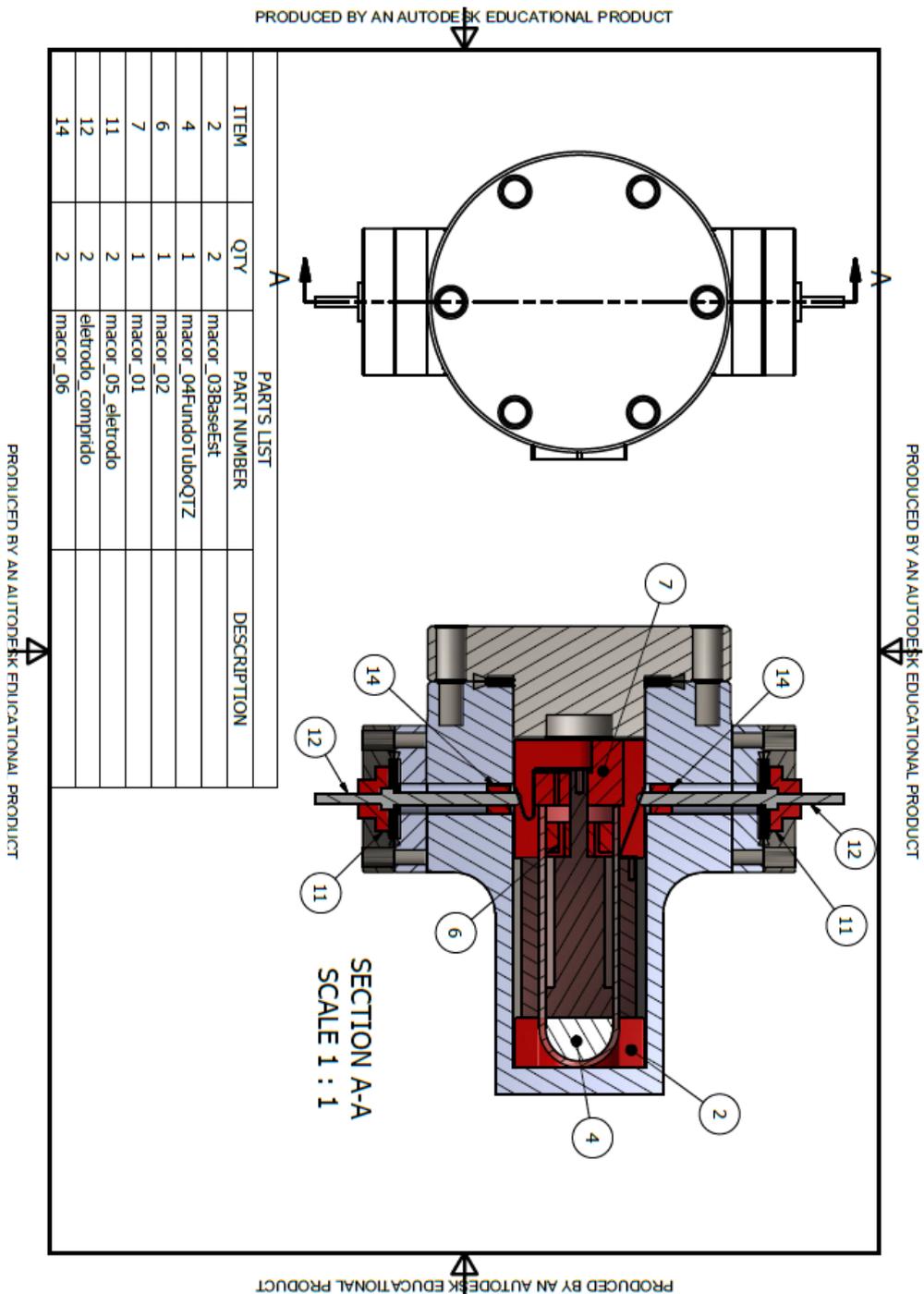
Zhou, Li e Zhou, Yaping. 2001. Determination of compressibility factor and fugacity coefficient of hydrogen in studies of adsorptive storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2001, 26(6), 597–601.

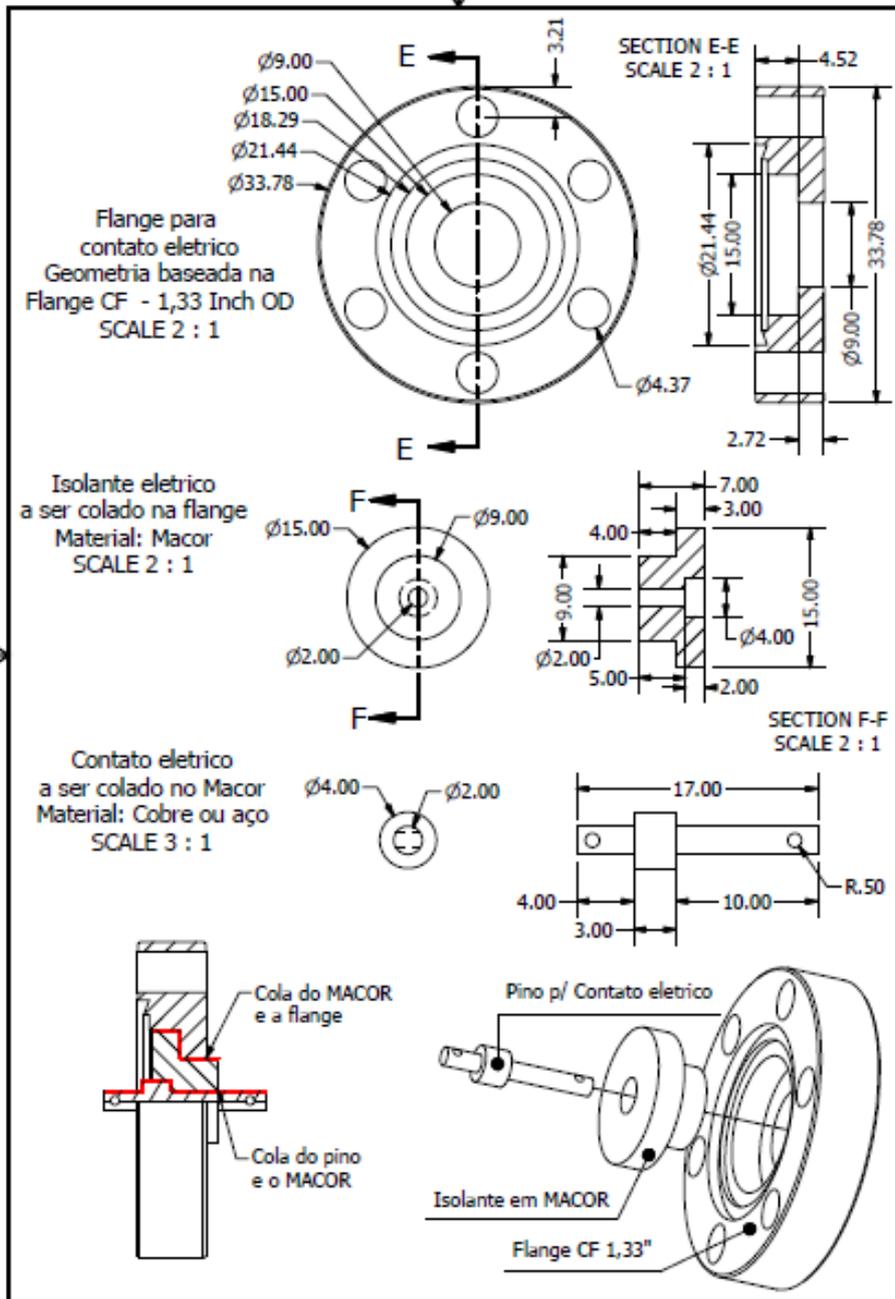
Züttel, Andreas, Borgschulte, Andreas e Schlapbach, Louis. 2008. *Hydrogen as a Future energy Carrier*. Weinheim : Wiley-VCH, 2008. 978-3-527-30817-0.

Züttel, Andreas, et al. 2009. H₂ Storage. *Hydropole*. [Online] Swiss Hydrogen Association HYDROPOLE, 2009. [Citação: 31 de 01 de 2011.]
<http://www.hydropole.ch/hydropole/hydrogen/storage.html>.

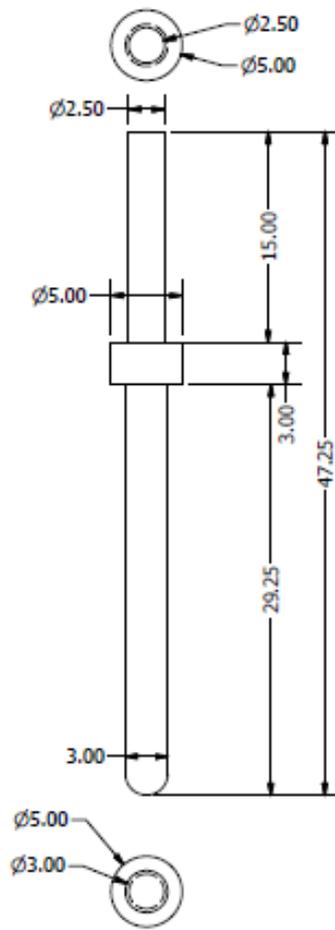
Anexos

Anexo I: Câmara de dilatação



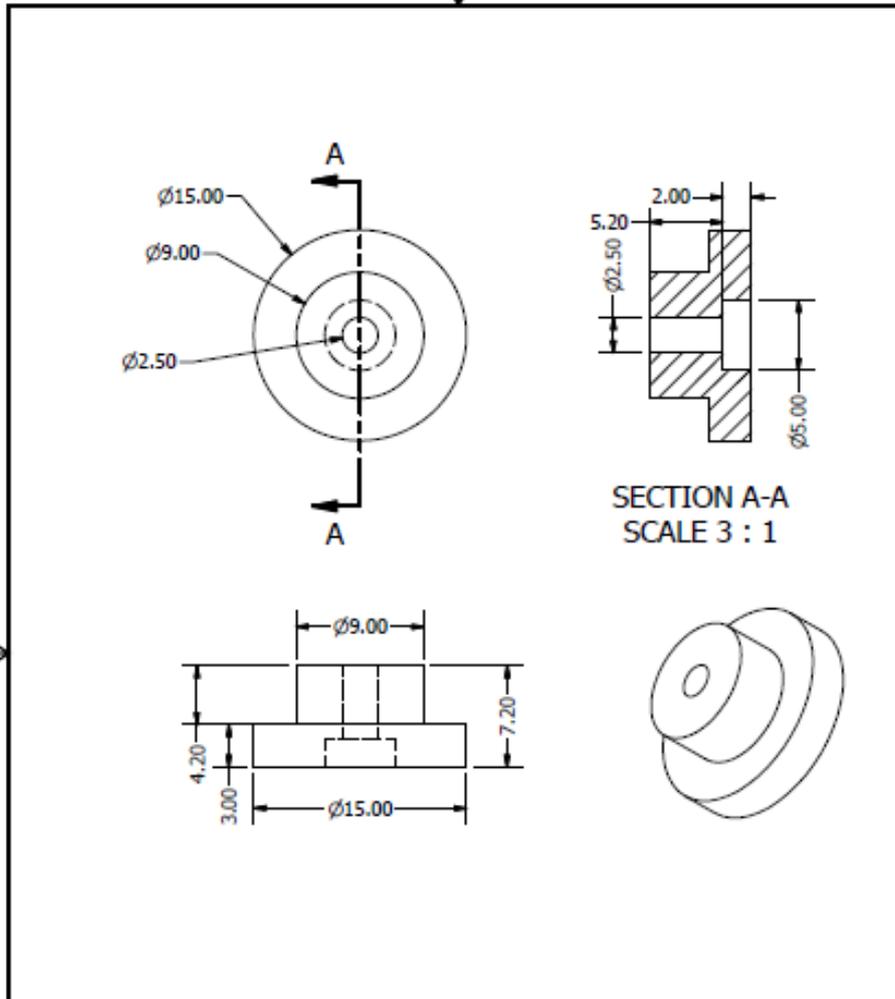


PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT



DRAWN	Edivagner	08-01-2013		
CHECKED			TITLE	
QA				
MFG				
APPROVED				
		SIZE	DWG NO	REV
		A4	eletrodo_comprido	
		SCALE	SHEET 1 OF 1	

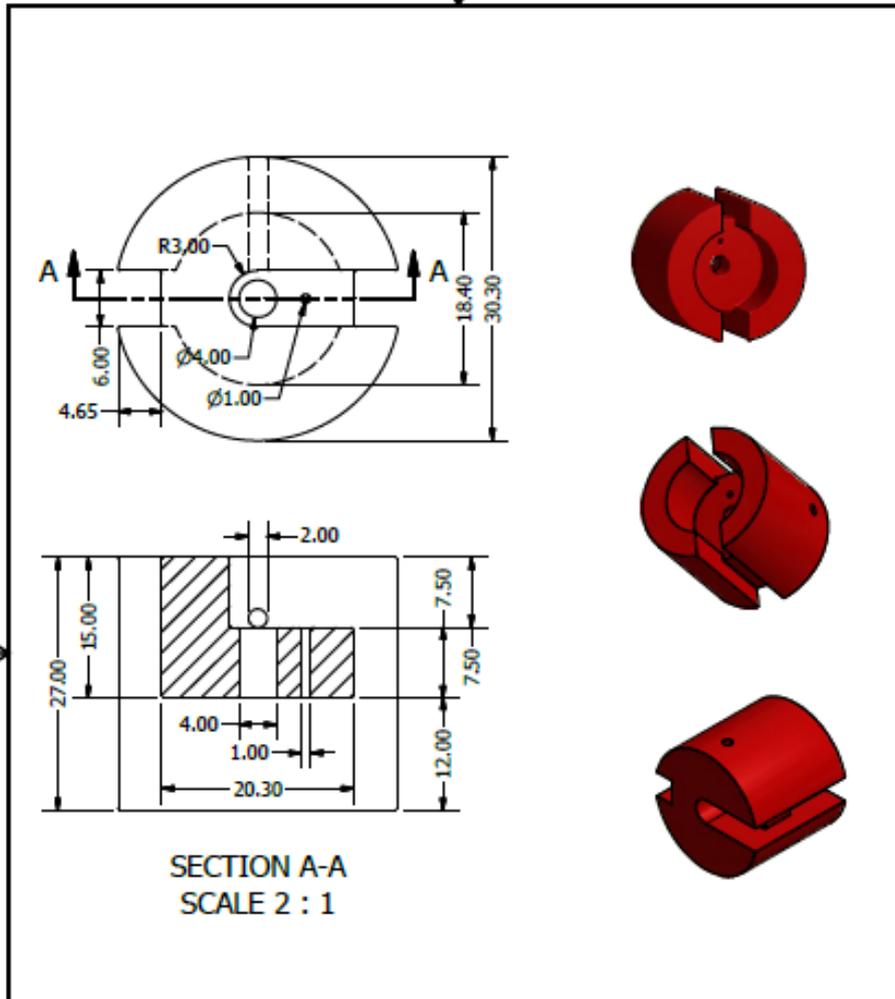
PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT



PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

DRAWN Edivagner	08-01-2013			
CHECKED		TITLE		
QA				
MFG				
APPROVED				
		SIZE A4	DWG NO macor_05_eletrodo	REV
		SCALE	SHEET 1 OF 1	

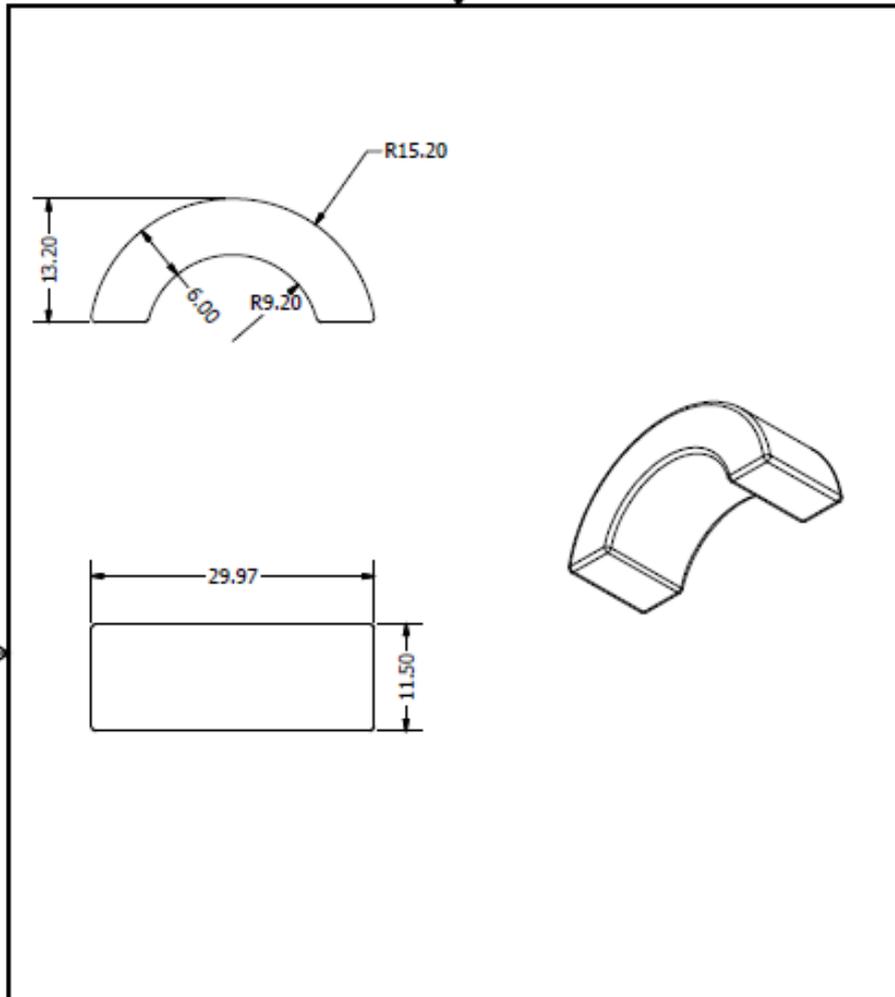


PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

DRAWN Edivagner	08-01-2013			
CHECKED		TITLE		
QA				
MFG				
APPROVED				
		SIZE A4	DWG NO macor_01	REV
		SCALE		SHEET 1 OF 1

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

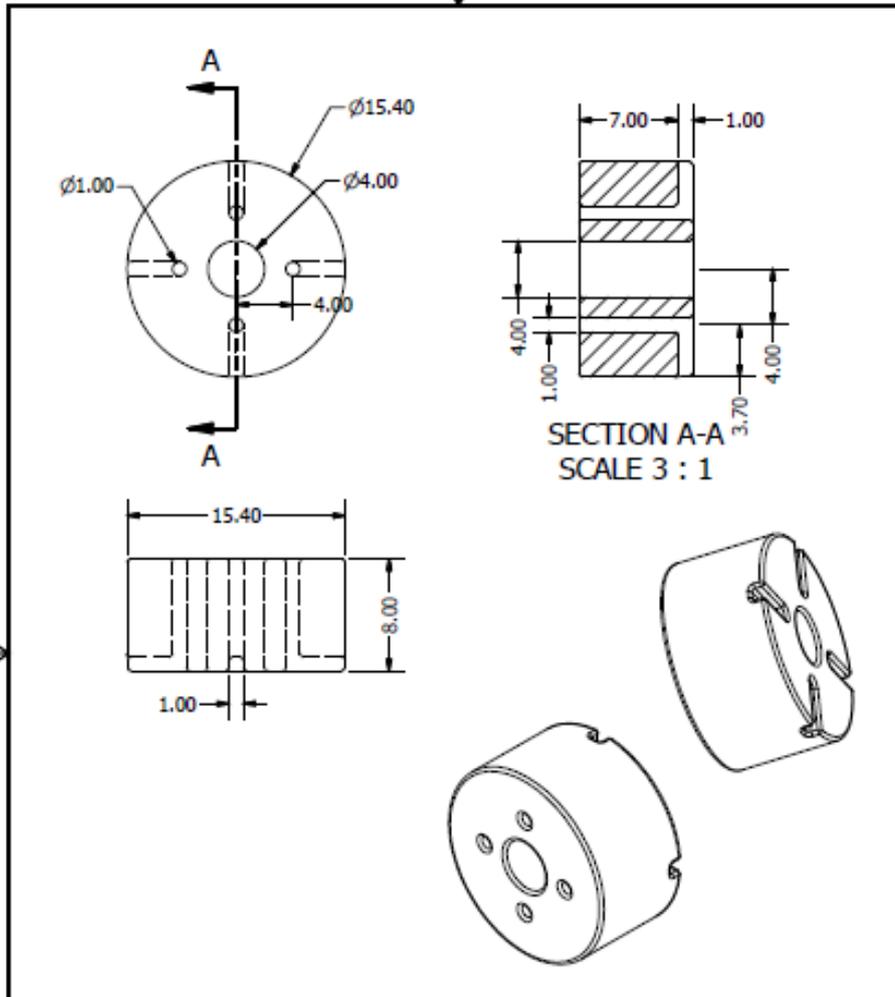


PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

DRAWN Edivagner	08-01-2013			
CHECKED		TITLE		
QA				
MFG				
APPROVED				
		SIZE A4	DWG NO macor_03BaseEst	REV
		SCALE	SHEET 1 OF 1	

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT



PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

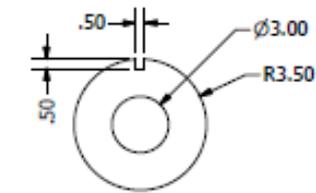
PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

DRAWN Edivagner	08-01-2013			
CHECKED		TITLE		
QA				
MFG				
APPROVED				
		SIZE A4	DWG NO macor_02	REV
		SCALE	SHEET 1 OF 1	

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

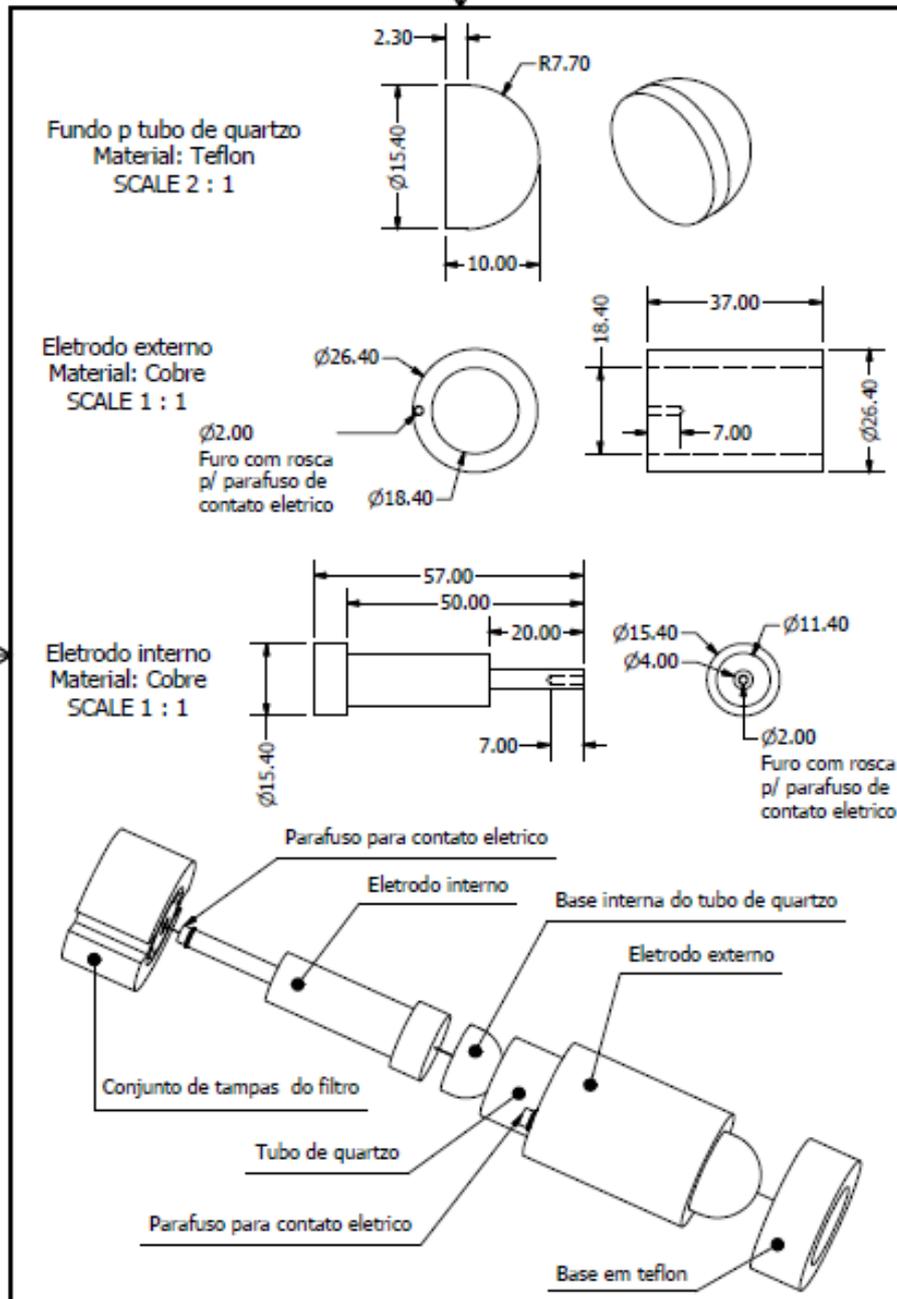
PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT



DRAWN Edivagner	08-01-2013			
CHECKED		TITLE		
QA				
MFG				
APPROVED				
		SIZE A4	DWG NO macor_06	REV
		SCALE		SHEET 1 OF 1

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

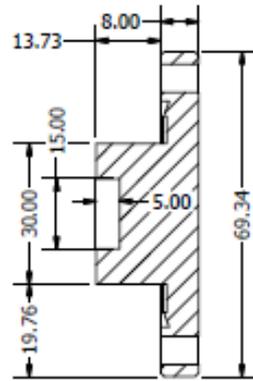
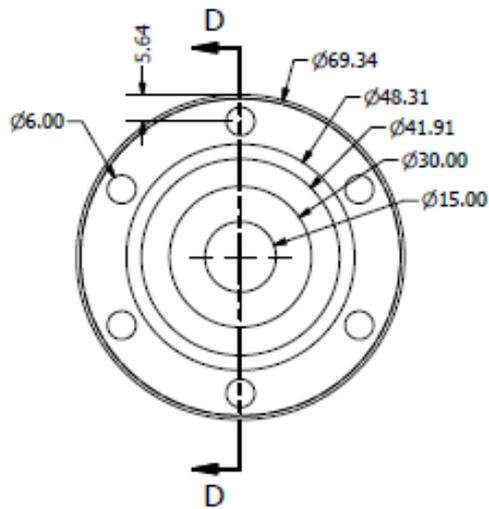
PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT



PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

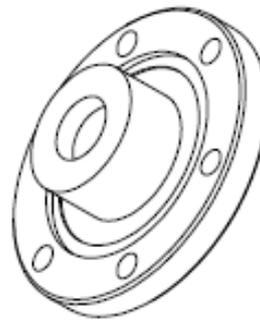
PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

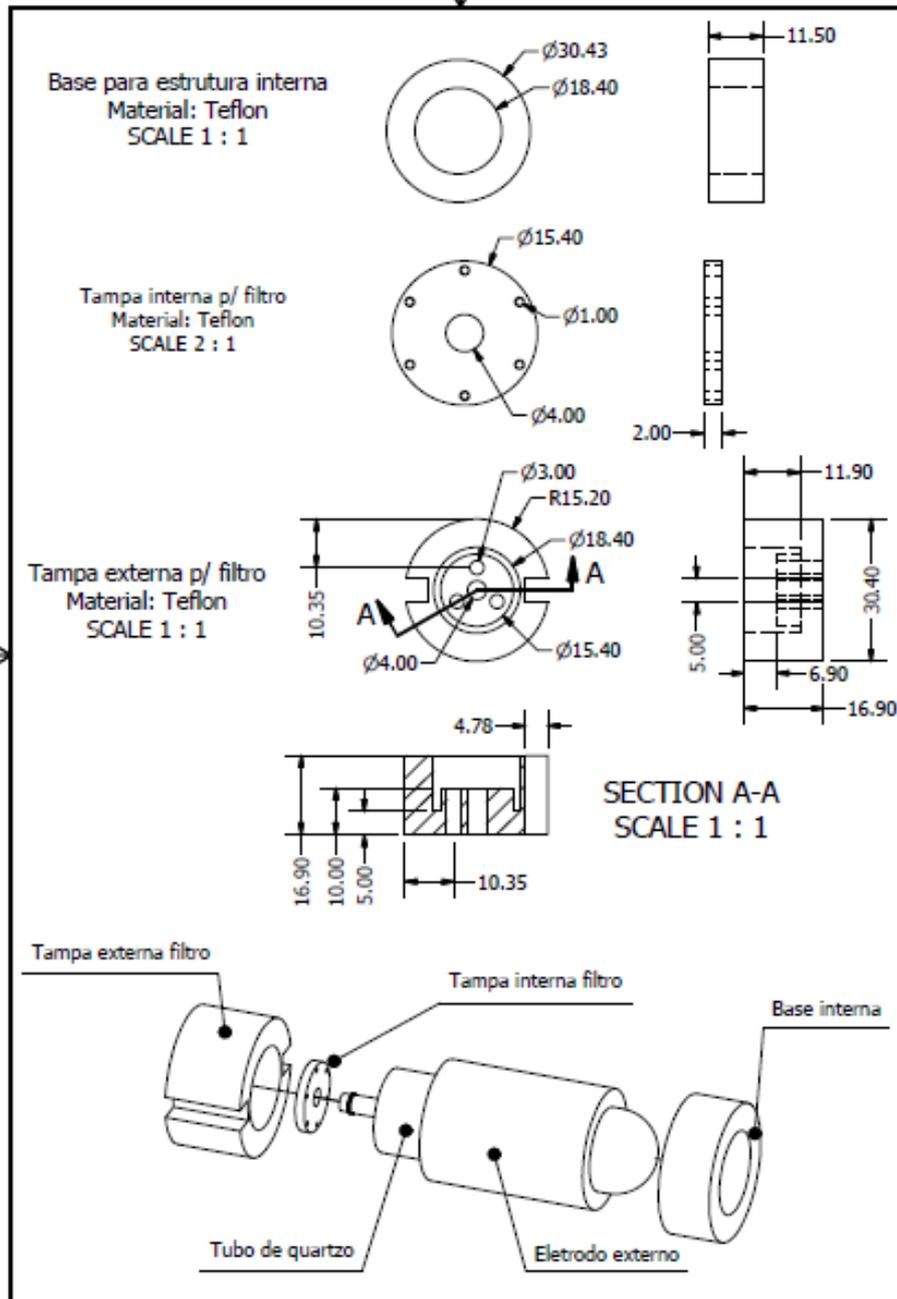


SECTION D-D
SCALE 1 : 1

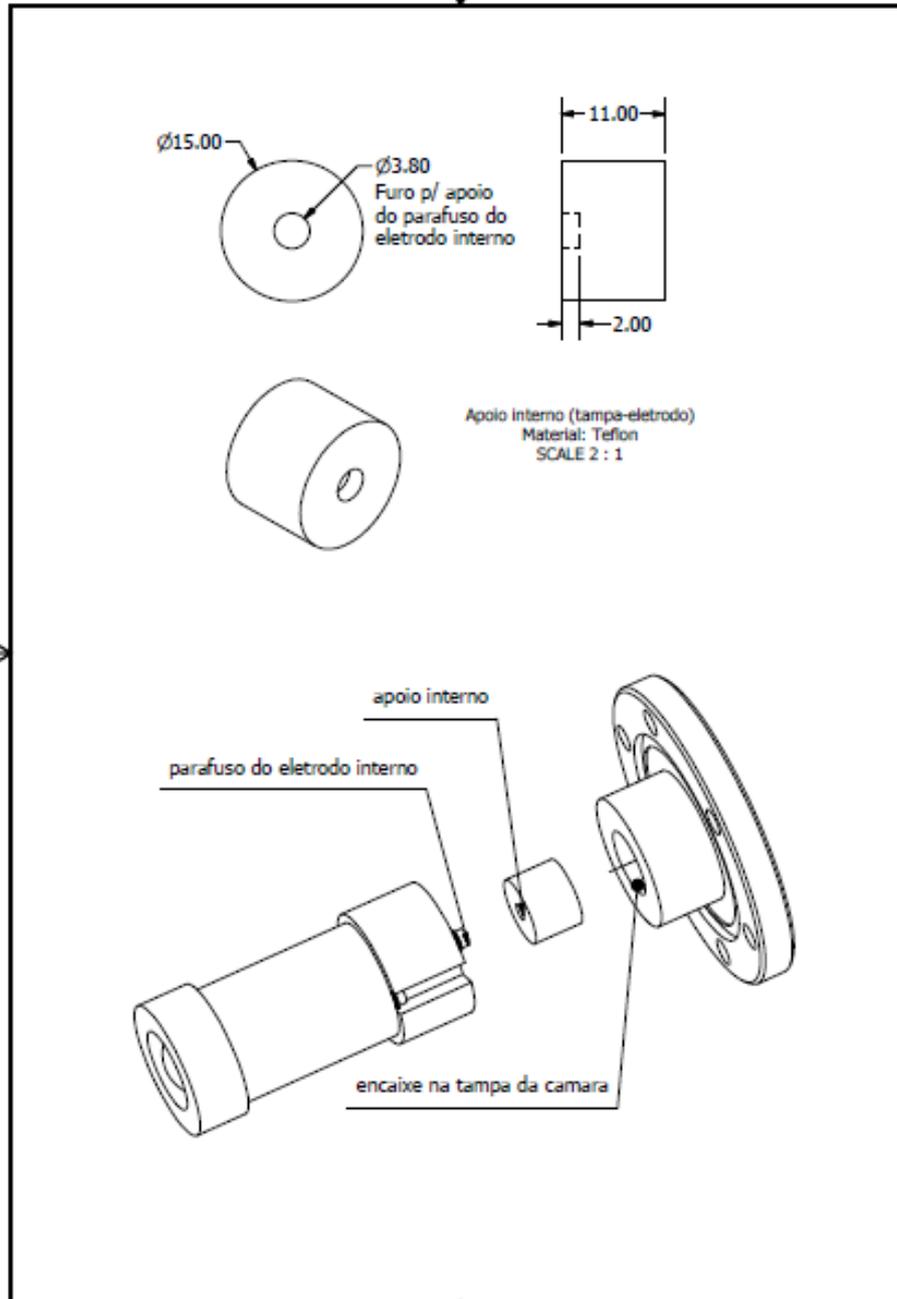
Tampa da Camara
Material: Aço Inox 316
Obs.: Encaixe da camara
c/ geometria equivalente a
flange 130008 - CF 2.75"
SCALE 1 : 1



PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT



PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

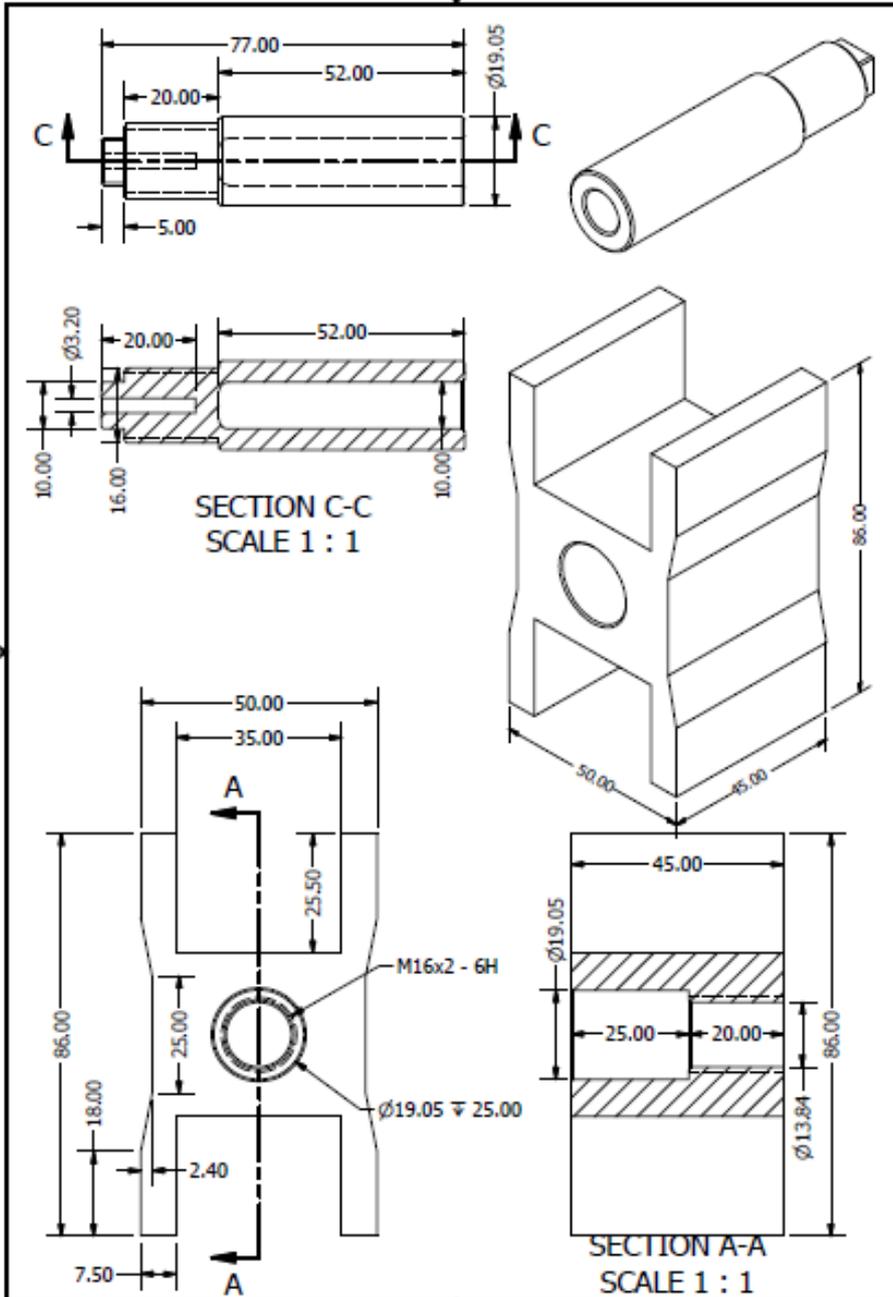


PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

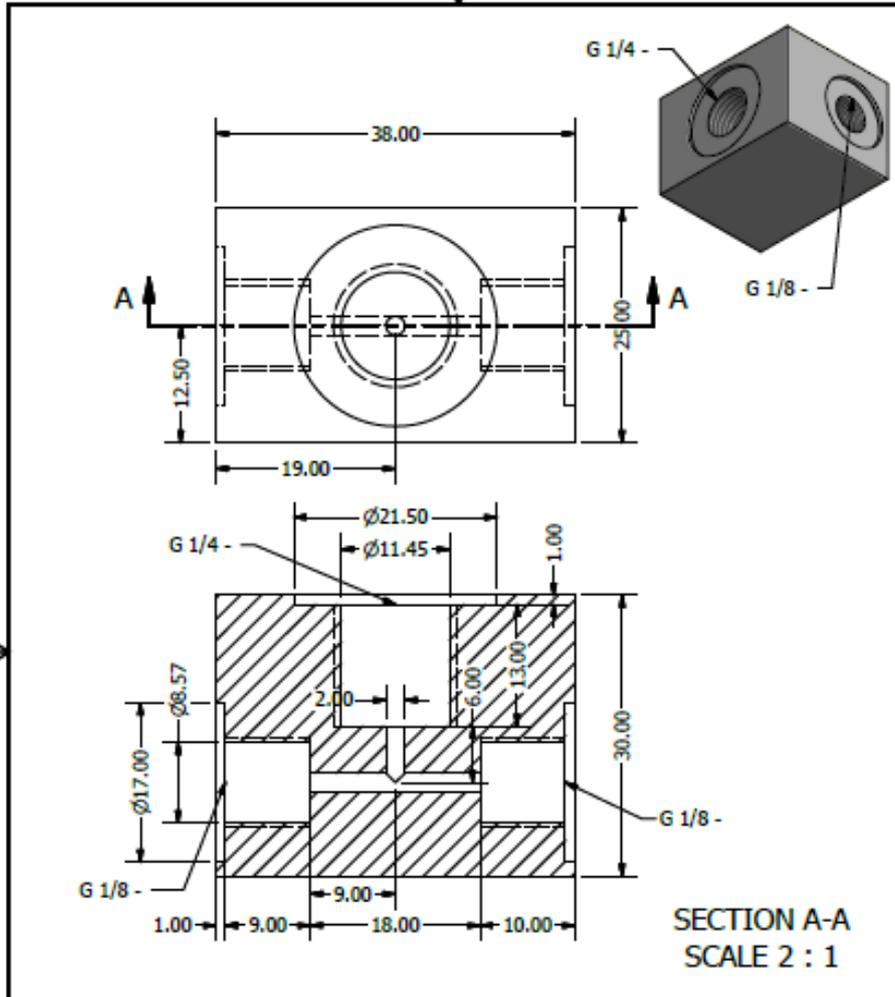
PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT



PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT



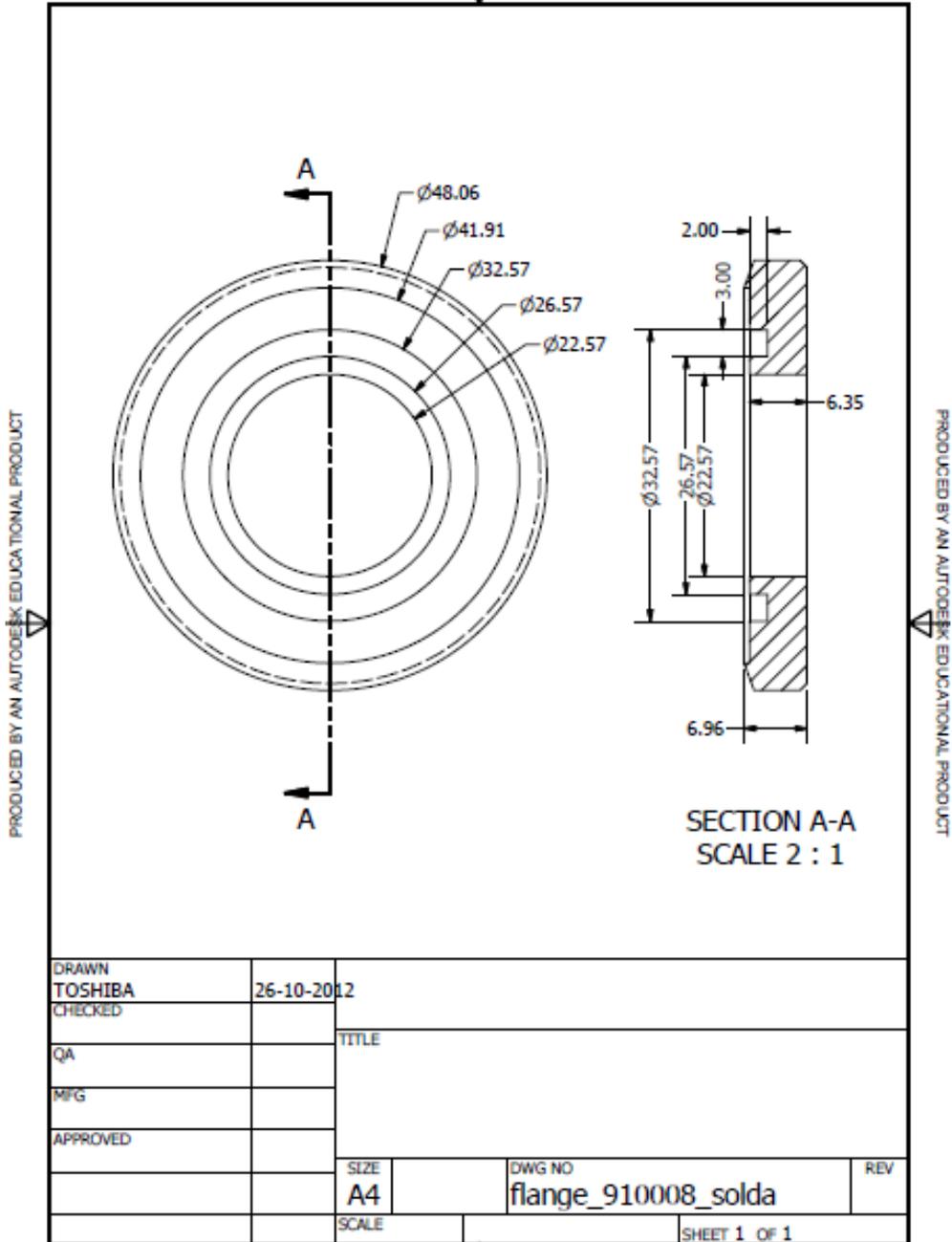
PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

DRAWN	Edivagner Ribeiro	03-10-2012		
CHECKED			TITLE	
QA			Adaptador para sensor de Pressao Keller tipo PA-21SR - (Duas Unidades)	
MFG			SIZE	
APPROVED			A4	DWG NO
			SCALE	Sensor_P-1
				REV
				SHEET 1 OF 1

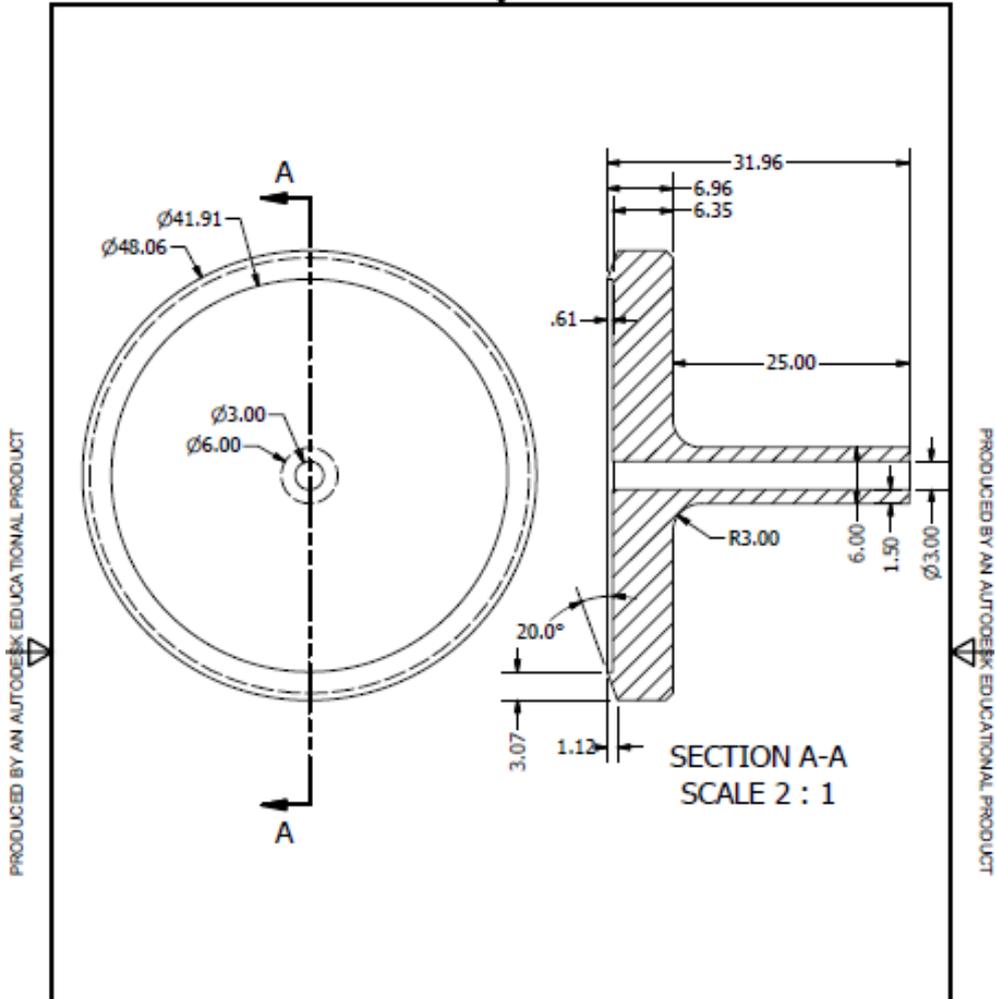
PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT



DRAWN	TOSHIBA			26-10-2012
CHECKED				
QA	TITLE			
MFG				
APPROVED				
	SIZE	DWG NO	REV	
	A4	flange_910008_solda		
	SCALE	SHEET 1 OF 1		

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

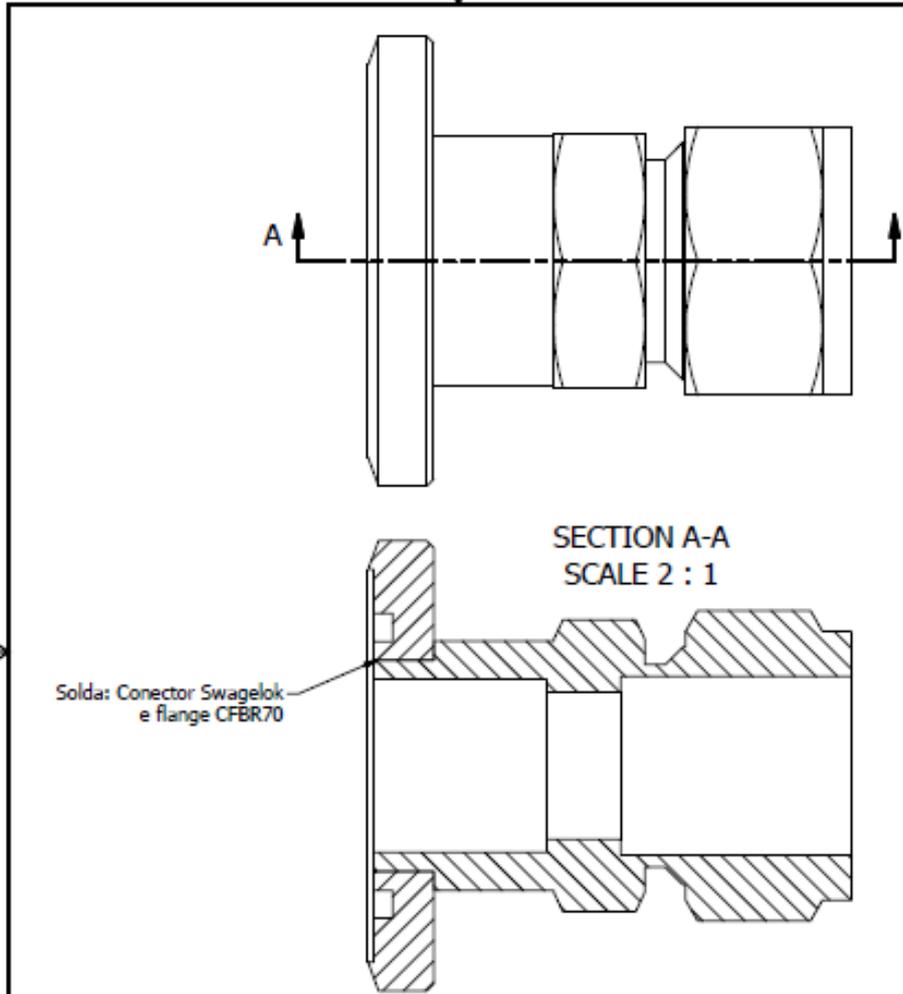


PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

DRAWN	Edivagner	30-10-2012		
CHECKED			TITLE	
QA				
MFG				
APPROVED				
		SIZE	DWG NO	REV
		A4	miolo_flange_910008_saida	
		SCALE	SHEET 1 OF 1	

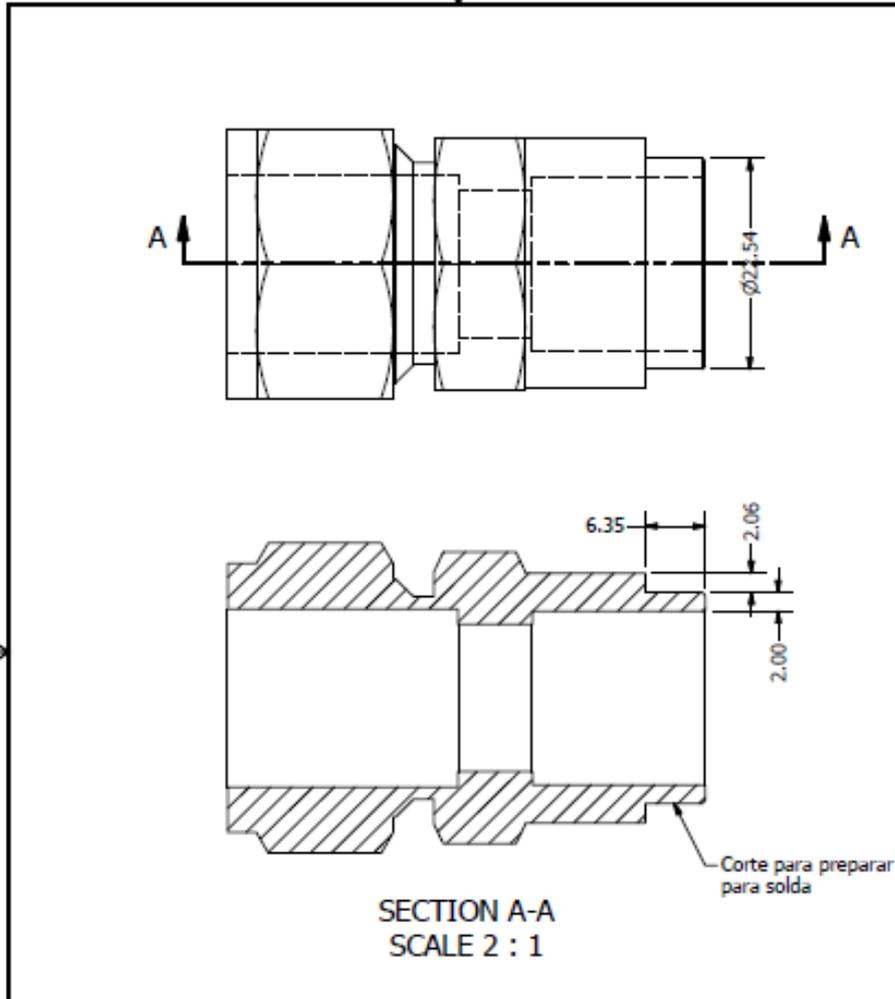
PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT



DRAWN	Edivagner	30-10-2012		
CHECKED			TITLE	
QA				
MFG				
APPROVED				
		SIZE	DWG NO	REV
		A4	solda_flange	
		SCALE	SHEET 1 OF 1	

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

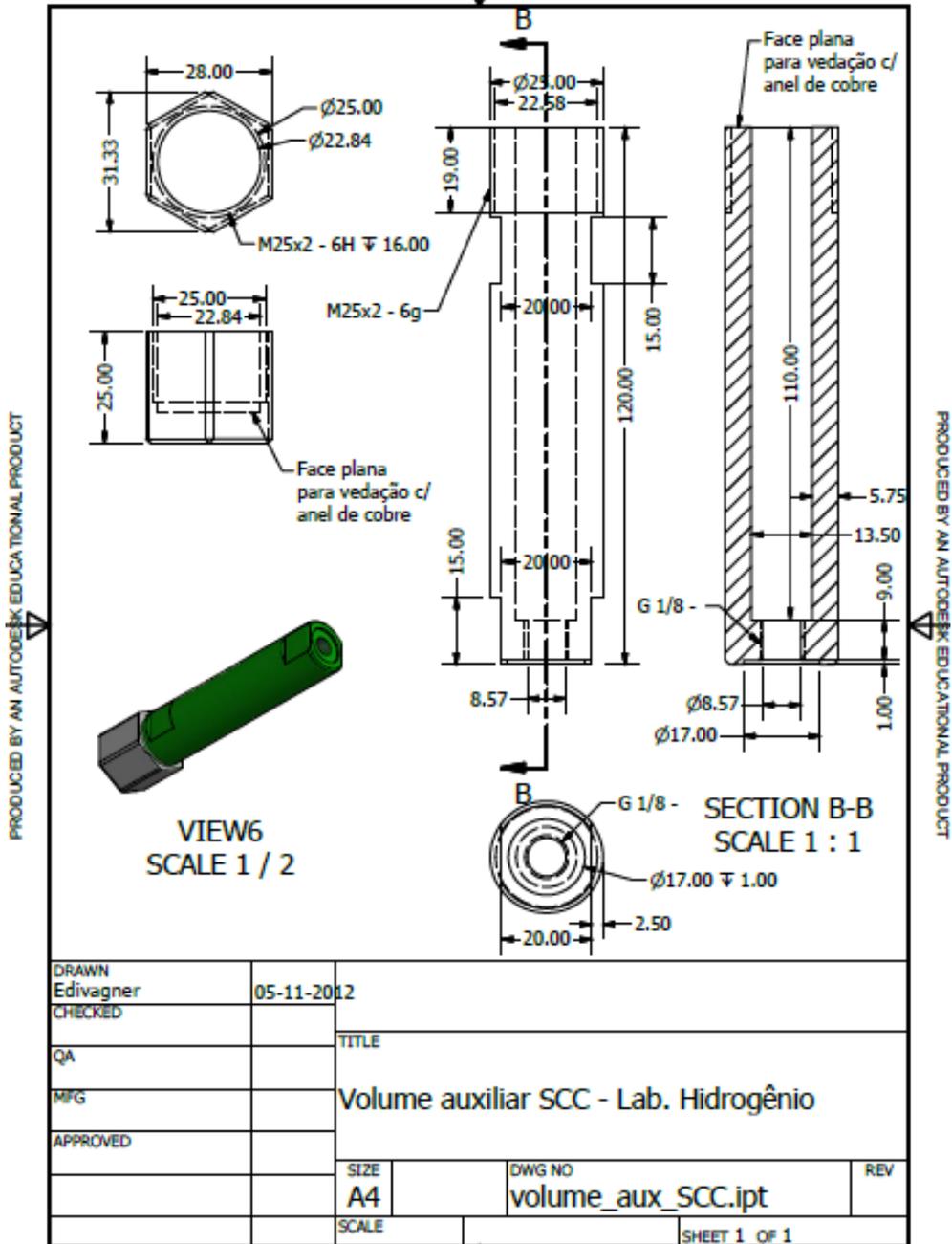


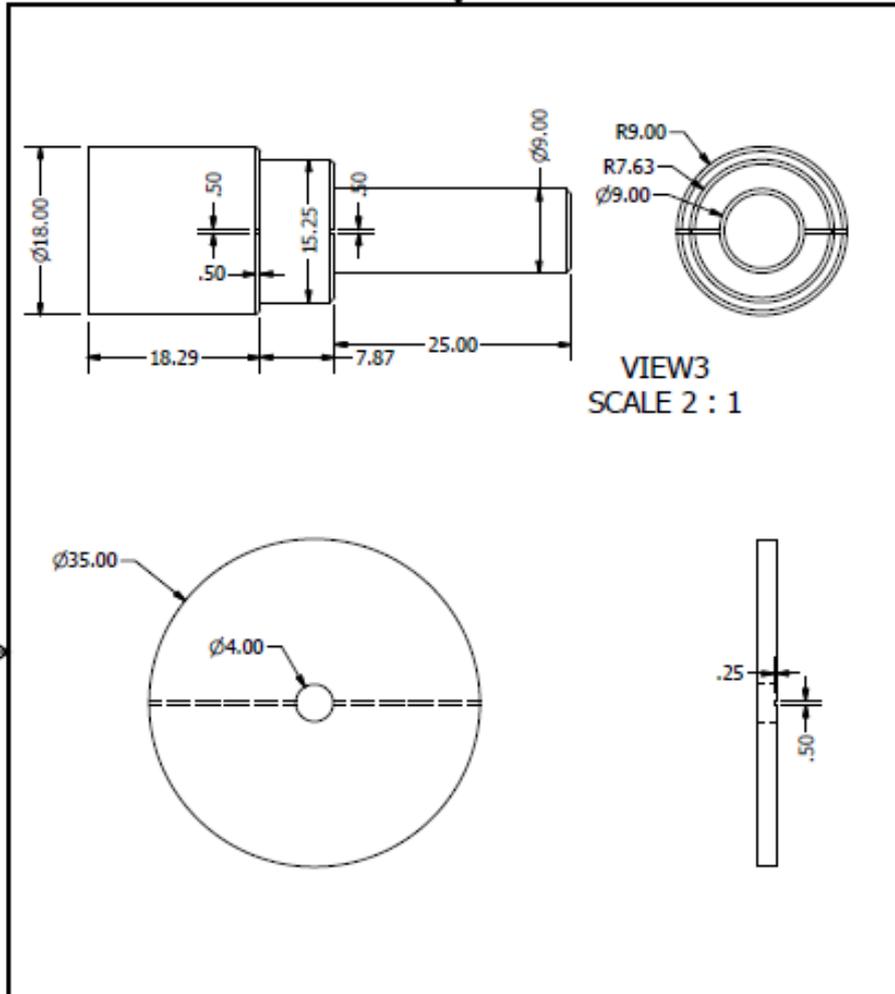
PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

DRAWN	TOSHIBA	25-10-2012		
CHECKED			TITLE	
QA				
MFG				
APPROVED				
		SIZE	DWG NO	REV
		A4	Part3_corte_solda	
		SCALE	SHEET 1 OF 1	

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT





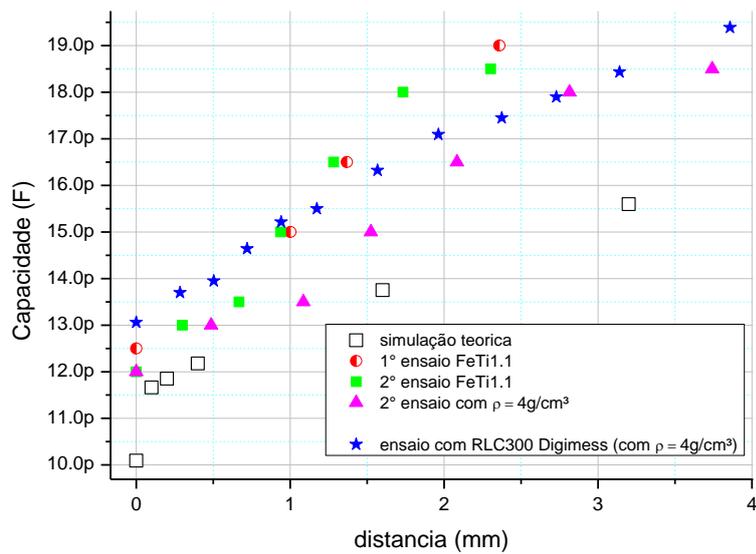
PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

PRODUCED BY AN AUTODESK EDUCATIONAL PRODUCT

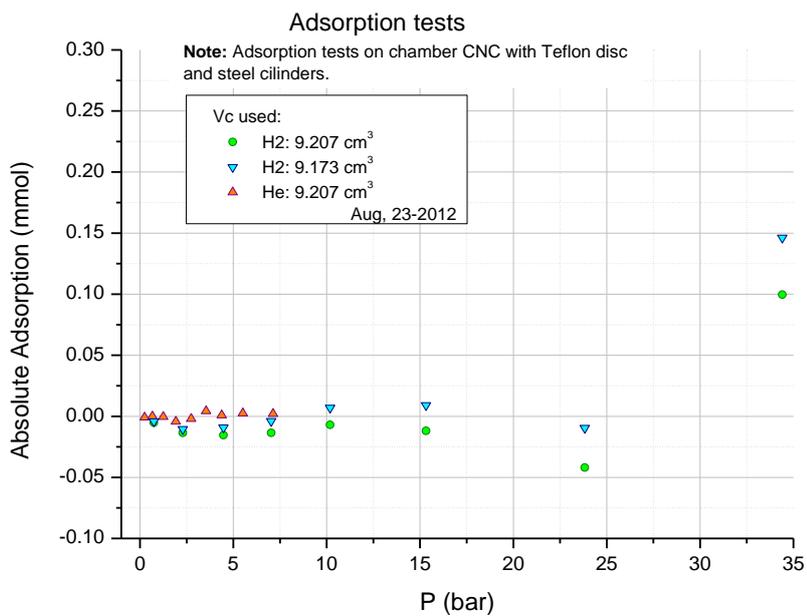
DRAWN	Edivagner	06-11-2012		
CHECKED			TITLE	
QA			Lastros para SCC em aço polido	
MFG			SIZE	DWG NO
APPROVED			A4	lastro-1
			SCALE	REV
			SHEET 1 OF 1	

Anexo III: Ensaios - Câmara de dilatação

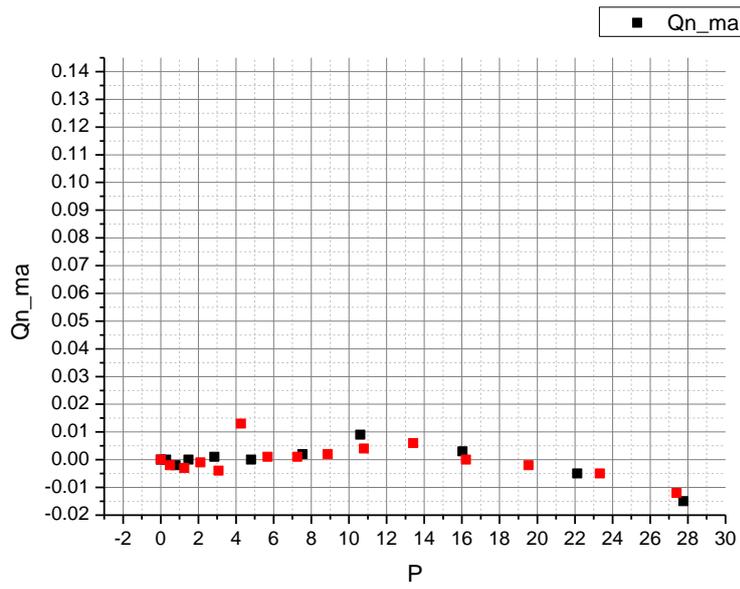
Ensaio de sensibilidade da geometria



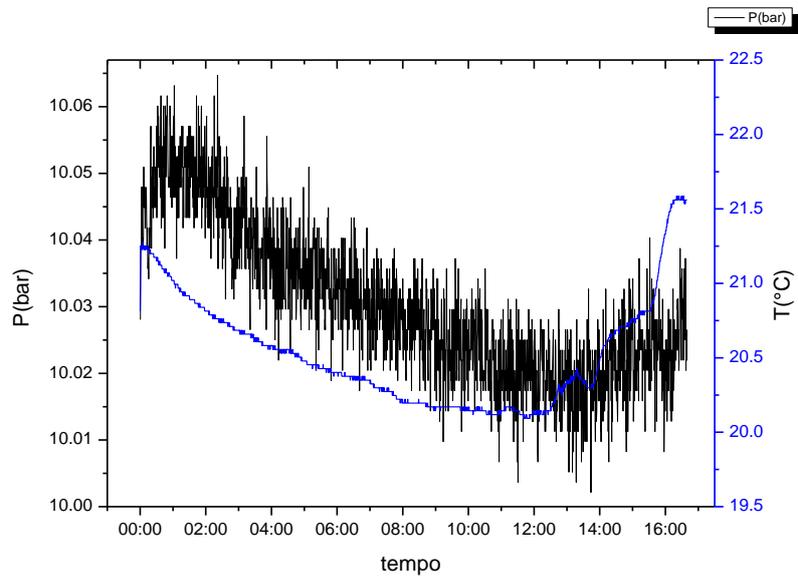
Ensaios de absorção do PTFE



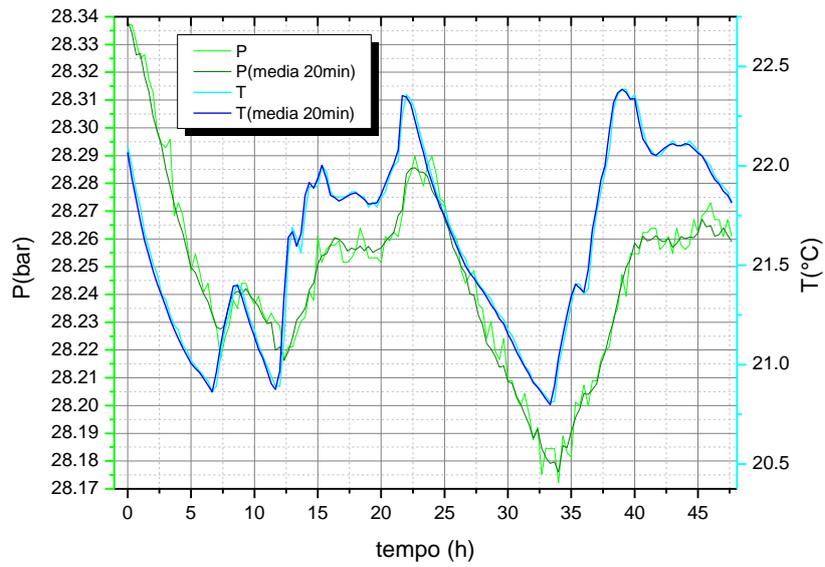
Ensaio de absorção do Macor



Ensaio de estanqueidade da cola dos *feed-through*



Curva de Estabilidade CDH



Ensaio estanquidade colas CDH - He

