



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SÍNTESE DE COMPÓSITOS Mg-TiFe PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

GRAZIELE CRISTIANE SECO COUTINHO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientador:
Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto**

**São Paulo
2017**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE DE COMPÓSITOS Mg-TiFe PARA
ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

GRAZIELE CRISTIANE SECO COUTINHO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto

São Paulo
2017

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

COUTINHO, G. C. S. **SÍNTESE DE COMPÓSITOS Mg-TiFe PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO**. 2017. 68 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Coutinho, Grazielle Cristiane Seco
SÍNTESE DE COMPÓSITOS Mg-TiFe PARA ARMAZENAMENTO DE
HIDROGÊNIO / Grazielle Cristiane Seco Coutinho; orientador
Ricardo Mendes Leal Neto. -- São Paulo, 2017.
68 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2017.

1. Hidrogênio. 2. Compósito. 3. Magnésio. 4. TiFe. 5.
Moagem. I. Leal Neto, Ricardo Mendes, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autora: Grazielle Cristiane Seco Coutinho

**Título: SÍNTESE DE COMPÓSITOS Mg-TiFe PARA ARMAZENAMENTO DE
HIDROGÊNIO**

**Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências.**

Data: ___/___/___

Banca examinadora

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao meu orientador Dr. Ricardo Mendes Leal Neto pela confiança, amizade e contribuições responsáveis pela elaboração deste trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Materiais Intermetálicos (LMI - CCTM/IPEN) em especial ao Dr. Railson Bolsoni Falcão pelas contribuições na elaboração deste trabalho.

Ao centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM/IPEN).

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar – DEMa).

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMM - CCTM/IPEN).

Ao Laboratório de Difração de Raios X do Centro do Combustível Nuclear (CCN – CCTM/IPEN).

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela concessão de bolsa de mestrado.

SÍNTESE DE COMPÓSITOS Mg-TiFe PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

GRAZIELE CRISTIANE SECO COUTINHO

RESUMO

Compósitos Mg - X %m. TiFe foram sintetizados por moagem de alta energia dos pós de MgH₂ e TiFe em moinho planetário (X = 40, 50, 60) e moinho agitador (X = 40) sob atmosfera de argônio de alta pureza. Foi utilizado MgH₂ comercial ao invés de pó de magnésio para se reduzir a aderência no recipiente de moagem e nas bolas. O pó de TiFe foi previamente produzido por moagem de alta energia a partir da mistura de pós TiH₂ e Fe, seguido da reação de síntese a 600°C. Os compósitos moídos foram caracterizados por análise de DRX e MEV. O tempo de moagem foi investigado preliminarmente (X = 40) no moinho planetário (6 a 36 h). Notou-se uma dificuldade na redução do tamanho das partículas de TiFe, uma vez que estão envolvidas na matriz de MgH₂. Uma intensa redução de partículas foi obtida utilizando o moinho agitador por 4 e 6 horas com adição de ciclohexano como agente controlador de processo. Não foram observadas reações entre o MgH₂ e o composto intermetálico TiFe em nenhuma das amostras moídas. As medidas cinéticas e PCT de absorção de hidrogênio das amostras moídas foram conduzidas em um equipamento tipo Sievert à temperatura ambiente após a dessorção de hidrogênio à 350°C sob vácuo. As medidas PCT de dessorção foram conduzidas em um equipamento tipo Sievert em temperaturas de 270; 300; 370 e 400 °C. As maiores capacidades de absorção de hidrogênio foram observadas para as amostras moídas no moinho agitador (3,9 e 4% em massa) após 4 e 13h. Não se obteve dessorção de hidrogênio à temperatura ambiente. A dessorção de hidrogênio iniciou-se a partir da temperatura de 300 °C.

SYNTHESIS OF Mg-TiFe COMPOSITES FOR HYDROGEN STORAGE

GRAZIELE CRISTIANE SECO COUTINHO

ABSTRACT

Mg - X wt. % TiFe composites were synthesized by high-energy ball milling of the MgH₂ and TiFe powders in a planetary (X = 40, 50, 60) and shaker mill (X = 40) under high-purity argon atmosphere. Commercial MgH₂ instead of Mg powder was used in order to reduce adherence on the vial and balls. TiFe powder was previously produced by ball milling a mixture of TiH₂ and Fe powders followed by a reaction synthesis at 600°C. Milled composites samples were characterized by XRD and SEM analysis. Milling time was preliminary investigated (X = 40) in the planetary ball mill (6 to 36 h). TiFe particle size reduction was shown to be difficult since they are surrounded by MgH₂ matrix. Strong particle reduction was obtained by using a shaker mill for 4 and 6 hours and adding cyclohexane as process control agent. No reaction between MgH₂ and TiFe compound was observed in any milled sample. Hydrogen absorption kinetics and PCT measurements of the as-milled samples were conducted on a Sieverts' type apparatus at room temperature after hydrogen desorption at 350°C under vacuum. The desorption PCT measurements were conducted on a Sieverts' type apparatus at temperatures of 270 ° C; 300; 370 and 400 ° C. The higher hydrogen absorption capacities were observed for samples milled in the shaker mill (3.9 and 4wt. %) after 4 and 13 h. No hydrogen desorption was obtained at room temperature. The hydrogen desorption started from the temperature of 300 ° C.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre os resultados encontrados na literatura de absorção e dessorção de hidrogênio dos compósitos obtidos por moagem de alta energia	31
Tabela 2 - Parâmetros de moagem dos pós de TiH_2 e Fe	32
Tabela 3 - Parâmetros de moagem (moinho planetário) das amostras do compósito MgH_2 -Xm.%TiFe (X=40/50/60).....	36
Tabela 4 - Parâmetros de moagem do compósito MgH_2 -40%TiFe	43
Tabela 5 - Parâmetros de pré-moagem dos pós de MgH_2 e TiFe no moinho agitador	43

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação da molécula de H ₂ com o material armazenador.....	4
Figura 2 - Sítios intersticiais octaédricos (O) e tetraédricos (T) em estruturas cristalinas CFC, HC e CCC.....	6
Figura 3 - Curva de energia potencial unidimensional simplificada.....	7
Figura 4 - Isoterma esquemática Pressão/Composição.....	9
Figura 5 - Isoterma pressão-composição do compósito Mg-40% <i>m</i> .FeTi(Mn) à temperatura ambiente.....	14
Figura 6 - Capacidade de absorção (H _a) e dessorção (H _d) em função do tempo de moagem.....	15
Figura 7 - Imagens de elétrons retroespalhados da seção transversal das partículas do compósito: (a) 400 rpm por 5 h; (b) 400 rpm por 20 h; (c) 600 rpm por 80 h ...	20
Figura 8 - Curvas de absorção de hidrogênio dos compósitos sob pressão de 1,55 MPa a 25 °C.....	21
Figura 9 - Curvas DSC para o MgH ₂ + TiFe moídos antes e depois do catalisador 5% <i>m</i> . n-Ni.....	24
Figura 10 - Ciclos a 250 °C (a) ciclos de absorção e dessorção da amostra MgH ₂ -Ti ₁₀ ; (b) ciclos de absorção e dessorção da amostra MgH ₂ -Fe ₁₀ ; (c) ciclos de absorção e dessorção da amostra MgH ₂ -Fe ₅ Ti ₅ ; (d) absorção e dessorção da amostra MgH ₂ -(FeTi) ₁₀	27
Figura 11 - Cinética de absorção de hidrogênio de amostras: Mg moído por 12 h; Mg+ 1% <i>p</i> . NTCs moído por 12 h.....	28
Figura 12 - Efeito dos catalisadores base-Ti na cinética de hidrogenação sob pressão de 0,1 MPa de hidrogênio.....	30
Figura 13 - Fluxograma da primeira rota de processamento.....	35
Figura 14 - Moinho Planetário FRITSCH P6.....	36
Figura 15 - Caixa de luvas MBraun.....	37
Figura 16 - a) Amostra embutida após a pronta mistura de resina termoplástica e catalisador formando bolhas no processo de cura a frio; b) Superfície da amostra após a cura a frio observada em microscópio óptico com 100X de aumento.	37
Figura 17 - Fluxograma da segunda rota de processamento.....	42
Figura 18 - Moinho Agitador SPEX® 8000M.....	43

Figura 19 – (a) Sistema tipo Sievert (Hidretação/Desidretação); (b) Retorta conectada ao sistema de hidretação; (c) Forno acoplado ao sistema; (d) Interior da retorta.....	44
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura de elétrons retroespalhados dos compósitos MgH_2 -Xm.%TiFe (X=40/50/60) processados em moinho planetário por 6h.....	46
Figura 21 - DRX dos compósitos MgH_2 -X%TiFe (X=40/50/60) processados em moinho planetário por 6h	47
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura de elétrons retroespalhados das amostras processadas em moinho planetário com 6/12/24 e 36 h de moagem ...	48
Figura 23 - Redução do tamanho de partículas de TiFe do compósito processado em moinho planetário com 6/12/24 e 36 h de moagem	49
Figura 24 - Comparação entre o tamanho de partículas do compósito: (a) amostra 40-36hP; (b) amostra literatura	50
Figura 25 - Análise térmica simultânea (DSC e TG) do compósito processado em moinho planetário com 36 h de moagem.....	50
Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários do compósito processado em moinho planetário com 36 h de moagem antes e após análise térmica.....	51
Figura 27 - DRX do compósito processado em moinho planetário com 36 h de moagem.....	51
Figura 28 - Curva cinética de absorção da amostra 40-36hP	52
Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de elétrons secundários: (a) pó de MgH_2 como recebido; (b) pó de MgH_2 após moagem de 30 min com ciclohexano	53
Figura 30 - DRX do pó de MgH_2 como recebido	54
Figura 31 - DRX do pó de MgH_2 após 30min de moagem com ciclohexano	54
Figura 32 - DRX dos pós de TiFe como recebido e após moagem de 1 h com ciclohexano	55
Figura 33 - Redução do tamanho de partículas de TiFe do compósito processado em moinho agitador com 2 e 4 h de moagem.....	55
Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura de elétrons retroespalhados das amostras: (a) 2 h de processamento no moinho agitador; (b) 2 h de processamento no moinho agitador com pós pré-moídos de MgH_2 e TiFe; (c) 6 h de processamento	

no moinho planetário com pós pré-moídos de MgH ₂ e TiFe; (d) 4 h de processamento no moinho agitador; (e) 6 h de processamento no moinho agitador	56
Figura 35 - Comparação entre os moinhos (Planetário e Agitador) e sua influência na redução do tamanho médio de partículas de TiFe	57
Figura 36 - DRX dos compósitos MgH ₂ -TiFe após moagem (Agitador e Planetário)	58
Figura 37 - DRX dos compósitos após ciclo de hidratação (PCT)	58
Figura 38 - Comparação dos resultados das curvas cinéticas entre as amostras 40-36hP, 40-2hA, 40-4hA e 40-6hA	62
Figura 39 - Curvas PCT de absorção dos compósitos Mg-TiFe obtidos na segunda rota de moagem	62
Figura 40 - Curvas PCT de dessorção da amostra 40-2hA às temperaturas médias de 31,2; 274,3; 303,4; 371,9 e 403,6 °C	63
Figura 41 - Curvas PCT de absorção da amostra 40-2hA produzidas em diferentes lotes e levantadas em dias diferentes apresentando variação na temperatura ambiente	63
Figura 42 - DRX do compósito 40-2hA após ciclo de desidratação (PCT) em temperaturas médias de 31; 274; 303; 372; 404 °C.	64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Formações de hidretos de metais.....	4
3.2 Medidas de absorção/dessorção de hidrogênio.....	7
3.3 Moagem de alta energia	9
3.4 Hidretos à base de magnésio	11
3.5 Catalisadores	12
3.6 Compósitos Mg-TiFe.....	13
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Materiais	32
4.2 Métodos	32
4.2.1 Primeira rota de processamento.....	32
4.2.2 Segunda rota de processamento.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Resultados da primeira rota de moagens	45
5.2 Resultados da segunda rota de moagens	52
6 CONCLUSÃO	64
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento crescente da poluição e da exploração de fontes de energia fósseis, é essencial considerar a implementação de novos conceitos de energia para o futuro. Fontes renováveis têm de substituir as atuais tecnologias energéticas, o que não será uma tarefa simples. Em contraste com as atuais plantas de energia fósseis e usinas nucleares, as fontes de energia renováveis em geral não oferecem um abastecimento constante de energia, resultando em uma demanda crescente de armazenamento [1].

Neste contexto, a utilização de hidrogênio é considerada promissora para aplicações móveis e estacionárias, evitando efeitos nocivos ao meio ambiente e reduzindo a dependência de combustíveis fósseis, pois se trata de um elemento abundante no universo, além de ser o mais leve combustível e o mais rico em energia por unidade de massa. Produzi-lo de forma limpa e sustentável, além de armazená-lo de forma eficiente e segura são grandes desafios para economia do hidrogênio.

Dentre os vários métodos de se armazenar hidrogênio, o armazenamento em sólidos, química ou fisicamente, traz vantagens potenciais sobre os demais, por ser um método seguro em relação aos métodos de armazenamento em forma de gás a alta pressão ou líquido a baixas temperaturas para aplicações automotivas. Os hidretos de metais têm maior densidade volumétrica de armazenamento de hidrogênio (6,5 átomos de H/cm³ para o MgH₂) em relação ao hidrogênio gás (0,99 átomos de H/cm³) e ao hidrogênio líquido (4,2 átomos de H/cm³) [2].

Um material ideal para armazenagem de hidrogênio deve possuir alta capacidade de hidrogênio por unidade de massa e unidade de volume, a qual determina a quantidade de energia disponível, baixa temperatura de absorção e dissociação, pressão de dissociação moderada, baixo calor de formação, de modo a minimizar a energia necessária para sua liberação, baixo calor de dissipação durante a formação exotérmica do hidreto, reversibilidade, limitada perda de energia durante a carga e descarga de hidrogênio, rápida cinética, alta estabilidade contra O₂ e umidade para ciclos de vida longos, elevada ciclabilidade, baixo custo de reciclagem e de infraestrutura de carregamento, e alta segurança [3].

O grupo de hidretos à base Mg tem destacada competitividade para o armazenamento de hidrogênio por varias razões, como alta concentração de hidrogênio, expressa pela capacidade gravimétrica (7,6% em massa) ou volumétrica (6,5 átomos de H/cm³ para o MgH₂) [2], aliada à baixa densidade (1,45 g/cm³) [4] e ao baixo custo (é o oitavo elemento mais abundante na crosta terrestre), além do fato de o MgH₂ possuir a maior densidade de energia (9 MJ/kg de Mg) entre todos os hidretos reversíveis aplicáveis em armazenamento de hidrogênio [2].

No caso do magnésio, e também da maioria dos metais, a sua simples exposição ao H₂ não resultará na formação do hidreto, pois geralmente uma camada de óxido ou hidróxido na superfície impede o contato direto. O sistema deverá ser aquecido em temperaturas relativamente altas, de no mínimo 300°C para assegurar a reação [5]. As cinéticas de hidretação do Mg são muito lentas em temperaturas inferiores a 300°C [6]. Verificou-se ainda que a formação do MgH₂ cessa após a formação de uma camada muito fina de hidreto na superfície do metal [7]. O que indica uma difusão muito lenta (praticamente nenhuma) do hidrogênio através do hidreto. Os esforços das pesquisas nestes materiais têm sido dedicados a diminuir a temperatura de dessorção, aumentar a cinética e o ciclo de vida.

Para a formação do hidreto, o metal de partida tem que ser de pequenas dimensões geométricas para permitir a reação completa, ou seja, deve estar na forma particulada, lâminas delgadas ou filmes [8].

Temperaturas menores de dessorção (< 300 °C) tem sido reportadas na literatura para o MgH₂ nanocristalino, obtido graças à utilização da moagem de alta energia, técnicas de deformação plástica severa e também com adição de catalisadores os mais diversos [9].

De acordo com estudos realizados a cinética tem melhorado pela adição de catalisadores apropriados no sistema e também através da moagem com bolas que introduz defeitos melhorando as propriedades superficiais [2].

Dentre os vários materiais considerados catalisadores (para a hidretação do magnésio) ou desestabilizadores (do hidreto de magnésio) encontram-se o composto intermetálico TiFe, que reage com hidrogênio á temperatura ambiente para formar, em sucessão, hidretos de composição aproximada TiFeH e TiFeH₂. A capacidade de armazenamento de hidrogênio do composto TiFe é de aproximadamente 1,9% em massa, com a vantagem de ser um material de baixo

custo. A pressão de dissociação é de aproximadamente 1 atm a 273K para ambos os hidretos [10].

A principal desvantagem de produção do TiFe está no complicado procedimento de ativação térmica necessário para alcançar a hidrogenação completa e reprodutibilidade da capacidade de sorção. Uma maneira de eliminar o problema mencionado é baseada na aplicação da técnica de moagem de alta energia. Foi visto que a moagem intensiva do TiFe e sua transformação num estado nanocristalino facilita a interação com hidrogênio [11].

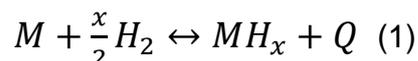
2 OBJETIVO

No presente trabalho, pretende-se sintetizar compósitos Mg - TiFe para armazenamento de hidrogênio, pela técnica de moagem de alta energia a partir do processamento dos pós de MgH₂ e TiFe, de modo a combinar a elevada capacidade do Mg com a absorção e dessorção de hidrogênio em temperatura ambiente do TiFe. A rota de processamento escolhida foi moagem de alta energia, uma vez que o grupo do Laboratório de Materiais Intermetálicos do CCTM tem experiência e infraestrutura para realiza-la. Serão estudados os efeitos das condições de moagem durante o processo, caracterizando a microestrutura antes e após a ciclagem (absorção/dessorção) de hidrogênio, avaliando a capacidade de absorção/dessorção de hidrogênio por meio de curvas PCT (Isotermas Pressão-Composição) e curvas cinéticas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

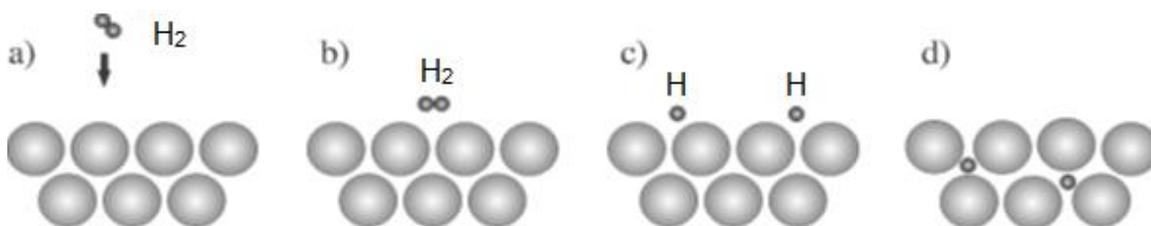
3.1 Formação de Hidretos de Metais

Muitos metais e ligas reagem reversivelmente com hidrogênio formando hidretos de acordo com a reação (1):



M é o metal, uma solução sólida ou um composto intermetálico, MH_x é o respectivo hidreto, x a proporção de hidrogênio para o metal (H/M) e Q o calor de reação. Uma vez que a entropia do hidreto seja menor em comparação ao metal e ao gás hidrogênio, à temperatura ambiente e em temperaturas elevadas a reação de formação do hidreto é exotérmica, sendo endotérmica a reação reversa de dessorção. Dessa forma torna-se necessária uma fonte de aquecimento para dessorver hidrogênio [1].

Figura 1 - Reação da molécula de H_2 com o material armazenador (Adaptado).



Fonte: DORNHEIM, M., 2011.

A Figura 1. Mostra o processo esquemático da interação do hidrogênio gás com o metal na seguinte ordem:

- A molécula se aproxima da superfície metálica.
- A primeira interação atrativa da molécula de hidrogênio que se aproxima da superfície metálica é a força de Van der Waals, conduzindo a um estado de adsorção física. Neste processo, uma molécula de gás interage com vários átomos na superfície de um sólido.

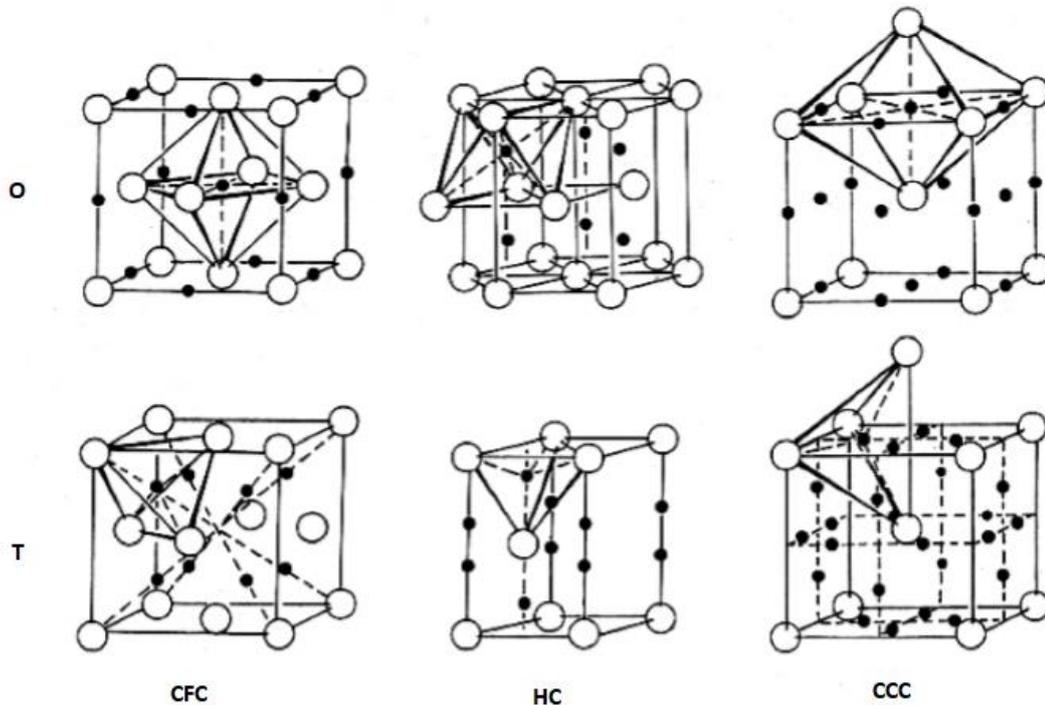
- c) Interação hidrogênio-metal onde o hidrogênio supera uma barreira de ativação para que ocorra a dissociação da molécula.
- d) Após a dissociação da molécula na superfície, os átomos de hidrogênio se difundem entre os sítios da estrutura da rede, formando uma solução sólida (fase α).

Os átomos de H que se difundem na estrutura formam a solução sólida M-H, referida como fase α , ocupando sítios intersticiais conforme a Figura 2 [12].

Este tipo de estrutura é limitado para composições MH, MH₂ e MH₃, com o átomo de hidrogênio ocupando sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos na rede do metal ou a combinação de ambos [13].

Os átomos de hidrogênio contribuem com seu elétron para a banda da estrutura do metal. Com uma pequena razão de átomos de hidrogênio por átomos de metal ($H/M < 0,1$), o hidrogênio é exotermicamente dissolvido no metal (solução sólida, fase α). A rede do metal se expande proporcionalmente com a concentração de hidrogênio em aproximadamente 2-3 Å³ por átomo de hidrogênio. Em maiores concentrações de hidrogênio na rede do metal hospedeiro ($H/M > 0,1$), uma forte interação hidrogênio-hidrogênio torna-se importante devido à expansão da rede, e a fase hidreto (fase β) nucleia e cresce. A concentração de hidrogênio na fase β corresponde com frequência à razão $H/M = 1$. A expansão volumétrica entre a fase α e β correspondem em muitos casos em 10-20% da rede do metal [13].

Figura 2 - Sítios intersticiais octaédricos (O) e tetraédricos (T) em estruturas cristalinas CFC, HC e CCC (Adaptado).

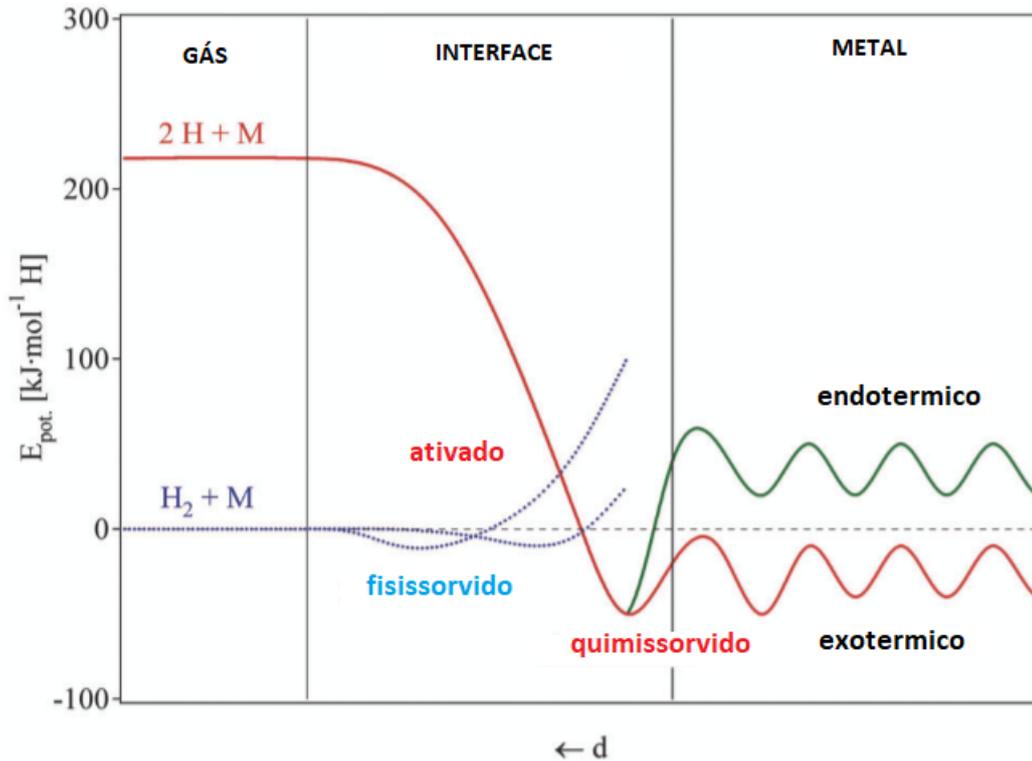


Fonte: FUKAI, Y., 2004.

A reação de um metal com hidrogênio gás, denominada processo de absorção pode ser descrita em uma curva de energia potencial unidimensional simplificada (Figura 3), mostrando que longe da superfície metálica o potencial de uma molécula de hidrogênio e de dois átomos de hidrogênio são separados pela energia de dissociação ($H_2 \rightarrow 2H$, $E_{Dis} = 435,99 \text{ kJ mol}^{-1}$). A primeira interação é a de atração da molécula de hidrogênio se aproximando da superfície do metal denominada força de Van der Waals, levando ao estado fisissorvido ($E_{Fis} \approx 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), a aproximadamente um alcance de ($\approx 0.2 \text{ nm}$) entre a molécula de hidrogênio e a superfície metálica. Mais próximo à superfície, o hidrogênio deve superar uma barreira de ativação para sua dissociação e formação da ligação hidrogênio-metal. A altura da barreira de ativação é dependente dos elementos envolvidos na superfície. Os átomos de hidrogênio que compartilham seu elétron com os átomos do metal na superfície estão no estado quimissorvido ($E_{Quim} \approx 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} H_2$). Os átomos de hidrogênio quimissorvidos tem alta mobilidade superficial, interagindo entre si e formando fases na superfície. No próximo passo,

o átomo de hidrogênio quimissorvido pode passar para camadas mais internas e se difundir nos sítios intersticiais da rede metálica hospedeira [13].

Figura 3 - Curva de energia potencial unidimensional simplificada (Adaptado).



Fonte: ZUTTEL, A., 2003.

3.2 Medidas de absorção/dessorção de hidrogênio

As análises de interações físicas e químicas entre gases e sólidos (ou líquidos) requerem medições precisas. Para a medição de sorção de gás, os métodos mais comuns são volumétricos e gravimétricos.

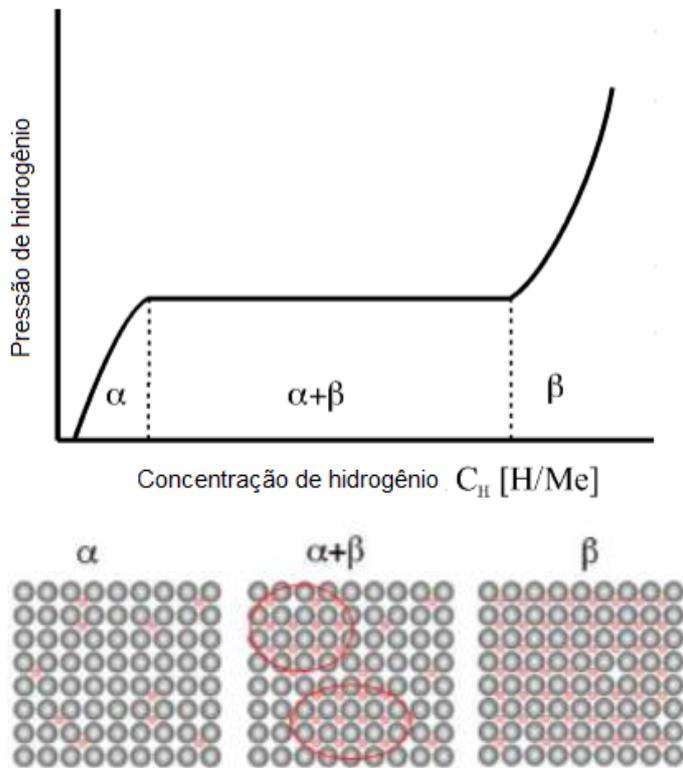
No método volumétrico a quantidade de gás sorvido é tipicamente determinada por uma variação de pressão dentro de um volume calibrado contendo a amostra. Em métodos gravimétricos a quantidade de gás sorvida é determinada pela medição da mudança da massa aparente da amostra.

Um dos equipamentos mais utilizados para medição volumétrica é o do tipo Sievert. Neste equipamento a quantidade de gás absorvido ou dessorvido é dependente da temperatura e pressão, requerendo, portanto, uma medição precisa

de ambos. No método volumétrico, a capacidade está diretamente relacionada à mudança de pressão, dessa forma pequenas quantidades de impurezas contidas no gás não causam mudanças de pressão significativas. As medidas cinéticas são medidas dinâmicas, onde se determina a variação de quantidade de hidrogênio absorvido/dessorvido no decorrer do tempo. As isotermas PCT (Isotermas Pressão-Composição) podem ser medidas de forma estática e dinâmica, onde se avaliam a variação de pressão no sistema versus quantidade de hidrogênio absorvido/dessorvido.

A isoterma de pressão-composição (PCT ou PCI) é uma das medidas mais informativas de medição de sorção. O resultado é uma curva de equilíbrio da concentração de gás absorvido/dessorvido no material em função da pressão e temperatura. As medidas volumétricas PCT consistem em adicionar (ou remover) gás para o volume da amostra em pequenas doses esperando um equilíbrio gás/sólido como resultado. A curva PCT é obtida com a concentração do gás sorvido e a pressão final de cada uma das doses de gás inserida no sistema, numa série de doses que aumentam (absorção) ou diminuem (dessorção) em pressão. A curva também apresenta um platô de equilíbrio associado com a coexistência do restante do material não reagido e o material reagido com gás, proporcionando assim um diagrama de fases completo. No exemplo de hidretos de metais que reagem reversivelmente com hidrogênio na Figura 4, a curva PCT apresenta um platô bem definido entre a solução sólida (fase α), onde o hidrogênio está aleatoriamente dissolvido no interior da matriz sólida, e a fase β , onde o hidrogênio está em sítios estruturais determinados e ligado ao material sólido (hospedeiro). Além disso, as medições precisas podem fornecer informações detalhadas sobre mudança de estrutura cristalina, novas fases e cinética de sorção em função da concentração de gás [14]. A PCT em modo dinâmico permite a determinação volumétrica contínua da transferência de hidrogênio entre a amostra em sua câmara de reação e o abastecimento de gás. O modo de transferência de gás pode ser configurado para fornecer (1) uma taxa de fluxo constante que é usada para determinar as isotermas pressão-composição (2) uma pressão de reação constante que é usada para o teste cinético [15].

Figura 4 - Isoterma esquemática Pressão/Composição (Adaptado).



Fonte: DORNHEIM, M., 2011.

3.3 Moagem de alta energia

O processo de elaboração mecânica de ligas, com termo em inglês “*Mechanical Alloying*”, permite a produção de materiais homogêneos a partir da mistura de pós elementares. John Benjamin desenvolveu o processo na década de 60 após uma longa pesquisa de desenvolvimento de uma superliga de base níquel. O termo “*Mechanical Alloying*” é utilizado na literatura para designar processamento de pós em moinhos de alta energia. Este termo descreve o processo onde misturas de pós de diferentes metais e/ou ligas são moídos em conjunto. Transferência de material está envolvida neste processo para obtenção de ligas homogêneas. Por outro lado, a moagem de pós com composição uniforme (frequentemente estequiométricas), em que não seja necessária transferência de material é denominada “*Mechanical Milling*” ou moagem mecânica [16].

O processo permite produzir misturas ao nível atômico devido a um intenso trabalho mecânico dos materiais constituintes. Possibilita obtenção de ligas

nanocristalinas, microestruturas homogêneas, controle de adições de segundas fases, adição de elementos de liga reativos, utilizando misturas de pós elementares, ou pós de ligas e/ou compostos cristalinos, de fases metálicas e/ou não metálicas e também a obtenção de materiais metaestáveis.

Inicia-se com o carregamento dos pós na proporção adequada dentro do recipiente de moagem em conjunto com as esferas (geralmente bolas de aço). A mistura então é moída durante o tempo determinado até que todas as partículas do pó alcancem a mesma proporção da mistura inicial. Parâmetros como razão bola/pó, distribuição de tamanho e densidade das bolas, tempo de moagem, velocidade de moagem, preenchimento do copo de moagem, utilização de ACP (Agente Controlador de Processo), temperatura de moagem e atmosfera de moagem são determinados em relação ao tipo de material a ser processado.

Diferentes tipos de moinhos podem ser utilizados para produção dos pós, baseados na capacidade, eficiência de moagem, arranjos adicionais para aquecimento e resfriamento. No presente trabalho serão abordados dois tipos: moinho agitador (“shaker mill”) e moinho Planetário.

O moinho agitador tem capacidade de moer de 10 a 20 g de pó por vez, é amplamente utilizado em escala laboratorial e atividades de pesquisas. Este tipo de moinho possui comumente um único recipiente de moagem, onde são carregadas as esferas e a amostra em questão, preso a um tipo de braçadeira que oscila energeticamente milhares de vezes por minuto. O recipiente de moagem oscila para frente e para trás combinando movimentos laterais das extremidades do copo, de forma que seu movimento descreve um 8 ou do símbolo de infinito. Este tipo de movimento faz com que as bolas impactem contra a amostra e a extremidade do recipiente moendo e misturando a amostra. Devido à amplitude de aproximadamente 5 cm e à frequência de movimento de aproximadamente 1200 rpm a velocidade das bolas é alta, da ordem de 5 m/s o que resulta em a força de impacto das bolas extremamente grande, de forma que este tipo de moinho é considerado de alta energia [16].

Outro tipo de moinho utilizado para elaboração mecânica de ligas é o Planetário, o qual pode ser carregado com algumas centenas de gramas de pó por vez. O moinho planetário leva este nome devido ao movimento executado pelos seus recipientes de moagem. Os recipientes ficam fixados sobre um disco de

suporte rotativo e um mecanismo de acionamento especial faz com que eles girem em torno dos seus próprios eixos. Este tipo de movimento produz uma força centrífuga que age sobre o conteúdo do recipiente, que consiste nas esferas de moagem e na amostra em questão. Em razão dos recipientes e do disco girarem em sentidos opostos, as forças centrífugas também atuam alternadamente em sentidos opostos. Este movimento faz com que as esferas de moagem colidam de forma alternada com as paredes do recipiente, causando efeito de impacto no material a ser moído. Embora a velocidade linear das bolas neste tipo de moinho seja maior do que no moinho agitador, a frequência de impacto é muito maior no agitador. Deste modo em comparação ao moinho agitador o moinho tipo Planetário pode ser considerado de baixa energia [16].

3.4 Hidretos à base de Magnésio

Os hidretos à base Mg possuem boas propriedades funcionais como resistência ao aquecimento, absorção de vibrações, reversibilidade e reciclabilidade. Nos últimos anos muito se tem investigado sobre as propriedades das ligas de Mg para desenvolvimento de novos materiais. O MgH_2 possui a maior densidade de energia (9 MJ/kg de Mg) entre todos os hidretos reversíveis aplicáveis para armazenamento de hidrogênio, combinada com alta capacidade de armazenamento em massa (7,6% em massa), com o benefício de ser de baixo custo e ser um elemento abundante [2].

O MgH_2 possui algumas desvantagens para o armazenamento, como alta temperatura de dessorção, baixa cinética de dessorção e alta reatividade em relação ao ar e ao oxigênio. Propriedades termodinâmicas dos sistemas MgH_2 tem sido investigadas. Os resultados mostram altas temperaturas de operação que são consideradas muito elevadas para aplicações móveis. A alta estabilidade termodinâmica do hidreto resulta de sua elevada entalpia, o que acarreta em temperaturas de dessorção altas (300 °C à pressão de 0,1 MPa de H_2). Muitos esforços nos últimos anos têm sido aplicados para reduzir a temperatura de dessorção [2].

Um fator importante na cinética de sorção é a microestrutura do material, particularmente o tamanho de grão ou tamanho de cristalito. Em razão da menor

densidade de empacotamento dos átomos, a difusão ao longo dos contornos de grãos normalmente é mais rápida do que através da rede. Além disso, contornos de grãos são sítios de nucleação favoráveis para formação e decomposição da fase hidreto [1].

Outro parâmetro importante é a dimensão externa do material. No caso de material em pó, por exemplo, o tamanho de partícula determina a área de superfície específica, que é proporcional à taxa de reação superficial com o hidrogênio e está relacionada com o comprimento do caminho de difusão dos átomos de hidrogênio dentro do volume do material [1].

Um terceiro fator principal, para melhorar as propriedades de sorção dos hidretos, é a utilização de aditivos ou catalisadores adequados. Dependendo do método de preparação, tais aditivos também podem ter influência no tamanho de grão e de partícula. Além disso, estas dispersões na matriz base de magnésio podem atuar como centros de nucleação para o hidreto ou fase desidrogenada. Aditivos adequados podem catalisar as reações superficiais [1].

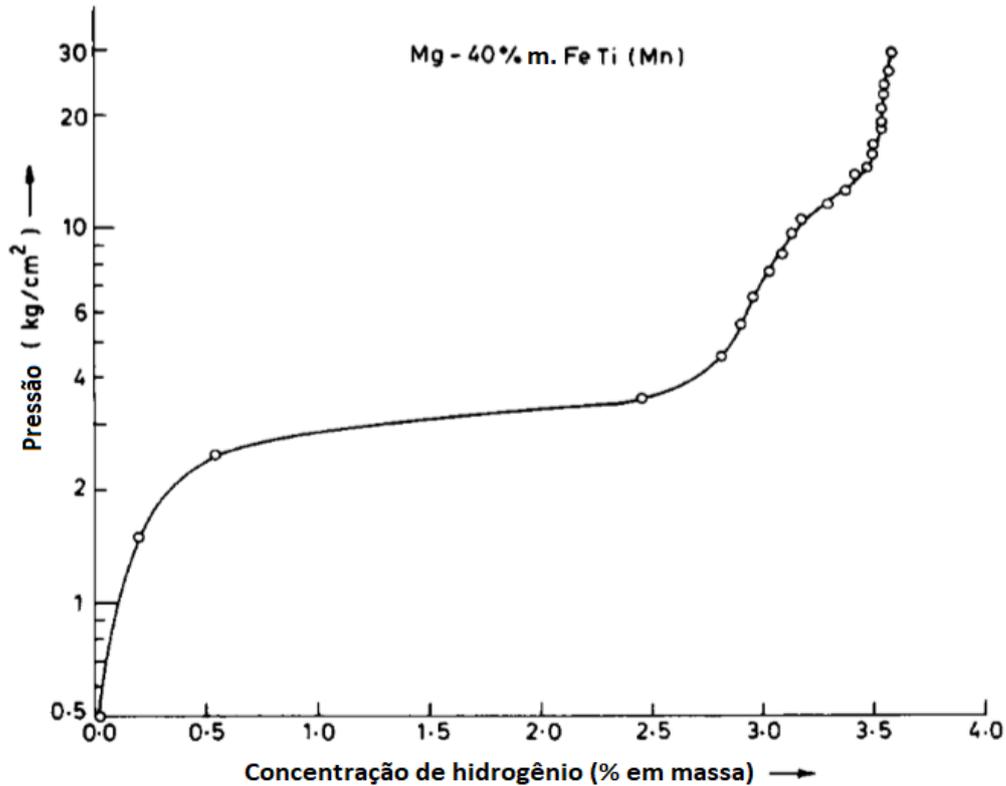
3.5 Catalisadores

Uma forma amplamente utilizada para melhorar a cinética de hidretação do Mg e desidretação do MgH_2 está no uso catalisadores ou aditivos que permitam absorver e desorver hidrogênio a temperaturas relativamente mais baixas. Metais de transição, óxidos de metais de transição e compostos intermetálicos foram relatados na literatura como aditivos eficazes, e podem ter seus efeitos classificados como catalíticos dependendo de sua interação com o Mg. Materiais considerados catalisadores geralmente são eficazes no aumento da taxa, porém não participam das reações de hidrogenação e desidrogenação. Normalmente são usados em pequenas quantidades, mas podem ser adicionados em grandes porcentagens que podem formar ligas com Mg ou participar das reações [17].

3.6 Compósitos Mg-TiFe

Mandal *et al.* [18, 19] foram os primeiros a estudar compósitos de Mg-TiFe. O composto intermetálico estudado foi o Ti₅₀Fe₄₆Mn₄ ou Ti(Fe_{0.92}Mn_{0.08}), obtido por fusão. Os compósitos Mg - x%TiFe(Mn) também foram obtidos por fusão nas composições equivalentes de x = 10, 20, 30, 40 e 50 (% em massa). O melhor resultado foi obtido com x=40 e uma capacidade de armazenamento de 3,5% em massa (Figura 5), superior à capacidade do TiFe(Mn) de 1,9% em massa. Tal capacidade foi obtida com hidrogenação à temperatura ambiente, após dois ciclos de ativação a 400 ± 10 °C e sob pressão de ~3MPa de hidrogênio. À medida que o teor de TiFe(Mn) aumenta, o compósito se torna cada vez mais frágil e após a hidrogenação ocorre uma pulverização em partículas muito finas de diferentes fases. As presenças das fases TiFe, Ti₂Fe e outras fases associadas ao magnésio (Ti-Mg ou complexos TiFe-Mg) parecem desempenhar um papel crucial na aceleração das características de hidretação. Com base em tais características microestruturais e na melhoria da capacidade de hidrogênio os autores apresentaram um mecanismo: é evidente que a hidrogenação inicia-se no TiFe mas envolve também o magnésio, cuja temperatura de hidrogenação é diminuída com a presença de TiFe. A hidrogenação do complexo TiFe-Mg pode começar com a dissociação da molécula de H₂ em átomos de H na superfície do TiFe. Os átomos de H difundem-se então no magnésio via TiFe, saturando eventualmente o complexo TiFe-Mg. Considerando-se que a capacidade ótima foi atingida com 40 % de TiFe, os autores deduziram que para x > 40 a hidrogenação e a capacidade do compósito é dominada pela presença do TiFe e para x < 40 a hidrogenação do magnésio presente no compósito Mg-x%TiFe não deve ser a ótima [18]. Em outro trabalho do mesmo grupo [19], este comportamento foi atribuído à formação de eutéticos MgTi-Mg e TiFe-Mg.

Figura 5 - Isoterma pressão-composição do composto Mg-40%*m*.FeTi(Mn) à temperatura ambiente (Adaptado).

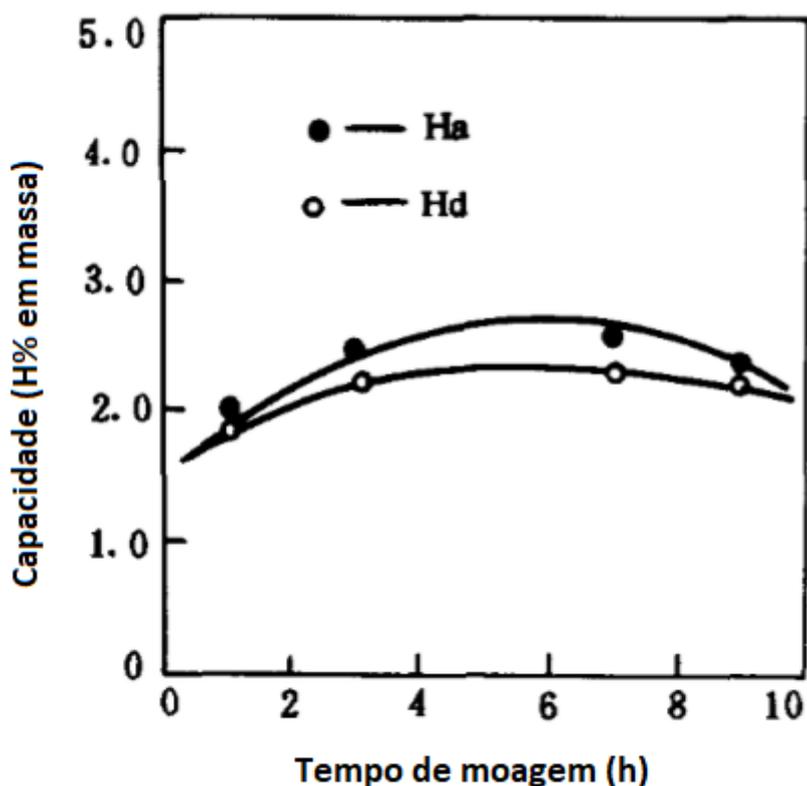


Fonte: MANDAL *et al.*, 1992.

Em outro desenvolvimento, compósitos de Mg-Ti_{1,2}Fe foram obtidos por moagem de alta energia, partindo-se dos pós de Mg (-200 mesh) e de Ti_{1,2}Fe (-80 mesh), este oriundo da cominuição de um lingote proveniente de fusão a arco [20]. O percentual em massa da fase Ti_{1,2}Fe foi de 35%. A moagem foi realizada num moinho atritor sob atmosfera de argônio, com bolas de aço-cromo (6 mm de diâmetro), recipiente de moagem de aço inoxidável, razão bola:pó de 20:1 e rotação de 300 rpm. Os tempos de moagem foram de 1, 3, 7 e 9 horas. O máximo de capacidade obtida foi 2,7 % em massa de hidrogênio (Figura 6) para os pós moídos por 7 horas, levando em conta a capacidade teórica máxima do compósito (5,2 % em massa, segundo os autores). A hidratação do compósito à temperatura ambiente, e sob pressão de 3 MPa, foi desprezível. Foi necessário elevar a temperatura a 400°C, após o que se verificou que apenas o Mg foi hidretado, mas não completamente desidretado (a 400°C sob pressão de 0,1 MPa), o que comprometeu também o desempenho em hidratações subsequentes. Após vários ciclos de hidratação/desidratação, apenas as fases MgH₂, Mg e FeTi foram

observadas. Os autores observaram também que houve melhora da cinética de hidratação/desidratação com a moagem, porém o aumento do tempo de moagem não acelerou a hidratação/desidratação após 7 horas de moagem, quando também a capacidade de hidrogênio decresceu. A máxima capacidade de armazenamento observada de 2,7% em massa indica que uma grande proporção de Mg atua na absorção e desorção de hidrogênio. As análises de raios X das amostras moídas por 1; 3 e 9 h não apresentaram formação de novas fases, apenas MgH_2 , Mg e FeTi foram observados indicando também que a principal fase de absorção de hidrogênio é o Mg com tamanho de grão manométrico. A capacidade máxima de absorção obtida no compósito é muito menor que o valor teórico, em razão da existência de uma grande quantidade de Mg não desidretado.

Figura 6 - Capacidade de absorção (**Ha**) e desorção (**Hd**) em função do tempo de moagem à temperatura de 400 °C (Adaptado).



Fonte: GUOXIAN *et al.*, 1995.

Vijay *et al.* [21] prepararam compósitos de Mg-TiFe (5, 10, 20 e 30 % em massa de TiFe) também por moagem de alta energia [21], o TiFe foi obtido preliminarmente também por esta técnica a partir de pós de Ti e de Fe. A moagem ocorreu num moinho planetário (Fritsch-P5) a 250 rpm durante 8 horas sob atmosfera de argônio. Foram utilizados recipientes (capacidade de 500 ml) e bolas ($\varnothing = 6$ mm) de aço inoxidável, com uma razão bola/pó de 15:1. Foi necessário tratar termicamente o produto moído (a 600°C por 1 h sob vácuo) para transformá-lo em TiFe. No difratograma apresentado há ferro e titânio livres em grande quantidade, o que denota baixa energia de moagem. Mg e TiFe foram moídos conjuntamente (em lotes de 50 gramas) sob atmosfera de argônio num moinho planetário do mesmo tipo que o anterior por 2 horas. Como teste preliminar, o compósito com 5% de TiFe foi caracterizado quanto à hidratação. A quantidade de hidrogênio adsorvida foi além da esperada e a cinética de adsorção de hidrogênio foi muito lenta: o material absorveu 2,58% em massa de hidrogênio após 20 horas, sob 3 MPa de H₂. Com base neste resultado, todos os lotes assim processados foram então submetidos a uma nova moagem, desta feita sob hidrogênio e num moinho planetário Retsch PM400, por períodos de 6 a 12 horas. Este procedimento, segundo os autores, aumentou a atividade dos pós, o que dispensou tratamentos térmicos de ativação adicionais. Entretanto, ao se proceder a moagem sob hidrogênio, constatou-se, além do MgH₂, a presença do TiH nas amostras moídas, o que caracteriza uma decomposição parcial do TiFe. Entre os compósitos assim obtidos, a máxima capacidade de absorção de hidrogênio foi obtida com 5% de TiFe (5,12% a 200°C e 5,8 % a 300°C), decrescendo com teores de TiFe maiores. Em todas as composições a cinética de adsorção foi elevada, com a capacidade de absorção atingida em 200s nas duas temperaturas estudadas, ou seja, 200°C e 300°C. O compósito com 5% de TiFe foi o que apresentou também maior capacidade de dessorção a 300°C (2,57% de H₂ em massa), sob pressão de 0,1 MPa de hidrogênio, porém o compósito com 10% de TiFe foi o que apresentou maior taxa inicial de dessorção. Em todos os compósitos não houve dessorção a 200°C.

Os mesmos autores [21] também investigaram o compósito Mg-TiFeMn (40% em massa de TiFeMn), proveniente da moagem conjunta do TiFeMn, obtido por fusão, e do MgH₂ sob hidrogênio. O recipiente e as bolas de moagem foram de

carbeto de tungstênio (o tamanho das bolas e a razão bola/pó foram omitidos). A moagem ocorreu num moinho planetário (Retsch PM400), sob uma atmosfera de hidrogênio com pressão ligeiramente superior a 0,1 MPa, rotação de 200 rpm durante as primeiras 5 h e posteriormente a 300 rpm até completar 40 h. Amostras para análise foram retiradas em intervalos de moagem de 5, 20 e 40 horas. Antes do levantamento das isothermas de Pressão-Composição no modo dinâmico (a 80, 185, 240, 295 e 380 °C) e das medidas de cinética, os pós moídos e não moídos (para comparação) foram submetidos a um tratamento de ativação conforme a seguir: (i) o material foi aquecido a 290 °C e evacuado nesta temperatura a 10^{-4} kPa; (ii) o material foi submetido a uma atmosfera de hidrogênio de cerca de 3 MPa; (iii). Após a pressão de hidrogênio atingir um valor constante, o material foi evacuado novamente; (iv) o procedimento de ativação foi repetido. Para as amostras moídas, a taxa de absorção de hidrogênio foi alta já no primeiro ciclo e não foi muito diferente no segundo. O material não moído, entretanto, teve que ser ativado a 380°C, sob fluxo constante de hidrogênio (1,5 sccm – “standard cubic centimeters per minute”), fornecido à amostra até que a capacidade máxima fosse atingida. O compósito não moído absorveu 2% de H₂ (em massa) a 185 °C e à pressão de 3 MPa. Isto indica que houve a hidretação do Mg do compósito, o que não ocorrera com o Mg puro na mesma temperatura. A 80°C a capacidade de armazenamento foi de 0,8% de H₂ (massa) sob 4,2 MPa, correspondendo a capacidade de hidrogenação do TiFe no compósito. Platôs horizontais nas curvas isotérmicas não foram observados a 80 e a 185 °C (e sim platôs inclinados), e a dessorção de o hidrogênio ocorreu apenas a 380 °C. Já nos compósitos moídos foram observados platôs planos de adsorção e de dessorção a 295 °C. Com o aumento do tempo de moagem houve um decréscimo da temperatura de absorção e de dessorção. As menores temperaturas de absorção e dessorção foram respectivamente, 80 °C e 240 °C (platôs horizontais somente a 240 °C), com o material absorvendo 4% em massa de hidrogênio. A cinética de formação do hidreto com o material não moído foi extremamente baixa. Foram necessárias mais do que 3 horas para absorver 3% em massa de H₂, enquanto que com 5 h de moagem o mesmo valor foi atingindo em 5 min. O aumento do tempo de moagem melhorou a cinética. O material moído com 40 h apresentou a melhor cinética, especialmente em temperaturas moderadas (190 °C) e baixas (82 °C). Neste caso,

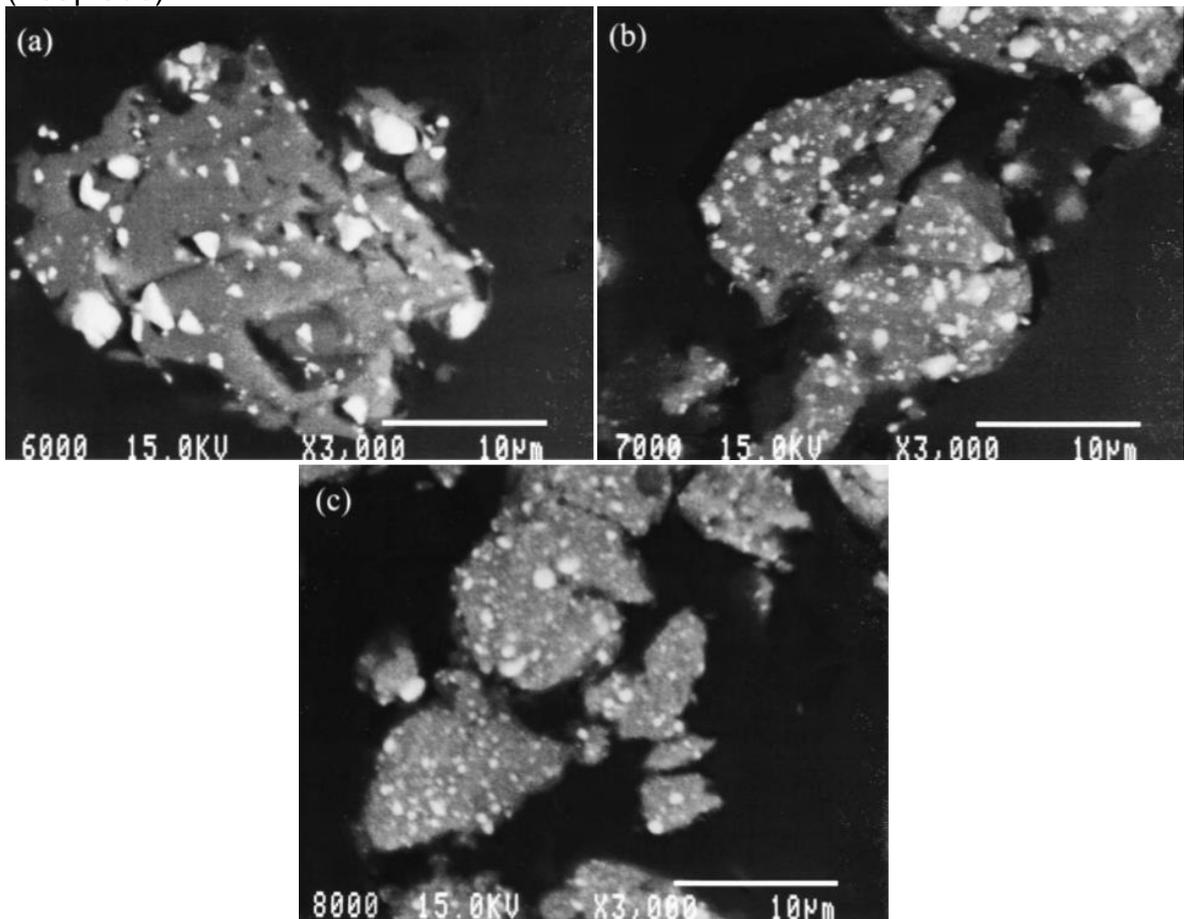
a absorção foi de 3,8% de H₂ (massa) a 190 °C e de 2,4% de H₂, ambas num intervalo de 5 min. Não houve dessorção abaixo de 240 °C. Nesta temperatura, os compósito moídos com 20 e 40 h, levaram cerca de 10 min. para alcançar a capacidade máxima e 20 min. para liberar 2 % em massa de H₂, ambos sob pressão bem abaixo de 0,1 MPa.

Kondo *et al.* [22] investigaram o compósito Mg-TiFe_{0,92}Mn_{0,08} (com 50% em massa de TiFe_{0,92}Mn_{0,08}) processado por moagem úmida (em *n*-hexano). Os autores selecionaram a liga (sic) TiFe_{0,92}Mn_{0,08} como fase dispersa em razão das suas boas propriedades de absorção–dessorção à temperatura ambiente e de seu baixo custo. O *n*-hexano foi empregado para se evitar a aglomeração dos pós. Os materiais de partida foram o Mg (processado isoladamente para comparação) e a mistura Mg-TiFe_{0,92}Mn_{0,08}, ambos os pós adquiridos na forma particulada. A mistura dos pós foi realizada na proporção de 1:1 em massa (massa total de 1,025 g), a qual foi adicionada 4 ml de *n*-hexano. Utilizou-se um moinho de bolas planetário (Fritsch, Pulverisette 7). O recipiente (45 ml) e as bolas de moagem (7 mm) utilizados foram de aço-cromo revenido. A razão bola/pó foi de 30:1 e a velocidade de rotação foi de 400 rpm (por 5 e 20 horas) ou 600 rpm (por 80 horas). Após a moagem, o *n*-hexano foi retirado sob vácuo mecânico (2 h). Os compósitos resultantes foram obtidos como um pó muito fino. Todo o manuseio envolvido na preparação foi conduzido no interior de uma caixa de luvas com atmosfera de argônio purificado, para se evitar a influência da oxidação e da umidade. As propriedades de absorção–dessorção de hidrogênio dos compósitos moídos foram determinadas pelo método volumétrico, na faixa de pressão entre 0,01 e 3,0 MPa, utilizando-se um equipamento automático do tipo Sievert (Lesca). A pureza do hidrogênio foi de 99,9999%. Segundo os autores, foi necessário ativar os compósitos moídos. A ativação consistiu inicialmente em se desgaseficar sob vácuo 0,7 g do compósito, durante 2 horas a 200 °C. Em seguida, aquecer o compósito a 400°C sob pressão de hidrogênio de 3,0 MPa por 5 h e então resfriá-lo lentamente até a temperatura ambiente durante cerca de 12 h. Após isso, retirar o hidrogênio do compósito à 350 °C sob vácuo. Finalmente, repetir o ciclo de absorção–dessorção de hidrogênio até que as pressões dos platôs das curvas de pressão–composição–temperatura (PCT) se tornem estáveis (o que ocorreu após cerca de 3 ciclos). A cinética de absorção de hidrogênio foi medida a 25 °C sob

pressão de 1,55 MPa. A caracterização dos compósitos moídos revelou uma dispersão do $\text{TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$ na matriz de Mg, mais acentuada (fina) com o tempo de moagem e com a velocidade de rotação (Figura 7), o mesmo ocorrendo com os tamanhos de cristalito do Mg e do $\text{TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$. Apenas estas duas fases foram encontradas nas amostras moídas. Os compósitos ativados apresentaram a mesma microestrutura (morfologia da fase dispersa) e maiores tamanhos de cristalito, porém eles se mantiveram na escala nanométrica. Entretanto, outras fases foram formadas, após a ativação, segundo os autores: Ferro livre (α) e $\text{TiFe}_{(0,92-x)}\text{Mn}_{0,08}$. Os autores também verificaram um aumento da área de superfície específica nos compósitos ativados em relação aos apenas moídos, o que foi atribuído à formação de microtrincas decorrentes da ciclagem térmica do tratamento de ativação. Com o aumento do tempo de moagem e da/ou da velocidade de rotação, os tamanhos médios de partícula e de cristalito do Mg e do $\text{TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$ foram reduzidos. Após a ativação, todos os compósitos absorveram hidrogênio a 25 °C (Figura 8). As propriedades de absorção/dessorção foram melhoradas com o aumento do grau de dispersão do $\text{TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$ nos compósitos moídos. O compósito moído a 600 rpm por 80 horas absorveu cerca de 3,5 % em massa de hidrogênio a 25 °C. A partir destas observações, Kondo *et al.* [22] presumiram o seguinte mecanismo: nos compósitos apenas moídos, as partículas da fase $\text{TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$ estão finamente distribuídas na matriz de Mg matrix e em contato com um grande número de contornos de grão. A ciclagem de absorção-dessorção de hidrogênio do tratamento de ativação causa um grande número de microtrincas junto às partículas e aos contornos de cristalitos (sic) em razão da expansão e contração das fases Mg e $\text{TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$. Disso resultam novas superfícies, sobretudo da fase $\text{TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$, onde as moléculas de hidrogênio são facilmente dissociadas em átomos de hidrogênio pelo efeito catalítico. A subsequente difusão dos átomos de hidrogênio para as regiões internas do compósito não é inibida. A formação do ferro livre e da fase $\text{TiFe}_{(0,92-x)}\text{Mn}_{0,08}$ foi considerada pelos autores como a grande responsável pelas melhores propriedades de adsorção, sobretudo no compósito moído a 600 rpm por 80 horas (onde parece que esta formação foi relativamente maior). O $\text{TiFe}_{0,92-x}\text{Mn}_{0,08}$ e o $\text{Fe-}\alpha$ aceleraram ainda mais a dissociação das moléculas de hidrogênio e a difusão dos átomos. A presença destas fases também parece ter tido um efeito na

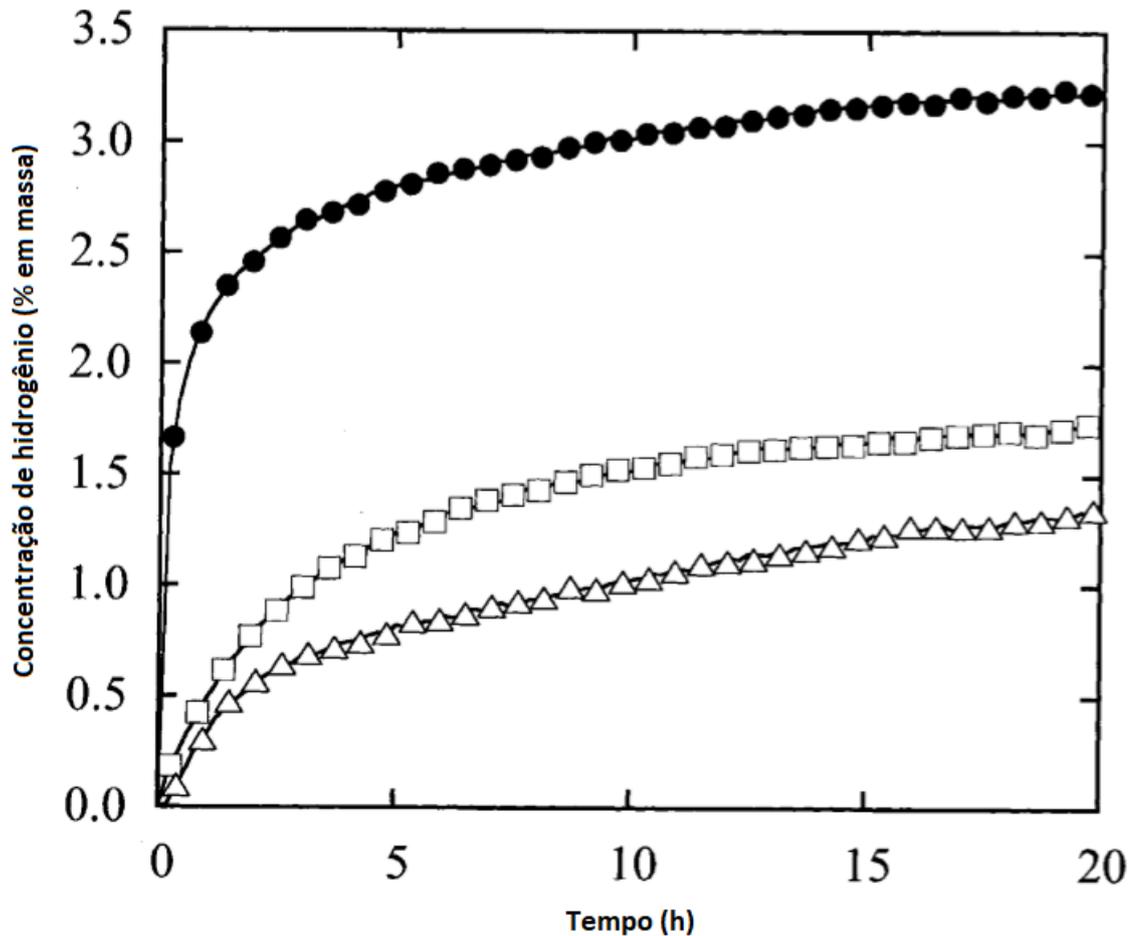
diminuição da estabilidade termodinâmica dos hidretos, uma vez que o compósito moído por 80 horas desorveu hidrogênio a 300°C, enquanto que com 5 e 20 horas (ambos a 400 rpm), as temperaturas de desorção foram de 370 e 410 °C, respectivamente.

Figura 7 - Imagens de elétrons retroespalhados da seção transversal das partículas do compósito: (a) 400 rpm por 5 h; (b) 400 rpm por 20 h; (c) 600 rpm por 80 h (Adaptado).



Fonte: KONDO *et al.*, 2004.

Figura 8 - Curvas de absorção de hidrogênio dos compósitos sob pressão de 1,55 MPa a 25 °C: (Δ) 400 rpm por 5 h; (\square) 400 rpm por 20 h; (\bullet) 600 rpm por 80 h (Adaptado).



Fonte: KONDO *et al.*, 2004.

O mesmo grupo de pesquisa [23] apresentou resultados complementares ao trabalho anterior [22], variando desta feita o percentual da fase $\text{TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$ no compósito, ou seja, 20, 35 e 50% em massa. A microestrutura dos compósitos foi independente da quantidade de $\text{TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$, cujas partículas apresentaram-se uniformemente distribuídas na matriz de Mg, e com tamanhos também similares. Novamente foi constatada a presença de ferro livre, após a ativação, em quantidades crescentes com a concentração de $\text{TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$ no compósito. Todos os compósitos $\text{Mg-TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$ exibiram quase a mesma cinética de absorção a 350 °C, atribuída à rápida difusão do hidrogênio pela matriz de Mg (fase contínua nos três casos). Entretanto, em menores temperaturas, a cinética de adsorção foi bem menor, e diferenças significativas foram observadas entre os compósitos.

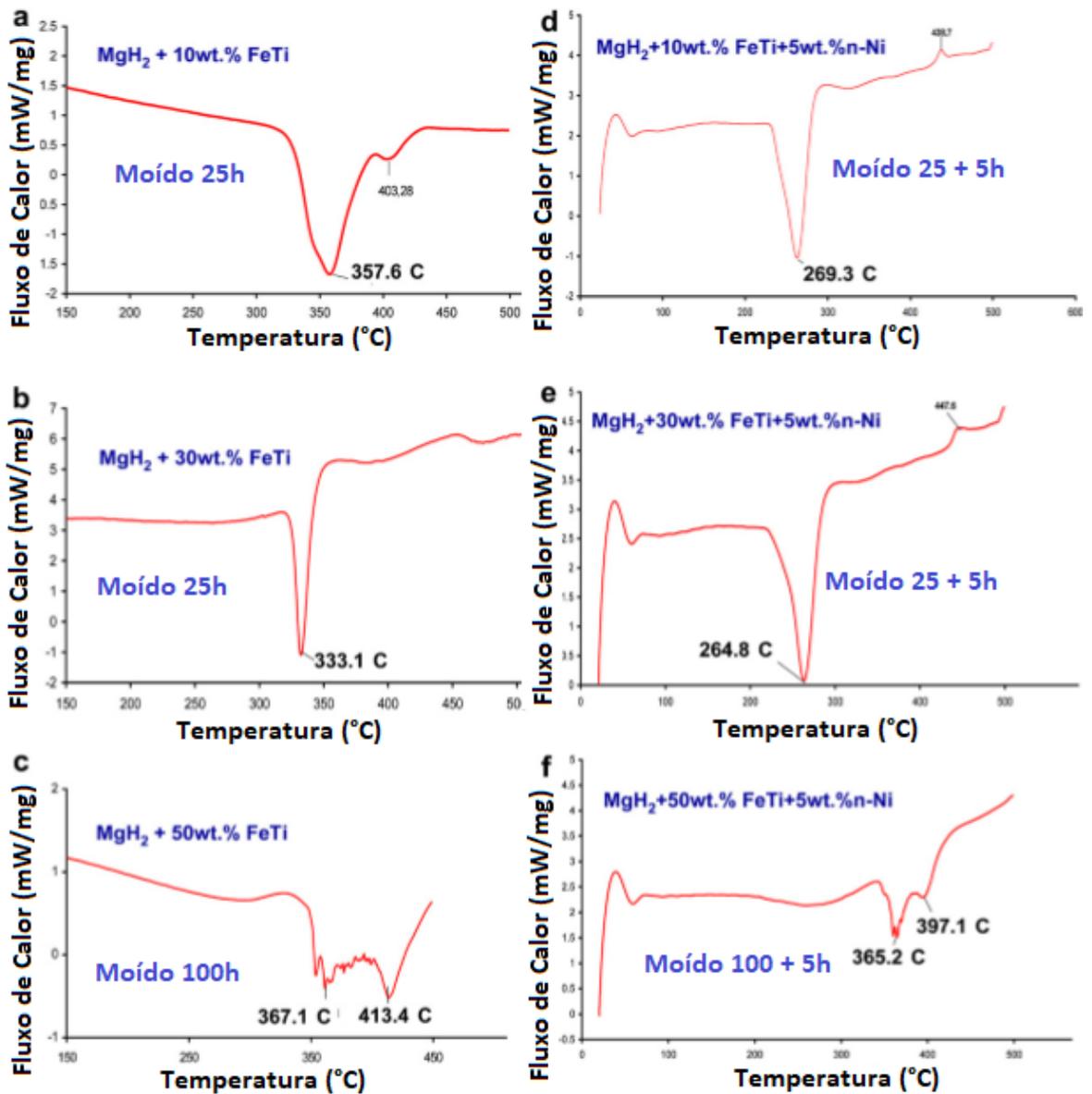
A 100 °C e a 25 °C, a cinética foi melhorada com o aumento da quantidade de $\text{TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$ disperso na matriz de Mg. Isto foi atribuído às fases $\text{TiFe}_{0,92-x}\text{Mn}_{0,08}$ e/ou Fe alfa nos compósitos ativados, as quais agem, segundo os autores, como caminhos de difusão para o hidrogênio na matriz de Mg. As capacidades máximas atingidas foram de 3,6% e 3,5% em massa de hidrogênio (com 50% em massa de $\text{TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$), a 100 °C e a 25 °C, respectivamente. Com 20% em massa de $\text{TiFe}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}$, as capacidades caíram para 3,0% e 1,8%, respectivamente. Verificou-se também que partículas da fase $\text{TiFe}_{0,92-x}\text{Mn}_{0,08}$ propiciam melhor cinética que o Fe livre, mediante comparação com compósitos Mg-Fe (50% em massa de Fe) processados em idênticas condições, a despeito da obtenção de partículas mais finas de ferro livre. As razões deste comportamento são ignoradas pelos autores.

Varin *et al.* [24] obtiveram mais recentemente compósitos $\text{MgH}_2 + X \text{ wt.} \% \text{ TiFe}$ ($X = 10, 30, 50$) processados por moagem mecânica controlada num moinho com magnetos (Uni-Ball-Mill 5 da A.O.C. Scientific Engineering Pty Ltd, Australia). O pó do intermetálico TiFe foi obtido mediante fusão de um pré-compactado da mistura de pós de Fe e Ti, seguida da cominuição do lingote. O pó cominuído foi pré-moído sob atmosfera de hidrogênio a 700 kPa por 5 h e então misturado com o pó de MgH_2 adquirido comercialmente.

Essa mistura foi processada no moinho com magnetos por 5, 10, 25, e 100 h sob hidrogênio a 400 kPa empregando uma elevada energia de cisalhamento propiciada por dois magnetos de NdFeB posicionados de modo específico. A distância entre os magnetos e entre eles e o moinho foi de 10 e 2 mm, respectivamente. A razão bola/pó foi de ~ 40 e a velocidade de rotação do moinho foi de ~175 rpm. À mistura moída acrescentou-se 5% em massa de níquel nanométrico (n-Ni), ao que se seguiu uma moagem por mais 5 horas para possibilitar a dispersão deste aditivo. Compósitos com e sem o aditivo foram comparados. Após a moagem, a difração de raios X identificou a presença de MgH_2 e de TiFe, mas também a formação de TiFe_2 . Os autores informam que o TiFe_2 é minoritário, mas o que se depreende dos difratogramas apresentados é que a quantidade relativa de TiFe_2 cresce com a concentração de TiFe no compósito e é apenas um pouco inferior a este. Claro está que o TiFe se decompôs durante a moagem sob atmosfera de hidrogênio, porém este aspecto não foi discutido. As

amostras de todos os compósitos foram ativadas mediante 5 ciclos de hidrogenação e desidrogenação a 325 °C sob pressão de 1 MPa de hidrogênio na absorção e alto vácuo na dessorção. Posteriormente, as amostras foram pressurizadas sob hidrogênio a 325 °C até 1 MPa e resfriadas. Apenas a dessorção de hidrogênio dos compósitos foi caracterizada. Os autores verificaram uma dependência linear entre a temperatura de dessorção e o teor de TiFe no compósito, o mesmo ocorrendo com a energia de ativação. Com 25 horas de moagem a dessorção (pico) ocorreu entre 305-310 °C (com 50 % em massa de TiFe), inferior, portanto às temperaturas obtidas com o MgH₂ puro, moído até 20 horas (370-380 °C), segundo informaram os mesmos autores. Com a adição de níquel nanométrico, a temperatura de dessorção cai para menos de 270 °C, com 30% em massa de TiFe (os autores não informam a temperatura com 50% de TiFe). Constatou-se também que o efeito catalítico do níquel nanométrico foi independente do teor de TiFe no compósito. Isto sugere que o nível de redução na temperatura de dessorção de hidrogênio do MgH₂, obtido pela adição de 5% em massa de níquel, é o maior possível com qualquer teor de TiFe (Figura 9). A adição de TiFe ao compósito reduz a quantidade de hidrogênio dessorvido. Com 10, 30 e 50 % em massa de TiFe a quantidade de hidrogênio dessorvido é de 5,7 ± 0,2, 4,8 ± 0,2 e 2,9 ± 0,2 % em massa, respectivamente. Baseados nestas observações, os autores apontaram o compósito com 10% em massa de TiFe, dopado com níquel, como sendo o ótimo, com capacidade de adsorção de 5,4% em massa de hidrogênio e temperatura de dessorção inferior à 270 °C.

Figura 9 - Curvas DSC para o MgH₂ + TiFe moídos antes e depois do catalisador 5% m. n-Ni (Adaptado).



Fonte: VARIN *et al.*, 2011.

Amirkhiz *et al.* [25] estudaram o efeito catalítico do Titânio, Ferro e do TiFe sobre a cinética de dessorção do hidreto de magnésio. Além das misturas MgH₂-Fe₅Ti₅ (MgH₂ - 5 %at. Fe - 5 %at. Ti) e MgH₂-(FeTi)₁₀ (MgH₂-10 %at. (FeTi) - 2.5 % em massa de nanotubos de carbono, NTCs), foram investigadas também as misturas MgH₂-Fe₁₀ (MgH₂-10 %at. Fe) e MgH₂-Ti₁₀ (MgH₂-10 %at. Ti) a fim de separar os efeitos catalíticos de cada elemento de eventuais efeitos sinérgicos. A adição de NTCs de multicamada foi justificada pelos autores para a obtenção de

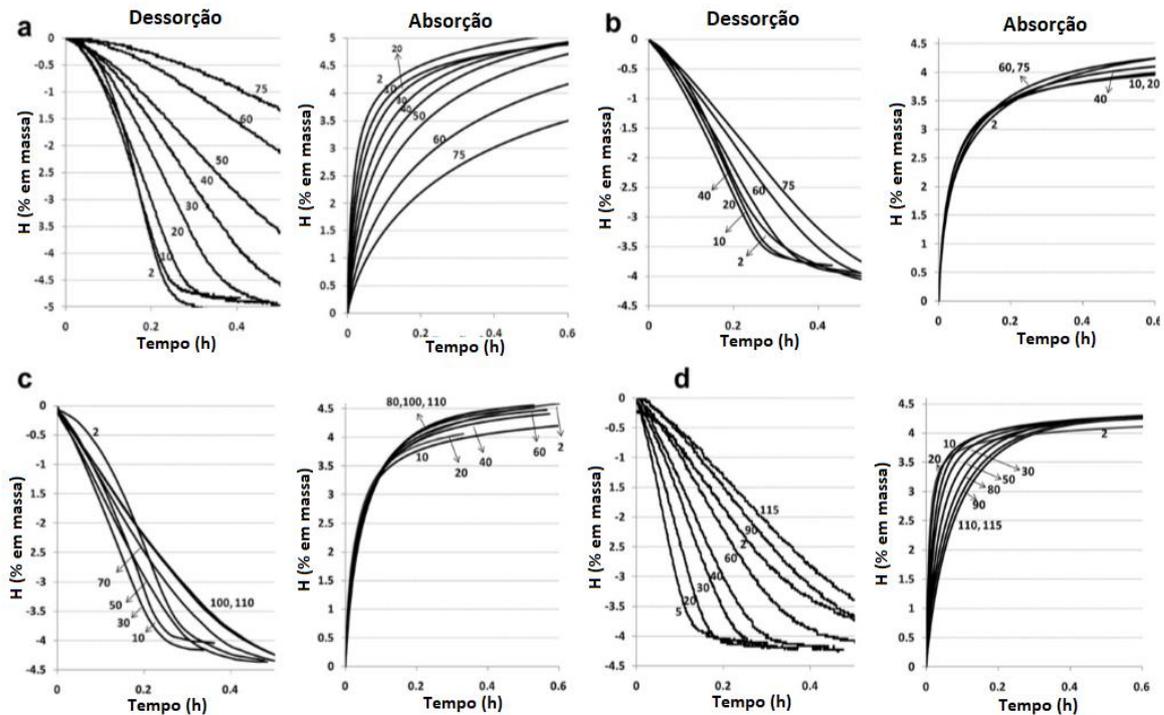
uma dispersão mais refinada de TiFe. Empregou-se a moagem de alta energia (moinho planetário Fritsch Pulverisete 6) por 10 h, a 600 rpm e com razão bola/pó de 10/1, sempre sob atmosfera de argônio purificado (teor de oxigênio inferior a 0,1 ppm). No caso da mistura $MgH_2-(FeTi)_{10}$, quantidades iguais dos pós de TiFe and MgH_2 foram moídas por 5 h e posteriormente foram adicionados os NTCs e mais MgH_2 para completar a composição pretendida (MgH_2 -10 at.% (FeTi)-2,5% em massa de NTCs). Não foram mencionados o tamanho das bolas (de ágata) e dos recipientes de moagem, nem a massa de pó empregada em cada moagem. Foram obtidas partículas de MgH_2 de dimensões submicrométricas e uma dispersão dos catalisadores em escala nanométrica, conforme evidenciado por técnicas de microscopia eletrônica. Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) nos compósitos após a moagem foram realizadas sob fluxo constante de argônio 99,998% puro.

Os autores comprovaram que a moagem conjunta de MgH_2 com Fe e Ti ou TiFe não alterou o calor de formação do hidreto de magnésio, mas melhorou significativamente as cinéticas de adsorção e dessorção e diminuiu a temperatura de dessorção em relação à do MgH_2 puro. Nos compósitos contendo Fe, a temperatura de dessorção (pico) foi de 255 °C, ou seja, 162 °C menor do que a verificada com o pó de MgH_2 puro como recebido (em comparação com o MgH_2 moído, a diminuição foi de ~ 110 °C). Isto permitiu que os ensaios de ciclagem (realizados num equipamento volumétrico tipo Sievert), fossem conduzidos a 250 °C (o início da dessorção ocorreu a ~200 °C), pois nessa temperatura a evita-se a formação da fase Mg_2FeH_6 , deletéria ao processo em razão de sua baixa cinética de adsorção/dessorção. Com a adição de Ti ao MgH_2 a redução foi de 100 °C, próxima à redução verificada com a adição de TiFe que foi de 90 °C. No compósito de $MgH_2-Fe_5Ti_5$ a temperatura do pico de dessorção foi semelhante ao compósito com Fe, indício de que a atividade catalítica do Ti foi obscurecida pela atividade do Fe. Nos ensaios de ciclagem (até 115 ciclos), os compósitos $Mg-10\%Ti$ e $Mg-10\%(FeTi)$, exibiram uma cinética de dessorção inicialmente rápida, mas que se degradou mais rapidamente do que nos outros compósitos.

O compósito ternário Mg-Fe-Ti apresentou melhor desempenho, comprovando um efeito sinérgico na catálise de sorção do MgH_2 . Nele foi obtida a maior área de superfície específica (BET = 40 m²/g), e também a menor

degradação durante a ciclagem. Tal comportamento foi atribuído ao hidreto de titânio que atuou como um agente controlador de tamanho evitando a aglomeração das partículas, enquanto que o Fe atuou como um forte catalisador, cuja dispersão foi uniforme e em nanoescala sobre a superfície das partículas de MgH_2 . Os compósitos $MgH_2-(TiFe)_{10}$ exibiram inicialmente uma alta cinética de sorção, mas que se degradou rapidamente após o quinto ciclo. A causa desse comportamento foi a obtenção de uma dispersão não tão refinada (como no compósito ternário Mg-Fe-Ti), apesar da adição de nanotubos de carbono. Os autores [25] enfatizam a necessidade de um “tratamento especial” para que o TiFe seja uniformemente e nanometricamente disperso na matriz de MgH_2 . A Figura 10 mostra que a capacidade máxima obtida (em termos de porcentual em massa de hidrogênio) foram de 5,3 % (MgH_2-Ti_{10}), 4,5 % ($MgH_2-Fe_5Ti_5$), 4,5 % (MgH_2-Fe_{10}) e 4,25 % ($MgH_2-(FeTi)_{10}$) em ciclos a 250 °C (a) ciclos de absorção e dessorção da amostra MgH_2-Ti_{10} . Primeiros ciclos são mais rápidos; (b) ciclos de absorção e dessorção da amostra MgH_2-Fe_{10} . Na absorção a cinética melhora através dos ciclos, enquanto na dessorção ele acelera primeiramente e diminui lentamente após 30 ciclos; (c) ciclos de absorção e dessorção da amostra $MgH_2-Fe_5Ti_5$. Na absorção a cinética melhora através dos ciclos, enquanto na dessorção ele acelera primeiramente e diminui lentamente após 30 ciclos; (d) absorção e dessorção da amostra $MgH_2-(FeTi)_{10}$. Na dessorção a cinética aumenta através dos 10 primeiros ciclos (ativação). Na absorção o desempenho diminui do início para o final da ciclagem.

Figura 10 - Ciclos a 250 °C (a) ciclos de absorção e dessorção da amostra MgH₂-Ti10; (b) ciclos de absorção e dessorção da amostra MgH₂-Fe10; (c) ciclos de absorção e dessorção da amostra MgH₂-Fe5Ti5; (d) absorção e dessorção da amostra MgH₂-(FeTi)10 (Adaptado).



Fonte: AMIRKHIZ *et al.*, 2011.

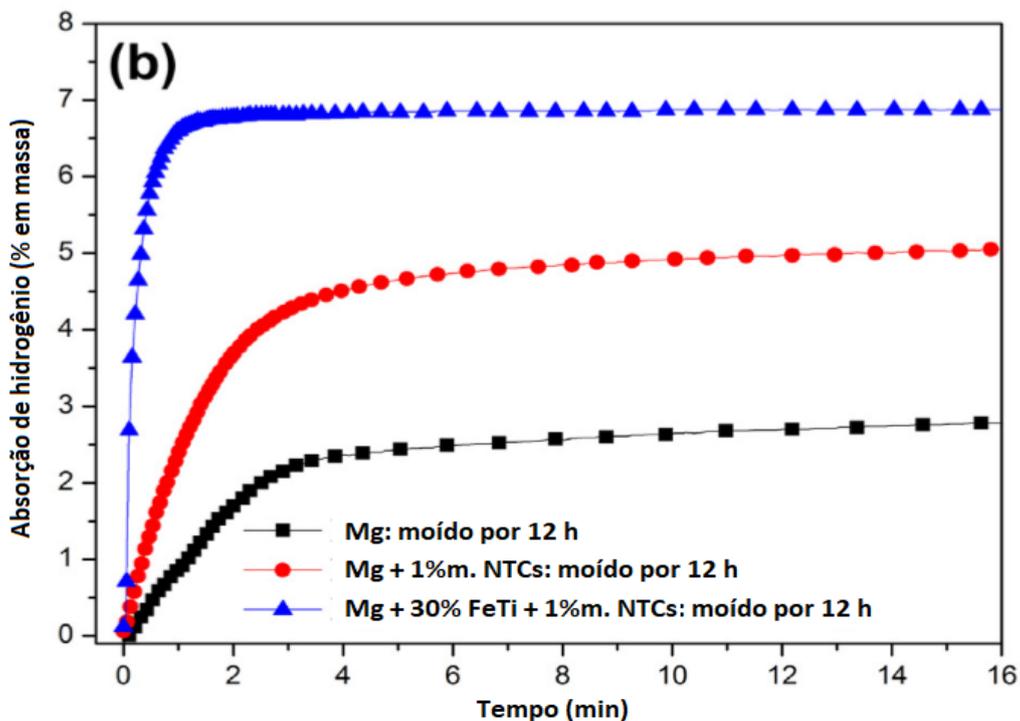
Em investigação bastante recente, Chen *et al.* [26] processaram compósitos Mg-TiFe-NTCs (70% em massa de Mg, 30% em massa de TiFe e 1 a 5% em massa de NTCs) por moagem de bolas. Os nanotubos de carbono foram utilizados primariamente para proceder à síntese do TiFe por moagem de alta energia a partir de seus pós elementares, propiciando sua formação majoritária após 6 horas de moagem. Os autores concluíram que os NTCs (1% em massa de adição neste caso) foram fundamentais para propiciar a ligação entre o Fe e o Ti. O TiFe assim obtido foi então moído conjuntamente com o Mg (tempos de 6 e 12 horas). A moagem aconteceu num recipiente de aço temperado, utilizando-se bolas também de aço de 12 mm de diâmetro. A razão bola/pó foi de 12,5:1.

Um aparelho PCT (volumétrico) de construção própria foi utilizado para a realização de medidas cinéticas. Empregou-se uma pressão inicial de hidrogênio de 2 MPa, acompanhando-se a adsorção pela queda de pressão, sempre a 150 °C. Antes, porém, as amostras tiveram que ser ativadas mediante aquecimento sob

vácuo até 300 °C por 3 h, seguido de pressurização com hidrogênio a 3 MPa também por 3 h, encerrando o ciclo com uma evacuação. A caracterização microestrutural (MEV e MET) revelou o acerto da utilização de NTCs com compósitos (em relação a compósitos sem os NTCs), pois se obteve um tamanho de cristalito de ~ 50 nm (após 12 horas de moagem), como determinado por MET, o que foi confirmado por difração de raios X. O aumento do tempo de moagem, de 6 para 12 horas, implicou em diminuição do tamanho de cristalito e numa melhora da cinética de adsorção.

Os compósitos Mg-TiFe-NTCs (Figura 11) apresentaram uma cinética bastante elevada quanto à adsorção de hidrogênio, atingindo 6,6% em massa em apenas 1 min a 150 °C, superior ao compósito Mg-NTCs (sem TiFe), também moído por 12 horas, cuja capacidade foi de 5,5% em massa após 250 min (o Mg puro moído por 12 horas atingiu 3,5% em massa após 250 min). Tais resultados revelam um comportamento sinérgico entre o TiFe e o NTCs.

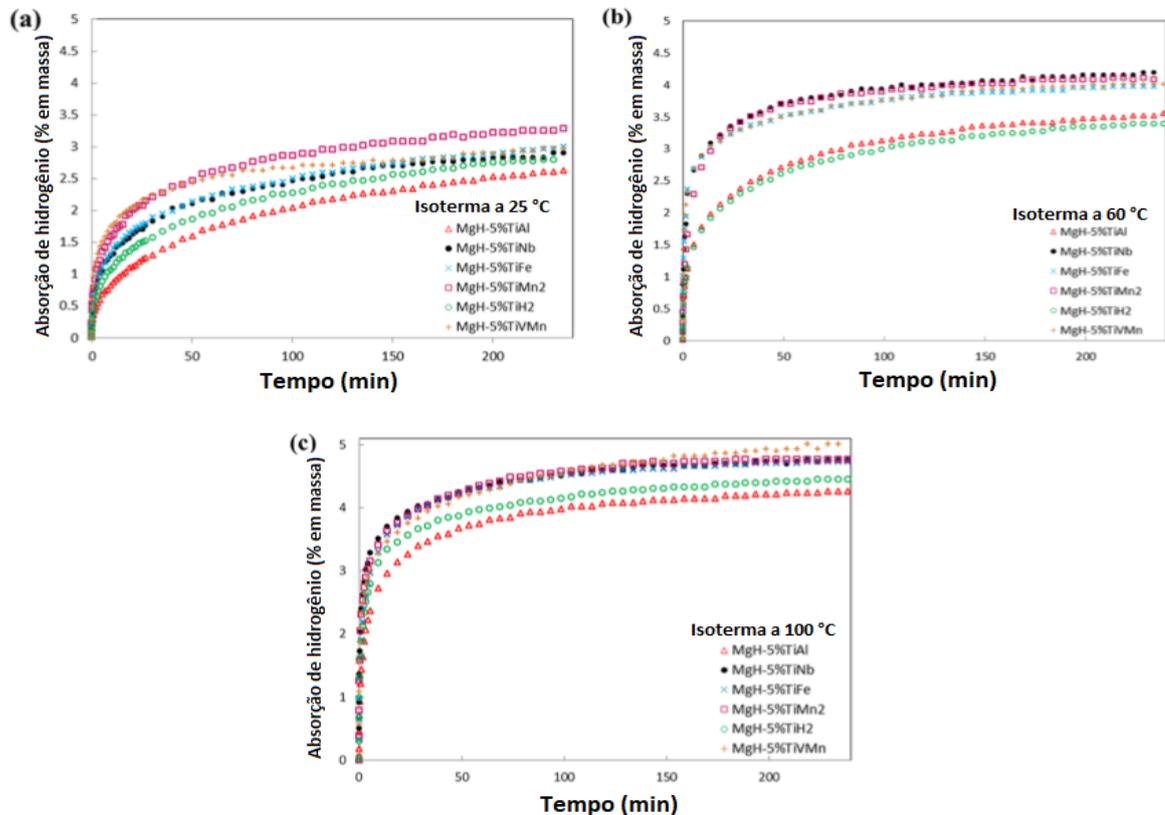
Figura 11 - Cinética de absorção de hidrogênio de amostras: Mg moído por 12 h; Mg+ 1% m. NTCs moído por 12 h; Mg + 30% p. TiFe + 1% m. NTCs (Adaptado).



Fonte: CHEN *et al.*, 2013.

Zhou et. al [17] investigaram o efeito catalítico de materiais intermetálicos à base de Ti nas propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio. Uma série de ligas intermetálicas (TiAl, Ti₃Al, TiNi, TiFe, TiNb, TiMn₂, e TiVMn) foram utilizadas em frações molares para dopar o MgH₂. MgH₂ - 5% atômico M (M= compostos à base de Ti). Os compósitos foram preparados por moagem de alta energia num moinho planetário (UHEHP) por 4 h utilizando a razão bola pó de 20:1 à temperatura ambiente sob pressão de 15 MPa de hidrogênio e caracterizados através de medidas cinéticas e análises termogravimétricas (TGA). Análises termogravimétricas foram realizadas com diferentes taxas de aquecimento. A amostra de MgH₂ como recebida apresentou temperatura de dessorção de 414 °C, condizente com a faixa de temperatura reportada na literatura. Após a moagem de alta energia a temperatura de desidrogenação caiu para 333 °C. Já na amostra dopada com TiFe, a temperatura caiu para 237,7 °C a 5 °C/min. Curvas cinéticas dos compósitos foram obtidas com um equipamento comercial tipo Sievert, utilizando pressão de 0,1 MPa de hidrogênio a 25, 60 e 100 °C. Os resultados obtidos na Figura 12 demonstraram claramente que uma quantidade relativamente grande de hidrogênio pode ser absorvida pelo Mg sob condições cinéticas moderadas (0,1MPa à temperatura ambiente), demonstrando que os intermetálicos apresentaram fortes efeitos que aceleraram a hidrogenação do magnésio. Observou-se que para o compósito Mg-TiFe a absorção à temperatura ambiente foi de aproximadamente 3% em massa, por volta de 4% à temperatura moderada (60 °C), e aproximadamente 4,5% em alta temperatura (100 °C) [17].

Figura 12 - Efeito dos catalisadores à base de Ti na cinética de hidrogenação sob pressão de 0,1 MPa de hidrogênio (Adaptado).



Fonte: ZHOU *et al.*, 2013.

Dos trabalhos da literatura descritos na Tabela 1, apenas os de Kondo *et al.* [22, 23] e Zhou *et al.* [17] obtiveram sucesso na hidretação de compósitos Mg-TiFe (processados por moagem de alta energia) sob temperatura ambiente. Note-se que nos trabalhos de Kondo *et al.* [22, 23] foi empregado o hexano como agente controlador de processo. A considerar os trabalhos que investigaram a microestrutura dos compósitos após moagem (por MET ou MEV), como os já mencionados e também o trabalho de Amirkhiz *et al.* [25], muito provavelmente o fator chave para obtenção de boas propriedades de sorção (temperatura e cinética) é a obtenção de uma dispersão com um grau de refinamento crítico. Tal grau parece ter sido atingido nos trabalhos de Kondo *et al.* [22, 23]. A quantidade de TiFe também é importante, pois os melhores resultados foram obtidos com 40 a 50% em massa de TiFe no compósito. Isto talvez explique os resultados de Chen *et al.* [26], que obtiveram boa cinética de adsorção de hidrogênio com 30% em massa de TiFe, porém a 150 °C.

Tabela 1 - Comparação entre os resultados encontrados na literatura de absorção e dessorção de hidrogênio dos compósitos obtidos por moagem de alta energia.

Ref.	Compósito	Catalizador (%)	Tipo de moinho	Atmosfera de moagem	Rotação (rpm)	Tempo de moagem (h)	Razão bola/pó	Material das bolas	Diâmetro das bolas (mm)	Pressão H ₂ (MPa)	Temperatura de absorção (°C)	Capacidade de absorção (H%)	Tempo abs (s)	Pressão H ₂ (Mpa)	Temperatura de dessorção (°C)	Capacidade de dessorção (H%)
[20]	Mg-Ti _{1,2} Fe	35	Atritor	Argônio	300	7	20/1	Aço-cromo	6	3	400	2,7	NI	0,1	400	2,3
[21]	Mg-TiFe	5	Planetário (P5)	Argônio	NI	2	NI	NI	NI	3	200	2,58	72000	NI	NI	NI
[21]	Mg-TiFe	5	Planetário (PM400)	Hidrogênio	NI	6-12	NI	NI	NI	3	200	5,12	200	0,1	300	2,57
[21]	Mg-TiFe	5	Planetário (PM400)	Hidrogênio	NI	6-12	NI	NI	NI	3	300	5,8	200	0,1	300	2,57
[21]	Mg-TiFeMn	40	Planetário (PM400)	Hidrogênio	200-300	5-40	NI	WC	NI	3	190	3,8	600	0,1	240	2
[22]	Mg-TiFe _{0,92} Mn _{0,08}	50	Planetário (P7)	Argônio	600	80	30/1	Aço-cromo revenido	7	1,55	25	3,5	72000	NI	NI	NI
[22]	Mg-TiFe _{0,92} Mn _{0,09}	50	Planetário (P7)	Argônio	400	5	30/1	Aço-cromo revenido	7	1,55	350	3,8	NI	NI	NI	NI
[23]	Mg-TiFe _{0,92} Mn _{0,10}	50	Planetário (P7)	Argônio	600	80	30/1	Aço-cromo revenido	7	1,55	100	3,6	1000	NI	NI	NI
[23]	Mg-TiFe _{0,92} Mn _{0,11}	35	Planetário (P7)	Argônio	600	80	30/1	Aço-cromo revenido	7	1,55	25	2,9	1000	NI	NI	NI
[23]	Mg-TiFe _{0,92} Mn _{0,12}	20	Planetário (P7)	Argônio	600	80	30/2	Aço-cromo revenido	7	1,55	25	1,8	1000	NI	NI	NI
[24]	Mg-TiFe	10	Magnetos (Uni-Ball-Mill 5)	Hidrogênio	175	30	40	NI	NI	1	NI	NI	NI	NI	270	5,4
[25]	Mg-(FeTi) ₁₀	10	Planetário (P6)	Argônio	600	10	10/1	Ágata	NI	0,25	250	4,25	2160	0,001	250	4,25
[26]	Mg-TiFe-NTCs	30	NI	Argônio	NI	6/12	12,5/1	Aço	12	2	150	6,6	60	NI	NI	NI
[17]	Mg-TiFe	5	Planetário (UHEHP)	Hidrogênio	NI	4	20/1	NI	NI	0,1	60	4	15000	NI	NI	NI
[17]	Mg-TiFe	5	Planetário (UHEHP)	Hidrogênio	NI	4	20/1	NI	NI	0,1	25	3	15000	NI	NI	NI

NI= Não informado

Resultados de absorção em temperatura ambiente

Fontes: GUOXIAN *et al.*, 1995; VIJAY *et al.*, 2004; KONDO *et al.*, 2004; KONDO *et al.*, 2005; VARIN *et al.*, 2011; AMIRKHIZ *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2013; ZHOU *et al.* 2013.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A investigação da rota de processamento de compósitos Mg-TiFe através da moagem de alta energia de $MgH_2 + X\%m.TiFe$ ($X= 40/50/60$), ocorreu com variação de parâmetros como, tipo de moinho, razão bola:pó, rotação do moinho, tamanho e quantidade de bolas, uso de agente controlador de processo (ACP), e pré-moagem dos pós, com a finalidade de obterem-se melhores resultados.

4.1 Materiais

- Pó de TiFe - Obtido no laboratório de materiais intermetálicos (LMI – CCTM - IPEN), segundo os parâmetros apresentados na Tabela 2. A rota de processamento do TiFe foi através moagem de alta energia a partir dos pós de hidreto de titânio (TiH_2) e de ferro sob atmosfera de argônio. Os pós foram moídos por 10 horas com pausa de 30 minutos a cada 30 minutos de moagem. Após a moagem a mistura foi submetida a um tratamento térmico à 600 °C para promoção da reação de síntese do TiFe.

- Pó de MgH_2 – Sigma Aldrich 98% de pureza
- Gases de Ar e H_2 de alta pureza.
- Ciclohexano (C_6H_{12})

Tabela 2 - Parâmetros de moagem dos pós de TiH_2 e Fe.

Amostra	Moinho (Tipo)	Rotação (rpm)	Tempo de moagem (h)	Pausa (h)	Razão bola/pó	Diâmetro das bolas (mm)	Quantidade de bolas	Massa de bolas (g)	Massa TiH_2 (g)	Massa Fe (g)
TiFe	Planetário P5	300	10	0,5	20/1	8	295	602,755	14,153	15,847

Fonte: autora da dissertação.

4.2 Métodos

4.2.1 Primeira rota de processamento

Inicialmente realizou-se uma primeira rota de processamento apresentada no fluxograma da Figura 13. Elaborou-se 6 amostras conforme os parâmetros de moagem da Tabela 3. As amostras foram nomeadas da seguinte forma:

primeiramente com a porcentagem de TiFe no compósito seguido do hífen o tempo de moagem em horas e por último a sigla “P” se refere ao tipo de moinho utilizado (Planetário).

Pós de MgH_2 e TiFe foram carregados no recipiente de moagem e processados através de moagem de alta energia num moinho planetário (Fritsch® modelo Pulverisette 6) sob atmosfera de argônio (Figura 14). Todo o manuseio e carregamento dos pós, antes e após a moagem ocorreu no interior de caixas de luvas (MBraun® LABstar Glovebox) qual opera sob atmosfera controlada de argônio purificado (Figura 15). Os procedimentos de manuseio, carregamento e moagem dos pós foram realizados no laboratório de materiais intermetálicos (LMI – CCTM - IPEN).

A preparação metalográfica das amostras para análise de distribuição de partículas ocorreu da seguinte forma: após o processamento dos pós, as amostras foram misturadas em resina termoplástica e reservadas por aproximadamente 24 h para então adicionar-se o catalisador ocorrendo à cura a frio. O primeiro embutimento foi efetuado em um molde de cobre de aproximadamente 10 mm de diâmetro por 5 mm de altura. Tal procedimento foi adotado devido às amostras reagirem com a resina formado bolhas e a pronta adição do catalisador causava solidificação da mistura com as bolhas formadas e impossibilitando o uso da amostra (Figura 16). Após o primeiro embutimento a frio as amostras foram embutidas em resina termofixa (baquelite) em uma embutidora de amostras metalograficas a quente. As amostras foram lixadas com uma sequência de lixas de SiC de grana 400, 600, 1000, 1200 e 1500 e polidas com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm em uma politriz lixadeira de amostras metalograficas. Todo procedimento de lixamento e polimento foi realizado apenas com álcool, evitando-se o uso de água por conta de sua reação com magnésio.

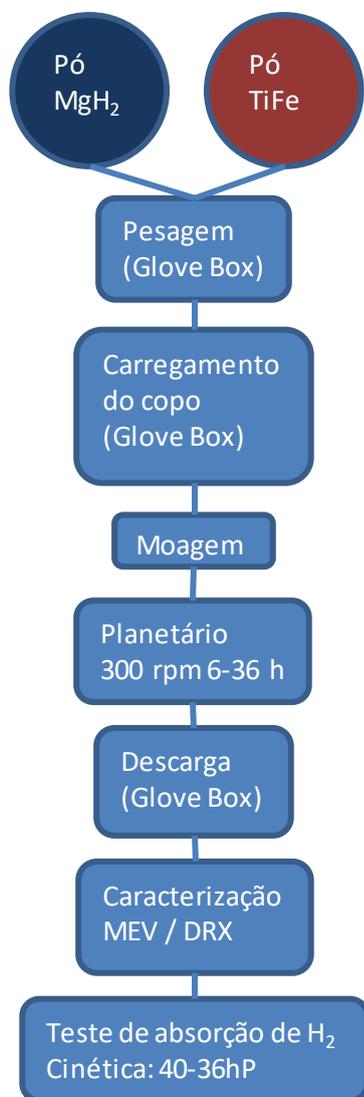
A forma e distribuição do tamanho das partículas de TiFe das amostras 40-6hP; 50-6hP; 60-6hP; 40-12hP e 40-24hP foram caracterizadas em um microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados (MEV; FEI® modelo Inspect S50) no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar – DEMa), e a amostra 40-36hP foi caracterizada em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG; Jeol® modelo JSM-6701F) no laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM – CCTM -

IPEN). A análise quantitativa de distribuição de partículas de TiFe na matriz MgH₂ foi realizada através de um software de análise de imagem comercial (SIM Metallographica). Primeiro, procedeu-se à segmentação das partículas de coloração mais clara (TiFe). E foram contadas e mensuradas 365 partículas por imagem pelo método do diâmetro do círculo de área equivalente. O procedimento foi efetuado em 5 campos distintos de cada uma das amostras. A amostra 40-36hP foi caracterizada através de análise térmica simultânea (DSC e TG) em um equipamento de análise térmica (Netzsch® modelo STA) para caracterizar o pico de temperatura e a entalpia de dessorção de hidrogênio no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar – DEMa).

A amostra 40-36hP, foi conduzida ao teste de absorção de hidrogênio num equipamento tipo Sievert do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar – DEMa). O teste de absorção levantou uma curva cinética do material à temperatura ambiente com 2 MPa de pressão inicial. A amostra também foi caracterizada por difração de raios X, para se verificar a formação de novas fases após a moagem. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Centro do Combustível Nuclear (CCN – IPEN). O equipamento utilizado foi da marca Bruker, modelo D8 Advance, equipado com tubo de Cu (Cu-K α), operando em 40 KV e 30 mA, monocromador de grafite e detector de cintilação.

No caso de exposição inevitável dos pós ao ar (realização de análises de caracterização), realizou-se uma passivação para evitar sua queima. Uma alíquota de cada uma das amostras a serem caracterizadas foi retirada separadamente da caixa de luvas em recipientes de vidro fechados e expostas ao ar abrindo-se parcialmente a tampa do recipiente.

Figura 13. Fluxograma da primeira rota de processamento.



Fonte: autora da dissertação.

Tabela 3 - Parâmetros de moagem (moinho planetário) das amostras dos compósitos MgH_2 - $Xm.\%TiFe$ ($X=40/50/60$).

Amostra	Rotação (rpm)	Tempo de moagem (h)	Pausa (h)	Razão bola/pó	Diâmetro das bolas (mm)	Quantidade de bolas	Massa TiFe (g)	Massa MgH_2 (g)	TiFe (%)	MgH_2 (%)
40-6hP	300	6	0,5	40/1	7	54	0,805	1,204	40	60
50-6hP	300	6	0,5	40/1	7	54	1,007	1,002	50	50
60-6hP	300	6	0,5	40/1	7	54	1,205	0,806	60	40
40-12hP	300	12	0,5	40/1	7	54	0,805	1,204	40	60
40-24hP	300	24	0,5	40/1	7	54	0,805	1,204	40	60
40-36hP	300	36	0,5	40/1	7	54	0,805	1,204	40	60

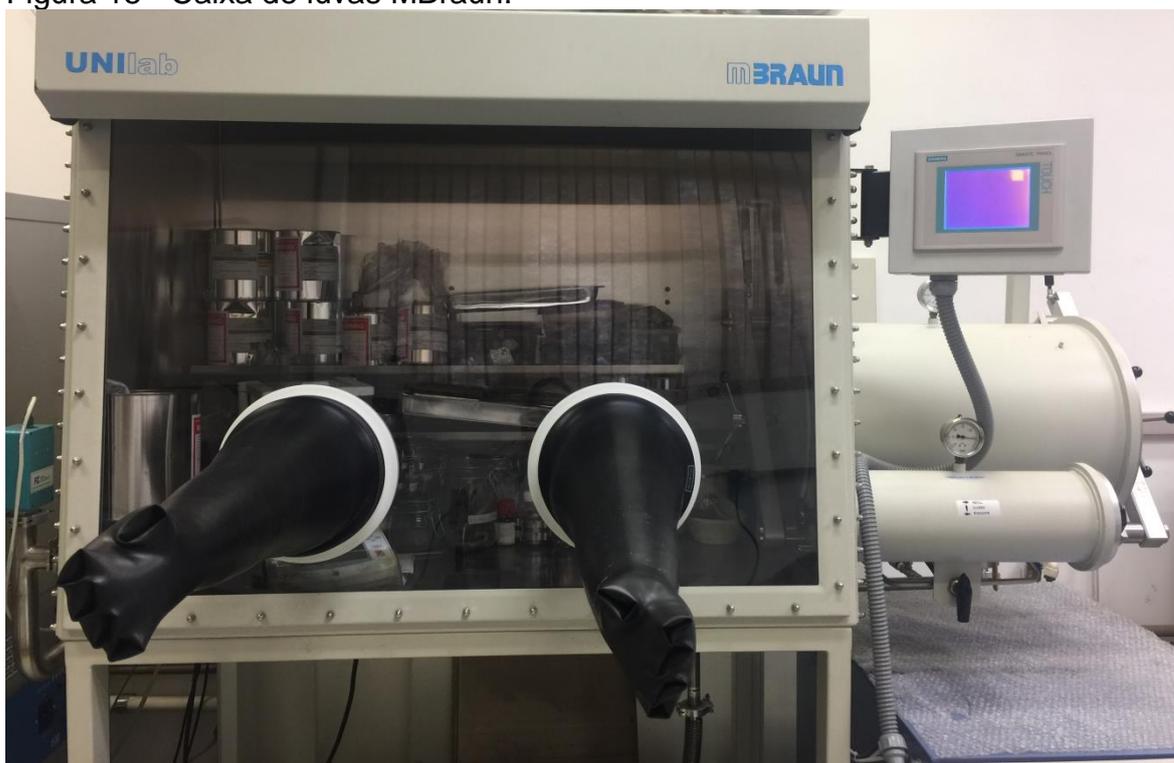
Fonte: autora da dissertação.

Figura 14 - Moinho Planetário FRITSCH P6.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 15 - Caixa de luvas MBraun.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 16 - a) Amostra embutida após a pronta mistura de resina termoplástica e catalisador formando bolhas no processo de cura a frio; b) Superfície da amostra após a cura a frio observada em microscópio óptico com 100X de aumento.



Fonte: autora da dissertação.

4.2.2 Segunda rota de processamento

Uma segunda rota de processamento foi estudada de acordo com o fluxograma da Figura 17, submetendo 5 amostras à moagem conforme parâmetros da Tabela 4. As amostras foram nomeadas da seguinte forma: primeiramente com a porcentagem de TiFe no compósito, em alguns casos utilizou-se a sigla “pm”, que se refere a amostras processadas com pós pré-moídos de TiFe e MgH₂ respectivamente, seguido do hífen o tempo de moagem em horas e por último as siglas “P” ou “A” se referem ao tipo de moinho utilizado (Planetário ou Agitador).

Para as amostras 40-2hA, 40-4hA e 40-6hA os pós de MgH₂ e TiFe foram carregados no recipiente de moagem na presença de ciclohexano (C₆H₁₂). Os pós foram processados através de moagem de alta energia num moinho agitador (SPEX® modelo 8000M) sob atmosfera de argônio (Figura 18). Neste caso optou-se por moagem a úmido a fim de se evitar aderência dos pós devido a utilização de uma maior energia de moagem. O pó de TiFe apresenta forte aderência às bolas e ao recipiente de moagem. Todo o manuseio e carregamento dos pós, antes e após a moagem, ocorreu no interior de caixas de luvas (MBraun® LABstar Glovebox) qual opera sob atmosfera controlada de argônio purificado (Figura 15).

As amostras 40pm-2hA e 40pm-6hP foram ambas preparadas com pós pré-moídos segundo parâmetros da Tabela 5. Após a moagem o ciclohexano foi evaporado no interior da caixa de luvas. O pó pré-moído de MgH₂ foi caracterizado por difração de raios X comparando-o ao pó como recebido para verificar possíveis transformações de fases e também através de microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários comparando sua morfologia antes e após a moagem. O pó de TiFe foi caracterizado apenas por difração de raios X para verificar uma possível interação com o agente controlador de processos (C₆H₁₂). As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Centro do Combustível Nuclear (CCN – IPEN), o equipamento utilizado é um Bruker D8 Advance, equipado com tubo de Cu (Cu-K α), operando em 40KV e 30mA, monocromador de grafite e detector de cintilação.

A moagem de alta energia das amostras 40pm-2hA e 40pm-6hP foram realizadas em moinho agitador (SPEX® modelo 8000M) e planetário (Fritsch® modelo Pulverisette 6), respectivamente, sob atmosfera de argônio e a úmido com

o agente controlador de processos (C_6H_{12}). Após a moagem o ciclohexano foi evaporado no interior da caixa de luvas.

A preparação metalográfica das amostras para análise de distribuição de partículas ocorreu da igualmente a utilizada na primeira rota de processamento descrita na página 34.

Avaliou-se nessa segunda rota também a redução do tamanho de partículas de TiFe, bem como sua distribuição na matriz MgH_2 , alternando-se o tempo de moagem, tipo de moinho, uso de agente controlador de processo (C_6H_{12}) e utilização de pré-moagens. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, para se verificar a formação de novas fases após a moagem.

A forma e distribuição do tamanho das partículas de TiFe das amostras 40-2hA; 40pm-2hA; 40-4hA foram caracterizadas em um microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados (MEV; Philips[®] modelo XL30) no laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM – CCTM - IPEN), a amostra 40-6hA foi caracterizada em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG; Jeol[®] modelo JSM-6701F) no laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM – CCTM - IPEN), e a amostra 40pm-6hP foi caracterizada em um microscópio eletrônico de varredura com elétrons retroespalhados (MEV; Hitashi[®] modelo Tabletop) no laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM – CCTM - IPEN). A análise quantitativa de distribuição de partículas de TiFe na matriz MgH_2 foi realizada através de um software de análise de imagem comercial (SIM Metallographica). Primeiro, procedeu-se à segmentação das partículas de coloração mais clara (TiFe). E foram contadas e mensuradas 365 partículas por imagem pelo método do diâmetro do círculo de área equivalente. O procedimento foi efetuado em 5 campos distintos de cada uma das amostras.

No caso de exposição inevitável dos pós ao ar (realização de análises de caracterização), realizou-se uma passivação para evitar sua queima. Uma alíquota de cada uma das amostras caracterizadas foi retirada separadamente da caixa de luvas em recipientes de vidro fechados e expostas ao ar abrindo-se parcialmente a tampa do recipiente.

As amostras 40-2hA, 40-4hA e 40-6hA foram submetidas a um teste de hidratação dinâmica (Cinética) num equipamento tipo Sievert do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar – DEMa).

O teste de absorção levantou as curvas cinéticas do material à temperatura ambiente com 2 MPa de pressão inicial, a fim de comparação com os resultados obtidos anteriormente com o teste efetuado na amostra 40-36hP da primeira rota de processamento.

Na segunda rota de processamento, 5 amostras foram submetidas a um ciclo de hidretação dinâmica (PCT) num equipamento tipo Sievert (Figura 19a) localizado no laboratório de materiais intermetálicos (LMI - CCTM - IPEN), de construção própria.

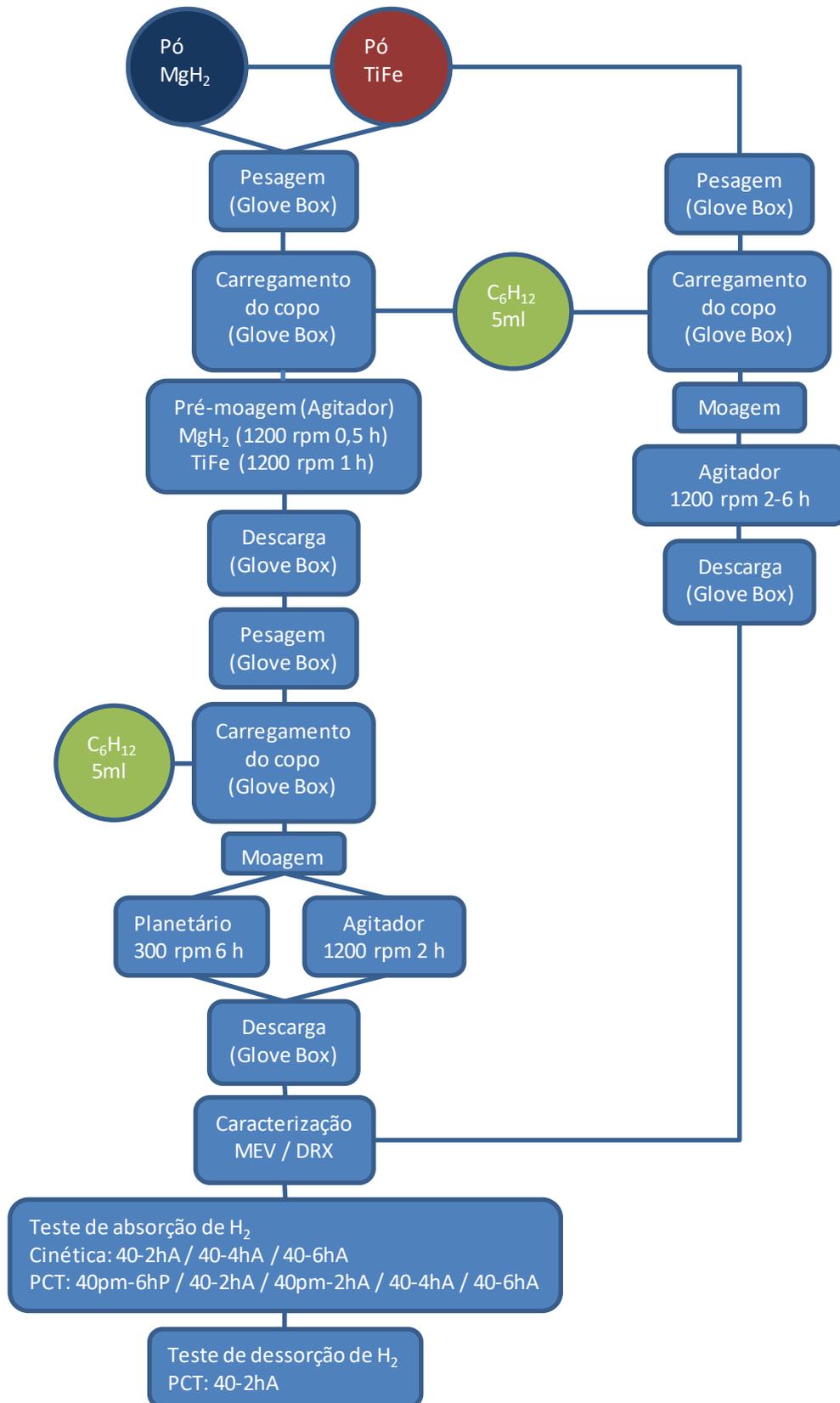
Os testes foram conduzidos da seguinte forma: cerca de 1 g de cada uma das amostras foi carregado em um porta amostra que se localiza no interior de uma retorta (Figura 19d), todo o procedimento de carga e descarga dos pós para realização do procedimento foi realizado no interior da caixa de luvas sob atmosfera de argônio. A retorta foi então posicionada e conectada ao sistema de hidretação (Figura 19b). Na primeira etapa foi realizada a desgaseificação da amostra com auxílio de um forno (Figura 19c). A amostra foi submetida ao aquecimento até 350 °C em vácuo, a uma taxa de 10 °C/min e mantida nesta temperatura por 1h. Todos os parâmetros de aquecimento são monitorados através de termopares pelo sistema. Submeteu-se a amostra ao resfriamento em vácuo até a temperatura ambiente (procedimento que leva em torno de 7 h para execução). Após o resfriamento, o sistema foi pressurizado com gás H₂ num fluxo de 9 ml/min até atingir 2 MPa (procedimento que leva em torno de 7,5 h para execução).

Após o teste de absorção de hidrogênio levantou-se curvas PCT (Isotermas de Pressão-Composição) das amostras à temperatura ambiente até 2 MPa de pressão. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, após o procedimento de hidretação para se verificar quais fases do compósito foram hidretadas.

5 amostras 40-2hA produzidas em lotes diferentes foram submetidas a um ciclo de desidretação dinâmica (PCT) em diferentes temperaturas da seguinte forma: Cerca de 1 g de amostra foi utilizado em cada um dos testes. Após a pressurização com gás H₂ num fluxo de 9 ml/min até atingir 2 MPa, uma primeira amostra foi despressurizada a temperatura ambiente (temperatura média de 31 °C) também com fluxo de 9 ml/min até atingir uma pressão negativa de aproximadamente -0,08 MPa (procedimento que leva em torno de 7,5 h para

execução). As demais 4 amostras produzidas, foram desidretadas separadamente em temperaturas médias mais altas (274; 303; 372 e 404 °C). Todas as amostras foram submetidas ao processo de hidratação dinâmica, ou seja, foram pressurizadas o com gás H₂ num fluxo de 9 ml/min até atingir 2 MPa. Após a pressurização, cada uma das 4 amostras foi submetida ao aquecimento até a respectiva temperatura desejada (270; 300; 370 e 400 °C), a uma taxa de 10 °C/min e mantidas nesta temperatura por 1 h, tempo necessário para estabilização da temperatura do forno. Todos os parâmetros de aquecimento foram monitorados através de termopares pelo sistema. Atingindo a respectiva temperatura cada uma das quatro amostras foi despressurizada também com fluxo de 9 ml/min até atingir uma pressão negativa de aproximadamente -0,08 MPa (procedimento que leva em torno de 6 a 7,5 h para execução). O tempo total de despressurização foi reduzido à medida que se utilizou temperaturas mais altas na sequência de testes. Após os testes de dessorção de hidrogênio levantaram-se curvas PCT (Isotermas de Pressão-Composição).

Figura 17. Fluxograma da segunda rota de processamento.



Fonte: autora da dissertação.

Tabela 4. Parâmetros de moagem do composto MgH₂-40%TiFe.

Amostra	Moinho (Tipo)	Rotação (rpm)	Tempo de moagem (h)	Pausa (h)	Razão bola/pó	Diâmetro das bolas (mm)	Quantidade de bolas	Massa de bolas (g)	Massa TiFe (g)	Massa MgH ₂ (g)	C ₆ H ₁₂ (ml)
40-2hA	Agitador	1200	2	0,5	30/1	7	43	61,208	0,809	1,211	5
40pm-2hA	Agitador	1200	2	0,5	30/1	7	43	61,200	0,802	1,232	5
40pm-6hP	Planetário P6	300	6	0,15	40/1	7	54	81,428	0,817	1,204	5
40-4hA	Agitador	1200	4	0,5	30/1	7	43	61,194	0,805	1,209	5
40-6hA	Agitador	1200	6	0,5	30/1	7	43	61,189	0,805	1,205	5

Fonte: autora da dissertação.

Figura 18. Moinho Agitador SPEX® 8000M.



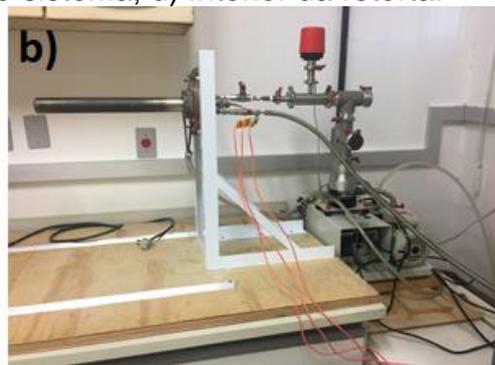
Fonte: autora da dissertação.

Tabela 5. Parâmetros de pré-moagem dos pós de MgH₂ e TiFe no moinho agitador.

Amostra	Rotação (rpm)	Tempo de moagem (h)	Pausa (h)	Razão bola/pó	Diâmetro das bolas (mm)	Quantidade de bolas	Massa de bolas (g)	Massa dos pós (g)	C ₆ H ₁₂ (ml)
TiFe	1200	1	0,5	60/1	7	43	61,207	1,030	5
MgH ₃	1200	0,5	0	30/1	7	43	61,205	2,017	5

Fonte: autora da dissertação.

Figura 19 - a) Sistema tipo Sievert (Hidretação/Desidretação); b) Retorta conectada ao sistema de hidretação; c) Forno acoplado ao sistema; d) Interior da retorta.



Fonte: autora da dissertação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

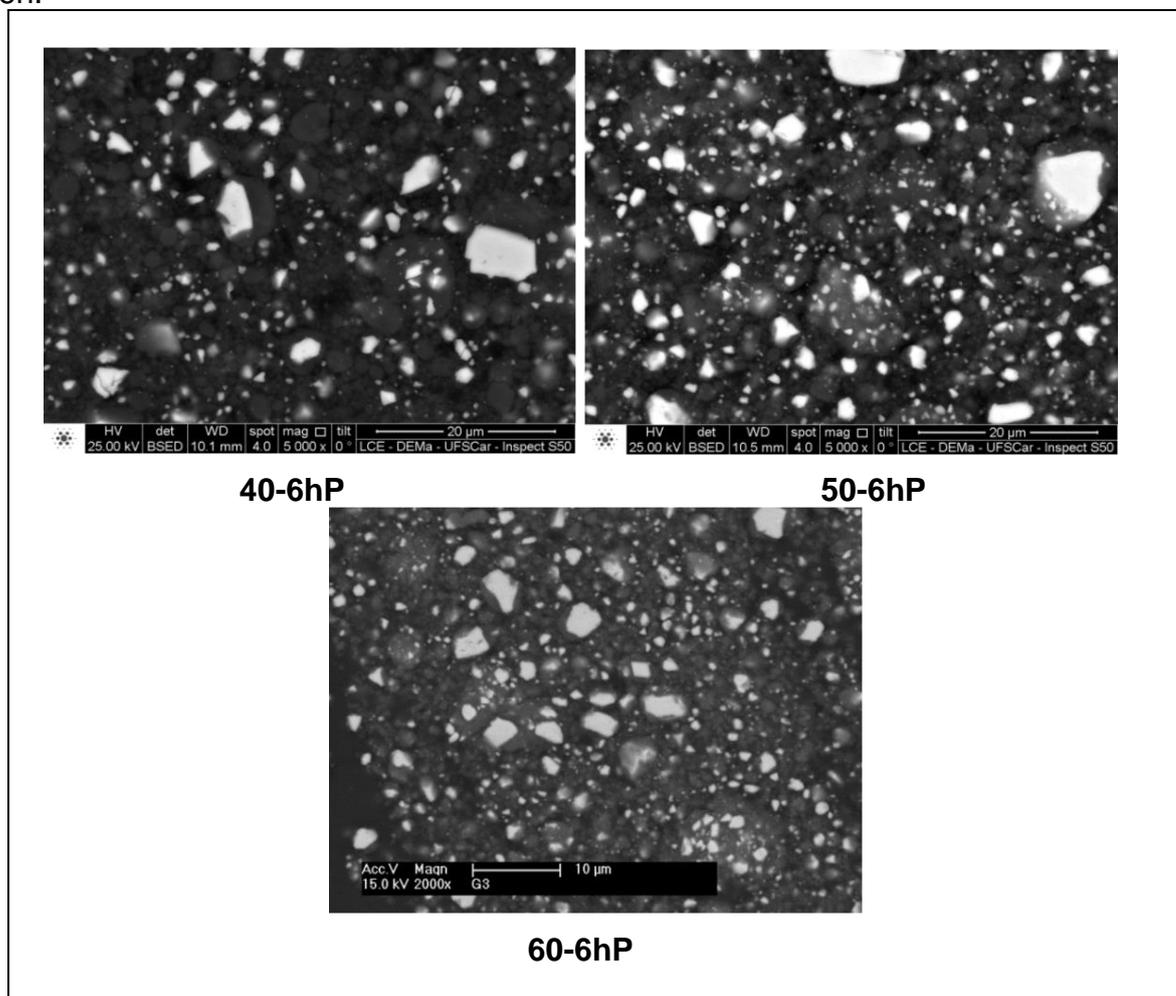
5.1 Resultados da primeira rota de moagem

A microestrutura dos compósitos $MgH_2 + X\%m.TiFe$ ($X = 40/50/60$) moídos por 6 h no moinho planetário (Figura 20) apresenta um maior número de partículas da fase clara (TiFe) na matriz MgH_2 de acordo com aumento da sua concentração no compósito. As amostras também foram caracterizadas por difração de raios X (Figura 21) apresentando predominantemente as fases TiFe e $\beta-MgH_2$. Na amostra com maior porcentagem em massa de TiFe (60%) verificou-se a fase $Mg(OH)_2$, provavelmente proveniente do processo de passivação da amostra, além de um pico não identificado no ângulo de 2θ próximo de 42. Os picos de MgO são correspondentes a presença de oxigênio nos pós de partida no processo de moagem [27, 28] ou provenientes do processo de passivação da amostra.

A composição de 40%*m*.TiFe foi fixada e com a variação do tempo de moagem em 6, 12, 24 e 36 h (Figura 22) verificou-se uma redução progressiva do tamanho das partículas de TiFe na matriz MgH_2 .

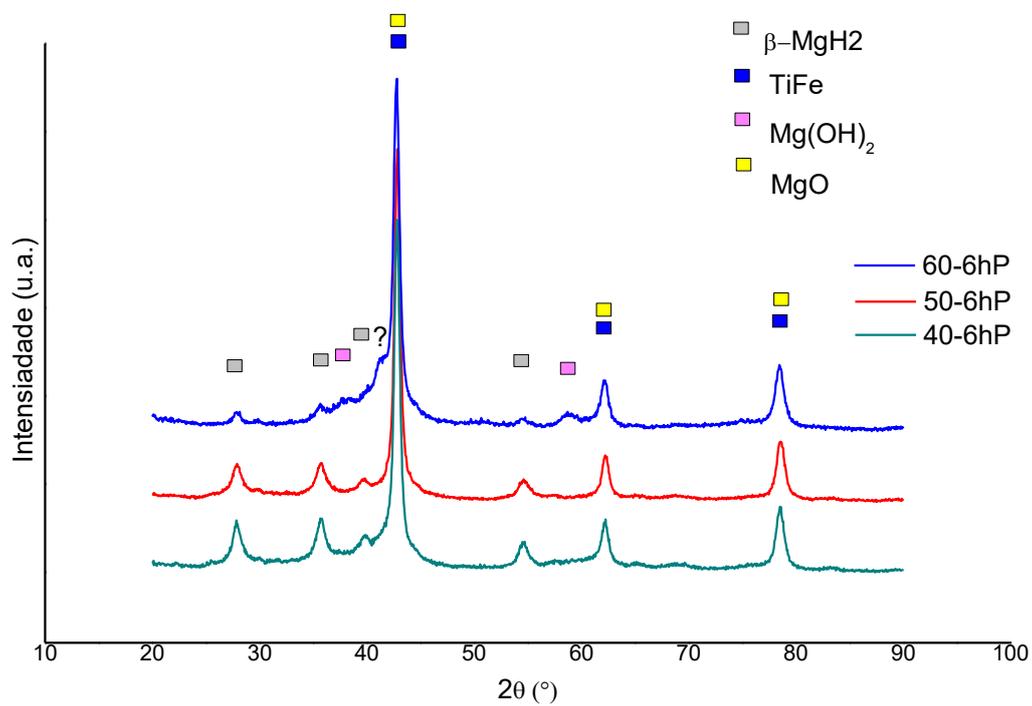
Após análise quantitativa por imagem de distribuição de partículas de cada uma das amostras separadamente, obteve-se um gráfico (Figura 23), onde se nota que houve uma redução progressiva no tamanho médio de partículas de TiFe (μm) com o aumento do tempo de moagem do compósito. A amostra moída por 36 h (40-36hP) apresentou redução de 65,1% no tamanho médio de partículas TiFe em relação à amostra com 6h de moagem. A microestrutura em relação à distribuição e tamanho de partícula de TiFe na matriz MgH_2 da amostra 40-36hP, obteve um resultado mais aproximado comparado ao da literatura (Figura 24).

Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura de elétrons retroespalhados dos compósitos MgH₂-Xm.%TiFe (X=40/50/60) processados em moinho planetário por 6h.



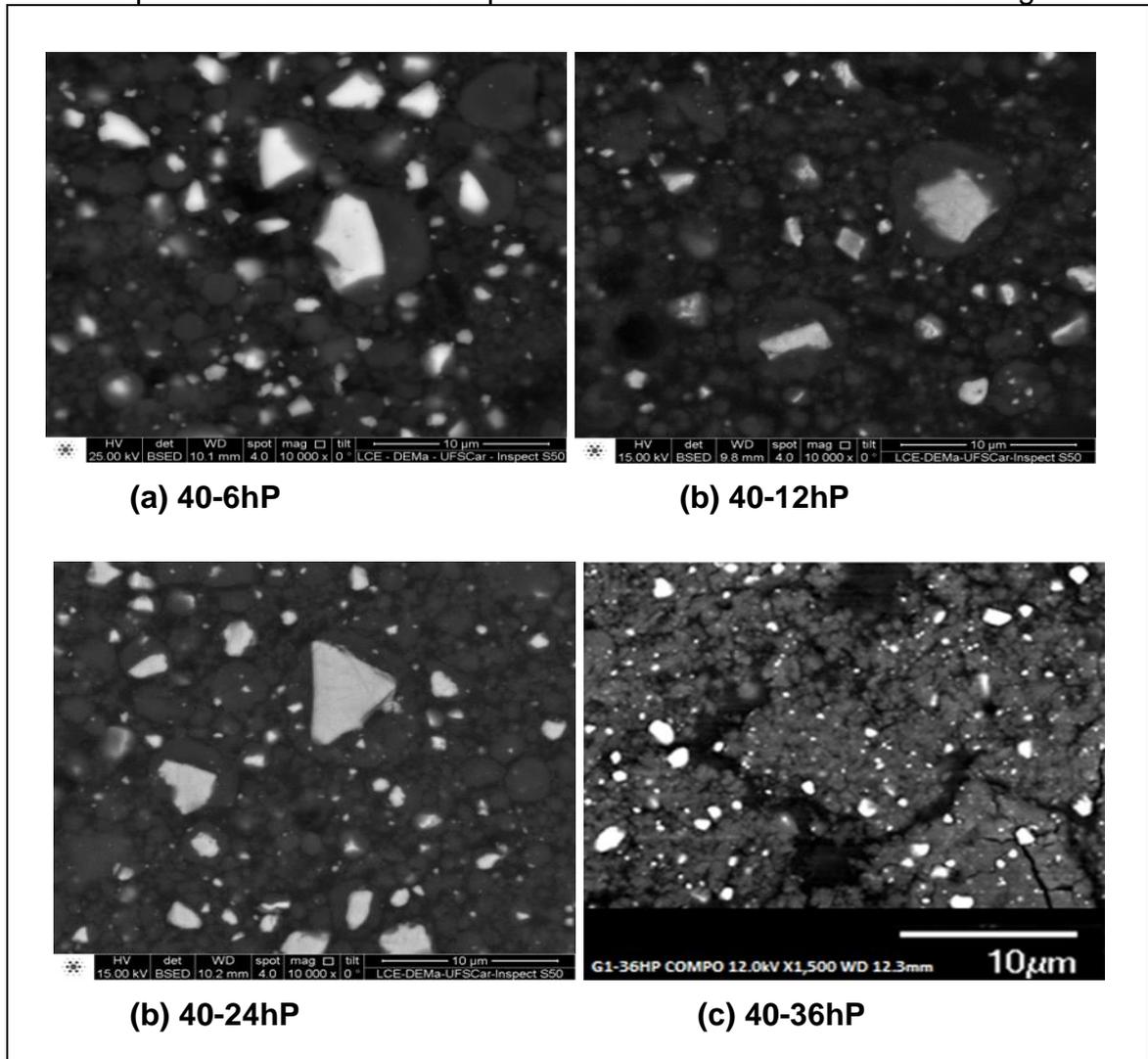
Fonte: autora da dissertação

Figura 21 - DRX dos compósitos MgH₂-X%*m*.TiFe (X=40/50/60) processados em moinho planetário por 6h.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura de elétrons retroespalhados das amostras processadas em moinho planetário com 6/12/24 e 36 h de moagem.

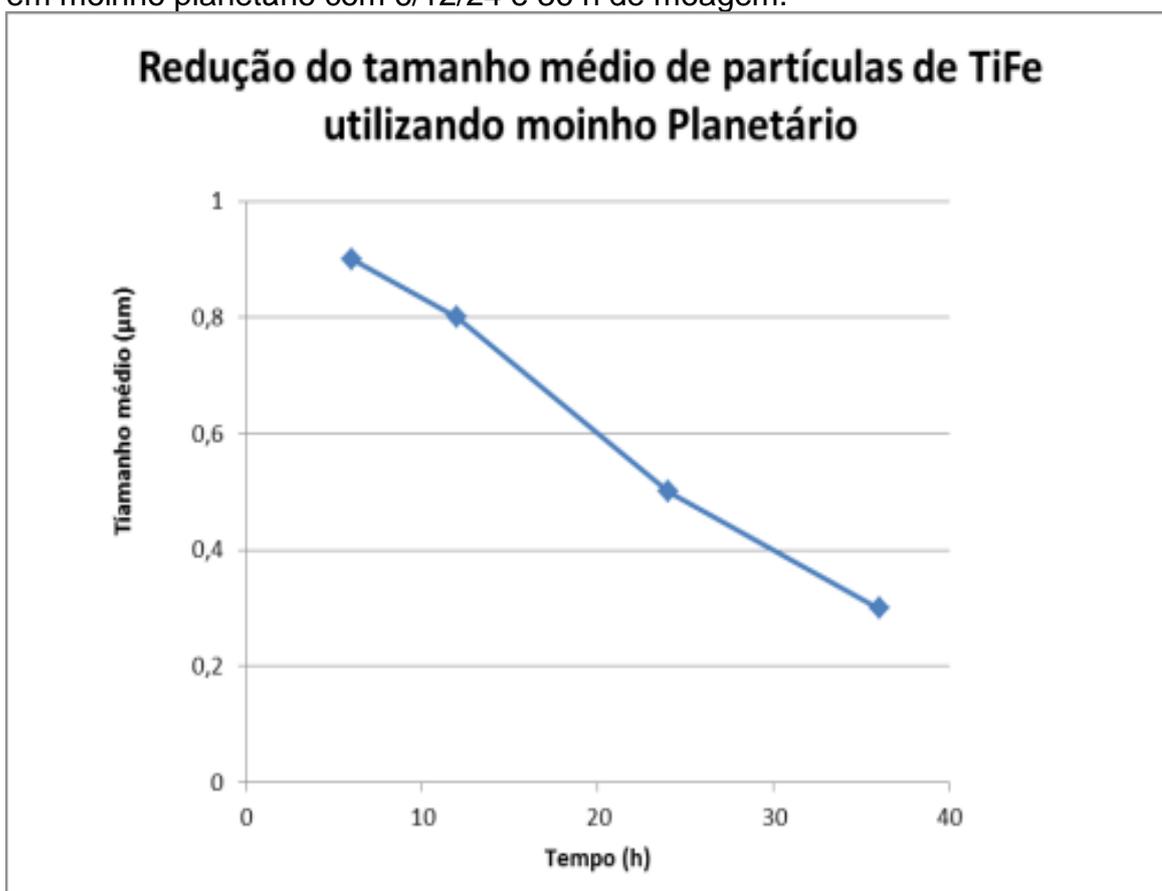


Fonte: autora da dissertação.

Na caracterização por DRX (Figura 27) da amostra 40-36hP observou-se, além dos picos da fase β -MgH₂, picos correspondentes à fase γ -MgH₂, que é uma fase metaestável ortorrômbica, decorrente ao processo de moagem de alta energia da fase β [28]. A análise de DSC (Figura 25) apresentou dois picos endotérmicos (aproximadamente entre 350 e 400°C) correspondentes a decomposição das fases γ -MgH₂ e β -MgH₂, sendo o pico de dessorção para o MgH₂ como recebido reportado na literatura na ordem de 430°C [27]. Os autores [22] também relataram a redução na temperatura de dessorção do MgH₂ com o aumento do tempo de moagem do composto, sugerindo a melhora na cinética de dessorção ou redução na estabilidade termodinâmica do hidreto. Não foram observadas trincas térmicas no

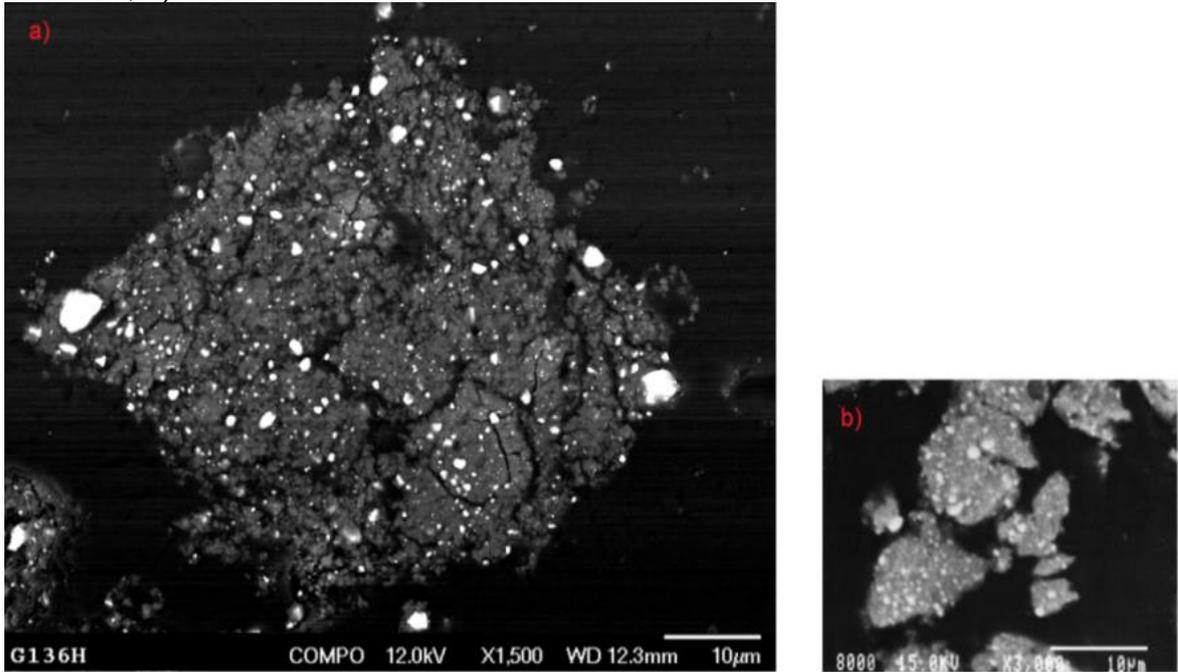
pó analisado após o procedimento (Figura 26). No teste de cinética da mesma amostra a 2 MPa e temperatura ambiente mediu-se uma absorção máxima de 3,7% em massa de hidrogênio após 13 h (Figura 28), resultado superior ao encontrado na literatura de 3,5% em massa após 20 h para amostra moída por 80h a 600rpm em moinho planetário [22].

Figura 23 - Redução do tamanho de partículas de TiFe do compósito processado em moinho planetário com 6/12/24 e 36 h de moagem.



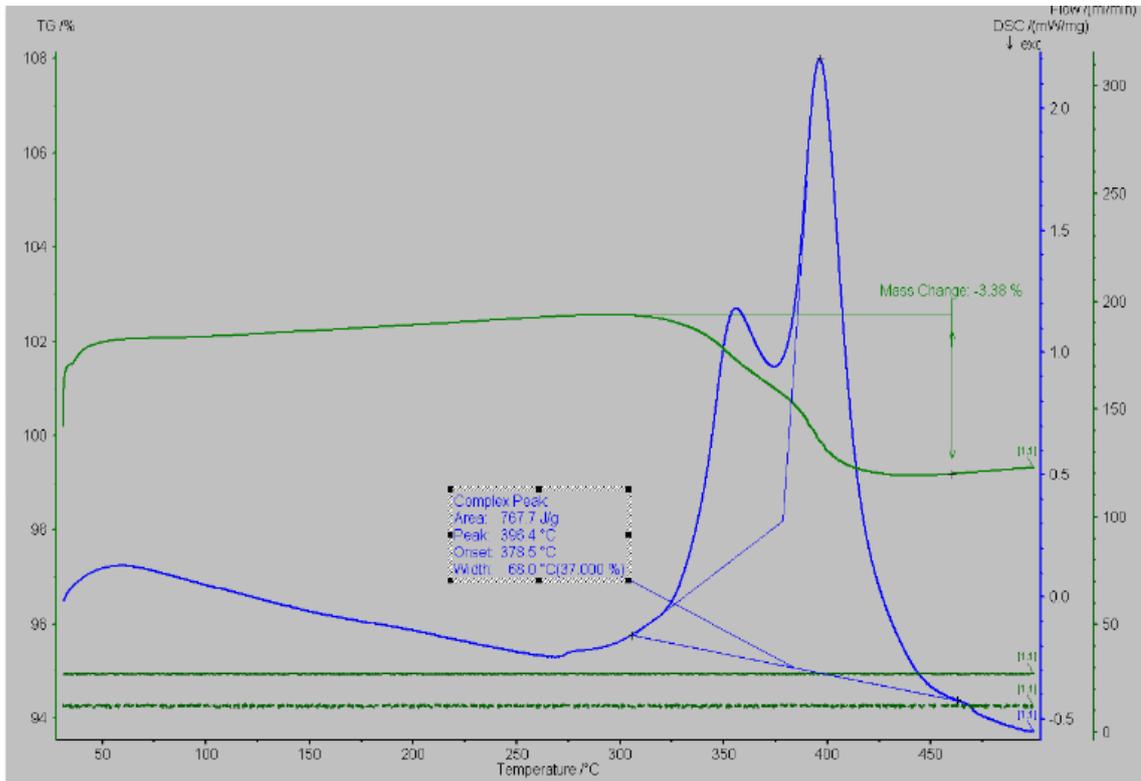
Fonte: autora da dissertação.

Figura 24 - Comparação entre o tamanho de partículas do compósito: a) amostra 40-36hP; b) amostra literatura.



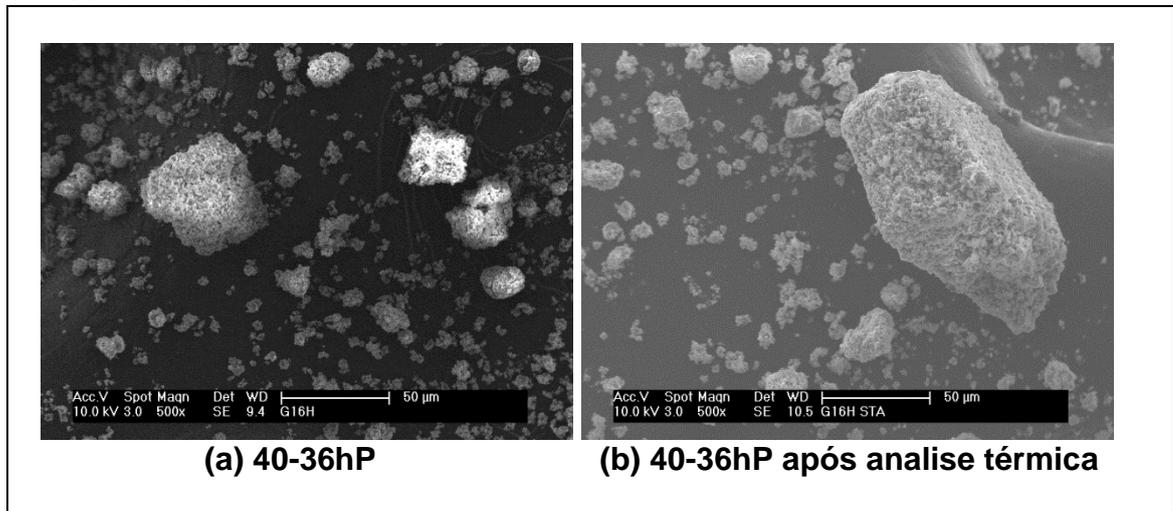
Fontes: autora da dissertação; KONDO *et al.*, 2004.

Figura 25 - Análise térmica simultânea (DSC e TG) do compósito processado em moinho planetário com 36 h de moagem.



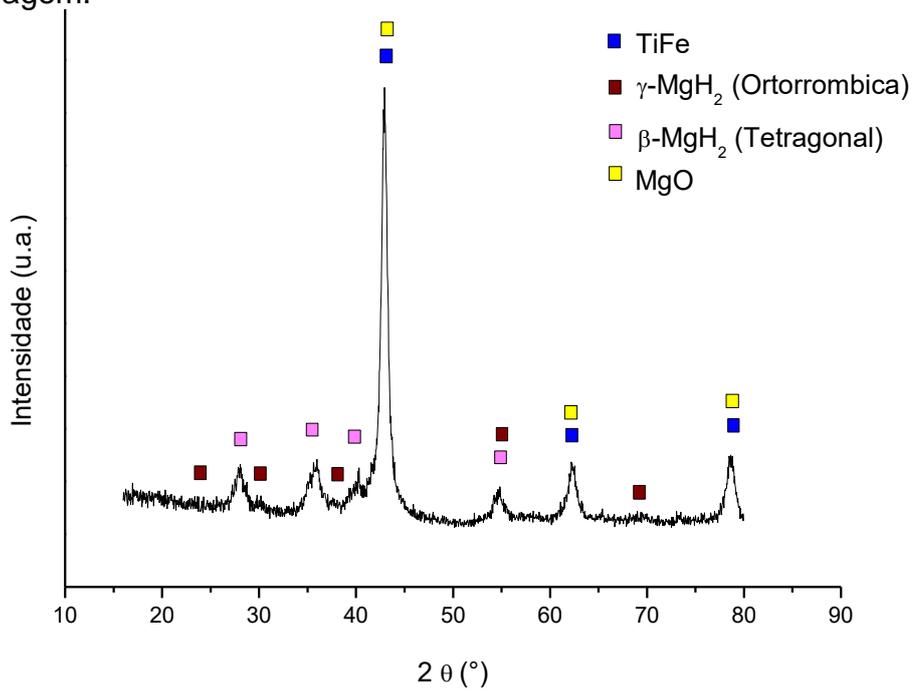
Fonte: autora da dissertação.

Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários do compósito processado em moinho planetário com 36 h de moagem antes e após análise térmica.



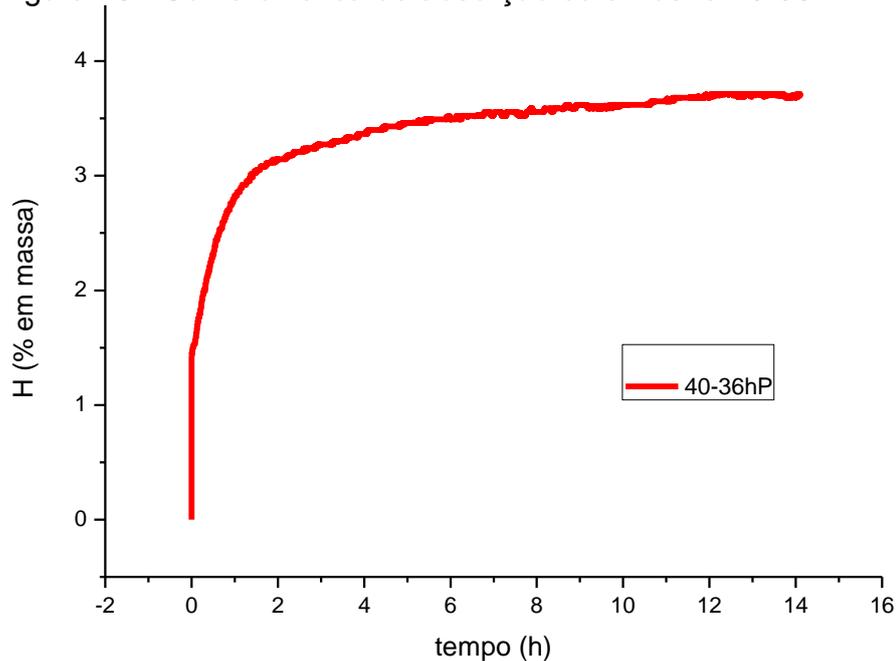
Fonte: autora da dissertação.

Figura 27 - DRX do compósito processado em moinho planetário com 36 h de moagem.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 28 - Curva cinética de absorção da amostra 40-36hP.



Fonte: autora da dissertação.

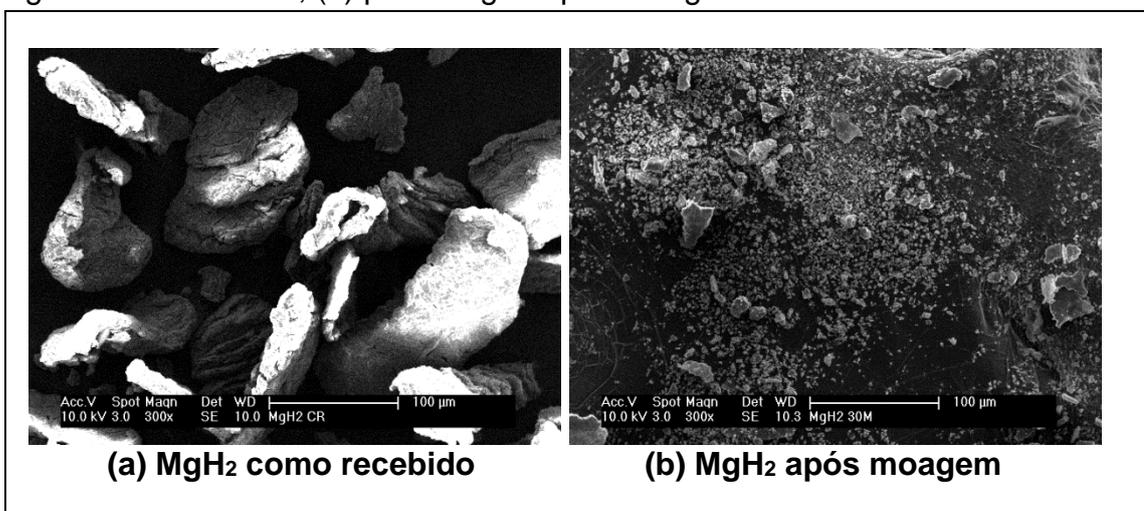
5.2 Resultados da segunda rota de moagem

O pó de MgH_2 (Figura 29) após 30 min de moagem apresentou uma redução no tamanho de partícula muito significativa. Mudanças na morfologia do pó também foram observadas após moagem, apresentando-se como partículas finamente dispersas com superfície rugosa provenientes da moagem do material hidretado. A DRX do MgH_2 como recebido (Figura 30) em comparação com a DRX após moagem (Figura 31) mostra que há a presença de MgO na matriz do compósito após moagem. Na Figura 30 o pico identificado no ângulo de 2θ próximo a 18 foi decorrente ao uso de óleo mineral (Nujol®) para evitar oxidação da amostra. Outros autores [27, 28] relataram a presença de MgO após submeter o MgH_2 à moagem de alta energia devido à presença de oxigênio no pó de partida e a reatividade do magnésio. A presença de MgO nas DRX, indica a existência de uma fase não hidretável no compósito, influenciando na capacidade máxima de armazenamento de hidrogênio em massa com base na capacidade teórica (5,37% de H_2 para composição de 40%TiFe). Observou-se também a formação da fase γ - MgH_2 com apenas 30min de moagem no moinho agitador.

Na análise de DRX do TiFe após moagem de 1 h (Figura 32) notou-se um pico de Fe, indício da decomposição do TiFe. A presença de picos de TiC são em razão da decomposição do C_6H_{12} e sua reação com Ti [29]. Os picos da fase TiO que se apresentam nos mesmos ângulos de 2θ do TiC são provenientes do processo de passivação da amostra. A análise apresenta a redução na altura dos picos após moagem de 1 h devido à geração de defeitos cristalinos no processo de moagem de alta energia.

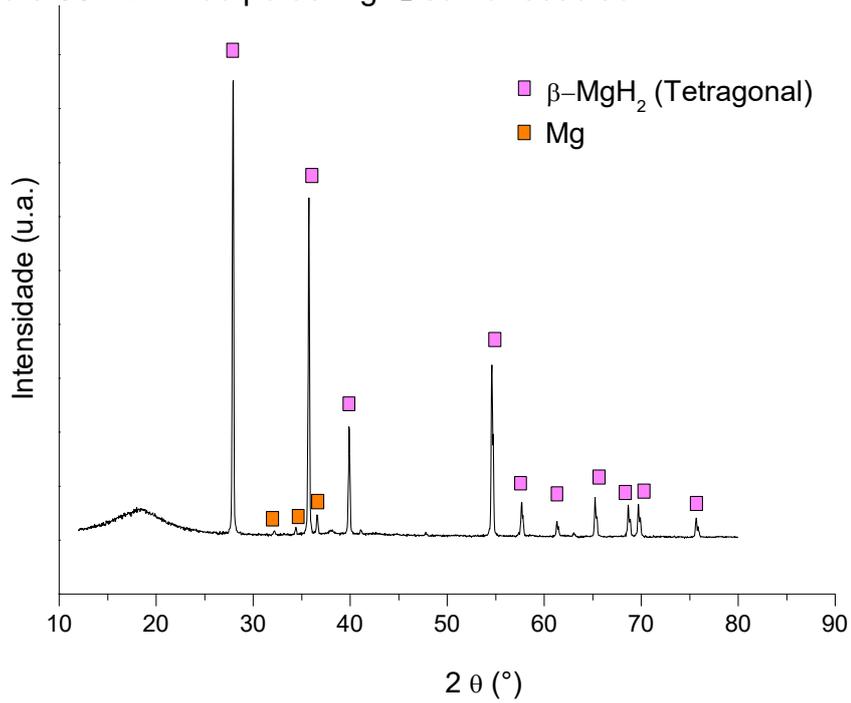
As imagens de microscopia eletrônica (Figura 34) apresentam os pós dos compósitos após diferentes procedimentos de moagem. Na figura 28b nota-se a formação de lamelas do compósito obtido com pós pré-moídos, o que não ocorreu nos demais casos. Após a análise quantitativa de distribuição de partículas por imagem obteve-se um gráfico (Figura 33), onde se verificou que dobrando o tempo de moagem (de 2 para 4 horas) da amostra processada somente no moinho agitador (sem pré-moagem), ocorreu uma redução de 64% no tamanho médio de partículas de TiFe e aumentando-se o tempo de moagem de 4 para 6 horas, ocorreu uma redução de apenas 20% no tamanho médio de partículas de TiFe. No gráfico de barras (Figura 35) comparam-se os resultados obtidos nas rotas 1 e 2. As amostras 40-4hA e 40-6hA apresentaram tamanho médio de partícula de TiFe de 0,25 e 0,20 μm respectivamente, sendo estes os menores valores em relação a todos os demais testes de moagem realizados em diferentes condições.

Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de elétrons secundários: (a) pó de MgH_2 como recebido; (b) pó de MgH_2 após moagem de 30 min com ciclohexano.



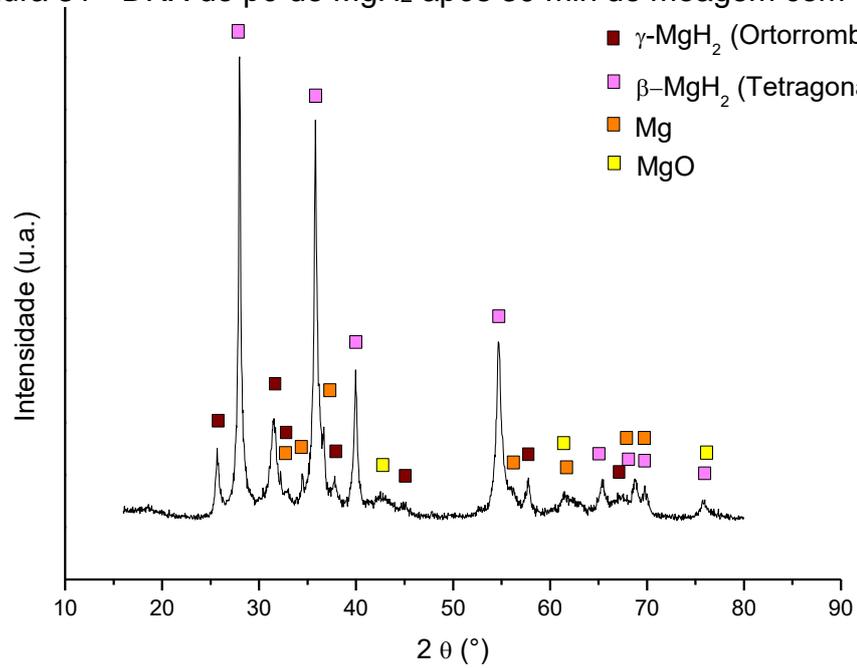
Fonte: autora da dissertação.

Figura 30 - DRX do pó de MgH_2 como recebido.



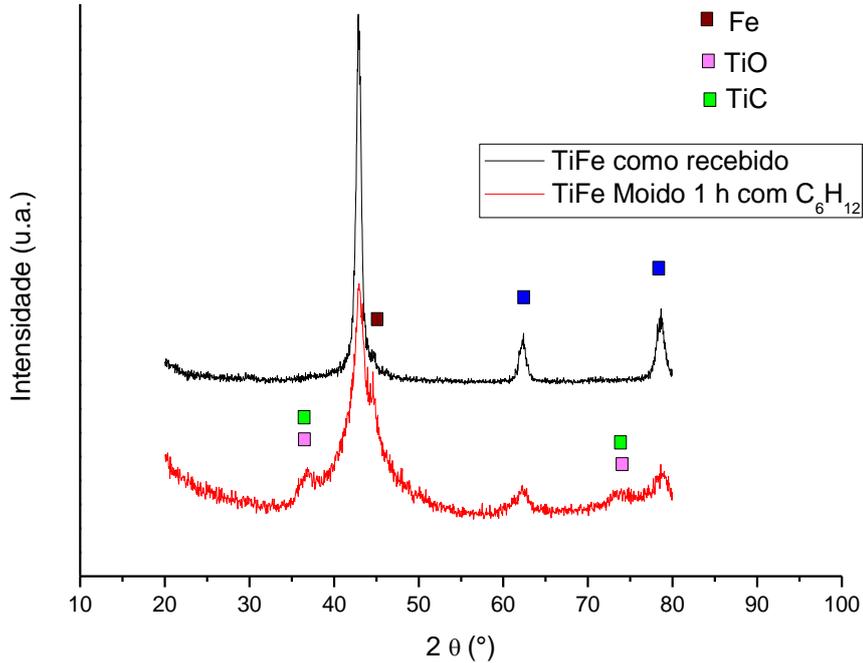
Fonte: autor da dissertação.

Figura 31 - DRX do pó de MgH_2 após 30 min de moagem com ciclohexano.



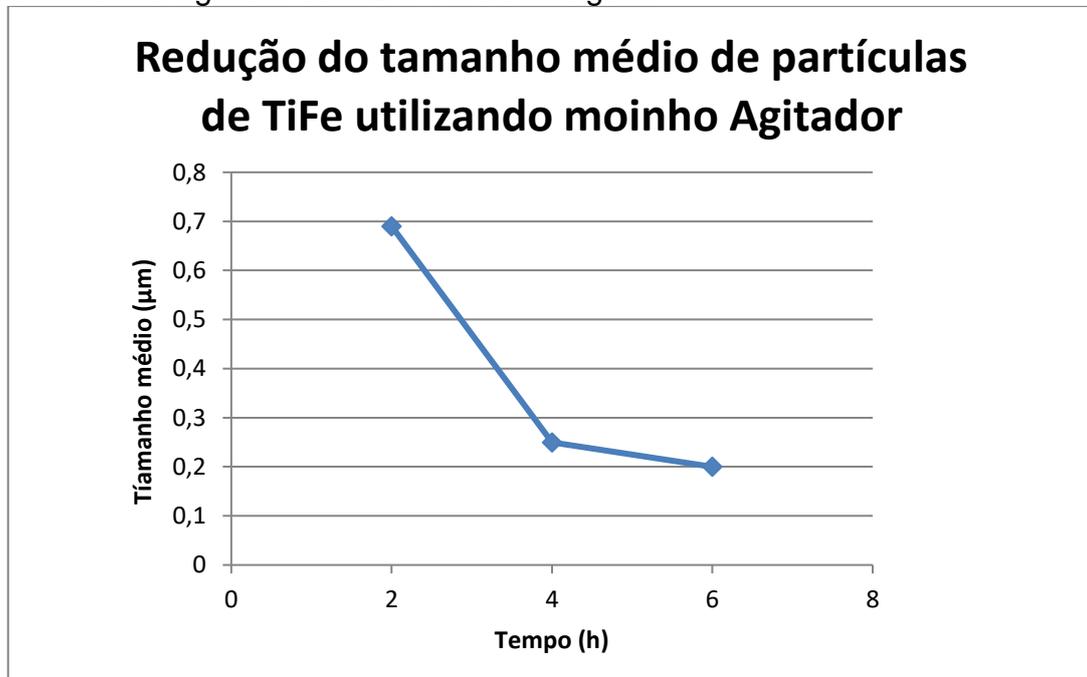
Fonte: autora da dissertação.

Figura 32 - DRX dos pós de TiFe como recebido e após moagem de 1 h com ciclohexano.



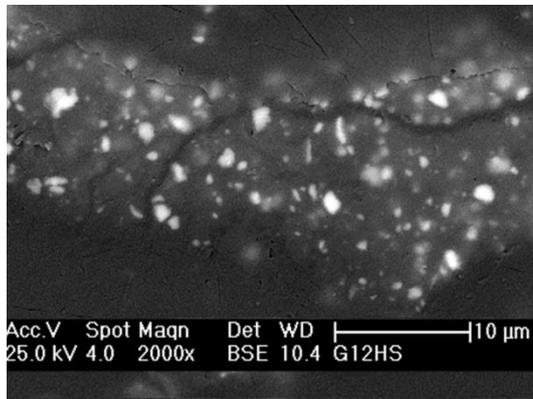
Fonte: autora da dissertação.

Figura 33 - Redução do tamanho de partículas de TiFe do compósito processado em moinho agitador com 2 e 4 h de moagem.

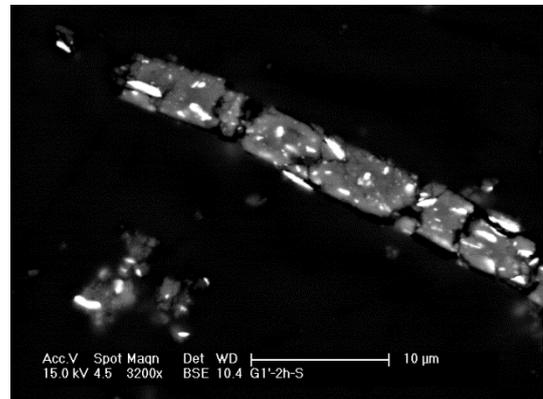


Fonte: autora da dissertação.

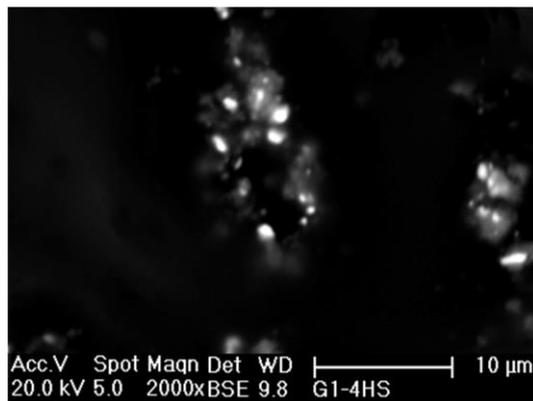
Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura de elétrons retroespalhados das amostras: (a) 2 h de processamento no moinho agitador; (b) 2 h de processamento no moinho agitador com pós pré-moídos de MgH_2 e $TiFe$; (c) 4 h de processamento no moinho agitador; (d) 6 h de processamento no moinho agitador; (e) 6 h de processamento no moinho planetário com pós pré-moídos de MgH_2 e $TiFe$.



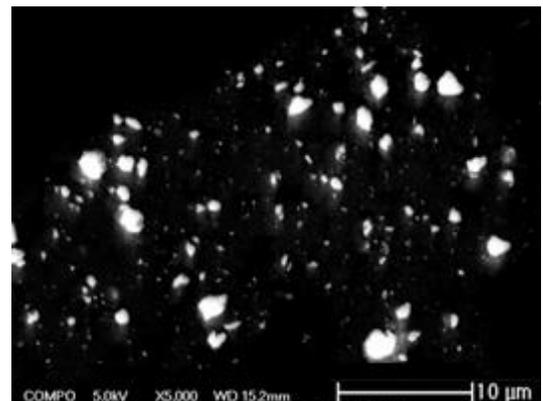
(a) 40-2hA



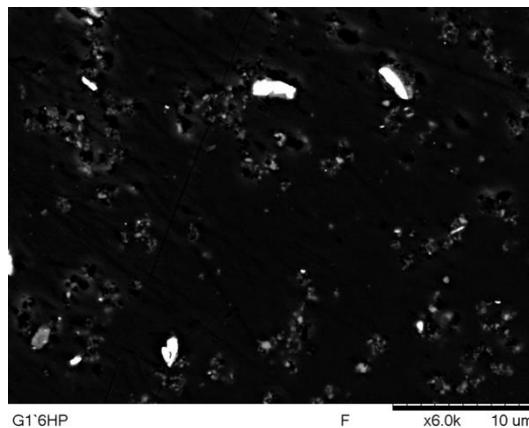
(b) 40pm-2hA



(c) 40-4hA



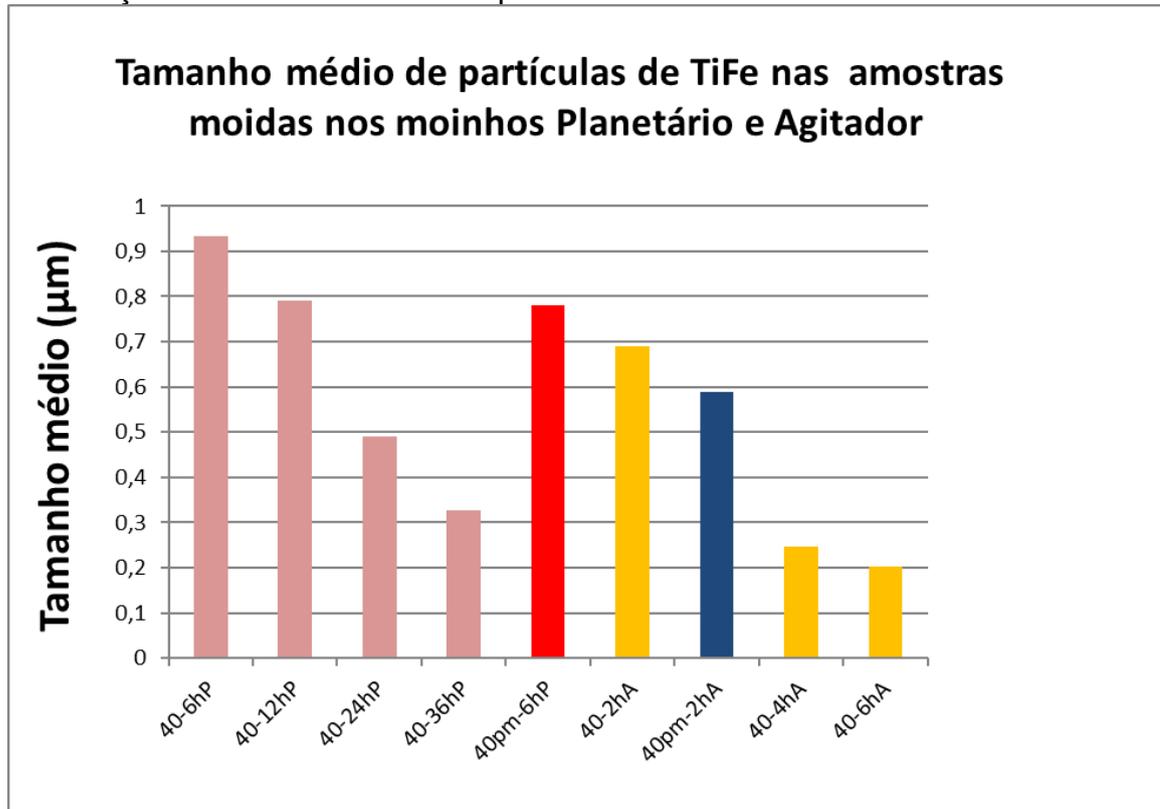
(d) 40-6hA



(e) 40pm-6hP

Fonte: autora da dissertação.

Figura 35 - Comparação entre os moinhos (Planetário e Agitador) e sua influência na redução do tamanho médio de partículas de TiFe.

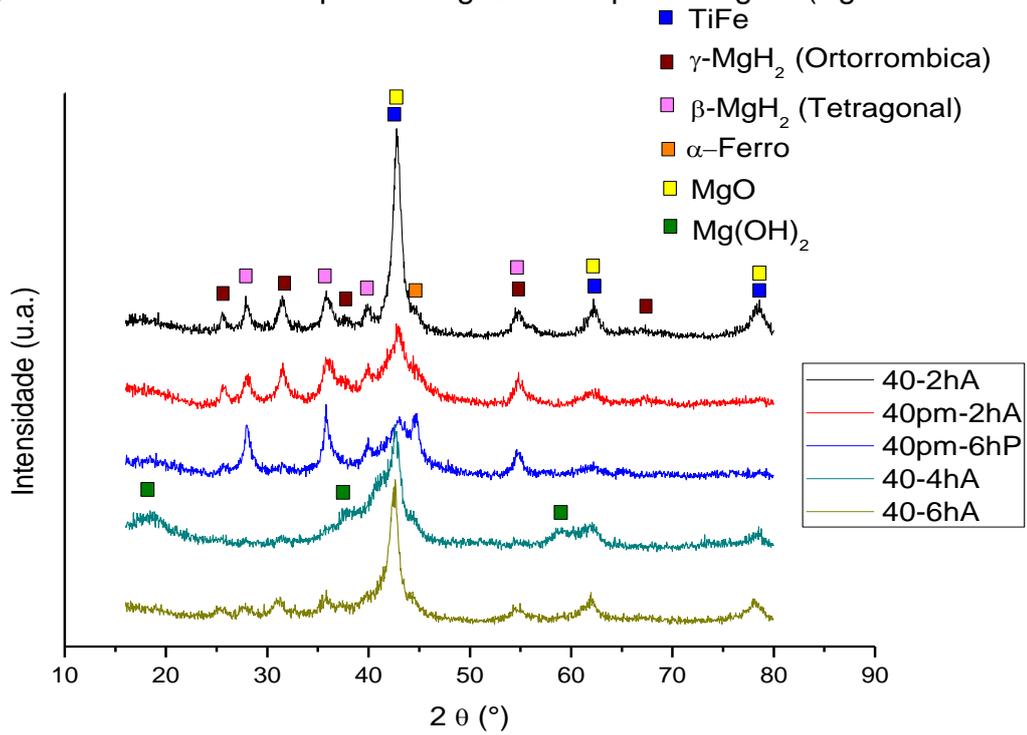


Fonte: autora da dissertação.

A Figura 36 apresenta a DRX dos compósitos obtidos na rota 2. Nota-se um alargamento e diminuição da intensidade nos picos em relação aos tempos de moagem, em razão da introdução de defeitos cristalinos, efeito mais pronunciado nos picos de TiFe. Em decorrência de sua fragilidade o MgH_2 apenas se fragmenta. Observou-se na amostra 40-4hA a presença de $Mg(OH)_2$, decorrente do processo de passivação anterior à análise.

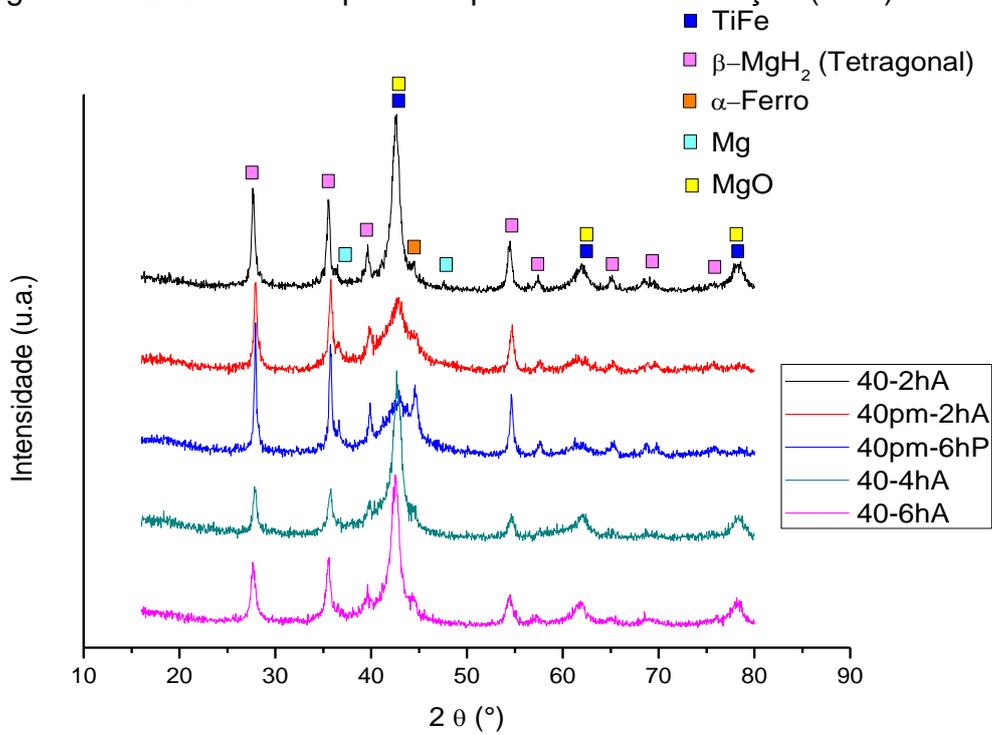
As DRX das amostras após realização do ciclo de hidretação (PCT) mostram a presença apenas da fase β - MgH_2 (Figura 37). Nota-se também a presença de picos de Mg. Após o processo nenhuma das amostras analisadas por DRX apresentou a fase γ - MgH_2 que indica a decomposição da mesma durante o tratamento térmico inicial a $350^\circ C$ para obtenção do compósito Mg-TiFe. A fase metaestável γ se reverte totalmente à fase original β com o aquecimento de $350^\circ C$ [30].

Figura 36 - DRX dos compósitos MgH₂-TiFe após moagem (Agitador e Planetário).



Fonte: autora da dissertação.

Figura 37 - DRX dos compósitos após ciclo de hidretação (PCT).



Fonte: autora da dissertação.

As medidas cinéticas de absorção (Figura 38) das amostras 40-36hP, 40-2hA, 40-4hA e 40-6hA apresentaram os seguintes resultados: a amostra moída por 36 h no moinho planetário obteve absorção máxima de 3,7% em massa após 13 h; a amostra moída por 2 h no moinho agitador apresentou absorção máxima de 4% em massa após 13 h; a amostra moída por 4 h no moinho agitador apresentou absorção máxima de 3,7% em massa após 6 h; amostra moída por 6 h no moinho agitador obteve capacidade de absorção máxima de 3,9% em massa após 4 h. Os resultados obtidos foram superiores ao encontrado na literatura de 3,5% em massa após 20 h para amostra moída por 80 h a 600 rpm em moinho planetário [22].

A amostras 40-2hA apresentou capacidade máxima de absorção de 4% em massa porem com uma cinética mais lenta em relação a todas as amostras analisadas. Observou-se também uma melhora progressiva na cinética de hidratação em relação aos tempos de moagem, sendo o melhor resultado obtido com a amostra de 6 h no moinho agitador que também apresentou uma boa capacidade de absorção (3,9% em massa de H).

As curvas PCT de absorção da sequência de 5 amostras obtidas na segunda rota de moagens (Figura 39) apresentaram os seguintes resultados de absorção de hidrogênio em massa: a amostra 40pm-6hP absorveu 2,3%; a amostra 40-2hA absorveu 2,8%; a amostra 40pm-2hA absorveu 3,1%; a amostra 40-4hA absorveu 3,4% e a amostra 40-6hA absorveu 2,6%. A curva PCT do teste de absorção da amostra 40-6hA não foi concluída até a pressão máxima de 2 MPa devido a uma variação de temperatura que ocorreu a uma pressão de aproximadamente 0,7 MPa comprometendo o resultado final. A curva da amostra 40-6hA mostra um comportamento muito próximo a curva da amostra 40-4hA. Os testes mostram que o melhor resultado foi de 3,4% de absorção de H₂ em massa para a amostra moída por 4 h no moinho agitador (maior energia) e o menor resultado foi de 2,3% de absorção em massa para amostra moída por 6 h no moinho planetário (menor energia). Obteve-se também uma melhora na cinética de absorção devido ao platô de pressão das curvas se apresentarem menos inclinados conforme a redução do tamanho médio de partícula de TiFe. Os autores Kondo *et al.* [22] verificaram que as propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio do compósito (Mg-TiFe_{0,92}Mn_{0,08}) melhoraram com o aumento do grau de dispersão da fase TiFe_{0,92}Mn_{0,08} associado ao aumento do tempo de moagem.

A utilização de pós de TiFe e MgH₂ pré-moídos não demonstrou influencia significativa na quantidade final de hidrogênio absorvida.

As curvas PCT de dessorção de H₂ da amostra 40-2hA (Figura 40) apresentaram os seguintes resultados: 3,6% em massa a temperatura média de 404 °C; 3,7% em massa a temperatura média de 372 °C; 1,3% em massa a temperatura média de 303 °C; 0,4% em massa a temperatura média de 274 °C e 0,1% em massa a 31 °C. As amostras dessorvidas a 31 °C (temperatura ambiente) e 274 °C não apresentaram uma quantidade significativa de hidrogênio em massa dessorvido. Apenas a temperatura média de 303 °C passou-se a observar a formação do patamar da curva de dessorção. Verificou-se também uma pequena melhora na cinética de dessorção em relação ao aumento de temperatura de dessorção. Kondo *et al.* [23] notaram que o compósito Mg–TiFe_{0.92}Mn_{0.08} moído a 600 rpm por 80 h apenas começaram a dessorver hidrogênio próximo a temperatura de 300 °C.

Os autores Vijay *et al.* [21] levantaram curvas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio para o compósito Mg-X%*m.*TiFe (X = 5, 10, 20, 30), obtendo a capacidade de absorção de 3,92% em massa de hidrogênio a 300 °C e 3 MPa e capacidade de dessorção de 2,04% em massa de hidrogênio a 300 °C e 0,159 MPa para o compósito Mg-30%*m.*TiFe, indicando que o mesmo não foi completamente desidretado a temperatura de 300 °C. Os mesmos autores [21] realizaram o mesmo procedimento a temperatura de 200 °C e não houve dessorção.

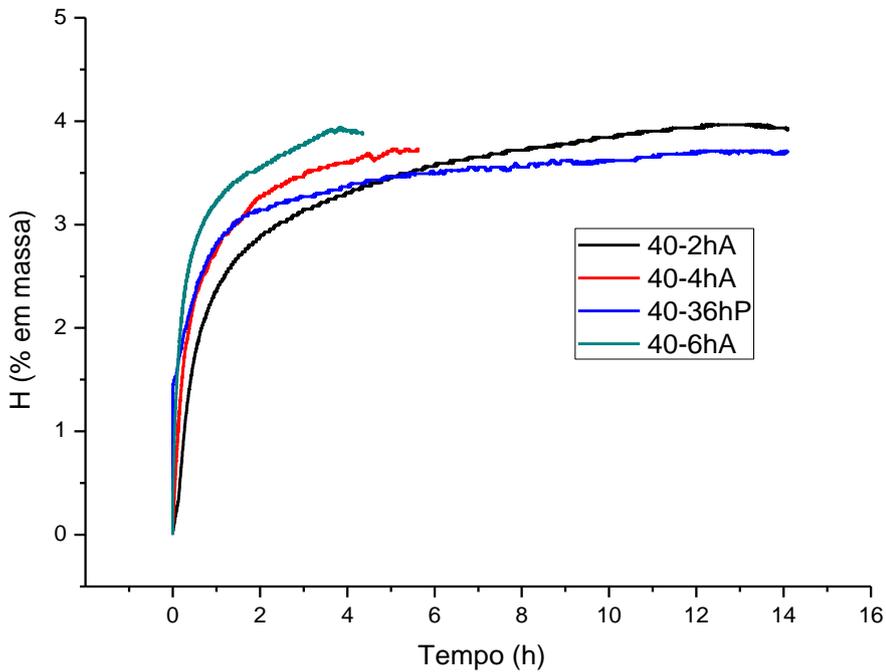
Na Figura 41 estão apresentadas 3 curvas PCT de absorção de hidrogênio da amostra 40-2hA produzidas em lotes diferentes com testes conduzidos em dias diferentes havendo uma variação na temperatura ambiente entre cada uma das amostras. Verificou-se que as curvas apresentaram comportamentos semelhantes e a amostra 40-2hA absorve em média 2,6% de hidrogênio em massa a temperatura ambiente.

As amostras desidretadas em temperaturas médias de 372 e 404 °C apresentam valores de 3,7 e 3,6% em massa de hidrogênio dessorvido, a partir desses resultados verificou-se que durante o aquecimento do forno para estabilização nas referidas temperaturas houve também absorção de hidrogênio. Os autores [20] levantaram curvas PCT de absorção de uma mesma amostra com

composição Mg-35%*m*.FeTi_{1,2} moídas por 9 h em moinho tipo atritor, variando a temperatura em 320; 350 e 400 °C e verificaram um aumento na capacidade máxima de absorção em temperaturas mais altas.

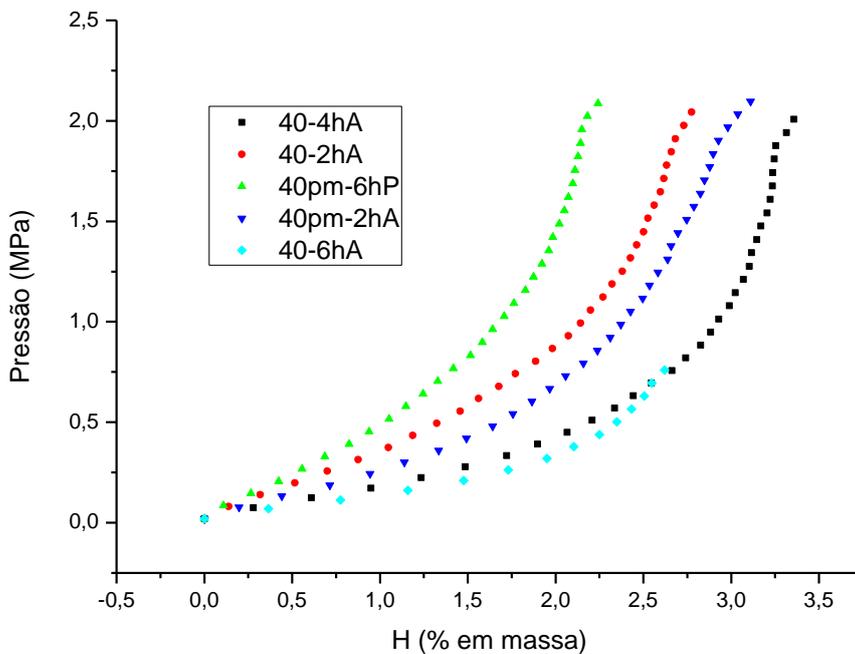
Na Figura 42 a DRX do compósito 40-2hA após ciclo de desidratação (PCT) em temperaturas médias de 31; 274; 303; 372; 404 °C, mostram a presença das fases TiFe, β-MgH₂, α-Fe, Mg e MgO. Além da capacidade máxima de armazenamento indicar que uma grande proporção de Mg participa na absorção/dessorção de hidrogênio, a não formação de novas fases, também indica que a principal fase de absorção de hidrogênio é o Mg [20]. Nota-se a presença de picos referentes à fase Mg a partir da amostra dessorvida em temperatura média de 303 °C, temperatura qual o compósito apresentou algum valor significativo de dessorção em massa (1,3% em massa de H). Os mesmos picos referentes à fase Mg apresentam-se maiores nas temperaturas médias de dessorção de 372 e 404 °C que dessorveram respectivamente 3,7 e 3,6% de hidrogênio em massa. Verificou-se a presença da fase β-MgH₂, indicando um residual após a dessorção de hidrogênio dos compósitos.

Figura 38 - Comparação dos resultados das curvas cinéticas em temperatura ambiente entre as amostras 40-36hP, 40-2hA, 40-4hA e 40-6hA.



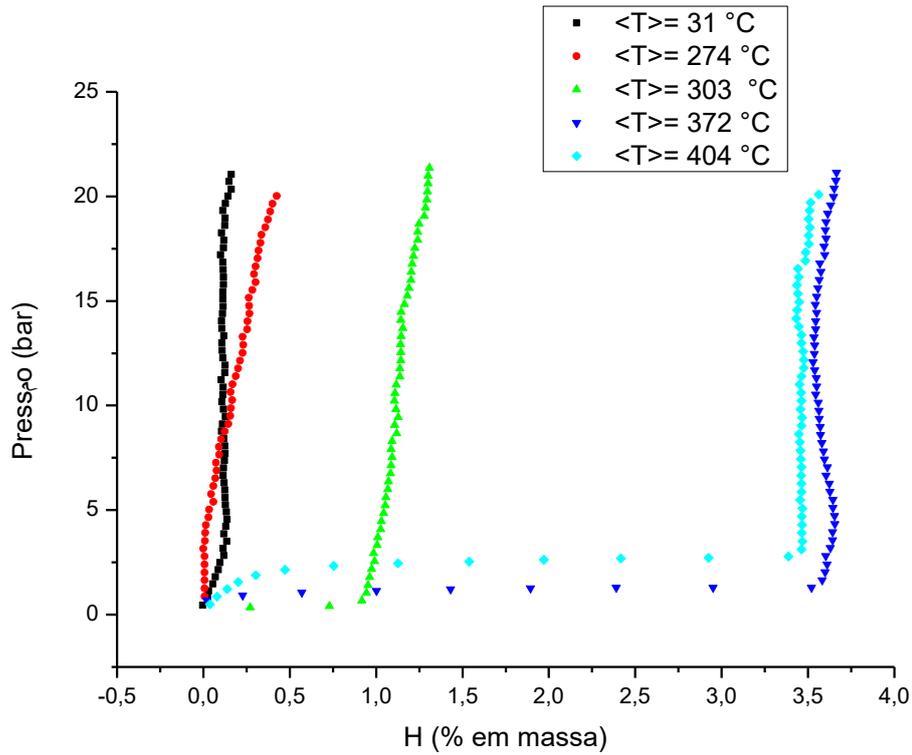
Fonte: autora da dissertação.

Figura 39 - Curvas PCT de absorção a temperatura ambiente dos compósitos Mg-TiFe obtidos na segunda rota de moagem.



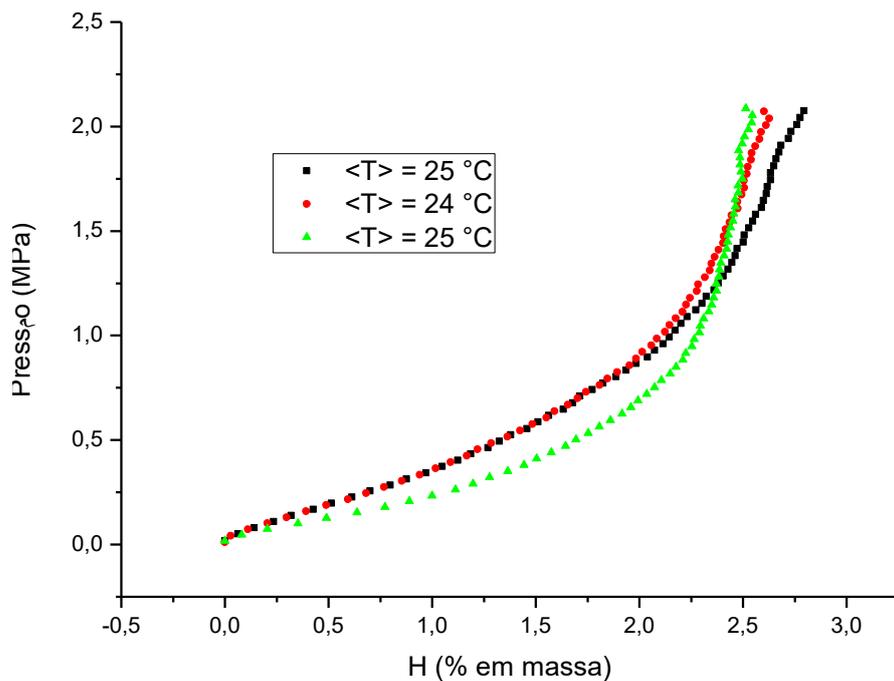
Fonte: autora da dissertação.

Figura 40 - Curvas PCT de dessorção da amostra 40-2hA em temperaturas médias de 31; 274; 303; 372; 404 °C.



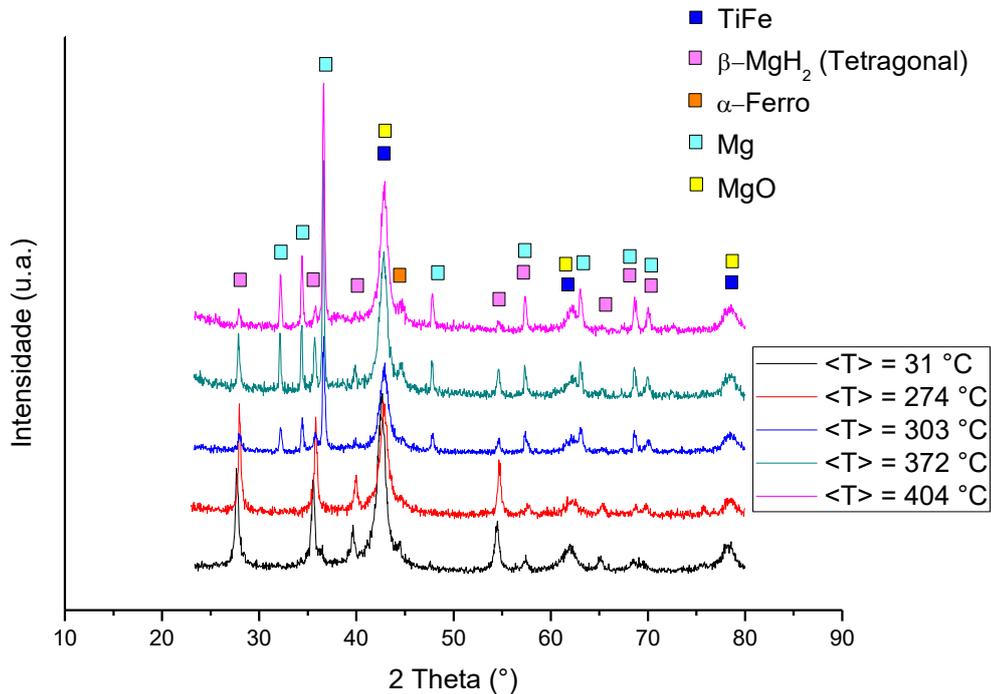
Fonte: autora da dissertação.

Figura 41 - Curvas PCT de absorção da amostra 40-2hA produzidas em diferentes lotes e levantadas em dias diferentes apresentando variação na temperatura ambiente.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 42 - DRX do compósito 40-2hA após ciclo de desidretação (PCT) em temperaturas médias de 31; 274; 303; 372; 404 °C.



Fonte: autora da dissertação.

6. CONCLUSÃO

As amostras processadas no moinho agitador obtiveram melhores resultados de absorção, melhora na cinética com aumento no tempo de moagem, além de atingirem a redução no tamanho médio de partículas de TiFe em menor tempo comparado as amostras processadas no moinho planetário.

Analisando o comportamento entre as curvas PCT (Isotermas de Pressão-Composição) fica evidente a influencia da energia de moagem na melhora da capacidade de absorção de hidrogênio no compósito.

As capacidades de absorção máximas de hidrogênio foram obtidas nas amostras com composição de 40% TiFe e 60% MgH₂ processadas no moinho agitador por 2 e 6 h a 1200 rpm. Absorveram respectivamente 3,9 e 4% em massa de H à temperatura ambiente após 4 e 13 h, sendo estes resultados de absorção superiores ao encontrado na literatura de 3,5% em massa de H à temperatura ambiente após 20 h para amostra moída por 80 h a 600 rpm em moinho planetário.

Devido a estabilidade termodinâmica do hidreto (MgH₂), não houve dessorção em massa de hidrogênio em quantidade significativa à temperatura

ambiente na amostra de composição 40% TiFe e 60% MgH₂ processadas no moinho agitador por 2 h a 1200 rpm. A amostra somente desorveu hidrogênio em quantidade significativa a partir da temperatura média de 303 °C.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DORNHEIM, M. Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials in PIRAJÁIN, M. J. C. (Ed.), **Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases**. Rijeka, CRO.: InTech, 2011. ISBN: 978-953-307-563-1
- [2] SAKINTUNA, B.; LAMARI-DARKRIM, F.; HIRSCHER, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 32, n. 9, p. 1121-1140, 2007.
- [3] JAIN, I.P; LAL, C.; JAIN, A. Hydrogen Storage in Mg: A most promising material. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 35, p. 5133-5144, 2010.
- [4] HAYNES, W. M. **CRC handbook of chemistry and physics**. 93rd ed., Boca Raton, FL: CRC Press, 2013, p. 4-73.
- [5] VIGEHOLM, B.; KJØLLER, J.; LARSEN, B.; PEDERSEN, A. S. Formation and Decomposition of Magnesium Hydride. **J. Less-Common Met.**, v. 89, p. 135-144, 1983.
- [6] PEDERSEN, A. S. Magnesium (beryllium) and alkaline earth (calcium, strontium and barium) hydrides. **Diffus. Defect Data. Solid State Data B: Solid State Phenom.**, v. 49/50, p. 35-70, 1996.
- [7] PEDERSEN, A. S.; JENSEN, K.; LARSEN, B.; VIGEHOLM, B. The formation of hydride in pure magnesium foils. **J. Less-Common Met.**, v.131, n.1-2, p.31-40, 1987.
- [8] ANDREASEN, A.; VEGGE, T., PEDERSEN, A. S. Compensation effect in the hydrogenation/dehydrogenation kinetics of metal hydrides. **J. Phys. Chem. B.**, v. 109, p. 3340-3344, 2005
- [9] BAZZANELLA, N.; CHECCHETTO, R.; MIOTELLO, A. Atoms and Nanoparticles of Transition Metals as Catalysts for Hydrogen Desorption from Magnesium Hydride. **J. Nanomater.**, v. 2011, p. 1-11, 2011.
- [10] IZANLOU, A; AYDINOL, M. K. An ab initio study of dissociative adsorption of H₂ on FeTi surfaces. . Int. **J. Hydrogen Energy**, v.35, p. 1681-1692.
- [11] ZADOROZHNYI, V. Y; KLAMKIN, S. N; ZADOROZHNYI, M. Y; GORSHENKOV, M. V.; KALOSHKIN, S. D. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped with sulfur and magnesium. **J. Alloys Compd.**, v. 615, p. S569-S572, 2014.
- [12] FUKAI, Y. **The metal-hydrogen system: second, revised and updated edition**. SPRINGER, 2004. p. 30-36.

- [13] ZÜTTEL, A. Materials for hydrogen storage. *Materials Today.*, v.6, p. 24-33, 2003.
- [14] GROSS, K. J. The pctpro – 2000 - the ultimate tool for gas sorption analysis. *Material Matters.*, v. 2, n. 2, p. 26-28, 2007.
- [15] GOODELL, P.; SANDROCK, G.; HUSTON, E. Kinetic and dynamic aspects of rechargeable metal hydrides. *J. Less Common Met.*, v. 73, p. 135-142, 1980.
- [16] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.*, v.46, p. 1-184, 2001.
- [17] ZHOU, C.; FANG, Z. Z.; REN, C.; LI, J.; LU, J. Effect of Ti Intermetallic Catalysts on Hydrogen Storage Properties of Magnesium Hydride. *J. Physical Chemistry*, v. 117, p. 12973-12980, 2013.
- [18] MANDAL, P.; DUTTA, K.; RAMAKRISHNA, K.; SAPRU, K.; SRIVASTAVA, O.N. Synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of Mg-xwt.%FeTi(Mn) and La₂Mg_{17-xwt.%LaNi₅} - new hydrogen storage composite alloys, *J. Alloys Compd.*, v. 184, n. 1, p 1-9, 1992.
- [19] MANDAL, P.; SRIVASTAVA, O.N. Hydrogenation behaviour of the new composite material Mg-x wt.% FeTi. *J. Alloys Compd.*, v. 205, p. 111-118, 1994.
- [20] GUOXIAN, L.; ERDE, W.; SHOUSHI, F. Hydrogen absorption and desorption characteristics of mechanically milled Mg-35wt.%FeTi_{1.2} powders. *J. Alloys Compd.*, v. 223, p. 111-114, 1995.
- [21] VIJAY, R.; SUNDARESAN, R.; MAIYA, M.P.; SRINIVASA MURTHY, S. ; FU, Y. ; KLEIN, H.-P.; GROLL, M. Characterisation of Mg-x wt.% FeTi (x = 5-30) and Mg-40 wt.% FeTiMn hydrogen absorbing materials prepared by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.*, v. 384, p. 283-295, 2004.
- [22] KONDO, T.; SHINDO, K.; ARAKAWA, M.; SAKURAI, Y. Microstructure and hydrogen absorption-desorption properties of Mg-TiFe_{0.92}Mn_{0.08} composites prepared by wet mechanical milling. *J. Alloys Compd.*, v. 375, p. 283-291, 2004.
- [23] KONDO, T.; SHINDO, K.; SAKURAI, Y. Dependence of hydrogen storage characteristics of Mg-TiFe_{0.92}Mn_{0.08} composite on amount of TiFe_{0.92}Mn_{0.08}. *J. Alloys Compd.*, v. 404-406, p. 511-514, 2005.
- [24] VARIN, R. A.; ZARANSKI, Z.; CZUJKO, T.; POLANSKI, M.; WRONSKI, Z. S. The composites of magnesium hydride and iron-titanium intermetallic. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 36, p. 1177-1183, 2011.

- [25] AMIRKHIZ, B. S.; ZAHIRI, B.; KALISVAART, P.; MITLIN, D. Synergy of elemental Fe and Ti promoting low temperature hydrogen sorption cycling of magnesium. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 36, p. 6711-6722, 2011.
- [26] CHEN, B.-H.; KUO, C.-H.; KU, J.-R.; YAN, P.-S.; HUANG, C.-J.; JENG, M.-S.; TSAU, F.-H. Highly improved with hydrogen storage capacity and fast kinetics in Mg-based nanocomposites by CNTs. *J. Alloys Compd.* v. 568, p. 78-83, 2013.
- [27] HUOT, J.; LIANG, G.; BOILY, S.; NESTE, V. A.; SCHULZ, R. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. *J. Alloys Compd.*, v. 293, p. 495-500, 1999.
- [28] GENNARI F. C.; CASTRO F. J.; URRETAVIZCAYA G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying. *J. Alloys Compd.*, v. 321, p. 46-53, 2001.
- [29] FALCÃO, R. B.; DAMMANN, E. D. C. C.; ROCHA, C. J.; LEAL NETO, R. M. An investigation on the mechanical alloying of TiFe compound by high-energy ball milling. *Materials Science Forum.*, v. 661, p. 329-334, 2010.
- [30] MASSALKI, T. B.; OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P. R.; KACPRZAK, L. *Binary alloy phase diagrams: second edition*. ASM INTERNATIONAL, 1986. V.2. p. 2033-2037

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
