

# DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE HIDROGÊNIO ABSORVIDA EM MATERIAL FORMADOR DE HIDRETO UTILIZANDO UM EQUIPAMENTO AUTOMÁTICO DO TIPO SIEVERTS<sup>1</sup>

Edgar Djalma Campos Carneiro Dammann<sup>2</sup>  
Railson Bolsoni Falcão<sup>3</sup>  
Cláudio José da Rocha<sup>4</sup>  
Ricardo Mendes Leal Neto<sup>5</sup>

## Resumo

O objetivo deste trabalho foi determinar a precisão da medição da quantidade de hidrogênio absorvida durante o processo de hidretação num equipamento do tipo Sieverts automatizado, construído para este fim (projeto e construção próprias). Medidas isotérmicas foram todas realizadas no modo de operação dinâmico, ou seja, sob fluxo constante de hidrogênio e pressão crescente. Foram realizados testes com pós de titânio, por este formar o hidreto estável TiH<sub>2</sub>, além de testes em branco. Os resultados indicaram uma boa precisão do método de determinação de hidrogênio absorvido, cuja quantidade foi condizente com a literatura pesquisada.

**Palavras-chave:** Equipamento tipo Sieverts; Hidretação; Titânio.

## DETERMINATION OF ABSORBED HYDROGEN QUANTITY IN HYDRIDE FORMATOR MATERIAL USING AN AUTOMATIC SIEVERT TYPE EQUIPMENT

### Abstract

The objective of this paper was to determinate the measurement accuracy of hydrogen quantity absorbed during the process of hydrogenation in a Sieverts type automated equipment, built for this purpose (own design and construction). Isothermal measurements were made in dynamic operation mode, e.g., at a constant hydrogen flow and increasing pressure. Tests with titanium powder samples were conducted, because it forms the stable hydride TiH<sub>2</sub>, besides blank tests. The results shown a good accuracy of the absorbed hydrogen determination method, consistent with literature.

**Key-words:** Sieverts type equipment; Hydrogenation; Titanium.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia de Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN São Paulo, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Físico. Mestre. Bolsista de doutorado do IPEN. São Paulo, SP, Brasil.

<sup>4</sup> Tecnólogo em processos de Produção. Doutor. Tecnologista do IPEN. São Paulo, SP, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro Metalurgista. Doutor. Pesquisador do IPEN. São Paulo, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio desponta no cenário mundial como uma fonte de energia promissora, pois sua combustão não é poluente (apenas água é formada) e libera grande quantidade de calor. Segundo Montyka, Zidan e Summers<sup>(1)</sup> e Conte et al.,<sup>(2)</sup> um dos pontos críticos da chamada economia do hidrogênio refere-se ao seu armazenamento. O hidrogênio pode ser armazenado na forma gasosa (sob altas pressões), na forma líquida (em baixíssimas temperaturas) e na forma sólida (formando hidretos metálicos ou adsorvido em certos materiais, como nanotubos de carbono). O armazenamento da forma sólida é especialmente interessante em razão da segurança operacional. Neste aspecto, os hidretos metálicos destacam-se pela alta pureza do hidrogênio liberado, assim como também pela alta densidade de armazenamento (átomos de H / cm<sup>3</sup>), superior ao hidrogênio gasoso e mesmo ao hidrogênio líquido (método criogênico).<sup>(2,3)</sup>

Para a melhor compreensão da termodinâmica e da cinética de armazenamento de hidrogênio em sólidos são necessários equipamentos que meçam com precisão a quantidade absorvida e liberada de hidrogênio. Uma forma de mensurar essa quantidade é determinar o volume de hidrogênio envolvido durante o processo. Tais medidas volumétricas são realizadas em equipamentos do tipo Sieverts, que normalmente operam em modo estático, a partir da equalização da pressão entre um recipiente de referência e um recipiente contendo a amostra.<sup>(4,5)</sup>

O objetivo deste trabalho foi investigar e definir um procedimento para a realização de tais medidas. Entretanto, utilizou-se para este fim um equipamento do tipo Sieverts, operando em modo dinâmico, no qual os processos de hidretação e desidretação ocorrem sob fluxo de hidrogênio constante, controlado por um fluxômetro de alta precisão.

## 2 METODOLOGIA

O equipamento do tipo Sieverts utilizado nos experimentos foi fruto de um projeto e construção próprios, cujo esquema é mostrado na Figura 1.

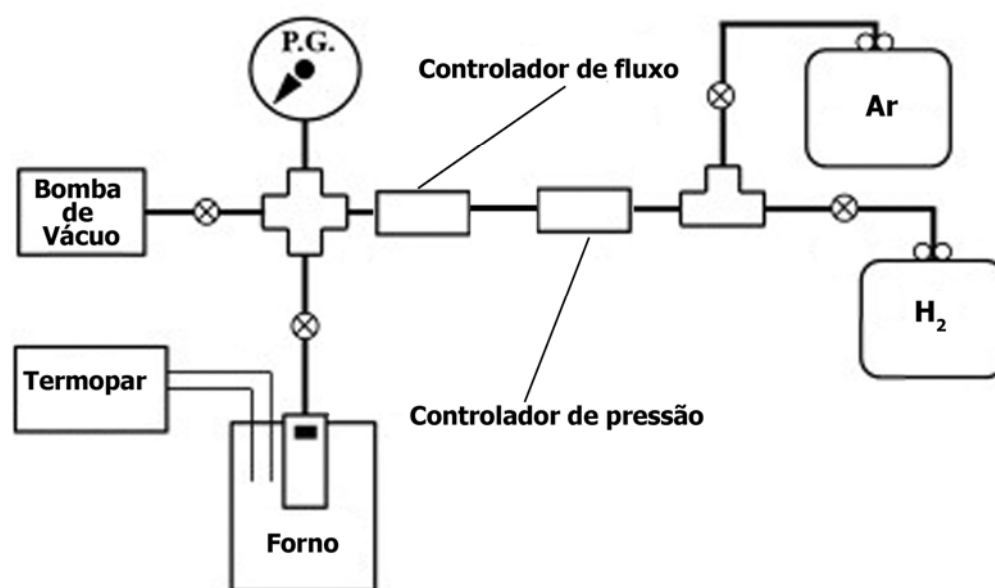


Figura 1 – Esquema simplificado do sistema de hidretação.

O equipamento consiste em um forno tubular, uma retorta cilíndrica (compartimento onde a amostra é depositada) e um sistema de controle de fluxo e pressão automatizado. Os dados (temperatura, pressão, fluxo e tempo) são gravados na central de processamento do sistema.

O modo dinâmico de operação se caracteriza pelo envio de um fluxo de hidrogênio constante para o compartimento da amostra. Desta forma, monitorando-se continuamente o fluxo e a variação gradual da pressão, pode-se determinar a quantidade volumétrica de hidrogênio absorvida pela amostra. Sob temperatura constante, enquanto não há absorção de hidrogênio pela amostra, a pressão no compartimento aumenta linearmente. Com a absorção de hidrogênio pela amostra, haverá uma diminuição no incremento de pressão, podendo até mesmo ocorrer uma queda da pressão quando a taxa de absorção de hidrogênio for superior à da alimentação.

Para verificar a exatidão dos resultados e, portanto, validar o método de análise dos dados, os testes foram realizados com titânio, pois este material forma um hidreto estequiométrico e estável (TiH<sub>2</sub>).

Foram separadas cinco amostras de Ti puro em pó, procedentes da Atlantic Equipment Engineers (99,7% de pureza), com massa de aproximadamente 0,5g. As amostras foram pesadas em balança semianalítica (0,001g) e inseridas na retorta, selada com um anel de viton. A retorta foi levada ao forno, conectada com o sistema de aquisição de dados, ao sistema de gases e de vácuo. O procedimento de hidretação consistiu em aquecer a amostra sob vácuo dinâmico (bomba turbomolecular) até a temperatura desejada (por volta de 500°C), quando então iniciou-se a injeção de hidrogênio, de pureza 99,999% sob fluxo contínuo de 8,9993 ml/min com desvio padrão da média de 0,0076ml/min.

Os dados de pressão e tempo adquiridos durante cada experimento foram então subtraídos dos dados de uma curva em branco, esta obtida a partir de um procedimento experimental idêntico ao já descrito, porém com o compartimento da amostra vazio. Ao se analisar as curvas obtidas, pode-se determinar uma pressão correspondente à absorção, utilizando-se de ferramentas de cálculo diferencial e integral, segundo a Equação 1:

$$V = \frac{\left(\int \frac{dP_{Amostra}}{dt_{Amostra}} dt\right)}{\frac{dP_{Branco}}{dt_{Branco}}} * \Phi_{m\u00e9dio} \quad (1)$$

Onde  $\Phi_{m\u00e9dio}$  é o fluxo médio de hidrogênio durante a pressurização,  $\frac{dP_{Branco}}{dt_{Branco}}$  é o coeficiente angular da reta obtida no experimento em branco e  $\int \frac{dP_{Amostra}}{dt_{Amostra}} dt$  é a diferença de pressão entre o experimento em branco e a hidretação. Este volume é obtido nas CNTP (condições normais de temperatura e pressão), pois a alimentação pelo fluxômetro ocorre nestas condições.

A formação do hidreto TiH<sub>2</sub> foi verificada pela análise de difração de raios X.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A formação do hidreto de titânio foi comprovada por difração de raios X, cujo difratograma de uma mistura das amostras é exibido na Figura 2.

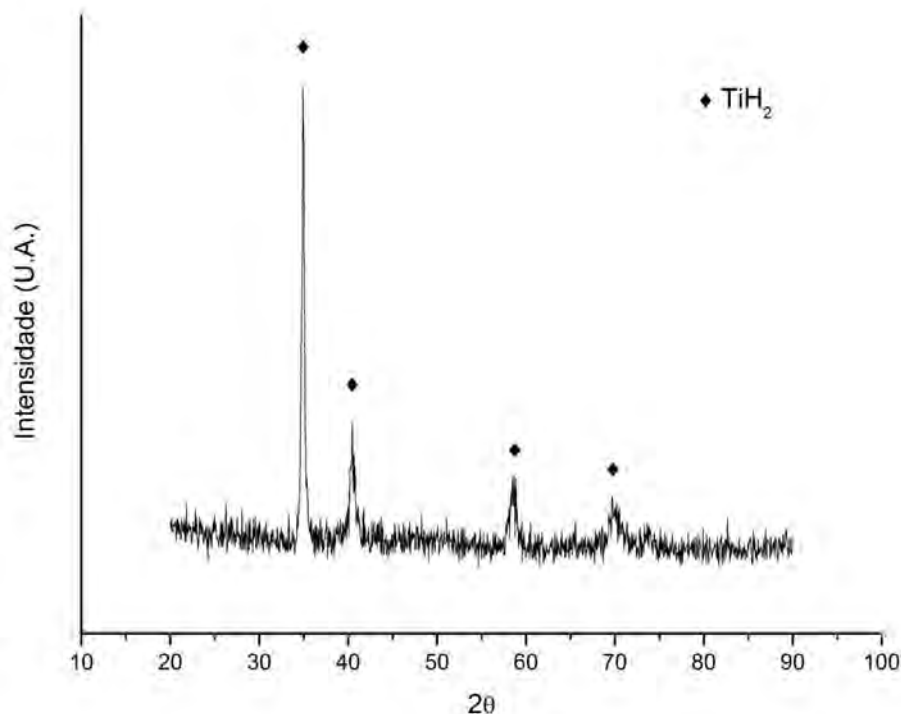


Figura 2 – Difratograma de raios X de uma mistura das amostras hidretadas.

As curvas de pressão versus tempo obtidas em quatro amostras estão apresentadas na Figura 3.

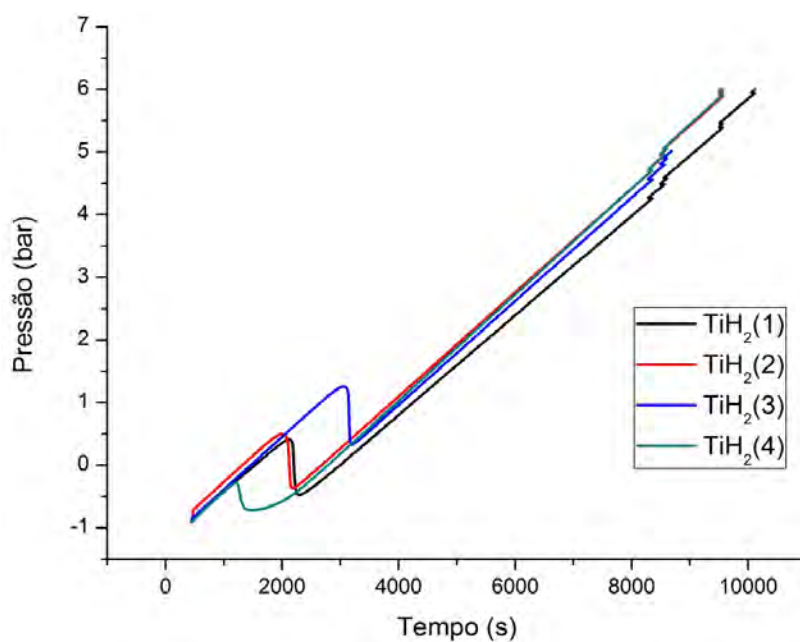


Figura 3 – Curvas de pressão versus tempo das amostras durante o processo de hidretação.

As curvas da Figura 3 demonstram que a absorção de hidrogênio ocorreu em pressões baixas. A velocidade de absorção do titânio foi maior que o fluxo de alimentação do sistema, por esse motivo pode-se notar que não houve um patamar na curva de pressão durante o processo de hidretação

A Figura 4 mostra o comportamento da curva em branco do sistema. O coeficiente angular obtido por regressão linear foi de  $8,403 \times 10^{-4}$  com um ajuste  $r^2$  de 0,99996.

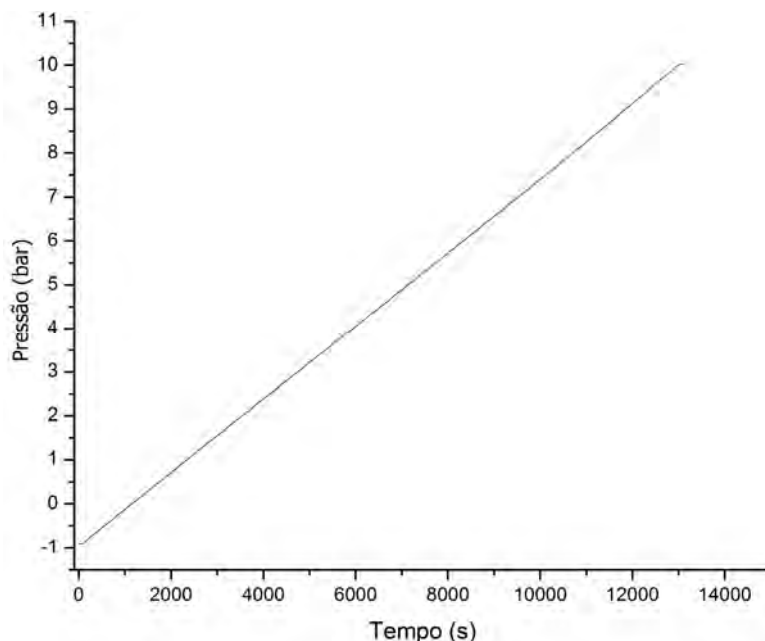


Figura 4 – Curva de pressão versus tempo do experimento em branco.

Subtraindo-se a curva experimental da curva em branco, foi possível obter as curvas da diferença mostradas abaixo na Figura 5.

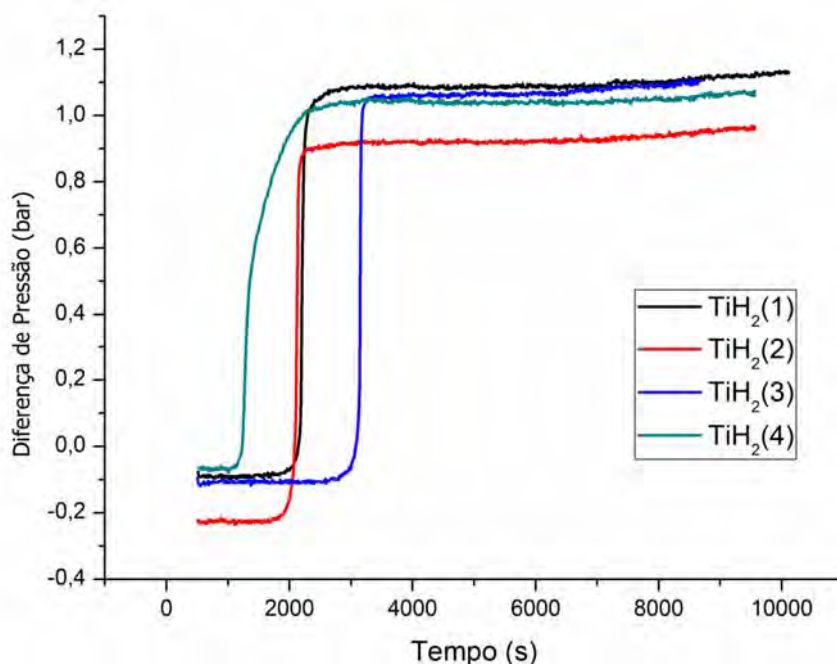


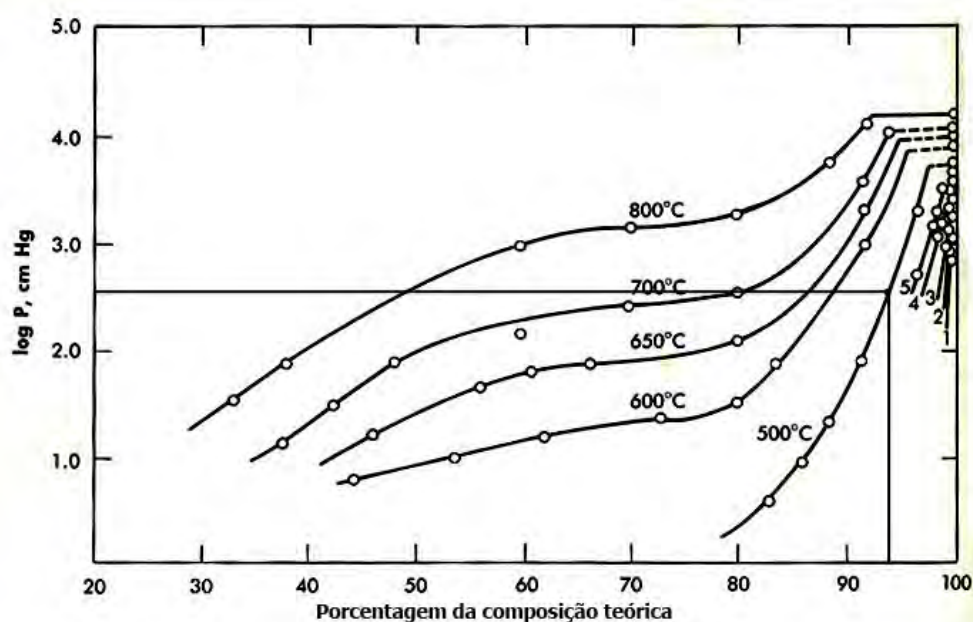
Figura 5 – Curvas resultantes da diferença entre as curvas da amostra e a curva do teste em branco.

Os resultados dos cálculos são exibidos na Tabela 1.

**Tabela 1** – Tabela analítica do ganho de volume e porcentagem da composição teórica

Amostra	Hidrogênio absorvido (ml)	Massa (g)	% da teórica
1	216,97	0,535	88,90
2	212,00	0,503	92,30
3	213,33	0,501	93,33
4	199,27	0,505	86,48
Média			90,25
Desvio Padrão da média			1,41

Os valores de hidratação se mantiveram próximos de 90%. A figura 6, extraída da literatura, apresenta um diagrama relacionando a pressão de hidratação, a temperatura e a quantidade de hidrogênio absorvida (percentual).



**Figura 6** – Isotermas do sistema titânio – hidrogênio a elevadas pressões.<sup>(6)</sup>

Utilizando a Figura 6, foi traçada uma linha paralela às abscissas até esta cruzar a curva de hidratação da temperatura utilizada (500°C), tendo como valor a pressão máxima de hidratação (6 bar). Uma linha foi traçada até o valor correspondente na linha das ordenadas, chegando-se a um valor em porcentagem da composição teórica.

Como fica evidente, para as pressões e temperatura em que os experimentos foram realizados, o percentual máximo de hidratação que pode ser alcançado é aproximadamente 94%, sendo bem próximo do valor obtido.

O desvio padrão da média obtido também é relativamente pequeno, situando o dado da literatura a menos de três vezes o desvio padrão da média, o que conota uma boa confiabilidade no método utilizado.



## 4 CONCLUSÕES

Foi possível concluir que o método de análise é válido, dado que o percentual calculado é muito próximo do relatado em literatura, embora seja um pouco menor. A precisão obtida foi considerada satisfatória.

A formação do composto hidretado ocorreu de forma majoritária, não sendo possível detectar a presença de outras fases na análise de difração de raios X

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Faesp (Projetos 2007/50018-2 e 2001/0391-4) e a CNPq (Projeto 481079/2008-4) pelo suporte financeiro e os autores E. D. C. C. Dammann e R. B. Falcão agradecem a CNPq pelas bolsas de iniciação científica e doutorado respectivamente concedidas.

## REFERÊNCIAS

- 1 MOTYKA, T.; ZIDAN, R.; SUMMERS, W. A.: Hydrogen Storage: The Key Challenge Facing a Hydrogen Economy. Disponível em [http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?query\\_id=0&page=0&osti\\_id=821904&Row=0&formname=advancedsearch.jsp](http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?query_id=0&page=0&osti_id=821904&Row=0&formname=advancedsearch.jsp)
- 2 CONTE, M. et al. Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives. *Journal of Power Sources* Vol. 100 p. 171-187 2001
- 3 SHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A.; Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 414 p.353-358 2001
- 4 GÉRARD, N.; BELKBIR, L.; JOLY, E: High-accuracy volumetric device for hydrogen sorption kinetic studies. *Journal of Physic. E: Scientific. Instrumentation*, Vol. 12, p. 476 e 477 1979
- 6 A WIRTH, E. et al. Tools for the characterization of materials for energy application. Disponível em: [http://www.instm.it/test\\_new\\_version/Slides%20XV%20Scuola/Wirth\\_Setara.pdf](http://www.instm.it/test_new_version/Slides%20XV%20Scuola/Wirth_Setara.pdf) acesso em 27 de fevereiro de 2013.
- 7 MUELLER, W. M.; BLACKLEDGE, J.P; LINBOWITZ, G. G. *Metal hydrides*. Academic Press: New York, 1968