

DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE HIDROGÊNIO ABSORVIDA EM MATERIAL FORMADOR DE HIDRETO UTILIZANDO UM EQUIPAMENTO AUTOMÁTICO DO TIPO SIEVERTS¹

Edgar Djalma Campos Carneiro Dammann²
Railson Bolsoni Falcão³
Cláudio José da Rocha⁴
Ricardo Mendes Leal Neto⁵

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 TiH₂, 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 TiH₂, 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.

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

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

³ Físico. Mestre. Bolsista de doutorado do IPEN. São Paulo, SP, Brasil.

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

⁵ 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⁽¹⁾ e Conte et al.,⁽²⁾ 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 / cm³), superior ao hidrogênio gasoso e mesmo ao hidrogênio líquido (método criogênico).^(2,3)

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.^(4,5)

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.

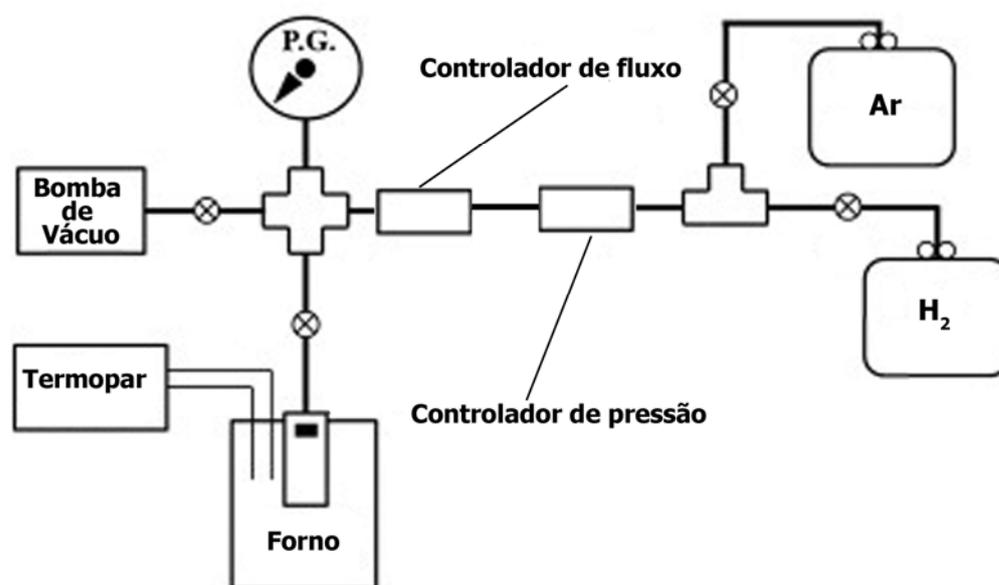


Figura 1 – Esquema simplificado do sistema de hidretação.

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 (TiH₂).

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 TiH₂ 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.

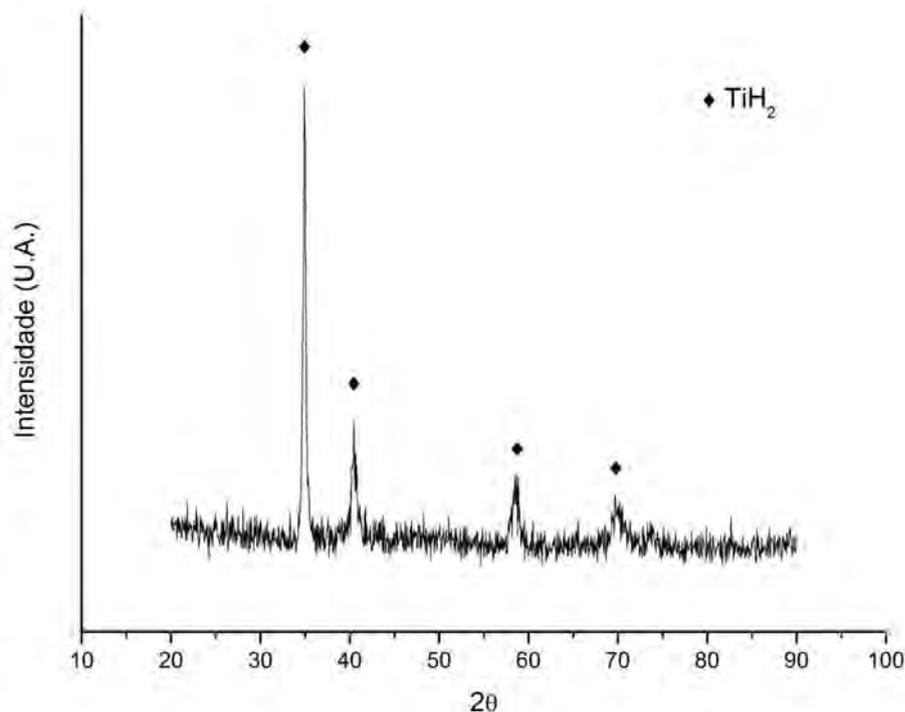


Figura 2 – Difratograma de raios X de uma mistura das amostras hidretadas.

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

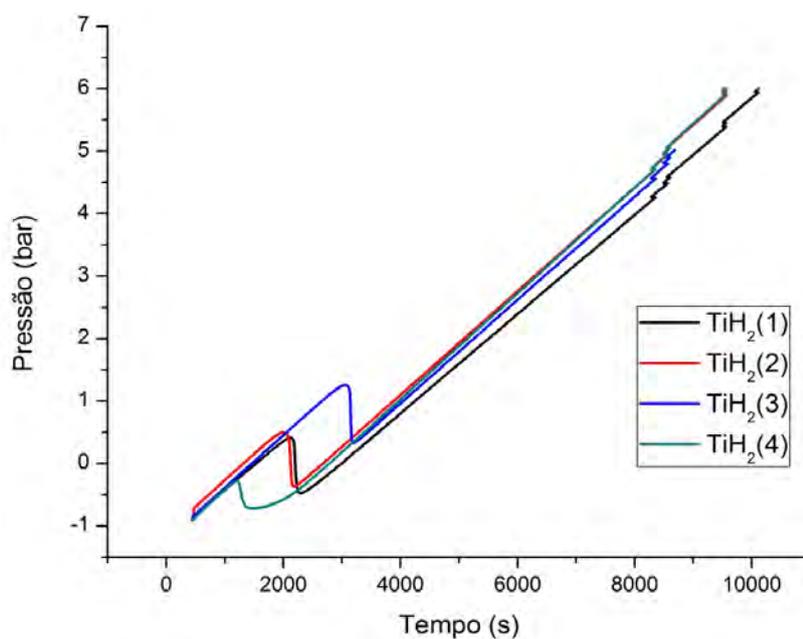


Figura 3 – Curvas de pressão versus tempo das amostras durante o processo de hidretação.

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.

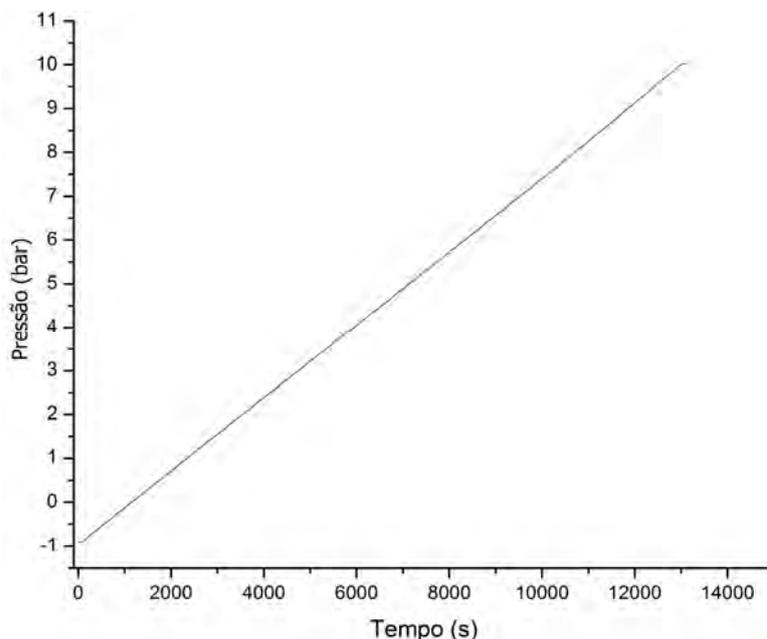


Figura 4 – Curva de pressão versus tempo do experimento em branco.

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

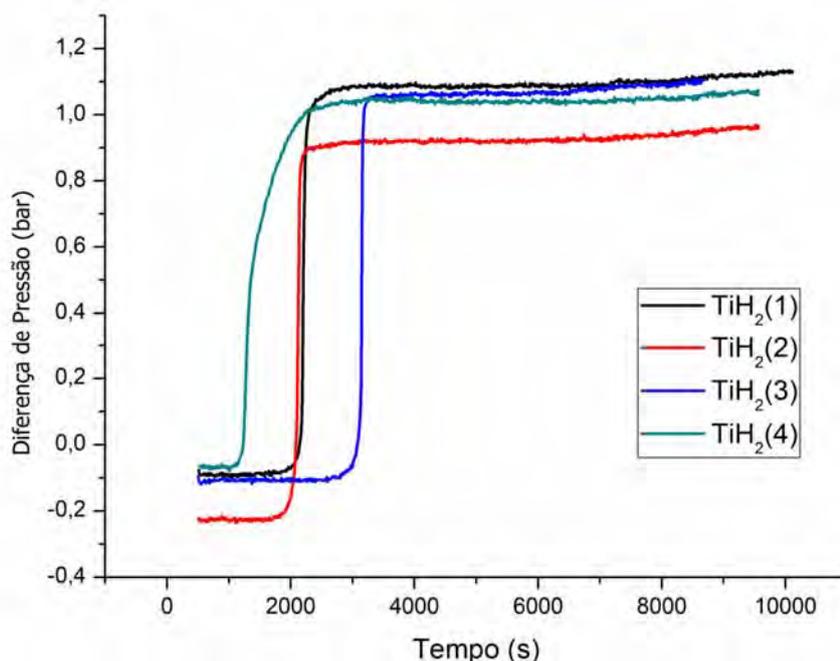


Figura 5 – Curvas resultantes da diferença entre as curvas da amostra e a curva do teste em branco.

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).

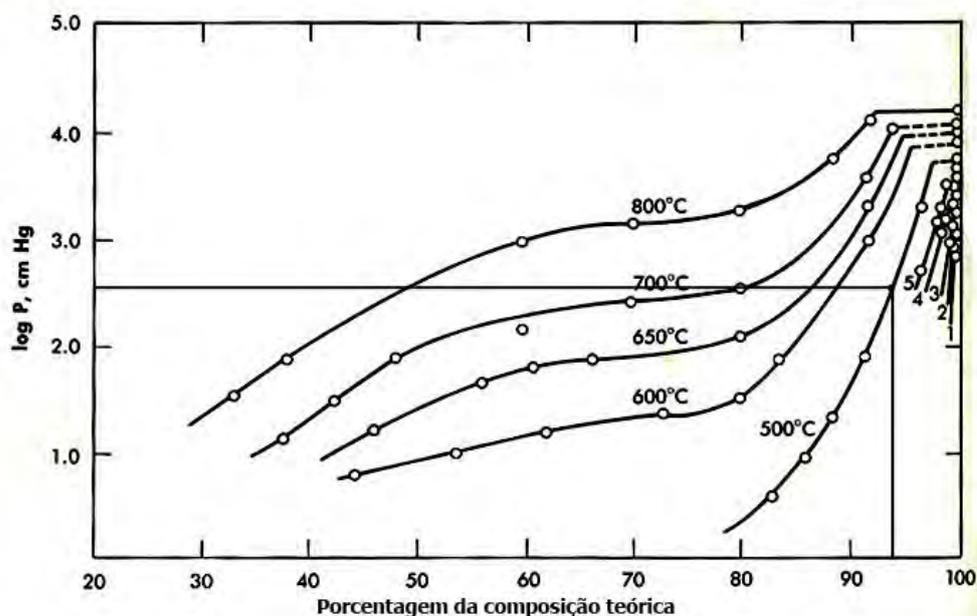


Figura 6 – Isotermas do sistema titânio – hidrogênio a elevadas pressões.⁽⁶⁾

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
- 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 acesso em 27 de fevereiro de 2013.
- 7 MUELLER, W. M.; BLACKLEDGE, J.P; LINBOWITZ, G. G. *Metal hydrides*. Academic Press: New York, 1968