

ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO EM HIDRETOS METÁLICOS:
OS HIDRETOS DE LIGAS DE MAGNÉSIO-NÍQUEL

Ennio Peres da Silva

Orientador: Marcus Guenter Zwanziger

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin" como parte
dos requisitos para a obtenção do
grau de Mestre em Ciências.

Dedico este trabalho
ao meu avô FRANCISCO

aos meus pais

à Regina

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marcus Guenter Zwanziger pela orientação, apoio e incentivo.

À CESP pelo financiamento do projeto.

À FINEP e CODETEC pelo apoio financeiro.

Ao CNPq pela bolsa de pós-graduação.

Ao pessoal do Laboratório Hidrogênio, da UNICAMP, em especial Silvia, Dilson, Molina, Jane, Shirley, Mário, pois sem eles a realização deste trabalho teria sido impossível.

Ao pessoal do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Unicamp, em especial à Rita e ao Batista pelo auxílio inestimável com as análises de Microscopia Ótica.

Ao Laboratório de Cristalografia do Departamento de Estado Sólido do Instituto de Física da Unicamp pelas análises de Microsonda Eletrônica e de Raios-X, à Kimie e à Lelé, que as executaram, e à Rita pelas correções em computador.

Aos funcionários do Instituto de Física, gráfica e biblioteca pelo apoio.

RESUMO

A utilização do hidrogênio como matéria prima ou como vetor energético requer uma solução apropriada ao problema de seu armazenamento. O armazenamento a altas pressões e/ou baixas temperaturas não são satisfatórias, uma vez que requerem instalações especiais e exigem muita energia no processo. Uma solução possível e bastante promissora se refere à utilização de certas ligas metálicas que possuem a propriedade de formarem hidretos relativamente instáveis. Nesse caso consegue-se armazenar hidrogênio a uma densidade superior ao hidrogênio líquido à temperatura ambiente e a baixas pressões.

Neste trabalho apresentamos um relato sucinto das teorias correntes relativas à forma com que o hidrogênio se apresenta no interior da rede metálica e à aplicação da regra de Van't Hoff para determinar-se as propriedades termodinâmicas dos hidretos metálicos. Fundimos ligas metálicas de Magnésio-Níquel com diversas percentagens de níquel, contendo pequenas quantidades de terras raras. As amostras foram analisadas por Metalografia Ótica, Microscopia Eletrônica e Espalhamento de Raios-X em Pó, determinando-se suas composições e processos de formação. Estabeleceram-se suas propriedades relevantes às aplicações no armazenamento de hidrogênio: capacidade de armazenagem, velocidades de absorção/dessorção, temperatura de trabalho, pressões de equilíbrio, propriedades termodinâmicas. Uma liga foi selecionada para produção em massa. Desenvolveu-se processo de produção dessa liga em quantidade considerável. O produto foi utilizado na construção de um tanque de armazenamento de hidrogênio desenhado para ser instalado em veículo automotivo, que foi testado e correspondeu às expectativas de projeto. O tanque pesa 46,3 Kg, ocupa um volume de 21 l; e retém 10 Nm^3 de hidrogênio a 1 atm e 20°C.

ABSTRACT

The massive and common use of hydrogen as an energy carrier requires an adequate solution to the problem of storing it. High pressures or low temperatures are not entirely satisfactory, having each a limited range of applications. Reversible metal hydrides cover a range of applications intermediate to high pressure gas and low temperature liquid hydrogen, retaining very favorable safety and energy density characteristics, both for mobile and stationary applications.

This work demonstrates the technical viability of storing hydrogen in metal hydrides of magnesium-nickel alloys. Also, it shows that technology, a product of science, can be generated within an academic environment, if the goal is clear, the demand outstanding and the means available.

We review briefly theoretical models relating to metal hydride properties, specially the thermodynamics properties relevant to this work. We report our experimental results on hydrides of magnesium-nickel alloys of various compositions including data on structure, hydrogen storage capacities, reaction kinetics, pressure-composition isotherms. We selected a promising alloy for mass production, built and tested a modular storage tank based on the hydrides of the alloy, with a capacity for storing 10 Nm^3 of hydrogen at 1 atm and 20°C . The tank weighs 46,3 Kg and has a volume of 21 l.

OBJETIVOS

Basicamente são os seguintes os objetivos deste trabalho de dissertação:

- a) Produção de amostras de ligas de Magnésio-Níquel com diversas percentagens de níquel, isentas de contaminação de oxigênio;
- b) Estudar algumas propriedades dessas ligas no que dizem respeito às suas capacidades em formarem hidretos a serem utilizados como armazenadores de hidrogênio;
- c) Aplicação dessas ligas em um caso prático, a saber, a construção e teste de um tanque de armazenagem de hidrogênio na forma de hidretos, utilizando-se a liga que melhores condições apresentar para esse fim.

Desse modo, objetivamos a demonstração da possibilidade de se produzir, avaliar e aplicar ligas de Magnésio-Níquel na armazenagem de hidrogênio, constituindo este trabalho uma primeira aproximação de um estudo mais completo que deverá incluir: produção de inúmeras ligas de Magnésio-Níquel com outras percentagens de níquel, incluindo-se ligas com diferentes concentrações de oxigênio, de terras raras, etc.; estudo de várias outras propriedades das ligas como por exemplo, calor específico; otimização do modelo de tanque a ser utilizado no que diz respeito a escolha e economia dos materiais, redução do peso, etc. Gostaríamos de enfatizar, portanto que, sendo este um trabalho com uma meta tecnológica prefixada, tudo o que foi realizado ou estudado teve como enfoque principal a aplicação prática dos resultados, no nosso caso, a construção do tanque de hidretos. Salientamos ainda, o caráter "diagonal" desse trabalho em que tomamos o cuidado de justificar o que fizemos e o que deixamos de fazer.

ÍNDICE

Dedicatória	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Objetivos	vi
I - <u>Introdução</u>	1
I.1 - Hidroeletricidade como substituto parcial do petróleo	1
I.1.1 - A "Crise do Petróleo"	1
I.1.2 - Hidroeletricidade na produção de combustíveis	1
I.1.3 - Hidrogênio Eletrolítico versus derivados de petróleo	3
I.2 - O hidrogênio como combustível	4
I.3 - Processos de armazenagem de hidrogênio	10
II - <u>Os Hidretos</u>	12
II.1 - Definição	12
II.2 - Classificação	12
II.3 - Utilização na armazenagem de hidrogênio. A opção pelo sistema Magnésio-Níquel como candidato a estudo.	12
III - <u>Fundamentos Teóricos</u>	15
III.1 - O hidrogênio na rede cristalina	15
III.2 - Isotermas pressão-concentração e determinação das propriedades termodinâmicas dos hidretos	16
IV - <u>Procedimento Experimental</u>	23
IV.1 - Processo de produção das ligas	23
IV.1.1 - Material utilizado	23
IV.1.2 - Montagem experimental	25
IV.2 - Análise das ligas	27
IV.2.1 - Metalografia Ótica	27
IV.2.2 - Microsonda Eletrônica	34
IV.2.3 - Espalhamento de Raios-X em Pó	38
IV.3 - Processo de hidretação das ligas	42
IV.3.1 - Processo de ativação	44
IV.4 - Apresentação dos resultados	44
IV.4.1 - Curvas cinéticas	44
IV.4.2 - Isotermas pressão-composição	49

IV.5 - Conclusões	53
V - <u>Aplicação - Armazenamento de hidrogênio em um tanque de hidretos de Magnésio-Níquel</u>	54
V.1 - Processo de produção em massa da liga	54
V.2 - Análise da liga	56
V.3 - Construção e ativação do tanque de hidreto de Magnésio-Níquel	57
V.4 - Teste de bancada	65
VI - <u>Conclusões Finais</u>	71
Apêndice 1	72
Apêndice 2	77
Apêndice 3	78
Apêndice 4	82
Apêndice 5	84
Apêndice 6	85
Apêndice 7	87
Apêndice 8	88
Referências	90

I - INTRODUÇÃO

Inicialmente gostaríamos de relacionar alguns tópicos demonstrativos de que os resultados obtidos neste trabalho estão situados dentro de uma problemática atual e de grande relevância, que é a questão energética. Para isso gostaríamos de comentar a chamada "Crise do Petróleo", que tornou o hidrogênio um ponto de partida bastante interessante para a substituição de combustíveis derivados do petróleo, principalmente se resolvido o problema de armazenamento do gás. Assim, objetivando uma solução a esse problema, este trabalho está inserido na questão energética nacional.

I.1 - HIDROELETRICIDADE COMO SUBSTITUTO PARCIAL DO PETRÓLEO

I.1.1 - A "Crise do Petróleo"

A partir de 1973 o petróleo sofre um processo altíssima de seus preços no mercado internacional (Gráfico 1) causando um grande dispêndio de divisas pelos países importadores, entre os quais o Brasil. Favorecido pelos baixíssimos preços do petróleo até então, este se constituiu na principal fonte de combustíveis para o país (Tabela 1), aliás, para a quase totalidade dos países.

Até 1973 não houve, por parte dos governos brasileiros, interesse no aproveitamento ou na busca de fontes alternativas e nem mesmo na prospecção maciça de petróleo em nosso país, adotando-se nesse caso, todo esse tempo, a política de que era mais econômico importar do que explorar. A partir dos sucessivos aumentos de preço e, mais recentemente, da diminuição da oferta devido a fatores complexos (políticos principalmente), o país sofre um déficit mais agudo ainda, em seu já deficitário balanço de pagamentos. Começa-se então, uma busca de fontes alternativas ao petróleo, iniciando-se um debate nacional sobre os problemas energéticos, que ficou conhecido como a "questão energética", tão atual hoje como no início da "Crise", pois o petróleo ainda continua sendo nossa principal fonte de combustíveis (ver dados recentes na Tabela A do apêndice 1, página 72).

I.1.2 - Hidroeletricidade na produção de combustíveis

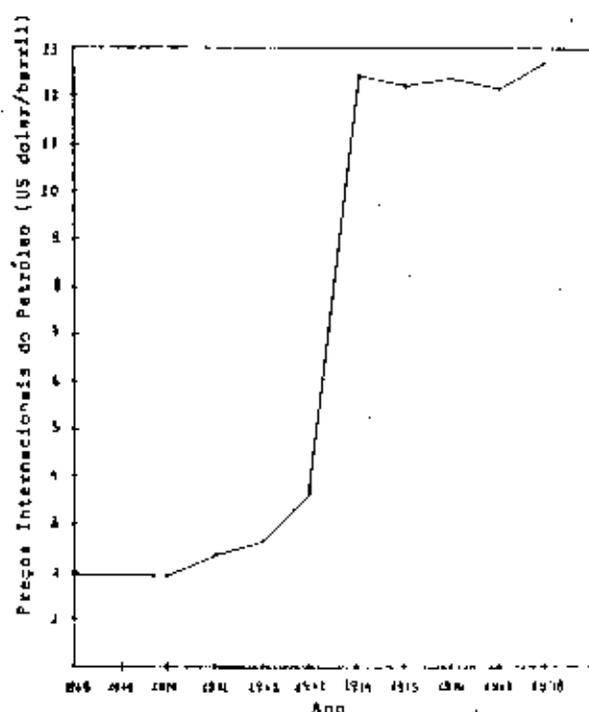


Gráfico 1: Preços internacionais do petróleo
 Fonte: Conjuntura Econômica (Ref. 1)

TABELA 1

Fontes de Energia no Brasil

	1952	1972
CARVÃO	6,1%	3,6%
PETROLEO	28,0%	44,8%
GAS	0%	0,3%
ENERGIA HIDROELETRICA	11,2%	20,8%
OUTROS COMBUSTIVEIS	54,7%	30,5%
Leña	49,9%	27,0%
Bagaço de Cana	2,1%	2,0%
Carvão Vegetal	2,7%	1,5%
Energia Nuclear	0%	0%
TOTAL	100,0%	100,0%

Fonte: Goldemberg (Ref. 2)

A questão do petróleo é grave para o país. Devemos notar, entretanto, que o petróleo tem sua maior utilização como combustível (ver Tabelas B e C do apêndice I, página 73). Dessa forma a "Crise do Petróleo" seria uma "Crise de Combustível" e não uma "Crise de Energia". O país possui um grande potencial hidroelétrico, sendo que apenas um décimo está sendo aproveitado no momento (ver Tabelas D e E do apêndice I, página 74), sem contarmos ainda a possibilidade de utilização de pequenas quedas d'água (Junqueira e outros, Ref. 3). Portanto, além de buscar-se substituir o petróleo por outros combustíveis (álcool de cana, de mandioca, óleos vegetais, etc.), deve-se pensar na possibilidade de se converter a energia hidroelétrica em combustíveis (ou em geral derivados químicos da eletricidade), dado o potencial que apresenta, e mais o domínio de toda uma tecnologia de construção de hidroelétricas, que o país vem demonstrando possuir a bastante tempo. Uma possibilidade fascinante é a produção de hidrogênio por eletrólise da água, já que a tecnologia dos eletrolisadores, do processo de purificação e fabricação de compressores de baixa pressão para hidrogênio, estão totalmente disponíveis no país (Grupo de Energia da Unicamp, Ref. 4) com grau de nacionalização de 100%. Incidentalmente, a produção em larga escala de hidrogênio eletrolítico em outros países, para substituição de petróleo, é comum e corrente (Veja I.1.3). O preço do hidrogênio assim produzido é, por unidade de energia, comparável aos preços dos derivados do petróleo ao consumidor (como veremos a seguir), considerando-se o preço do kW-hora elétrico oferecido hoje ao mesmo. Devemos lembrar, porém, que os custos da hidroeletricidade podem ser bastante barateados se o hidrogênio for produzido com energia secundária das hidroelétricas, ou antecipadas algumas turbinas em hidroelétricas em construção, ou ainda utilizando-se quedas d'água de regiões distantes, ou de pequeno potencial (mini-quedas).

Vemos portanto que é tecnicamente possível e perfeitamente viável produzir-se hidrogênio hoje, com tecnologia nacional, a custos comparáveis aos dos derivados de petróleo, a partir de energia hidroelétrica ainda abundante no país. O hidrogênio assim produzido poderia ser utilizado como combustível, na síntese de amônia para produção de fertilizantes, etc., substituindo fósseis importados.

I.1.3 - Hidrogênio eletrolítico versus derivados de petróleo

Há algum tempo muitos países vêm construindo plantas

para a produção de hidrogênio eletrolítico destinada a fins diversos. Rjukan na Noruega, instalada em 1965; Trail no Canadá (1939); represa Aswan, Egito (1960); Nangal, Índia (1958); Cuzco, Peru (1958) são algumas das plantas já instaladas. Como já dissemos, o Brasil dispõe hoje de tecnologia nacional para a produção de hidrogênio eletrolítico. Neste ítem comparamos os preços de custo ao consumidor, por unidade de energia, do hidrogênio eletrolítico e dos derivados de petróleo.

Os custos ao consumidor estão relacionados, respectivamente nas Tabelas 2 e 3, sendo que os preços dos combustíveis de petróleo foram obtidos junto à Petrobrás, Terminal de Paulínia, e as tarifas elétricas junto à CPFL, responsável pelo abastecimento de energia elétrica em Campinas e região. Como se sabe, os preços dos derivados do petróleo sofrem variações locais, devido ao acréscimo de fretes e vários deles, como o GLP e os óleos combustíveis, são subsidiados. A média ponderada dos preços dos derivados de petróleo foi calculada por

$$\{(\% \text{ Energia Total}) \times (\text{Cr}\$/\text{Mcal})\}/100$$

A sistemática utilizada nestes cálculos foi baseada em "Hidrogênio Eletrolítico como Combustível para Transporte. Primeira aproximação para uma avaliação técnico-econômica", Marcus Guenter Zwanziger, Grupo de Energia - Unicamp, publicação interna, junho de 1979, cuja consulta poderá proporcionar maiores esclarecimentos.

Vemos que o custo da unidade de energia proveniente do hidrogênio (Cr\$ 5,746/Mcal) se situa entre os custos da gasolina automotiva (Cr\$ 7,3620/Mcal) e do óleo diesel (Cr\$ 2,5648/Mcal). Considerando-se a média ponderada desses dois últimos produtos, conhecida como preço médio da energia de tração derivada do petróleo (Cr\$ 4,7885/Mcal) vemos que o preço da energia de tração derivada do hidrogênio é apenas 20% mais cara. Porém, se confirmada a intenção do governo de equiparar os preços de diesel e do óleo hidratado, hoje vendido a Cr\$ 32,00/l, essa diferença se reduzirá a menos de 10%.

1.2 - O HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL

O uso do hidrogênio como combustível não é novidade, constituindo, por exemplo, 50% (composição média, Ref. 5) do "gás d'água" (gasogênio) resultante da gaseificação do carvão, usado,

TABELA 2

Capacidade da planta de eletrólise da água	20.000 m ³ /hora = 42,9 t /dia = 1280 t /mês
Parcelamento dos custos	
Investimento	21,1 %
Operação	4,2 %
Energia	74,7 %
Eficiência energética	50 kWh/kg de H ₂
Tarifa elétrica* (88 a 138 kV, CPFL, Campinas, SP)	
Demanda	Cr\$ 634,00/kW.mês
Consumo	Cr\$ 1,04624/kWh
Imposto	Cr\$ 0,40624/kWh
Art. 4º Eletrobrás	Cr\$ 0,825175/kWh
Consumo de energia	5 x 10 ⁷ kWh/mês
Potência de demanda	70 MW
Custo da energia*	Cr\$ 15,80 x 10 ⁷ /mês (Cr\$ 3,16/kWh = = 3,67/Mcal)
Preço do hidrogênio** (energia não subsidiada)	Cr\$ 164,35/kg (Cr\$ 5,746/Mcal ⁺

* Estas são as tarifas oficiais. Na verdade, na mesma época, praticavam-se preços de fato em torno de Cr\$ 1,20/Mcal

** Preço do H₂ = $\frac{\text{Custo mensal da energia}}{\text{Produção mensal de H}_2} \times \frac{100}{\text{Porcentagem da energia na composição do custo de produção de H}_2}$

+ Poder calorífico inferior do H₂: 28,6 Mcal/kg; kWh = 0,86 Mcal

Consumo interno e custos de derivados de petróleo para fins energéticos

TABELA 3

Consumo em 1977*. Preços em 11/03/81, em Campinas, S.P.

Derivados	Dados	Volume comercializado	Massa Específica	Massa	Poder Calorífico		Energia Térmica	Fração da Energia Total	Custo ao Consumidor	Custo ao Consumidor
		10^6 m^3	t/m^3	10^6 t	Cal/t	Mcal/l	10^9 Mcal	%	Cr\$/l	Cr\$/Mcal
Gasolina automotiva		14,1	0,734	10,35	11,1	8,15	114,9	24,8	60,00	7,3620
Gasolina de aviação		0,1	0,709	0,07	11,15	7,92	0,8	0,2	60,00	7,5758
Óleo combust. APF e BPF	}	16,8	0,964	15,81 ⁺	10,4	10,03	166,8 ⁺	35,9 ⁺	14,60	1,6545 ⁺
Óleo combust. BTE			0,918		10,7	9,82			18,20	
Óleo Diesel		14,8	0,828	12,25	10,9	9,03	133,5	28,7	23,16	2,5648
Nafta		0,4	0,740	0,30	11,1	8,21	3,3	0,7	13,80	1,6809
GLP		3,8	0,544	2,07	11,9	6,47	24,6	5,3	19,60	3,0294
Querozene iluminante		0,7	0,792	0,55	10,9	8,63	6,0	1,3	24,70	2,8621
Querozene de aviação		1,7	0,783	1,33	11,0	8,61	14,6	3,1	16,20	1,8815
T O T A I S		52,4		42,73			464,5	100		3,4388 ⁺

* MME, Balanço Energético Nacional 1978

+ Valor médio

Evolução do preço médio da energia de petróleo
ao consumidor:

Cr\$ 0,5024/Mcal em 08/01/79
 Cr\$ 0,6253/Mcal em 01/06/79
 Cr\$ 1,2567/Mcal em 01/01/80
 Cr\$ 1,5492/Mcal em 01/05/80
 Cr\$ 3,4388/Mcal em 11/03/81

Evolução do preço médio ponderado de Diesel e Gasolina Automotiva:

Cr\$ 0,9252/Mcal em 08/06/79
 Cr\$ 0,7514/Mcal em 08/01/79
 Cr\$ 1,999 /Mcal em 01/01/80
 Cr\$ 2,3352/Mcal em 01/06/80
 Cr\$ 4,7885/Mcal em 11/03/81

em veículos automotivos durante a II Guerra Mundial (e novamente cogitado hoje), e também 43,2% (segundo dado fornecido pela Comgas, Ref. 6) do "gás de rua" fornecido às residências em São Paulo.

Como estamos examinando a possibilidade de uso do hidrogênio como um combustível substitutivo aos derivados do petróleo, devemos primeiro, verificar se esta substituição é técnica, econômica e energeticamente viável, levantando vantagens e desvantagens do hidrogênio em relação aos combustíveis derivados do petróleo. Consideremos os seguintes pontos para comparação:

a) Poder calorífico e propriedades de combustão

Na Tabela 4 estão relacionados os poderes caloríficos por Mcal/t do hidrogênio e de alguns combustíveis.

TABELA 4

Hidrogênio.....	33.900 Mcal/t (*)
Gasolina Automotiva.....	11.100 Mcal/t (+)
Óleo Diesel.....	10.900 Mcal/t (+)
Óleo Combustível BTE.....	10.700 Mcal/t (+)
Óleo Combustível BPF.....	10.400 Mcal/t (+)
Carvão Vegetal.....	6.798 Mcal/t (+)
Álcool Carburante.....	6.400 Mcal/t (+)

(*) Poder calorífico superior (Ref. 11)

(+) Poderes caloríficos superiores, B.E.N., 1978.

Apêndice 1, Tabela F

Na Tabela 5 encontramos a comparação entre alguns dados característicos da queima do hidrogênio e de dois derivados do petróleo: gasolina (A) e butano (B).

TABELA 5

Propriedade	Hidrogênio	Outro combustível
Valor de aquecimento, Btu/lb	55.500	20.000 (A)
Temperatura mínima de ignição, °F	1.065	1.000 (B)
Temperatura da chama teórica no ar, °F	3.857	3.615 (B)
Límites de flamabilidade, % por volume no ar	40-74,2	1,9-8,6 (B)
Velocidade máxima da chama, pes/seg	9,7	1,03 (B)
Líquido de volume específico, litros/kg.	14,3	1,33 (A)

Fonte: Roger J. Schoeppel, Ref. 7

Como podemos ver, o teor de energia do hidrogênio, por unidade de massa, é cerca de três vezes maior do que o dos combustíveis

de hidrocarbonetos. Demonstrou-se também, que a eficiência de motores a gasolina adaptados ao consumo de hidrogênio pode ser até 50% superior à eficiência de conversão calor-trabalho possível com gasolina (Robert R. Adt. Jr., da Universidade de Miami, Ref. 8). Os problemas de adaptação de motores ao hidrogênio são bastante pequenos, existindo hoje diversos veículos adaptados para testes (Mercedes Benz, Billings, Unicamp, etc.)

b) Tecnologia disponível

Derivados do Petróleo: são os combustíveis mais utilizados no país; têm sua tecnologia de produção, armazenamento e queima totalmente disponíveis, mas não totalmente nacionais (sondas, por exemplo).

Hidrogênio: possui tecnologia de produção, purificação e armazenamento, todas nacionais ou nacionalizáveis, porém, ainda em escala de laboratório, passando agora à escala piloto (Laboratório Hidrogênio - Unicamp).

c) Custos

Como foi demonstrado anteriormente, os custos do hidrogênio eletrolítico, para o consumidor, são comparáveis aos dos derivados de petróleo, por unidade de energia:

Em 11/03/81, Campinas, São Paulo

Preço do hidrogênio	Cr\$ 5,7460/Mcal
Preço da gasolina	Cr\$ 7,3620/Mcal
Preço do diesel	Cr\$ 2,5648/Mcal
Preço da gasolina de aviação	Cr\$ 7,5758/Mcal

Devemos lembrar ainda que o petróleo, 84% importado (apêndice 1, Tabela G), é pago em divisas, dólares, enquanto o hidrogênio eletrolítico seria pago 80% em cruzeiros. Além disso, considerando-se que o maior custo da produção do hidrogênio provém da tarifa da energia elétrica (ver dados da página 5), o custo final do gás pode ser muito reduzido se utilizado a energia elétrica secundária, a de mini-queda d'água, a energia disponível nas horas de baixo consumo (período noturno), ou simplesmente praticando-se tarifas mais realistas à energia hidroelétrica.

d) Armazenagem

Nas condições ambientais, certos derivados de petróleo são líquidos, de fácil armazenamento e transporte; o hidrogênio, gás, apresenta certas dificuldades. Os hidretos metálicos, compostos químicos reversíveis são uma alternativa importante para resolvê-las, e já estão sendo produzidos em escala comercial em alguns países. Na tabela 6 abaixo podemos comparar as densidades

TABELA 6

Fonte de Energia	Densidade Energética(*)	Densidade Energética para tração(*)
Baterias chumbo/ácido	0,019	0,013
Bateria Li-S	0,128	0,091
FeTiH _{1,6}	0,406	0,100
FeTiH _{1,9}	0,485	0,121
Mg ₂ NiH ₄	0,810	0,207
MgH ₂ (5% Ni)	1,553	0,339
Gasolina	10,560	2,085

(*) Mcal/kg

Nota: Hidrogênio utilizado a 30% de eficiência, e gasolina a 23%
Ref. 9

de energia para várias formas de armazenagem. Concluímos que, por unidade de massa, a energia armazenada e disponível na gasolina é superior à armazenada como hidrogênio na forma de hidretos. Por outro lado, observamos a vantagem dos hidretos sobre as baterias eletroquímicas, mesmo as avançadas (Li-S).

c) Poluentes

Este é um aspecto em que o hidrogênio é bastante vantajoso. Os poluentes produzidos na combustão do hidrogênio são os óxidos de nitrogênio, NO e NO₂ (devido à presença de nitrogênio no ar) e, mesmo assim, em quantidades dez vezes inferior às quantidades de óxido produzidas na combustão da gasolina (Gráfico 2). A água, resultado da queima do hidrogênio, volta à atmosfera fechando o ciclo. Enquanto isso, a queima dos derivados de petróleo produz óxidos de carbono, CO e CO₂, e compostos de chumbo, poluentes que têm chamado muito a atenção devido a seus altos teores e toxidez (excluindo aqui o CO₂). Portanto, com o hidrogênio substituindo os derivados de petróleo como combustíveis, diminuir-se-iam bastante alguns dos principais poluentes do mundo moderno.

Demonstrada a viabilidade do hidrogênio como combustível, devemos ainda lembrar outras vantagens: o hidrogênio pode ser um vetor energético, armazenador de eletricidade, e pode ser utilizado na produção de amônia para a obtenção de fertilizantes nitrogenados, na liquefação de carvão, e numa série de processos industriais comuns e correntes (Ref. 11).

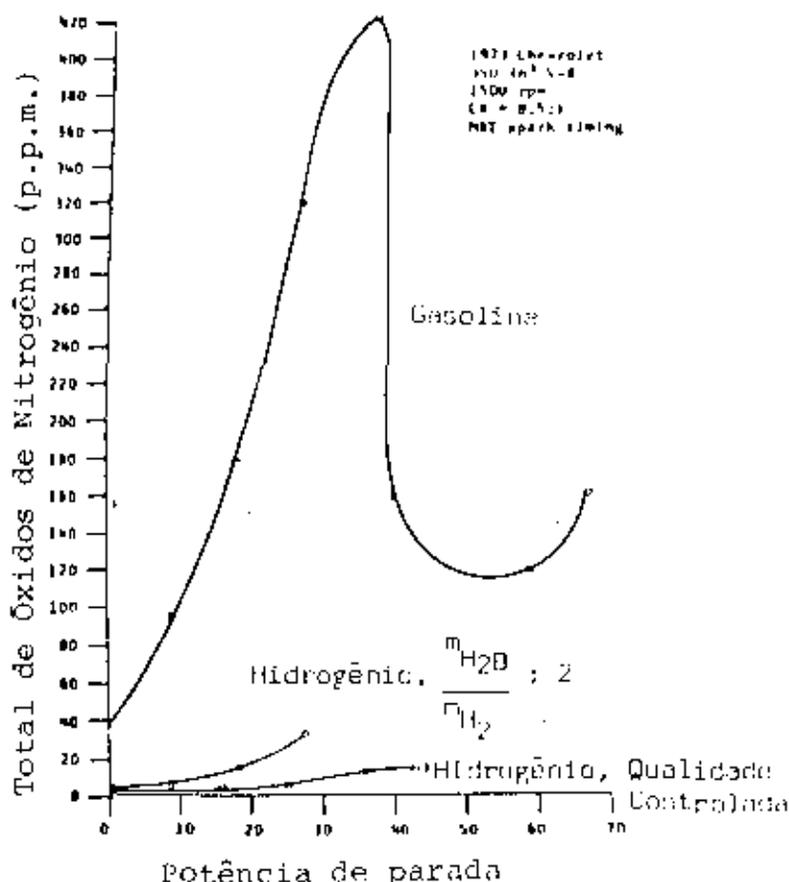


Gráfico 2 : O efeito da potência de saída no total de óxidos de nitrogênio emitidos pela gasolina e por dois sistemas de hidrogênio. Referência 10

1.3 - PROCESSOS DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO

O item anterior qualificou a maior dificuldade que será encontrada na utilização disseminada do hidrogênio: o processo de armazenagem. O hidrogênio pode ser armazenado de diversas maneiras: a alta pressão, na forma líquida, na forma de amônia líquida, na forma de hidretos metálicos. Na Tabela 7 estão as concentrações típicas do hidrogênio nas diversas formas.

Verifica-se que os hidretos metálicos representam a melhor maneira de armazenagem do hidrogênio em volumes baixos a médios. Essa vantagem decorre do fato de que, para a maioria dos hidretos, a densidade volumétrica de hidrogênio é superior inclusive ao hidrogênio líquido, à temperatura ambiente e a pressões pouco superiores a pressão atmosférica. Os hidretos exigem, porém, calor para que o hidrogênio seja liberado. Isto não chega a ser um problema severo, já que esse calor está usualmente disponível como rejeito do uso subsequente do hidrogênio (combustão, sínteses, etc.).

TABELA 7

Meio	Densidade (g/ml)	% peso H	Densidade volumétrica N _H (átomos H/ml × 10 ⁻²²)
H ₂ , líquido	0,07	100	4,2
NH ₃ , líquido	0,6	17,7	6,5
H ₂ , gás a 100 atm	-	-	0,49
LiH	0,8	12,7	5,3
NaH	1,4	4,2	2,3
CaH ₂	1,8	4,8	5,1
MgH ₂	1,4	7,6	6,7
CeH ₃	5,5	2,1	7,0
ZrH ₂	5,6	2,2	7,3
UH ₃	11,0	1,3	8,3
TiH ₂	3,8	4,0	9,1
VH ₂		2,08	11,37
VH ₂ + VH _{0,9}		1,14	6,25
Mg ₂ NiH _{4,2}	2,6	3,8	5,9
FeTiH _{1,74} + FeTiH _{0,34}		1,52	5,5
LaNi ₅ H _{6,7}	8,25	1,537	7,58

Referência 12

O hidrogênio gás, a 100 - 150 atm, possui uma densidade volumétrica muito baixa, requerendo um reservatório bastante pesado (para suportar a alta pressão), e sua utilização como combustível apresenta um risco elevado caso haja fratura do reservatório.

O hidrogênio líquido, vem sendo estudado como combustível alternativo (ver, por exemplo, o projeto de avião a hidrogênio líquido da Lockheed, Ref. 13), porém exige baixas temperaturas, acarretando um dispêndio muito grande de energia no seu processo de liquefação (aproximadamente 11 kWh de eletricidade por Kg de hidrogênio liquefeito, Ref. 14).

A amônia líquida, por outro lado, possui uma densidade volumétrica de hidrogênio bem próximo da média dos hidretos e liquefaz a temperatura relativamente alta (-33°C), porém necessita de temperaturas muito mais altas, se comparadas às dos hidretos, para sua dissociação, decompondo-se totalmente a 1000°C.

II - OS HIDRETOS

II.1 - DEFINIÇÃO

Denominam-se hidretos metálicos os compostos com fórmula geral RH_x sendo R um elemento (Mg; O; Cl; etc.) ou um complexo (Mg_2Ni ; C_n , n inteiro; FeTiMn; etc.); H o átomo de hidrogênio e x o número de átomos de hidrogênio por fórmula (pode ser inteiro ou não).

II.2 - CLASSIFICAÇÃO

Conhecidos desde o século XIX (Gay-Lussac) os hidretos podem ser classificados de diversas maneiras, como por exemplo: quanto ao número de elementos: binários, onde R seria um elemento; ternário, R formado por dois elementos; quaternários; etc.; quanto ao grupo da Tabela Periódica: salino ou hidreto iônico (alcalino e alcalino terrosos); metálicos (metais de transição, incluindo os grupos III a VIII A, lantanídeos e actinídeos); etc.

II.3 - UTILIZAÇÃO NA ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO. A OPÇÃO PELO SISTEMA MAGNÉSIO-NÍQUEL COMO CANDIDATO A ESTUDO

Os hidretos podem ser utilizados como armazenadores de hidrogênio desde que, por algum processo, sua dissociação libere o hidrogênio. Deste ponto de vista podemos ter hidretos melhor ou pior adaptados para essa utilização. Os requisitos mais importantes são:

a) $\Delta H_f < 0$ porém $|\Delta H_f|$ não $\gg 0$

Na formação dos hidretos, os calores de formação poderão ser positivos (endotérmicos) ou negativos (exotérmicos). Do ponto de vista da armazenagem de hidrogênio, essa propriedade é bastante relevante, exigindo-se que o hidreto apresente um calor de formação exotérmico ($\Delta H_f < 0$) de forma a manter estável o hidrogênio armazenado: apenas fornecendo-se calor ao hidreto é que o hidrogênio será liberado. Entretanto, não se deve pensar que quanto menor o ΔH_f (mais estável), mais apropriado o hidreto; quanto menor a energia fornecida, melhor. Dessa forma devemos ter

$\Delta H_f < 0$ mas $|\Delta H_f|$ não $\gg 0$.

b) Reversibilidade da reação de formação do hidreto

Deseja-se que todo (na prática, quase todo) o hidrogênio utilizado na formação do hidreto (armazenagem) seja recuperado na sua dissociação (liberação). A reação reversa deverá poder ser provocada facilmente, pela seleção de materiais com $|\Delta H_f|$ não $\gg 0$.

c) Alta densidade do hidrogênio por unidade de volume

Esta propriedade é evidente: quanto mais hidrogênio armazenado por unidade de volume maior será a energia armazenada também por unidade de volume.

d) Altas taxas de reação (cinética) de formação/dissociação

O hidrogênio (combustível) deverá ser prontamente fornecido quando necessário. Esse fato é fundamental quando se trata de aplicações em veículos automotores, onde o tanque deve ter um abastecimento relativamente rápido e fornecer grandes surtos de gás nas acelerações do motor.

e) Baixos custos e facilidades de produção

Ao propormos a utilização em larga escala dos hidretos como armazenadores de hidrogênio, esse requisito torna-se desejável e até necessário.

f) Baixa densidade do hidreto (alta densidade energética por unidade de massa)

É fundamental quando se trata de armazenagem de hidrogênio para veículos automotores, onde o mínimo peso do tanque é desejável. Em se tratando de tanques estacionários, (junto a processos industriais) a baixa densidade da liga não é fator importante, podendo ser preterido em favor de outras propriedades.

Em vista destes fatores, relacionamos na Tabela 8 a baixo algumas das propriedades dos hidretos de Ferro-Titânio, Lantânio-Níquel e Magnésio-Níquel, considerados os sistemas práticos para o armazenamento de hidrogênio.

Vemos portanto que: se do ponto de vista do calor de formação o hidreto de Ferro-Titânio é o mais interessante, do ponto de vista das densidades de massa e de energia, o hidreto de Magnésio-Níquel se destaca. No caso de aplicação não estacionária estes dois últimos fatores são relevantes. Considerando-se também que nosso laboratório já havia desenvolvido tanques de armazenamento de hidrogênio com a tecnologia do Ferro-Titânio, optamos pelos hidretos de ligas de magnésio e níquel.

TABELA 8

Meio	ΔH_f (Kcal)	ρ (g/ml)	% peso H
FeTiH	-3,36 (*)	5,470 (**)	1,52 (+)
Mg ₂ NiH ₄	-30,80 (*)	2,6 (+)	3,8 (+)
LaNi ₅ H ₆	-14,80 (**)	6,225 (**)	1,537(+)

(*) Referência 9, pag. 137

(**) Referência 20, pag. 3 e pag. 57

(+) Tabela 7, pag. 11

III - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Os estudos teóricos acerca dos hidretos têm visado principalmente dois aspectos, que se referem 1) à forma do hidrogênio se apresentar no interior da rede metálica, e 2) à construção de modelos que reproduzam as isotermas medidas de concentração de hidrogênio no metal versus a pressão de equilíbrio referente a tal concentração. Neste trabalho experimental nos restringiremos a relatar, apenas para garantir o bom entendimento da matéria, as teorias construídas até o presente para explicar esses dois aspectos de física dos hidretos metálicos, assunto por si vasto e de interesse atual.

III.1 - O HIDROGÊNIO NA REDE CRISTALINA

Até recentemente dois modelos se antepunham e procuravam explicar o estado do hidrogênio no interior da rede cristalina metálica do hidreto. Esses modelos eram denominados Protônico e Aniônico, os quais procuramos caracterizar abaixo e de forma simplificada.

Protônico: os níveis $1s$ do hidrogênio estão acima do nível de Fermi do metal. Portanto o hidrogênio cede seu elétron ao metal, aparecendo como o íon H^+ . Esse modelo explicava com relativo sucesso as propriedades de condutividade, efeitos de campo elétrico e mobilidade do hidrogênio no hidreto.

Aniônico: os níveis $1s$ do hidrogênio estão abaixo do nível de Fermi do metal. Portanto o hidrogênio recebe um elétron do metal, aparecendo como o íon H^- . Por sua vez, esse modelo explicava melhor as entalpias de formação e as semelhanças dos hidretos com os halogênios.

As medidas de outras propriedades dos hidretos não eram conclusivas, favorecendo ora o modelo Protônico (como a suscetibilidade magnética), ora o Modelo Aniônico (distância metal-hidrogênio, coexistência oxigênio-hidrogênio no interior do hidreto, etc.).

Posteriormente um novo modelo, denominado Terceiro Modelo, abarcou os dois já citados, considerando que os estados do hidrogênio possuem uma região de energia comparável aos estados do metal, podendo formar um estado (ligação) tipo metálica ou covalen

te. Cada estado seria parte tipo metal e parte tipo hidrogênio. O correriam então, misturas e hibridizações entre o orbital ls do hidrogênio e as bandas do metal. Como exemplos de aplicações desse modelo podemos citar:

- 1) Hidreto de Paládio (monohidreto) - ocorre a mistura da banda sp do metal com os orbitais do hidrogênio, resultando uma banda modificada com mais baixa energia. Os elétrons do hidrogênio iriam preencher esses estados metálicos vazios abaixo do nível de Fermi, o que seria a doação dos elétrons dos hidrogênios ao metal, ou seja, o Modelo Protônico.
- 2) Dihidretos e Trihidretos - ocorre a formação de novos estados "baixos" associados aos átomos de hidrogênio, ocupados pelos elétrons adicionais, o que seria a recepção dos elétrons do metal pelos hidrogênios, ou seja o Modelo Aniônico.

Sobre esse Terceiro Modelo devemos fazer as seguintes observações:

- a) A estrutura de bandas é calculada em computador usando o método APW (augmented plane wave - Switendick e outros, Refs. 15 e 16), considerando potenciais cristalinos tipo Hartree-Fock - Slater autoconsistentes e desconsiderando-se correções relativísticas;
- b) As energias das novas bandas dependem das distâncias hidrogênio-hidrogênio, que por sua vez são determinadas pelo tipo de sítios ocupados pelo hidrogênio e pelos tamanhos dos átomos do metal. A posição relativa das várias bandas de energia determinam a formação e estabilidade dos hidretos.

Os modelos acima, essencialmente baseados na teoria de bandas, tentam caracterizar o primeiro dos aspectos referidos na introdução. Quanto ao segundo aspecto mencionado, de grande importância prática, descreveremos sucintamente a seguir, dois modelos que permitem estimar ou derivar as propriedades termodinâmicas: um modelo de mecânica estatística e um modelo variacional (a teoria de Miedema).

III.2 - ISOTERMAS PRESSÃO-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS HIDRETOS

A reação de formação do hidreto é uma reação gás-sólido. A uma dada temperatura e pressão de hidrogênio corresponde em equilíbrio uma concentração de hidrogênio no metal. Levantando-se esses pontos de equilíbrio, verificamos que a pressão de equilí-

brío de hidrogênio depende da temperatura e da concentração de hidrogênio no metal numa relação expressa idealmente no Gráfico 3 a baixo.

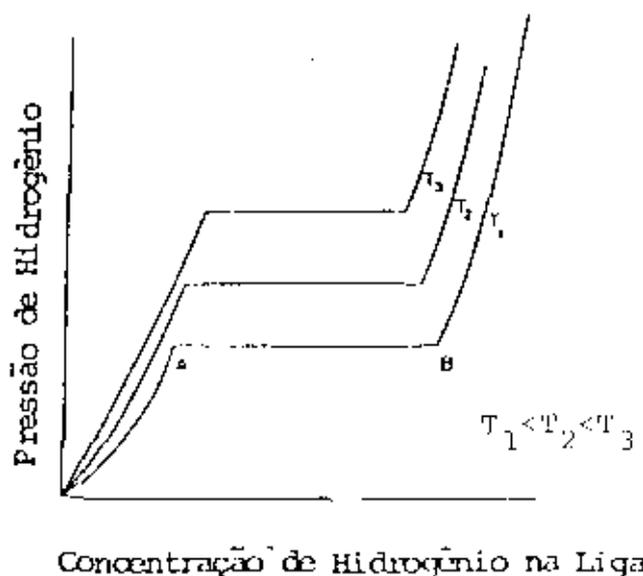


Gráfico 3: Isotermas pressão vs concentração para sistemas metal-hidrogênio idealizados

Tomando-se uma dessas isotermas (Gráfico 4) verificamos que até atingir o ponto y o hidrogênio apresenta-se dissolvido no metal. Do ponto y até o ponto x a pressão de equilíbrio mantém-se constante (assim ocorre de fato com alguns compostos, mas em geral, esses platôs são distorcidos, chegando mesmo a existir configurações completamente fora desse padrão) e aí coexistem as duas fases metal-hidreto, o que pode ser provado com o uso de Raios-X. Quando se atinge o ponto x, todo o metal reagiu, formando hidreto. A partir desse ponto temos novamente solução sólida do hidrogênio, agora no hidreto. Em muitos casos a reação apresenta duas fases, por exemplo o Ferro-Titânio, resultando dois platôs (Gráfico 5) sendo o primeiro de formação do monohidreto $FeTiH$ e o segundo de formação do dihidreto $FeTiH_2$.

Nesse campo situam-se muitos trabalhos teóricos formulando modelos estatísticos que permitem calcular funções-partição que explicam e reproduzem tais isotermas. Uma boa descrição de alguns desses modelos estatísticos (Lacher, Harasima, Rees, Libowitz, etc.) pode ser encontrada na dissertação de mestrado de Regis Cabral, apresentada a este Instituto (Ref. 17).

Essencialmente interessados em usar as propriedades termodinâmicas desses hidretos, adotamos, por conveniência, apenas a Regra de Vant't Hoff, que passamos a descrever.

Consideremos a reação de formação do hidreto (Gráfico

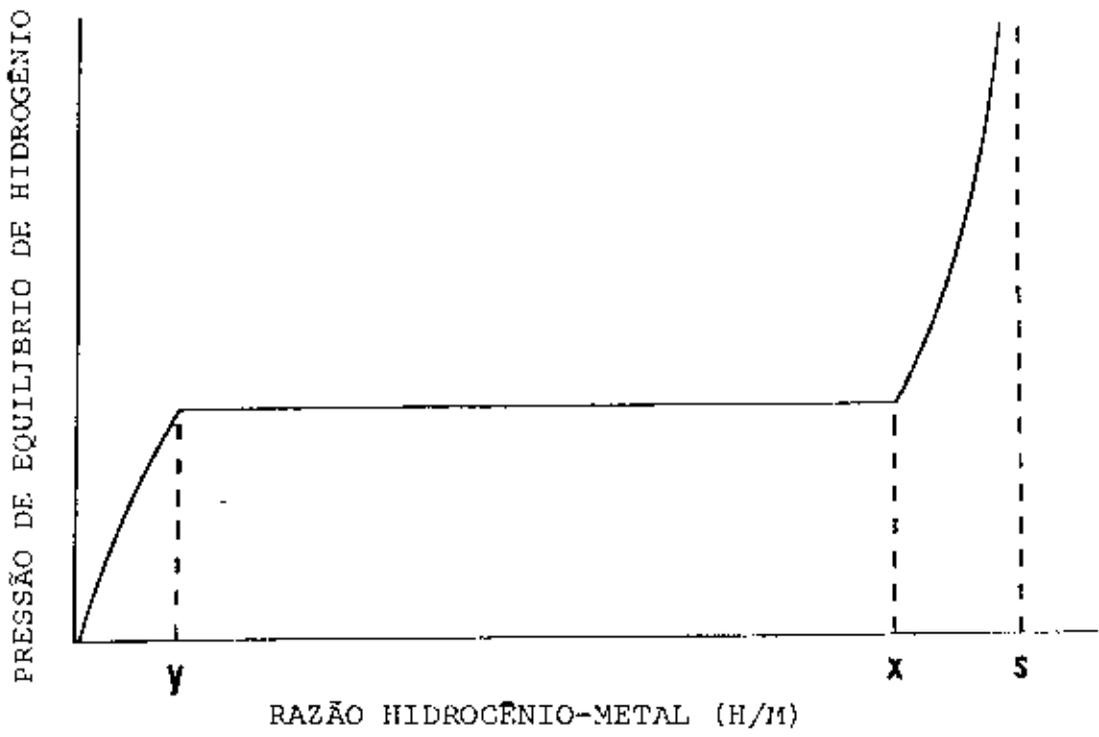


Gráfico 4: Isoterma pressão - composição

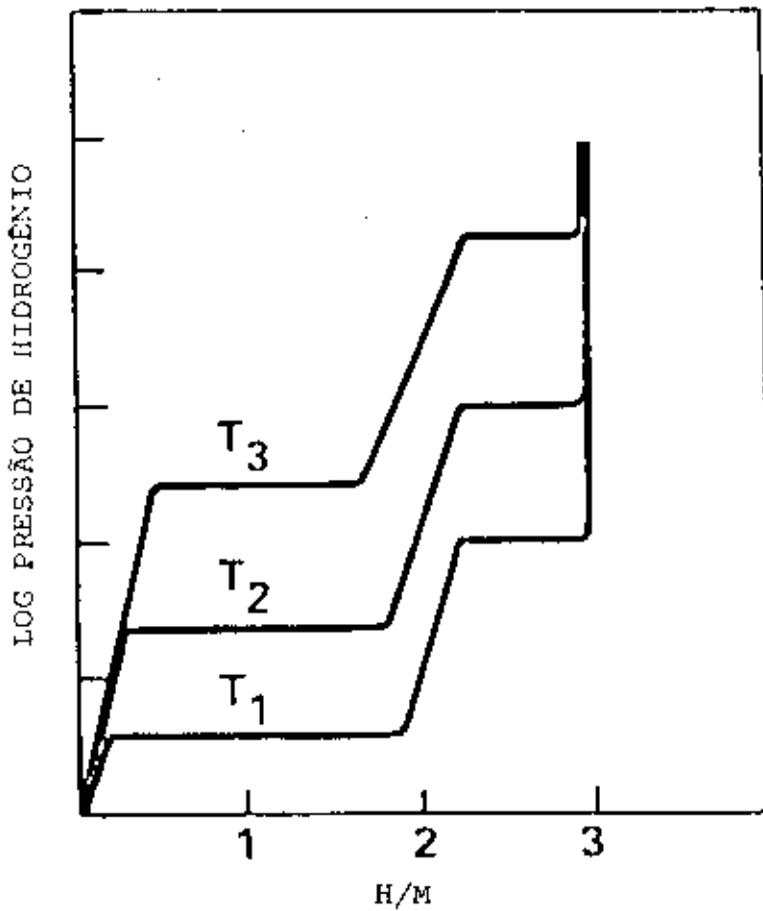
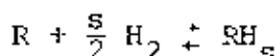


Gráfico 5: Isotermas pressão-composição para sistema hidrogênio-metal que apresenta duas fases na formação do hidreto

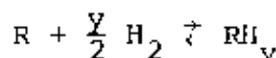


R: metal

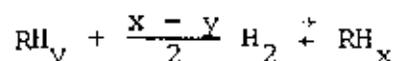
s: 1, monohidreto

s: 2, dihidreto, etc.

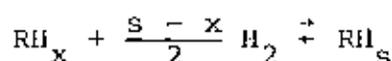
Para a fase de solução sólida de hidrogênio no metal, temos:



Para a reação propriamente dita:



Para a solução de hidrogênio no hidreto:



Existindo mais de um hidreto, novos platôs aparecem. Os hidretos de Mg e Mg_2Ni apresentam apenas uma fase, cujas estequiometrias correspondem a MgH_2 e Mg_2NiH_4 .

Se supusermos:

a) A quantidade de hidrogênio dissolvido na fase metálica é desprezível ($y = 0$)

b) O desvio da estequiometria da reação é pequeno ($x = s$)

então o equilíbrio da reação é bem descrito pela equação de Van't Hoff:

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln K_p = \frac{\Delta H_f}{RT^2}$$

sendo K_p : constante de equilíbrio da reação

ΔH_f : entalpia de formação padrão

T : temperatura absoluta

R : constante dos gases

De fato essas hipóteses são bastante sólidas para o caso dos hidretos do sistema Magnésio-Níquel, como veremos adiante.

A constante de equilíbrio é dada

$$K_p = \frac{(RH_s)}{(R) (H_2)^{-s/2}} = P_{H_2}^{-s/2} \text{ (atm)}$$

pois RH_s , R sólidos $\Rightarrow (RH_s) = (R) = 1$;

$$H_2 \text{ gás} \Rightarrow (H_2) = P_{H_2} \text{ (atm)}$$

Se ΔH_f é tomado constante para uma razoável faixa de temperatura, então

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln P_{H_2}^{-s/2} = \frac{\Delta H_f}{RT^2} \Rightarrow \ln P_{H_2} \text{ (atm)} = \frac{2}{s} \frac{\Delta H_f}{RT} + C$$

C: constante de integração

A energia livre de formação padrão é

$$\Delta G_f (T) = - RT \ln K_p = \frac{s}{2} RT \ln P_{H_2}$$

e a entropia de formação padrão

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f - \Delta G_f}{T}$$

portanto

$$\Delta H_f - \Delta G_f = -C \frac{s}{2} RT = T \Delta S_f \rightarrow C = -\frac{s}{2} \frac{\Delta S_f}{R}$$

ou seja

$$\ln P_{H_2} \text{ (atm)} = \frac{2}{s} \frac{\Delta H_f}{RT} - \frac{2}{s} \frac{\Delta S_f}{R}$$

Experimentalmente mede-se

$$\ln P_{H_2} \text{ (atm)} = -\frac{\Lambda}{T} + B$$

por comparação com a equação obtida tira-se os valores de ΔH_f , ΔS_f e ΔG_f .

Devemos ainda mencionar o fato de as isotermas obtidas nos processos de formação dos hidretos (absorção de hidrogênio) não coincidirem com as isotermas obtidas nos processos de dissociação dos hidretos (dessorção de hidrogênio), como podemos ver no Gráfico 6 adiante para o caso do Ferro-Titânio. Não procuramos dar explicações a este fenômeno de histerese. Queremos apenas salientar que, na obtenção das curvas isotérmicas, deve-se discriminar se a curva é de absorção ou de dessorção, já que estas não coincidem. Nossas isotermas são de acordo com a convenção corrente, as de dissociação.

Por fim, vamos descrever a teoria de Miedema acerca da determinação das propriedades termodinâmicas dos hidretos metálicos ternários.

Miedema (Ref. 18 e 19) estudando a estabilidade dos hidretos metálicos, chegou à seguinte regra, conhecida como regra de estabilidade reversa: quanto menos (mais) estável é um composto binário, mais (menos) estável é o hidreto que se forma com este composto.

Para os hidretos ternários, ou seja, hidretos de ligas binárias, Miedema desenvolveu um modelo bastante simples, permitindo calcular o sinal do calor da formação do hidreto e seu valor aproximado. Nesse modelo, o autor faz a hipótese de que o composto binário estudado possui uma fórmula geral AB_n , $n > 1$, sendo que não há contato direto entre os átomos do elemento A e seus vizinhos próximos. Assume também, que na formação do hidreto, os áto

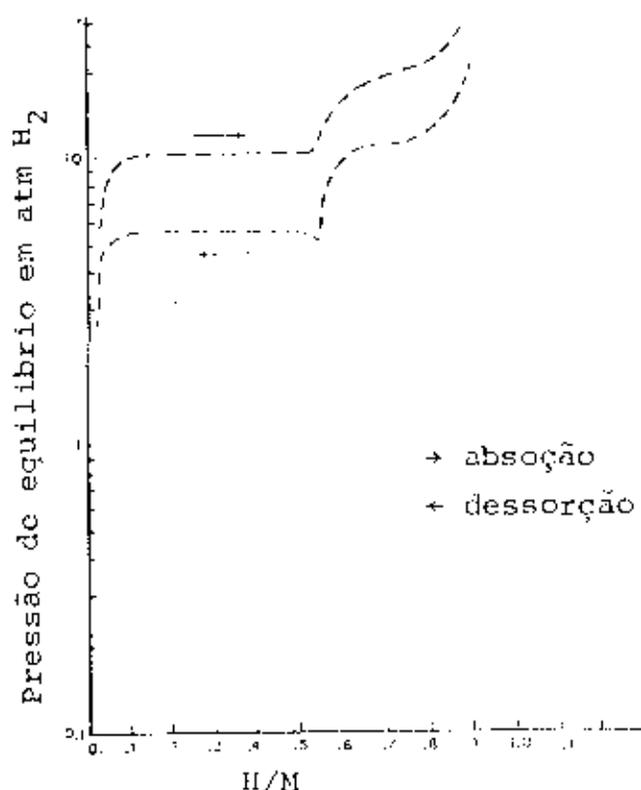
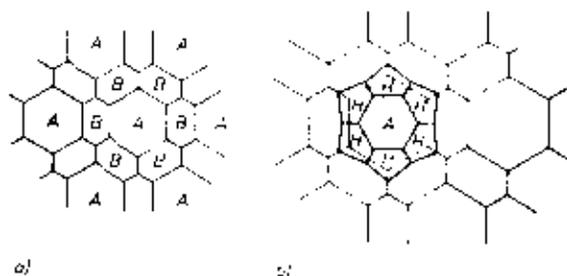


Gráfico 6: Fenômeno de histerese para o Ferro-Titânio

mos do hidrogênio vão ocupar o espaço entre A e B, aparecendo uma região de contato entre A e H e entre B e H, fazendo com que o contato entre A e B seja grandemente reduzido. Partindo dessas hipóteses, Miedema mostra que, de um balanço de energia cinética e potencial para o sistema, decorre que:

$$\Delta H (AB_n H_{2m}) = \Delta H (AH_m) + \Delta H (BH_m) - \Delta H (AB_n)$$

Nessa expressão podemos ver o significado da regra da estabilidade reversa. A Tabela 9 mostra alguns resultados de aplicação desse modelo, com o qual pode-se estimar o ΔH de formação para inúmeros hidretos, constituindo-se um método de grande utilidade na busca de novas e melhores ligas metálicas destinadas ao armazenamento de hidrogênio.



Representação esquemática da formação de hidreto ternário (Miedema)
a) Composto binário AB_n (n > 1), A, B elementos de transição
b) Com a absorção, a rede se expande para acomodar o hidrogênio
Assume-se que, não ocorre a difusão de átomos de A e B (relativamente um ao outro) nas temperaturas envolvidas.

TABELA 9

Composto	Hidreto	Solução sólida	Pressão do platô	Temp. °C	ΔH_T kcal/mol H_2	ΔH_P kcal/mol H_2	ΔH_{calc} kcal/mol H_2
LaCo ₅	LaCo ₅ H _{4,3}	LaCo ₅ H _{0,2}	0,04	21	-10,8	-10,7	-14,7
PrCo ₅	PrCo ₅ H _{3,8}	PrCo ₅ H _{0,2}	0,51	21	-9,2	-9,2	-12,7
NdCo ₅	NdCo ₅ H _{2,7}	NdCo ₅ H _{0,25}	0,71	22	-10,2	-9,0	-11,7
CeCo ₅	CeCo ₅ H ₃	CeCo ₅ H _{0,45}	2,0	26	-9,3	-8,5	-11,7
SmCo ₅	SmCo ₅ H ₃	SmCo ₅ H _{0,25}	3,3	20	-7,8	-6,1	-10,7
GdCo ₅	GdCo ₅ H _{2,8}	GdCo ₅ H _{0,3}	24	21	-	-6,9	-7,7
TbCo ₅	TbCo ₅ H ₂	TbCo ₅ H ₂	34	21	-	-6,7	-6,10
ThCo ₅	ThCo ₅ H ₃	ThCo ₅ H _{0,5}	46	21	-	-6,5	-2,10
LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	LaNi ₅ H _{0,4}	1,5	20	-7,4	-8,6	-13,5
PrNi ₅	PrNi ₅ H _{6,4}	PrNi ₅ H ₂	12	20	-7,3	-7,3	-8,5
NdNi ₅	NdNi ₅ H _{6,2}	NdNi ₅ H ₂	20	20	-7,0	-7,0	-7,5
SmNi ₅	SmNi ₅ H _{1,6}	SmNi ₅ H ₂	60	20	-	-6,4	-6,5
GdNi ₅	GdNi ₅ H _{2,9}	GdNi ₅ H ₂	120	20	-	-6,0	-5,5

* A pressão do platô se refere à isoterma na temperatura indicada

* ΔH_T calculado a partir da pressão do platô

* ΔH_P calculado de $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, utilizando-se

$\Delta S = -30$ cal/mol em todos os casos

* ΔH_{calc} calculado pelo modelo de Miedema para AB_5H_4 , exceto para

LaNi₅H₆

Ref. 20

IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

IV.1 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DAS LIGAS

Apresentamos abaixo alguns dados físicos e químicos referentes ao magnésio e ao níquel e o diagrama de fases das ligas de Magnésio-Níquel.

Magnésio:	Nº atômico	12
Mg	Peso atômico	24,305
	<u>Ponto de ignição</u>	623°C (1 atm de pressão de O ₂)
	<u>Ponto de fusão</u>	648,8 ± 0,5°C
	<u>Ponto de ebulição</u>	1090°C
	Densidade	1,738g/ml (20°C)
	Estrutura cristalina	..	hexagonal
	Estrutura eletrônica	..	(Ne) 3s ²
Níquel :	Nº atômico	28
Ni	Peso atômico	58,71
	<u>Ponto de fusão</u>	1453°C
	<u>Ponto de ebulição</u>	2732°C
	Densidade	8,902g/ml (20°C)
	Estrutura cristalina	..	cúbica de face centrada
	Estrutura eletrônica	..	(Ar) 3d ⁸ 4s ²

A produção de ligas de Magnésio-Níquel acarreta algumas dificuldades específicas. O magnésio é um elemento pirofórico e sua fusão deve ser feita na ausência de oxigênio (ar), a vácuo ou a atmosfera inerte ou redutora. Além disso, a temperatura de vaporização do magnésio (1090°C) é inferior à temperatura de liquefação do níquel (1453°C), acarretando sérios problemas de evaporação de magnésio. Para resolvermos esses dois problemas, adotamos um processo de dissolução de pequenos pedaços de níquel em magnésio líquido a atmosfera controlada (em vácuo a evaporação do magnésio seria excessiva), trabalhando a uma temperatura não muito superior a de fusão do magnésio para minimizarmos sua vaporização. Assim, evitamos também a formação do composto MgNi₂, que ocorre a temperaturas mais elevadas e que sabíamos não formar hidreto nas condições utilizadas por nós (Reilly e outros, Ref. 22).

IV.1.1 Material utilizado

PORCENTAGEM EM PESO DE NÍQUEL

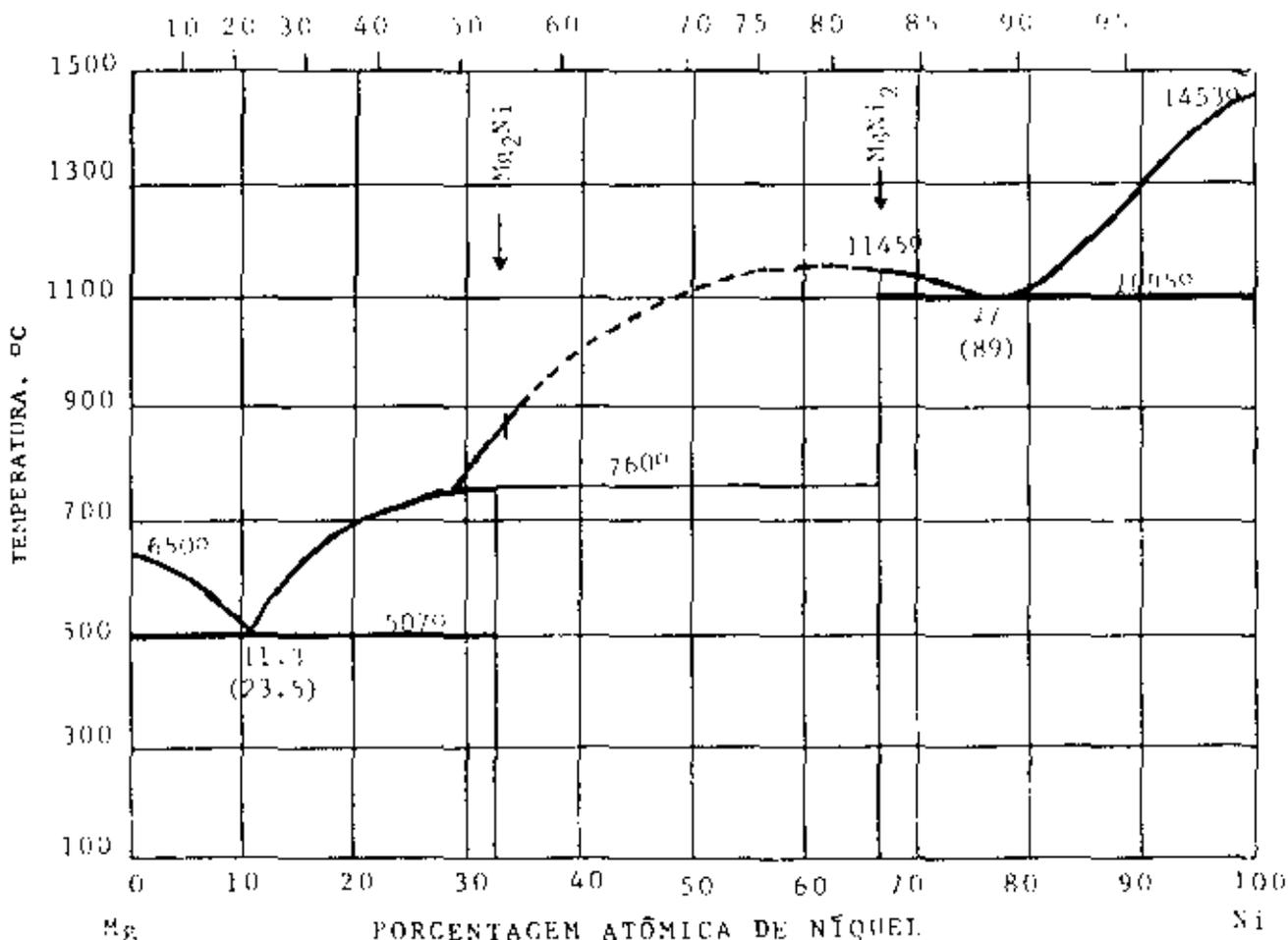


Gráfico 7: Diagrama de Fase Magnésio-Níquel. Ref. 21

Mg: Fabricado pela Normal - Noruega, adquirido da Impormetal Betina, em forma de almofadas com peso aproximado de 6 Kg. Grau de pureza de 99,8% (obtido do fornecedor).

Ni: Fabricado pela Inco - Canadá, adquirido de Davar S.A., em forma de placas com peso aproximado de 8,5 Kg e grau de pureza de 99,97% em níquel-cobalto, com teor máximo de 0,03% de cobalto (obtido do fornecedor).

Ar: Utilizado na atmosfera controlada, fabricado e adquirido da Oxigênio do Brasil S.A. em cilindros de alta pressão (aproximadamente 150 Kg/cm²) contendo 10 m³ de gás. Foi utilizado o argônio tipo "S" (Nertal) com pureza mínima de 99,99% (obtida do fornecedor).

Terras Raras: Adquirido da Metalúrgica Colibri Ltda, em forma de (mischmetal) almofadas quadradas com grau de pureza de 96%, contida apenas por ferro e ítrio, segundo o fornecedor.

O magnésio foi utilizado em pedaços polidos, retirando-se sua camada de óxido. O níquel foi polido e usinado a peque

nas raspas em torno mecânico. Os cadinhos utilizados foram usinados de grafite comercial. Todo material, antes de utilizado, foi rigorosamente limpo com acetona P.A., inclusive o cadinho. As composições obtidas junto aos fornecedores estão relacionadas no apêndice 2.

IV.1.2 - Montagem experimental

Apresentamos abaixo um esquema (Figura 2) do aparato experimental (Figura 1) utilizados na fusão das ligas de Magnésio-Níquel:

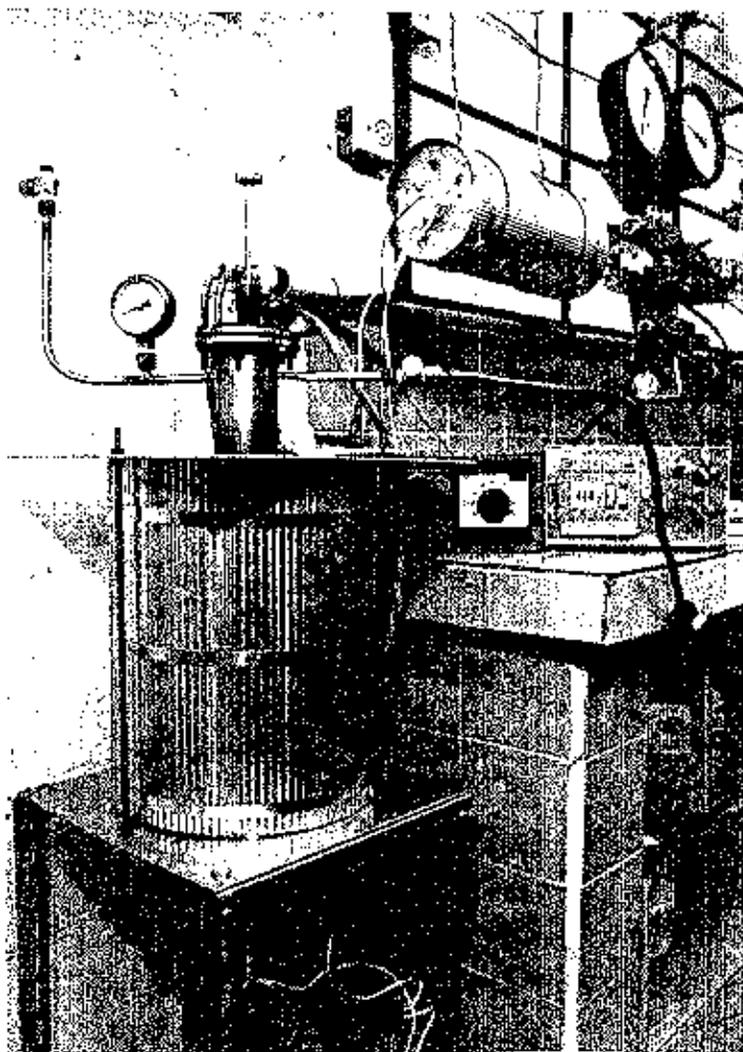


Figura 1: Aparato experimental utilizado na fusão das amostras (pequenas quantidades) de ligas de Magnésio-Níquel

Sequência de operação do sistema:

- a) Colocação do cadinho e fechamento do recipiente de atmosfera controlada;
- b) Purgas com operações sucessivas de vácuo - pressão de argônio;
- c) Aquecimento do recipiente e ajuste da temperatura para 750°C ,

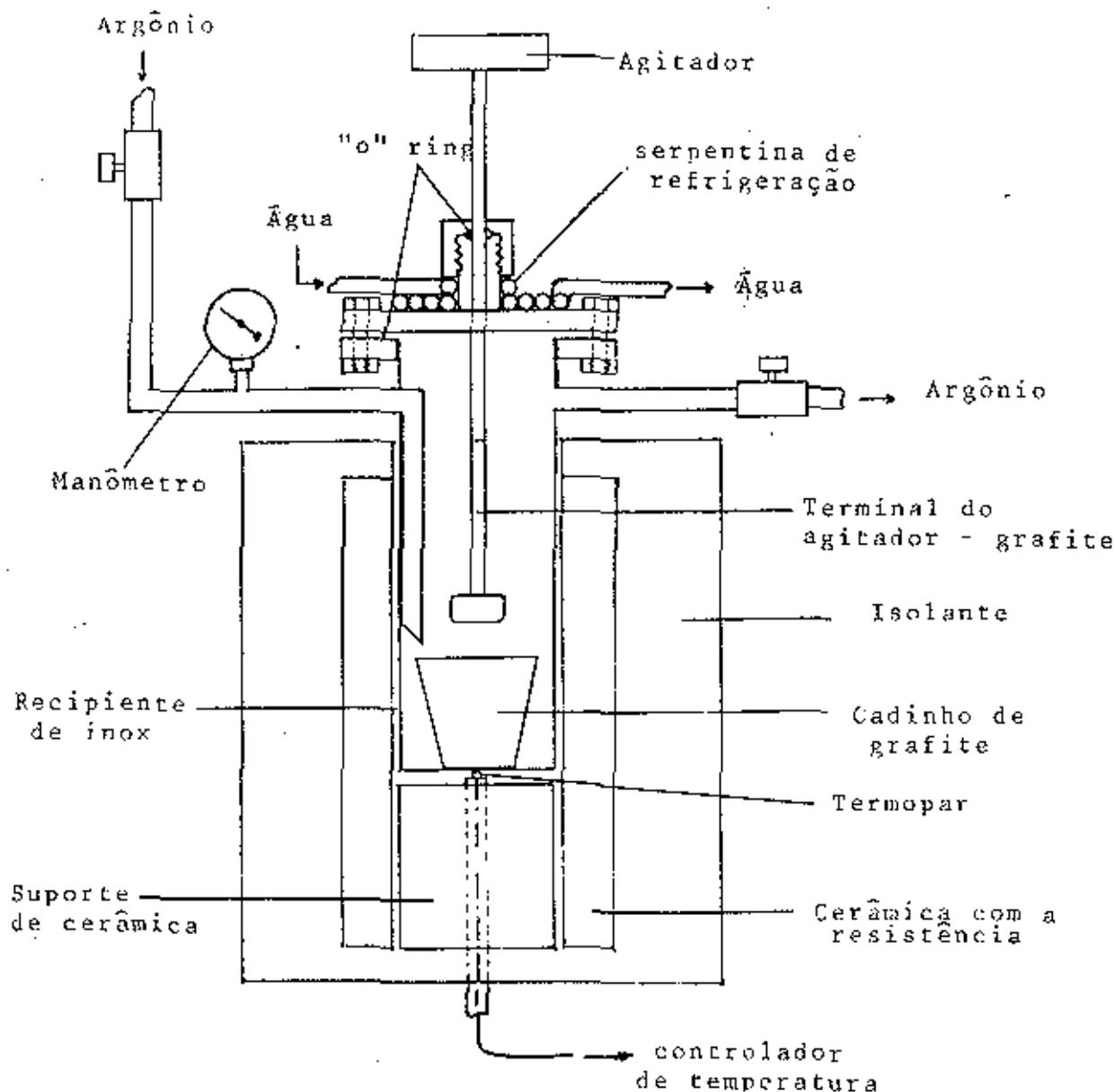


Figura 2: Sistema utilizado na produção de pequenas quantidades das ligas de Magnésio-Níquel

Forno	Tensão	110V
	Resistência ..	10Ω (20°C)
	Potência	1200W
Cadinho	Grafite comercial com capacidade de 25 ml	
Agitador	Expremidade de grafite comercial	
Atmosfera	Argônio "S"	
Temperatura de trabalho ..	750°C	
Tempo de fundição	Entre duas horas (5% peso Ni) e 2 horas e meia (54,7% peso níquel)	
Tempo de agitação	60 minutos, de forma intercalada (aproximadamente de 5 em 5 minutos)	

com pressão mantida em torno de 2 atm;

- d) Estabilizada a temperatura, procedia-se um tempo de agitação de 120/150 minutos;
- e) Terminado o processo de agitação, retirava-se o recipiente do forno, mantendo-se porém, a pressão de argônio, e portanto a ausência de ar. Dessa forma a liga resfriava-se rapidamente, impedindo que o níquel, elemento mais denso, precipitasse, o que poderia criar diferenças de concentração de níquel entre as partes inferiores e superiores do lingote. Realmente, ligas de Magnésio-Níquel fundidas em um forno de resfriamento lento apresentaram diferenças de concentração de níquel ao longo do perfil vertical do lingote de liga (Ref. 23);
- f) Uma vez o sistema à temperatura ambiente, a liga era retirada e pesada, (pela comparação com o peso inicial dos metais colocados no cadinho, podia-se verificar o teor de vaporização do magnésio;
- g) Corta-se um perfil vertical para análise microscópica, verificando-se a homogeneidade (ótica) da liga.

Foram fundidas diversas ligas com as seguintes concentrações em peso de níquel: 5%, 10%, 15%, 23,5% com 1% peso terras raras, 30% com 1% peso terras raras, 54,7% (Mg_2Ni) com 1% peso terras raras. A adição de 1% em peso de terras raras teve como objetivo, minimizar a contaminação da liga com oxigênio (ar). Dados de literatura indicaram que as terras raras, dada sua afinidade com o oxigênio, constituem-se em um meio empregado com sucesso para essa finalidade. Durante o processo de fundição, os óxidos de terras raras tendem a ocupar a superfície do metal líquido. Assim, depois de refriada, a contaminação de oxigênio pode ser separada da amostra, juntamente com as terras raras, eliminando-se o topo do lingote. Em nosso caso, esse processo era efetuado ao polirmos as amostras antes de serem estudadas.

IV.2 - ANÁLISE DAS LIGAS

Para a análise das ligas foram utilizados três processos: Metalografia Ótica, Microsonda Eletrônica e Espectroscopia de Raios-X em PÓ.

IV. 2.1 - Metalografia Ótica

Esse método consiste simplesmente em um polimento refi

nado e "fino" de um corte da amostra produzida e a observação da superfície com o auxílio de um microscópio. Tivemos dificuldades específicas devido a reação do magnésio com a água envolvida no processo de polimento e a oxidação da superfície durante o polimento, impedindo uma observação clara das estruturas de grãos das amostras. Utilizamos o Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia de Campinas - Unicamp. Podemos ver abaixo os resultados (fotografias) obtidos nesta análise:

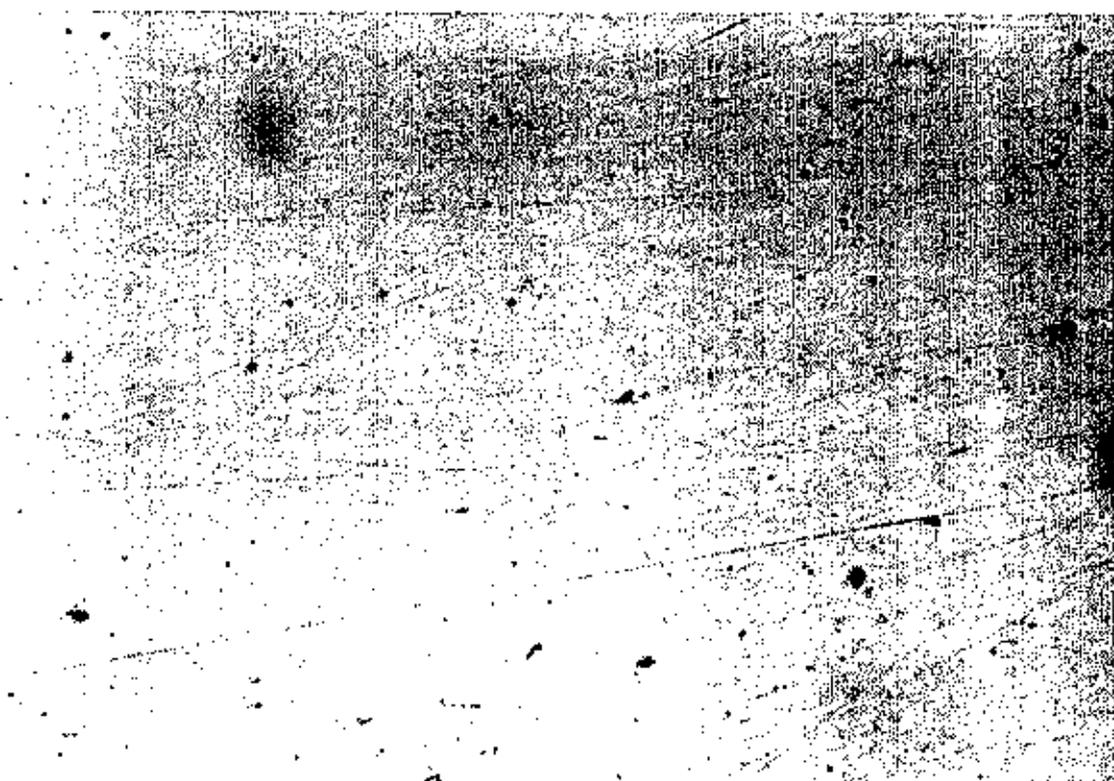


Figura 3: Magnésio puro. Amostra de uma das almofadas adquiridas para a produção das ligas. Os riscos são devidos ao processo de polimento. Os pontos e regiões negras, como nas fotos subsequentes, são devido à oxidação do magnésio

Aumento 150X

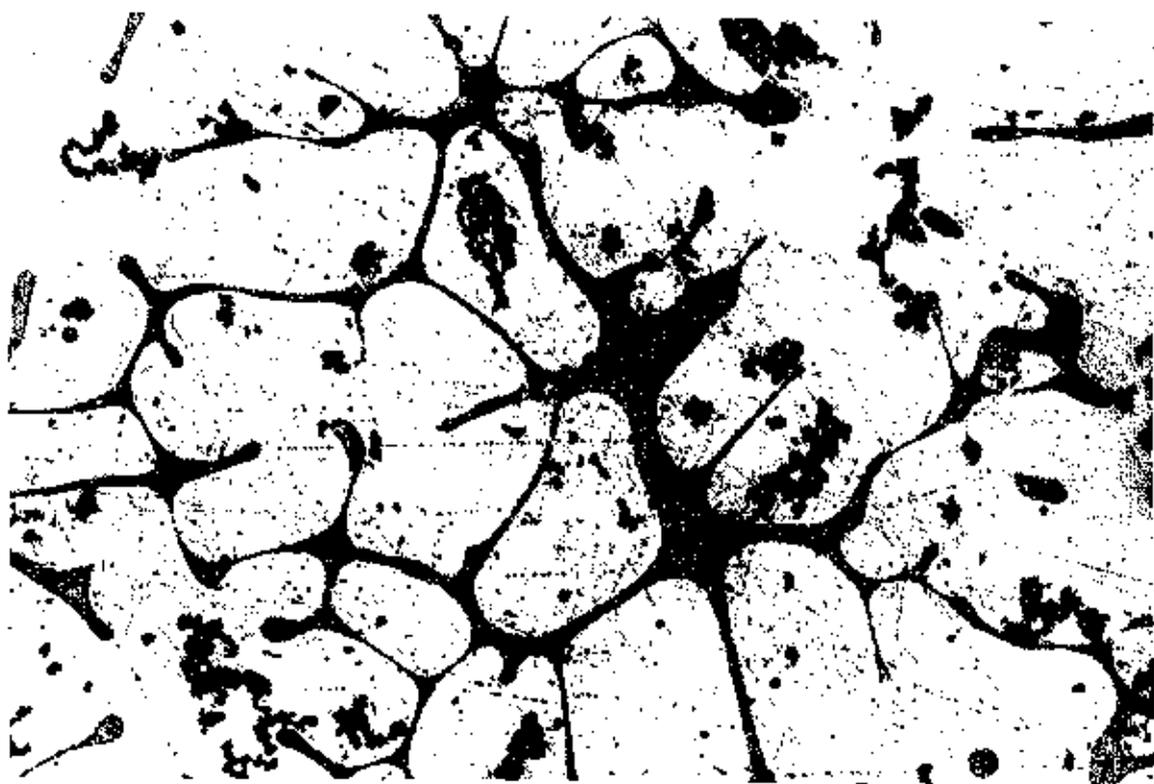


Figura 4: Magnésio - 5% peso níquel
Aumento 150X



Figura 5: Magnésio - 10% peso níquel
Aumento 150X

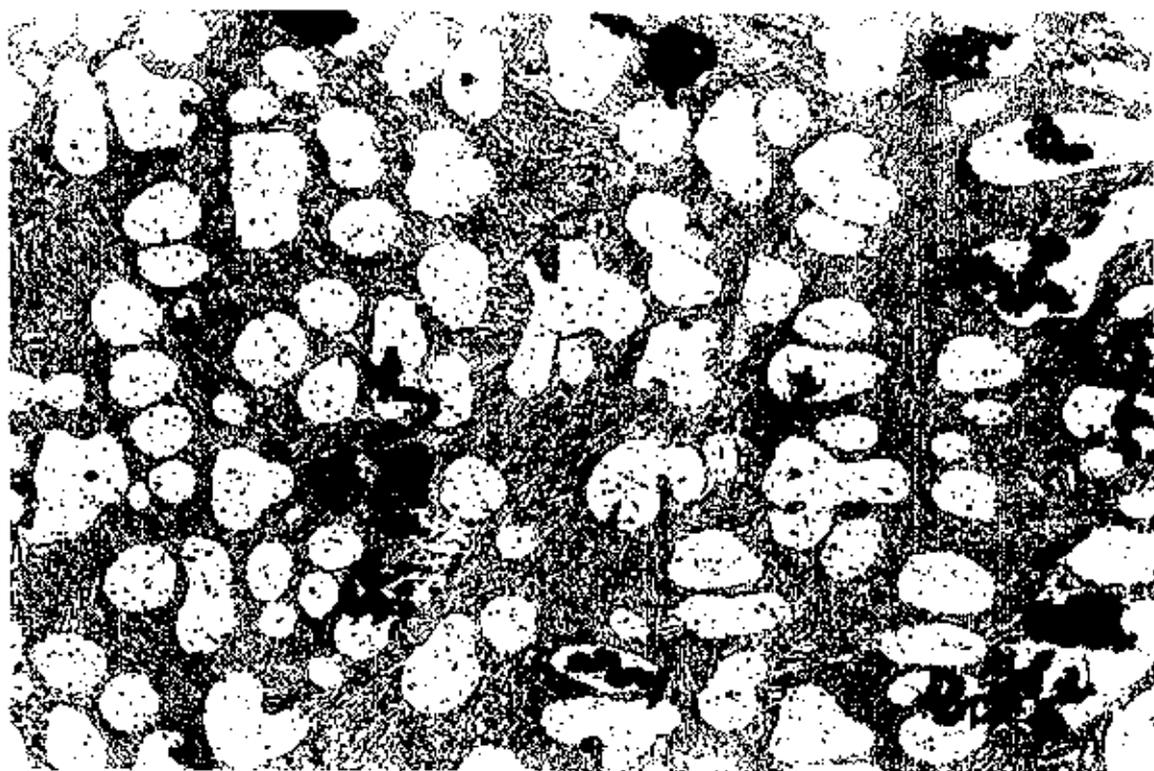


Figura 6: Magnésio - 15% peso níquel
Aumento 150X

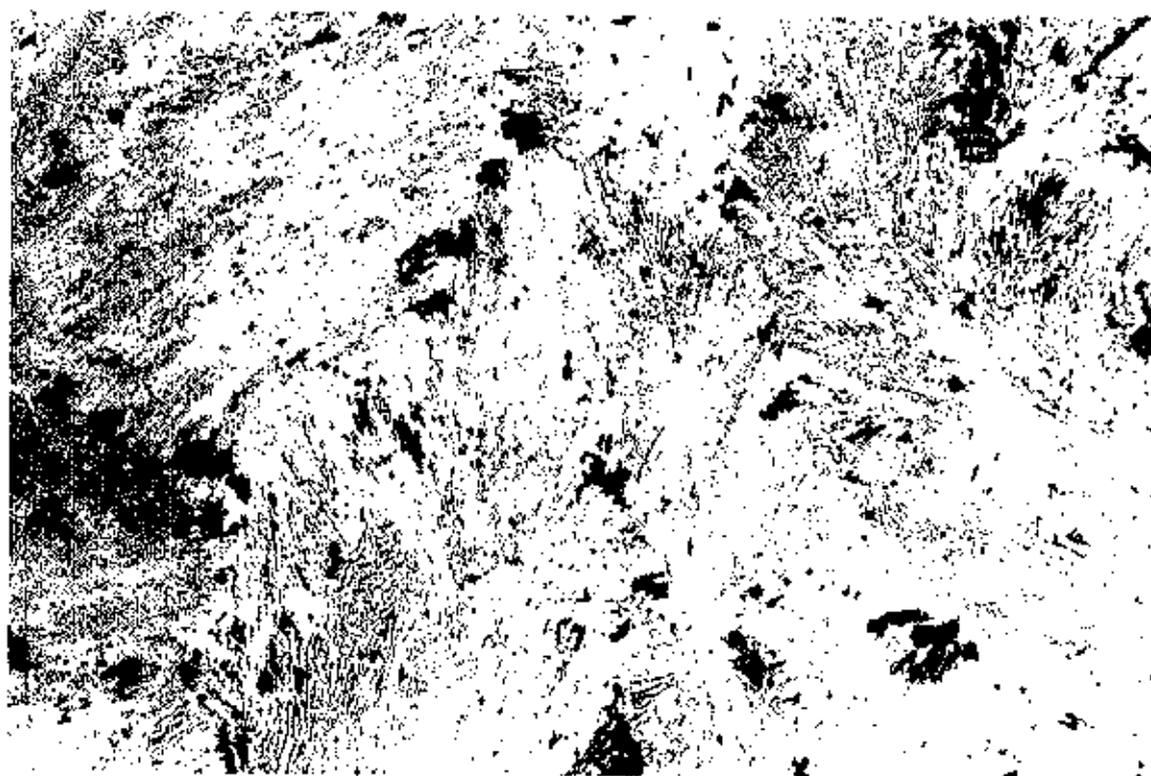


Figura 7: Magnésio - 23,5% peso níquel com 1% peso terras raras
Aumento 150X

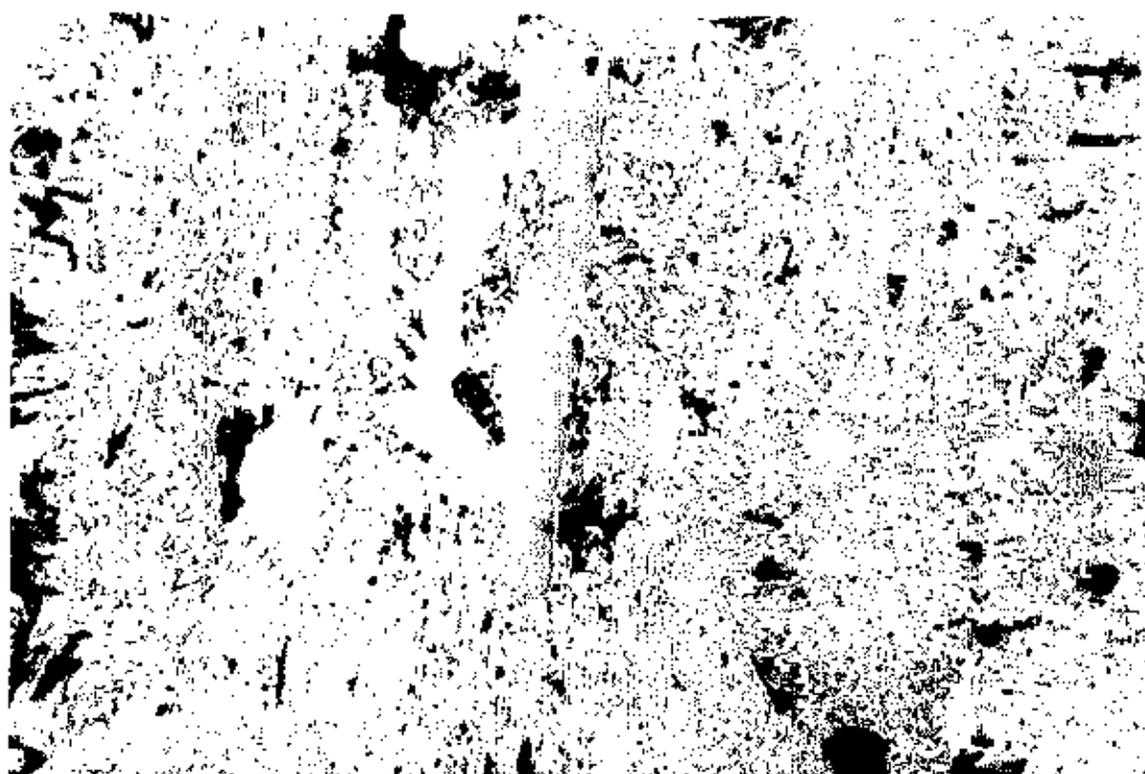


Figura 8: Magnésio 30% peso níquel com 1% peso terras raras
Aumento 150X

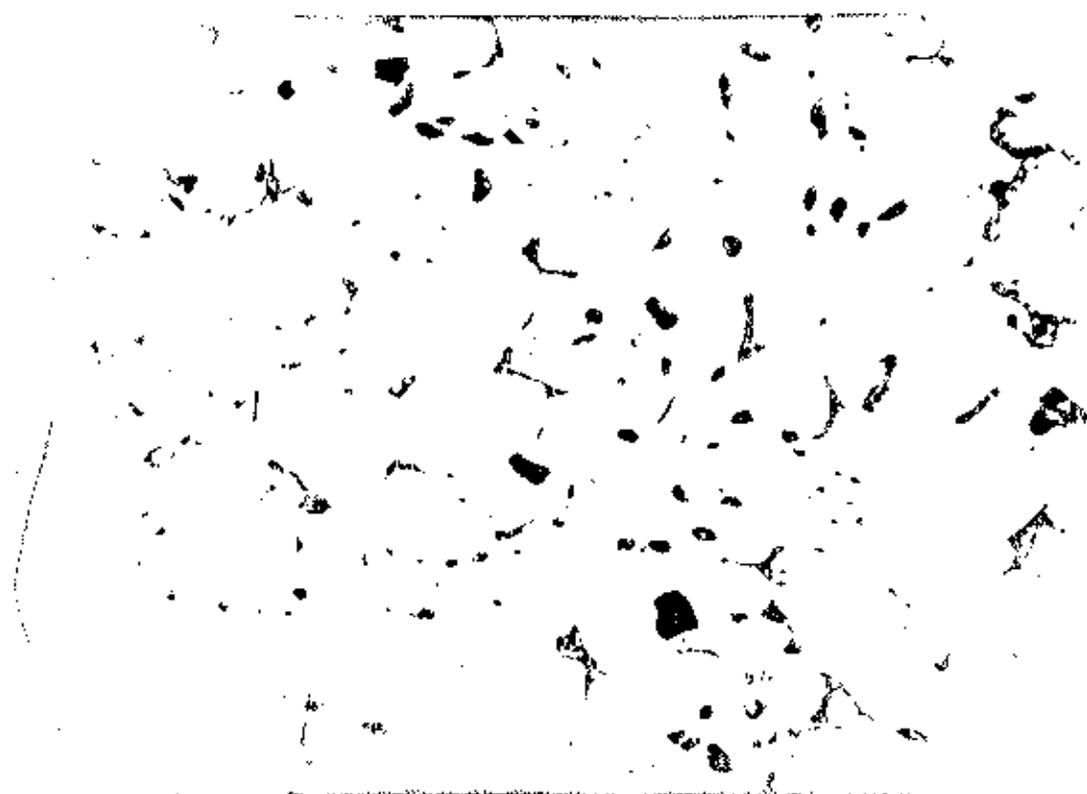


Figura 9: Magnésio - 54,7% peso níquel (Mg_2Ni) com 1% peso terras raras. Os pontos escuros são pequenos buracos na superfície da amostra. Aumento 150X



Figura 10: Magnésio - 5% peso níquel
Aumento 600X

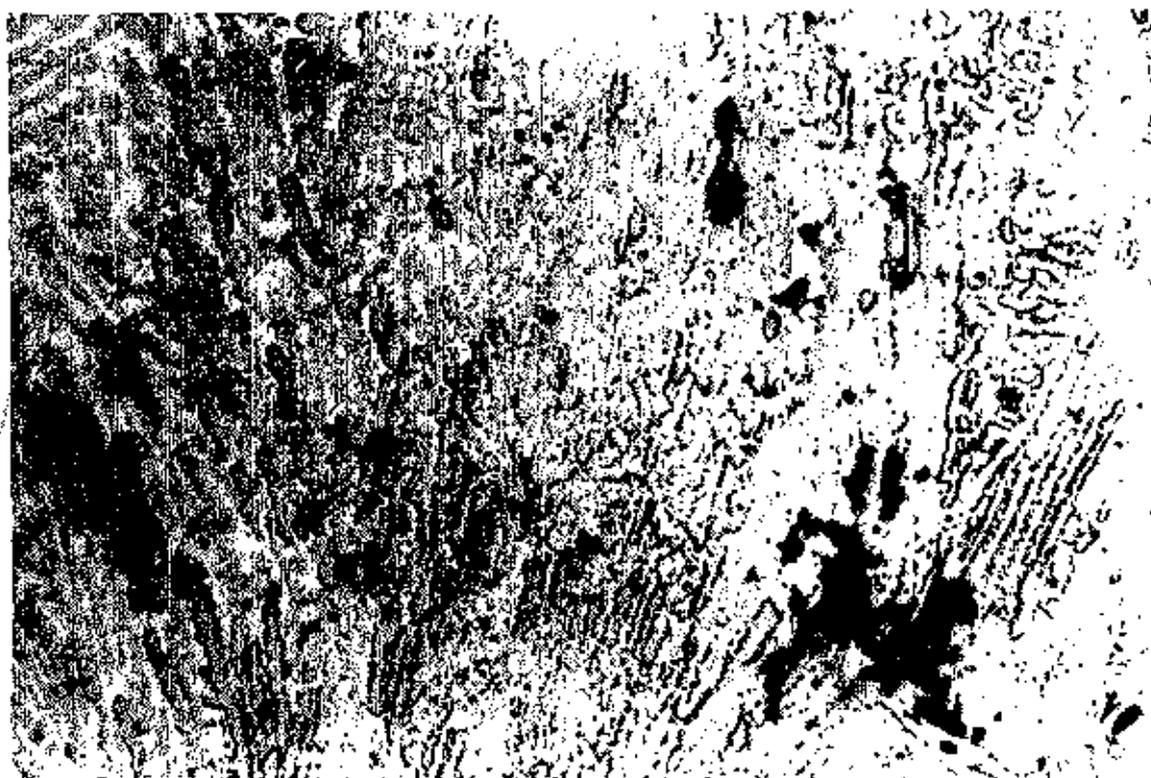


Figura 11: Magnésio - 23,5% peso níquel com 1% peso terras raras
Aumento 600X

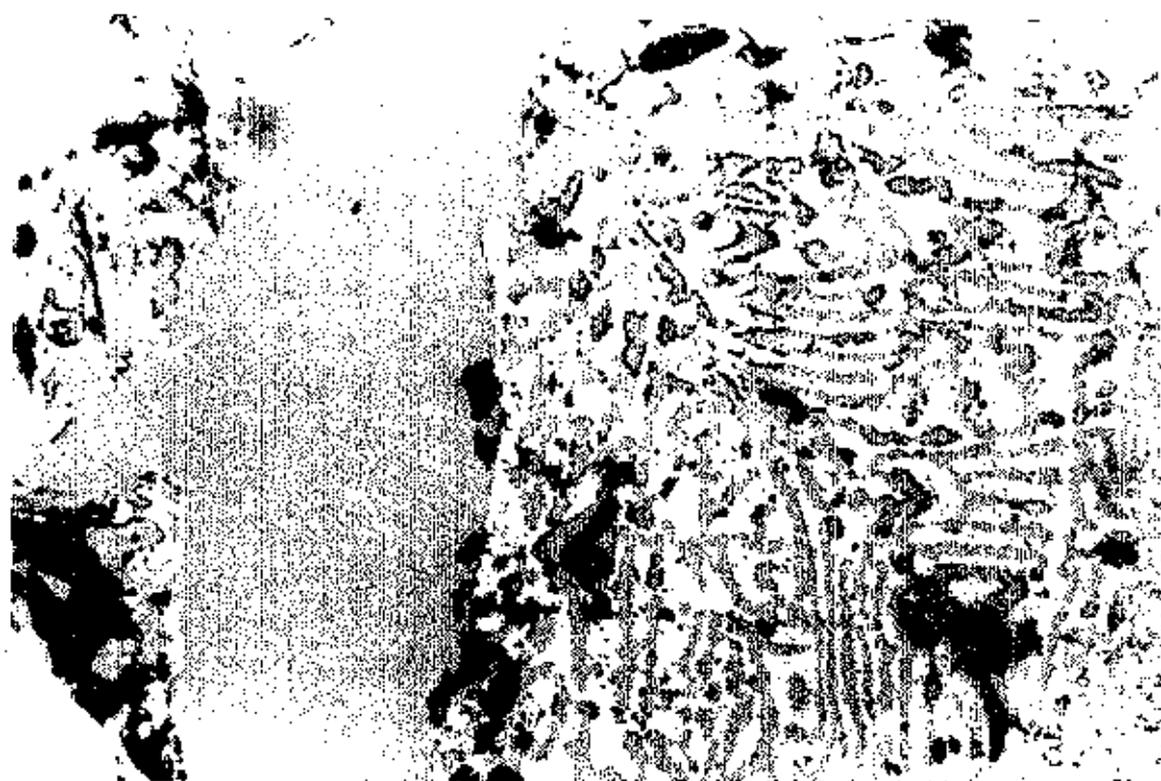


Figura 12: Magnésio - 30% peso níquel com 1% peso terras raras
Aumento 600X



Figura 13: Magnésio - 54,7% peso níquel (Mg_2Ni) com 1% peso terras raras. A parte escura é um dos buracos na superfície da amostra. Aumento 600X

Desses dados e de outros conhecidos da literatura, inferimos: primeiro, que nosso método de fusão das ligas foi bem sucedido, uma vez que as raspas de níquel desapareceram tendo se dissolvido no magnésio; segundo, que o composto intergranular observado (ver amostra de 5% peso de níquel) cresce em proporção aos grãos com o aumento da quantidade de níquel presente, o que nos levou a acreditar que o níquel esteja concentrado nessa região; terceiro, que tanto o magnésio puro como o magnésio 54,7% peso níquel (estequiometricamente Mg_2Ni) apresentam somente uma fase, formada por apenas um composto. A partir desses resultados, fizemos o seguinte modelo para explicar o processo de formação das amostras: dissolvido o níquel no magnésio líquido, com o resfriamento, ocorre a solidificação inicial da fase Mg_2Ni , ainda dispersa no magnésio líquido, exceto no caso da amostra com 54,7% peso níquel, pois nesse caso toda a amostra já teria se solidificado apresentando apenas uma fase. Quando o magnésio começa a cristalizar, segrega Mg_2Ni que ocupa o espaço intergranular. Consequentemente, as amostras com mais níquel apresentam maiores regiões intergranulares. De fato essas regiões aumentam até não existirem mais os grãos, podendo ainda distinguir-se as duas fases (por exemplo a amostra 23,5% peso níquel). Para completar o quadro, devemos demonstrar que o níquel se situa realmente no espaço intergranular, que forma com o magnésio o composto Mg_2Ni , e investigar a existência de outras fases ou compostos não distinguíveis com o método ótico. Para isso recorremos à Microsonda Eletrônica e ao Espalhamento de Raios-X em pó.

IV.2.2 - Microsonda Eletrônica

Para essa análise utilizamos a Microsonda Eletrônica SEMA (Scanning Electron Analyzer) modelo XMA - 5B do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Estado Sólido do Instituto de Física da Unicamp. Os resultados (espectros) obtidos são apresentados abaixo, Gráficos 8 e 9.

Com esses dois espectros demonstramos a primeira parte de nosso modelo, uma vez que podemos ver que o níquel está concentrado no espaço intergranular, existindo apenas traços de níquel no interior do grão, em parte devido à contaminação ocorrida no processo de polimento da amostra. No espaço intergranular detectamos a presença de magnésio e níquel numa proporção que não pode ser medida com exatidão. Os dados são relacionados adiante.

Os picos referentes ao ouro são devidos a uma "mascara" de ouro evaporada sobre a amostra para evitar a oxidação da mesma.

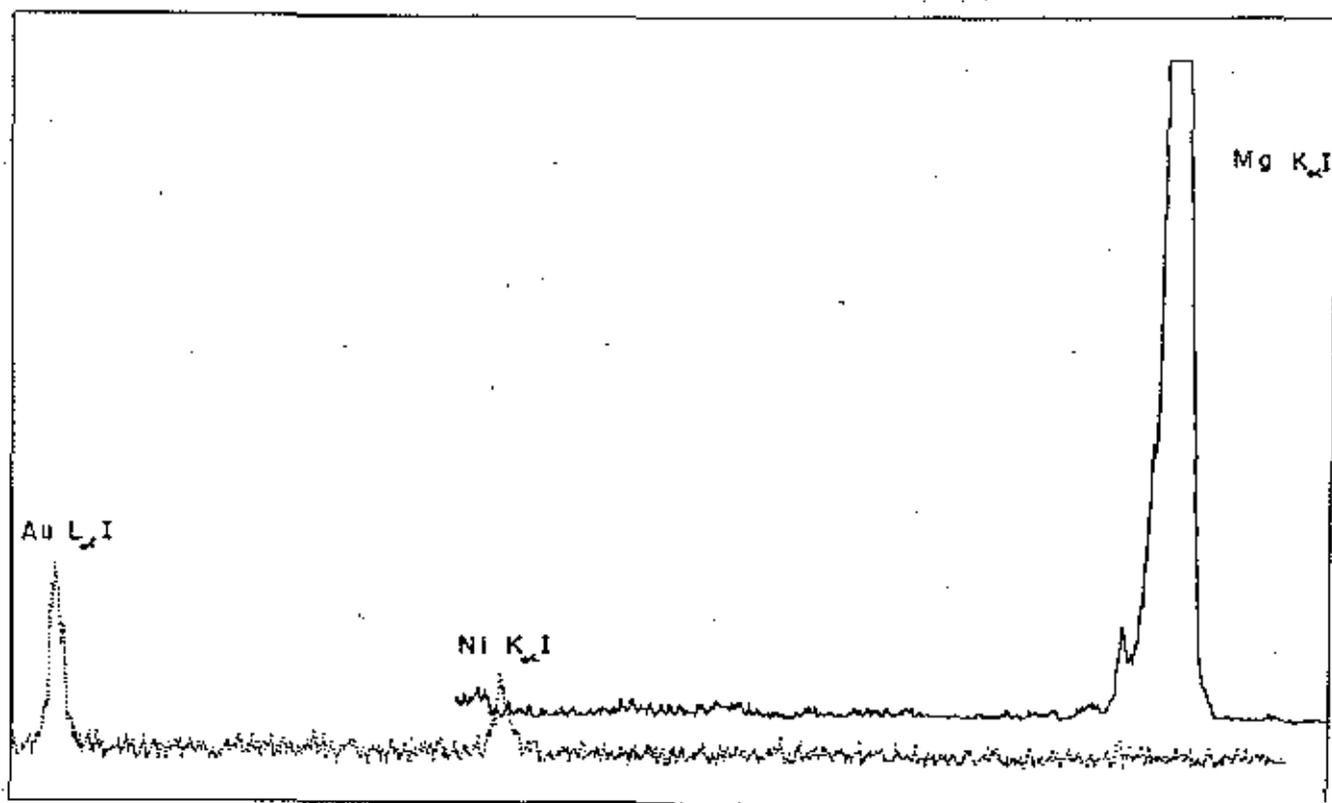


Gráfico 8: Magnésio 10% peso níquel: interior dendrita (grão)
Microsonda Eletrônica

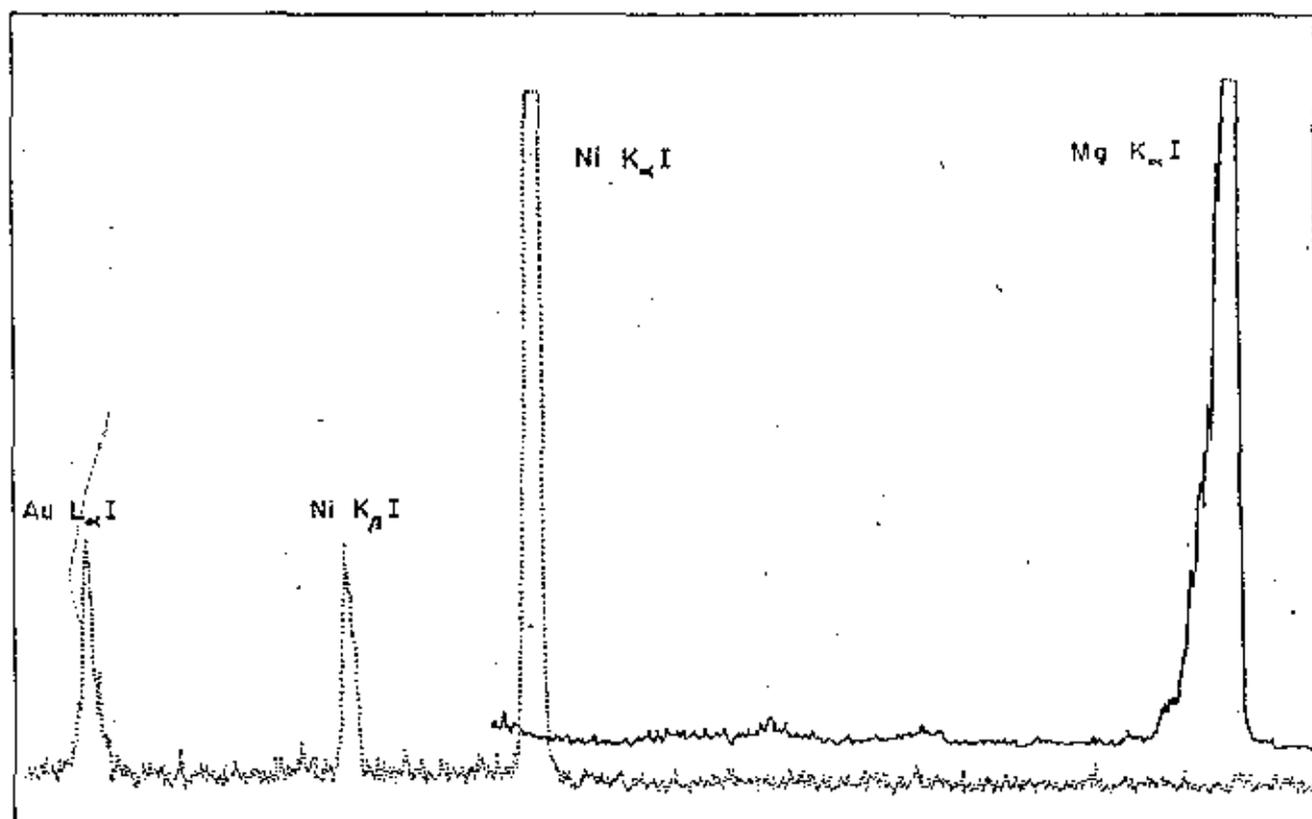


Gráfico 9: Magnésio 10% peso níquel: contorno dendrita (grão)
Microsonda Eletrônica

Para as amostras com 54,7% peso níquel e 23,5% peso níquel (amostra da liga utilizada no tanque de armazenamento de hidrogênio que descreveremos mais a frente) obtivemos os espectros abaixo, Gráficos 10 e 11.

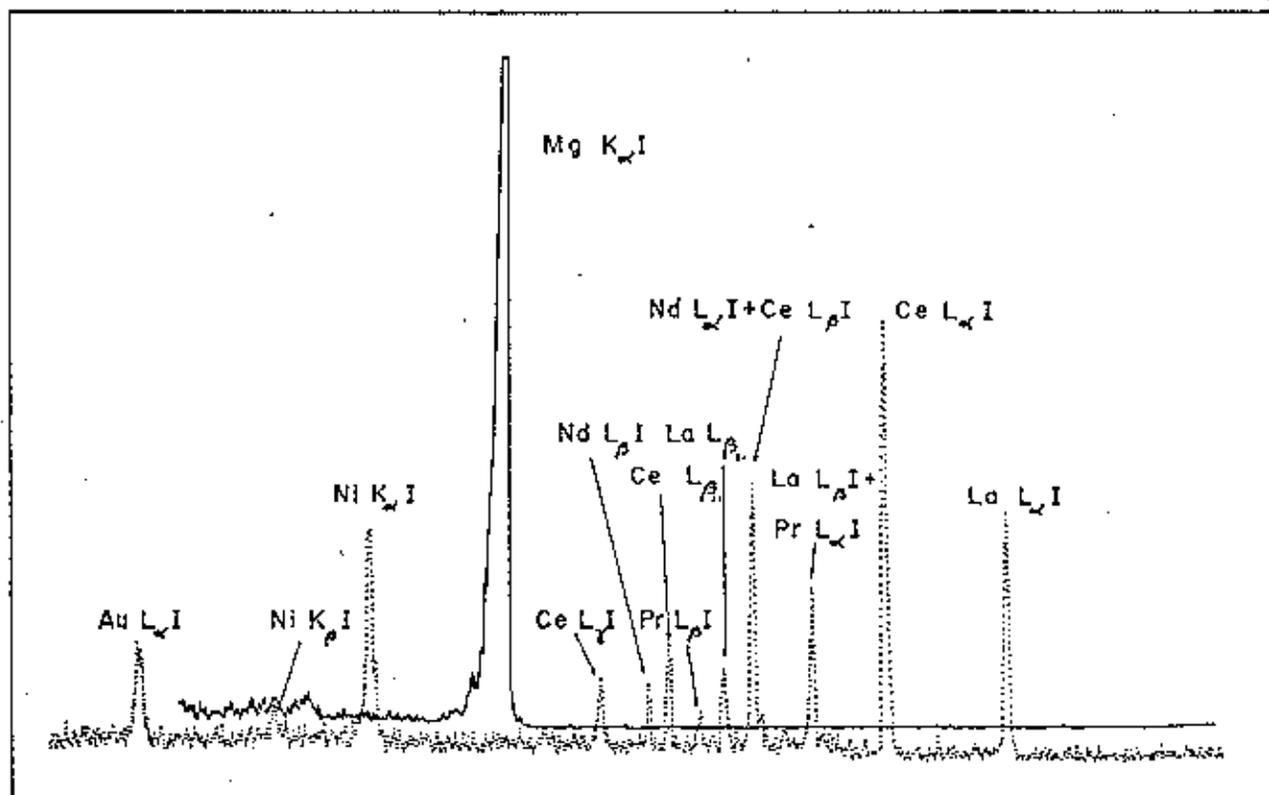


Gráfico 10: Magnésio 23,5% peso níquel 1% peso terras raras (amostra tanque Magnésio-Níquel). Microsonda Eletrônica

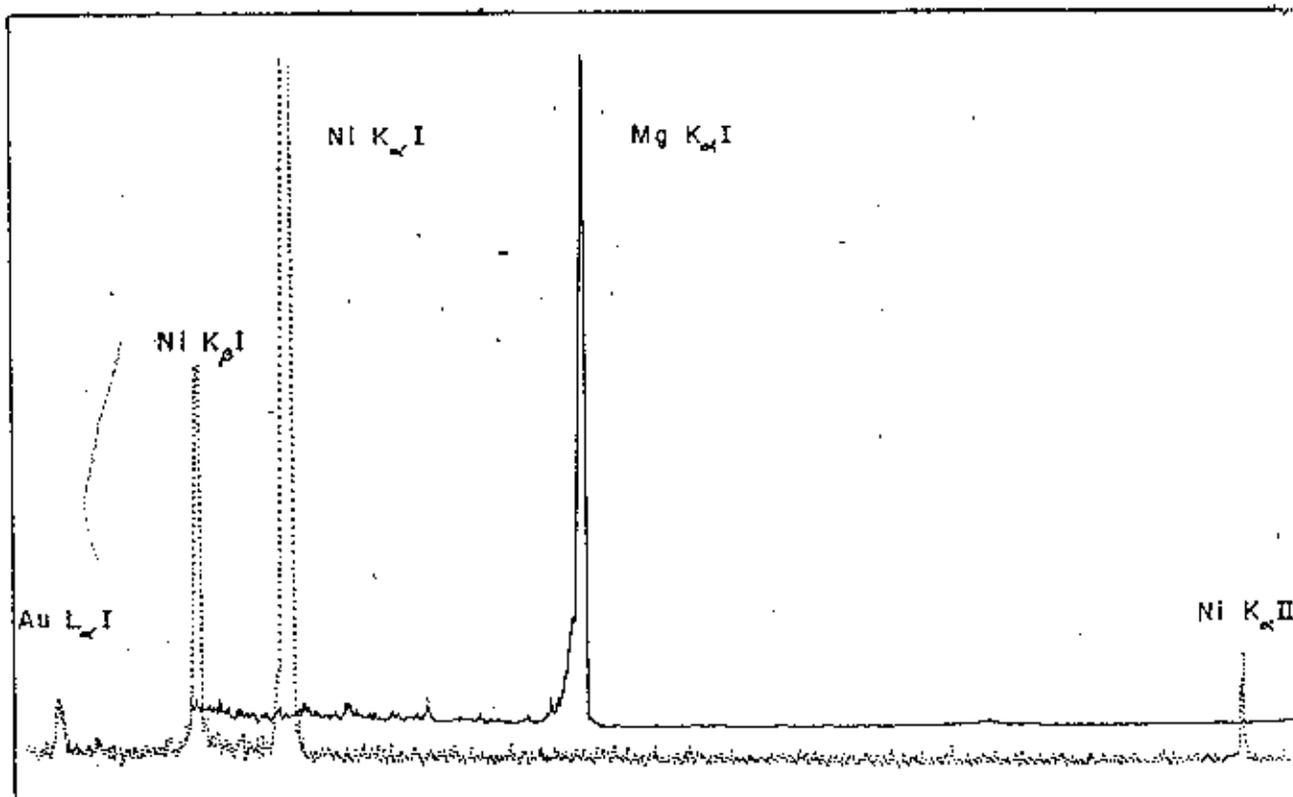


Gráfico 11: Mg_2Ni (54,7% peso níquel) 1% peso terras raras
Microsonda Eletrônica

As medidas quantitativas efetuadas com a microsonda forneceram os seguintes resultados:

Amostra	% peso Mg	% peso Ni
10% peso Ni (grão) s/ terras raras	98,8	1,2
10% peso Ni (intergrão) s/terras raras	83,6	16,4
Mg ₂ Ni (54,7% peso Ni) c/ 1% peso terras raras	53,0	47,0

- OBS: 1) Dados processados em computador;
 2) Nos dados para Mg₂Ni não se levou em conta a presença de terras raras;
 3) Os valores para 10% peso Ni são uma média de vários pontos, pois houveram variações de composição com a posição da amostra.

Dos resultados da microsonda eletrônica pudemos concluir apenas que o níquel realmente se concentra nos espaços intergranulares, uma vez que os dados quantitativos não puderam ser confiáveis, devido a vários fatores: as correções efetuadas em computador (ver resultados no apêndice 3) apresentaram erros um tanto elevados o que normalmente desqualifica os dados apresentados (em particular no caso das medidas das amostras de Mg₂Ni e 23,5% peso níquel, do tanque, não foram fornecidos ao computador os dados referentes às terras raras, uma vez que não medimos suas intensidades e, apesar de se apresentar em pequenas quantidades acarretam fortes distorções nas medidas). Por último, os números obtidos para a região intergranular da amostra de 10% peso níquel variavam de ponto para ponto, sendo tomada então, uma média dos resultados obtidos.

Esperávamos encontrar a percentagem de níquel referente ao Mg₂Ni, o que não foi possível. Na verdade este fato poderia ter sido previsto, já que, observando-se detalhadamente o espaço intergranular (Figura 10, amostra 5% peso níquel, aumento 600X), vemos que este é formado por duas fases, uma clara e uma escura, que poderíamos supor magnésio e Mg₂Ni respectivamente, o que ficou provado pelos resultados, dada a menor percentagem de níquel observada (16,4% peso níquel na média). Em resumo, resolvemos desconsiderar os resultados quantitativos da microsonda eletrônica e optamos por uma análise de estrutura via espalhamento de Raios-X em pó.

Finalmente, destacamos um fato interessante, observado nas análises de Microsonda, referente às terras raras. Observando-se os espectros dos Gráficos 10 e 11 podemos ver que apesar de ambas as amostras possuírem terras raras, somente o espectro da amostra de 23,5% peso de níquel as indicou. Esse espectro foi tomado aleatoriamente sobre a superfície da amostra, envolvendo as duas fases: magnésio e Mg_2Ni . Já no espectro da amostra de 54,7% peso de níquel, feito sobre uma região homogênea, não se detetou a presença das terras raras. Posteriormente fizemos uma varredura sobre toda a superfície da amostra de 54,7% peso níquel e descobrimos que as terras raras se encontravam nas paredes de pequenos vales detetados sobre a superfície (ver Figura 9), mostrando que também as terras raras são segregadas na cristalização da liga. No Gráfico 12 apresentamos um espectro da liga 54,7% peso níquel com 1% peso terras raras efetuado na parede de um dos vales na superfície da amostra.

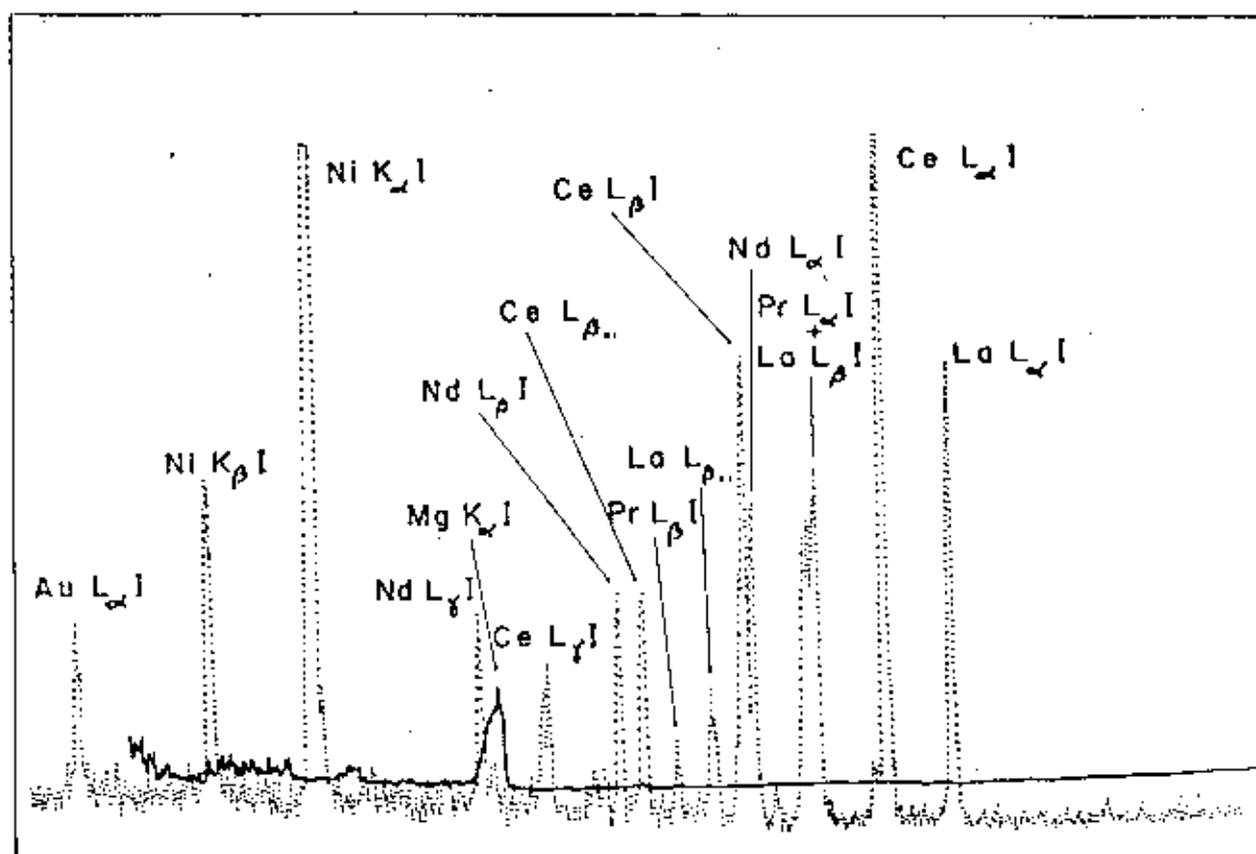


Gráfico 12: Mg_2Ni (54,7% peso níquel) 1% peso terras raras, medida no interior de um vale superficial
Microsonda eletrônica

IV.2.3 - Espalhamento de Raios-X em PÓ

A análise de espalhamento de Raios-X em uma amostra

em forma de pó foi executada com o espectrômetro de Raios-X do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Estado Sólido do Instituto de Física da Unicamp. Foram tomados dois espectros, um para baixa (5% peso) e outra para altas quantidades de níquel (54,7% peso), mostrados nos Gráficos 13 e 14.

A identificação dos picos (ver apêndice 4) conduziu às seguintes conclusões: tanto em um espectro como em outro encontramos todo o níquel na forma do composto Mg_2Ni ; não há traços de níquel puro, de $MgNi_2$, de óxidos ou hidróxidos de magnésio nem de grafite ou formas associadas ao carbono que poderiam ocorrer por contaminação do cadinho de grafite utilizado. Constatamos, portanto, alta pureza das amostras obtidas. Devemos observar que os picos não identificados no espectro do Mg_2Ni provavelmente devem-se à presença de terras raras, pois esses mesmos picos não apareceram no espectro da amostra com 5% peso de níquel, que não possuía terras raras. O níquel utilizado foi analisado também por espalhamento de Raios-X em pó, constatando-se sua alta pureza. Desconhecemos a composição química exata de nossas terras raras e tampouco se conseguiu determinar sob que forma de ligação ela se encontra na amostra. Não estão tabeladas as sequências de picos não identificados observados (picos sem nenhuma indicação no Gráfico 13).

IV.2.4 - Conclusões das análises

Pelas análises efetuadas, obtivemos a comprovação de nossa hipótese (pagina 34) sobre como se processou a formação das amostras. Realmente o níquel se combina com o magnésio nas condições de fusão utilizadas, na forma do composto Mg_2Ni (análise de espalhamento de Raios-X em pó) que, em pequenas quantidades formam uma segregação na cristalização do magnésio, indo ocupar os espaços intergranulares (análise de Microscopia Eletrônica) sendo bastante visível por metalografia ótica as duas fases. Com o aumento da quantidade de níquel nas amostras há o crescimento dos espaços intergranulares até que não se observam mais os grãos de magnésio puro, existindo ainda as duas fases. Quando se tem 54,7% peso de níquel, a fase magnésio puro desaparece, havendo apenas uma fase, Mg_2Ni . Podemos ainda afirmar que nossas amostras são bastante puras, o que foi verificado pela análise de espalhamento de Raios-X em pó.

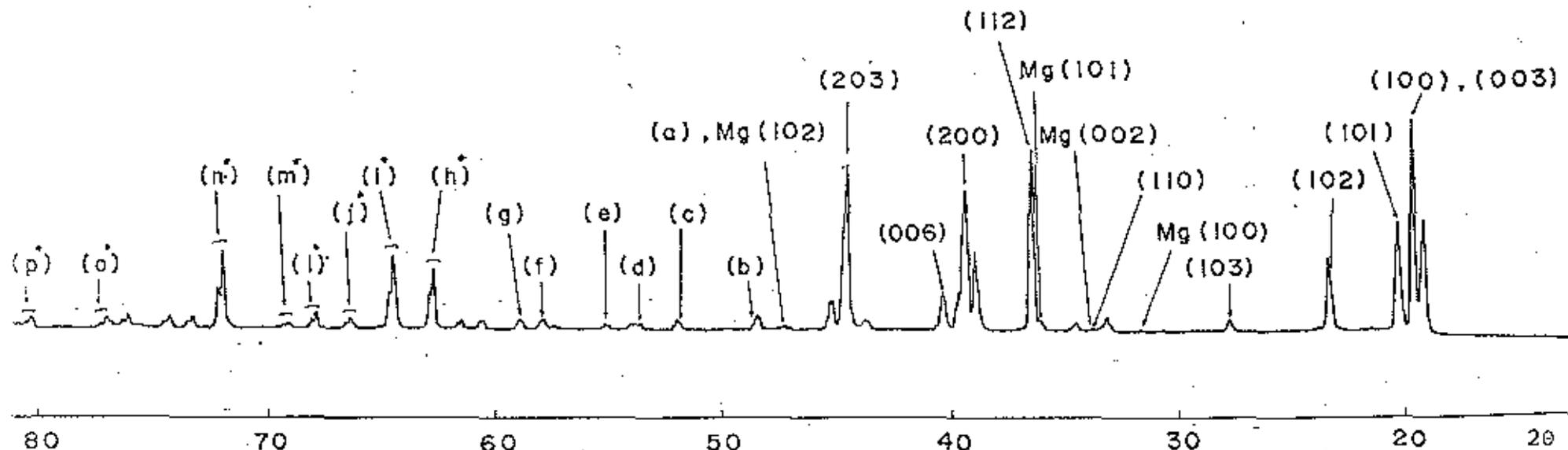


Gráfico 13: Espectro de Pô (Raios-X): Mg_2Ni 1% Terras Raras. Linhas K_{α_1} e K_{α_2} do Cobre

a) Entre parênteses os planos de espalhamento do Mg_2Ni

b) Picos não identificados: provavelmente devido às terras raras

c) Picos com (*): separação dos picos devido à linha K_{α_1} e à K_{α_2}

d) Não detectados: $MgNi_2$; MgO ; $MgOH$; C (grafite)

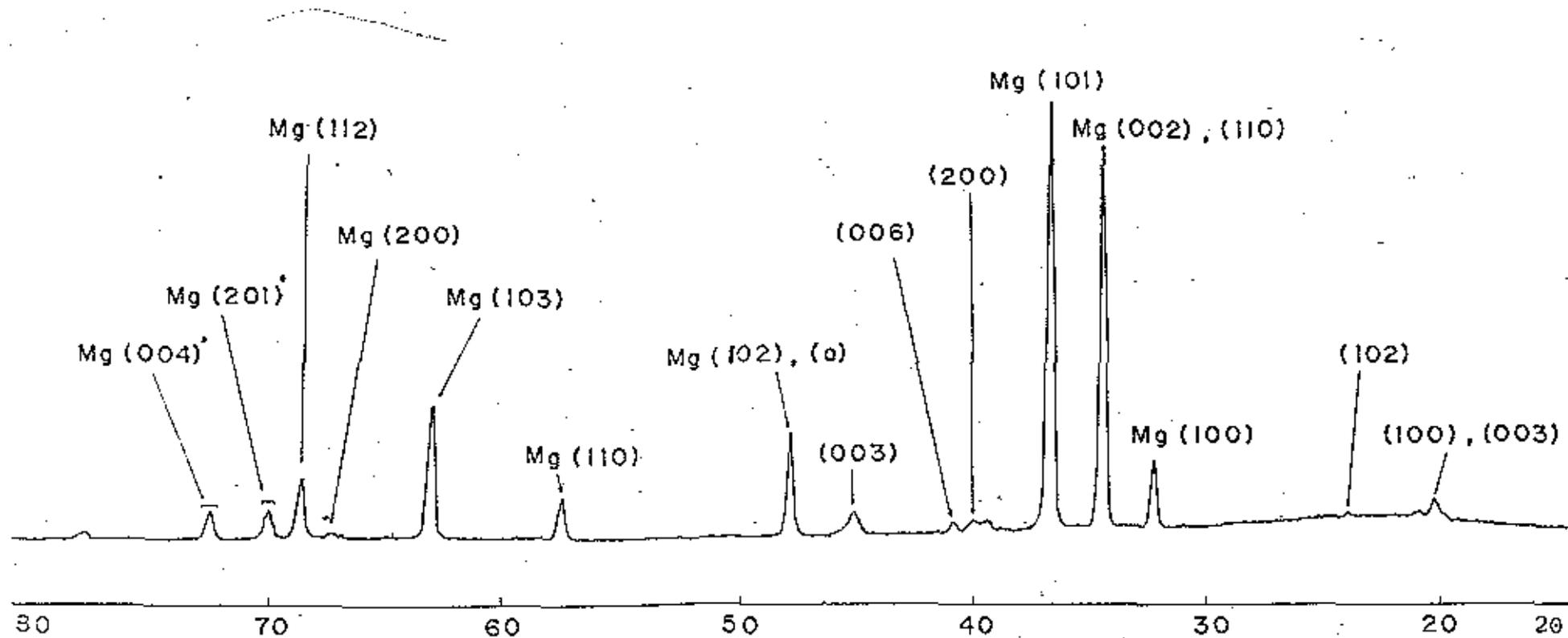


Gráfico 14: Espectro de Pó (Raios-X): Mg5%Ni (sem Terras Raras). Linhas K_{α_1} e K_{α_2} do Cobre

a) Entre parênteses os planos de espalhamento do Mg_2Ni

b) Picos com (*): separação dos picos devido à linha K_{α_1} e à K_{α_2}

c) Não detectados: $MgNi_2$; MgO ; $MgOH$; C (grafite)

d) Observa-se o desaparecimento dos picos não identificados na amostra $Mg_2Ni + 1\%$ peso terras raras

IV.3 - PROCESSO DE HIDRETAÇÃO DAS LIGAS

Entre as muitas propriedades físicas e químicas dos hidretos metálicos que podem ser medidas e estudadas, restringimo-nos àquelas de maior interesse do ponto de vista da armazenagem de hidrogênio: capacidade de absorção, cinética de formação/dissociação, pressão de dissociação, espectro de isotermas. Para isso utilizamos o aparato experimental, mostrado e esquematizado a baixo, que permite o estudo de duas ligas simultaneamente.

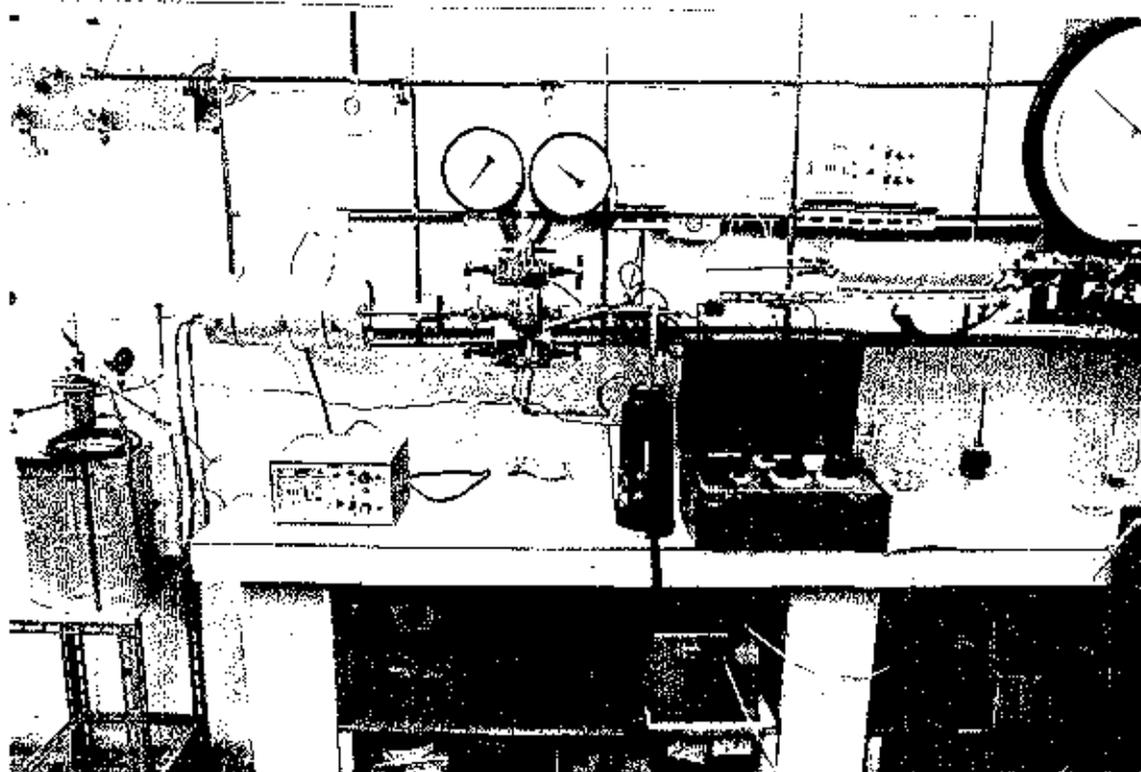


Figura 14: Sistemas de hidretação das amostras: destaque para o sistema com dois manômetros (ver esquema, Figura 16)

Características dos Sistemas de Hidretação

Bomba Mecânica Edwards do Brasil

Modelo 56-RC-6254: 110V

1/4CV

1740 R.P.M.

monofásica

Controladores de

Temperatura Controlador ENGRO

Modelo 6000 Digital TCR

110V

Escala: 0-600°C

Medidor de

Volume de Gás Construído no laboratório e descrito no apêndice 5

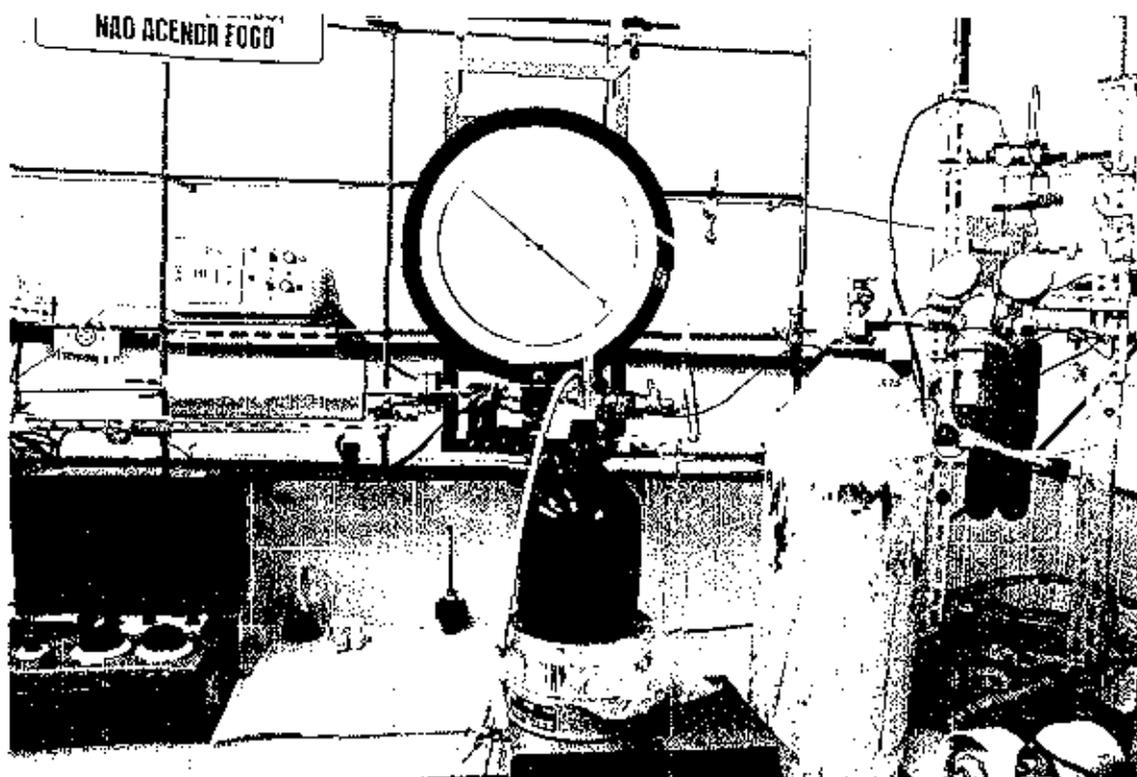


Figura 15: Sistema de hidretação das amostras: destaque para o sistema com um manômetro (ver esquema, Figura 16)

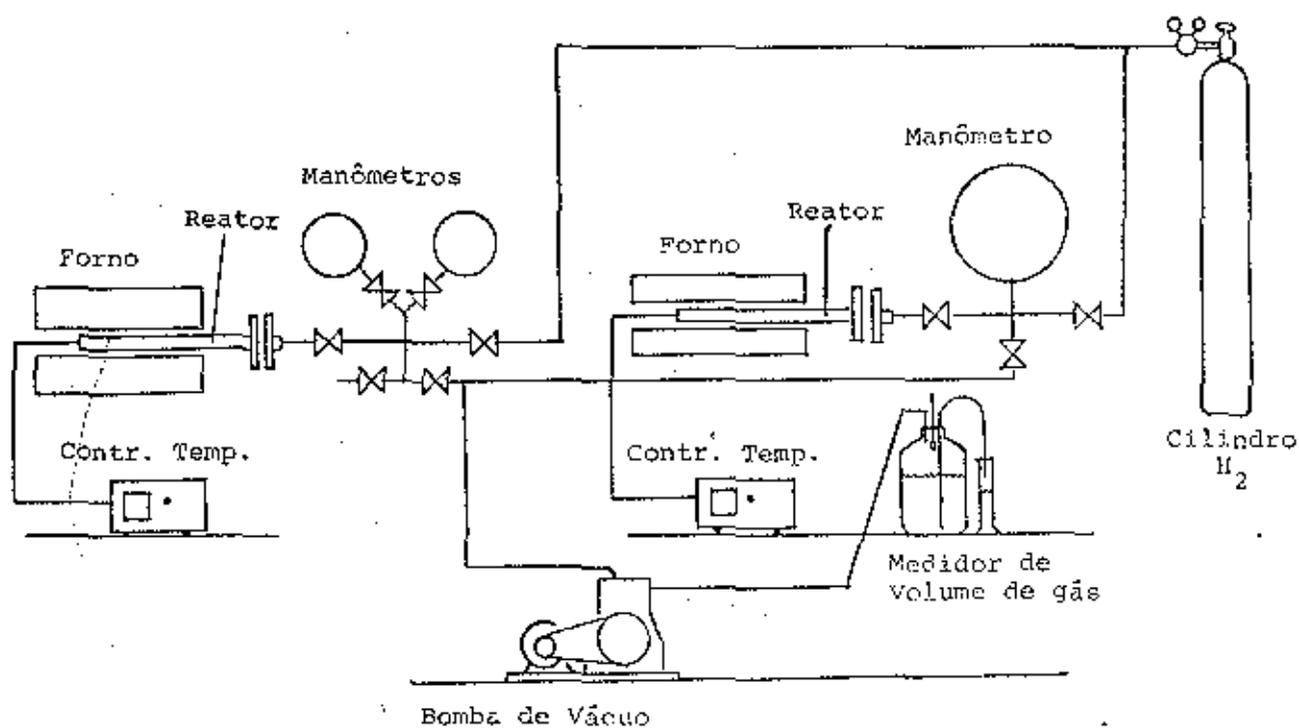


Figura 16: Sistemas de hidretação das amostras

Hidrogênio Fornecido pela Oxigênio do Brasil S.A.
Tipo ultra-puro (UP) com 1 p.p.m. O_2 aferido
no Laboratório Hidrogênio da Unicamp.

A descrição dos equipamentos que constituem este sistema encontra-se no apêndice 6.

IV.3.1 - Processo de ativação

O procedimento consiste em reduzir a liga a pequenas partículas da ordem de 3 mm de diâmetro e introduzir uma massa conhecida no reator do sistema. Em seguida este é evacuado e purgado várias vezes com hidrogênio

No simples contato da liga com o hidrogênio não há formação acelerada do hidreto, apesar de se constituir uma reação exotérmica. Acontece que a liga ao ser introduzida no leito apresenta sua superfície oxidada, impedindo ou dificultando a reação com o hidrogênio. Necessita-se, então, remover ou fraturar a camada de óxido, ou fragmentar as partículas da liga, facilitando a conversão total desta em hidreto. Isto é feito pelo processo de ativação que consiste em submeter-se a liga a temperaturas mais altas que as de trabalho (das isoterms) e pressões mais altas que as de equilíbrio. Depois de algumas horas, o sistema é evacuado e nova carga de hidrogênio puro é feita no leito. Com a repetição (2 a 10 vezes) desse processo, a liga atinge sua capacidade máxima de reação com o hidrogênio, podendo-se efetuar, então, as medidas ou usos desejados. De fato, as medidas referidas como em "estado de equilíbrio" só devem ocorrer quando a liga atingiu este estágio de máxima capacidade de absorção (ativação plena).

Daqui para a frente utilizaremos também, outra linguagem ao tratarmos do armazenamento do hidrogênio na forma de hidretos. O processo de formação do hidreto, quando hidrogênio e metal reagem, que chamamos de "hidretação" é designado também, por "absorção do hidrogênio", e a dissociação do hidreto com a consequente liberação do hidrogênio por "dessorção de hidrogênio".

IV.4 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

IV.4.1 - Curvas Cinéticas

Inicialmente fizemos as medidas de cinética de formação/dissociação para as ligas estudadas. Deixava-se a liga absor

vendo a uma determinada pressão (P) e temperatura (T), por um dado tempo (t). Em seguida resfriava-se o leito, fazia-se vácuo — as ligas de magnésio à temperatura ambiente, mesmo sob vácuo, não apresentam perda (dessorção) de hidrogênio — e, elevando-se o leito novamente à temperatura anterior (T) media-se a quantidade de hidrogênio absorvida durante o tempo (t). Essas medidas foram efetuadas, evacuando-se novamente o sistema, ou seja, retirando-se todo o hidrogênio originado da dissociação do hidreto, e recolhendo-se esse gás no medidor de volume de gás. Conhecidas as quantidades máximas teóricas que cada liga poderia absorver, calculou-se a percentagem desse valor obtido em cada ciclo de absorção/dessorção e construíram-se as curvas mostradas nos Gráficos 15 e 16.

Não nos foi possível obter medidas satisfatórias para ligas com percentagens de níquel menores que 20%, devido a crescente dificuldade de ativação das amostras com o decréscimo da quantidade de níquel. O fenômeno era esperado, pois a ativação do magnésio puro requer pressões de 200 atms e temperaturas de 550°C (J.F. Stampfer e outros, Ref. 24). Nossos reatores não estavam dimensionados para suportar pressões e temperaturas de serviço superiores a 50 atms e 400°C simultaneamente.

Dos resultados apresentados podemos ver claramente o caráter catalítico do níquel na velocidade de reação de formação do hidreto. Desse ponto de vista, quanto maior a quantidade de níquel, melhor será a liga. Porém, do ponto de vista da utilização do hidreto como armazenador de hidrogênio esse aspecto choca-se com o fato de que quanto maior a quantidade de níquel, maior a densidade da liga e menor a quantidade de hidrogênio armazenado por grama. Sendo assim, apesar de apresentar valores inferiores que os da liga de Mg_2Ni , as ligas de 23,5% peso níquel fixam maior quantidade de hidrogênio por grama, como podemos observar nas curvas comparativas no Gráfico 17.

Portanto, do ponto de vista do armazenamento do hidrogênio a liga de 23,5% peso níquel é melhor que a liga Mg_2Ni . Por exemplo, em 15 minutos de absorção à $T = 250^\circ C$ apesar de apresentar uma percentagem de sua capacidade teórica (56,1%) menor que a liga Mg_2Ni (86,0%) a liga 23,5% peso níquel, apresenta uma quantidade maior de hidrogênio armazenado por grama de liga (35,26g contra 31,97g da liga de Mg_2Ni).

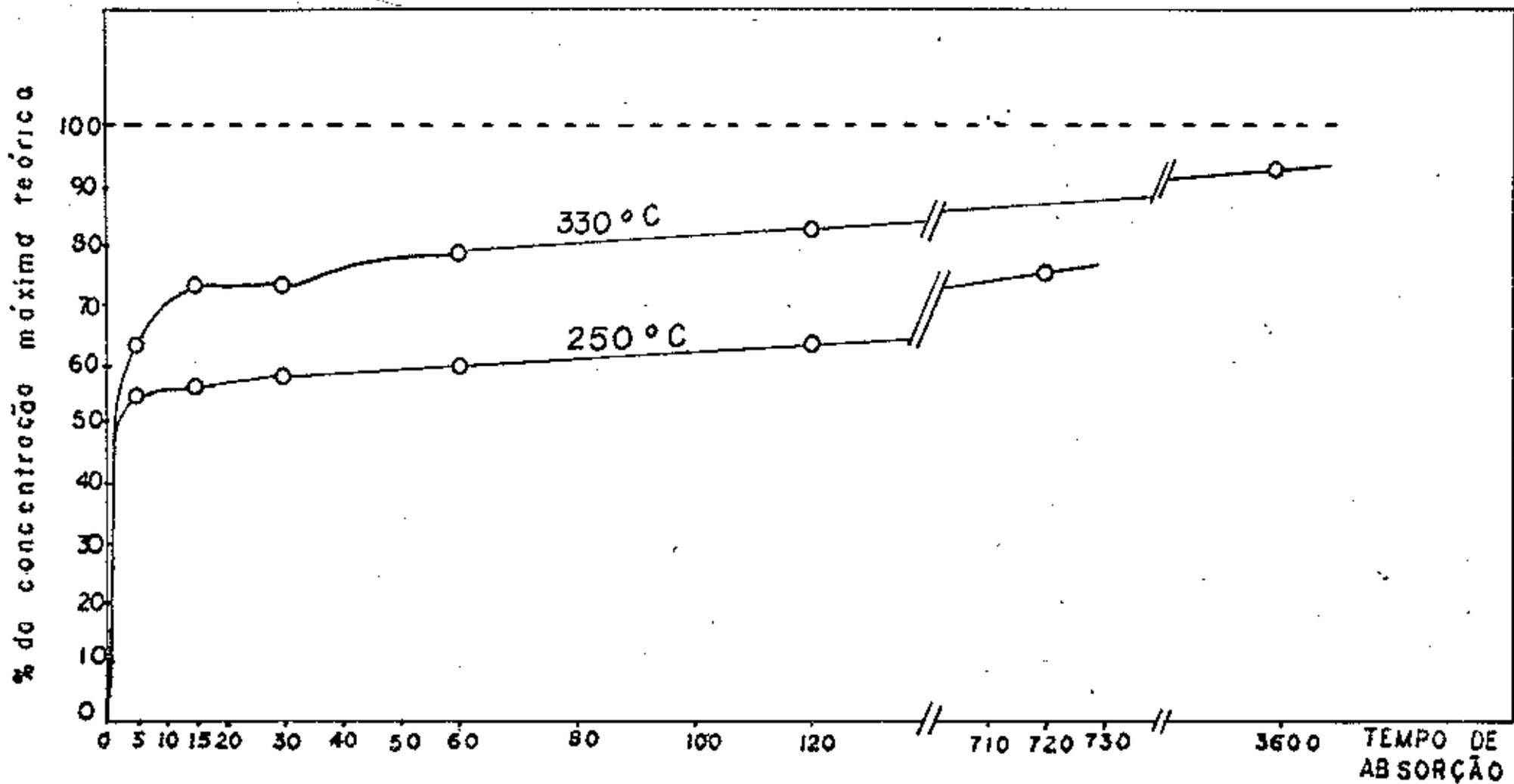


Gráfico 15: Isotermas de Tempo de Absorção: Magnésio 23,5% peso Níquel com 1% peso Terras Raras

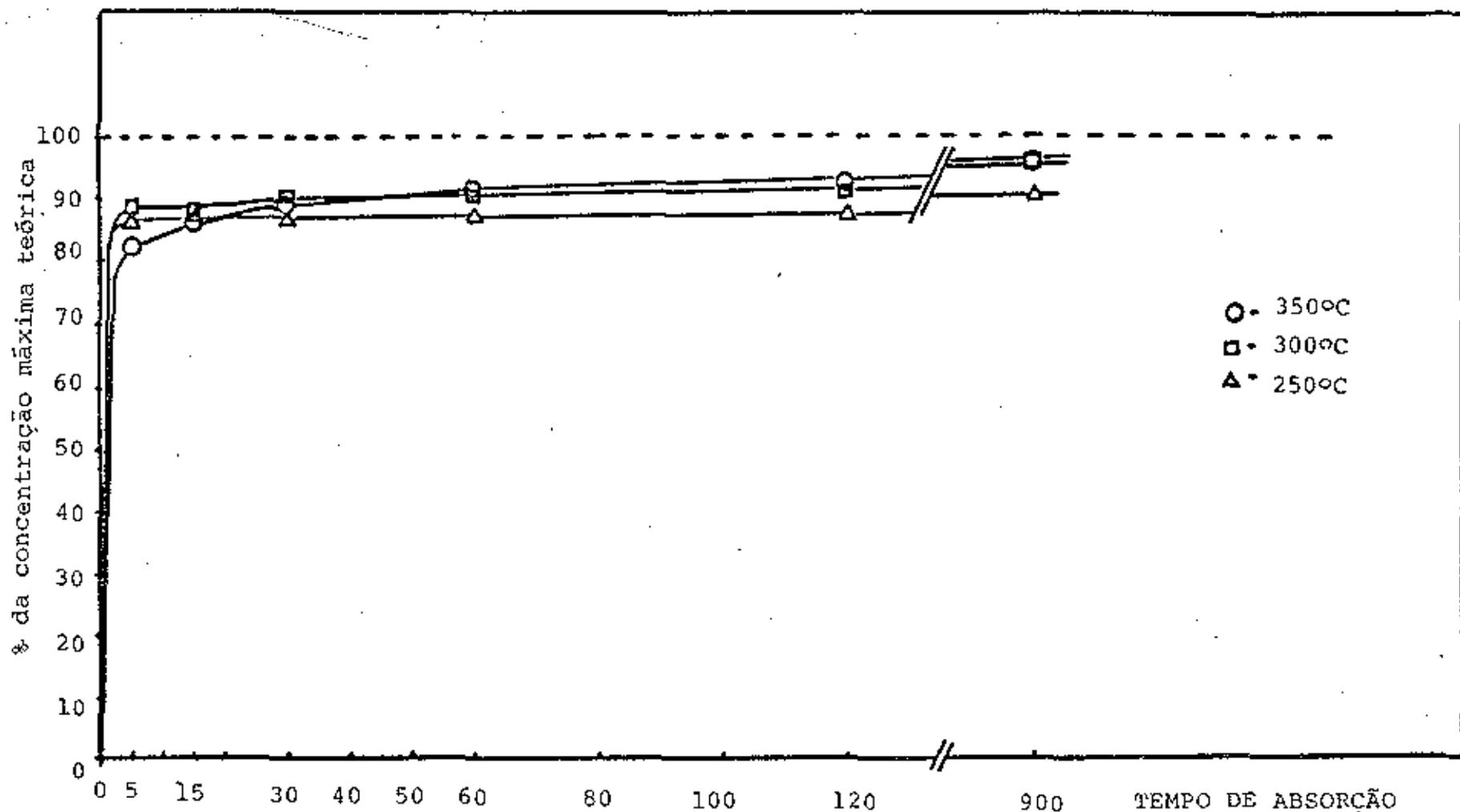


Gráfico 16: Isotermas de Tempo de Absorção: Mg_2Ni (54,7% peso Níquel) com 1% peso Terras Raras

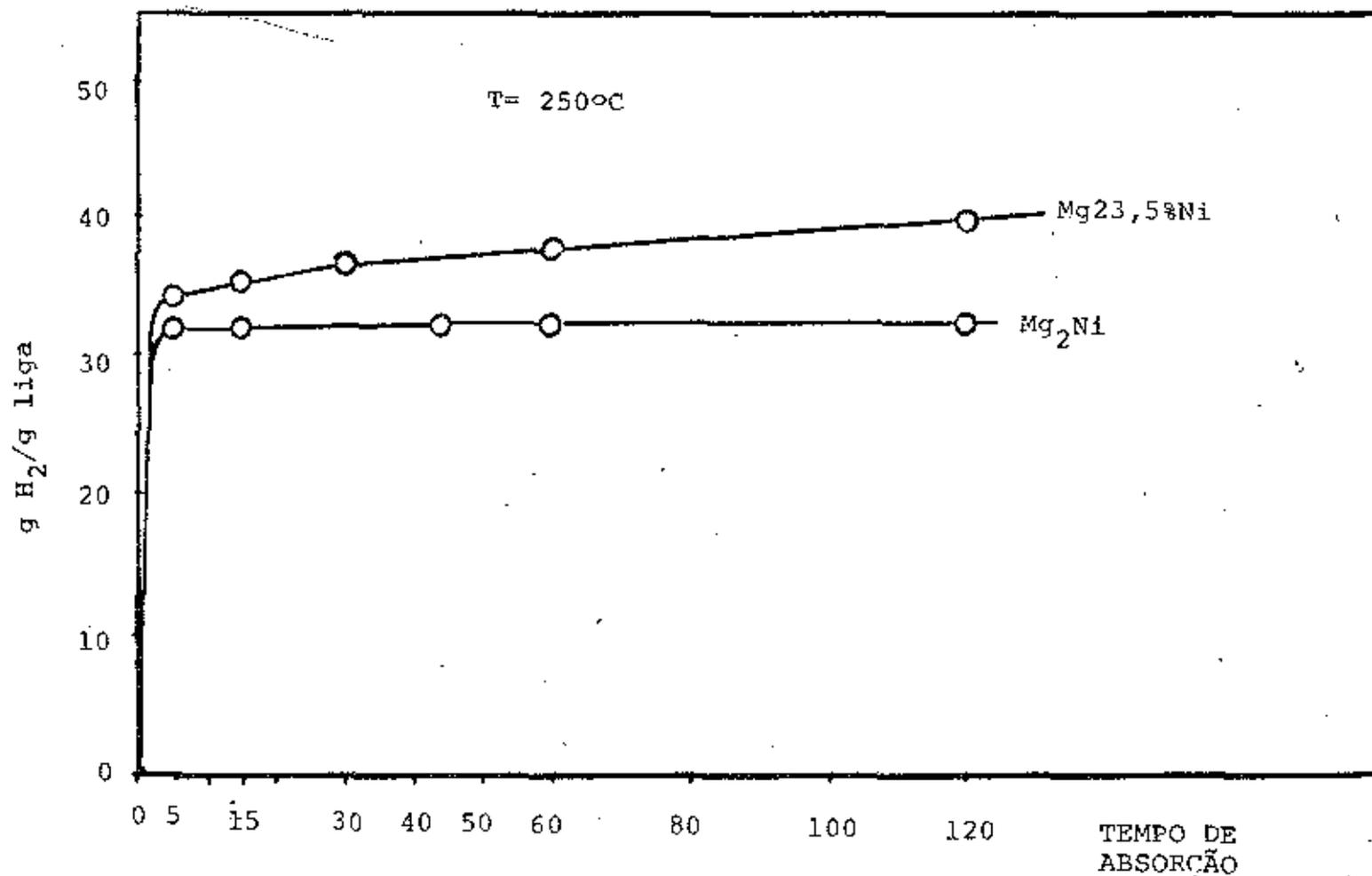


Gráfico 17: Comparação entre as quantidades de hidrogênio absorvido pela amostra magnésio 23,5% peso níquel, 1% peso terras raras e Mg_2Ni (54,7% peso níquel), 1% peso terras raras à mesma temperatura ($250^{\circ}C$)

IV.4.2 - Isotermas Pressão-Composição

Como descrito no ítem III.2, os hidretos metálicos a apresentam curvas isotérmicas características. Dessas isotermas ex trai-se a pressão de equilíbrio e a capacidade máxima experimental para a amostra analisada. Propositadamente, essas medidas foram re alizadas após ativação e após as medidas da taxa cinótica, ou se ja, após as amostras terem sofrido vários ciclos de absorção/des sorção, pois dessa forma a transição entre os estados de equilí brio é mais rápida e regular.

As isotermas de absorção e de dessorção em geral não coincidem (histerese). Neste trabalho foram medidas as curvas de dessorção, visto serem mais reprodutíveis e acessíveis. O aparato utilizado foi o descrito no esquema da Figura 16.

O procedimento é o seguinte: deixa-se a amostra ab sorvendo a uma temperatura controlada T, por um tempo longo, em ge ral por volta de 20 horas e a uma pressão elevada (aproximadamente 35 atms). Em seguida mede-se a pressão e retira-se uma fração de gás do sistema, que é determinada pelo Medidor de Volume de gás. A guarda-se então, um tempo até que a temperatura se estabilize e a amostra entre novamente em equilíbrio. Terminado esse tempo, em ge ral uma hora, retira-se nova quantidade conhecida de gás, repetin- do o processo até que todo gás seja extraído, isto é, a amostra esteja sob vácuo.

Deve-se lembrar, ainda, que os volumes de gás retirada- dos não correspondem na sua totalidade ao hidrogênio contido na a mostra, pois, juntamente com o hidrogênio proveniente desta, reti- ra-se hidrogênio do "volume morto", tubulações e conexões do siste- ma no qual se encontra a liga.

Assim, Vol. H₂ Medido = Vol. H₂ da Amostra + Vol. H₂ do "V. Morto"

O volume H₂ do "Vol. Morto" é determinado por uma ca libração anterior (ver apêndice 7) do sistema em que se relaciona o Vol. H₂ do "Vol. Morto" com a variação de pressão no sistema:

$$\text{Vol. H}_2 \text{ do "Vol. Morto"} = K(P,T)\Delta P$$

onde K é um fator determinado experimentalmente a uma determinada temperatura. Em geral, K(P,T) é uma constante para uma dada tempe- ratura. De fato, supondo o hidrogênio um gás ideal,

$$P_1 V = n_1 R T_1$$

Se passamos de P₁ a P₂ retirando uma quantidade An moles de hidro- gênio, mantendo T₁, então

$$P_2 V = n_2 R T_1$$

$$\text{Portanto } \Delta n = n_1 - n_2 = \frac{P_1 V}{RT_1} - \frac{P_2 V}{RT_1} = \frac{V}{RT_1} \Delta P$$

Mantendo-se T_1 constante e sendo V o volume (constante) do sistema então

$$\Delta n = \text{cte} \Delta P$$

Dessa forma, obtêm-se o volume de hidrogênio da amostra.

Dadas as dificuldades em se ativar ligas com baixas quantidades de níquel e outros problemas (variação de temperatura ambiente e da pressão atmosférica, lentidão nas transições entre estados de equilíbrio, etc.) levantamos isotermas apenas para a liga de 23,5% peso níquel com 1% peso terras raras, escolhida para ser produzida em grande quantidade e para ser utilizada no tanque de armazenagem. As isotermas são mostradas no Gráfico 18 a seguir.

Mostramos no Gráfico 19 uma comparação de nossos resultados com os obtidos por Reilly, Ref. 22 (na verdade uma aproximação de suas isotermas, para a temperatura $T = 350^\circ\text{C}$) e o resultado do teórico derivado da equação de Van't Hoff (página 26).

Vê-se que as isotermas da nossa amostra não apresentam um platô, ou seja, uma pressão de equilíbrio de síntese do hidreto bem definida. Atribuímos esse fato à presença das terras raras na amostra, pois distorções de platôs de equilíbrio em isotermas de hidretos têm sido observadas quando há introdução de pequenas quantidades de impurezas nas amostras, como por exemplo, manganês em ligas de Ferro-Titânio (Ref. 25); cálcio em ligas de Terras Raras-Níquel (Ref. 26), etc.

Nossos valores estão próximos dos resultados obtidos por Reilly e outros, de forma a concluirmos que os valores termodinâmicos ΔH e ΔS , que podem ser calculados das isotermas, são próximos aos obtidos por Reilly. Adotamos, pois, para nossa amostra os mesmos valores, que são:

$$\begin{aligned} \text{Para } \text{Mg}_2\text{NiH}_4: \quad \Delta H &= -15 \text{ Kcal/mol de H}_2 \\ \Delta F &= -7 \text{ Kcal/mol de H}_2 \\ \Delta S &= -29 \text{ cal/grau.mol de H}_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Para } \text{MgH}_2: \quad \Delta H &= -18 \text{ Kcal/mol de H}_2 \\ \Delta F &= -9 \text{ Kcal/mol de H}_2 \\ \Delta S &= -33 \text{ cal/grau.mol de H}_2 \end{aligned}$$

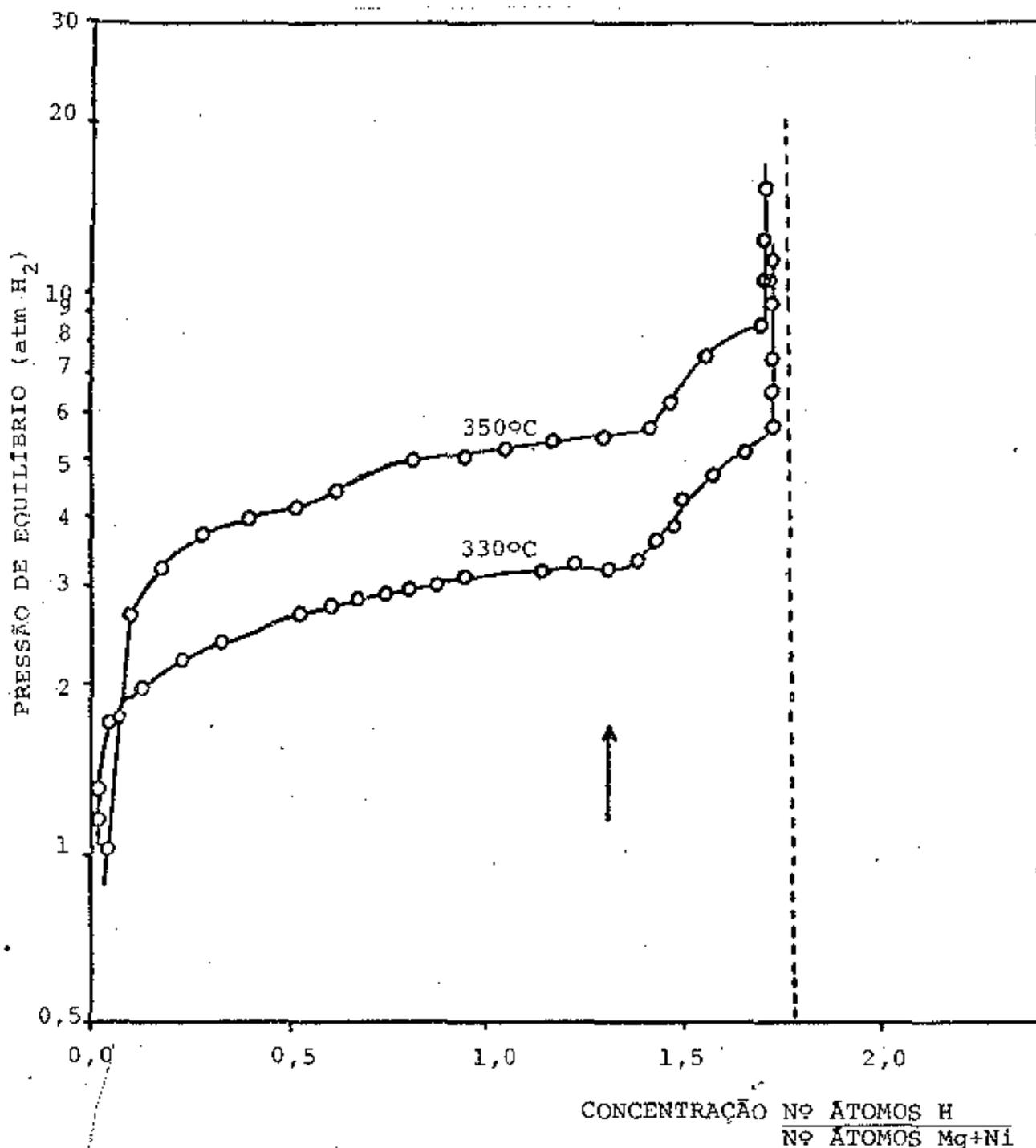


Gráfico 18: Isotermas de Concentração de Hidrogênio Dessorvido x Pressão de Equilíbrio: magnésio 23,5% peso níquel, com 1% peso terras raras - amostra do tanque magnésio-níquel. A seta indica o fim da plataforma de MgH_2 e início da plataforma do Mg_2NiH_4 .

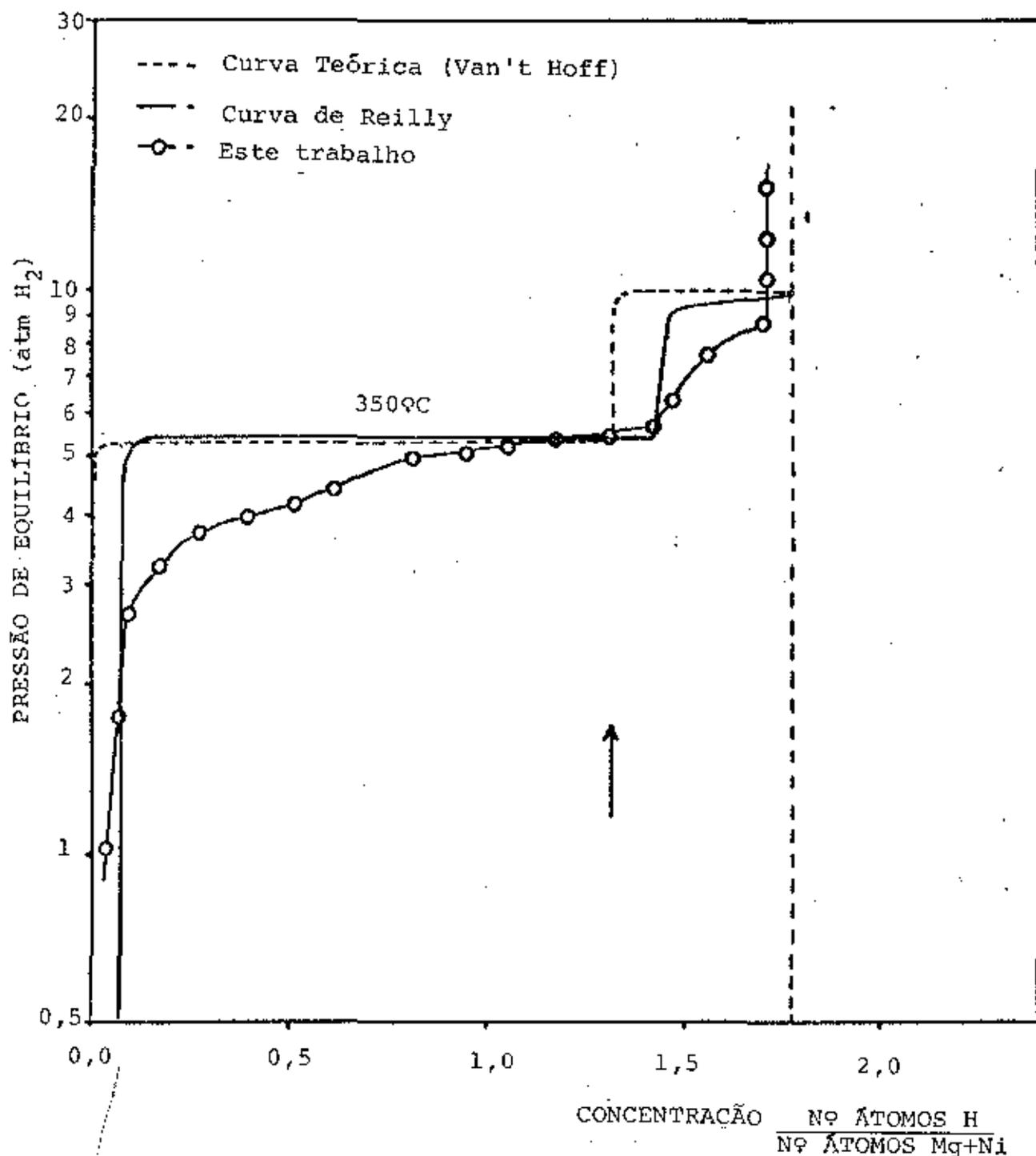


Gráfico 19: Isotermas de Concentração de Hidrogênio Dessorvido x Pressão de Equilíbrio: comparação entre a curva obtida (23,5% peso níquel), obtida a partir da equação de Van't Hoff. A seta indica o fim da plataforma do MgH_2 e início da plataforma do Mg_2NiH_4

IV.5 - CONCLUSÕES

Podemos concluir, portanto, que nossos resultados não diferem substancialmente dos resultados obtidos em outros trabalhos (Reilly e outros, Ref. 22) significando que a introdução de terras raras nas ligas, apesar de causar pequenas distorções nos patamares das isotermas observadas, não interfere na capacidade de absorção de hidrogênio e que, dada a pureza das ligas obtidas, mesmo não se tomando extremo cuidado com a atmosfera de fusão, devemos recomendar a sua utilização como "scrubber" de oxigênio.

Não constou de nossos objetivos um estudo detalhado dos efeitos produzidos pelas terras raras. O fato de terem sido produzidas algumas ligas sem terras raras deve-se a que, inicialmente, não dispúnhamos destas. De fato, nosso interesse era a obtenção de ligas com capacidades satisfatórias de absorver hidrogênio e a presença das terras raras foi considerada apenas como um meio de reduzirmos a contaminação pelo oxigênio.

Apresentamos dados referentes a apenas duas ligas. Em parte isto se deve a dois fatores: as dificuldades encontradas para a ativação, e obtenção das isotermas, das ligas de baixa ou nenhuma (Magnésio puro) concentração de níquel, em cujo objetivo se dispendeu um tempo razoável. Um outro fator, como já mencionamos, refere-se ao nosso objetivo principal que era partir dos fundamentos científicos e desenvolver uma tecnologia. Obtidos os resultados laboratoriais, optamos pela liga de 23,5% peso níquel com 1% peso terras raras, e passamos à construção de um tanque dessas ligas para grandes quantidades de hidrogênio. Na verdade muitos estudos que poderiam ser feitos não o foram pelo mesmo motivo, e aqui abrimos espaço para propor outros trabalhos e pesquisas a respeito dessas ligas. Poderiam ser tratados os efeitos do tamanho das partículas postas a hidretar; o estudo mais completo com ligas com variadas percentagens de níquel; os efeitos das diferentes quantidades de terras raras; a evolução da capacidade de cada liga com o número de ciclos de absorção/dessorção; os efeitos de impurezas como oxigênio, e mais. Isto sem mencionar propriedades não diretamente relacionadas com o armazenamento de hidrogênio.

V - APLICAÇÃO - ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO EM UM TANQUE DE HIDRETOS DE MAGNÉSIO-NÍQUEL

V.1 - PROCESSO DE PRODUÇÃO EM MASSA DA LIGA

Como mencionamos na introdução, o objetivo final de nosso estudo era a construção de um tanque capaz de armazenar uma grande quantidade de hidrogênio absorvido, comparável a outros métodos correntes. Para esse fim optamos pelo armazenamento de hidrogênio na forma de hidreto de liga de magnésio com 23,5% peso níquel mais 1% peso terras raras. Para essa escolha contribuíram dois fatores ponderáveis: a quantidade de hidrogênio armazenado por grama de liga e a segurança no manuseio dessa liga (devido à piroforicidade do magnésio). Quanto ao primeiro fator, quanto menor a quantidade de níquel por grama de magnésio, melhor, pois maior a quantidade de hidrogênio armazenado; por outro lado, em relação ao segundo fator, quanto maior a quantidade de níquel, melhor, pois menor a piroforicidade da liga. Portanto, num extremo (fator quantidade de hidrogênio/grama de liga) tínhamos o magnésio com 5% peso níquel (o magnésio puro somente hidrata em severas condições de temperatura e pressão) e no outro o Mg_2Ni - 54,7% peso de níquel (acima dessa quantidade de níquel começa a aparecer a liga $MgNi_2$ que não hidrata, pelo menos nas condições de trabalho disponíveis).

Feitas estas constatações, pareceu-nos a melhor opção o meio termo, ou seja, a liga com 20-30% em peso de níquel. Observando-se esta faixa de concentração de níquel no diagrama de fase (Gráfico 7, página 24), observamos que existe um ponto eutético (23,5% peso níquel) que caracteriza a liga de menor ponto de fusão. Em testes de laboratório verificamos que esse ponto de fusão (507°C) está abaixo do ponto de ignição da liga no ar, de forma que a liga se funde antes de queimar. Este fato é notável do ponto de vista da segurança de um tanque, pois se a liga fosse exposta ao ar e ao calor esta mudaria de fase antes de se queimar, absorvendo uma grande quantidade de calor e permitindo um tempo maior para qualquer providência. Esse fato foi decisivo para nós, e concluímos pela liga de Magnésio-Níquel com 23,5% peso de níquel e 1% peso terras raras, para evitar-se a presença de oxigênio na liga.

Planejamos construir um tanque contendo 10 Kg de liga, de forma que, para obtermos essa quantidade, necessitaríamos

de um forno de grandes dimensões. Nossa idéia era a utilização de um forno que se encontrava em construção em outra área da Unicamp, na F.E.C. A interligação dos trabalhos foi acertada e passamos a cooperar na construção do forno com o grupo da F.E.C. Terminada a construção, porém, verificamos que as características operacionais do forno eram inapropriadas para nossa finalidade. Por exemplo, o tempo excessivamente longo para a fusão de uma batelada de liga, que era, além disso, muito pequena (aproximadamente 700g por batelada). Verificamos, também, que as ligas não eram de boa qualidade, pois havia a precipitação da matéria intergranular (Mg_2Ni), deixando a liga heterogênea como consequência do resfriamento lento da liga no forno (Ref. 23).

Tivemos que abandonar esse sistema e resolvemos ampliar o que já havíamos utilizado para a fusão de nossas amostras. Construimos um sistema para fusão de ligas similar ao descrito na página 25, cujo cadinho tem a capacidade aproximada de 3,5 l, que podemos ver abaixo

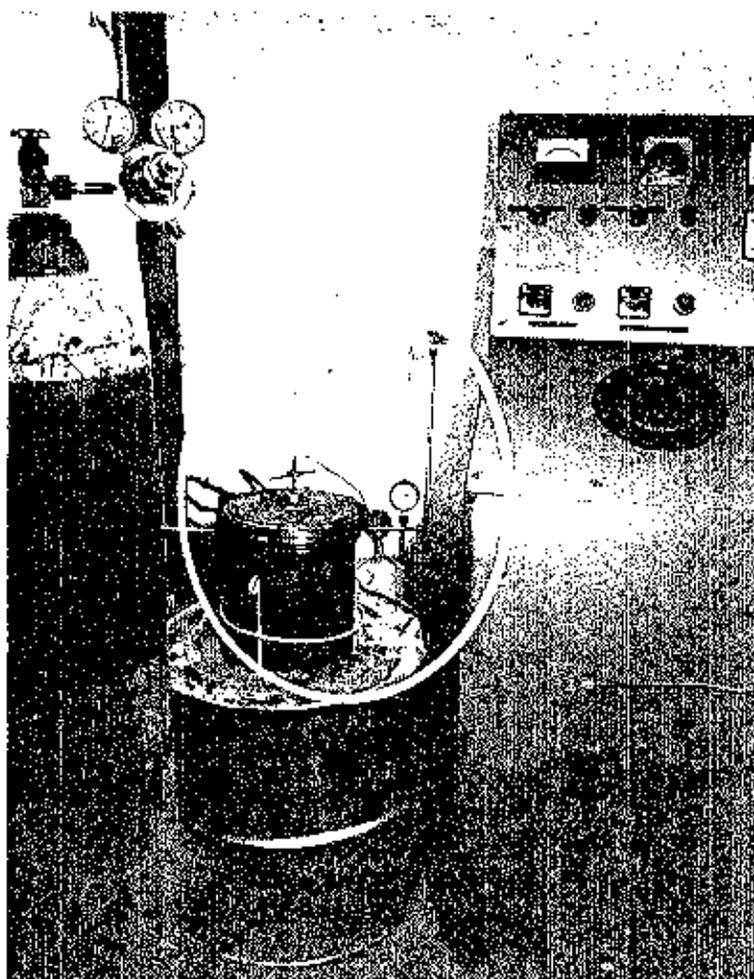


Figura 17: Aparato experimental utilizado na fusão de grandes quantidades (4 Kg por batelada) de liga magnésio 23,5% peso níquel 1% peso terras raras, destinadas ao tanque de armazenamento.

Os dados relativos ao sistema são dados no apêndice 6.

O procedimento para a fusão das ligas foi o mesmo descrito na página 25 para a fusão das amostras. Com esse sistema obtivemos blocos de liga com aproximadamente 4 Kg cada um, sendo possível duas fusões por dia, ou seja, uma produção por volta de 8 Kg de liga por dia. Nas figuras abaixo podemos ver os blocos fundidos e o cadinho de aço utilizado.



Figura 18: Cadinho de aço e um dos blocos de liga magnésio 23,5% peso níquel 1% peso terras raras

V.2 - ANÁLISE DA LIGA

Como o procedimento para todos os blocos de liga foram exatamente iguais, tomamos de um bloco três amostras: uma de parte superior, uma do meio e outra da parte inferior do bloco. A análise de metalografia ótica é mostrada nas figuras 20, 21 e 22.

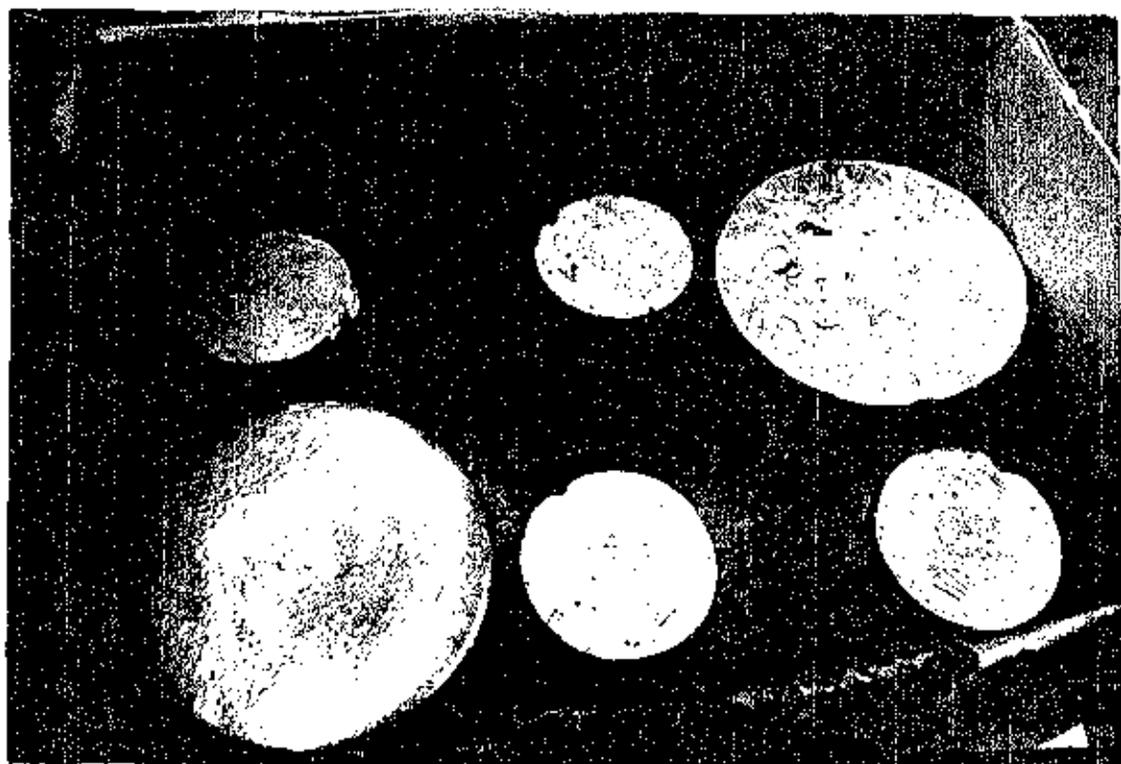


Figura 19: Blocos de liga magnésio 23,5% peso níquel 1% peso terras raras antes de serem reduzidos a raspas

Podemos ver que a estrutura metalográfica é idêntica à estrutura da amostra 23,5% peso níquel obtida anteriormente (página 32); podemos constatar, também, a homogeneidade da liga produzida. A análise pela Microsonda Eletrônica já foi apresentada (página 36, Gráfico 10).

Concluimos, portanto que a liga fundida para a construção do tanque de hidretos possui uma estrutura e uma composição que estão enquadradas em nosso modelo de como as ligas de Magnésio-Níquel de constituem, descrito no capítulo IV, página 34.

V.3 - CONSTRUÇÃO E ATIVAÇÃO DO TANQUE DE HIDRETO DE MAGNÉSIO-NÍQUEL

Constatado que as ligas produzidas possuíam as características esperadas, passamos à fase de construção do tanque. Este foi concebido como 10 tubos de aço inox de um metro de comprimento, cujo esquema podemos ver adiante na página 60. Envolvendo os tubos, colocou-se uma "casca" de aço inox, no interior da qual, entre os tubos, na direção diagonal, passaria gás quente (gases de escape no caso de utilização em veículo) que forneceria calor à liga no interior dos tubos, dissociando o hidreto e liberando o hidrogênio.

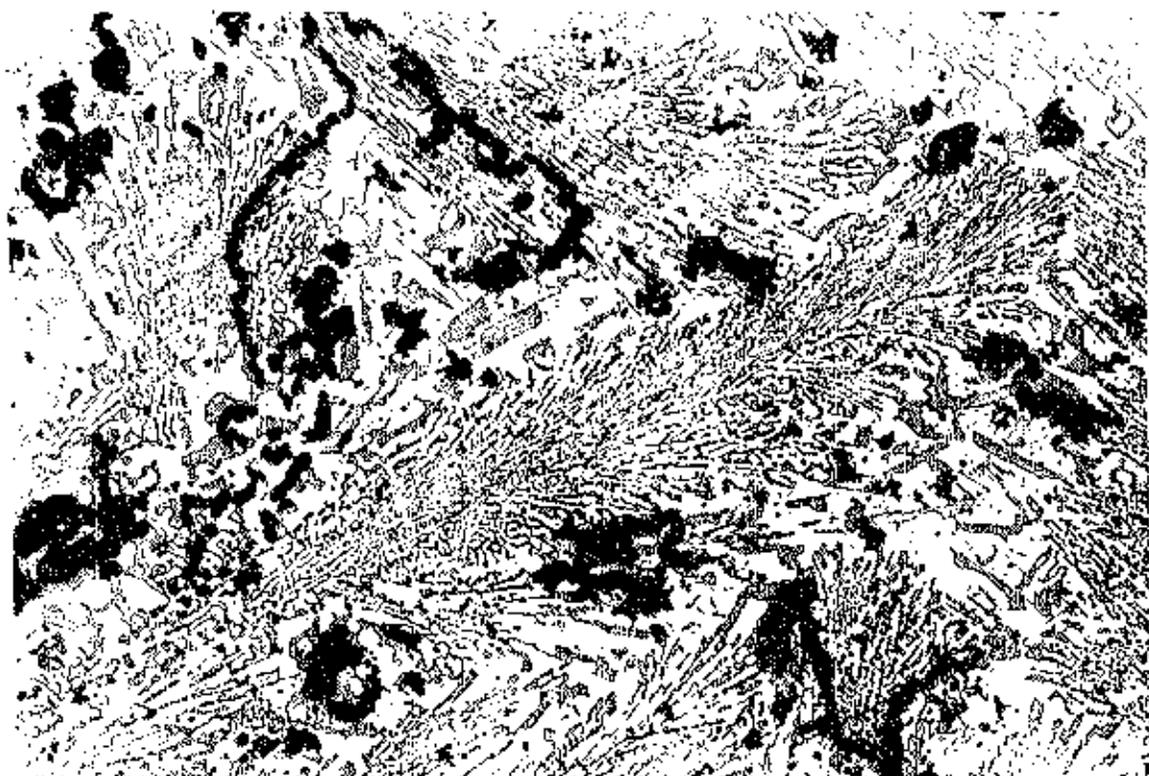


Figura 20: Magnésio 23,5% peso níquel com 1% peso terras raras, a mostra da parte superior do bloco. Aumento 150X



Figura 21: Magnésio 23,5% peso níquel com 1% peso terras raras, a mostra da parte do meio do bloco. Aumento 150X

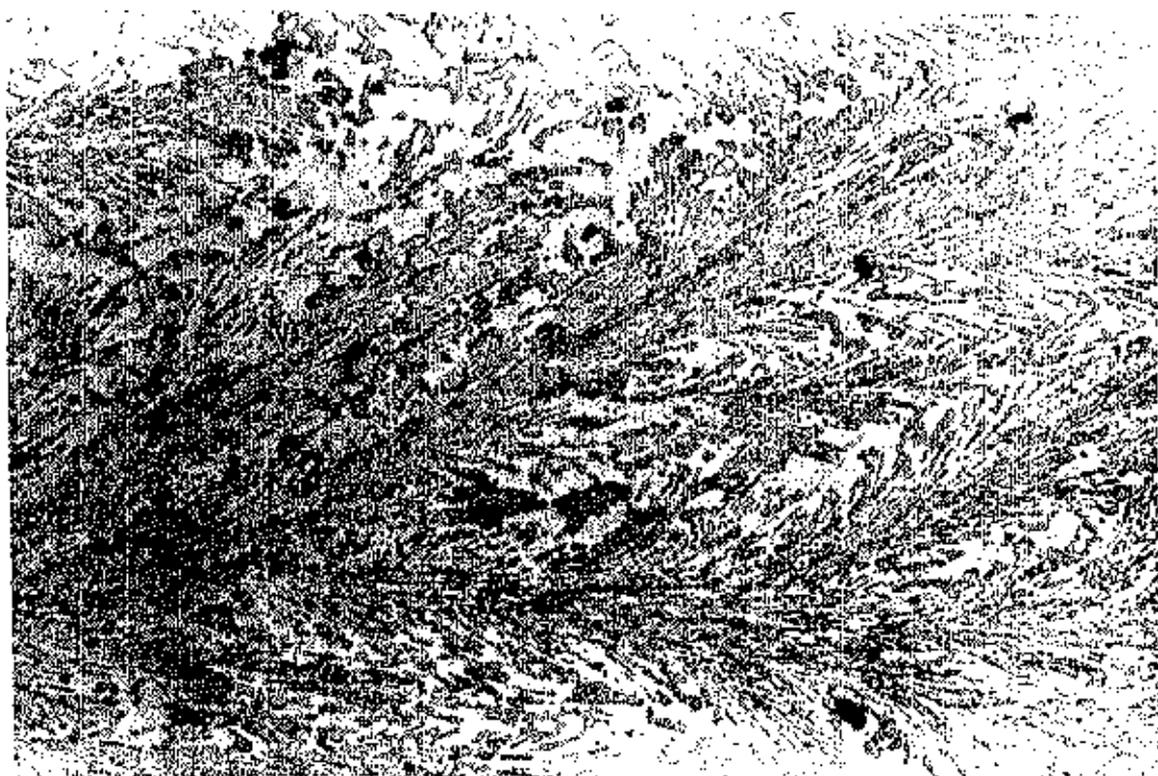


Figura 22: Magnésio 23,5% peso níquel com 1% peso terras raras, a mostra da parte inferior do bloco. Aumento 150X

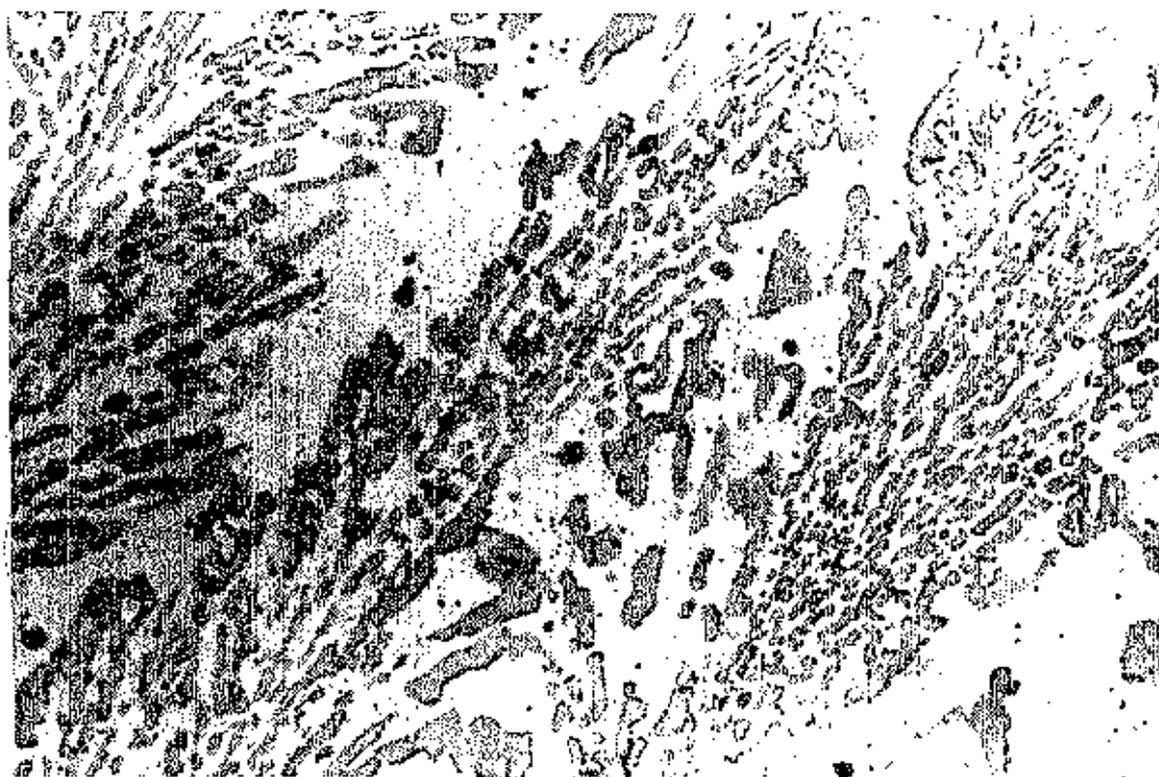


Figura 23: Magnésio 23,5% peso níquel com 1% peso terras raras, a mostra da parte do meio do bloco. Aumento 600X

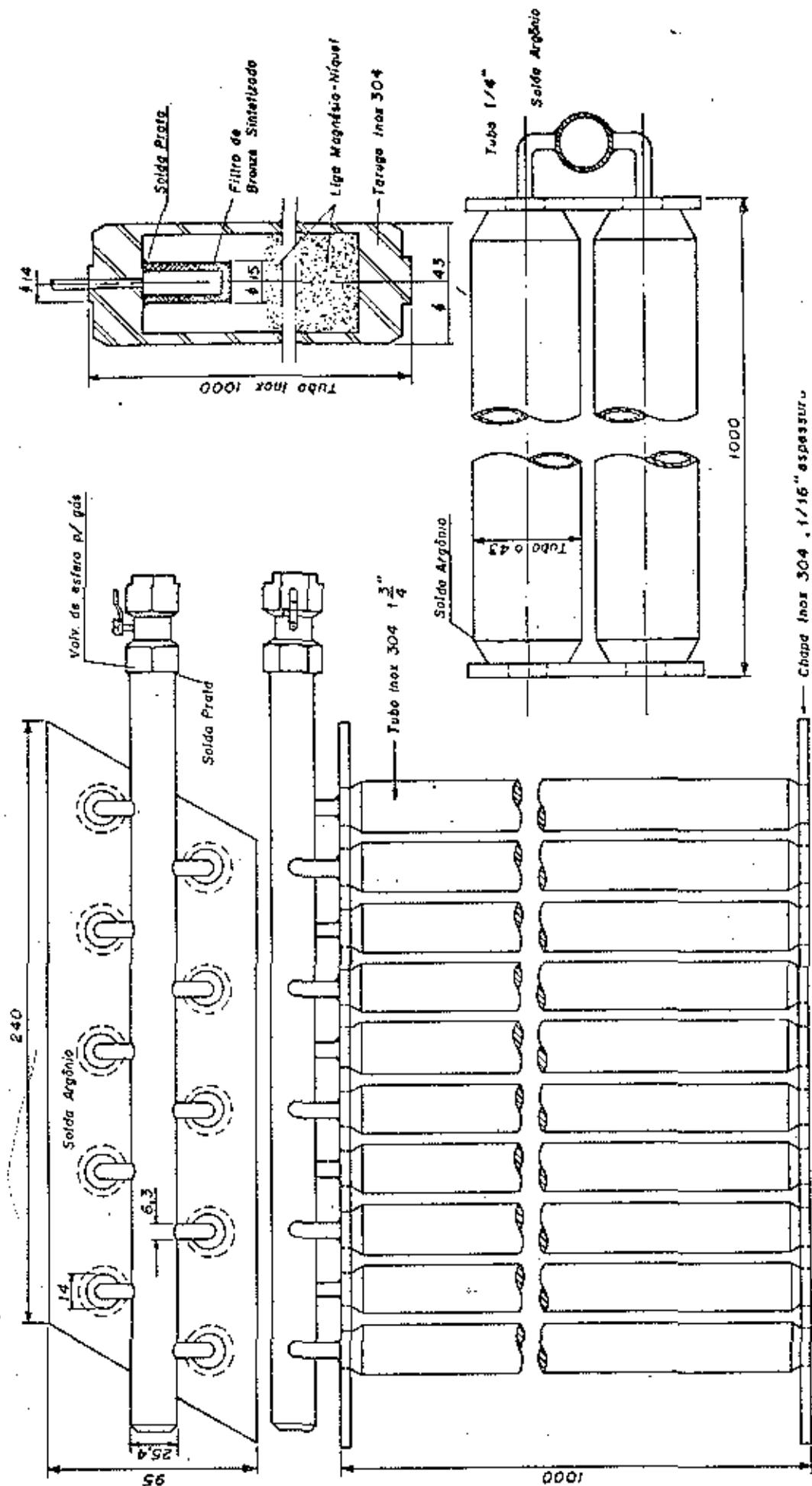


Figura 24: Tanque de hidreto de Magnésio-Níquel. Detalhes técnicos

Nas fotos 25 e 26 vemos a montagem do tanque antes de concluído o trocador de calor.

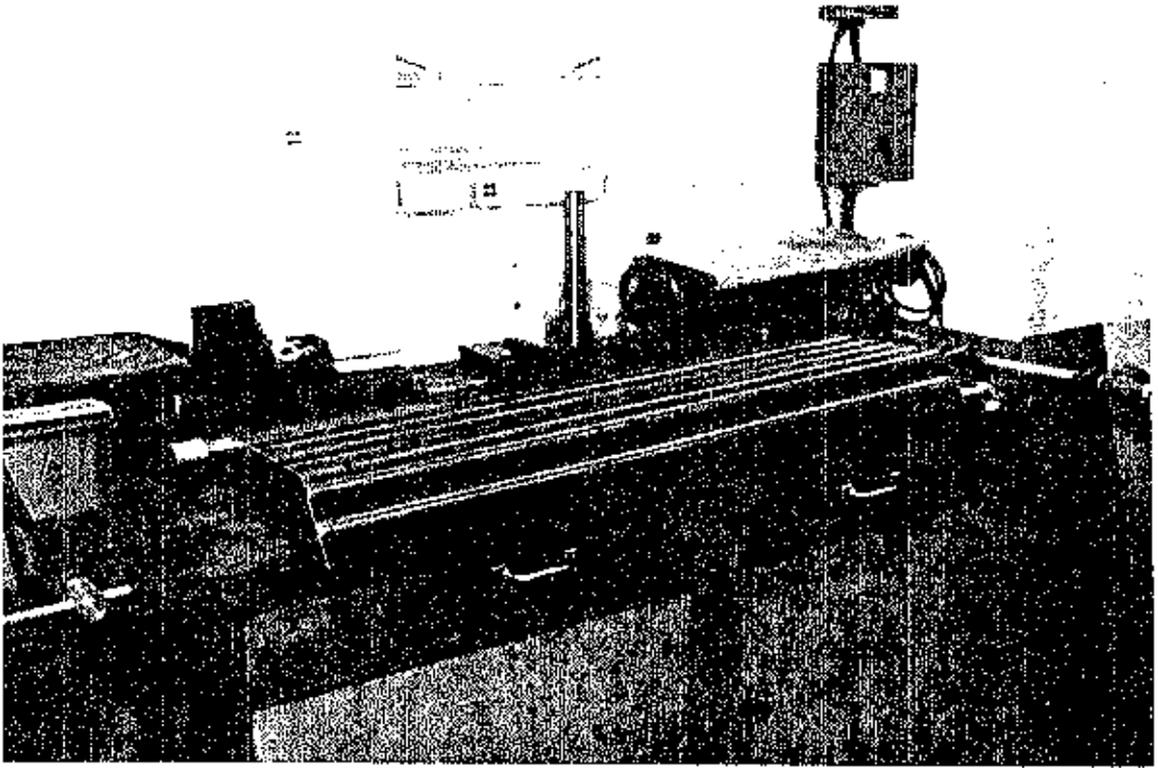


Figura 25: Tanque de armazenamento, contendo a liga já ativada em seu interior, antes de soldado o trocador de calor. Vista lateral

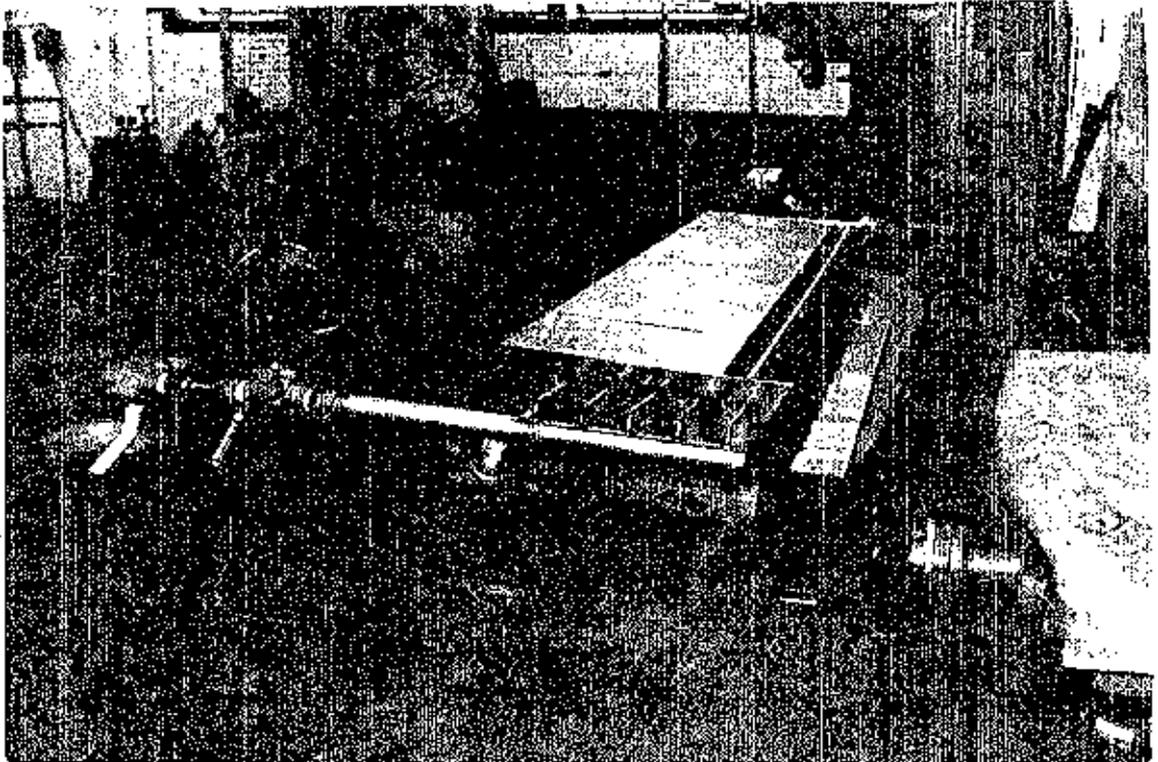


Figura 26: Tanque de armazenamento, contendo a liga já ativada em seu interior, com o trocador de calor na posição de soldagem. Vista frontal

Antes do fechamento do tanque colocamos a carga de liga no interior dos tubos. Como vimos na página 56 a liga foi produzida em blocos compactos de aproximadamente 4 Kg. Para introduzi-la nos tubos de inox foi necessária a fragmentação dos blocos. Foi tentada, para tal, a quebra através de britadeira mecânica (britadeira de mandíbula marca Faço — Fábrica de Aços Paulista — da Fundação de Tecnologia Industrial de Lorena). Porém, devido à ductibilidade das ligas, os blocos amassavam e não fragmentavam. Optou-se então, pela redução dos blocos em raspas por usinagem em um torno mecânico, precavendo-nos do aumento da temperatura dos blocos e da ausência de fluídos de refrigeração, ou seja, evitando-se qualquer contaminação das ligas. Imediatamente após, impedindo a excessiva oxidação, as raspas foram prensadas a aproximadamente 40 toneladas em uma prensa mecânica, adquirindo a forma cilíndrica, com um diâmetro aproximadamente 1 mm menor que o diâmetro interno dos tubos de inox (Figura 27). Cada pastilha media cerca de 4 cm de diâmetro por 6 cm de altura. O peso vazio do tanque é de 30,3 Kg, e a quantidade de liga de 16 Kg.

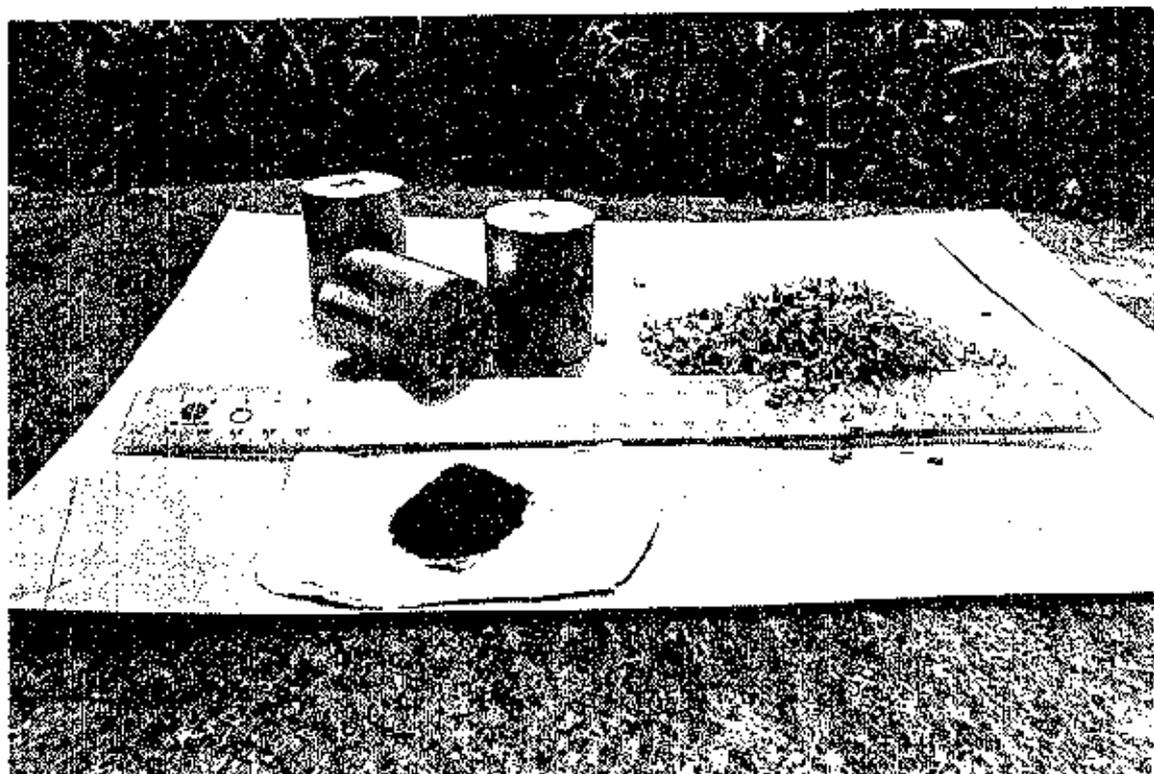


Figura 27: Magnésio 23,5% peso níquel com 1% peso terras raras. Raspas obtidas dos blocos de liga e os pequenos blocos obtidos com a prensagem das raspas. Abaixo a liga depois de ativada

Para facilitar a absorção/dessorção do hidrogênio pelas ligas, as pastilhas foram perfuradas. Dado que, ao reagir com o hidrogênio a rede metálica da liga sofre uma dilatação, no interior do tubo existia 20% de espaço vazio reservado à dilatação da liga. Com as ligas no interior, os 10 tubos foram fechados e soldados a TIG, com fluxo de argônio, à face frontal da "casca" e depois interligados entre si por um tubo de inox coletor (ver esquema da página 60). Foi iniciado então, o estágio de ativação das ligas (processo que descrevemos na página 44). Para tal o tanque foi colocado no interior do forno utilizado na fusão das ligas e a parte que permaneceu fora do tanque foi isolada com manta de fibra cerâmica. Depois de evacuado e purgado várias vezes, foi colocado hidrogênio ultra-puro no tanque e este foi aquecido até 200°C (Figura 28).



Figura 28: Tanque de armazenamento durante a ativação da liga. O painel atrás controla a corrente e a temperatura no tanque. O cilindro é de hidrogênio ultra-puro, e a manta no chão isolava termicamente a parte superior do tanque, retirada para melhor visualização

A quantidade de hidrogênio absorvida foi considerável, principalmente porque se tratava do primeiro processo de ativação. Para medirmos essa quantidade, o tanque foi instalado em uma bancada e seu tubo coletor ligado a um gasômetro (Figura 29), sendo o hidreto dissociado pelo calor fornecido ao tanque através de uma resistência enrolada ao seu redor. A temperatura foi mantida em 350°C e a quantidade de hidrogênio desorvida medida no gasômetro à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, determinando-se, assim, a massa de hidrogênio (supondo-se um gás ideal).



Figura 29: Tanque de armazenamento durante medida de quantidade de hidrogênio absorvida. Ao fundo vê-se o gasômetro onde era coletado o hidrogênio liberado

Resultados obtidos:

Primeira desorção: $m_{H_2} = 619g (6,9 Nm^3 H_2)$

$T_{desorção} = 350°C$

O resultado foi satisfatório e consideramos o tanque

já ativado.

Evacuado o hidrogênio, soldou-se o restante da casca do tanque, envolvendo-o totalmente, a seguir, com uma manta de fibra cerâmica isolante, e passou-se ao teste de bancada.

V.4 - TESTE DE BANCADA

Realizamos um teste simulando as condições de uso do tanque em um veículo automotivo. Neste teste a ação dos gases de escape do veículo foi substituído pelo ar quente produzido em um forno cilíndrico horizontal para onde o ar era forçado através de uma ventoinha. O hidrogênio liberado acionava um pequeno motor gerador. Vemos nas páginas 66 e 67 o esquema e as fotos do sistema.

Os resultados deste teste foram perfeitos, estando o tanque funcionando a contento, pronto para a instalação em um veículo. Os dados finais sobre o tanque estão na Tabela 10.

TABELA 10

CARACTERÍSTICAS DO TANQUE DE HIDRETO DE LIGA DE MAGNÉSIO-NÍQUEL	
PESO: Vazio = 30,3kg Cheio = 46,3kg	LIGA: Quantidade = 16kg Composição 1,0% t.raras 23,3% peso Ni 75,7% peso Mg
VOLUME TOTAL: 21 litros	100,0%
CAPACIDADES DE ARMAZENAGEM DE HIDROGÊNIO	Capacidade máxima teórica*: $960\text{gH}_2 = 10,7 \text{ Nm}^3$ Capacidade máxima prática ⁺ : $928\text{gH}_2 = 10,4 \text{ Nm}^3$ (96,7% da teórica) 1 ^a medida de capacidade** : $619\text{gH}_2 = 6,9 \text{ Nm}^3$ (66% da prática ; 64,5% da teórica)

* Calculada a partir das reações de formação dos hidretos Mg_2NiH_4 e MgH_2

+ Calculada a partir das capacidades máximas obtidas com a amostra de 23,5% peso Ni (item IV.4.1, página 44)

** Obtida no processo de ativação da liga do tanque (página 64)

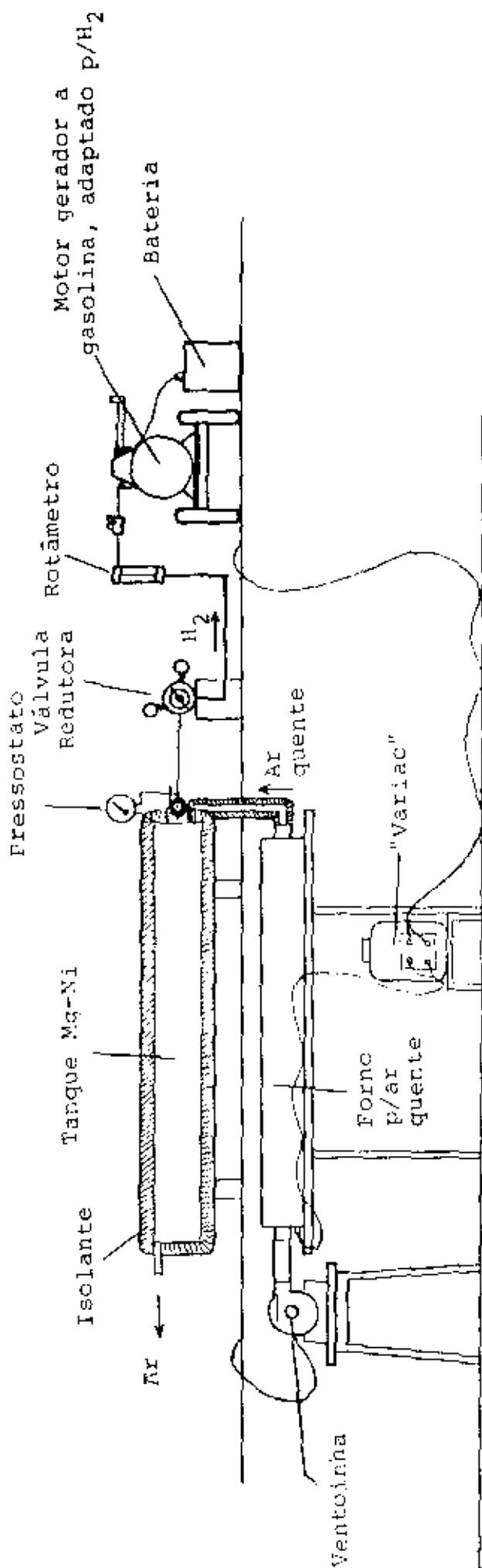


Figura 30: Esquema da instalação de testes do tanque de hidreto de Magnésio-Níquel

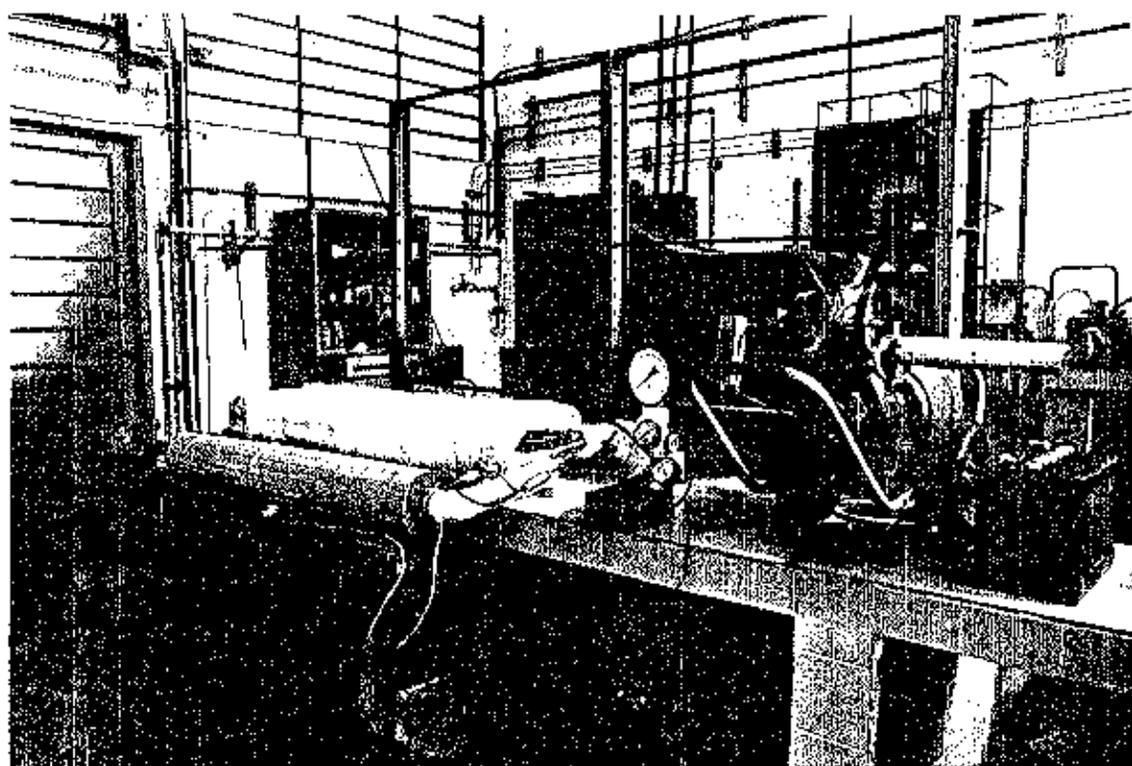


Figura 31: Tanque de armazenamento em teste de bancada. Vista frontal-lateral

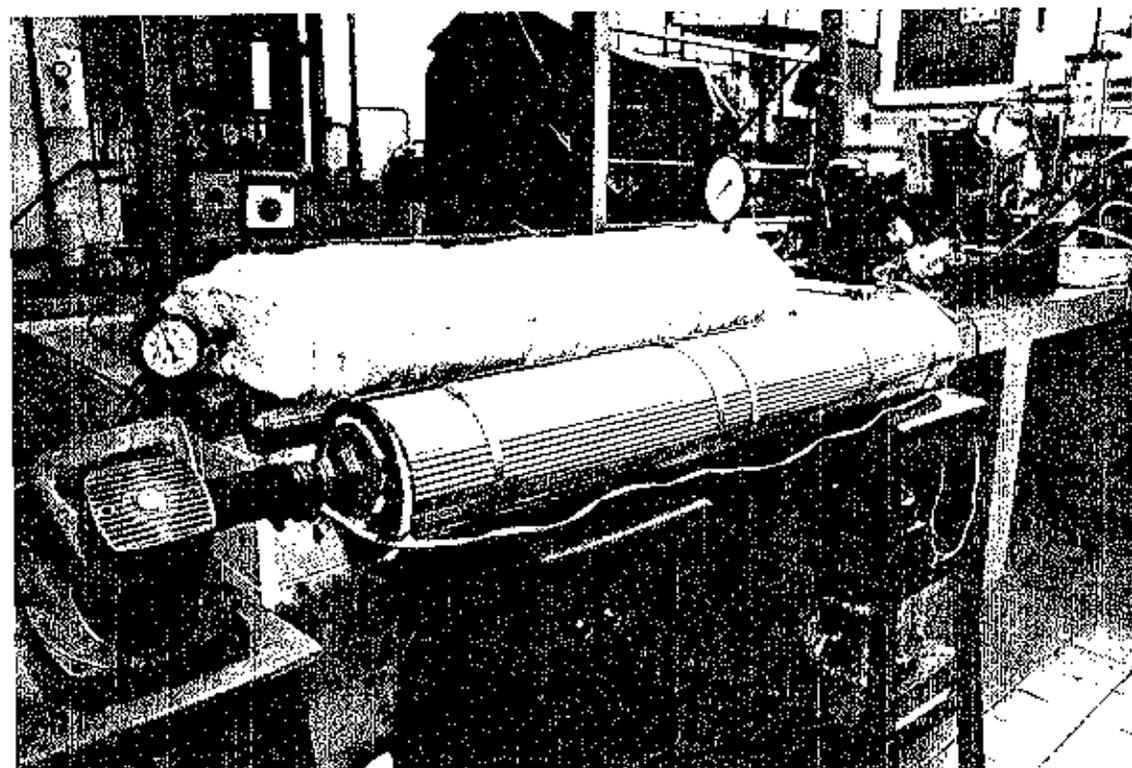


Figura 32: Tanque de armazenamento em teste de bancada. Vista de trás-lateral

Prevíamos a instalação do tanque em um utilitário Toyota pertencente ao Laboratório Hidrogênio da Unicamp e adquirido para testes automotivos de tanques de hidretos. Porém, com o o ferecimento (ainda não concretizado) por parte da CESP de um outro veículo para a instalação do tanque, esta última etapa ainda não foi executada. Para se visualizar como se daria tal instalação vamos descrever um sistema semelhante utilizando um tanque de liga de Ferro-Titânio e o Toyota referido. Para o tanque de Ferro-Titânio, de geometria cilíndrica (figura 33), também foi executado testes de bancada que é mostrado e esquematizado nas figuras 34 e 35 a seguir.

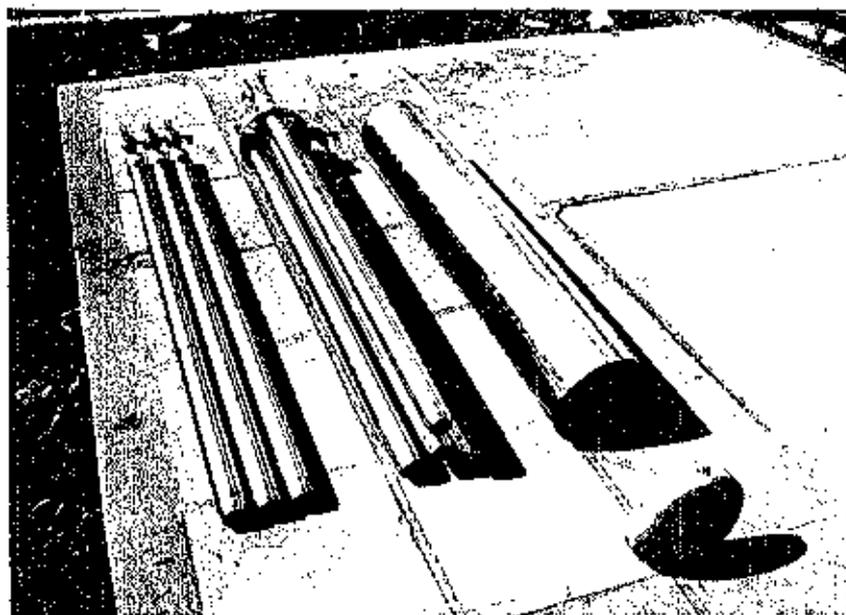


Figura 33: Tanque de armazenamento em hidreto de Ferro-Titânio. A liga se encontra no interior dos tubos. À direita vê-se o trocador de calor

Também com resultados satisfatórios, a instalação desse tanque no Toyota é mostrada na Figura 36 na página 70.

Como diferença básica, devido às temperaturas de trabalho mais baixas para o Ferro-Titânio, o calor necessário à liberação do hidrogênio é fornecido pela água de refrigeração do motor (que chega até a 80°C), enquanto para o tanque de Magnésio-Níquel exige-se o calor dos gases de escape (aproximadamente até 350°C). Para finalizar, esquematizamos no apêndice 8 o sistema e a parte elétrica da instalação do tanque de Ferro-Titânio que seria basicamente os mesmos para o tanque de Magnésio-Níquel.

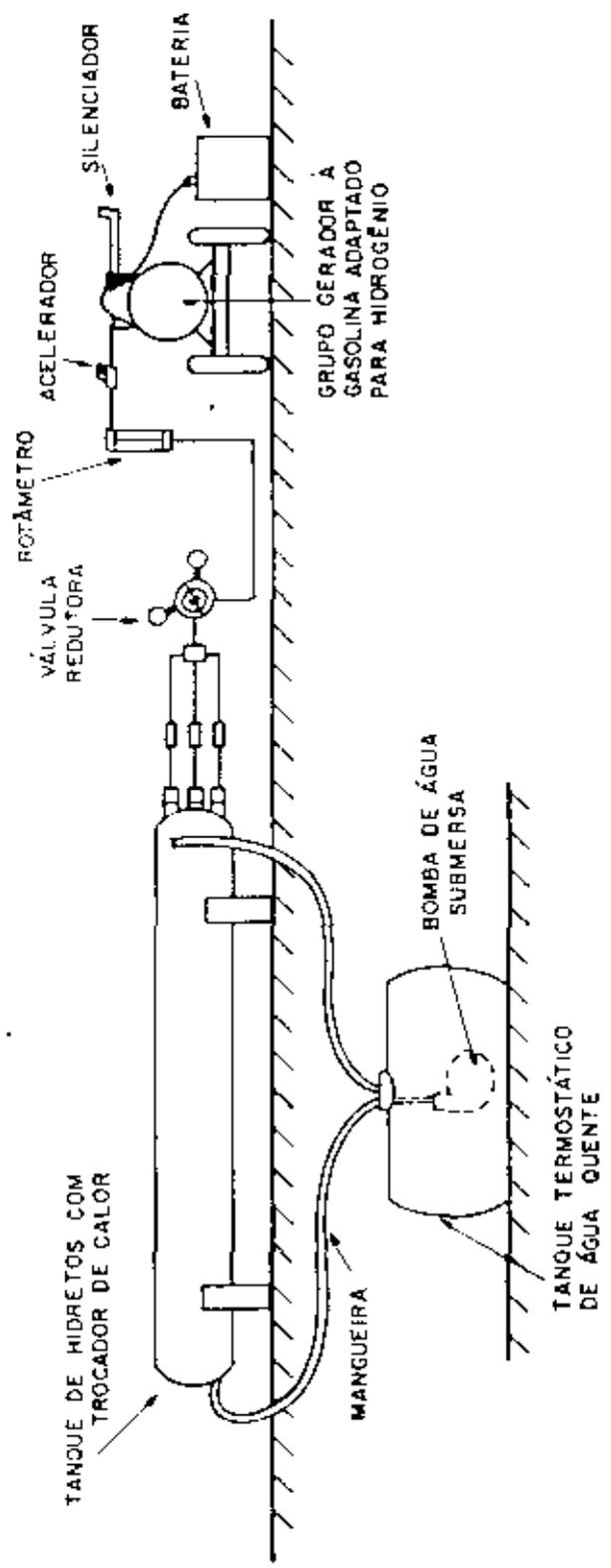


Figura 35: Esquema da instalação de testes do tanque de hidretos de Ferro-Titânio

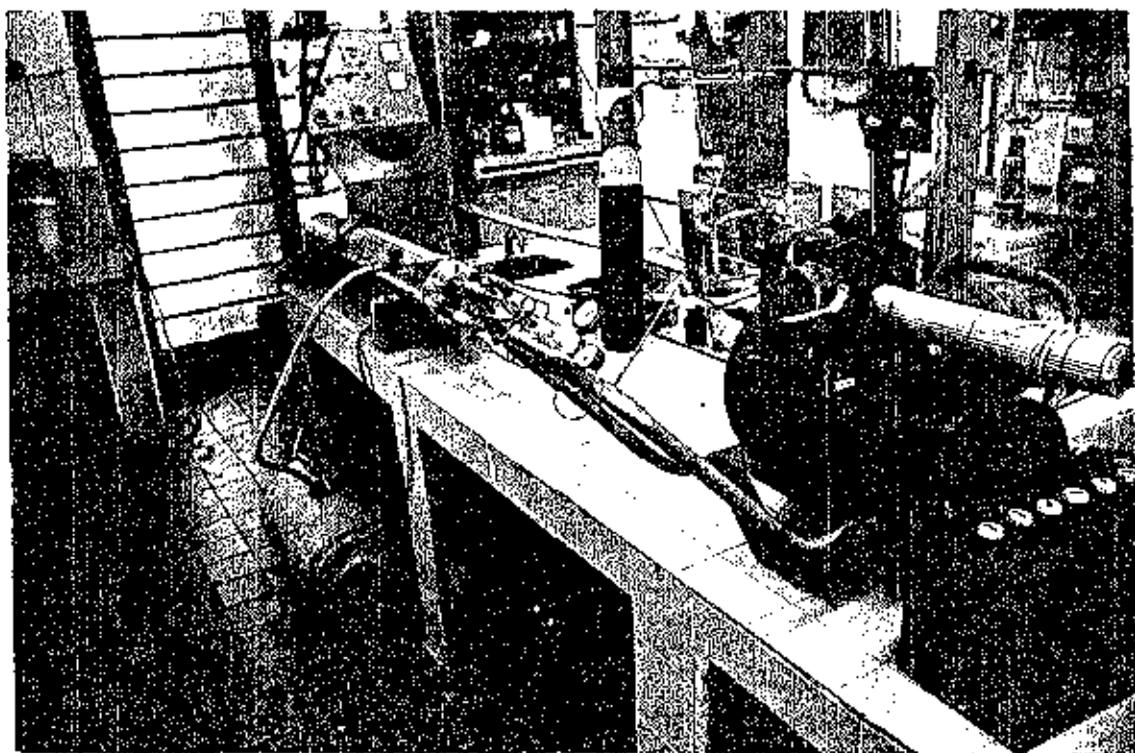


Figura 34: Tanque de armazenamento em hidreto de Ferro-Titânio em teste de bancada. Ver esquema na Figura 35, página 69

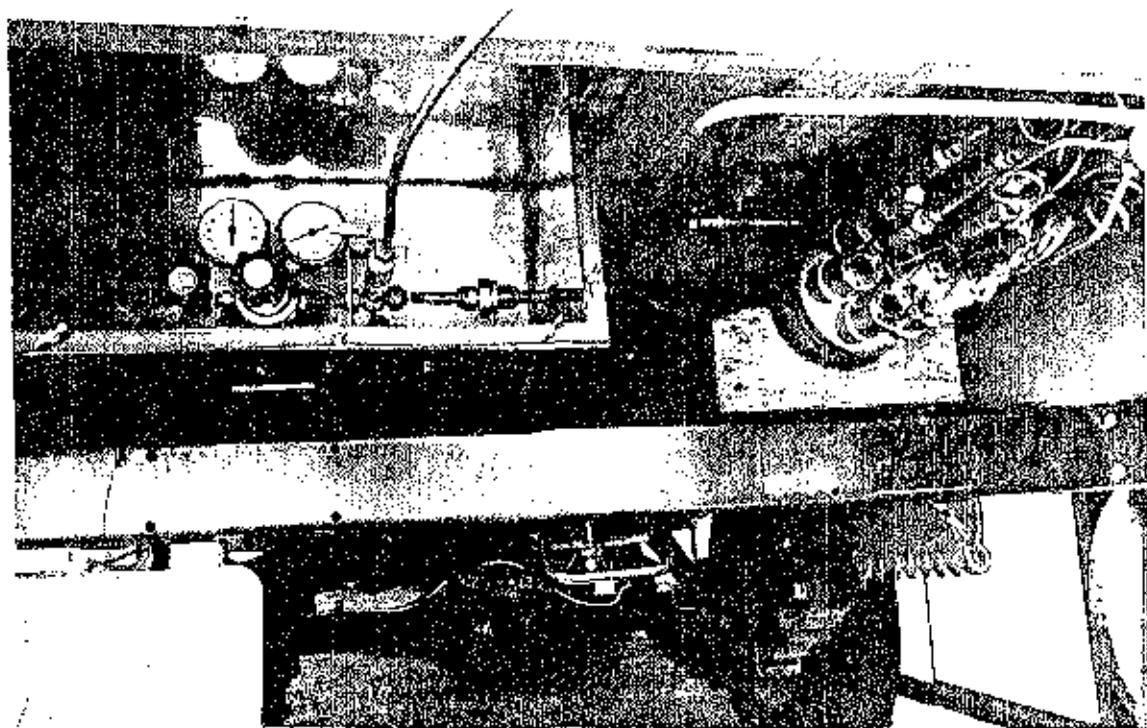


Figura 36: Tanque de armazenamento em hidreto de Ferro-Titânio instalado no veículo Toyota. A esquerda vê-se os reguladores de pressão

VI - CONCLUSÕES FINAIS

O objetivo desse trabalho consistiu em demonstrar praticamente o método de estocar hidrogênio em hidretos de ligas de Magnésio-Níquel, partindo-se de conhecimentos fundamentais e terminando na fabricação do equipamento utilitário. Pelo que foi a apresentado pode-se ver que os objetivos foram de fato alcançados. Temos agora uma tecnologia nacional de produção de hidretos leves (de ligas de Magnésio-Níquel) para utilização no armazenamento de hidrogênio, principalmente visando sua aplicação em veículos auto motivos (substituindo-se combustíveis derivados do petróleo) e em processos industriais.

De grande importância também, foi o desenvolvimento de métodos, equipamentos e sistemas utilizados na fundição, caracterização, ativação e aplicação de ligas de Magnésio-Níquel, que podem ser extensivos a ligas metálicas com temperaturas de fusão menores que 1000°C. De fato, os sistemas de caracterização de amostras de hidretos vêm sendo utilizados pelo Laboratório Hidrogênio da Unicamp na pesquisa de novas ligas metálicas de interesse.

Num plano mais geral, demonstramos ser também possível num trabalho de dissertação de pós-graduação, exercitarmos as ferramentas da ciência a favor de um objetivo tecnológico adequando os problemas "acadêmicos" a problemas reais e vice-versa, superando uma divisão normalmente existente entre esses dois aspectos no ambiente universitário. Mais poderia ser feito, não fosse a falta de verbas verificada hoje para a pesquisa científica e tecnológica no país, em absurdo contraste com os enormes gastos com tecnologias importadas efetuadas por empresas brasileiras, inclusive estatais.

Finalmente, desejamos registrar que o trabalho foi motivado por uma demanda real de clientes de tecnologia brasileira, notadamente a FTNEP e a CESP, que também apoiaram financeiramente o Laboratório Hidrogênio da Unicamp neste projeto.

APÊNDICE 1

Dados referentes à situação energética nacional nos últimos anos. Todas as tabelas foram extraídas do Balanço Energético Nacional - 1978 (Ref. 27).

ANOS	PETRÓLEO		GÁS NATURAL		ALCOOL		XISTO		SUBTOTAL		HIDROELÉTRICA		CARVÃO MINERAL		LENHA		BAGAÇO DE CANA		CARVÃO VEGETAL		URÂNIO		TOTAL	
	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%	1000 t	%
1967	17 371	33,8	105	0,2	367	0,7	—	—	17 843	34,7	8 465	16,5	2 048	4,0	19 291	37,4	2 025	5,5	1 003	1,9	51 475	100,0	53 415	100,0
1968	20 279	37,9	93	0,2	160	0,3	—	—	20 532	38,4	8 650	16,6	2 217	4,3	18 048	33,8	2 564	4,4	1 034	2,1	55 881	100,0	58 881	100,0
1969	21 993	39,7	96	0,2	27	0,0	—	—	22 116	38,9	9 481	18,7	2 342	4,0	18 998	33,4	2 762	4,9	1 191	2,1	56 881	100,0	61 170	100,0
1970	23 311	38,1	104	0,2	155	0,2	—	—	23 570	38,5	11 550	19,9	2 301	3,9	18 809	30,8	3 056	5,5	1 484	2,4	61 170	100,0	65 595	100,0
1971	26 186	39,9	140	0,2	219	0,3	—	—	26 539	40,4	12 549	19,1	2 431	3,8	19 862	28,8	3 569	5,4	1 655	2,5	65 595	100,0	70 116	100,0
1972	28 740	41,0	166	0,2	328	0,4	—	—	29 234	41,8	14 818	21,9	2 481	3,6	17 661	25,2	3 890	5,7	1 822	2,6	65 595	100,0	78 011	100,0
1973	31 240	43,9	178	0,2	260	0,3	—	—	31 678	44,4	17 056	24,9	2 493	3,6	17 429	22,4	4 459	6,7	1 897	2,4	65 595	100,0	82 364	100,0
1974	36 947	43,8	339	0,4	160	0,2	—	—	37 446	44,4	19 011	22,5	2 468	3,9	16 541	22,0	4 361	6,2	2 636	3,0	65 595	100,0	92 324	100,0
1975	39 000	43,5	369	0,4	136	0,1	—	—	39 605	44,0	21 412	23,7	2 650	3,2	16 326	21,4	4 032	5,2	2 897	3,2	65 595	100,0	99 680	100,0
1976	42 634	43,3	367	0,4	144	0,1	—	—	43 406	43,8	23 626	23,8	3 435	3,5	21 294	21,5	4 166	4,2	3 164	3,2	65 595	100,0	103 252	100,0
1977	41 7	43,3	505	0,5	637	0,5	—	—	44 105	42,7	26 930	26,1	4 106	4,0	20 865	20,2	4 714	4,6	2 489	2,4	65 595	100,0	103 252	100,0

Consumo de energia primária
em unidade equivalente de petróleo

TABELA A

Consumo de derivados de petróleo para fins energéticos (*)

TABELA B

ANOS	G.L.P.	GASOLINAS		QUEROSENE		ÓLEO DIESEL	ÓLEO COMBUSTÍVEL	NAFTA	TOTAL
		AUTOMOTIVAS	AVIAÇÃO	ILUMINANTE	AVIAÇÃO				
1967..	1.702	7.247	198	633	445	4.898	6.279	—	21.402
1968..	1.894	8.216	159	659	567	5.534	7.663	22	24.714
1969..	2.027	8.748	114	623	684	5.932	8.404	46	26.578
1970..	2.225	9.705	103	614	775	6.515	8.238	99	28.274
1971..	2.401	10.617	109	602	902	7.158	9.890	132	31.811
1972..	2.655	12.004	117	633	1.026	8.179	10.217	202	35.033
1973..	2.944	13.929	138	702	1.211	9.712	12.630	141	41.407
1974..	3.137	14.322	121	641	1.413	10.749	13.950	282	44.615
1975..	3.255	14.619	105	633	1.524	11.996	14.794	360	47.286
1976..	3.540	14.724	105	683	1.697	13.797	16.479	342	51.367
1977..	3.787	14.103	100	723	1.739	14.807	16.802	384	52.445

FONTES: CNP — PETROBRAS

(*) Exclusivo bunkers estrangeiro, e inclusive auto-consumo, fornecimento interno, LGN e álcool anidro.

Consumo de derivados de petróleo para fins não-energéticos

TABELA C

ANOS	LUBRIFICANTES(*)	SOLVENTES	PARAFINA	ASFALTOS	NAFTA	GRAXA	TOTAL
							1000 m ³
1967..	359	143	23	451	—	—	976
1968..	393	159	32	523	2	—	1.109
1969..	382	157	32	609	5	20	1.205
1970..	438	197	34	687	8	22	1.386
1971..	468	232	38	572	18	24	1.352
1972..	484	271	33	600	777	25	2.190
1973..	604	336	31	859	1.415	31	3.276
1974..	679	336	63	862	1.603	33	3.576
1975..	685	349	54	846	1.667	33	3.634
1976..	731	346	75	834	1.929	37	3.952
1977..	649	349	69	973	2.041	37	4.118

FONTES: CNP — PETROBRAS

(*) Inclusive lubrificantes re-refinados

TABELA D

Reservas energéticas brasileiras

Em 31.12.77

ESPECIFICAÇÃO	RESERVA/POTENCIAL
1. PETRÓLEO (*)	177.097 mil m ³
2. GÁS NATURAL	39.455 milhões m ³
3. XISTO (**)	532.445 milhões m ³
4. CARVÃO MINERAL	20.891 milhões t
(+) 5. HIDRÁULICA (***)	968.000 GWh
6. URÂNIO	66.800 t de U ₃ O ₈

(*) Reserva medida e recuperável

(**) Reserva medida - 20.666 m³

(***) Representa a energia produtível para a hidrologia média

(+) Grifo nosso

Energia elétrica

produção (*)

TABELA E

ANOS	GWh		
	HIDRO	TERMO	SOMA
1967..	29.189	5.049	34.238
1968..	30.550	7.631	38.181
1969..	32.692	8.956	41.648
1970..	39.863	5.597	45.460
1971..	43.274	7.714	50.988
1972..	51.443	5.592	57.035
1973..	58.809	6.409	65.218
1974..	65.555	6.911	72.466
1975..	73.836	6.457	80.293
1976..	81.468	6.915	88.383
1977..	92.943	6.926	99.869

FONTE: DNAEE — ELETROBRÁS

(*) A produção apresentada corresponde à soma do consumo de energia elétrica com as perdas entre as usinas geradoras e os consumidores finais.

TABELA 1 - Massas específicas e poderes caloríficos superiores

COMBUSTÍVEL	MASSA ESPECÍFICA Kg/m ³ (1)	PODER CALORÍFICO Mcal/t ou Kcal/m ³ (2)	FONTES E OBSERVAÇÕES
Gasolina Automotiva	734	11.100	CENPES — PETROBRAS
Gasolina de Aviação	709	11.150	CENPES — PETROBRAS
Querosene Iluminante	792	10.900	CENPES — PETROBRAS
Querosene de Aviação	783	11.000	CENPES — PETROBRAS
Óleo Diesel	828	10.900	CENPES — PETROBRAS
Nafta Leve	740	11.100	CENPES — PETROBRAS
Nafta Pesada	773	11.000	CENPES — PETROBRAS
GLP	544	11.900	CENPES — PETROBRAS
Óleo Combustível BTE	918	10.700	CENPES — PETROBRAS
Óleo Combustível BPF	964	10.400	CENPES — PETROBRAS
Óleo Combustível n.º 4	903	10.850	CENPES — PETROBRAS
Óleo Combustível "Navy Special"	925	10.500	CENPES — PETROBRAS
Gas de Refinaria (m ³)	1.112	12.500	CENPES — PETROBRAS
Gas Natural (m ³)	—	9.850	CENPES — PETROBRAS
"Petroleo Médio"	840	10.800	CENPES — PETROBRAS
Condensado de Gas Natural	671	11.280	CENPES — PETROBRAS
Coque de Petroleo	—	8.500	CENPES — PETROBRAS
Lenha	400	3.250(3)	Balço Mineira
		2.521	Média Nacional
Bagaço de Cana	—	2.257(4)	IAA
Carvão Vegetal	—	6.798	Balço Mineira
Coque de Carvão Importado	—	7.300	CSN
Coque de Carvão Nacional	—	6.700	CNP
Gas de Coqueria (m ³)	—	4.495	CSN
Gas de Alto-Forno (m ³)	—	917	CSN
Gas de Cidade (m ³)	—	4.300	CEG
Carvão Metalurgico Importado	—	7.920	CSN
Carvão Metalurgico S. Catarina	—	6.800	CSN
Carvão Redutor R. G. Sul	—	4.700	CNP
Carvão Vapor R. G. Sul	—	3.200	CNP
Carvão Vapor S. Catarina	—	4.500	CNP
Carvão Vapor Paraná	—	6.000	CNP
"Carvão Vapor Médio"	—	4.080	CNP
Alcool Carburante	789	6.100	IAA — (N)
Xisto	2.100	1.458	PETROBRAS

1) - A temperatura de 20°C/60°F

2) - Somente para gases

3) - Lenha com 10% de umidade

4) - Bagaço com 50% de umidade e 5% sacarose

Petróleo dependência externa

TABELA G

A série de consumo inclui os usos não-energéticos e, a partir de 1972, difere da apresentada no Balanço Energético Nacional-77. Na petroquímica, as matérias-primas processadas geram efluentes (gás liquefeito, gasolina, etc.) que retornam ao "pool" de combustíveis. Esses efluentes petroquímicos começaram a

ser produzidos em 1972 e não vinham sendo subtraídos do total do consumo de petróleo para fins não-energéticos, resultando a dupla contagem. No presente Balanço Energético, foram feitas as devidas alterações, aliás sem impactos significativos nos totais computados.

ANOS	1000 t		
	CONSUMO (*)	PRODUÇÃO	DEPENDÊNCIA EXTERNA
1967..	18.191	7.152	11.039
1968..	21.211	7.863	13.348
1969..	23.005	8.422	14.583
1970..	24.475	8.010	16.465
1971..	27.322	8.315	19.007
1972..	30.503	8.162	22.341
1973..	36.757	8.304	28.453
1974..	39.684	8.650	31.034
1975..	42.008	8.382	33.626
1976..	45.856	8.146	37.710
1977..	46.199	7.564	38.635

FONTE: CNP -- PETROBRAS

(*) Inclusive usos não-energéticos e exclusive efluentes petroquímicos

APÊNDICE 2

Composições do magnésio, níquel, argônio, hidrogênio obtidas junto aos fornecedores.

Hidrogênio: fornecido por Oxigênio do Brasil S.A.

Hidrogênio "U" - $H_2 \geq 99,99\%$
 $H_2O \leq 10$ vpm
 $O_2 \leq 10$ vpm

Argônio: fornecido por Oxigênio do Brasil S.A.

Argônio "S" - $Ar \geq 99,99\%$
 (Nertal) $H_2O \leq 10$ vpm
 $O_2 \leq 10$ vpm

Níquel: fornecido por Davar S.A. Indústria e Comércio

Níquel + Cobalto ... 99,97%
 Cobalto máximo 0,03%
 Carbono 0,01%
 Cobre 0,01%
 Ferro 0,01%
 Enxofre 0,001%

Magnésio: fornecido por Impormetal Betina S.A.

Magnésio 99,8%
 não foram fornecidas outras impurezas.

Terras Raras: fornecida por Metalúrgica Colibri Ltda.

(mischmetal)

Cério	56%
Neodímio	13%
Lantânio	18%
Praseodímio	5%
Ferro	2%
Itrio	2%
Térbio	} ... 4%
Erbio	
Gadolínio	
e outras	
terras raras	

APÊNDICE 3

Resultados quantitativos obtidos da Microsonda Eletrônica. Condição de uso 20 KV.

— Liga 10% peso níquel sem terras raras

a) Região Intergranular

START USER MAGIC JIBBY [113052,216350] JJE 50001 SER. 7800 0.10

08-SEP-80 15:10:35 MONITOR UNICAMP 6.000/01 KSE001



UNICAMP
Centro de Computação

0.0 33.0
G KA NI KA
105197.0000001.0000031.221927 1.000001.0000030.
008.60.0000001.0000031.331501.000001.0000030.

MICROPROBE ANALYSIS 4 0 0 1

ELEMENT	#WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	K-RATIO	INTENSITIES			CORRECTIONS		LINE
				NET	STD	NET	STD	NET	
MG KA	100.00	31.12	0.9743	52.17	100.00	221420	1	1	
NI KA	213.13	48.88	2.9973	7.33	513.9	332115	1	1	11

CORRECTIONS

ELEMENT	BACKSCATTER	IONIZATION		Z-ABSORPTION	FLUORESCENCE	TOTAL
		PERCENTAGE	LOSS-CORRECTED			
MG KA	1.083	0.972	3.83	1.000	3.033	
NI KA	0.972	1.767	0.19	1.000	1.036	

Normalização da percentagem em peso:

Magnésio: 31,94

Níquel: 68,06

Note as correções totais extremamente altas. Por isso esses dados foram rejeitados.

b) Interior do Grão

START USER MAGIC SIDNEY (1,052,2,6350) JOB F0021 SEQ. 7669 DATA

08-SEP-80 14:59:24 MONITOR UNICAMP 6.03A/01 *START*



UNICAMP
Centro de Computação

0.0 38.0
G KA NI KA
153993.0000001.000003...21827...000001.0000033.
0.4544.0000001.0000030.0331581.000001.0000020.

BIOPROCESS ANALYSIS 7.1.1

S-8.0.0.0

ELEMENT	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	FUNCTIONAL	DATA	PERCENTAGE	PERCENT	PERCENTAGE	PERCENT
MG KA	74.28	97.49	9.7185	1.31	165205	201492	1	1
NI KA	0.99	0.51	9.7185	1.09	1574	312953	1	1

CORRECTIONS

ELEMENT	BACKSCATTER	LIBERATION- CONTRADICTION	ALSO PERCENT	CONTRADICTION	PERCENT
MG KA	1.001	1.001	1.000	1.000	1.000
NI KA	0.910	1.007	0.997	1.000	1.119

Normalização da percentagem em peso:

Magnésio: 98,76

Níquel: 1,24

— Liga 10% peso níquel sem terras raras (refeito)
 Região Intergranular - medidas em diversos pontos

Dados	Mg K	Ni K	Resultados	
			% em peso normalizada	
padrão-back	93.281	644.677		
			Mg	Ni
amostra-back	58.460	135.561	81,87	18,13
	51.028	90.521	85,16	14,81
	56.731	89.107	86,30	13,71
	59.218	123.191	83,19	16,81
	58.446	118.320	83,66	16,34
	54.048	99.489	84,80	15,20
	61.458	120.741	83,53	16,48
	53.196	116.579	83,04	16,97

Dados típicos de saída do computador:

ELEMENT TER	WEIGHT PERCENT	HUMID PERCENT	K-KH110	DCLH	INTENSITIES		BACKGROUNDS		1
					UNK	STD	UNK	STD	
Mg KH	92.92	92.20	0.5687	35.44	56384	56384	1	1	
Ni KH	18.99	7.80	0.1744	1.00	117491	673628	1	1	
+									2
0									

REGULATIONS

ELEMENT	BACKSCATTER	IONIZATION-				TOTAL
		PENETRATION	RESORPTION	FLUORESCENCE		
Mg KH	1.021	0.968	1.654	1.000	1.654	
Ni KH	0.930	1.174	0.998	1.000	1.000	

R LOGOUT

```

JOB 55 USER MAG10 SIDNEY (110027 206500)
LOGGED-OFF 11/25 HI 10:49:59 ON 16-061-00
RUNTIME: 0:00:25 USE 28.000 KCS 596 USE 1.25
CONNECT TIME: 0:37:37 USE 144.677 DISK REHS 1278 USE 23.000
DISK WRITES: 182 USE 3.280 BLOCKS SAVED 182
TOTAL EXPENSE OF THIS SESSION IS USE 290.21
  
```

Médias - Magnésio: 83,6
 Níquel: 16,4

APENDICE 4

Tabela de valores do parâmetro d da Lei de Bragg $d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen} \theta}$ para espalhamento de Raios-X em pó, incluindo as intensidades relativas (I/I_0) e os planos de espalhamento (hkl) para algumas substâncias de interesse neste trabalho:

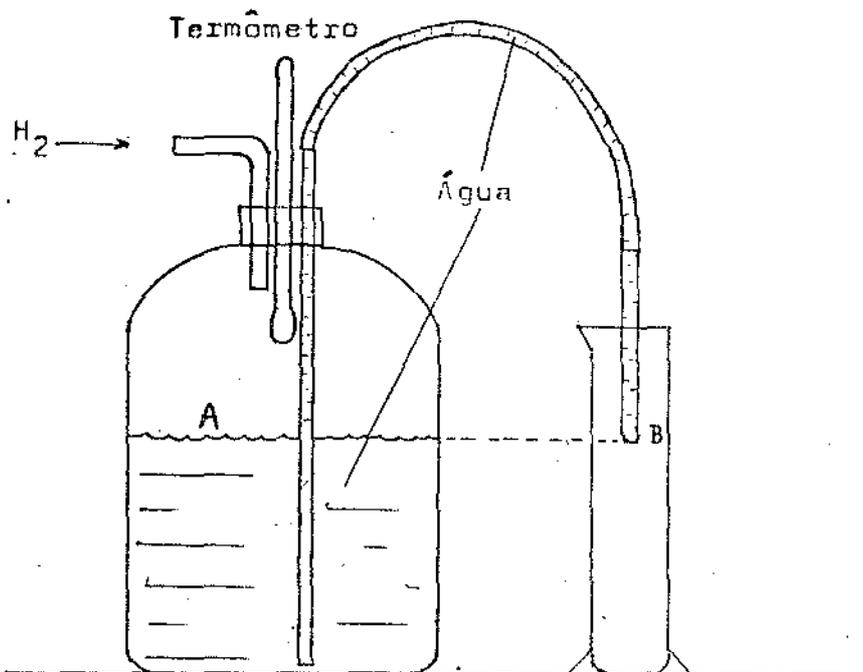
	d	I/I_0	(hkl)	d	I/I_0	(hkl)
Mg:	2,78	35	(100)	1,34	9	(201)
	2,61	41	(002)	1,30	2	(004)
	2,45	100	(101)	1,23	2	(202)
	1,90	20	(102)	1,18	2	(104)
	1,605	18	(110)	1,085	2	(203)
	1,47	18	(103)	1,05	1	(210)
	1,39	2	(200)	1,03	7	(211)
	1,37	15	(112)			
Mg ₂ Ni:	4,42	53	(100) (003)	1,58	7	
	4,28	17	(101)	1,55	3	
	3,74	17	(102)	1,47	7	
	3,16	5	(103)	1,43	11	
	2,76	3	Mg	1,40	7	
	2,61	4	(110)	1,37	1	
	2,43	33	(112)	1,34	1	
	2,26	53	(200)	1,30	12	
	2,00	100	(203)	1,25	3	
	1,90	3		1,23	1	
	1,85	3		1,18	3	
	1,75	4		1,12	7	
	1,69	4		1,09	7	
	1,64	1				
Ni:	2,03	100				
	1,76	40				
	1,25	20				
C:	3,36	100				
(Grafite)	1,68	80				
	2,03	50				

	d	I/I ₀
MgNi ₂ :	2,06	100
	4,03	80
	2,02	60
MgO:	2,11	100
	1,49	50
	1,22	10
MgO ₂ :	2,12	100
	2,42	80
	1,50	80
Mg(OH) ₂ :	2,37	100
	4,77	90
	1,77	60

APÊNDICE 5

Medidor de Volume de Gás

O sistema utilizado está esquematizado abaixo:



Como podemos ver a pressão no ponto A é igual à pressão do ponto B, que é a pressão atmosférica (a menos de uma tensão superficial que foi considerada desprezível).

Portanto, a qualquer quantidade de hidrogênio introduzida no frasco corresponderá uma saída de água, que será recolhida na proveta graduada e que, restabelecida a coincidência dos níveis A e B corresponde ao volume do gás introduzido no frasco, cuja temperatura será dada pelo termômetro e que estará, então, à pressão atmosférica. Dessa forma, conhecendo-se o volume, a temperatura e a pressão do gás, calculamos o número de moles introduzido no frasco (retirado do sistema), supondo-se o hidrogênio nessas condições, um gás ideal.

$$\Delta n_{H_2} = \frac{P_{atm} \times \Delta V_{H_2O}}{R \times T_{amb}}$$

APÊNDICE 6

Componentes complementares do sistema de hidretação e do sistema de fusão da liga para o tanque de Mg-Ni.

- Sistema de Hidretação:
- Manômetro WIKA adquirido de Salvi Casa grande
 $\phi \approx 15$ cm - escalas Kp/cm^2 (0 - 16) e PSI (0 - 226), $\pm 0,5\%$
 - Manômetro WIKA adquirido de Salvi Casa grande
 $\phi \approx 15$ cm - escalas Kp/cm^2 (0 - 160) e PSI (0 - 2260), $\pm 0,5\%$
 - Manômetro HEISE adquirido de Bourdon
escala 0 - 3600 PSI
 - Forno cilíndrico (2) construídos no laboratório
resistência sobre cerâmica isolado com fibra cerâmica - 110V; $34\ \Omega$ e $38\ \Omega$ (26°C)
 - Válvulas de agulha (10) PPI (Pressure Products Industries)

- Sistema de Fusão:
- Bomba de Vácuo SARGENT WELCH
Modelo 1397, série 34411
Motor 1 HP; 110V; 1725 R.P.M.
 - Forno cilíndrico de resistência sobre cerâmica, isolado com fibra cerâmica, construído no laboratório
 $\phi \approx 40$ cm interno; 220V; $22\ \Omega$ (26°C)
 - Painel de Controle do Forno construído na FEC, compreendendo:
 - . Amperímetro ENGRO
Modelo: linha quadrante 96L
Escala: 0-25A (50 divisões)
 - . Voltímetro ENGRO
Modelo: linha quadrante 96L
Escala: 0-250A (50 divisões)
 - . Controlador de Temperatura ENGRO
Modelo: 6000 analógico
Controle: PD ajustável
Escala: 50-1200°C

Sensor: TC tipo K, Cromel-Alumel

Alimentação: 220 VCA - 60 Hz

. Transformador Variador de Voltagem (Variac)

Fabricante: Sociedade Técnica Paulista S.A.

Modelo: Varivolt VM-260

Entrada: 220V, 60 Hz

Saída: 0-240V

Corrente máxima: 25A

Potência máxima: 6 KVA

. Termopar ECIL

Tipo: K, Cromel-Alumel

Capa protetora: Inox 18-8

Diâmetro de cabo: 1,5 mm

APÊNDICE 7

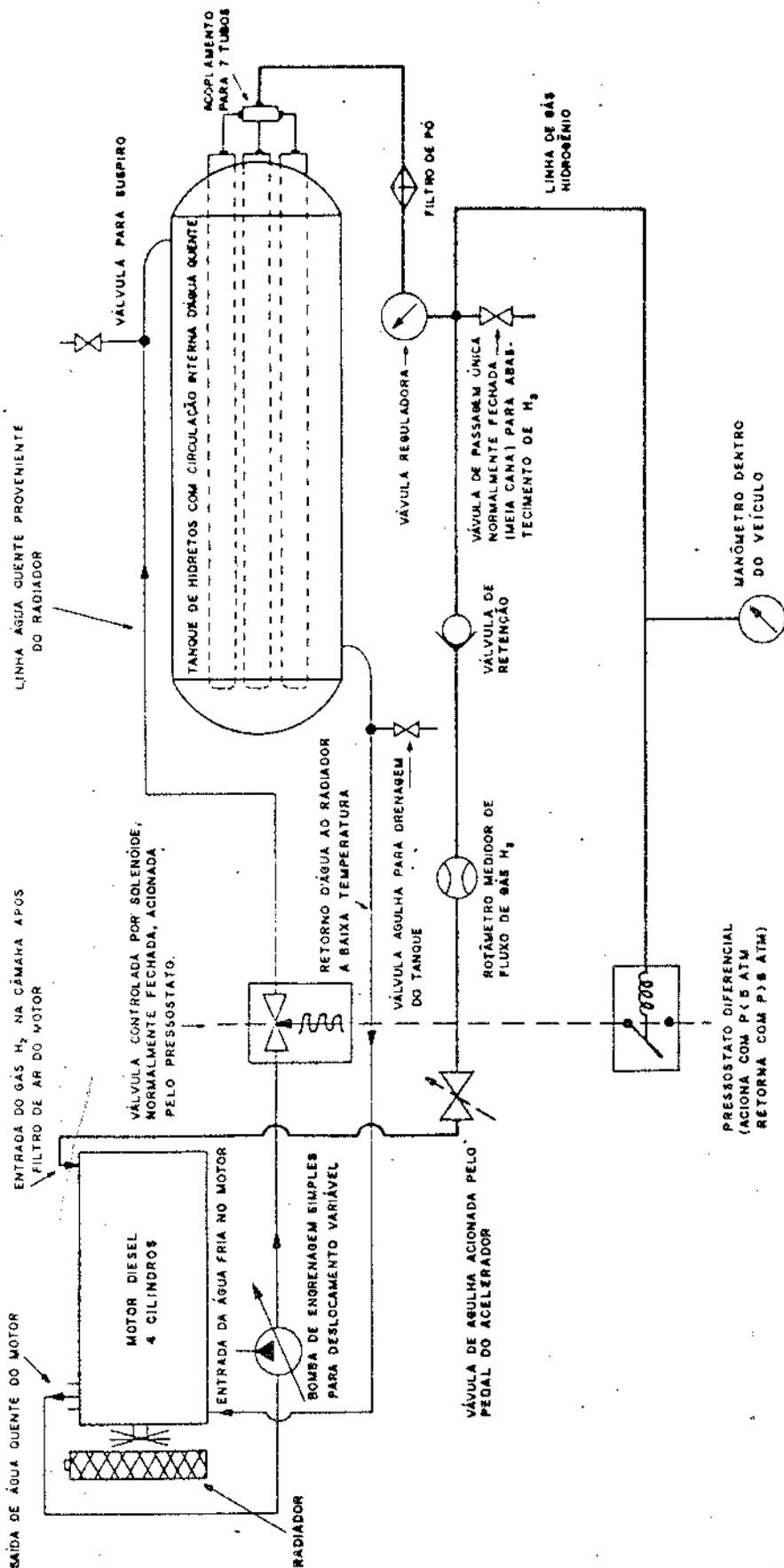
Medidas da variação da pressão com a variação do volume de gás existente no sistema, à temperatura ambiente (leito com liga de 54,7% peso Ni com 1% peso terras raras).

ΔP (PSI)	ΔV (ml)	$\Delta V / \Delta P$ (ml/PSI)	
10 (170-160)	47	4,7	Tamb: 26°C (299K)
10 (160-150)	46	4,6	
10 (150-140)	48	4,8	Patm: 0,94 atm
10 (140-130)	47	4,7	
10 (130-120)	48	4,8	$\left(\frac{\Delta V}{\Delta P}\right) = K(P,T) = 4,7 \text{ ml /PSI}$
10 (120-110)	46	4,6	
10 (110-100)	47	4,7	Temperatura do leito: 26°C
10 (100-90)	46	4,6	
10 (90-80)	48	4,8	
10 (80-70)	47	4,7	
10 (70-60)	47	4,7	
10 (60-50)	46	4,6	
10 (50-40)	48	4,8	
10 (40-30)	46	4,6	
10 (30-20)	48	4,8	
10 (20-10)	46	4,6	

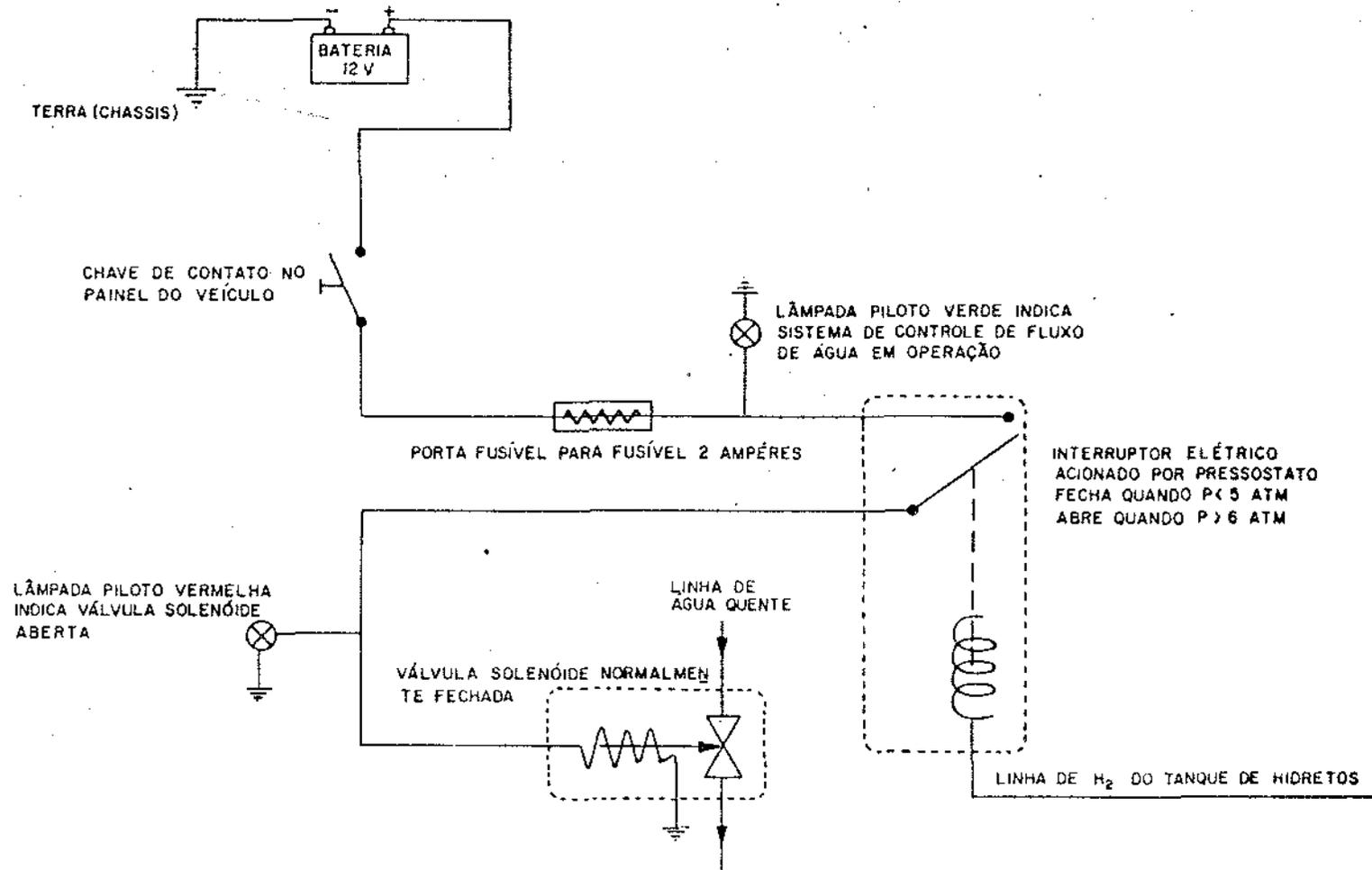
Quando efetuamos estas medidas, com o leito à temperatura elevada, obtivemos uma média diferente. O procedimento consistia então, em se iniciar as medidas das isotermas com pressões bem acima das pressões do platô, de forma que estas medidas iniciais, com o hidrogênio proveniente exclusivamente do "Volume Morto", serviriam para definir a variação do volume com a pressão (constante para essa temperatura) e assim tínhamos, para qualquer variação de pressão posterior, a quantidade de hidrogênio relativo ao "Volume Morto".

APÊNDICE 8

Esquemas da instalação e da ligação elétrica do tanque de Ferro-Ti-
tânio no "Toyota Bandeirantes".



ESQUEMA DE INSTALAÇÃO DO TANQUE DE HIDRETOS NO "TOYOTA BANDEIRANTE"



ESQUEMA DA LIGAÇÃO ELÉTRICA DE CONTROLE DE FLUXO DE ÁGUA DE AQUECIMENTO DO LEITO DE HIDRETOS METÁLICOS

REFERÊNCIAS

- Ref. 1 - Fonte Petrobrás, in "Conjuntura Econômica", revista mensal editada por Fundação Getúlio Vargas e Instituto Brasileiro de Economia, 33, nº 1, 56 (1979).
- Ref. 2 - Fonte Wilberg, J.A., "Consumo Brasileiro de Energia Elétrica", 17, 27 (1974) in José Goldemberg (coordenador) "Energia no Brasil", publicação ACIESP nº 2, 1976, p.04.
- Ref. 3 - Junqueira, J.L.A. e outros, "Turbinas para pequenas quedas d'água" in José Goldemberg IDEM, p. 83.
- Ref. 4 - Relatório final, Projeto Hidrogênio I, Projeto Hidrogênio II, contratos UNICAMP/FINEP, 1978, 1979.
- Ref. 5 - Amaral do, S.S., "O Uso do Gás no Brasil" in José Goldemberg, IDEM Ref. 2, p. 70.
- Ref. 6 - IDEM, IDEM Ref. 5.
- Ref. 7 - Fonte Schoepfel, R.J. in "O Futuro Energético do Mundo", Hammond, A.L. e outros, Zahar Editores (1975), p.186.
- Ref. 8 - IDEM, IDEM Ref. 7, p. 185.
- Ref. 9 - Hoffman, K.C. et al , "Metal Hydride Storage for Mobile and Stationary applications" in International Journal of Hydrogen Energy, vol. 1, 133 (1976).
- Ref. 10 - Finegold, J.B. and Van Vorst, W.D., "Engine Performance with Gasoline and Hydrogen: a Comparative Study" in Hydrogen Economy Miami Energy Conference, edited by T. Nejat Veziroglu (1974), p. 694.
- Ref. 11 - Zwanziger, M.G. e outros, "Tecnologia e Economia do Ciclo do Hidrogênio", estudo encomendado pela Companhia Energética de São Paulo, CESP (1980).
- Ref. 12 - IDEM, IDEM Ref. 9, p. 135.
- Ref. 13 - Sweetman, B., "Hydrogen Fuel Stands by for Take-Off" ; New Scientist, June (1979), p. 818.
- Ref. 14 - IDEM, IDEM Ref. 9, p. 133.
- Ref. 15 - Mattheiss, L.F., Wood, J.H. and Switendick, A.C., Chapter 4 in "Method in Computational Physics", vol. 8, edited by Alder B., Fernbach S. and Rotenberg M., Academic Press, New York (1968).

- Ref. 16 - Switendick, A.C., "Electronic Band Structures of Metal Hydrides" in Solid State Communications, vol. 8 (1970) , p. 1463-1467, Pergamon Press.
- Ref. 17 - Cabral, R., "Absorção de Hidrogênio por Metais - Aplicação ao Ferro-Titânio", tese apresentada ao Instituto de Física da UNICAMP (1979).
- Ref. 18 - Miedema, A.R., J. Less Common Metals, 32, 117 (1973).
- Ref. 19 - Van Mal, H.H., Buschow, K.H., Miedema, A.R., Journal of the Less Common Metals, 35, 65 (1974).
- Ref. 20 - Van Mal, H.H., "Stability of Ternary Hydrides and Some Applications", Corp. Auth: Technological Univ., Delft, the Netherlands, thesis (1976).
- Ref. 21 - Hansen, "Metallurgy and Metallurgical Engineering", Series Constitution of Binary Alloys, 2^a ed., p.910.
- Ref. 22 - Reilly, J.J. and Wiswall, R.H., "The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Nickel and the Formation of Mg_2NiH_x ", Inorg. Chem., 7, 2254 (1968).
- Ref. 23 - Kiminami, C.S., "Projeto, Construção e Utilização de Fornos para Fusão de Ligas Fe-Ti e Mg-Ni para Armazenagem de Hidrogênio", tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Campinas, UNICAMP (1979), p. 5.6.
- Ref. 24 - Stampfer Jr., J.F., Holley, C.E., and Suttle, J.F., J. Am. Chem. Soc., 82, 3504 (1960).
- Ref. 25 - Reilly, J.J. and Johnson, J., "Titanium Alloys Hydrides and their Applications", Proceedings 1st World Hydrogen Energy Conf., Miami Beach, Fla., Univ. of Miami (1976).
- Ref. 26 - Sandrock, G.D., "The Metallurgy and Production of Rechargeable Hydrides", International Symposium on Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norway, Corp. Auth: International Nickel Co., Inc., preprint (Aug. 1977).
- Ref. 27 - Balanço Energético Nacional, publicação anual do Ministério das Minas e Energia (1978).