



Universidade de Aveiro Departamento de Engenharia Mecânica
2016

**Pedro Miguel Alves
Marques Carmo
Correia**

**A Importância da Etapa de Armazenamento
e do Inventário de Dados na Avaliação do
Ciclo de Vida do Hidrogénio**



**Pedro Miguel Alves
Marques Carmo
Correia**

**A Importância da Etapa de Armazenamento
e do Inventário de Dados na Avaliação do
Ciclo de Vida do Hidrogénio**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Margarida Isabel Cabrita Marques Coelho, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e do Doutor Duncan Paul Fagg, Investigador Principal do Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

O Júri

Presidente

Professor Doutor Nelson Amadeu Dias MartinsProfessor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da
Universidade de Aveiro

Co-Orientador

Doutor Duncan Paul FaggEquiparado a Investigador Principal do Departamento de
Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Arguente

Professor Doutor Luís António da Cruz TarelhoProfessor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento
da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

De uma forma especial aos meus orientadores Professora Doutora Margarida Coelho e Doutor Duncan Fagg pelo apoio e orientação, crítica construtiva e motivação, ao longo da realização deste trabalho.

Ao Doutor Pukazh Selvan que muito me ajudou na componente experimental e sempre se mostrou disponível para me orientar no trabalho a desenvolver, sendo um grande apoio nesta caminhada.

Ao Doutor Narendar Nasani e ao Doutor Sergey Mikhalev por toda a colaboração.

Aos meus Pais e Irmão pelo incessável apoio e motivação para desenvolver e concluir este trabalho.

Palavras-Chave

Hidrogénio, Armazenamento, Hidreto de Magnésio

Resumo

O setor dos transportes é dos que mais contribui para as emissões globais de GEE pela utilização dos combustíveis fósseis. Este é um setor com grande relevância nas metas de emissões de gases poluentes, sendo que existem várias alternativas energéticas em desenvolvimento. Um dos vetores energéticos com maior interesse para este setor é o hidrogénio. Este possui uma elevada densidade energética por unidade de massa, é energeticamente mais eficiente do que os combustíveis fósseis, a sua utilização não tem emissões locais de GEE e pode ser armazenado. Existe no entanto muito trabalho e investigação pela frente nomeadamente na etapa de armazenamento e nas suas avaliações de desempenho e quantificações de energia.

Assim, esta dissertação visa estudar um processo de armazenamento de H_2 muito promissor, o armazenamento num hidreto metálico (o hidreto de magnésio) utilizando um catalisador, o dióxido de titânio. O objetivo principal consistiu em avaliar o comportamento cinético e gravimétrico do sistema MgH_2/TiO_2 assim como criar um inventário de dados de materiais e energia usados durante o procedimento experimental.

Os resultados demonstraram que o catalisador tem um efeito significativo no desempenho gravimétrico (mais 6% de H_2 do que sem catalisador) e ainda mais na cinética da reação para mais curtos intervalos de tempo. A temperatura desempenha também um papel importante sendo que a $320^\circ C$ é libertado cerca de 3 vezes mais H_2 do que a $300^\circ C$ ao fim de meia hora. Com o decorrer dos ciclos de dessorção/absorção o comportamento da amostra melhora até ao 10º ciclo, mas logo a seguir apresenta um declínio que pode ser explicado por possíveis contaminações.

Os resultados relativos ao potencial de armazenamento de H_2 para o sistema estudado são semelhantes a alguns sistemas encontrados na literatura, nomeadamente o $MgH_2/NiCl_2$ com 4,6wt% de H_2 a $300^\circ C$ ao fim de uma hora, e até superiores, ao $MgH_2/CoCl_2$, com apenas 2,2wt% nas mesmas condições. Para os dados de inventário os resultados demonstraram que em termos absolutos o processo de moagem mecânica do sistema MgH_2/TiO_2 é o que consome mais energia. O procedimento experimental apresenta um rácio de consumo/retorno de energia muito elevado explicado pela escala aqui utilizada. Do ponto de vista energético a utilização de temperaturas de dessorção superiores é mais eficiente pela rapidez de dessorção de H_2 deste sistema, até 25,5%, entre as temperaturas de $300^\circ C$ e $320^\circ C$. Neste trabalho foi também realizada uma otimização energética do procedimento experimental, através da determinação e utilização da taxa de aquecimento do forno mais eficiente, e uma otimização mássica, pela utilização de massa adicional deste sistema durante os processos, tendo como objetivo final a redução da energia consumida nas unidades de inventário utilizadas de kJ/g MgH_2 .

Keywords

Hydrogen, Storage, Magnesium Hydride

Abstract

The transport sector is the largest contributor to global emissions of greenhouse gases through the use of fossil fuels. This is a sector with great relevance in greenhouse gas emissions targets, and there are several energy alternatives in development. One of the energy carriers with greater interest for this sector is hydrogen. This has a high energy density per unit mass, it is more energy efficient than fossil fuels, its utilization has no local emissions of greenhouse gases and it can be stored. There is however a lot of work and research ahead particularly in the hydrogen storage capacity and kinetics performance.

Therefore, this work aims to study a very promising H₂ storage process, a metal hydride (magnesium hydride) using an additive, titanium dioxide. The main objective was to evaluate the kinetics and gravimetric performance of the MgH₂/TiO₂ system, as well as creating a data inventory of materials and energy used during the experimental procedure.

The results showed that the catalyst has a significant effect on gravimetric performance (6% more H₂ released than without catalyst), and even greater in the reaction kinetics for shorter time intervals. The temperature also plays an important role and at 320°C is released about 3 times more H₂ than at 300°C after half an hour. During the H₂ cycling an increase on the gravimetric performance until the 10th cycle was noticed, but immediately after a decrease, which can be explained by a possible contamination.

The results of the H₂ storage potential for this system are similar to some systems found in the literature, in particular MgH₂/NiCl₂ with 4,6wt% of H₂ released at 300 °C after one hour, or even higher, such as is the case for MgH₂/CoCl₂ with only 2,2wt% under the same conditions. For the data inventory the results showed that in absolute terms the ball milling process is the highest energy consumption process. The experimental procedure has a very high ratio of input and output energy explained by the laboratory scale used here. From an energy perspective the use of higher desorption temperatures is more efficient because of its faster kinetics, and it can be up to 25,5% more efficient between the temperatures of 300°C and 320°C. An energy optimization of the experimental procedure was also performed in this work, by determining and using the optimal heating rate of the laboratory furnace, as well as an optimization of the masses, with additional mass use of this system during the experimental processes, with the ultimate goal of reducing energy consumption, in the inventory units used of kJ/g MgH₂.

Índice

1. Introdução	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objetivos	9
1.3 Estrutura da Dissertação.....	9
2. Revisão Bibliográfica.....	11
3. Metodologia e Métodos.....	17
3.1 Materiais.....	18
3.1.1 Hidreto de Magnésio	18
3.1.2 Dióxido de Titânio	19
3.1.3 Árgon.....	20
3.1.4 Hidrogénio.....	21
3.2 Equipamentos.....	21
3.2.1 Câmara de Ensaio (Glove Box Chamber)	21
3.2.2 Máquina de Moagem de Esferas (Ball Milling Machine).....	22
3.2.3 Forno	24
3.2.4 Aparelho Sievert.....	26
3.2.5 Bombas de Vácuo.....	27
3.3 Procedimento experimental.....	29
3.3.1 Pressupostos	29
3.3.2 Preparação da amostra.....	30
3.3.3 Moagem mecânica de esferas.....	31
3.3.4 Transferência da amostra.....	32
3.3.5 Dessorção de Hidrogénio	32
3.3.6 Absorção de Hidrogénio.....	33
3.4 Composição das Amostras	34
3.5 Medições de Inventário	34
3.5.1 Concentração de H ₂ na amostra.....	34
3.5.2 Massa dos Materiais	35
3.5.3 Energia dos Equipamentos	36
3.6 Unidades.....	38
4. Resultados e Discussão	39
4.1 Medições de energia.....	39
4.1.1 Bomba de Vácuo 1	39
4.1.2 Bomba de Vácuo 2	39

4.1.3 Máquina de Moagem de Esferas	39
4.1.4 Forno	40
4.2 Armazenamento de Hidrogénio	47
4.2.1 Efeito do Catalisador	47
4.2.2 Efeito da Temperatura	51
4.2.3 Efeito dos ciclos de dessorção/absorção	54
4.3 Caracterização das amostras por Difração de Raio-X (DRX).....	58
4.4 Análise Comparativa	61
4.4.1 Efeito do catalisador.....	61
4.4.2 Efeito da Temperatura	62
4.4.3 Efeito dos ciclos de absorção/dessorção	63
4.5 Otimização do Procedimento Experimental.....	65
4.5.1 Moagem de Esferas	65
4.5.2 Dessorção de H ₂	67
4.5.3 Impacto da otimização no inventário de dados	73
5. Conclusões e Trabalho Futuro.....	77
Referências	79

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades do Hidreto de Magnésio [29]	19
Tabela 2 - Propriedades do Dióxido de Titânio sob forma de Degussa P25 [30]	20
Tabela 3 - Propriedades do Árgon [33]	20
Tabela 4 - Propriedades do Hidrogénio [36]	21
Tabela 5 - Características da Máquina de Moagem de Esferas PM 200 [39]	24
Tabela 6 - Características do Forno Tubular [40]	25
Tabela 7 - Características da Bomba de Vácuo 1	28
Tabela 8 - Composição das amostras testadas.....	29
Tabela 9 - Características das esferas utilizadas na moagem de esferas	30
Tabela 10 - Temperaturas no Termopar e Forno.....	30
Tabela 11 - Materiais utilizados na preparação da amostra	31
Tabela 12 - Duração das etapas do Procedimento Experimental para a temperatura de 300°C..	33
Tabela 13 - Composição e Massa das amostras testadas no processo de dessorção de H ₂	34
Tabela 14 - Grandezas e Unidades usadas	38
Tabela 15 – Dados das medições de V e I durante o período de moagem	40
Tabela 16 - Dados das medições de V e I durante os intervalos de moagem.....	40
Tabela 17 - Valores máximos de V e I no Forno	41
Tabela 18 - Valores mínimos de V e I no Forno	41
Tabela 19 – Consumo de energia durante o processo de dessorção de H ₂ a 300°C	43
Tabela 20 – Consumo de energia durante o processo de dessorção de H ₂ a 320°C	45
Tabela 21 - Hidrogénio Libertado a 25°C e 1 atm nas amostras A e B em diferentes intervalos de tempo.....	48
Tabela 22 - Volume, massa e energia de H ₂ libertado nas amostras A e B.....	48
Tabela 23 - Dados de inventário dos consumos de materiais e energia das amostras A e B	48
Tabela 24 – Tempo, Cinética e Energia consumida na dessorção de H ₂ até atingir 5,5wt%	50
Tabela 25 - Hidrogénio Libertado a 25°C e 1 atm nas amostras B e B ₁ em diferentes intervalos de tempo	51
Tabela 26 - Volume, massa e energia de H ₂ libertado nas amostras B e B ₁	52
Tabela 27 - Dados de inventário dos consumos de materiais e energia das amostras B e B ₁	52
Tabela 28 – Tempo, Cinética e Energia consumida na dessorção de H ₂ até atingir 5,5wt%	54
Tabela 29 - Hidrogénio Libertado a 25°C e 1 atm em cada ciclo para vários intervalos de tempo	55
Tabela 30 - Volume, massa e energia de H ₂ libertado para os vários ciclos da amostra B	55
Tabela 31 - Dados de inventário dos consumos de materiais e energia da amostra B	56
Tabela 32 - Volume em condições PTN e Massa de Hidrogénio utilizados no processo de absorção.....	56
Tabela 33 - Consumo de energia dos processos de dessorção e absorção para cada ciclo	57
Tabela 34 – Tempo, Cinética e Energia consumida na absorção e dessorção para os vários ciclos até atingir 5,5wt% de H ₂	57
Tabela 35 - Características das amostras testadas por DRX	58
Tabela 36 – Características e desempenho gravimétrico de amostras de MgH ₂ deste trabalho e da literatura.....	64
Tabela 37 - Massa de amostras e esferas por processo de moagem.....	65
Tabela 38 - Dados das medições de V e I do período de moagem após otimização.....	66
Tabela 39 - Consumo de energia no Forno para uma taxa de 4°C/min	68
Tabela 40 - Consumo de energia no Forno para uma taxa de 5°C/min	69
Tabela 41 - Consumo de energia no Forno para uma taxa de 10°C/min	71
Tabela 42 - Consumo de energia no Forno para as diferentes taxas de aquecimento	73

Tabela 43 – Volume, massa e energia de H ₂ libertado após otimização	73
Tabela 44 - Medidas de otimização do procedimento experimental	74
Tabela 45 – Consumo de energia do processo de dessorção otimizado	74
Tabela 46 - Dados de inventário dos consumos de materiais e energia numa amostra antes e após otimização	75

Lista de Figuras

Figura 1 - Evolução do consumo de energia primária em todo o mundo [1].....	1
Figura 2 - Distribuição do consumo de energia primária por fonte em 2014 [2].....	2
Figura 3 - Distribuição do consumo de energia primária por fonte e zona geográfica em 2014 [1]	3
Figura 4 - Evolução das emissões de CO ₂ em todo o mundo [1].....	3
Figura 5 - Distribuição das emissões de CO ₂ por zona geográfica em 2014 [2].....	4
Figura 6 - Evolução do consumo de energia primária e emissões em Portugal [2].....	5
Figura 7 - Etapas do Ciclo de Vida do H ₂	9
Figura 8 - Fluxograma do plano de trabalho da Dissertação.....	17
Figura 9 - Câmara de Ensaio (Glove Box Chamber).....	22
Figura 10 - Botija de Árgon.....	22
Figura 11 - Máquina de Moagem de Esferas PM 200.....	23
Figura 12 - Recipiente da Máquina de Moagem.....	24
Figura 13 - Forno Tubular Horizontal.....	25
Figura 14 - Porta-amostras com o Termopar.....	25
Figura 15 – Controlador do Forno PID Eurotherm 3216CC.....	25
Figura 16 - Aparelho Sievert e Forno.....	26
Figura 17 - Aplicação de controlo do Aparelho Sievert.....	26
Figura 18 - Botija de Hidrogénio.....	27
Figura 19 - Câmara de Transferência.....	27
Figura 20 - Bomba de Vácuo 1.....	28
Figura 21 - Bomba de Vácuo 2.....	28
Figura 22 - Recipiente da máquina de moagem com as esferas utilizadas.....	31
Figura 23 - Consola de Programação da Máquina de Moagem.....	32
Figura 24 - Balança Eletrónica utilizada.....	35
Figura 25 - Esquema do circuito elétrico de medição de V e I.....	36
Figura 26 - Circuito elétrico de medição de V e I.....	36
Figura 27 – Medição de corrente elétrica na máquina de moagem.....	40
Figura 28 - Fator de carga do período de utilização do Forno para uma temperatura de 300°C na amostra.....	42
Figura 29 - Potência do Forno durante o período de aquecimento da amostra testada a 300°C.....	42
Figura 30 - Potência do Forno durante o período de dessorção da amostra testada a 300°C.....	43
Figura 31 - Fator de carga do período de utilização do Forno para a amostra testada a 320°C.....	44
Figura 32 - Potência do Forno durante o período de aquecimento da amostra testada a 320°C.....	44
Figura 33 - Potência do Forno durante o período de dessorção da amostra testada a 320°C.....	45
Figura 34 – Consumo de energia pelo forno durante os processos de dessorção a 300°C e 320°C.....	46
Figura 35 - Potência do Forno durante o processo de absorção da amostra testada a 300°C.....	46
Figura 36 – Processo de dessorção de H ₂ para o ciclo inicial das amostras A e B a 300°C e 1 bar.....	47
Figura 37 - Distribuição dos consumos energéticos em kJ/g MgH ₂ por etapa do procedimento experimental para a amostra A.....	49
Figura 38 - Distribuição dos consumos energéticos em kJ/g MgH ₂ por etapa do procedimento experimental para a amostra B.....	50
Figura 39 - Processo de dessorção de H ₂ para o ciclo inicial das amostras B e B ₁	51
Figura 40 - Distribuição dos consumos energéticos por etapa do procedimento experimental para a amostra B ₁	53
Figura 41 - 25 Ciclos do processo de dessorção da Amostra B a 300°C e 1 bar.....	54

Figura 42 - Teste de DRX para a amostra X_2 a diferentes temperaturas.....	59
Figura 43 - Teste de DRX das amostras X_1 , X_3 e X_4	60
Figura 44 - Corrente elétrica medida na máquina de moagem após otimização.....	66
Figura 45 - Fator de carga do Forno para uma taxa de aquecimento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$	67
Figura 46 – Potência do Forno para uma taxa de aquecimento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$	68
Figura 47 - Fator de carga do Forno para uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$	69
Figura 48 - Potência do Forno para uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$	69
Figura 49 - Fator de carga do Forno para uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	70
Figura 50 - Potência do Forno para uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	70
Figura 51 – Consumo de energia do forno no período de aquecimento para diferentes taxas....	71
Figura 52 - Consumo de energia do forno no período de dessorção para diferentes taxas	72
Figura 53 - Consumo de energia do forno no processo de dessorção para diferentes taxas	72
Figura 54 - Distribuição dos consumos energéticos em $\text{kJ}/\text{g MgH}_2$ por etapa do procedimento experimental após otimização	76

Nomenclatura

ACV – Análise de Ciclo de Vida
Ar – Árgon
CaH₂ – Hidreto de Cálcio
Co – Cobalto
CO₂ – Dióxido de Carbono
CoCl₂ – Dicloreto de Cobalto
DRX – Difração de Raios-X
FC-HEV – Veículo Híbrido Elétrico a Pilha de Combustível
Fe – Ferro
FeCl₃ – Tricloreto de Ferro
GEE – Gases de Efeito de Estufa
H₂ – Hidrogênio
LaCl₃ – Tricloreto de Lantânio
LiBH₄ – Boro-Hidreto de Lítio
LiH – Hidreto de Lítio
Mg – Magnésio
Mg(OH)₂ – Hidróxido de Magnésio
MgEt₂ – Dietil de Magnésio
MgH₂ – Hidreto de Magnésio
MgO – Óxido de Magnésio
MOF – Estruturas Metálicas Orgânicas
NaAlH₄ – Hidreto de Sódio-Alumínio
NaH – Hidreto de Sódio
Nb₂O₅ – Pentóxido de Níbio
NbF₅ – Pentafluoreto de Níbio
Ni – Níquel
NiCl₂ – Dicloreto de Níquel
OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PCI – Poder Calorífico Inferior
PCS – Poder Calorífico Superior
PETG – Politereftalato de Etileno
PTN – Pressão e Temperatura Normais
PVC – Policloreto de Vinil
R/P – Rácio Reservas-Produção
TEMA – Centro de Tecnologia e Automação Mecânica
Ti – Titânio
TiCl₃ – Tricloreto de Titânio
TiF₃ – Trifluoreto de Titânio
TiH₂ – Hidreto de Titânio
TiN – Nitrato de Titânio
TiO₂ – Dióxido de Titânio
TPD – Dessorção a Temperatura Programada
TTNT – Nanotubos de Titânia
ZrF₄ – Tetrafluoreto de Zircônio

1. Introdução

1.1 Enquadramento

A procura de energia está a aumentar em todo o mundo. O crescimento demográfico, o desenvolvimento tecnológico e a melhoria das condições e qualidade de vida de regiões desfavorecidas irão continuar a potenciar o aumento do consumo de energia.

A energia é essencial para o desenvolvimento económico e social, pelo que é necessário adotar sistemas energéticos eficientes de forma a não comprometer a sustentabilidade e o desenvolvimento do Planeta.

Desde 2000, o consumo de energia primária cresceu 38%, de 9371 Mtep para 12928 Mtep. Em 2014, o consumo cresceu 0,9%, de 12807 Mtep para 12928 Mtep, mais lentamente face ao crescimento de 2,0% em 2013 (Figura 1). A Produção de energia primária cresceu 1,1% em 2014 [1].

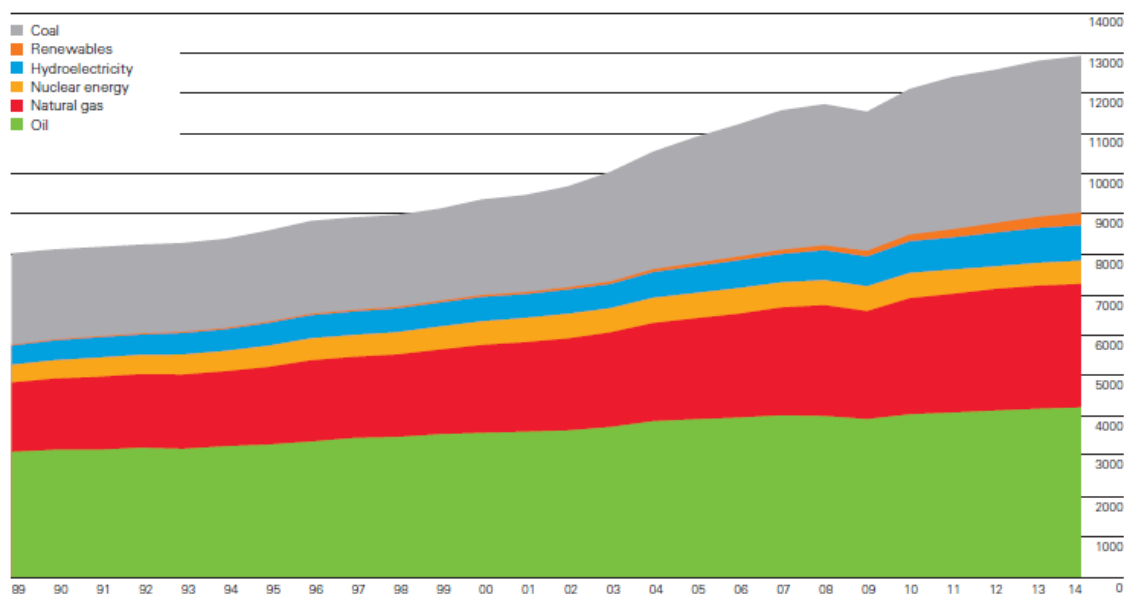


Figura 1 - Evolução do consumo de energia primária em todo o mundo [1]

O Petróleo é o combustível fóssil líder, representando 32,6% do consumo energético mundial, mas tem vindo a perder peso desde 2000, quando representava 38,2%. Em 2014 o consumo de petróleo cresceu 0,8% e a sua produção cresceu 2,3%.

O Carvão ocupa o segundo lugar com 30% do consumo de energia primária, superior ao valor de 25,3%, em 2000. O consumo cresceu 0,4% em 2014 enquanto a produção diminuiu 0,7%.

O Gás Natural representou em 2014, 23,7% do consumo total de energia primária. Este valor tem-se mantido estável desde 2000. Em 2014 o seu consumo cresceu 0,4% e a produção cresceu 1,6%. A energia hídrica atingiu um valor recorde de 6,8% em 2014 e a energia nuclear representou 4,4% do consumo de energia primária global.

No ano de 2014, os combustíveis fósseis representaram 86,3% do consumo global de energia primária (Figura 2). As energias renováveis valeram apenas 2,5% do consumo global, representando 6,0% da energia elétrica gerada, um valor recorde [1].

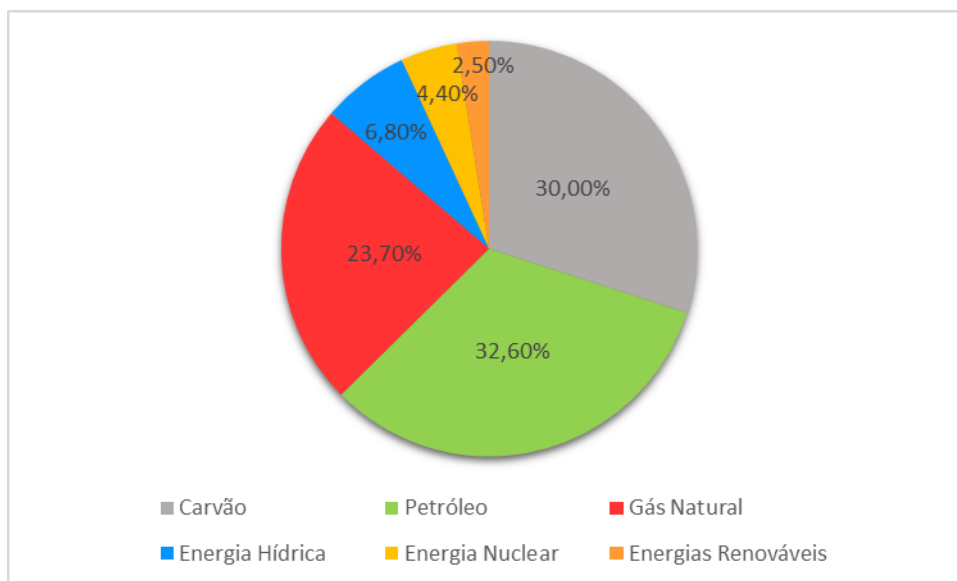


Figura 2 - Distribuição do consumo de energia primária por fonte em 2014 [2]

Globalmente a China lidera o consumo de energia com 22,9%, tendo este valor crescido 2,6% em 2014. Em segundo lugar estão os EUA com 17,8%. A Índia foi o país com o maior crescimento de consumo de energia em 2014, com 7,1%.

A Arábia Saudita lidera a produção de petróleo com 12,9% seguida de perto pela Rússia e EUA, com 12,7% e 12,3%, respectivamente. Os EUA são o maior consumidor de petróleo com 19,9%. As reservas de petróleo diminuíram 0,1% em 2014, sendo que o rácio entre as reservas totais e a produção anual, designado por R/P, era de 52,5 anos.

Em 2014, a produção de gás natural nos EUA aumentou 6,1%, liderando com 21,4% da produção mundial. Os EUA são também os maiores consumidores de gás natural com 22,7%.

As reservas de gás natural têm aumentado ligeiramente e em 2014 cresceram 0,3%, sendo que o rácio R/P era de 54,1 anos.

A China lidera a produção mundial de Carvão com 46,9%, mas em 2014 apresentou um decréscimo de 2,6%. A China consumiu também mais carvão do que qualquer outro país do mundo, com 50,6% do total (Figura 3).

As reservas de carvão têm vindo a diminuir e em 2014 o rácio R/P indicava um valor de 110 anos, sendo o maior entre os combustíveis fósseis [1].

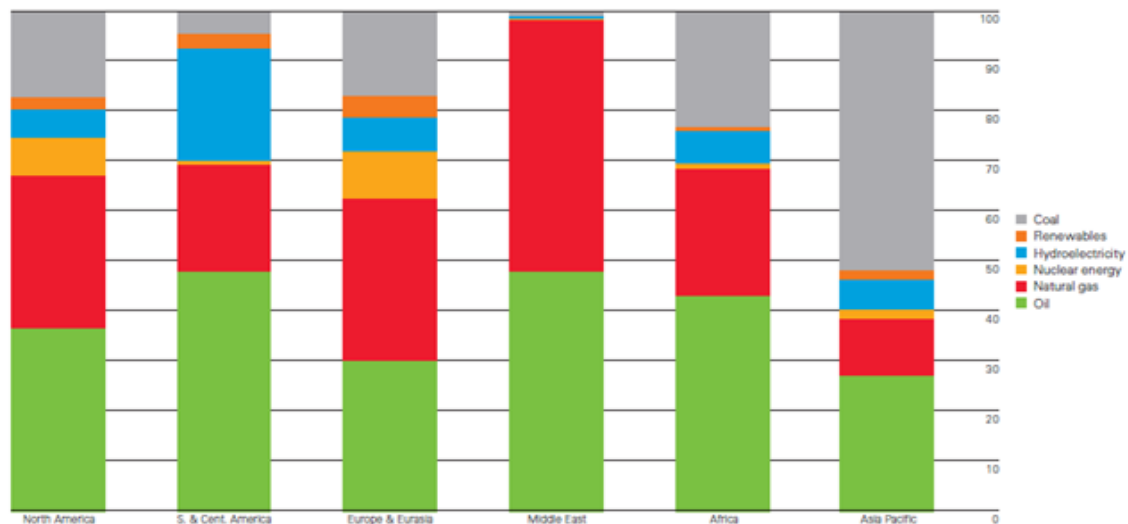


Figura 3 - Distribuição do consumo de energia primária por fonte e zona geográfica em 2014 [1]

Tal como o consumo de energia, as emissões têm também vindo a aumentar. Desde 2000 as emissões de CO₂ cresceram 39,2% a uma média anual de 2,8% (Figura 4).

Em 2014 as emissões cresceram 0,5%, de 35311,8 Mton para 35498,7 Mton, um valor percentual inferior aos últimos anos [1].

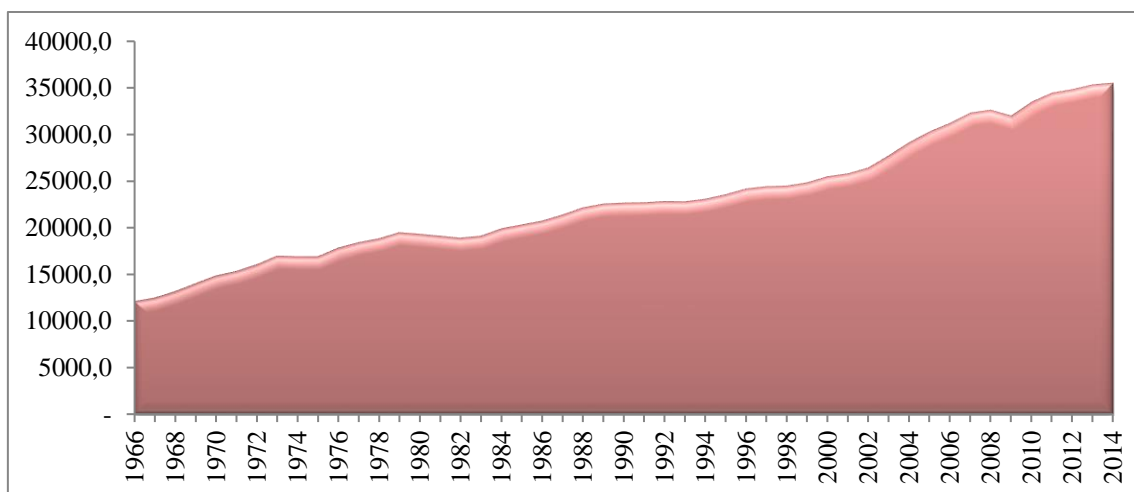


Figura 4 - Evolução das emissões de CO₂ em todo o mundo [1]

A região da Ásia Pacífico é a que mais polui mundialmente, com 48%, sendo a China responsável por 27,5% das emissões de CO₂ mundiais. A América do Norte representa 20% das emissões, sendo os EUA o segundo maior poluidor mundial com 16,9% das emissões. A zona da Europa e EurÁsia representa 19% das emissões enquanto o continente Africano representa apenas 3% (Figura 5) [2].

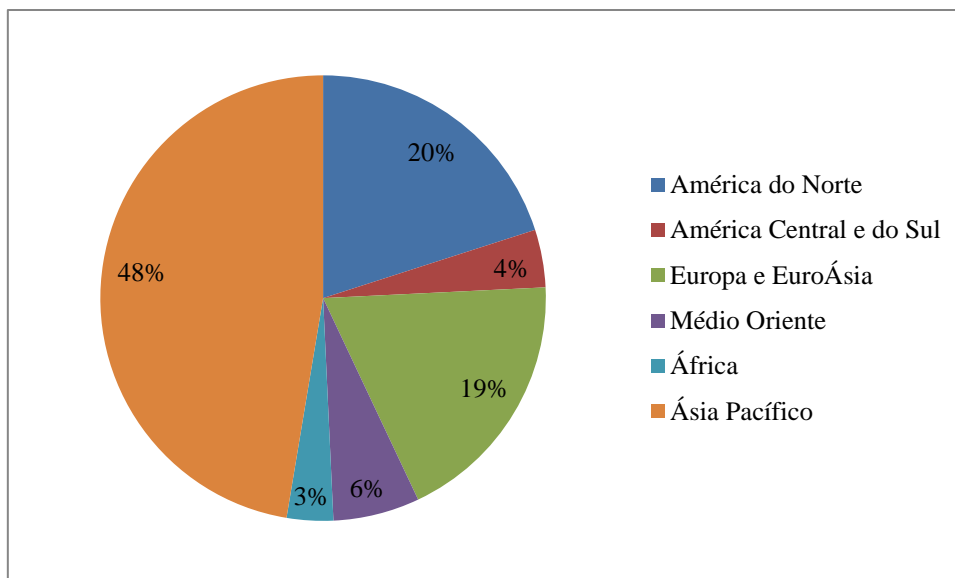


Figura 5 - Distribuição das emissões de CO₂ por zona geográfica em 2014 [2]

O preço do Brent foi em média de \$98,95 por barril em 2014, que representou um decréscimo de \$9,71 por barril relativamente a 2013 e o primeiro valor médio anual inferior a \$100 desde 2010. No início desse ano os preços do petróleo mantiveram-se estáveis mas caíram drasticamente depois na parte final desse ano devido ao aumento de produção de países não pertencentes à OPEP e um crescimento mais fraco no consumo de energia.

O preço médio do carvão diminuiu em todos os mercados relativamente a 2013, enquanto o preço médio do gás natural diminuiu no mercado europeu e aumentou no mercado norte-americano (EUA e Canadá) [1].

Em Portugal, o consumo de energia primária diminuiu 1,1%, de 24,9 Mtep em 2013 para 24,6 Mtep em 2014. Este consumo não tem variado significativamente desde 2000.

Os combustíveis fósseis lideraram o consumo total de energia, com o Petróleo a representar 46,3%, o Gás Natural com 13,8% e o Carvão com 10,2%. A energia hidroelétrica representou 15,0% e as outras energias renováveis, 14,7% do consumo de energia primária em 2014.

Cerca de 29,7% do consumo de energia primária é originário de fontes de energia renovável, o que faz de Portugal um dos Países Europeus com maior quota de energia renováveis no consumo energético interno. Tal como a energia, as emissões de CO₂ também diminuíram, uma redução de 3,3%, de 54,8 Mton em 2013 para 53,0 Mton em 2014. Desde 2000, as emissões de CO₂ decresceram 23,0%, o que realça a eficiência do setor energético Português e o esforço na implementação de alternativas energéticas menos nocivas para o ambiente (Figura 6) [2].

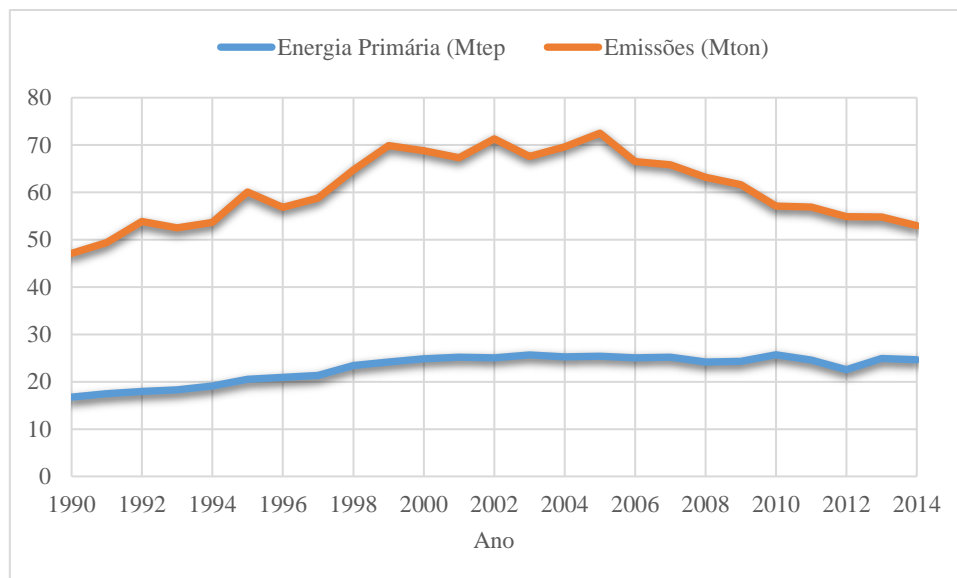


Figura 6 - Evolução do consumo de energia primária e emissões em Portugal [2]

Com os dados apresentados anteriormente é possível afirmar que a procura de energia está a aumentar e assim continuará com o crescimento demográfico da população mundial. Os combustíveis fósseis têm o maior peso no consumo energético global e a sua utilização tem graves consequências ambientais. As emissões de CO₂ derivadas dos combustíveis fósseis são a principal causa do Aquecimento Global.

De forma a limitar um aumento médio de temperatura de 2°C até metade do presente século, cerca de 80% das emissões globais de GEE terão de ser reduzidas até 2050, relativamente aos valores de 1990, sendo isto válido para todos os setores da economia mas especialmente importante para o setor dos transportes, o segundo maior setor consumidor de energia na Europa.

Em 2013 este setor representou 31,6% do consumo de energia final e 19,7% das emissões de GEE, na Europa [3].

Para satisfazer a procura de energia no setor dos transportes, ao mesmo tempo reduzir as emissões de GEE e melhorar a qualidade do ar, serão necessárias soluções inteligentes de mobilidade integrada que englobe uma variedade de veículos e combustíveis alternativos.

Na ausência de novas medidas, o uso de energia nos transportes e emissões de GEE poderiam potencialmente aumentar 50% em 2030, e mais de 80% em 2050 [4].

Nas grandes cidades metropolitanas espalhadas por todo o mundo a poluição local do ar proveniente dos transportes rodoviários está a tornar-se um problema alarmante para a qualidade do ar e saúde pública nas suas zonas urbanas.

Assim, os sistemas energéticos do futuro terão de ter em conta os seguintes aspetos: segurança, acessibilidade de utilização, benefícios ambientais, flexibilidade e eficiência energética e económica.

Para o setor dos transportes, nomeadamente o transporte terrestre, existem três sistemas de propulsão promissores, o veículo movido a bateria elétrica, veículo híbrido e o veículo a pilha de combustível, usando o hidrogénio como combustível. Estas tecnologias usam vetores energéticos, eletricidade e hidrogénio, que são benéficos do ponto de vista energético e ambiental relativamente a tecnologias de propulsão convencionais. No entanto, o custo elevado de produção e preço de venda destas tecnologias é um entrave à sua comercialização.

Apesar do consumo extremo de energia por parte do ser humano, existe uma imensidão de energia renovável disponível. O sol é a fonte de energia primária e o seu influxo é cerca de 8000 vezes maior do que o consumo de energia global. Uma grande desvantagem das energias renováveis tal como o sol e o vento, é que flutuam durante o tempo e geograficamente, sendo que outros desafios maiores estão também relacionados com o desenvolvimento de técnicas de armazenamento eficientes, seguras e viáveis a longo prazo [5].

Considerando aspetos como o transporte, versatilidade, utilização, segurança e vantagens ambientais, o Hidrogénio é visto como uma alternativa energética muito promissora para o setor dos transportes.

O Hidrogénio é o elemento químico mais simples, leve e abundante no universo. No nosso planeta, aparece normalmente ligado em moléculas tais como a água e alguns hidrocarbonetos, sendo amplamente acessível de forma indireta. Este é muito usado na indústria química e petroquímica.

O H₂ tem um PCI de 120 kJ/g, maior do que qualquer combustível fóssil mas dado que tem uma densidade muito baixa, de 0,0899 g/dm³, a densidade energética por unidade de volume é de 10,8 kJ/L em condições PTN [6].

De todos os combustíveis, o H₂ é considerado o mais seguro com um fator de segurança de 1 [7]. Este apresenta também uma maior eficiência energética quando utilizado numa pilha de combustível (60%) comparativamente à gasolina (22%) e gasóleo (45%) num motor de combustão interna [8].

O Hidrogénio, tal como a eletricidade, não é uma fonte de energia primária, mas sim um vetor energético. Este necessita de ser produzido e transportado, embora apresente mais vantagens do que a eletricidade, como por exemplo, o facto de poder ser armazenado para utilização posterior. Deste modo, as etapas de produção, distribuição, armazenamento e utilização do H₂ são consideradas de seguida.

O H₂ pode ser produzido a partir de fontes de energia fóssil (petróleo, gás natural e carvão) e fontes de energia renovável (solar, eólica, biomassa). A produção de Hidrogénio pode ser do tipo distribuída (nos locais de utilização), centralizada (em grandes instalações sendo o H₂ depois transportado para os locais de utilização) e semi-centralizada (em instalações de escala intermédia a distâncias até 150 km dos locais de utilização).

Anualmente são produzidas mais de 50 milhões de toneladas de H₂ [9]. No entanto apenas 4% do H₂ utilizado advém do processo de eletrólise que pode utilizar fontes de energia renovável enquanto os restantes são produzidos de fontes fósseis, 49% do Gás Natural, 29% do Petróleo e 18% do Carvão [10].

Os elevados custos de produção devido à baixa eficiência de conversão e consumos energéticos de processo elevados são ainda os principais inconvenientes da produção eletroquímica de H₂ a partir de fontes renováveis [11].

Na etapa de produção de H₂, o principal desafio é o seu custo. De modo a que seja uma alternativa viável do ponto de vista económico o custo de produção H₂ tem de ser competitivo relativamente ao custo dos combustíveis e tecnologias convencionais, para isso o custo terá de ser inferior a \$4/kg H₂. Atualmente o processo centralizado de produção de H₂ através da reformação a vapor de gás natural em grandes instalações tem um custo de cerca de \$1,5/kg H₂ produzido, sendo o processo mais económico. Em instalações mais pequenas o custo varia entre \$3 e \$6/kg. O

processo de eletrólise, que pode usar fontes de energia renovável tal a energia solar e eólica, tem um custo entre \$6 e 15\$/kg H₂, dependendo da capacidade de produção [9].

Uma análise económica feita pelo Departamento de Energia dos EUA para 2020, projeta os custos de H₂ para entre \$2 e 4,3\$/kg H₂ [12].

Ao nível da distribuição de H₂ são necessárias infraestruturas que contenham condutas, instalações de armazenamento, compressores, camiões para transporte, entre outros.

O custo de distribuição depende da distância percorrida mas é nominalmente cerca de \$1,25/kg H₂ [9]. Atualmente o abastecimento de um veículo numa estação demora entre 3 a 5 minutos [13]. Estão em desenvolvimento sistemas de armazenamento a bordo de veículos FC-HEV que possuam uma autonomia de 300 milhas, cerca de 500 km, e ao mesmo tempo que cumpram os requisitos de segurança, custos de produção e operação, desempenho e eficiência energética.

Até 2020, o objetivo para a capacidade gravimétrica dos sistemas de armazenamento é de 1,8 kWh/kg (5,5 wt% de H₂) e é de 1,3 kWh/L (0,04 kg H₂/L) para a capacidade volumétrica.

Em termos de custos o objetivo é de \$10/kWh (\$333/kg H₂ armazenado).

O objetivo último desta etapa é de 2,5 kWh/kg (7,5wt% de H₂) em termos de capacidade gravimétrica, 2,3 kWh/L (0,07 kg H₂/L) de capacidade volumétrica e \$8/kWh (\$266/kg H₂ armazenado) para os custos [14].

Devido à baixa densidade de energia por volume do H₂, o armazenamento requiere elevados volumes e/ou pressões dos sistemas. O maior desafio desta etapa é o dispêndio energético e económico dos diferentes métodos de armazenamento, assim como o impacto ambiental associado.

Para o funcionamento e autonomia de circulação dos veículos a H₂ é necessário que estes possuam uma capacidade de armazenamento de 5 a 13 kg de H₂ [14].

Existem vários métodos de armazenamento nomeadamente o armazenamento de H₂ a alta pressão (350 ou 700 bar), o armazenamento criogénico de H₂, armazenamento criogénico de H₂ comprimido, armazenamento em hidretos metálicos, hidretos químicos e em materiais carbónicos. De entre todos os métodos, o armazenamento criogénico de H₂ comprimido é o que apresenta melhor desempenho sendo atualmente o único a superar as metas do Departamento de Energia dos EUA, para 2020. O armazenamento de H₂ a alta pressão apresenta uma boa capacidade gravimétrica mas tem uma baixa capacidade volumétrica. Os outros processos estão ainda longe de atingir as metas proposta [15].

Relativamente à etapa de utilização, o H₂ pode ser usado num motor de combustão interna para gerar apenas água, calor e trabalho mecânico, ou pode ser convertido em água, calor e trabalho elétrico usando uma pilha de combustível. Comparativamente, 1 kg de H₂ fornece a mesma energia que 2,8 kg de gasolina (que equivale a aproximadamente 3,8 L) [16].

Foram excluídas muito recentemente as metas de utilização de H₂ em motores de combustão interna, devido à sua eficiência ser mais baixa, sendo apenas consideradas as metas para as pilhas de combustível. Os principais desafios das pilhas de combustível são o custo dos materiais, desempenho e durabilidade. A investigação em materiais mais eficientes e mais baratos é o foco desta etapa sendo que o Departamento de Energia dos EUA delineou o objetivo de durabilidade das pilhas de combustível em 40000 horas e 5000 horas, para aplicações estacionárias e a bordo do veículo, respetivamente [17].

A utilização do H_2 está em crescimento e em Fevereiro de 2016 estavam já registadas 642 estações de abastecimento de H_2 espalhadas por todo o mundo para suporte a projetos pioneiros de veículos a H_2 [18].

O conceito de Economia de H_2 , é referido em vários artigos e define um sistema que usa o hidrogénio como o maior vetor energético na rede de fornecimento de energia mas apesar das vantagens energéticas e ambientais deste sistema, uma economia de H_2 apenas poderá ser estabelecida no futuro se for economicamente eficiente e viável.

Antes de discutir o conceito de Economia de H_2 , a comercialização e a entrada do H_2 no mercado energético é necessário perceber quais os impactos energéticos, ambientais e económicos de um sistema de transporte baseado no Hidrogénio comparativamente ao sistema de transporte convencional baseado no Petróleo.

Atualmente um dos maiores desafios e entraves ao desenvolvimento de veículos a pilha de combustível a H_2 encontra-se na etapa de armazenamento de H_2 a bordo do veículo, atendendo às restrições de segurança, peso, volume, eficiência e custo.

Existe muito trabalho desenvolvido e publicado sobre o H_2 que comprova o interesse e importância deste vetor energético que tudo leva a crer poderá desempenhar um papel importante nos sistemas energéticos, nomeadamente no setor dos transportes, das próximas décadas [7] [19]. No entanto todo o processo de ciclo de vida deste vetor energético necessita ainda de otimização de forma a tornar-se competitivo, eficiente e viável.

A limitação temporal das reservas fósseis, os malefícios da sua utilização e o crescimento da população mundial são os principais fatores que podem contribuir para uma mudança de paradigma energético em que novas alternativas energéticas surgirão, sendo que atualmente o H_2 encontra-se na linha da frente para iniciar esta revolução energética.

Focando-se numa das etapas do ciclo de vida do H_2 que levanta mais questões e problemas, o armazenamento de H_2 , esta dissertação visa reunir um inventário de dados de um processo de armazenamento num Hidreto Metálico, o Hidreto de Magnésio.

Os Hidretos Metálicos são compostos constituídos por um metal e por hidrogénio sob várias formas, atómica e diatómica, etc. Alguns exemplos de hidretos metálicos são o Hidreto de Lítio (LiH), Hidreto de Sódio (NaH), Hidreto de Cálcio (CaH_2) e o Hidreto de Magnésio (MgH_2), escolhido e utilizado no trabalho experimental. O Hidreto de Magnésio é um hidreto muito promissor com elevada capacidade gravimétrica, 7,6wt%, relativamente a outros hidretos.

Os Hidretos Metálicos são compostos que se decompõem quando aquecidos havendo uma libertação de hidrogénio. O hidrogénio pode assim ser armazenado em metais com densidades mais elevadas do que as daquelas verificadas pela compressão simples.

Este é um sistema seguro para aplicações móveis (considerado muito mais seguro que um tanque de gasolina líquida) pois o hidrogénio é armazenado a uma pressão baixa e assim a fuga não se dá de modo rápido e perigoso. Estes sistemas de armazenamento são eficientes, sendo necessário utilizar um metal com boa capacidade de absorção e dessorção a temperaturas apropriadas [6].

A absorção/dessorção de H_2 num metal ou formação de um hidreto metálico é dispendiosa, pois é necessária energia e trabalho sob a forma de calor e pressão para que o hidreto absorva ou liberte hidrogénio de uma forma contínua sem quebras no ritmo de absorção ou dessorção, isto é, com um bom desempenho cinético.

Desta forma é importante quantificar os consumos de materiais e energia para o processo de armazenamento de H_2 no Hidreto de Magnésio, assim como o seu desempenho cinético e

termodinâmico. Para isso foram efetuadas várias experiências laboratoriais com diferentes amostras sob diferentes condições, nos Laboratórios do TEMA. Para efetuar uma avaliação e comparação do desempenho cinético e termodinâmico deste hidreto foi utilizado um catalisador, o Dióxido de Titânio.

Esta dissertação visa reunir todos esses dados de inventários e realizar uma avaliação científica do catalisador usado e uma avaliação energética deste processo de armazenamento à escala laboratorial.

1.2 Objetivos

A presente dissertação tem como objetivo aferir a importância da etapa de armazenamento e do inventário de dados para o Hidrogénio. A etapa de armazenamento do H_2 tem uma grande importância na área de investigação científica de sistemas de propulsão alternativos movidos a H_2 . Assim, é sobre esta etapa que reside o principal foco deste trabalho, uma vez que é considerada como sendo um dos maiores desafios à criação de uma economia de H_2 .

Através da utilização de técnicas e equipamentos existentes nos Laboratórios de Eletroquímica e de Preparação/Caracterização de Materiais do TEMA, foi proposto a realização de experiências laboratoriais relacionadas com o armazenamento de H_2 num Hidreto Metálico, o Hidreto de Magnésio.

O objetivo específico destes trabalhos laboratoriais consistiu em avaliar o desempenho cinético e termodinâmico de amostras de Hidreto de Magnésio com e sem a utilização de um catalisador, o Dióxido de Titânio.

Ao mesmo tempo, o registo das quantidades dos materiais e processos durante cada etapa do procedimento experimental (que inclui a análise das características dos equipamentos utilizados) foi parte central da presente dissertação, com o objetivo de criação de um inventário de dados dos consumos de materiais e energia de todo o procedimento à escala laboratorial.

Finalmente, a criação de cenários alternativos de otimização do procedimento experimental foi também alvo de interesse.

O esquema da Figura 7 apresenta as etapas do ciclo de vida do H_2 , tendo como objetivo central a etapa de armazenamento.

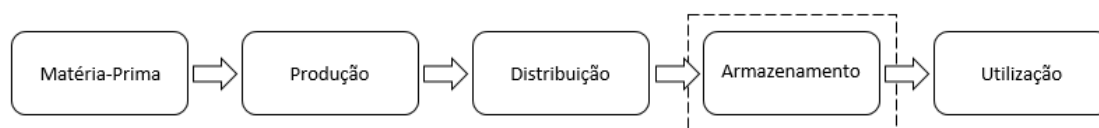


Figura 7 - Etapas do Ciclo de Vida do H_2

1.3 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, estando alguns destes divididos em subcapítulos com o objetivo de melhor estruturar o conteúdo.

O primeiro capítulo contém a introdução do tema em análise, com uma análise energética e ambiental resumida do Mundo e de Portugal, a importância dos modos de propulsão alternativos no setor dos transportes, nomeadamente o Hidrogénio, as etapas do ciclo de vida deste vetor energético, as suas vantagens, os entraves à criação de uma economia baseada no Hidrogénio, a etapa de armazenamento de H_2 e os seus vários métodos, o armazenamento de H_2 em hidretos

metálicos, nomeadamente no hidreto de magnésio. Inclui ainda a apresentação dos objetivos desta dissertação.

No segundo capítulo é apresentada a revisão bibliográfica em que são analisados artigos científicos relacionados com o armazenamento de H_2 , nomeadamente nos processos de armazenamento em hidretos metálicos incluindo o hidreto de magnésio com auxílio de técnicas de melhoramento de desempenho (uso de catalisadores, moagem mecânica, etc). Alguns estudos relativos à utilização do catalisador TiO_2 são apresentados, tal como os seus métodos de preparação e caracterização.

No terceiro capítulo é descrita a metodologia e métodos usados na Dissertação. Primeiramente é apresentado o plano de trabalho e de seguida identificados e descritos os materiais e equipamentos utilizados no procedimento experimental. Os processos e etapas do procedimento experimental são explicados detalhadamente. Os métodos de medição de massas dos materiais e processos (relativos à utilização dos equipamentos) são apresentados. Os cálculos subjacentes a este trabalho são enumerados em equações, tal como as medições de massa e energia, realizadas a todos os materiais e equipamentos.

No quarto capítulo são apresentados os resultados e discussão dos dados de inventário recolhidos, consumos de materiais e equipamentos, tal como a avaliação do desempenho das diferentes amostras testadas sob várias condições nos trabalhos experimentais. É realizada uma avaliação do efeito de várias condicionantes, nomeadamente a temperatura, catalisador e números de ciclos. São realizados testes de caracterização de amostras por difração de Raios-X (DRX), tal como a otimização mássica e energética dos processos.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões obtidas no presente estudo. São apresentadas ainda sugestões sobre possíveis trabalhos futuros.

Por último são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta Dissertação de Mestrado.

2. Revisão Bibliográfica

Este capítulo centra-se nos estudos sobre os métodos de armazenamento de H_2 existentes e nas técnicas utilizadas relacionadas com os hidretos metálicos (nomeadamente, o hidreto de magnésio). Embora sejam referidos aspetos de caracterização de materiais não é dado grande ênfase a esse tema, dado que o objetivo da dissertação se relaciona com as propriedades gravimétricas, cinéticas e termodinâmicas dos materiais usados e principalmente com o inventário de dados de massa e energia utilizada no procedimento experimental.

Em 2012, Mazloomi & Gomes realizaram um estudo amplo sobre o Hidrogénio como sendo o mais promissor vetor energético [11]. No seu artigo avaliaram primeiramente todas as propriedades físicas e químicas do H_2 como combustível. O H_2 tem a maior densidade energética de massa de todos os combustíveis existentes, com um PCS de 143 MJ kg^{-1} . É também muito vantajoso em termos de emissões uma vez que a sua utilização não emite produtos carbónicos como a maioria dos combustíveis convencionais. Neste estudo foram descritos vários processos de produção, armazenamento e distribuição. Foram também propostos três modos alternativos de produção de H_2 , produção centralizada em larga escala, produção nos pontos de venda e produção doméstica. Os autores concluíram que os custos de produção do H_2 podem ser reduzidos aproveitando a energia que é desperdiçada nas redes de distribuição durante períodos horários fora de ponta. Este estudo conclui que o H_2 tem um futuro promissor e poderá ser um vetor energético altamente viável também ao nível do consumidor. No entanto o seu armazenamento apresenta para já obstáculos à viabilidade e implementação de uma economia de H_2 . Este artigo realça que o armazenamento deste vetor energético é menos dispendioso quando são utilizados pequenos e médios reservatórios mas à medida que a capacidade dos reservatórios aumenta os custos tornam-se muito elevados, o que pode dificultar o investimento em estações de abastecimento de H_2 . A procura de técnicas e materiais de armazenamento de H_2 mais eficientes é alvo de interesse por parte da comunidade científica.

Colbe et al. realizaram em 2011 um estudo com o inventário de custos energéticos e económicos associados a diferentes tecnologias de armazenamento do H_2 [20]. A comparação foi feita entre os sistemas de armazenamento convencionais, armazenamento de H_2 a alta pressão, armazenamento criogénico de H_2 , e os sistemas de armazenamento de hidretos complexos, nomeadamente o hidreto $NaAlH_4$ e $LiBH_4/MgH_2$. O modelo de avaliação económica considerado incluiu quatro tipos de despesas: (1) os custos do H_2 gasoso, (2) custos do processamento do H_2 , (3) custos de desvalorização do sistema do tanque, (4) custos de desvalorização dos materiais de armazenamento. Os valores relativos ao consumo de energia, durante o processo de armazenamento, foram de $4,4 \text{ kWh/KgH}_2$ para o H_2 a alta pressão, $15,2 \text{ kWh/KgH}_2$ para o H_2 criogénico, $3,04 \text{ kWh/KgH}_2$ para o hidreto $NaAlH_4$ e $2,74 \text{ kWh/KgH}_2$ para o hidreto $LiBH_4/MgH_2$. Relativamente à avaliação económica, os custos do H_2 gasoso foram considerados iguais para os quatro sistemas de armazenamento. Os custos de processamento do H_2 são maiores para o H_2 criogénico, uma vez que existe transformação de estado físico, e menores para ambos os sistemas de armazenamento em hidretos. Relativamente ao custo do sistema do tanque este é muito elevado no H_2 criogénico, sendo mais reduzido no caso do hidreto $NaAlH_4$. Nos custos dos materiais de armazenamento são considerados os dois sistemas de armazenamento em hidretos, sendo que o hidreto $NaAlH_4$ tem um custo inferior ao hidreto $LiBH_4/MgH_2$. Os autores concluíram que o sistema de armazenamento com o hidreto $NaAlH_4$ apresenta maiores vantagens económicas

relativamente aos processos convencionais de armazenamento (alta pressão e criogénico); isto deve-se a uma estrutura mais simples no tanque de armazenamento. O sistema de armazenamento do hidreto $\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ apresenta também vantagens, mas devido aos custos superiores do sistema do tanque e dos materiais de armazenamento, os custos deste processo são semelhantes ao sistema de armazenamento de H_2 a alta pressão. De entre todos os métodos de armazenamento aqui referidos, os autores defendem que os sistemas de armazenamento baseados nos hidretos são os que oferecem uma margem maior de redução de custos.

Hwang & Varma discutiram no seu artigo de 2014 o estado atual de cada um dos métodos de armazenamento de H_2 a bordo do veículo [15]. Os métodos de armazenamento abordados neste artigo foram, armazenamento de H_2 a alta pressão, armazenamento criogénico de H_2 , armazenamento criogénico de H_2 comprimido, hidretos metálicos, adsorventes e materiais carbónicos, e hidretos químicos. Foram discutidas as vantagens e desvantagens de cada método, avaliadas as capacidades de armazenamento dos materiais e sistemas e comparados com a meta de 2020 do Departamento de Energia dos EUA, uma capacidade gravimétrica de 5,5wt% de H_2 no e capacidade volúmica de 40 g H_2/L nos sistemas de H_2 . O artigo centrou-se na capacidade de armazenamento dos sistemas, que é mais abrangente do que a capacidade de materiais específicos. Atualmente o método de armazenamento de H_2 a alta pressão apresenta uma capacidade de 5,2wt% e 27,7 g H_2/L para uma compressão a 700 bar e 5,5wt% e 18,5 g H_2/L para uma compressão a 350 bar. O armazenamento criogénico de H_2 comprimido apresenta uma capacidade de 5,8wt% e 43,1 g H_2/L , a única que cumpre os requisitos do Departamento de Energia dos EUA. A capacidade de armazenamento em hidretos metálicos depende do material, no entanto a capacidade do sistema do Hidreto NaAlH_4 , um hidreto bastante promissor, situa-se em 1,2wt% e 12,30 g H_2/L , para capacidade gravimétrica e volumétrica, respetivamente. Os adsorventes analisados apresentam uma capacidade de 4,0wt% e 24,6 g H_2/L . Já os hidretos químicos apresentam atualmente uma capacidade máxima de armazenamento do sistema de 4,0wt% e 33,8 g H_2/L , no entanto as reações de libertação de H_2 são irreversíveis a bordo do veículo, sendo necessário regenerar o hidreto. A longo prazo, o armazenamento em materiais sólidos e em adsorventes oferecem maior potencial, no entanto existe ainda um longo caminho a percorrer para melhorar as capacidades gravimétricas e volumétricas tal como a velocidade das reações a temperaturas moderadas. O custo, a eficiência energética e ambiental são parâmetros necessários para avaliar o ciclo de vida destes sistemas.

Zhang et al. realizaram em 2015 um estudo sobre os desenvolvimentos recentes relativos à etapa de armazenamento de H_2 [21]. Primeiramente os autores avaliaram os métodos de armazenamento existentes dividindo-os em dois tipos de armazenamento, armazenamento físico e químico. O armazenamento físico inclui a armazenamento criogénico de H_2 , armazenamento de H_2 a alta pressão, assim como o armazenamento criogénico de H_2 comprimido. Já o armazenamento químico inclui o armazenamento de H_2 em hidretos metálicos, fibras de carbono, nanotubos de carbono, hidretos orgânicos líquidos e substâncias inorgânicas. Os métodos de armazenamento mais relevantes, nomeadamente o armazenamento criogénico, o armazenamento a alta pressão, o armazenamento em hidretos metálicos foram descritos, tal como as suas vantagens, limitações e desenvolvimentos. Na segunda parte do artigo os autores centraram-se nos desenvolvimentos recentes do armazenamento químico de H_2 . Estes defendem que os métodos de armazenamento de H_2 a alta pressão e H_2 criogénico colocam problemas de segurança, infiltração e custos elevados e não satisfazem por isso os requisitos de aplicação a bordo dos veículos. O

armazenamento em metais, ligas metálicas, carbono e estruturas metálicas orgânicas (MOF) está a ser considerado como uma alternativa promissora para o armazenamento do H_2 no futuro. Os hidretos metálicos apresentam-se como fortes candidatos a revolucionar os sistemas de armazenamento de H_2 sendo o seu foco de investigação atual o melhoramento das propriedades dos processos de absorção e dessorção, tais como a sua cinética, propriedades termodinâmicas, ciclo de vida e custo. De entre os hidretos metálicos, os hidretos baseados no magnésio são bastante promissores, mas necessitam ainda de otimização pelo que os próximos esforços e desenvolvimentos se centrarão na diminuição da temperatura de decomposição, melhoramento das suas propriedades cinéticas e o seu ciclo de vida utilizando catalisadores apropriados e processos de produção baseados tratamentos térmicos e mecânicos, entre os quais a moagem de esferas.

Uesugi et al. realizaram um estudo sobre a utilização do MgH_2 e a sua importância numa economia de H_2 do futuro [22]. O objetivo deste trabalho foi avaliar os diferentes métodos de produção e utilização de MgH_2 e também possíveis formas de reciclagem e utilização dos seus produtos. Primeiramente foi realizada uma avaliação das propriedades e vantagens deste hidreto como sistema de armazenamento do H_2 , nomeadamente a capacidade gravimétrica e volumétrica. Os autores avaliaram dois métodos de produção deste hidreto, o primeiro através da decomposição térmica de $MgEt_2$ (Dietil de Magnésio) e o segundo através de hidrogenação direta do Magnésio. Para o segundo método, o MgH_2 foi produzido experimentalmente numa câmara de um Forno, utilizando um diagrama de equilíbrio do hidreto considerando duas regiões com condições diferentes em que o Mg e H_2 estão termicamente estáveis. A produção de MgH_2 é feita através da mudança das condições atmosféricas da câmara, com capacidade de produção de 5 Kg de MgH_2 . A comparação entre MgH_2 produzido e o MgH_2 comercial foi feita através de DRX, apresentando boas qualidades.

Após uma avaliação generalizada dos estudos sobre os processos e métodos de armazenamento de H_2 com especial foco nos hidretos metálicos, são seguidamente apresentados estudos específicos sobre o tema desta dissertação. Estes artigos avaliam processos de armazenamento de H_2 no Hidreto de Magnésio utilizando técnicas de otimização das suas propriedades cinéticas e termodinâmicas, centrando-se no catalisador utilizado no trabalho experimental, o Dióxido de Titânio, TiO_2 .

Croston et al. publicaram em 2010 um estudo científico em que são apresentados os resultados e discussão de amostras de MgH_2 ligado com TiO_2 através do processo de moagem mecânica de esferas [23]. Os óxidos de titânio foram preparados através do processo de calcinação, a diferentes temperaturas. As quantidades de MgH_2 e catalisador (óxido) foram 80wt% e 20wt%, respetivamente, sendo as amostras preparadas e manuseadas sob uma atmosfera de gás inerte, Árgon. A massa da amostra utilizada foi de 5g. O processo de moagem mecânica teve uma duração de 20h com paragens de 30 min a cada hora, a uma velocidade de 250 RPM. O rácio de massa de esferas e de amostra foi de 24:1. Os resultados demonstraram que o TiO_2 é um componente eficaz na redução de temperatura de início do processo de dessorção do MgH_2 , uma vez que esta temperatura diminui para $257^\circ C$, que é cerca de $100^\circ C$ mais baixa do que para uma amostra sem catalisador. Estes resultados permitem sugerir que o TiO_2 sob a forma de Anatase é mais efetivo na diminuição da temperatura de início do processo de dessorção do MgH_2 do que o TiO_2 sob a forma de Rutilo, formado após calcinação a $800^\circ C$. A área de superfície do óxido desempenha um papel importante neste resultado. Nas experiências realizadas a $300^\circ C$ e pressões

até 6 bar de H_2 , os autores verificaram que a taxa de absorção e dessorção da amostra com catalisador é até 15 vezes mais rápida do que para o MgH_2 sem catalisador.

Daryani et al. no artigo publicado em 2014 estudaram o efeito da adição de TiO_2 e TiH_2 nos processos de absorção e dessorção de H_2 no MgH_2 [24]. Para o procedimento experimental foi preparada uma amostra com MgH_2 puro e outra de conteúdo 84% mol MgH_2 , 10% mol TiH_2 e 6% mol TiO_2 . O rácio de massa de esferas e amostra foi de 10:1 para um tempo de moagem de 4 horas. A absorção e dessorção do H_2 foram testadas a temperaturas de 300-425°C. A absorção foi desenvolvida a uma pressão de 20 bar e a dessorção a 0,2 e 1 bar. Os resultados demonstraram que a amostra contendo os catalisadores TiO_2 e TiH_2 apresenta uma diminuição da temperatura de decomposição de até 100°C. Os autores sugerem em quatro pontos as razões pelo qual ocorreu esta melhoria de desempenho: primeiro, diminuição do tamanho das partículas na estrutura da amostra, segundo, maior área de superfície das partículas, terceiro, enfraquecimento da ligação Mg-H na presença do Ti e quarto, o papel do Ti na difusão do H_2 para as superfícies das partículas. Após a avaliação da energia de ativação das amostras verificou-se que os catalisadores reduziram esta energia de 148kJ/mol para 118kJ/mol, o que permite temperaturas e intervalos de tempo mais baixos nos processos de dessorção de H_2 .

Brum et al. em 2015 realizaram um estudo científico sobre a utilização do catalisador TiO_2 em amostras de MgH_2 [25]. Este trabalho teve como objetivo comparar o desempenho de dois nano materiais unidimensionais baseados no TiO_2 , o TTNT-100°C (nanotubes) e TTNT-550°C (nanorods), como catalisadores do MgH_2 . Para o procedimento experimental foram preparadas três amostras com composições diferentes: MgH_2 puro, MgH_2 +TTNT-100°C e MgH_2 +TTNT-550°C. O MgH_2 em pó foi submetido a uma moagem mecânica durante 24 horas a 300 RPM sob uma pressão de H_2 de 2 bar. Após este processo, foi adicionado ao MgH_2 , 5wt% do catalisador TTNT e efetuada outra moagem durante 20 minutos. Os catalisadores foram preparados através da via hidrotérmica alcalina utilizando TiO_2 comercial na forma de Anatase, com tratamento térmico a diferentes temperaturas. Foram realizados processos de absorção e dessorção de H_2 utilizando um aparelho de medição volumétrica Sievert. A absorção e dessorção de H_2 foram realizadas a 10 bar e 0,1 bar, respetivamente, e a duas temperaturas diferentes, 300°C e 350°C.

Os resultados deste estudo confirmaram que a temperatura de decomposição nas amostras que contêm o catalisador são inferiores (380°C) à amostra com MgH_2 sem catalisador (415°C) o que comprova uma melhoria do desempenho na dessorção de H_2 no MgH_2 , associado à utilização deste catalisador numa forma de nano material. Na absorção de H_2 a 300°C, a amostra com MgH_2 puro mostra um melhor desempenho gravimétrico ao fim de 30 minutos, do que as restantes. A 350°C a absorção de H_2 apresenta desempenhos mais pobres em todas as amostras, o que permite concluir que o aumento de temperatura na absorção do H_2 tem consequências negativas no desempenho cinético e gravimétrico do processo. Relativamente à dessorção, à temperatura de 300°C e ao fim de 10 minutos, a amostra com TTNT-550°C atingiu uma dessorção de 5,2wt% de H_2 , enquanto as amostras com TTNT-100°C e MgH_2 puro atingiram 2,5wt% e 0,4wt%, respetivamente. A 350°C, as amostras apresentam melhor desempenho de dessorção do que a 300°C, sendo que a essa temperatura a amostra com o catalisador TTNT-550°C atingiu uma dessorção de 6wt% de H_2 ao fim de 10 minutos, enquanto que as amostras com TTNT-100°C e MgH_2 puro, conseguiram uma dessorção de 4,0wt% e 5,6wt%, respetivamente, no mesmo intervalo de tempo. Da perspetiva da caracterização dos materiais os autores verificaram que a morfologia e a estrutura cristalina do TTNT-550°C não se alteraram após a moagem mecânica

enquanto que a estrutura cristalina do TTNT-100°C apresentou-se parcialmente destruída. Os autores defendem que a preservação da morfologia deste nano material composto por TiO₂ desempenha um papel importante no melhoramento dos processos de absorção e dessorção de H₂ em amostras de MgH₂.

Wang et al. realizaram em 2015 um trabalho sobre o desempenho de vários catalisadores baseados no Titânio em amostras de Hidreto de Magnésio para armazenamento de Hidrogénio [26]. O objetivo foi avaliar os efeitos de cada uma destas formas baseado no Titânio. Foram utilizados quatro catalisadores, Ti, TiO₂, TiF₃ e TiN em representação das formas elementar, óxido, iónica e covalente do Titânio, respetivamente. O Hidreto de Magnésio e o catalisador foram misturados com as quantidades de 90% e 10%, respetivamente. A máquina de moagem de esferas foi utilizada durante 5 horas a 450 RPM sendo o rácio de esferas e amostra de 40:1. Todas amostras foram preparadas e transferidas no interior de uma câmara de ensaio de Árgon. Utilizando o processo de TPD (dessorção a temperatura programada), os autores verificaram que a amostra sem catalisador libertou uma maior quantidade de H₂, 7,10wt%, com o início de reação a uma temperatura de 308°C. Para o catalisador Ti a temperatura de início foi 257°C e a quantidade libertada foi 6,18wt%. Para o TiO₂, a temperatura foi 216°C e a quantidade 6,05wt%. Para o TiF₃ a temperatura foi 173°C e a quantidade 6,14wt%. Finalmente para TiN a temperatura de início foi 280°C e a quantidade libertada foi 6,20wt%. As amostras com catalisadores apresentaram temperaturas de início de reação inferiores mas tiveram também menor libertação de H₂. Os autores sugerem três pontos para explicar este acontecimento, primeiro, as impurezas das matérias-primas, segundo, a adição de materiais baseados no titânio ter criado peso morto durante a libertação de H₂ e terceiro, as reações indesejadas e formação de outros componentes nomeadamente Ti-H que consumiram H₂. De entre todos os catalisadores, o TiF₃ apresentou o melhor desempenho seguido do Ti, TiO₂ e TiN. Em todas essas amostras, a temperatura experimental foi inferior à temperatura da amostra sem catalisador. A energia de ativação também diminuiu respetivamente 10,3%, 26,3%, 35,8% e 53,3% para os catalisadores TiN, TiO₂, Ti e TiF₃. Assim é possível concluir que os catalisadores baseados no Titânio são vantajosos do ponto de vista termodinâmico e cinético, uma vez que diminuem a temperatura e o tempo das reações. Mas apresentam desvantagem na capacidade gravimétrica, pois a capacidade de armazenamento diminui ligeiramente.

Vujasin et al. num artigo de 2016, investigaram a influência de dois modelos polimorfos do dióxido de titânio, rutilo e anatase, como catalisador no MgH₂ [27]. As amostras foram preparadas em ambiente controlado com o gás Árgon. A mistura e moagem dos componentes foi realizada numa máquina de moagem mecânica com um rácio de esferas e amostra de 10:1 para diferentes intervalos de tempo, 10 e 20 horas. A composição das amostras foi variável, sendo utilizados 10-20wt% de TiO₂ e 80-90wt% de MgH₂. Através da análise TPD os autores confirmaram a presença de iões OH que diminuem o desempenho e capacidade gravimétrica da amostra. Foi demonstrado que para as concentrações utilizadas, o catalisador TiO₂ sob a forma de rutilo leva a uma diminuição considerável na energia de ativação, enquanto que o catalisador TiO₂ sob a forma de Anatase não apresenta nenhum efeito na energia de ativação. O processo de moagem mecânica leva a uma diminuição da energia de ativação do material, que é benéfico para as propriedades termodinâmicas da amostra.

Os artigos analisados neste capítulo pretendem apresentar os diferentes métodos de armazenamento com especial foco nos hidretos metálicos. Existem vários métodos e sistemas de armazenamento, sendo que estes se apresentam em diferentes fases de desenvolvimento.

O armazenamento em hidretos metálicos é possivelmente o método que apresenta a maior margem de evolução e investigação, em parte pela variedade de hidretos e técnicas que podem ser utilizadas. Os estudos relativos a sistemas com a composição MgH_2/TiO_2 permitem concluir que este catalisador influencia positivamente a temperatura de decomposição do hidreto, reduzindo a temperatura de dessorção e aumentando a cinética de dessorção. No entanto a capacidade gravimétrica destes sistemas diminui até 1 wt%, relativamente aos sistemas sem catalisador. A temperatura de dessorção, capacidade gravimétrica do sistema e cinética da libertação de H_2 são o alvo de interesse em estudos relativos aos sistemas de armazenamento de hidretos metálicos. O objetivo principal desta área de investigação é obter temperaturas de dessorção mais baixas, com capacidades gravimétricas dentro das metas definidas pelo departamento de energia dos EUA e cinéticas de dessorção mais elevadas, de forma a que estes sistemas tenham aplicabilidade e viabilidade em veículos a pilha de combustível.

Foi também concluído que o método de moagem mecânica aumenta as propriedades cinéticas e termodinâmicas dos hidretos, no entanto esta área de investigação carece de um estudo detalhado sobre o inventário de materiais e energia utilizada nestes processos pelo que esta dissertação visa desenvolver esse trabalho.

3. Metodologia e Métodos

Neste capítulo são apresentados os métodos, equipamentos e processos utilizados durante a realização da presente dissertação. O objetivo é apresentar toda a informação relevante e essencial subjacente a este trabalho.

Durante o desenvolvimento desta dissertação foi seguido o plano de trabalho apresentado no fluxograma da Figura 8.

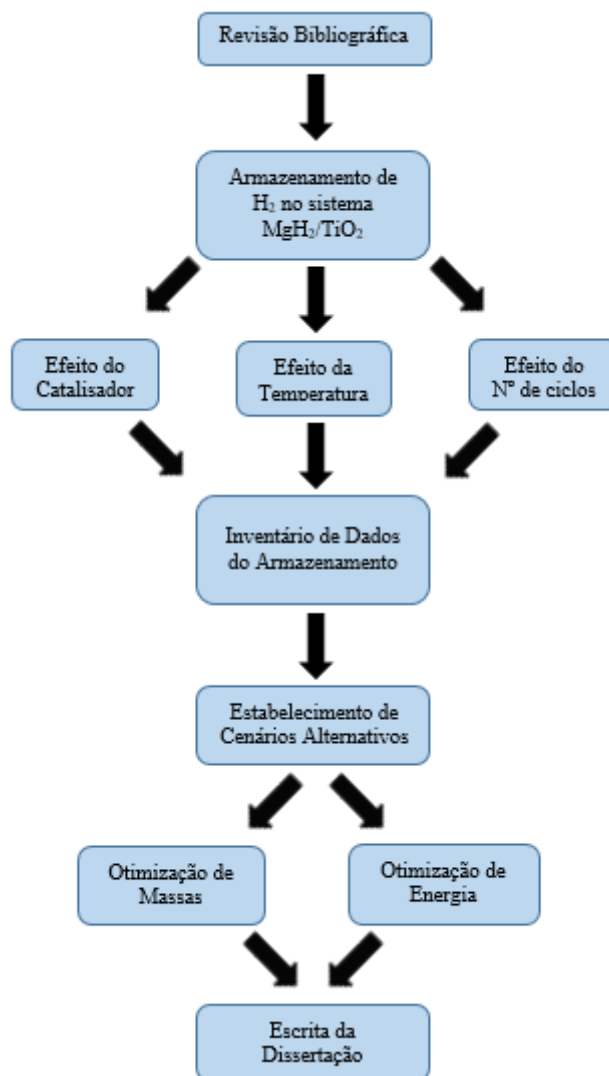


Figura 8 - Fluxograma do plano de trabalho da Dissertação

Tarefa 1 Revisão Bibliográfica

Consulta de literatura científica relativa ao panorama energético e ambiental atual no Mundo e em Portugal. Estudo dos modos de propulsão convencionais e alternativos. Alternativas energéticas viáveis para o futuro no setor dos transportes. Definição de Economia de Hidrogénio e aspetos relevantes subjacentes. Estudo sobre o Ciclo de Vida do Hidrogénio, englobando as etapas de produção, distribuição, armazenamento e utilização, com especial atenção na etapa de armazenamento. Avaliação dos vários processos de armazenamento do Hidrogénio, para aplicações estacionárias e móveis, tendo especial enfoque no armazenamento em hidretos

metálicos. Dentro dos hidretos metálicos, o foco de interesse foi o armazenamento de H₂ no hidreto de magnésio com o uso de aditivos e catalisadores que permitem uma melhoria do desempenho cinético e termodinâmico. Estudos relacionados com a otimização do desempenho da dessorção no MgH₂ através de técnicas de moagem mecânica. Investigação do impacto da adição do catalisador TiO₂ em amostras de MgH₂.

Tarefa 2 Armazenamento do Hidrogénio em hidretos metálicos

Realização de experiências laboratoriais relacionadas com o armazenamento de Hidrogénio no hidreto de magnésio. Estes trabalhos experimentais incidiram na simulação do desempenho do Hidreto de Magnésio usando um catalisador, o Dióxido de Titânio. Preparação de amostras para teste, nomeadamente amostras de MgH₂ com e sem catalisador, TiO₂. Realização de processos de moagem mecânica de elevadas energias nas amostras. Desenvolvimento de processos e ciclos de absorção e dessorção de H₂ nas amostras testadas (A, B e B₁) com o objetivo de avaliar os efeitos do catalisador, temperatura e número de ciclos, no sistema estudado. Medição e registo de variáveis durante todo procedimento experimental. Registo de dados de consumos de matérias-primas e energia dos equipamentos e processos.

Tarefa 3 Inventário de dados

Recolha de informação de todos os materiais e equipamentos utilizados. Avaliação do desempenho cinético, termodinâmico e energético das amostras testadas. Inventário detalhado dos consumos energéticos e de materiais durante o procedimento experimental, tendo como base os equipamentos e técnicas utilizadas nos laboratórios do TEMA. Avaliação do cenário base experimental usado.

Tarefa 4 Estabelecimento de cenários alternativos

Extrapolação da avaliação efetuada para o cenário base, num cenário de otimização das técnicas e processos utilizados durante o trabalho experimental, que inclui uma otimização de massas e outra de energia.

Tarefa 5 Escrita da Dissertação de Mestrado

3.1 Materiais

3.1.1 Hidreto de Magnésio

O Hidreto de Magnésio (MgH₂) é um composto químico que contém Magnésio e Hidrogénio, sendo este o Hidreto Metálico utilizado nas experiências laboratoriais.

A reação química da sua formação é reversível e é exemplificada pela equação 1,



O Magnésio é o décimo segundo elemento químico da tabela periódica com uma massa atómica de 24,31 g. A sua densidade em condições PTN é de 1,74 g/cm³. Este é um material abundante, leve e barato existindo aproximadamente 0,13wt% de Mg na água do mar e 2,7wt% na crosta terrestre. O Magnésio reage e absorve o Hidrogénio, a temperaturas da ordem dos 250-400°C e pressões de 10-20 bar, formando o Hidreto de Magnésio [5].

Este Hidreto apresenta valores elevados de capacidade gravimétrica (7,6wt% de H₂) e capacidade volumétrica (109 g H₂/L). Este tem a maior densidade energética de todos os hidretos reversíveis aplicáveis ao armazenamento de Hidrogénio (9 kJ/g MgH₂) [28]. O Hidreto de Magnésio é um composto com elevada estabilidade termodinâmica e uma entalpia de formação elevada ($\Delta H = -75 \text{ kJmol}^{-1}$ a 298 K e 1 atm) que requer temperaturas de mais de 300°C na dessorção de H₂. Também a duração dos processos de absorção e dessorção de H₂, é bastante prolongada, a essas temperaturas. Existem no entanto técnicas, que permitem otimizar as propriedades termodinâmicas e cinéticas destas reações nomeadamente, o uso de catalisadores, mistura com outros metais e óxidos metálicos, moagem em nano partículas, entre outras. O Hidreto de Magnésio tem a grande vantagem de ter um tempo de vida elevado (mais de 5000 ciclos de absorção e dessorção de H₂) sem degradação da capacidade de armazenamento de H₂ (6,6wt% em condições reais). Pode ser usado como um método de armazenamento seguro e eficiente para estações de larga escala, até 700 kg de armazenamento de H₂ [5]. Uma das limitações deste Hidreto é a sua reatividade com o ar. Ao reagir com o Oxigénio cria facilmente Óxido de Magnésio (MgO) que reduz as propriedades termodinâmicas e cinéticas da absorção/dessorção de H₂. Deste modo, o Hidreto de Magnésio é trabalhado em ambientes controlados. Este apresenta também uma condutividade térmica baixa [28]. As propriedades do MgH₂ são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades do Hidreto de Magnésio [29]

Massa Molar (g/mol)	26,32
Densidade (g/cm ³)	1,45
Temperatura de fusão (°C)	285
$\Delta H_{298 \text{ K}, 1 \text{ atm}}$ (kJ/mol)	-75,2
$\Delta G_{298 \text{ K}, 1 \text{ atm}}$ (kJ/mol)	-35,9

O MgH₂ utilizado no procedimento experimental não foi fabricado no laboratório, tendo sido adquirido da empresa Alfa Aeser Chemicals Limited contendo uma pureza de 98% [29]. Foram utilizadas várias amostras, com diferentes composições de MgH₂, para testar o desempenho deste hidreto sob diferentes condições. O Dióxido de Titânio, apresentado na secção seguinte, foi também utilizado na composição de algumas das amostras.

3.1.2 Dióxido de Titânio

O Dióxido de Titânio é uma substância inorgânica de cor branca que é termicamente estável, não inflamável, apresenta uma fraca solubilidade e não está classificada como sendo perigosa.

Esta substância é um óxido do metal titânio, que ocorre naturalmente em vários tipos de rochas e minerais. O Dióxido de Titânio pode ocorrer sob três formas minerais diferentes, anatase, rutilo e brookite. O Titânio é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre. As aplicações do TiO₂ incluem a utilização na indústria do papel e plástico, têxtil, farmacêutica, automóvel, na cosmética, como catalisador, entre outros [30]. Estudos científicos indicam que o uso de óxidos metálicos pode ter um impacto positivo na temperatura de dessorção e na cinética de absorção/dessorção do H₂ quando este é ligado com o Hidreto de Magnésio através de moagem mecânica de elevada energia [23]. Na Tabela 2 são apresentadas as propriedades do Dióxido de Titânio utilizado.

Tabela 2 - Propriedades do Dióxido de Titânio sob forma de Degussa P25 [30]

Massa Molar (g/mol)	79,87
Densidade (g/cm ³)	4,26
T de ebulição (°C)	2972
T de fusão (°C)	1843
$\Delta H_{298\text{ K}, 1\text{ atm}}$ (kJ/mol)	-945

O Degussa P25 é uma forma em pó do TiO₂, que contém anatase e rutilo com um rácio de aproximadamente 3:1. As dimensões das partículas de anatase e rutilo, são 85 nm e 25 nm, respetivamente [31]. Este componente foi utilizado como catalisador de várias amostras. Nessas amostras foi utilizado uma massa percentual de 3wt% de TiO₂ relativa a massa total da amostra.

3.1.3 Árgon

O Árgon é o terceiro elemento químico da décima oitava coluna da tabela periódica, estando classificado como gás nobre. Em condições PTN o Árgon é um gás incolor e inodoro, é também inerte o que significa que tipicamente não reage com outros elementos para formar compostos químicos. Este é quimicamente inativo. O Árgon é o mais abundante dos gases nobres na atmosfera terrestre constituindo cerca de 0,94% do volume de ar atmosférico, sendo o terceiro elemento químico mais abundante a seguir ao Azoto e Oxigénio. Este pode ser também encontrado em pequenas concentrações na crosta terrestre e na água oceânica. Este elemento é normalmente produzido a partir do ar líquido como um subproduto da produção de azoto e oxigénio por liquefação do ar.

O Árgon é utilizado quando é necessário um gás inerte, isto porque este forma uma boa atmosfera para trabalhar com materiais sensíveis ao ar. As suas principais aplicações incluem a utilização no interior de lâmpadas incandescentes, na soldadura e corte, instrumentação médica, preservação do vinho, isolamento térmico e microeletrónica [32]. As propriedades do Árgon são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades do Árgon [33]

Numero Atómico	18
Massa Atómica (g/mol)	39,948
Densidade (g/dm ³) a PTN	1,784
T de ebulição (°C)	-185,85
T de fusão (°C)	-189,35

Dado que o Hidreto de Magnésio é um composto sensível ao ar, este necessita de ser manuseado num meio controlado. As propriedades químicas do Árgon servem perfeitamente para a criação de uma atmosfera artificial inerte, que proteja e evite reações indesejadas e contaminações das amostras. Este gás foi utilizado, através de uma botija de Árgon comprimido, dentro da câmara de ensaio onde as amostras foram preparadas e manuseadas.

3.1.4 Hidrogénio

Tal como foi referido anteriormente, o Hidrogénio é o elemento químico mais abundante no universo. Este totaliza mais de 90% de todos os átomos equivalente a aproximadamente três quartos da massa do universo [34]. O Hidrogénio é um gás incolor e inodoro que existe sob a forma de uma molécula diatómica, H_2 . Tem a mais baixa densidade entre todos os gases. É constituído por um próton e um eletrão sendo o único elemento que pode existir sem neutrões [35]. No nosso planeta o Hidrogénio apresenta-se sob a forma de compostos químicos, uma vez que é tão leve que depressa se eleva na atmosfera e escapa à gravidade do nosso planeta. Estes compostos são entre outros, a água, hidrocarbonetos (carvão, petróleo, gás natural) e ácidos. O Hidrogénio representa cerca de 10% do peso de cada ser vivo, presente principalmente na água, proteínas e gorduras. Algumas das suas aplicações são: a indústria química, petroquímica, petrolífera, aeroespacial e engenharia (eletrónica, soldadura, refrigeração, etc) [34]. A Tabela 4 apresenta as propriedades do Hidrogénio na sua forma atómica.

Tabela 4 - Propriedades do Hidrogénio [36]

Numero Atómico	1
Massa Atómica (g/mol)	1,00794
Densidade (g/dm ³) a PTN	0,08988
T de ebulição (°C)	-252,87
T de fusão (°C)	-259,34

O Hidrogénio no estado gasoso foi utilizado no processo de absorção de H_2 do procedimento experimental. Através de uma botija de H_2 comprimido, este foi usado para carregar a amostra de Hidreto de Magnésio após cada processo de dessorção de H_2 da amostra.

3.2 Equipamentos

3.2.1 Câmara de Ensaio (Glove Box Chamber)

No decorrer do trabalho experimental foram preparadas várias amostras para o procedimento experimental e devido à sensibilidade dos materiais utilizados, nomeadamente do Hidreto de Magnésio, o processo de preparação e transferência da amostra foi desenvolvido no interior de uma câmara de ensaio. Esta câmara é de muita utilidade no isolamento de materiais, usados em investigação científica, do meio exterior adverso. Esta unidade foi concebida para utilização em ambientes laboratoriais. É compacta e portátil, podendo ser facilmente transferida entre laboratórios.

A câmara de ensaio presente no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (Dry Materials Preparation/Characterization Laboratory) do TEMA e usada no trabalho experimental é o modelo 818-GB/EXP construída em PVC e PETG. O seu volume total é de 489 L e a sua massa é 113 kg [37]. Esta câmara, representada pela Figura 9, possui dois compartimentos, um com dimensões maiores, que é neste trabalho designado por câmara principal, onde os trabalhos experimentais foram desenvolvidos e um mais pequeno designado por câmara de transferência, pelo qual se deslocaram os materiais e ferramentas/equipamentos entre o meio exterior e o interior da câmara. A câmara principal contém duas luvas de manuseamento, uma extensão com várias tomadas elétricas, uma válvula para a entrada de gás, uma válvula de escape e uma válvula de

transferência de gás entre a câmara principal e a câmara de transferência. Existe ainda uma porta entre estes dois compartimentos. Por sua vez, a câmara de transferência possui uma porta exterior, um medidor de pressão interna, uma válvula que liga à câmara principal e outra que liga à bomba de vácuo. O volume da câmara de transferência é de 19 L [37].



Figura 9 - Câmara de Ensaio (Glove Box Chamber)

Dentro da câmara estão presentes outros equipamentos, nomeadamente uma balança eletrónica, ferramentas e frascos de amostras. O gás utilizado na câmara foi o Árgon. Este é um gás inerte, que não reage com os materiais utilizados. O Árgon encontra-se numa botija de alumínio com gás comprimido a 154 bar, representada na Figura 10, com um volume total de 7,64 m³ da PRAXAIR [38]. Através de uma válvula, foi regulada manualmente a entrada de gás na câmara. Mesmo em períodos de não utilização da câmara de ensaio, foi mantido gás suficiente no seu interior.



Figura 10 - Botija de Árgon

3.2.2 Máquina de Moagem de Esferas (Ball Milling Machine)

A máquina de moagem de esferas é um equipamento de moagem mecânica, com a finalidade de moagem de partículas a elevadas rotações, através da colisão entre esferas e partículas da amostra. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (Dry Materials Preparation/Characterization Laboratory) do TEMA. O modelo presente no laboratório é o PM 200 da Retsch, com duas estações de moagem (Figura 11). Esta é uma máquina de rotação planetária, em que o eixo central gira com uma rotação programada na máquina e as duas estações que contêm os recipientes com as amostras giram livremente.

As elevadas forças centrífugas de moagem resultam em elevadas energias de pulverização, que por sua vez diminuem o tamanho das partículas e produzem assim melhores propriedades da amostra.

A máquina de moagem de esferas é utilizada sempre que é necessário uma amostra com partículas de dimensões muito reduzidas. Para além do processo de redução de tamanho de partículas, esta pode ser também utilizada na mistura de diferentes componentes. Esta forma de moagem cria nano-estruturas no material e estas estruturas juntamente com partículas e cristais criam defeitos e tensões na estrutura do material permitindo assim uma maior e melhor difusão do hidrogénio na amostra. Assim, este processo ajuda também à diminuição da energia de ativação do material [27]. As aplicações deste equipamento são muito variadas, nomeadamente na Agricultura, Biologia, Química, Medicina, Engenharia, entre outras áreas.

Para a componente experimental desta dissertação, o objetivo do processo onde este equipamento foi utilizado foi para uma das amostras, a moagem mecânica de MgH_2 , e para a outra a moagem e mistura de MgH_2 com o catalisador TiO_2 . Esta máquina pode funcionar durante elevados intervalos de tempo, mas não de forma contínua isto porque o seu motor elétrico necessita de pausas no funcionamento para evitar um sobreaquecimento.

Para o procedimento experimental realizado, este equipamento foi utilizado por períodos de 5 horas úteis de moagem.



Figura 11 - Máquina de Moagem de Esferas PM 200

Este equipamento tem dimensões relativamente reduzidas e o seu peso é 72 kg. O seu motor consegue produzir rotações que variam entre os 100 e os 650 RPM e a sua força g máxima é 37,1g. A Potência nominal desta máquina de moagem é 1250 W. As suas características técnicas são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Características da Máquina de Moagem de Esferas PM 200 [39]

Dimensões (unidades)	630 x 468 x 415
Peso (kg)	72
Rotação central (RPM)	100-650
Força g (g)	37,1
Potência (W)	1250

Esta máquina de moagem de esferas possui dois recipientes para as duas estações de moagem, estando um destes representado na Figura 12. Cada recipiente tem um volume útil de 250 cm³. No seu interior é colocada a amostra e várias esferas de aço inoxidável, que com as elevadas forças centrífugas resultantes da rotação planetária, colidem umas com as outras e com as partículas e realizam assim a moagem e/ou misturas de materiais. Estes recipientes são fechados cuidadosamente para evitar fugas de material e/ou contaminação do exterior.



Figura 12 - Recipiente da Máquina de Moagem

3.2.3 Forno

O Forno está inserido no Aparelho Sievert que é descrito de seguida, mas uma vez que este foi utilizado separadamente no processo de dessorção de H₂, é descrito nesta secção. É o equipamento que fornece energia sob a forma de calor à amostra de Hidreto de Magnésio com a finalidade de que a amostra absorva ou liberte Hidrogénio. O Forno utilizado é Tubular Horizontal com o controlador PID Eurotherm 3216CC. O controlador do Forno pode ser programado manualmente e também pela aplicação de controlo do aparelho Sievert [16]. A temperatura máxima deste Forno é 600°C e a sua potência nominal é 500 W. Devido a perdas por efeito de Joule, condução e convecção, a temperatura da amostra, medida por um termopar ligado ao porta-amostras é inferior à temperatura do controlador. A temperatura do termopar é a temperatura de referência pela qual se controla o procedimento experimental sendo esta temperatura lida por um microcontrolador e enviada para a aplicação em Labview do computador. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Eletroquímica (Electrochemical Laboratory) do TEMA (Figura 13).



Figura 13 - Forno Tubular Horizontal

As características técnicas do Forno são apresentadas a seguir na Tabela 6.

Tabela 6 - Características do Forno Tubular [40]

Comprimento Zona Quente (mm)	130
Diâmetro Tubo Cerâmico (mm)	32
Temperatura Máxima (°C)	600
Potência (W)	500

O porta-amostras representado na Figura 14 é o instrumento que contém a amostra para teste no processo de dessorção. Este instrumento possui um pequeno tubo e uma conexão de ajuste rápido para conectar ao aparelho de medição Sievert. Este contém no seu interior um termopar para medir a temperatura da amostra.

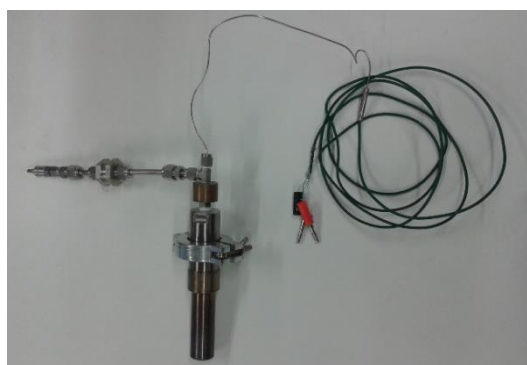


Figura 14 - Porta-amostras com o Termopar

O controlador do Forno (Figura 15) pode ser programado no seu dispositivo ou através da aplicação em Labview [40]. Este tem a função de fornecer a temperatura requerida no processo de dessorção ou absorção utilizando uma taxa de aquecimento previamente definida.



Figura 15 – Controlador do Forno PID Eurotherm 3216CC

3.2.4 Aparelho Sievert

O Aparelho Sievert é um equipamento que usa um método que calcula a quantidade de gás absorvida/libertada por uma determinada amostra de material através da medição da alteração de pressão em condições isotérmicas num volume fixo. Este método de medição refere que qualquer variação na pressão, que não possa ser relacionada com alterações de temperatura, deve-se à absorção ou dessorção de hidrogénio pela amostra. Os métodos volumétricos permitem analisar uma gama variada de tamanho de amostras, mas existe no entanto uma grande importância na calibração do volume base do equipamento. Uma outra vantagem deste método é também a capacidade medir diretamente o volume real de uma amostra de formato irregular, tal como um pó, independentemente do tamanho do grão ou da densidade da malha.

Este equipamento presente no Laboratório de Eletroquímica do TEMA (Figura 16) contém um circuito com válvulas, reservatórios e reguladores de pressão, por onde circula o H_2 [41]. Este aparelho não foi utilizado na dessorção de H_2 , apenas na absorção de H_2 pela amostra. As propriedades gravimétricas, cinéticas e termodinâmicas da dessorção de H_2 das amostras de Hidreto de Magnésio foram o ponto de interesse do processo de dessorção.

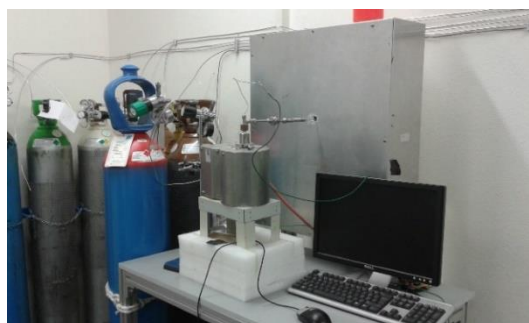


Figura 16 - Aparelho Sievert e Forno

A aplicação do aparelho Sievert (Figura 17) permite medir a pressão em cada secção do circuito. O Forno e a Bomba de Vácuo 2 podem também ser utilizados através desta aplicação, a qual regista também a variação de pressão e temperatura para um determinado intervalo de tempo durante o processo de dessorção/absorção, sendo assim possível calcular o volume de H_2 libertado ou absorvido pela amostra.

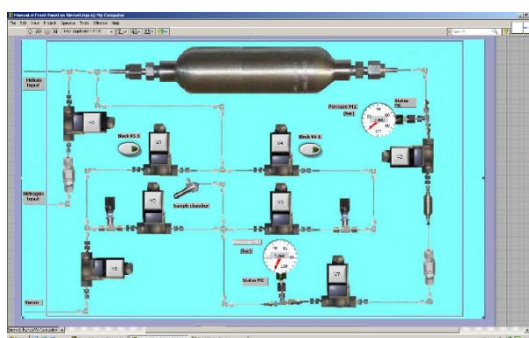


Figura 17 - Aplicação de controlo do Aparelho Sievert

Ligado ao Aparelho Sievert está uma Botija de $8,8\text{ m}^3$ de H_2 comprimido a 200 bar à temperatura ambiente com 99,99% de pureza (Figura 18). Esta botija de H_2 serve para carregar a amostra de Hidreto de Magnésio após cada ciclo de dessorção de H_2 . Através da sua válvula, é regulada manualmente a entrada de H_2 no circuito do aparelho Sievert.



Figura 18 - Botija de Hidrogénio

3.2.5 Bombas de Vácuo

Tal como foi referido, a câmara de ensaio possui dois compartimentos, um maior onde a amostra é preparada designado de câmara principal e um mais pequeno de forma cilíndrica que serve para colocar e retirar materiais e equipamentos dentro do compartimento maior, designado por câmara de transferência representada na Figura 19. O volume desta câmara é 19 dm^3 com as dimensões, $L=305 \text{ mm}$, $\phi=280 \text{ mm}$, sendo que possui um medidor de pressão para regular a pressão no seu interior [37]. Tem também duas válvulas reguladoras, uma está ligada à bomba de vácuo e a outra está ligada à câmara principal por onde circula o Árgon.



Figura 19 - Câmara de Transferência

De forma a evitar contaminações do meio de ensaio, existe uma bomba de vácuo ligada a esta câmara para o evacuar quando se efetua a transferência de materiais/equipamentos para o interior da câmara principal.

A filtração a vácuo é uma das aplicações mais usadas para a preparação de amostras em química, microbiologia, farmacologia e outros processos. A bomba de vácuo usada é uma bomba de diafragma de modelo ME 1C que oferece uma solução simples, compacta e de alto desempenho para filtrações individuais [42]. A Tabela 7 apresenta as características deste equipamento.

Tabela 7 - Características da Bomba de Vácuo 1

Dimensões (mm)	247 x 121 x 145
Peso (kg)	5
Potência (W)	40
Pressão de Entrada (bar)	1,1
Pressão de Vácuo (mbar)	100

Esta bomba (representada na Figura 20) foi utilizada por duas vezes sempre que se pretendeu preparar uma amostra. A primeira vez foi na preparação da amostra para o procedimento de moagem de esferas e a segunda foi na transferência da amostra para o porta-amostras do Forno. O tempo de funcionamento deste equipamento foi medido sendo de 6 minutos para cada um dos processos. A sua potência nominal é 40 W.



Figura 20 - Bomba de Vácuo 1

Existe ainda outra bomba de vácuo, conectada ao aparelho Sievert (Figura 21). Esta bomba efetua o procedimento de purga do sistema que serve para evacuar e limpar de qualquer substância o circuito do aparelho Sievert, por onde circula o Hidrogénio. Esta é apenas utilizada no processo de absorção de H_2 . A potência desta bomba é 370 W, sendo que o tempo médio de utilização por ciclo de absorção é de cerca de 30 segundos.



Figura 21 - Bomba de Vácuo 2

3.3 Procedimento experimental

Este subcapítulo descreve todas as etapas do procedimento experimental desenvolvidas durante a realização da componente prática desta dissertação. O objetivo central do procedimento experimental foi a recolha de dados de inventário do armazenamento de H₂ em amostras de hidreto de magnésio, sob diferentes condições. A avaliação do desempenho cinético e termodinâmico foi também outro dos objetivos, tendo sido realizados vários trabalhos experimentais com diferentes amostras de forma a avaliar a influência de vários fatores.

3.3.1 Pressupostos

Para a componente experimental foram testadas amostras com duas composições diferentes representadas na Tabela 8: a amostra A contendo 100wt% de MgH₂ e a amostra B com a composição de 97wt% de MgH₂ e 3wt% de TiO₂.

Tabela 8 - Composição das amostras testadas

Amostra	Composição
A	100wt% MgH ₂
B	97wt% MgH ₂ + 3wt% TiO ₂

Na preparação das amostras a massa de amostra, m_a , utilizada foi 1,25 g para todas as amostras. Para a Amostra B, foram utilizadas as equações 2 e 3, representativas das quantidades de cada um dos componentes, MgH₂ e TiO₂, utilizados,

$$\frac{m(MgH_2)}{0,97} = \frac{m(TiO_2)}{0,03} \quad (2)$$

$$m_a = m(MgH_2) + m(TiO_2) \quad (3)$$

em que m_a é a massa da amostra em gramas, $m(MgH_2)$ é a massa do Hidreto de Magnésio em gramas e $m(TiO_2)$ é a massa do Dióxido de Titânio em gramas.

Para o processo de moagem de esferas, foi utilizado um rácio de massa de esferas e massa de amostra de 70:1. A equação 4 é representativa das quantidades utilizadas para uma amostra de 1,25 g de massa,

$$m_e = 70 \times m_a \quad (4)$$

em que m_e representa a massa de esferas em gramas e m_a representa a massa da amostra em gramas.

No Laboratório estavam disponíveis esferas com dois tamanhos diferentes, para utilização no processo de moagem mecânica. As suas características, nomeadamente o diâmetro e massa, foram medidas e o volume de cada uma destas esferas foi calculado. Estes dados são apresentados na Tabela 9 sendo importantes para escolher o número de esferas a utilizar no processo de moagem.

Tabela 9 - Características das esferas utilizadas na moagem de esferas

	Esfera pequena	Esfera grande
Diâmetro (mm)	10	16
Massa (g)	3,91	16,63
Volume (cm ³)	0,52	2,15

O forno foi utilizado para fornecer energia sob a forma de calor à amostra, em ambos os ciclos de absorção e dessorção de H₂. Para as temperaturas a que as amostras foram testadas, 300°C para a absorção de H₂, 300 e 320°C para a dessorção de H₂, foi necessário ajustar uma determinada temperatura no controlador do forno, superior à Temperatura real da amostra. A Tabela 10 mostra as diferentes temperaturas no termopar, que mede a temperatura da amostra, e as temperaturas requeridas pelo forno. Para os cálculos de consumos energéticos, foram considerados os tempos dos processos e os consumos do Forno, a diferentes temperaturas.

Tabela 10 - Temperaturas no Termopar e Forno

Processo	Termopar	Forno
Absorção	300°C	410°C
Dessorção	300°C	410°C
Dessorção	320°C	435°C

3.3.2 Preparação da amostra

A primeira etapa do procedimento experimental foi realizada no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais do TEMA. Como foi referido, os materiais envolvidos neste procedimento são bastante sensíveis ao ambiente envolvente, pelo que estes foram manuseados num ambiente controlado, a câmara de ensaio contendo o gás Árgon no seu interior. Para a preparação da amostra foram utilizados os procedimentos de segurança, nomeadamente o uso de bata, luvas e máscara para proteção das vias respiratórias.

Inicialmente foram colocados na câmara de transferência os frascos contendo os materiais a usar, MgH₂ e TiO₂, o recipiente da máquina de moagem e ferramentas de aperto e manuseamento da amostra. Seguidamente foi ligada a Bomba de Vácuo 1 e aberta a válvula que a liga à câmara de transferência. Durante 6 minutos esta bomba evacuou a câmara de impurezas até uma pressão de vácuo de - 80 kPa. Após isto, a válvula do tubo onde circula Árgon, que liga a câmara principal à câmara de transferência foi aberta de forma a normalizar a pressão no seu interior para que seja possível deslocar os materiais/equipamentos para o interior da câmara principal. Ao deslocar gás para a câmara de transferência, a pressão dentro da câmara principal diminuiu e assim a válvula da botija de Árgon foi aberta por alguns instantes de forma a introduzir e manter gás suficiente nesta câmara. Uma vez que a câmara de ensaio já continha gás Árgon, esse volume de gás na câmara não foi considerado para dados de inventário e por isso neste processo inicial, o volume de Árgon utilizado foi estimado apenas pelo volume da câmara de transferência, que é 19 dm³. De seguida, foram vestidas as luvas da câmara de ensaio, primeiro para abrir a porta intermédia da câmara de ensaio, e depois para transferir todo o conteúdo presente na câmara de transferência para a câmara principal.

A Balança Eletrônica foi ligada e foi então iniciado o processo de pesagem dos componentes das amostras. A massa considerada para ambas as amostras foi de 1,25 g, sendo que para a Amostra A o conteúdo foi 1,25 g de MgH_2 . Para a Amostra B, a massa de MgH_2 foi 1,21 g e de TiO_2 , 0,04 g. As quantidades de cada uma das amostras foram colocadas no recipiente da máquina de moagem de esferas, presente no interior da câmara de ensaio. Utilizando um rácio de massa de esferas e massa de amostra de 70:1, a massa das esferas utilizada foi de 87,5 g para a massa de amostra de 1,25 g. De acordo com as massas de cada uma das esferas apresentado na Tabela 9, foram utilizadas e colocadas no interior deste recipiente, cinco esferas grandes e uma esfera pequena. Este recipiente, representado na Figura 22, contendo no seu interior uma amostra de 1,25 g, cinco esferas grandes e uma esfera pequena foi fechado cuidadosamente com o auxílio de ferramentas de aperto. Este foi depois retirado da câmara principal para a câmara de transferência e de seguida para o exterior do meio experimental, tal como as ferramentas usadas. A duração total deste processo foi de aproximadamente 30 minutos.



Figura 22 - Recipiente da máquina de moagem com as esferas utilizadas

A Tabela 11 apresenta em resumo, as quantidades de materiais utilizadas no processo de preparação da amostra, para todas as amostras.

Tabela 11 - Materiais utilizados na preparação da amostra

Material	Amostra A	Amostra B
MgH_2	1,25 g	1,21 g
TiO_2	-	0,04 g
Árgon	19 dm ³	19 dm ³

3.3.3 Moagem mecânica de esferas

Com o recipiente fechado e com a amostra e as esferas no seu interior, este foi colocado numa das duas estações da máquina de moagem. Aqui foram colocados os dois recipientes nas duas estações de moagem, um com a amostra e o outro simplesmente vazio, de forma a estabilizar a máquina de moagem durante este processo. Os recipientes foram então apertados firmemente de forma a cumprir as normas de segurança e evitar fugas da amostra ou contaminações do exterior. O objetivo deste processo para a Amostra A foi efetuar a moagem em partículas mais pequenas e para a Amostra B foi também a moagem em partículas de menor tamanho e a mistura dos dois componentes num só, por forma a avaliar e comparar posteriormente as propriedades cinéticas e termodinâmicas de dessorção de H_2 de cada amostra.

A máquina de moagem de esferas foi de seguida programada manualmente através do seu controlador (Figura 23) para um funcionamento total de 5 horas e 38 minutos, com paragens de 2

minutos a cada 15 minutos, que totalizou um tempo útil de moagem de 5 horas. A velocidade de rotação foi 350 RPM. Após a finalização deste processo, o recipiente que continha a amostra foi desapertado e retirado da máquina.

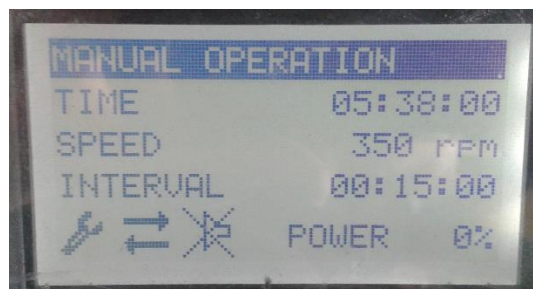


Figura 23 - Consola de Programação da Máquina de Moagem

3.3.4 Transferência da amostra

Uma vez realizada a moagem e mistura da amostra, o recipiente foi novamente colocado na câmara de ensaio. Tal como para o processo de preparação da amostra, a bomba de vácuo 1 foi utilizada durante 6 minutos e o volume de Árgon considerado foi também igual ao volume da câmara de transferência, 19 dm³. O recipiente foi aberto e o seu conteúdo retirado. A amostra foi colocada num frasco de ensaio, sendo de seguida pesada uma fração desta amostra, com massa inferior para ser colocada no porta-amostras do forno e para assim se iniciar a etapa seguinte do procedimento experimental. O porta-amostras é desmontável e movível pelo que este foi retirado de dentro do forno e transferido para a câmara de ensaio (ao mesmo tempo que o recipiente com a amostra) de forma a receber a amostra e para que não houvesse contaminações e/ou interferências do meio exterior. Tal como o processo de preparação da amostra a duração deste processo foi de 30 minutos.

3.3.5 Dessorção de Hidrogénio

Uma vez que a amostra testada já continha H₂ sob a forma de um hidreto (MgH₂), a dessorção foi o primeiro processo realizado. Após a transferência da amostra para o porta-amostras do forno, este foi colocado no forno para de seguida se iniciar o processo de dessorção de H₂ da amostra. O forno possui um controlador de temperatura que indica a temperatura a que este dispositivo está, existindo ainda um termopar ligado diretamente ao interior do porta-amostras, e que mede a temperatura da amostra. O forno foi iniciado, e através do seu controlador e da aplicação do aparelho Sievert, a sua temperatura e a temperatura da amostra foram reguladas. A diferença entre a temperatura no controlador do forno e a temperatura no termopar, isto é, na amostra, é de 100-110°C, que é devida a perdas por efeito de joule, condução e convecção e ineficiências do equipamento. Inicialmente a amostra de hidreto, contendo hidrogénio, foi aquecida até à temperatura a que se pretendeu simular o processo de dessorção de H₂. A taxa de aquecimento utilizada no forno foi de 2 °C/min, sendo esta uma taxa lenta, minimiza a dessorção de H₂ antes de se atingir a temperatura de teste. O processo de dessorção de H₂ foi dividido em dois períodos, o período de aquecimento, no qual a amostra foi aquecida até à temperatura de teste e o período de dessorção, em que foi desenvolvida a dessorção a temperatura constante. O período de aquecimento da amostra foi diferente para as amostras testadas a 300°C e 320°C. O período de dessorção teve uma duração fixa de 3 horas.

O porta-amostras possui um tubo com uma ligação de ajuste rápido, que neste processo se conectou por um tubo de plástico fino a uma Pipeta volumétrica de 150 cm³ (mL), posicionada de forma invertida e contendo água no seu interior. O conceito deste método é que à medida que o H₂ é libertado da amostra, o H₂ sendo um elemento com baixa densidade vai circular pelo tubo e pela pipeta no sentido ascendente e pressionar a água no sentido descendente. Durante o processo foi possível visualizar bolhas de H₂ a circular na pipeta. Com o auxílio de um cronómetro e utilizando uma medição manual foi possível ler e registar o tempo e o volume de H₂ libertado durante este processo.

Este método foi utilizado, uma vez que o aparelho Sievert apresentava, à data da realização do procedimento experimental, fugas no seu circuito que poderiam colocar em causa os resultados obtidos.

3.3.6 Absorção de Hidrogénio

O processo de absorção foi apenas utilizado num dos trabalhos experimentais, relativo à avaliação do efeito dos ciclos de dessorção e absorção no desempenho cinético e de armazenamento de H₂ no hidreto.

Após o processo de dessorção de H₂, a amostra agora sem Hidrogénio foi carregada novamente. Aqui o porta-amostras foi conectado diretamente ao aparelho Sievert através da mesma ligação de ajuste rápido referida no processo de dessorção. A amostra foi exposta ao H₂ proveniente da botija de H₂ que circula pelos circuitos e válvulas do aparelho Sievert. A Bomba de Vácuo 2 foi previamente utilizada durante 30 segundos, para evacuar o circuito. A pressão e temperatura normalmente requeridas para este processo de absorção de H₂, é de 8-10 bar e 200°C, respetivamente. A pressão de 8-10 bar é obtida pela regulação da válvula da botija de H₂.

Por razões práticas do procedimento experimental, uma vez que se despenderia mais energia e tempo a elevar e baixar a temperatura entre os 200°C e 300°C, para os processos de dessorção e absorção, foi escolhido desenvolver-se o processo de absorção à temperatura de dessorção de 300°C. A duração do processo de absorção foi de 30 minutos.

A aplicação do aparelho Sievert lê e guarda os valores de temperatura e pressão da amostra a cada segundo deste processo experimental. As propriedades cinéticas e termodinâmicas do processo de absorção são superiores ao processo de dessorção. Uma vez que o foco do procedimento experimental se centrou nas propriedades de dessorção do MgH₂, apenas se avaliaram os dados deste processo. Após o processo de absorção, procedeu-se novamente à dessorção de H₂ e assim sucessivamente.

A Tabela 12 apresenta a duração das etapas do procedimento experimental para uma amostra testada para os ciclos de dessorção e absorção de H₂ a 300°C, com uma duração total de 14 horas.

Tabela 12 - Duração das etapas do Procedimento Experimental para a temperatura de 300°C

Processo	Duração (h:m)
Preparação da Amostra	00:30
Moagem Mecânica de Esferas	5:38
Transferência da Amostra	00:30
Dessorção de Hidrogénio	3:53 + 3:00
Absorção de Hidrogénio	0:30

3.4 Composição das Amostras

Durante os processos de preparação da amostra e moagem mecânica de esferas a massa de amostras utilizada foi de 1,25 g. Para os processos de transferência da amostra e dessorção e absorção de H₂ foram pesadas frações dessas quantidades. O motivo desta escolha relaciona-se com o facto de o Hidrogénio ser um elemento com uma densidade muito reduzida e por tanto mesmo uma quantidade pequena de amostra, da ordem dos miligramas, possuir um volume considerável de H₂.

Uma vez que a medição deste volume foi realizada manualmente recorrendo a uma pipeta de 150 mL de volume, a massa equivalente de H₂ na amostra não poderia ultrapassar esse volume.

Desta forma, após os cálculos e utilizando a equação da densidade, a escolha recaiu sobre uma massa de amostra de cerca de 150 mg. As amostras foram pesadas na balança eletrónica, sendo que as suas massas excederam ligeiramente o valor estabelecido e referido anteriormente.

Foram realizadas várias experiências com diferentes amostras, sendo que no capítulo seguinte serão estudadas as influências de alguns fatores. As amostras foram designadas por A e B e a sua massa, bem como a sua composição, encontra-se na Tabela 13. Para estudar o efeito da temperatura na dessorção de H₂ do sistema MgH₂/TiO₂ foi utilizada mais uma amostra com a composição de B, indicada pelo acrónimo B₁. Todas as amostras foram submetidas ao mesmo procedimento experimental descrito na secção 3.3.

Tabela 13 - Composição e Massa das amostras testadas no processo de dessorção de H₂

Amostra	Composição	Massa (mg)
A	100wt% MgH ₂	157
B	97wt% MgH ₂ + 3wt%TiO ₂	162
B ₁	97wt% MgH ₂ + 3wt%TiO ₂	163

3.5 Medições de Inventário

3.5.1 Concentração de H₂ na amostra

A cinética de um determinado processo é a relação entre a concentração e o tempo de uma amostra. O registo da cinética implica a monitorização contínua das leituras de uma reação química ou física para determinar os seus rácios ou taxas de evolução. Neste caso experimental foi utilizada para observar a taxa de variação de Hidrogénio na amostra depois de o estado de equilíbrio ser perturbado e foi calculada em percentagem mássica, wt%, para vários períodos de tempo [41]. A percentagem mássica de H₂ foi calculada através do volume de H₂ libertado pela amostra. Este volume foi a variável medida ao longo do tempo a temperatura e pressão atmosférica constante. Para o cálculo da percentagem mássica de H₂ libertada da amostra foi utilizada a equação 5,

$$wt\%H_2 = \frac{V(H_2) \times \rho(H_2)}{m(MgH_2)} \quad (5)$$

em que $wt\%H_2$ é a percentagem mássica de H₂ libertada pela amostra em wt%, $V(H_2)$ é o volume de H₂ medido na pipeta em cm³, $\rho(H_2)$ é a densidade do H₂ em condições PTN, em g/cm³ e $m(MgH_2)$ é a massa de MgH₂ na amostra em gramas.

Enquanto que na amostra A, a massa de MgH_2 foi a massa da amostra, para as amostras B e B₁ a massa de MgH_2 foi dada pela equação 6,

$$m(MgH_2) = 0,97 \times m_a \quad (6)$$

A quantidade de H_2 absorvida pela amostra foi considerada como sendo igual à que foi libertada no ciclo seguinte. A concentração de H_2 na amostra foi um dado importante não só para avaliar o desempenho cinético e capacidade gravimétrica do hidreto de magnésio mas também para determinar a massa e energia de H_2 contida no mesmo. Dessa forma foi possível calcular o conteúdo energético da amostra com a equação 7,

$$E(H_2) = PCI(H_2) \times m(H_2) \quad (7)$$

em que $E(H_2)$ é a energia em Joule, $PCI(H_2)$ é o Poder Calorífico Inferior do H_2 que é 119,96 kJ/g e $m(H_2)$ é a massa de Hidrogénio que a amostra liberta que por sua vez é dada pela equação 8,

$$m(H_2) = \rho(H_2) \times V(H_2) \quad (8)$$

em que $\rho(H_2)$ é a densidade do Hidrogénio a 25°C e 1 atm, e $V(H_2)$ é o volume de H_2 extraído da amostra. As medições de volume de H_2 foram realizadas à temperatura no interior do laboratório, 25°C, e pressão atmosférica, 1 atm.

3.5.2 Massa dos Materiais

A determinação da massa dos materiais utilizados foi um aspeto importante na criação e avaliação dos dados de inventário. Para as medições de massa destes materiais, nomeadamente do MgH_2 e TiO_2 foi utilizada uma balança eletrónica presente no interior da câmara de ensaio (Figura 24). A sua escala de medição apresenta uma precisão da ordem de um décimo de miligrama sendo que esta foi uma medição direta.



Figura 24 - Balança Eletrónica utilizada

Para a medição da massa do gás Árgon foi utilizado um método indireto. O volume de Árgon consumido foi aproximadamente igual ao volume da câmara de transferência que foi utilizada

uma vez em cada um dos processos de preparação e transferência da amostra. Este volume de 19 dm³ em condições PTN, equivale a uma massa de Árgon que foi calculada pela equação 9,

$$m = \rho(\text{Ar}) \times V \quad (9)$$

em que m é a massa de Árgon em gramas, $\rho(\text{Ar})$ é a densidade do Árgon a 25°C e 1 atm e V é o volume de Árgon em dm³ à temperatura ambiente de 25°C e pressão atmosférica, 1 atm.

3.5.3 Energia dos Equipamentos

Paralelamente ao procedimento experimental descrito em 3.3, foram também realizadas medições de consumos de energia dos equipamentos utilizados nomeadamente das bombas de vácuo 1 e 2, máquina de moagem de esferas e forno. Para todos estes equipamentos referidos foi utilizado um método de medição indireta através da medição da tensão elétrica, V , e corrente elétrica, I , com um multímetro. Por forma a efetuar estas medições foi construído um circuito elétrico em série para medir V e I simultaneamente e que é mostrado no esquema da Figura 25.

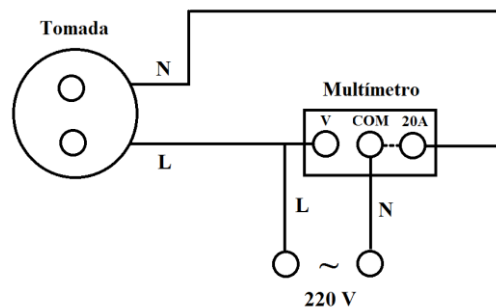


Figura 25 - Esquema do circuito elétrico de medição de V e I

Neste circuito, a tomada elétrica foi ligada à ficha elétrica do equipamento a medir. A ficha de alimentação foi ligada a uma tomada elétrica de corrente alternada a 220 V. Os três condutores livres foram ligados ao multímetro nas portas, V , COM e $20A$ como mostra o esquema. A porta V foi usada para medir a voltagem juntamente com a porta COM , que é ligação à terra. A porta $20A$ foi utilizada para medir a corrente elétrica de um circuito em série, com um valor máximo de 20 Amperes. Neste circuito as portas do multímetro tiveram uma função dupla, uma vez que fizeram a ponte e fecharam o circuito de forma a que este funcionasse e efetuaram a leitura das variáveis, V e I , objetivo principal desta tarefa.



Figura 26 - Circuito elétrico de medição de V e I

Para medição da tensão no circuito, que foi considerada como sendo igual à tensão do equipamento em utilização, a escala do multímetro foi posicionada na secção de tensão alternada na posição de 750V e para medir a corrente, a escala foi posicionada na secção de corrente alternada na posição de 20A. Após o registo manual dos valores de tensão e corrente elétrica durante o período de funcionamento do equipamento, foram efetuados os cálculos de potência e a energia consumida.

A Potência elétrica de um equipamento pode ser calculada pela seguinte equação,

$$P_{el} = V \times I \quad (10)$$

Sendo P_{el} , a potência elétrica em Watt, V , a tensão elétrica em Volt e I , a corrente elétrica em Ampère.

A Potência de um equipamento e a energia consumida relacionam-se da seguinte forma,

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (11)$$

Em que P , é a potência em Watt, E , a energia em Joule e Δt , o tempo de funcionamento.

Desta forma a energia elétrica consumida por um determinado equipamento foi calculada por,

$$E_{el} = V \times I \times \Delta t \quad (12)$$

Em que E_{el} , a energia em Joule, V , a tensão elétrica em Volt, I , a corrente elétrica em Ampere e Δt , o tempo de funcionamento.

Para a medição de energia no Forno nos processos de absorção e dessorção de H_2 foi utilizado outro método, uma vez que este equipamento apresentou uma variação de potência muito grande ao longo desse processo experimental.

O controlador do Forno possui uma função que controla e regista a potência de saída instantânea que este fornece e consome, designada por ‘Working Output’, que é dada em percentagem em relação à potência máxima e que é referida no capítulo seguinte por fator de carga. Por forma a avaliar os consumos deste equipamento, os dados em tempo real da função ‘Working Output’ foram registados de forma automática por uma aplicação de controlo existente, a cada instante durante a realização dos processos de absorção e dessorção. Como o único valor registado por essa função é dado em percentagem do valor máximo, foi necessário obter os valores de V e I quando o fator de carga é máximo pelo que o forno foi então colocado em carga máxima, 100%, e utilizando o circuito em série construído para este trabalho e representado na Figura 26, foram medidos esses valores. Foram também medidos os valores de V e I , para um fator de carga mínimo, 0%, que se verifica quando o forno, estando ligado, não está a fornecer potência.

Para o cálculo da potência elétrica instantânea do forno a cada instante foi utilizada a seguinte equação,

$$P_{inst} = (P_{max} \times C) + P_{min} \quad (13)$$

Em que P_{inst} é a potência instantânea em Watt, P_{max} é a potência máxima do forno em Watt, C é o fator de carga instantâneo do forno dado em percentagem pela função ‘Working Output’ e P_{min} é a potência mínima de trabalho do Forno, quando está sem carga.

Em suma, a massa de materiais nomeadamente do MgH_2 e TiO_2 foi medida de forma direta enquanto a massa de Árgon foi medida de uma forma indireta através do volume utilizado. A energia consumida por cada equipamento foi também medida indiretamente através da tensão e corrente elétrica usada. Os dados de inventário de massa e energia consumida são apresentados no capítulo dos resultados, assim como avaliação de desempenho cinético e termodinâmico das amostras testadas.

3.6 Unidades

Durante a realização deste trabalho foram utilizadas várias grandezas físicas. Estas grandezas e as suas unidades são apresentadas resumidamente na Tabela 14. Para algumas destas foi utilizada mais do que uma unidade, de forma a ajustar e uniformizar as unidades.

A percentagem mássica com a unidade de wt% (do inglês, weight percentage), indica a quantidade percentual de um elemento ou material num sistema. Para os dados de inventário, as massas dos materiais foram apresentadas em gramas (g) e a energia consumida nos processos foi apresentada em kJ/g MgH_2 que é a energia consumida pelos equipamentos num determinado processo sobre a massa de Hidreto de Magnésio utilizada nesse mesmo processo.

Tabela 14 - Grandezas e Unidades usadas

Grandeza	Descrição	Unidades
m	Massa	ton, kg, g, mg
V	Volume	cm^3 , dm^3
p	Densidade	g/cm^3 e g/dm^3
T	Temperatura	$^\circ\text{C}$, K
P	Pressão	kPa, bar
t	Tempo	h, min, s
V	Tensão Elétrica	V
I	Corrente Elétrica	A
P	Potência	W
C	Fator de Carga	%
E	Energia	kJ, kJ/g MgH_2
-	Percentagem mássica	wt%
-	Capacidade gravimétrica	wt%
-	Capacidade volumétrica	gH_2/L

4. Resultados e Discussão

4.1 Medições de energia

Nesta secção são apresentados os valores de potência e energia elétrica consumida por cada equipamento através da medição da tensão elétrica, V, e corrente elétrica, I. As medições referentes à Máquina de Moagem de Esferas, Bombas de Vácuo 1 e 2 foram realizadas manualmente através da leitura das suas variáveis V e I no multímetro, ligado ao circuito elétrico em série construído para realizar estas medições. Para a medição da potência e energia consumida pelo forno, foi analisado o fator de carga do Forno ao longo dos processos de absorção e dessorção.

4.1.1 Bomba de Vácuo 1

A Bomba de Vácuo 1 esteve em funcionamento durante 6 minutos em cada um dos processos de preparação e transferência da amostra. Durante este período foram registados os valores de tensão e corrente elétrica a cada 30 segundos e posteriormente calculados os seus valores médios. A corrente elétrica oscilou entre os 0,58 A e 0,62 A, enquanto a tensão elétrica se manteve constante nos 216 V. O valor de corrente elétrica média considerado foi 0,61 A.

A potência elétrica média do equipamento foi 131,76 W e a energia consumida durante o funcionamento em cada processo em que foi utilizada teve um valor de 47,43 kJ.

4.1.2 Bomba de Vácuo 2

A Bomba de Vácuo 2 teve um funcionamento mais curto, de apenas 30 segundos durante o processo de absorção. Para este equipamento a corrente não apresentou tantas variações, sendo o seu valor médio de 3,72 A. A tensão elétrica foi de 213 V. A potência elétrica média apresentou um valor de 792,36 W e durante o tempo de funcionamento a energia consumida foi de 23,77 kJ.

4.1.3 Máquina de Moagem de Esferas

Para o processo de moagem mecânica do procedimento experimental, a máquina de moagem teve um período total de funcionamento de 5 horas e 38 minutos dos quais 38 minutos foram referentes às paragens de 2 minutos a cada 15 minutos de moagem. Para este equipamento foram efetuadas e registadas leituras de tensão e corrente elétrica através do multímetro durante um período de moagem de 15 minutos, um intervalo de 2 minutos e outro período de moagem de 15 minutos, com a duração total de 32 minutos.

Durante os períodos de moagem a tensão elétrica manteve-se constante nos 210 V. Nesse mesmo período a corrente elétrica apresentou oscilações, sendo o seu valor máximo de 1,18 A e o mínimo de 0,52 A. No intervalo de moagem a corrente apresentou uma variação mais pequena, entre 0,04 e 0,06 A (Figura 27).

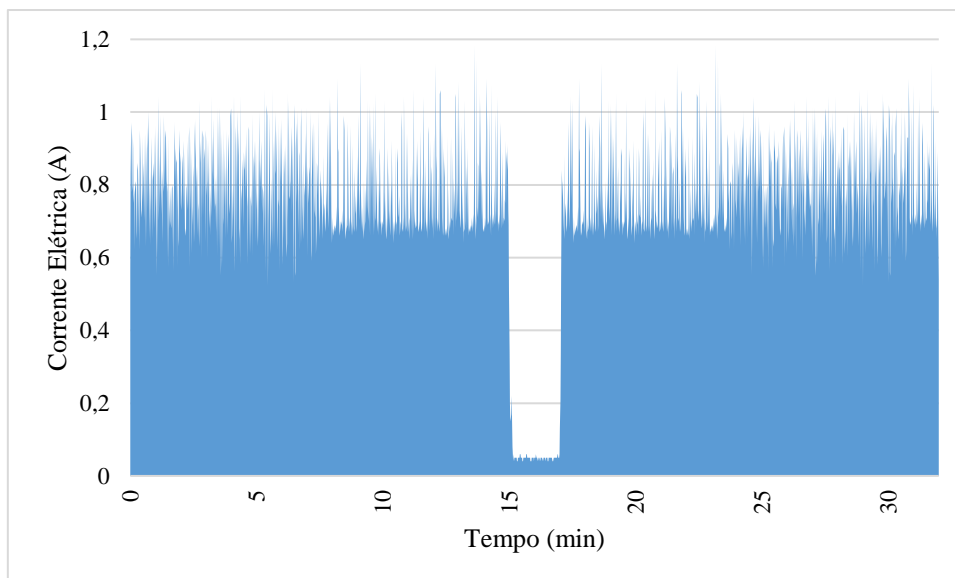


Figura 27 – Medição de corrente elétrica na máquina de moagem

A corrente elétrica durante os períodos de moagem teve um valor médio de 0,75 A. A potência elétrica média deste equipamento foi 157,50 W e durante o período de moagem de 5 horas a energia consumida foi aproximadamente 2835,00 kJ (Tabela 15).

Tabela 15 – Dados das medições de V e I durante o período de moagem

Tensão média (V)	210
Corrente média (A)	0,75
Potência (W)	157,50
Período (h:m)	5:00
Energia (kJ)	2835,00

Durante os intervalos a tensão elétrica apresentou também o valor de 210 V. O valor da corrente elétrica médio foi de 0,05 A. Assim, a potência elétrica média foi de 10,50 W que para o período total de intervalos totalizou 23,94 kJ de energia consumida (Tabela 16).

Tabela 16 - Dados das medições de V e I durante os intervalos de moagem

Tensão média (V)	210
Corrente média (A)	0,05
Potência (W)	10,50
Período (h:m)	0:38
Energia (kJ)	23,94

Em suma, a energia total consumida pela máquina de moagem, nos períodos de moagem e durante os intervalos para o processo de moagem de esferas foi de 2858,94 kJ.

4.1.4 Forno

Para avaliar os consumos energéticos dos processos de desorção e absorção foi necessário efetuar medições no forno. Este equipamento possui uma função denominada ‘Working Output’, que regista a potência instantânea fornecida pelo forno a uma determinada aplicação, neste caso à amostra de hidreto de magnésio. Os valores desta função são registados em percentagem,

relativamente à potência máxima que este é capaz de fornecer. Desta forma, o objetivo inicial foi determinar o valor de potência máxima.

Primeiramente o forno foi colocado em carga máxima, a 100%, e de seguida, foram medidas a sua tensão e corrente elétrica, valores estes que são apresentados na Tabela 17. A Potência máxima do Forno é 413,02 W.

Tabela 17 - Valores máximos de V e I no Forno

Tensão média (V)	214
Corrente máxima (A)	1,93
Potência máxima (W)	413,02

Da mesma forma, surgiu a necessidade de saber a potência mínima deste equipamento.

O forno foi então colocado em carga mínima, a 0%, e os seus valores de corrente e tensão elétrica foram medidos (Tabela 18). Em carga mínima, o Forno, embora não esteja a fornecer potência, apresenta uma potência e consumo residual, associado ao seu funcionamento. Esta potência mínima é de 21,4 W.

Tabela 18 - Valores mínimos de V e I no Forno

Tensão Média (V)	214
Corrente Máxima (A)	0,1
Potência Máxima (W)	21,40

A aplicação de registo dos dados da função ‘Working Output’ guarda a cada segundo duas leituras em percentagem do fator de carga do forno. Foi efetuada uma análise e tratamento destes dados, que é apresentada de seguida. As temperaturas utilizadas no procedimento experimental foram de 300°C e 320°C nas amostras. Para cada uma dessas temperaturas o forno foi programado para 410°C e 435°C, respetivamente, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min para ambos. Para o processo de dessorção a 300°C na amostra, o forno foi iniciado a uma temperatura de 26°C e programado para atingir os 410°C. O tempo total de utilização do forno neste processo foi de 6 horas e 53 minutos e durante este período o fator de carga máximo foi 32,7% e o mínimo foi de 0% (Figura 28). O processo de dessorção dividiu-se em dois períodos, o período de aquecimento da amostra até à temperatura a testar e o período de dessorção a temperatura constante. Para a taxa de aquecimento utilizada, o período de aquecimento da amostra foi de 3:53h, sendo de seguida iniciada a dessorção com uma duração de 3 horas para todas as amostras testadas.

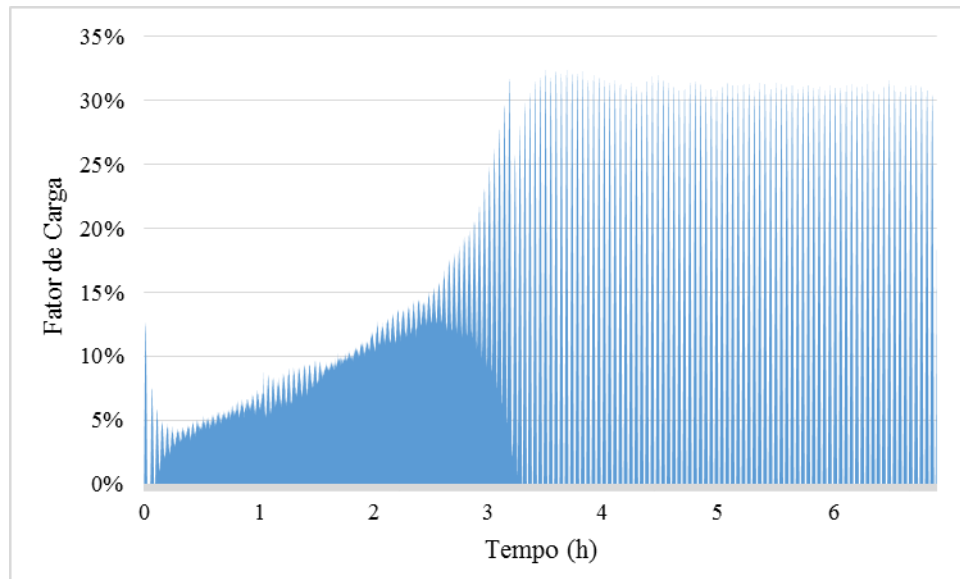


Figura 28 - Fator de carga do período de utilização do Forno para uma temperatura de 300°C na amostra

O período de aquecimento da amostra a 300°C foi de 3 horas e 53 minutos. É possível verificar graficamente que durante este período a potência vai aumentando gradualmente à medida que são requeridas temperaturas maiores. O Forno atinge a temperatura máxima programada, 410°C, às 3 horas e 12 minutos sendo o restante período referente ao intervalo de tempo e à potência necessária para atingir e estabilizar a temperatura de 300°C na amostra, com o forno na temperatura máxima. Assim que o forno atingiu a temperatura programada, verificaram-se maiores oscilações na potência fornecida pelo mesmo. Este equipamento regula automaticamente a carga e potência a fornecer para manter uma temperatura estável.

A potência máxima registada durante o período de aquecimento da amostra foi 149,46 W e a potência mínima foi de 21,4 W apresentada na Figura 29.

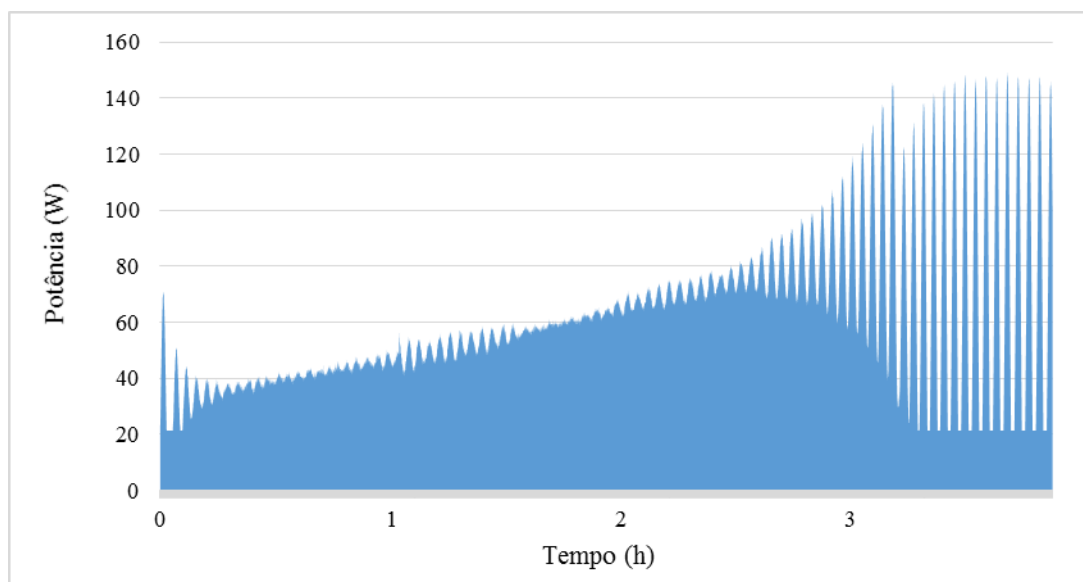


Figura 29 - Potência do Forno durante o período de aquecimento da amostra testada a 300°C

Como referido, o período de dessorção de H₂ teve uma duração de 3 horas, tendo sido iniciado assim que a temperatura da amostra estabilizou nos 300°C.

A potência do forno apresentou oscilações neste período, com o forno a operar conforme as necessidades de estabilização da sua temperatura. Durante este período a potência máxima registada foi de 147,11 W e a mínima foi de 21,40 W (Figura 30).

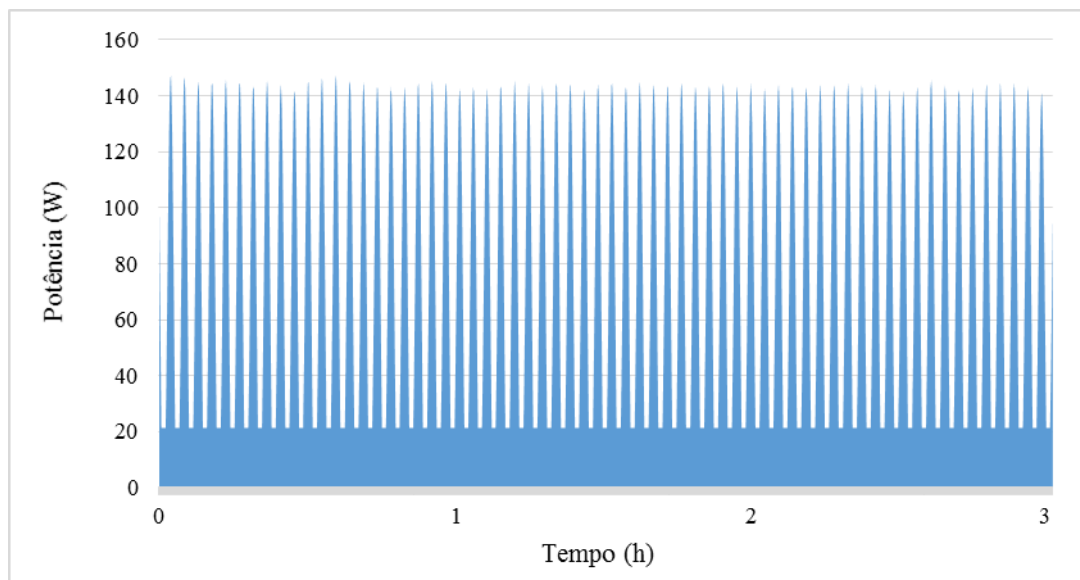


Figura 30 - Potência do Forno durante o período de dessorção da amostra testada a 300°C

A energia total consumida durante o processo de dessorção à temperatura de 300°C foi 1632,78 kJ, dos quais 52,8% se deveram à energia consumida no período de aquecimento da amostra e os restantes 47,2% se deveram à energia consumida durante o período de dessorção de H₂ (Tabela 19).

Tabela 19 – Consumo de energia durante o processo de dessorção de H₂ a 300°C

Período	Duração (h:m)	Energia (kJ)
Aquecimento	3:53	862,11
Dessorção	3:00	770,67
Total	6:53	1632,78

No processo de dessorção a 320°C na amostra o forno foi também iniciado a 26°C e programado para atingir 320°C a uma taxa de 2°C/min. A duração total deste processo foi 7 horas e 8 minutos, dos quais 4 horas e 8 minutos foram relativas ao período de aquecimento da amostra e 3 horas de dessorção a temperatura constante.

Durante o processo de dessorção a carga máxima do forno foi 41,8% e a carga mínima foi 0% (Figura 31).

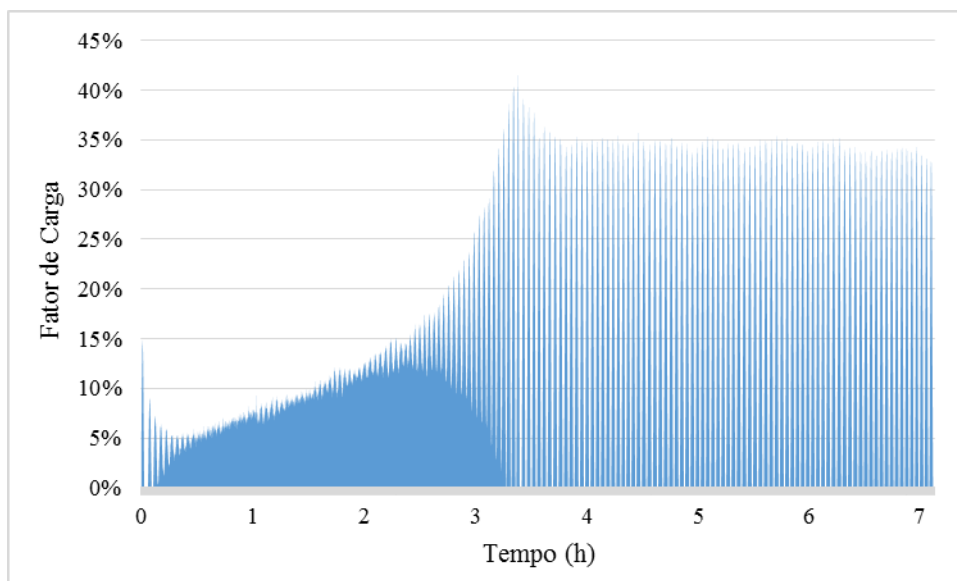


Figura 31 - Fator de carga do período de utilização do Forno para a amostra testada a 320°C

O período de aquecimento da amostra testada a 320°C foi de 4 horas e 8 minutos. Às 3 horas e 23 minutos, o forno atingiu a temperatura programada, 435°C. É possível visualizar graficamente na Figura 32 que é a partir deste instante que o forno apresenta as maiores variações no fator de carga e potência fornecida. Esta evolução da potência instantânea no forno neste período é bastante semelhante ao período de aquecimento a 300°C. A potência máxima registada durante o período de aquecimento foi de 185,10 W e a potência mínima foi de 21,4 W.

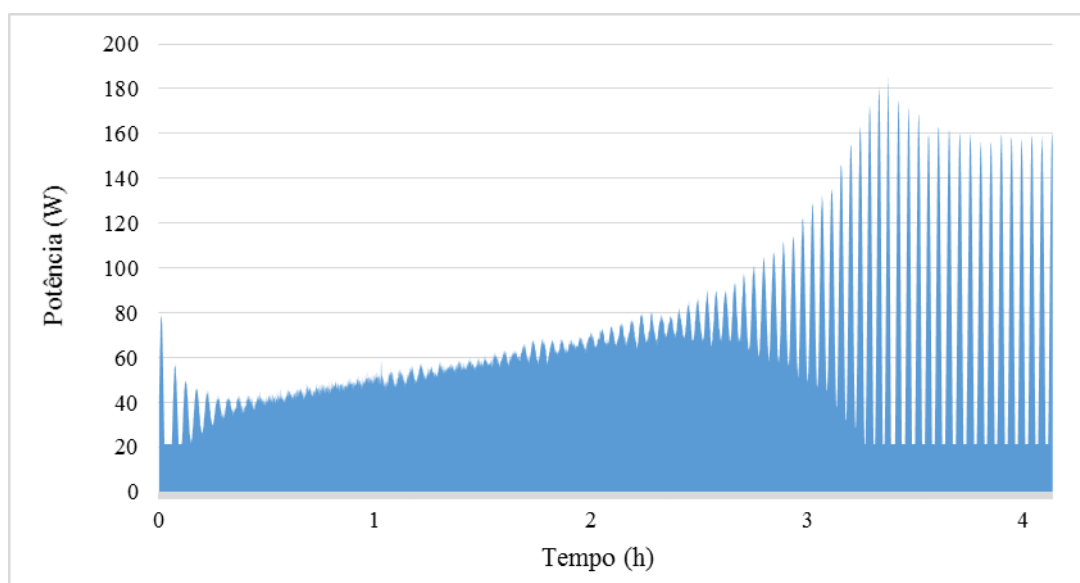


Figura 32 - Potência do Forno durante o período de aquecimento da amostra testada a 320°C

O período de dessorção foi também iniciado logo após a estabilização da temperatura da amostra nos 320°C. Este período apresentou uma variação idêntica ao período da amostra testada a 300°C, mas com uma potência ligeiramente superior.

A potência do forno durante este intervalo apresentou oscilações. Neste período a potência máxima foi de 161,60 W e a mínima foi de 21,40 W (Figura 33).

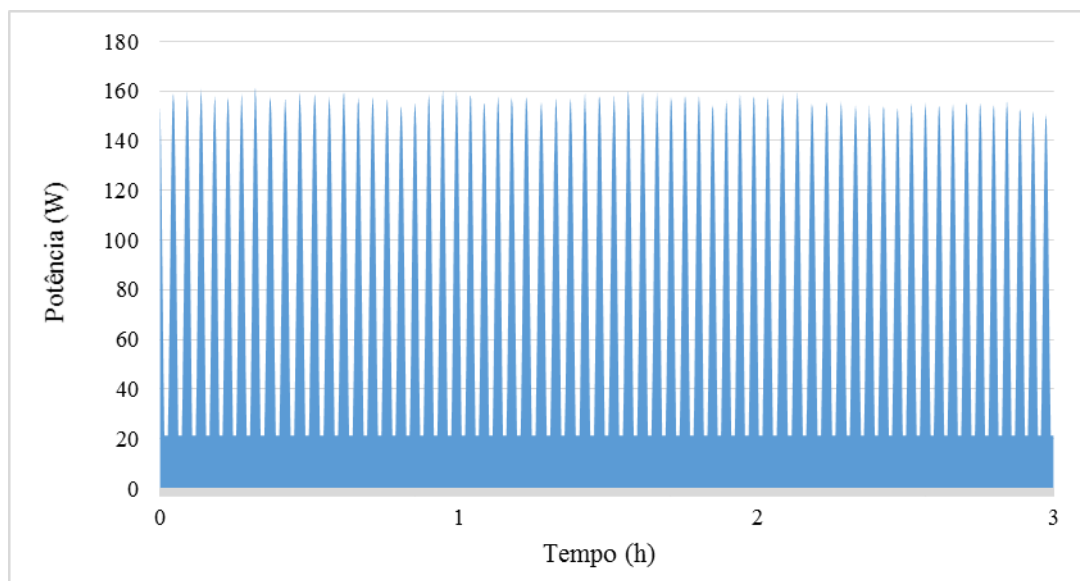


Figura 33 - Potência do Forno durante o período de dessorção da amostra testada a 320°C

No processo de dessorção a 320°C na amostra o consumo energético foi de 1851,39 kJ dos quais 982,98 kJ que equivalem a 53,1% dizem respeito ao período de aquecimento da amostra e os restantes 46,9%, que representam 868,41 kJ foram consumidos durante o período de dessorção (Tabela 20).

Tabela 20 – Consumo de energia durante o processo de dessorção de H₂ a 320°C

Período	Duração (h:m)	Energia (kJ)
Aquecimento	4:08	982,98
Dessorção	3:00	868,41
Total	7:08	1851,39

A Figura 34 mostra a comparação dos consumos energéticos do forno para os processos de dessorção a temperaturas de 300°C e 320°C, respetivamente 410°C e 435°C no Forno, ambos com uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Inicialmente o consumo energético foi semelhante, mas devido às diferenças de temperaturas o consumo de energia do forno para a amostra testada a 320°C tornou-se naturalmente superior na parte final. Para o período de aquecimento a energia consumida pela amostra a 320°C foi 14,0% superior à amostra a 300°C. Para o período de dessorção foi 12,7% superior e globalmente foi 13,4% maior.

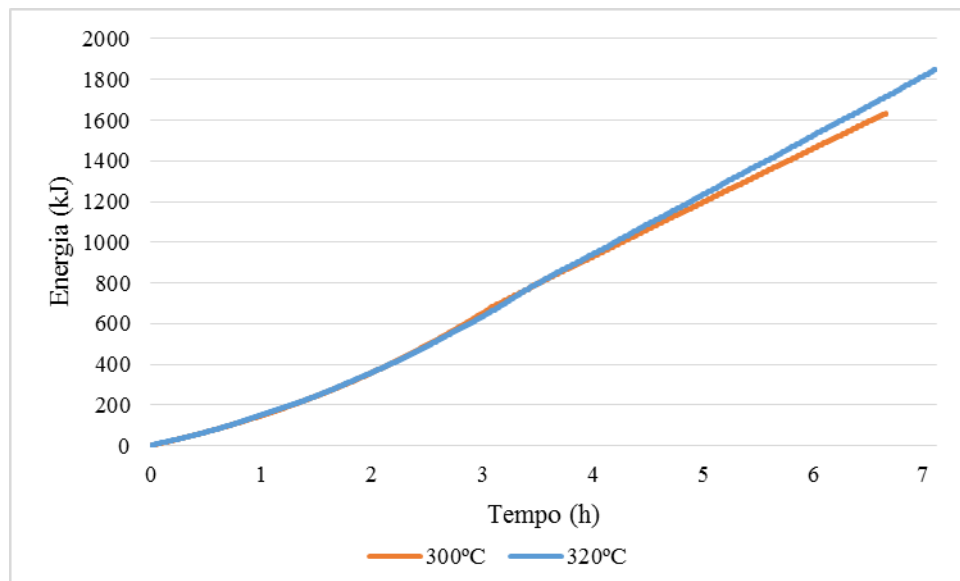


Figura 34 – Consumo de energia pelo forno durante os processos de dessorção a 300°C e 320°C

O processo de absorção foi também uma parte integrante deste trabalho, embora com menos importância. Este foi realizado apenas para a temperatura de 300°C, durante 30 minutos, logo após o processo de dessorção.

A medição de potência no forno neste período apresentou uma variação periódica. O valor de potência máxima foi 147,11 W e a potência mínima foi 21,4 W (Figura 35). A energia consumida pelo forno durante o processo de absorção foi 127,32 kJ.

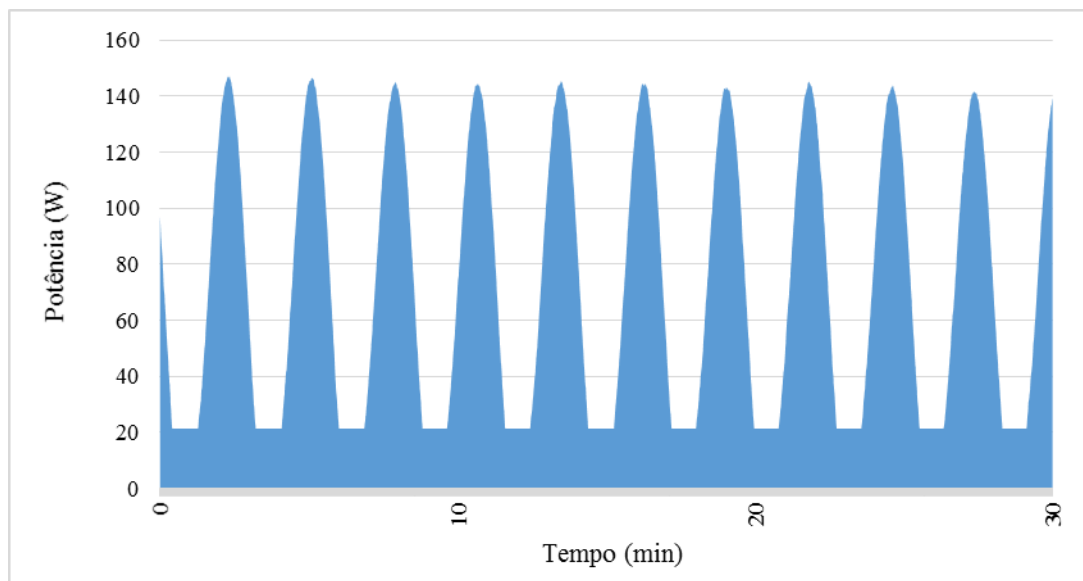


Figura 35 - Potência do Forno durante o processo de absorção da amostra testada a 300°C

4.2 Armazenamento de Hidrogénio

O armazenamento do Hidrogénio foi o tema central da dissertação. Neste âmbito foram realizados vários trabalhos experimentais com várias amostras sob diferentes condições.

Neste subcapítulo são avaliados três fatores que melhor representam os objetivos propostos, nomeadamente o efeito: 1) do catalisador na amostra de hidreto; 2) da temperatura em amostras com catalisador; 3) dos processos de dessorção e absorção numa amostra com catalisador.

Para todos estes trabalhos experimentais, o volume de H_2 libertado pelas amostras foi medido à temperatura ambiente do laboratório de 25°C e pressão de 1 atm.

4.2.1 Efeito do Catalisador

Esta secção tem como objetivo comparar os resultados da dessorção de H_2 em duas amostras com composições diferentes, a Amostra A, contendo 100wt% de MgH_2 e a Amostra B, contendo 97wt% de MgH_2 e 3wt% de TiO_2 . O processo de dessorção foi desenvolvido em condições isotérmicas a 300°C e pressão de 1 bar durante o mesmo período para ambas as amostras. Em ambas as amostras este processo foi realizado para o ciclo inicial. Os dados de volume de H_2 libertado foram medidos e registados a cada instante à temperatura ambiente de 25°C e pressão atmosférica, 1 atm. A percentagem mássica de H_2 libertado ao longo das 3 horas do processo é apresentada na Figura 36.

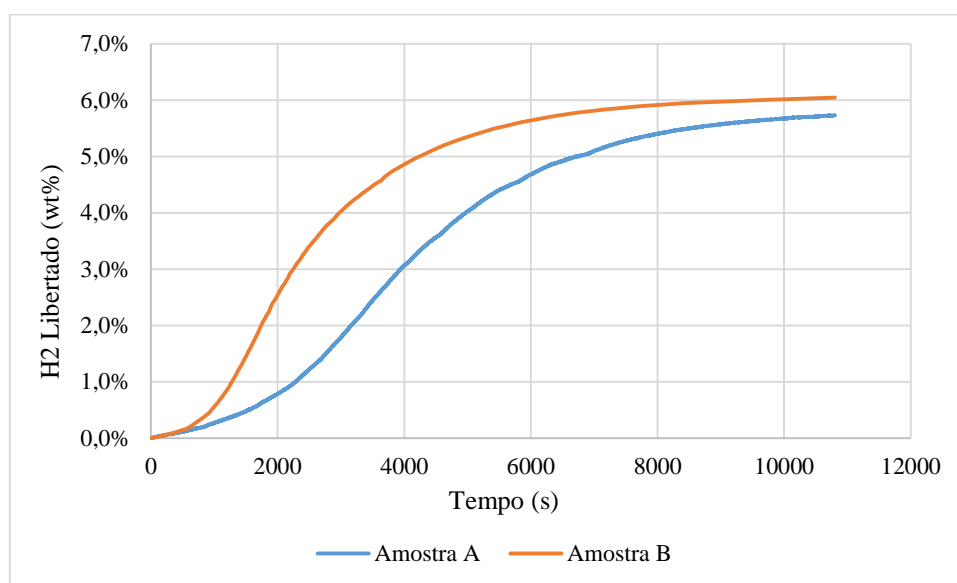


Figura 36 – Processo de dessorção de H_2 para o ciclo inicial das amostras A e B a 300°C e 1 bar

Ao fim de três horas de dessorção foi verificado que a amostra A libertou 5,73wt% de H_2 enquanto a amostra B libertou 6,06wt%. Este último valor representa um desempenho gravimétrico superior de 6% entre a amostra B e A no período de dessorção. Esta diferença na capacidade de H_2 libertado ao fim de 3 horas é significativa e confirma a influência positiva do catalisador no processo de dessorção de H_2 . A cinética da dessorção de H_2 durante a primeira hora apresenta também resultados diferentes nas duas amostras. Ao fim de 30 minutos, a amostra B (2,12wt%) libertou cerca de 3 vezes mais H_2 do que a amostra A (0,66wt%). Ao fim de 1 hora a diferença é ainda considerável, 2,57wt% e 4,55wt%, para a amostra A e B, respetivamente (Tabela 21).

Tabela 21 - Hidrogénio Libertado a 25°C e 1 atm nas amostras A e B em diferentes intervalos de tempo

Amostra	30 min	1 h	3h
A	0,66wt%	2,57wt%	5,73wt%
B	2,12wt%	4,55wt%	6,05wt%

O volume de H₂ libertado foi 100,1 e 105,7 cm³ (a 25°C e 1 atm, para a amostra A e B, respetivamente). A energia do H₂ contido na amostra, representou 6,87 kJ/g MgH₂ para a amostra A e 7,26 kJ/g MgH₂ para a amostra B. A amostra B libertou mais 5,6% de massa e energia de H₂ do que a amostra A, para o período de dessorção. Esta diferença é significativa e vantajosa para a amostra com 3wt% do catalisador, TiO₂. A Tabela 22 mostra os dados da dessorção de H₂ em duas amostras ao fim de 3 horas do processo de dessorção.

Tabela 22 - Volume, massa e energia de H₂ libertado nas amostras A e B

H ₂	Amostra A	Amostra B
Volume (cm ³)	100,1	105,7
wt %	5,73	6,05
Massa (mg)	8,99	9,50
Energia (kJ/g MgH ₂)	6,87	7,26

Paralelamente ao procedimento experimental de avaliação do desempenho cinético e termodinâmico das amostras foram também recolhidos os dados relativos aos materiais e energia utilizada durante todo o processo. Estes dados de inventário são apresentados na Tabela 23, distribuídos por etapa do procedimento experimental.

Para este trabalho experimental de avaliação do efeito do catalisador não foi utilizado Hidrogénio uma vez que este contemplou apenas a dessorção do hidreto carregado de H₂, no seu ciclo inicial.

Tabela 23 - Dados de inventário dos consumos de materiais e energia das amostras A e B

		Preparação da Amostra	Moagem Mecânica de Esferas	Transferência da Amostra	Dessorção de Hidrogénio	Total	
Amostra A	Massa (g)	MgH ₂	1,25	-	-	0,157	1,25
		TiO ₂	-	-	-	-	-
		Ar	33,89	-	33,89	-	67,78
		H ₂	-	-	-	-	-
	Energia (kJ/g MgH ₂)	37,94	2287,15	37,94	10399,92	12762,95	
Amostra B	Massa (g)	MgH ₂	1,21	-	-	0,157	1,21
		TiO ₂	0,04	-	-	0,005	0,04
		Ar	33,89	-	33,89	-	67,78
		H ₂	-	-	-	-	-
	Energia (kJ/g MgH ₂)	39,20	2362,76	39,20	10399,92	12841,08	

Em termos energéticos e para ambas as amostras, o processo que consumiu mais energia na unidade utilizada de kJ/g de MgH_2 foi a dessorção de H_2 . Para a amostra A representou 81,5% do consumo total seguido do processo de moagem mecânica de H_2 com 17,9%. Os processos de preparação e transferência da amostra representaram um consumo residual de energia, de 0,3% cada (Figura 37). O consumo total de energia para a amostra A foi 12762,95 kJ/g MgH_2 . A energia de H_2 contida nessa amostra foi 6,87 kJ/g MgH_2 . A energia contabilizada no inventário desta dissertação incluiu os processos analisados no procedimento experimental excluindo a energia necessária à síntetização do MgH_2 e TiO_2 . O rácio do retorno energético obtido relativamente à energia investida foi de 1:1858 para a amostra A. De referir que estes procedimentos experimentais centraram-se nos desempenhos cinéticos e termodinâmicos das amostras e que foram realizados a uma escala laboratorial. A otimização energética do procedimento a esta mesma escala será discutida ainda neste capítulo.

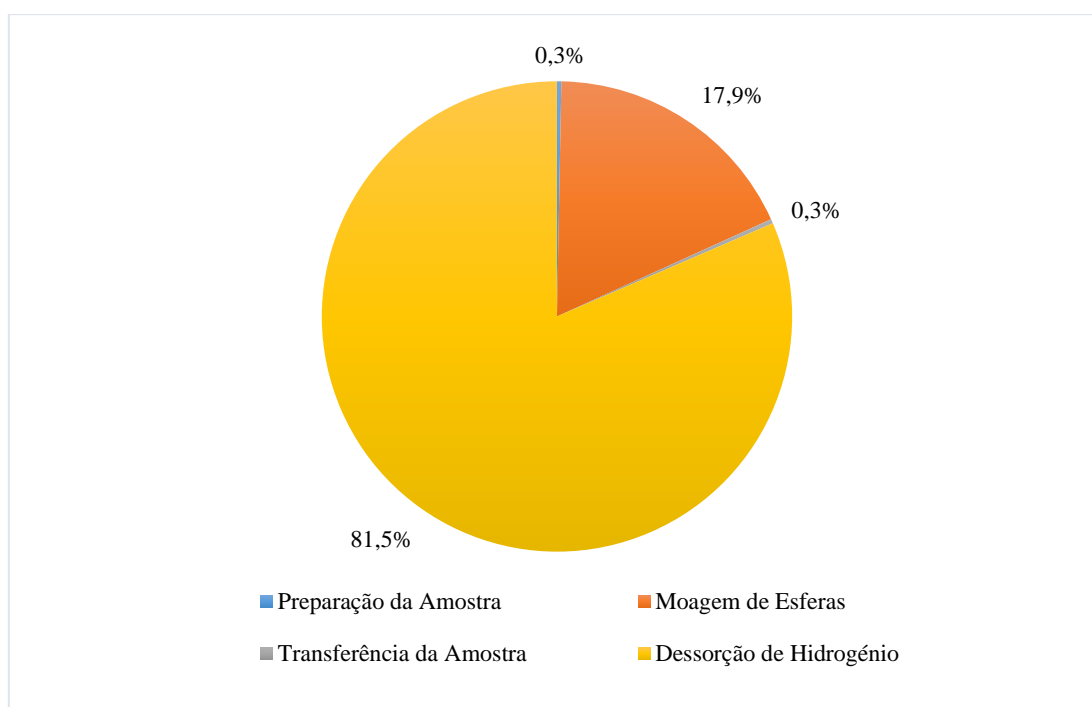


Figura 37 - Distribuição dos consumos energéticos em kJ/g MgH_2 por etapa do procedimento experimental para a amostra A

Para a amostra B o processo de dessorção representou cerca de 81% do consumo total seguido do processo de moagem mecânica com 18,4%. Também para esta amostra os processos de preparação e transferência da amostra representaram um consumo residual de energia, de 0,3% cada (Figura 38). O consumo total de energia para a amostra B foi 12841,08 kJ/g MgH_2 sendo a energia de H_2 contida na amostra de 7,26 kJ/g MgH_2 . Estes valores resultaram num rácio de retorno energético obtido relativamente à energia investida de 1:1769 para a amostra B. A amostra B representa uma melhoria de 4,8 %, relativamente ao rácio da amostra A.

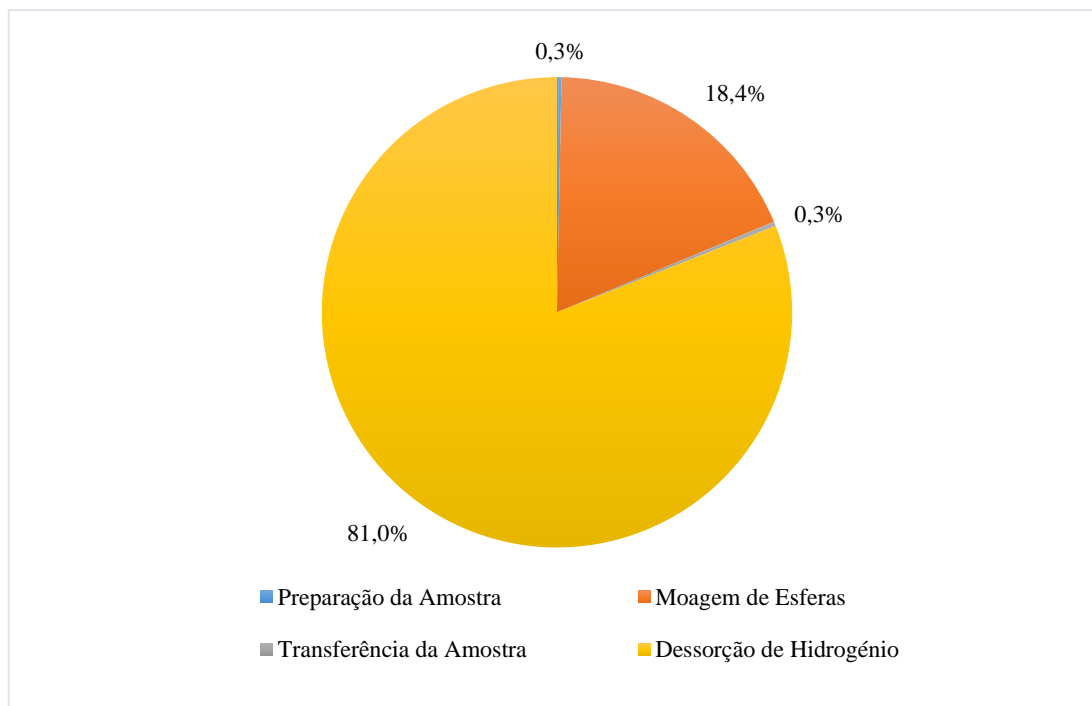


Figura 38 - Distribuição dos consumos energéticos em kJ/g MgH₂ por etapa do procedimento experimental para a amostra B

O Departamento de Energia dos EUA estabeleceu como meta de capacidade gravimétrica para 2020, o valor de 5,5wt% para os sistemas de armazenamento de H₂. Embora esta dissertação se centre num material de armazenamento de H₂, o MgH₂, e não num sistema, esse valor de capacidade gravimétrica foi considerado de forma a comparar os consumos energéticos de cada amostra. Desta forma foi considerado o intervalo de tempo e a energia consumida até a amostra atingir 5,5wt% de dessorção de H₂. Para ambas as amostras foi considerada a energia do período de aquecimento do Forno até à temperatura experimental e a energia consumida no período de dessorção até cada amostra libertar 5,5wt% de H₂. A Tabela 24 contém estes resultados, sendo de referir que o tempo se refere ao tempo experimental decorrido até atingir o objetivo de 5,5wt%, após o início do processo de dessorção a 300°C.

Esta avaliação demonstrou que a amostra B demorou menos 36,3% do tempo da Amostra A até atingir o objetivo de armazenamento definido. A cinética de dessorção foi 56,9% superior na amostra B. Em termos energéticos a amostra B (7963,47 kJ/g MgH₂) apresentou um consumo 15,2% inferior à amostra A (9395,89 kJ/g MgH₂), no processo de dessorção de H₂. Globalmente, a energia consumida no procedimento experimental da amostra B até atingir 5,5wt% de H₂ foi inferior em 11,5 % em relação à amostra A.

Tabela 24 – Tempo, Cinética e Energia consumida na dessorção de H₂ até atingir 5,5wt%

	Amostra A	Amostra B
Tempo (s)	8550	5450
Cinética (wt%/min)	0,04	0,06
Energia Dessorção (kJ/g MgH ₂)	9395,89	7963,47
Energia Total (kJ/g MgH ₂)	11758,92	10404,63

4.2.2 Efeito da Temperatura

Nesta secção pretendeu-se avaliar e comparar os desempenhos cinéticos e termodinâmicos de duas amostras com a mesma composição a temperaturas diferentes. Ambas as amostras continham 97wt% do hidreto, MgH_2 , e 3wt% do catalisador, TiO_2 . Tal como na secção anterior de estudo da influência do catalisador no hidreto de magnésio, ambas as amostras foram testadas no ciclo inicial logo após o processo de moagem mecânica de esferas. Os resultados desta experiência demonstraram que a amostra B_1 testada a $320^\circ C$ libertou mais H_2 e de forma mais rápida do que a amostra B a $300^\circ C$ (Figura 39). Estes resultados vêm de encontro àquilo que é esperado, a temperaturas maiores a cinética da reação é mais elevada e assim é libertado mais H_2 em menos tempo. A diferença é mais notória na primeira meia hora em que a cinética de dessorção é aproximadamente três vezes superior na amostra B_1 .

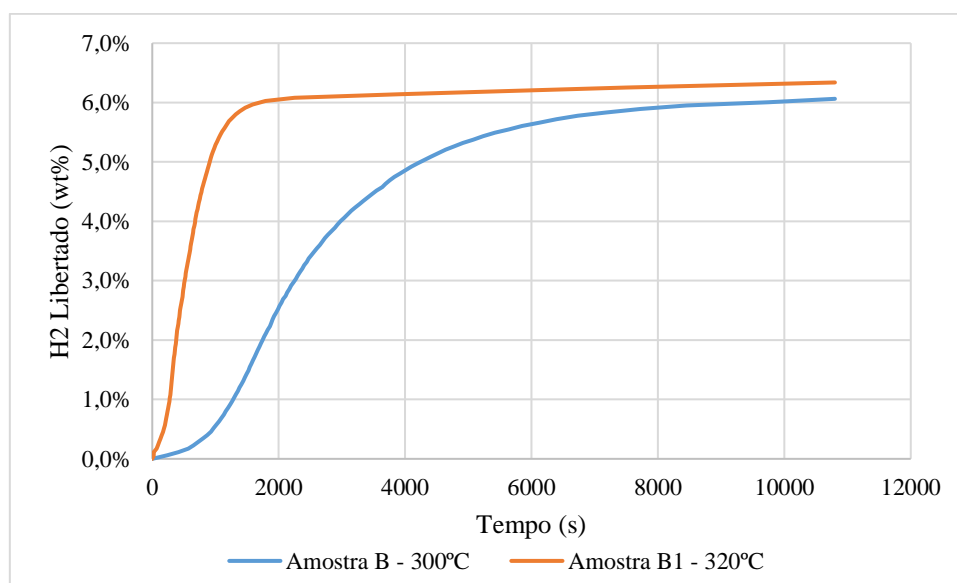


Figura 39 - Processo de dessorção de H_2 para o ciclo inicial das amostras B e B_1

No processo de dessorção de H_2 foi verificado que a amostra B_1 (6,34 wt%) testada a $320^\circ C$ libertou mais H_2 do que a amostra B (6,05 wt%) testada a $300^\circ C$, ao fim das 3 horas de dessorção. Ainda assim, este valor ficou longe da capacidade de armazenamento teórica do MgH_2 , 7,6wt% de H_2 . Ao fim de 30 minutos do procedimento experimental a amostra B_1 tinha libertado 95,1% do H_2 total, e aproximadamente o triplo da quantidade de H_2 libertado pela amostra B. Para o mesmo intervalo de tempo a amostra B tinha libertado 35,0% do H_2 total libertado. Para a segunda e terceira horas de dessorção a cinética de dessorção foi 0,75wt% H_2/h e 0,1wt% H_2/h para as amostras B e B_1 , respetivamente (Tabela 25).

Tabela 25 - Hidrogénio Libertado a $25^\circ C$ e 1 atm nas amostras B e B_1 em diferentes intervalos de tempo

	30 min	1 h	3h
Amostra B - $300^\circ C$	2,12wt%	4,55wt%	6,05wt%
Amostra B_1 - $320^\circ C$	6,03wt%	6,13wt%	6,34wt%

O volume e percentagem mássica de H_2 libertado foram superiores para a amostra B_1 , e assim também a massa e energia de H_2 por massa de MgH_2 foram superiores relativamente à amostra B.

O volume de H₂ libertado por cada amostra foi 105,7 e 111,5 cm³ (a 25°C e 1 atm), para as amostras B e B₁, respetivamente.

Em termos energéticos, a energia de H₂ contido na amostra equivale a 7,26 kJ/g MgH₂ na amostra B e 7,61 kJ/g MgH₂ na amostra B₁, o que representa um acréscimo de energia de 4,8% nesta última (Tabela 26).

Tabela 26 - Volume, massa e energia de H₂ libertado nas amostras B e B₁

H ₂	Amostra B	Amostra B ₁
Volume (cm ³)	105,7	111,5
wt %	6,05	6,34
Massa (mg)	9,50	10,02
Energia (kJ/g MgH ₂)	7,26	7,61

Na Tabela 27 são apresentados os dados de inventário recolhidos durante o procedimento experimental. No processo de preparação da amostra, foram utilizadas 1,21 g de MgH₂, 0,04 g de TiO₂, 33,89 g de Árgon e 39,20 kJ/g MgH₂ de energia para ambas as Amostras. Para o processo de moagem mecânica a energia consumida foi aproximadamente a mesma para ambas as amostras, 2362,76 kJ/g MgH₂. Na transferência da amostra, os materiais e energia consumida foram também iguais para as duas amostras, 33,89 g de Árgon e 39,20 kJ/g MgH₂ de energia. Para o processo de dessorção a massa da Amostra B foi 162 mg e a massa da amostra B₁ foi 163 mg. O forno foi utilizado durante intervalos de tempo diferentes para cada amostra. Para a amostra B, o forno foi utilizado durante 6 horas e 53 minutos e para a amostra B₁ foi utilizado durante 7 horas e 8 minutos. O consumo energético da amostra B para este processo foi referido na secção anterior e foi 10399,92 kJ/g MgH₂ e para a amostra B₁ foi 11717,65 kJ/g MgH₂. Tal como no trabalho da secção anterior relativo ao efeito do catalisador, neste trabalho também não foi utilizado hidrogénio uma vez que esta experiência contemplou apenas o processo de dessorção do H₂.

Tabela 27 - Dados de inventário dos consumos de materiais e energia das amostras B e B₁

		Preparação da Amostra	Moagem Mecânica de Esferas	Transferência da Amostra	Dessorção de Hidrogénio	Total	
Amostra B	Massa (g)	MgH ₂	1,21	-	-	0,157	1,21
		TiO ₂	0,04	-	-	0,005	0,04
		Ar	33,89	-	33,89	-	67,78
		H ₂	-	-	-	-	-
	Energia (kJ/g MgH ₂)	39,20	2362,76	39,20	10399,92	12841,08	
Amostra B ₁	Massa (g)	MgH ₂	1,21	-	-	0,158	1,21
		TiO ₂	0,04	-	-	0,005	0,04
		Ar	33,89	-	33,89	-	67,78
		H ₂	-	-	-	-	-
	Energia (kJ/g MgH ₂)	39,20	2362,76	39,20	11717,65	14158,81	

Os consumos energéticos por etapa do procedimento experimental da amostra A e B foram apresentados graficamente na secção anterior, de estudo do efeito do catalisador. A amostra B₁, testada a 320°C, apresentou consumos diferentes das outras amostras, nomeadamente no processo de dessorção. A Figura 40 mostra a distribuição destes consumos. Tal como para as outras amostras, o processo que consumiu mais energia para a amostra B₁ foi a dessorção, com 82,7%, seguido do processo de moagem mecânica com 16,7%. Os processos de preparação e transferência da amostra representaram um consumo de 0,3%. O consumo total de energia para a amostra B₁ foi 14158,81 kJ/g MgH₂, que representou mais 10,3% do que a amostra B. A energia de H₂ contida na amostra B₁ foi 7,61 kJ/g MgH₂. Para a amostra B o consumo energético total foi 12841,08 kJ/g MgH₂ com um conteúdo energético de 7,26 kJ/g MgH₂. Para a amostra B o rácio do retorno energético obtido relativamente à energia investida foi de 1:1769 e para a amostra B₁ teve também um valor de 1:1861. A eficiência relativamente à energia de entrada e a energia de saída foi inferior em 4,9% para a amostra B₁ em comparação com a amostra B.

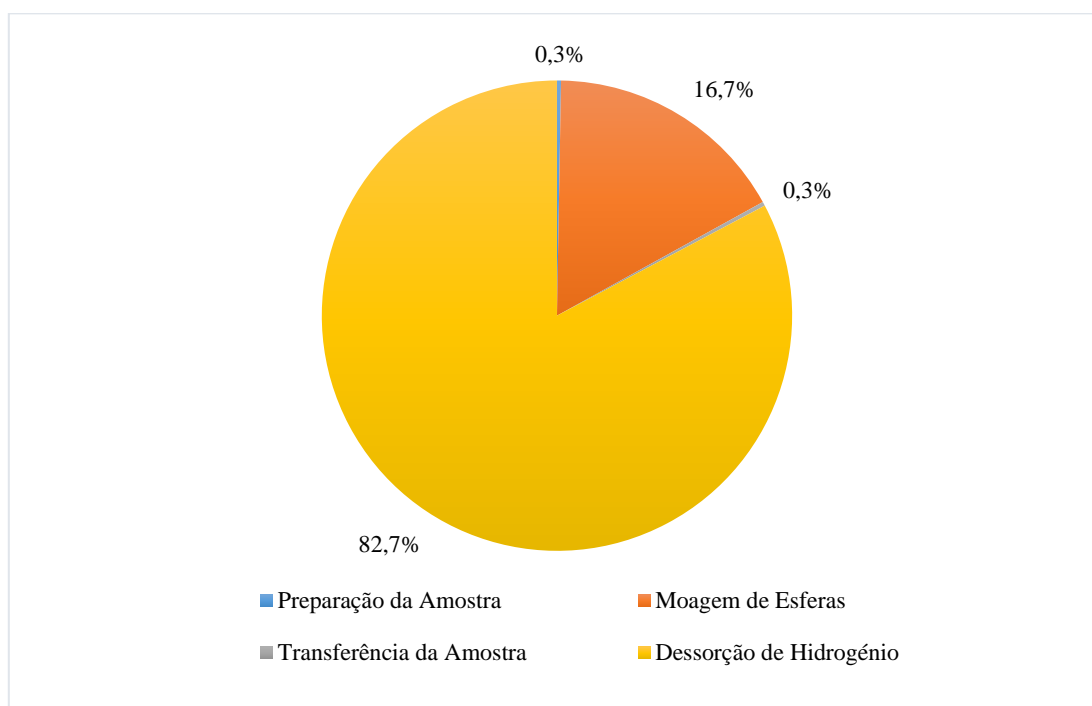


Figura 40 - Distribuição dos consumos energéticos por etapa do procedimento experimental para a amostra B₁

A amostra B₁ testada demorou menos 79,8% do tempo a atingir a capacidade de dessorção de 5,5wt% de H₂ relativamente à amostra B. A cinética de dessorção da amostra B₁ foi 5 vezes superior à amostra B.

Em termos energéticos e durante o processo de dessorção a amostra B apresentou um consumo de 7963,47 kJ/g MgH₂ e a amostra B₁, 5936,41 kJ/g MgH₂ até atingirem a dessorção de 5,5wt% de H₂. Do ponto de vista energético estes valores representam uma eficiência 25,5% superior da amostra B₁ em comparação com a amostra B. Para a meta de 5,5wt% de H₂, a energia total consumida foi de 10404,63 kJ/g MgH₂ e 8377,57 kJ/g MgH₂ para as amostras B e B₁, respetivamente (Tabela 28). Estes resultados demonstram que o procedimento experimental da amostra B₁ consumiu em termos absolutos menos 19,5% de energia por massa de MgH₂ do que a amostra B para atingir o objetivo comum de dessorção de 5,5wt% de H₂ libertado.

Tabela 28 – Tempo, Cinética e Energia consumida na dessorção de H₂ até atingir 5,5wt%

	Amostra B	Amostra B ₁
Tempo (s)	5450	1100
Cinética (wt%/min)	0,06	0,30
Energia Dessorção (kJ/g MgH ₂)	7963,47	5936,41
Energia Total (kJ/g MgH ₂)	10404,63	8377,57

4.2.3 Efeito dos ciclos de dessorção/absorção

Nesta secção foi avaliado o efeito dos ciclos de dessorção e absorção na capacidade e cinética da dessorção. Foi utilizada a amostra B com 3wt% do catalisador TiO₂ ao longo de 25 ciclos de absorção e dessorção de H₂. Os processos de dessorção foram desenvolvidos durante 3 horas a 300°C e pressão de 1 bar. Os processos de absorção foram realizados a 300°C e pressões de 8-10 bar durante 30 minutos. Ambos os processos foram desenvolvidos continuamente e de forma cíclica. A amostra B foi inicialmente aquecida a 300°C, de seguida foi realizada durante 3 horas a dessorção do ciclo inicial, seguida de absorção de H₂ do primeiro ciclo durante 30 minutos e novamente o processo de dessorção e assim sucessivamente. De entre todos os ciclos foram realizadas medições ao ciclo inicial, 5°, 10°, 15°, 20° e 25° ciclos de dessorção.

Na Figura 41 estão representadas as curvas de dessorção para os diferentes ciclos. É possível visualizar que o ciclo inicial de dessorção logo após o processo de moagem mecânica apresenta uma cinética de dessorção mais lenta que os restantes. O 5° e o 10° ciclo de dessorção apresentaram curvas interessantes com uma melhoria considerável no desempenho cinético. Mas logo de seguida o 15° ciclo apresenta já uma redução da cinética relativamente ao 5° e 10° ciclos. O desempenho cinético dos restantes ciclos diminuiu gradualmente. A capacidade gravimétrica ou seja a capacidade de armazenamento obtida pela quantidade de H₂ libertado nestas 3 horas foi superior a 6wt% em todos os ciclos. É possível concluir que existe uma evolução positiva do desempenho cinético da amostra até ao 10° ciclo, e a partir deste ciclo a cinética da reação diminuiu gradualmente até 25° ciclo, acompanhado também por uma ligeira redução da capacidade de armazenamento.

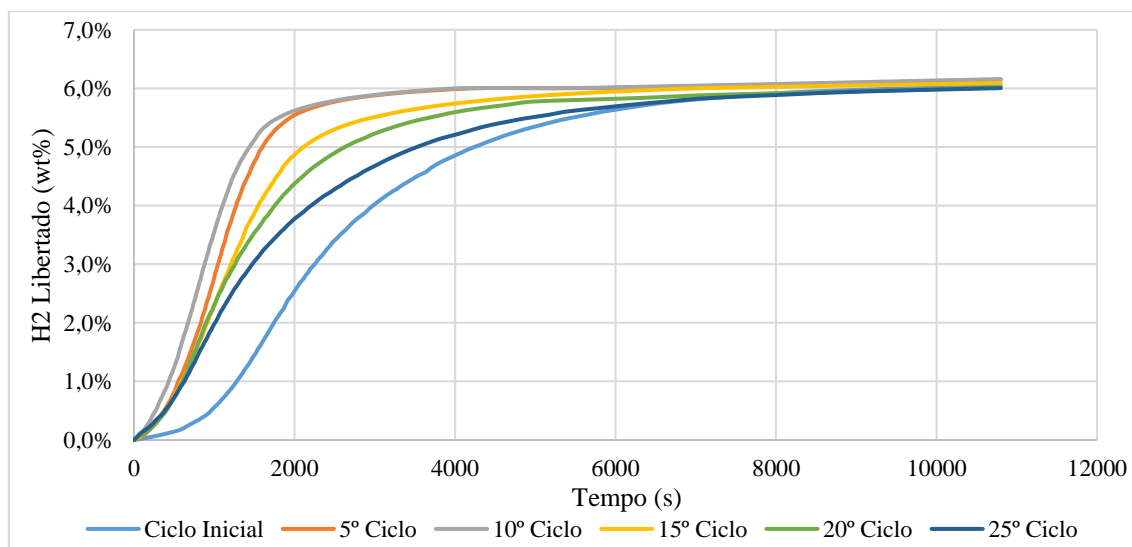


Figura 41 - 25 Ciclos do processo de dessorção da Amostra B a 300°C e 1 bar

Neste processo foi verificado que ao fim de 1 hora de dessorção, ocorreu a libertação de 4,55wt% de H₂ para o ciclo inicial, 5,95wt% para o 5º ciclo e 5,97wt% para o 10º ciclo, 5,66% para o 15º ciclo, 5,49% para o 20º ciclo e 5,03% para o 25º ciclo (Tabela 29). Estes resultados demonstram que após 1 hora de dessorção tanto o 5º como o 10º ciclo apresentaram um desempenho cinético 30% superior ao ciclo inicial. Na primeira meia hora de dessorção as diferenças são ainda mais notórias. Neste período o 5º ciclo tinha libertado 87,0% e o 10º ciclo, 89,1% do H₂ libertado no processo de dessorção. De entre todos os ciclos avaliados o 15º ciclo foi o que apresentou um desempenho mais próximo destes dois últimos com 74,2% do H₂ libertado ao fim de 30 minutos. Ao fim das 3 horas de dessorção, a quantidade de H₂ libertado foi superior para o 5º e 10º ciclo, decrescendo depois até ao 25º ciclo. Tanto a cinética da reação de dessorção como a capacidade de absorver e libertar H₂ diminuíram a partir do 10º ciclo, o que indica que a partir deste ciclo o catalisador vai perdendo propriedades e o seu efeito diminui gradualmente.

Tabela 29 - Hidrogénio Libertado a 25°C e 1 atm em cada ciclo para vários intervalos de tempo

		30 min	1 h	3h
Amostra B – Hidrogénio libertado (wt%)	Ciclo Inicial	2,12	4,55	6,05
	5º Ciclo	5,35	5,95	6,15
	10º Ciclo	5,49	5,97	6,16
	15º Ciclo	4,52	5,66	6,09
	20º Ciclo	4,06	5,49	6,02
	25º Ciclo	3,52	5,03	6,01

A Tabela 30 apresenta os dados de volume (a 25°C e 1 atm) e percentagem mássica de H₂ libertado, tal com a sua massa e energia equivalente para os ciclos de dessorção realizados. O 5º e o 10º ciclo libertaram mais H₂ do que os restantes e têm portanto um maior conteúdo energético por massa de MgH₂. Estes dois ciclos representam uma melhoria do desempenho energético da amostra de 1,68% (5º ciclo) e 1,87% (10º ciclo) relativamente ao ciclo inicial. Foi verificado que a partir do 20º ciclo, a capacidade gravimétrica se torna inferior à do ciclo inicial.

Tabela 30 - Volume, massa e energia de H₂ libertado para os vários ciclos da amostra B

H ₂	Ciclo Inicial	5º Ciclo	10º Ciclo	15º Ciclo	20º Ciclo	25º Ciclo
Volume (cm ³)	105,7	107,5	107,7	106,5	105,2	105,0
wt %	6,05	6,15	6,16	6,09	6,02	6,01
Massa (mg)	9,50	9,66	9,68	9,57	9,46	9,44
Energia (kJ/g MgH ₂)	7,26	7,38	7,40	7,31	7,22	7,21

Tal como referido anteriormente, para o processo de Preparação da Amostra, foram utilizadas 1,21 g de MgH₂, 0,04 g de TiO₂, 33,89 g de Árgon e 39,20 kJ/g MgH₂ de energia para esta amostra. Para o processo de moagem mecânica a energia consumida foi aproximadamente de 2362,76 kJ/g MgH₂. Na transferência da amostra, os materiais e energia consumida foram 33,89 g de Árgon e 39,20 kJ/g MgH₂ de energia.

A energia total consumida para os processos de preparação da amostra, moagem mecânica de esferas e transferência da amostra foi de 2441,16 kJ/g MgH₂ (Tabela 31).

A energia consumida pelos processos de dessorção e absorção de H₂ é avaliada mais à frente na Tabela 33.

Tabela 31 - Dados de inventário dos consumos de materiais e energia da amostra B

		Preparação da Amostra	Moagem Mecânica de Esferas	Transferência da Amostra	Dessorção de Hidrogénio	Absorção de Hidrogénio	
Amostra B	Massa (g)	MgH ₂	1,21	-	-	0,157	-
		TiO ₂	0,04	-	-	0,005	-
		Ar	33,89	-	33,89	-	-
		H ₂	-	-	-	-	Tabela 32
	Energia (kJ/g MgH ₂)	39,20	2362,76	39,20	Tabela 33		

Neste procedimento experimental foi utilizado Hidrogénio para carregar a amostra após cada ciclo de dessorção.

Na Tabela 32 são apresentados os valores de volume e massa de H₂ absorvido pela amostra. De referir que estes valores estão de acordo com os valores de H₂ libertado no mesmo ciclo.

Tabela 32 - Volume em condições PTN e Massa de Hidrogénio utilizados no processo de absorção

	Volume H ₂ (cm ³)	Massa H ₂ (mg)
Ciclo Inicial	-	-
5º Ciclo	107,5	9,66
10º Ciclo	107,7	9,68
15º Ciclo	106,5	9,57
20º Ciclo	105,2	9,46
25º Ciclo	105,0	9,44

Em termos energéticos, a energia consumida pelo forno no ciclo inicial foi 10399,92 kJ/g MgH₂, estando aqui também incluído o valor de energia de aquecimento da amostra até 300°C.

Para os restantes ciclos de dessorção e também absorção a temperatura da amostra já se encontrava nos 300°C e assim se manteve constante em valor e por isso não houve necessidade de aquecimento, apenas de manutenção de temperatura durante os processos de absorção e dessorção. Esta energia foi aproximadamente de 4908,75 kJ/g MgH₂ para cada ciclo de dessorção. Para o processo de absorção existem dois consumos, o da bomba de vácuo 2 que foi de 151,40 kJ/g MgH₂ e o do forno que foi 810,96 kJ/g MgH₂, totalizando 962,36 kJ/g MgH₂ para cada ciclo de absorção. A energia total consumida por cada ciclo de absorção/dessorção foi de 5871,11 kJ/g MgH₂ (Tabela 33).

Tabela 33 - Consumo de energia dos processos de dessorção e absorção para cada ciclo

		Dessorção de Hidrogénio	Absorção de Hidrogénio	Total
Ciclo Inicial	Energia (kJ/g MgH ₂)	10399,92	-	10399,92
5º Ciclo		4908,75	962,36	5871,11
10º Ciclo				
15º Ciclo				
20º Ciclo				
25º Ciclo				

Foi aqui também comparado o tempo e energia despendida até a amostra B libertar 5,5 wt% de H₂. Estes dados são apresentados na Tabela 34. O 5º ciclo demorou menos 64,2% do tempo que o ciclo inicial demorou a chegar ao objetivo definido. O 10º ciclo também demorou menos 66,0% do tempo. O 15º, 20º e 25º ciclo demoraram menos 46,1%, 33,0% e 10,3% do tempo do ciclo inicial, respetivamente. A cinética de dessorção do 5º e 10º ciclo foi sensivelmente 3 vezes superior ao ciclo inicial. Em termos energéticos, o ciclo inicial foi o único ciclo que necessitou de energia de aquecimento da amostra até aos 300°C. Esta energia de aquecimento foi de 5491,17 kJ/g MgH₂. A energia consumida durante a sua dessorção de H₂ foi 2472,30 kJ/g MgH₂, que totaliza a energia consumida no ciclo inicial de dessorção em 7963,47 kJ/g MgH₂ para atingir a meta dos 5,5wt% de H₂. A energia consumida no processo de absorção foi considerada como valor constante de 962,36 kJ/g MgH₂ para todos os ciclos realizados. Comparando apenas a energia de dessorção, no 5º, 10º, 15º, 20º e 25º ciclo, a energia consumida foi respetivamente inferior em 64,7%, 67,2%, 46,4%, 32,8% e 9,7%, relativamente ao ciclo inicial, até atingirem os 5,5wt% de dessorção de H₂.

Tabela 34 – Tempo, Cinética e Energia consumida na absorção e dessorção para os vários ciclos até atingir 5,5wt% de H₂

	Ciclo Inicial	5º Ciclo	10º Ciclo	15º Ciclo	20º Ciclo	25º Ciclo
Tempo (s)	5450	1950	1800	2940	3650	4890
Cinética (wt%/min)	0,06	0,17	0,18	0,11	0,09	0,07
Energia Absorção (kJ/g MgH ₂)	-	962,36	962,36	962,36	962,36	962,36
Energia Aquecimento (kJ/g MgH ₂)	5491,17	-	-	-	-	-
Energia Dessorção (kJ/g MgH ₂)	2472,30	873,12	810,98	1324,76	1660,36	2231,63
Energia Total (kJ/g MgH ₂)	7963,47	1835,48	1773,34	2287,12	2622,72	3193,99

4.3 Caracterização das amostras por Difração de Raio-X (DRX)

A tecnologia de difração de Raios-X é usada numa vasta gama de estudos de caracterização de materiais. Esta tecnologia permite analisar a estrutura cristalina do material através de Raios-X, ao registar a imagem e angulo de difração dos raios que atravessam a estrutura do material. Através da medição do angulo e intensidade é possível detetar e identificar os átomos e compostos químicos que compõe a amostra e as suas posições médias na estrutura. Esta tecnologia é muito útil na área científica uma vez que muitos materiais de investigação possuem estruturas cristalinas e são catalogados através deste método.

O objetivo desta secção foi investigar a influência do catalisador na estrutura cristalina da amostra, recorrendo para isso à preparação, teste e análise de várias misturas. Estas amostras foram aqui designadas por X₁, X₂, X₃ e X₄ e as suas características, tal como as condições de preparação e produtos de reação obtidos encontram-se na Tabela 35. Estas foram submetidas para análise num laboratório exterior ao TEMA.

A X₁ é uma amostra composta pelo catalisador TiO₂ P25, a X₂ é a amostra com 90wt%MgH₂ e 10wt%TiO₂, a X₃ contém 10wt%MgH₂ e 90wt%TiO₂ (TiO₂+ 0.3MgH₂) e a X₄ contém 40wt% de MgH₂ e 60wt% de TiO₂ (MgH₂+ 0.5TiO₂).

Tabela 35 - Características das amostras testadas por DRX

Amostra	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
Composição	TiO ₂ (P25)	MgH ₂ + 0.3TiO ₂ (10 wt%TiO ₂)	TiO ₂ + 0.3MgH ₂ (TiO ₂ +10 wt.% MgH ₂)	MgH ₂ + 0.5TiO ₂ (60wt%TiO ₂ +40 wt.% MgH ₂)
Período de Moagem	0 h	5 h	30 h	30h
Produtos Obtidos	TiO ₂ (P25)	TiO ₂ , MgH ₂ e Ti-Mg-O	Ti ₂ O ₃ e TiO	Ti-Mg-O

Para as medições de armazenamento de H₂ no MgH₂ foi utilizada a mais pequena quantidade de catalisador possível, 3 wt%, no entanto, para a caracterização de materiais pela tecnologia DRX, essa quantidade poderia ser insuficiente, uma vez que pequenas interferências e ruídos colocam em risco a deteção de picos de intensidade correspondentes a fases que se encontram presentes em quantidades inferiores, pelo que foi utilizada uma concentração de 10wt% de TiO₂, na amostra X₂.

De forma a compreender a possibilidade de interação química entre o MgH₂ e o catalisador TiO₂, foi realizado um estudo de difração de Raios-X (DRX) a elevadas temperaturas em condições de vácuo para a amostra X₂, com 10wt% de TiO₂.

Primeiramente as fases presentes na amostra foram monitorizadas a 25°C, previamente ao início do tratamento térmico. O padrão de DRX gravado a 25°C ilustra a presença de TiO₂ na forma de anatase tal como a presença de MgH₂, na amostra preparada. É possível denotar que não existe uma quantidade considerável de MgO, que ocorre geralmente na posição de pico de 43°, pelo que é possível afirmar que a qualidade da amostra é boa. O MgO está associado a perdas na capacidade de armazenamento do MgH₂.

Uma vez que o MgH_2 liberta geralmente H_2 no intervalo de temperatura de 300-400°C, o perfil de DRX foi dessa forma monitorizado entre as temperaturas de 280-420°C com um intervalo de 20°C cada.

O teste de DRX a 280°C revelou que a intensidade do pico de TiO_2 diminuiu acentuadamente e ocorreu a formação de um pico perto de 43° (que é próximo da posição de pico de MgO). Esta ocorrência é indicativa de que aconteceu uma reação química entre o MgH_2 e o TiO_2 aquando do aumento de temperatura de 25°C para 280°C. Os picos do restante TiO_2 desapareceram gradualmente e um novo pico posicionado a 43,3° aumentou consideravelmente de tamanho quando o teste foi desenvolvido entre os 280°C e 420°C. A maior largura que este apresenta comparativamente com os picos de Mg/MgH_2 existentes indica que o tamanho da estrutura é bastante mais pequeno do que o de Mg/MgH_2 . Estes resultados indicam que o catalisador assegura uma melhor e maior cobertura da área de superfície sobre as partículas de Mg/MgH_2 , que por sua vez facilitam a dessorção de H_2 .

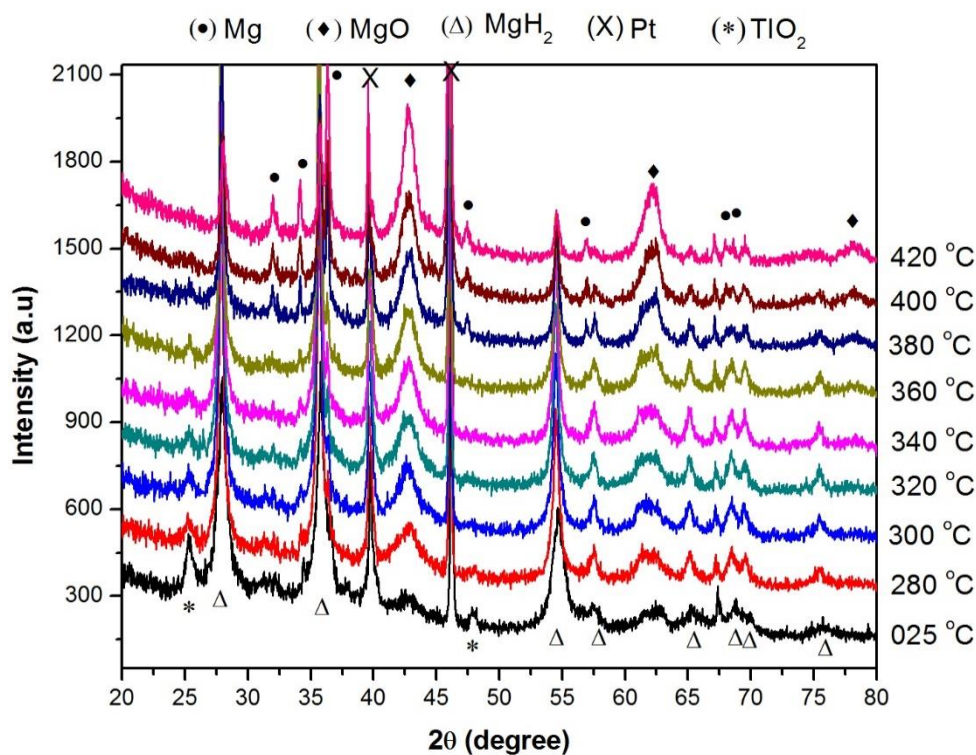


Figura 42 - Teste de DRX para a amostra X_2 a diferentes temperaturas

A exposição acidental da superfície do MgH_2 ao oxigénio durante o processo de tratamento térmico pode degradar o sistema ao cobrir as partículas de MgH_2 com uma camada de óxido inativo, MgO . As partículas de MgH_2 cobertas de MgO têm fraco desempenho e necessitam por isso de temperaturas superiores para libertarem H_2 .

Uma investigação recente com outro catalisador, o Nb_2O_5 , demonstrou que o metal Nióbio, Nb, dissolveu a camada de MgO , que por sua vez permitiu uma dessorção melhor de H_2 do Hidreto. Esta capacidade de dissolução por parte do metal é inédita e ocorreu muito próxima da posição de formação do MgO [43].

No caso estudado, tal como é demonstrado pela Figura 42, o crescimento da posição de pico próximo de $43,3^\circ$ quando a mistura de MgH_2 e $10wt\%TiO_2$ é aquecida a temperaturas mais elevadas confirma que o produto $Mg-O$ é formado como resultado da reação entre TiO_2 e MgH_2 . Enquanto a quantidade de TiO_2 diminuiu na amostra, não é verificável a existência de uma fase do metal Ti , tanto na sua forma elementar como composto. Desta forma foram necessárias mais caracterizações de amostras. Assim foram preparadas mais duas amostras, a amostra X_3 e a X_4 , com composições de $TiO_2 + 0.3MgH_2$ e $MgH_2 + 0.5TiO_2$, respetivamente, com uma moagem de esferas de 30 horas. O padrão da análise de DRX para as amostras ativadas por 30 horas de moagem mecânica das amostras X_3 e X_4 é mostrado na Figura 43. Para comparação o padrão de DRX da amostra X_1 é também analisado. O perfil de DRX sugere que ocorreu uma reação química para ambas as amostras processadas por moagem mecânica. O produto existente da amostra X_3 foi identificado como Ti_2O_3 .

Não foram encontrados picos de $MgH_2/Mg/MgO$ que provem a existência dessas fases de Mg . Para a amostra X_4 , é possível identificar a existência de uma única fase, próxima do pico de MgO . Este teste de DRX não mostra a existência de titânio em nenhuma outra forma ou fase. É desta forma possível afirmar que o produto obtido da amostra X_4 contém $Ti-Mg$ sob a forma de $Mg_xTi_yO_{x+y}$. A análise de DRX da amostra X_3 e X_4 revelou que mesmo quando o MgH_2 existe em frações inferiores na amostra de MgH_2/TiO_2 , ocorre a redução química de TiO_2 pelo MgH_2 . Quando a fração de MgH_2 é dominante, como foi o caso do procedimento experimental, ocorre uma ainda maior redução química do TiO_2 que resulta na formação de $Mg-Ti$ combinado com a fase de óxido. Assim esta avaliação reitera a avaliação feita anteriormente para a amostra X_2 .

No diagrama está também presente a fase do metal Ferro (Fe), que embora não faça diretamente parte dos materiais usados, advém de impurezas do processo de moagem mecânica, que usa esferas e o recipiente de aço inoxidável.

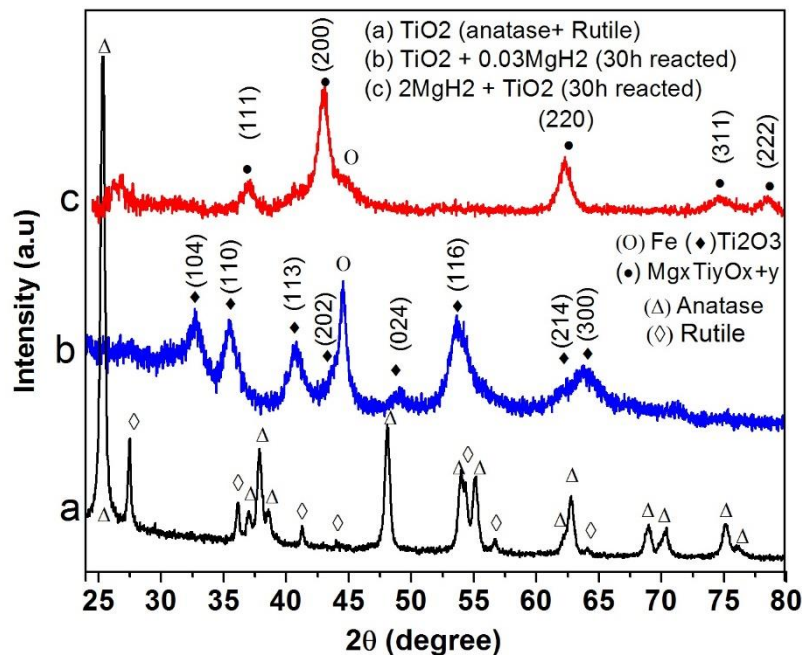


Figura 43 - Teste de DRX das amostras X_1 , X_3 e X_4

4.4 Análise Comparativa

Esta secção tem como objetivo avaliar o desempenho cinético e termodinâmico das várias amostras testadas sob diferentes condições e seguidamente relacionar os resultados obtidos nos trabalhos experimentais com os resultados de outros estudos da literatura, que incluem a utilização de catalisadores em amostras de MgH_2 . Dado que os parâmetros utilizados são muito variados, foi difícil encontrar na literatura estudos realizados sob as mesmas condições, nomeadamente de tempo de moagem mecânica, rácio de massa de amostra e esferas e quantidade de catalisador utilizado na amostra. Desta forma todos os parâmetros dos estudos de literatura são apresentados na Tabela 36, após um curto resumo dos resultados obtidos nos trabalhos realizados e nos artigos de literatura.

4.4.1 Efeito do catalisador

O trabalho experimental de estudo do efeito do catalisador permitiu comparar o desempenho do processo de dessorção do ciclo inicial entre a amostra A, MgH_2 sem catalisador, e a amostra B, MgH_2 com 3wt% TiO_2 . Ambas as amostras foram testadas após 5h de moagem mecânica com um rácio de massa de esferas e massa de amostra de 70:1, e sob as mesmas condições, temperatura a 300°C e pressão de 1 bar. A amostra B demonstrou uma cinética de reação mais elevada e também uma maior quantidade de H_2 libertado, 6,05wt%, relativamente à amostra A com 5,73wt%, ao fim de 3 horas de dessorção. A 300°C e ao fim de 1 h, a quantidade de H_2 libertado foi de 2,57wt% e 4,55wt%, para a amostra A e B, respetivamente. O catalisador TiO_2 teve claramente um impacto positivo na cinética da dessorção, para o período de dessorção avaliado, no primeiro ciclo de dessorção.

Malka et al. avaliaram em 2011 o efeito de vários iodetos metálicos como catalisadores do Hidreto de Magnésio [44]. Estes catalisadores foram, o ZrF_4 , NbF_5 e o TiCl_3 , tendo sido utilizada uma percentagem mássica de 7wt% de catalisador em cada amostra. O processo de dessorção de H_2 foi desenvolvido a 325°C para todas as amostras. A libertação de H_2 ocorreu de forma rápida. A amostra com ZrF_4 libertou todo o conteúdo de H_2 , 6,3wt% em apenas 2,2 minutos. A amostra com NbF_5 demorou 3,2 minutos a libertar 6,2 wt% de H_2 e a amostra com TiCl_3 levou 4,5 minutos a libertar 6,1wt% de H_2 . Este grupo de catalisadores apresenta claramente vantagens pela sua rapidez de dessorção de H_2 , premissa importante para a aplicabilidade e viabilidade deste hidreto nos sistemas de armazenamento.

Conceição et al. realizaram em 2013 uma avaliação de um dos catalisadores de MgH_2 mais promissores, o Nb_2O_5 [45]. Foram utilizadas várias amostras com diferentes quantidades de catalisador sendo que aqui são avaliadas duas, 1wt% e 5wt% de Nb_2O_5 . O processo de dessorção desenvolvido a 300°C mostrou que para a amostra com 1wt% de Nb_2O_5 , 5,5wt% de H_2 foi libertado em 16 minutos e para a amostra com 5wt% de catalisador, 6,0wt% de H_2 foi libertado ao fim de 6 minutos. Este estudo demonstrou também a influência que o catalisador tem na dessorção de H_2 , e como uma percentagem mássica de 1wt% de catalisador é menos vantajosa do que 5wt%.

Ismail avaliou em 2014 o desempenho de um catalisador, o FeCl_3 , no MgH_2 [46]. Este autor testou várias quantidades de catalisador, 5wt%, 10wt%, 15wt% e 20wt%. A capacidade de armazenamento de H_2 diminuiu com o aumento da quantidade de catalisador e foi de 6,5wt% de H_2 para as quantidades de 5wt% e 10wt% de catalisador, e 6,0wt% de H_2 para 15wt% e 20wt%

de catalisador. Foi realizado um processo de dessorção a 300°C em que foram libertados ao fim de 30 minutos 5,06wt%, 5,75wt%, 4,77wt% e 4,06wt% de H₂, respetivamente para as amostras com 5wt%, 10wt%, 15wt% e 20wt% de catalisador. Este estudo demonstrou que o catalisador pode ser benéfico até uma certa quantidade, sendo a partir desse valor pode influenciar negativamente o desempenho da amostra. Para este estudo a quantidade de catalisador ideal foi 10wt% de FeCl₃.

Pela avaliação dos resultados desta dissertação e destes e de outros artigos presentes na literatura, é possível afirmar que uma variedade de catalisadores têm um efeito positivo na cinética de dessorção do H₂. No entanto, a sua maioria influencia negativamente a capacidade gravimétrica do hidreto, reduzindo-a, para valores entre 6,0 e 6,7wt%. Os catalisadores com maior interesse de investigação são os metais, óxidos metálicos e iodetos metálicos.

4.4.2 Efeito da Temperatura

O trabalho de efeito da temperatura utilizou duas amostras, B e B₁, com a mesma composição, 97wt% MgH₂ com 3wt% TiO₂ a temperaturas diferentes, 300°C e 320°C. Tal como para o trabalho do efeito do catalisador, as amostras foram testadas no ciclo inicial de dessorção, após o processo de moagem mecânica de 5 horas. A amostra B₁ demonstrou um melhor desempenho cinético e de capacidade de H₂ do que a amostra B. Ao fim de 10 minutos a amostra B₁ tinha libertado 3,54wt% de H₂ enquanto a amostra B tinha libertado apenas 0,22wt%, a 300°C. Ao fim de 30 minutos a amostra B₁ tinha libertado 6,03wt% e a amostra B, 2,12wt%. A quantidade de H₂ libertado diferiu nas duas amostras, sendo 6,05wt% para a amostra B e 6,34wt% para a amostra B₁.

Mao et al. desenvolveram em 2010 um estudo de armazenamento de H₂ com a utilização de dois catalisadores, o NiCl₂ e o CoCl₂ [47]. Cada um dos catalisadores teve um peso de 10wt% na amostra. O processo de dessorção foi realizado a duas temperaturas, 300°C e 350°C. A 300°C a amostra com o catalisador NiCl₂ libertou 4,58wt% de H₂ ao fim de 1 hora, enquanto a amostra com CoCl₂ libertou 2,21 wt%, no mesmo período. A 350°C a amostra com NiCl₂ libertou 5,78wt% em 3,5 minutos e sob as mesmas condições e no mesmo intervalo de tempo a amostra com CoCl₂ libertou 3,41wt% de H₂. Este estudo demonstrou que o NiCl₂ e portanto os catalisadores baseados no metal Ni, apresentam melhores desempenhos cinéticos e gravimétricos do que os catalisadores baseados no metal Co, sendo estes resultados mais notórios a temperaturas mais elevadas.

Jia et al. realizaram em 2012 uma investigação sobre o desempenho de uma amostra de MgH₂ com o catalisador, um compósito de carbono ativado (AC) [48]. A composição desta amostra foi de 95wt% MgH₂ e 5wt% AC, sendo testada a duas temperaturas, 300°C e 330°C. A 330°C a amostra libertou 6,5wt% de H₂ ao fim de 30 minutos enquanto que à temperatura de 300°C libertou aproximadamente 3,0wt%. Tal como verificado nos resultados do procedimento experimental para o efeito de temperatura, este artigo comprova também a diferença significativa da cinética de reação para diferenças de temperatura relativamente pequenas, neste caso de 30°C. Ismail no seu artigo de 2014 referido já anteriormente avaliou o desempenho do catalisador, o FeCl₃, no armazenamento de H₂ no MgH₂ [46]. Para a amostra com 10wt% de catalisador e a 320°C foram libertados 5,45wt% de H₂ ao fim de 10 minutos. Este é um valor superior ao obtido no mesmo intervalo de tempo pela amostra B₁, 3,54wt%.

Ismail estudou novamente em 2015 o desempenho de um outro catalisador, o LaCl₃, numa amostra com 90wt% de MgH₂ e 10wt% de catalisador [49]. Este verificou que a 320°C a amostra

libertou 4,2 wt% em 5 minutos enquanto a amostra sem catalisador apenas libertou 0,2wt% no mesmo período e à mesma temperatura. Ao fim de 30 minutos a amostra chegou aos 6,0wt% de H₂ libertado. A cinética de reação deste catalisador é semelhante à cinética verificada na amostra B₁ com 10wt% TiO₂, para o período de 30 minutos. Através de um teste de TPD, foi determinado que a capacidade gravimétrica deste sistema foi de 6,7wt%, valor inferior à capacidade teórica do MgH₂.

O trabalho experimental realizado e os estudos da literatura mostram a importância da temperatura na dessorção do MgH₂. É de notar que para a grande parte dos catalisadores a dessorção de H₂ a baixo de 300°C é ainda muito lenta e para já com pouca viabilidade. Os estudos científicos centram-se principalmente em temperaturas superiores a 300°C. Nestas condições os catalisadores apresentam elevados desempenhos, sendo de referir que as temperaturas de 320°C-350°C são as mais eficientes em termos de capacidade gravimétrica e cinética de dessorção.

4.4.3 Efeito dos ciclos de absorção/dessorção

O trabalho final de efeito dos ciclos de absorção e dessorção de H₂ analisou o desempenho cinético da amostra B ao longo de 25 ciclos de dessorção de H₂ a 300°C e 1 bar. Os resultados demonstraram que a quantidade de H₂ libertado aumentou de 6,05wt% no ciclo inicial para 6,15wt% e 6,16wt%, respetivamente, nos ciclos 5 e 10, e diminuiu nos seguintes ciclos. Para o 5º e 10º ciclo o desempenho cinético evoluiu positivamente relativamente ao ciclo inicial.

Ao fim de 10 minutos ocorreu a libertação de 0,22wt%, 1,14wt%, 1,68wt%, 0,99wt%, 0,98wt%, 0,95wt% para o ciclo inicial, 5º, 10º, 15º, 20º e 25º ciclos, respetivamente. A cinética da reação neste período não alterou significativamente a partir do 15º ciclo. Ao fim de 30 minutos a quantidade de H₂ libertado foi de 2,12wt%, 5,35wt%, 5,49wt%, 4,52wt%, 4,06wt%, 3,52wt% para o ciclo inicial, 5º, 10º, 15º, 20º e 25º ciclos, respetivamente. Neste intervalo de tempo é possível notar uma quebra progressiva do desempenho cinético da amostra a partir do 15º ciclo. Ao fim de 1 hora a quantidade de H₂ libertado foi de 4,55wt%, 5,95wt%, 5,97wt%, 5,66wt%, 5,49wt%, 5,03wt% para o ciclo inicial, 5º, 10º, 15º, 20º e 25º ciclos, respetivamente.

A 300°C todos os ciclos com exceção do ciclo inicial, apresentam uma dessorção superior a 5,0wt%. Na 2ª e 3ª horas a cinética da reação de dessorção é bastante lenta para todas as amostras, sendo superior para o ciclo inicial e o 25º ciclo de dessorção.

Mao et al. para além da comparação da dessorção a diferentes temperaturas realizaram também 10 ciclos de absorção e dessorção de H₂ a 350°C para a amostra com 10wt% de NiCl₂ [47].

Para o processo de dessorção foi verificado que existe uma deterioração da capacidade de H₂ e da cinética da dessorção ao longo de vários ciclos. Para o ciclo inicial de dessorção de H₂ a 350°C a amostra libertou cerca de 6wt% ao fim de 5 min e para o 10º ciclo de dessorção a amostra já só libertou 5,23wt% no mesmo intervalo. No trabalho experimental subjacente à avaliação do efeito dos ciclos de absorção e dessorção do TiO₂ foi também notada uma quebra na capacidade e cinética da dessorção, a partir do 15º ciclo.

Não foram encontrados artigos suficientes relacionados com o comportamento das amostras com catalisador nos ciclos de absorção e dessorção de H₂, pelo que não é possível realizar uma comparação detalhada. No entanto, o desempenho gravimétrico e cinético da amostra B nos primeiros 10 ciclos de dessorção é interessante e poderá motivar um estudo mais aprofundado em

trabalho futuro. O ciclo inicial apresenta normalmente desempenhos mais fracos, dado que é o ciclo de ativação da amostra.

A Tabela 36 mostra resumidamente as condições de preparação e utilização de cada amostra, com diferentes composições. A coluna denominada ‘características de moagem’ apresenta o tempo útil de moagem em horas e o rácio de massa de esferas e massa de amostra, para amostras com diferentes composições. As condições de dessorção indicam a temperatura e pressão do processo de dessorção. A capacidade gravimétrica aqui indicada apresenta valores de dessorção a temperatura constante e também valores totais de dessorção através do processo de TPD. Este processo eleva a temperatura até valores próximos de 500°C, por forma a desenvolver uma dessorção completa do H₂. A capacidade gravimétrica do processo de dessorção foi também apresentada para dois intervalos de tempo, 30 minutos e 1 hora.

Tabela 36 – Características e desempenho gravimétrico de amostras de MgH₂ deste trabalho e da literatura

Composição da amostra	Características de Moagem	Condições de dessorção	Capacidade gravimétrica (wt%)	Capacidade gravimétrica (wt%)		Ref.
				30 min	1 h	
100wt% MgH ₂	5 h (70:1)	300 °C e 1 bar	5,73	0,66	2,57	Resultados deste Trabalho
MgH ₂ +3wt% TiO ₂		320 °C e 1 bar	6,05	2,12	4,55	
MgH ₂ +7wt% NbF ₅	1 h (25:1)	325°C e 1 bar	6,20	6,20	-	[44]
MgH ₂ +7wt% TiCl ₃			6,10	6,10	-	
MgH ₂ +7wt% ZrF ₄			6,30	6,30	-	
MgH ₂ +1wt% Nb ₂ O ₅	24 h	300 °C e 0,1 bar	-	5,50	-	[45]
MgH ₂ +5wt% Nb ₂ O ₅			-	6,00	-	
MgH ₂ +5wt% FeCl ₃	1 h (40:1)	300 °C e 1 bar	7,00 (TPD)	5,06	-	[46]
MgH ₂ +10wt% FeCl ₃			6,50 (TPD)	5,75	-	
MgH ₂ +10wt% CoCl ₂	2 h	300°C e 0,01 bar	~6,50 (TPD)	-	2,21	[47]
MgH ₂ +10wt% NiCl ₂			~6,40 (TPD)	-	4,58	
MgH ₂ +5wt% AC	4 h (40:1)	300°C e 0,01 bar	-	3,00	-	[48]
		330°C e 0,01 bar	-	6,50	-	
MgH ₂ +10wt% LaCl ₃	1 h (30:1)	300 °C e 1 bar	6,70 (TPD)	6,00	-	[49]

4.5 Otimização do Procedimento Experimental

Após uma avaliação dos consumos do procedimento experimental surgiu o interesse de realização de uma análise pormenorizada dos dois processos que mais consomem energia, a moagem de esferas e a dessorção de H₂. O objetivo deste subcapítulo é apresentar os cálculos e as medidas que podem otimizar estes processos do ponto de vista energético. Uma análise detalhada de vias alternativas para cada um dos processos é apresentada de seguida.

4.5.1 Moagem de Esferas

A máquina de moagem de esferas possui duas estações de moagem, em que são colocados os recipientes com os seus conteúdos. Durante este processo foi apenas utilizada uma das estações de cada vez. Uma forma de otimizar este processo é colocar dois recipientes com amostras e esferas em moagem simultânea. Um outro método de otimização passa por aumentar a quantidade de amostra no recipiente durante este processo. Cada recipiente possui um volume útil de 250 cm³. Mantendo um rácio de massa de esferas e massa de amostra de 70:1, foi analisado o impacto energético de utilização de 20% de volume em cada recipiente. Estes valores pressupõem que as propriedades e a capacidade de dessorção das amostras não se alteram.

A equação 14 traduz as quantidades mássicas de amostra e esferas a colocar no recipiente com 20% do volume total, 50cm³.

$$x \left(\frac{0,97}{1,45} + \frac{0,03}{4,23} \right) \frac{g}{cm^3} + \frac{70x}{7,7} \frac{g}{cm^3} = 50 \text{ cm}^3 \quad (14)$$

Na equação 14, 0,97 e 0,03 são as frações de massa de MgH₂ e TiO₂, respetivamente, 1,45g/cm³ é a densidade do MgH₂, 4,23g/cm³ é a densidade do TiO₂, 7,7 g/cm³ é a densidade das esferas, x é a massa em gramas da amostra de MgH₂ com catalisador TiO₂ e $70x$ é a massa em gramas das esferas que efetuam a moagem.

Pela mesma equação foi possível concluir que o volume utilizado no cenário experimental para uma massa de amostra de 1,25 g foi de 12,2 cm³ aproximadamente 5% do volume total do recipiente.

Da equação anterior resulta uma massa de amostra de 5,06 g (97wt% MgH₂ + 3wt% TiO₂) e uma massa de esferas de 354 g, para cada um dos recipientes (Tabela 37). Esta massa de esferas equivale a 20 esferas grandes e 5 esferas pequenas, em cada recipiente. A massa de MgH₂ nestas condições nos dois recipientes será 9,82 g e de 0,30g de TiO₂.

Tabela 37 - Massa de amostras e esferas por processo de moagem

Cenário	Amostra (g)	Esferas (g)	Total (g)
Pré-otimização	1,25	175	176,25
Pós-Otimização	10,12	708	718,12

Simulando uma massa total de 359 g com esferas em cada um dos recipientes, foi iniciado o processo de moagem com os mesmos parâmetros utilizados no cenário experimental, nomeadamente o tempo de moagem total de 5 horas e 38 minutos.

Simultaneamente foram medidos os valores de tensão e corrente elétrica para os mesmos intervalos referidos na secção 4.1.3.

A diferença de massa na máquina de moagem de esferas entre o cenário experimental e o cenário considerado para a otimização é de aproximadamente 540 g a mais para este último. Desta forma é esperado um aumento do consumo de energia para este processo.

O registo dos valores de corrente consumida pelo equipamento é apresentado no gráfico da Figura 44. A tensão manteve-se constante nos 210 V. O valor máximo de corrente no período de moagem foi 1,34 A e o valor mínimo foi 0,66 A. Para o intervalo de moagem, em que o motor está em pausa, a corrente, potência e energia tiveram os mesmos valores apresentados na secção 4.1.3.

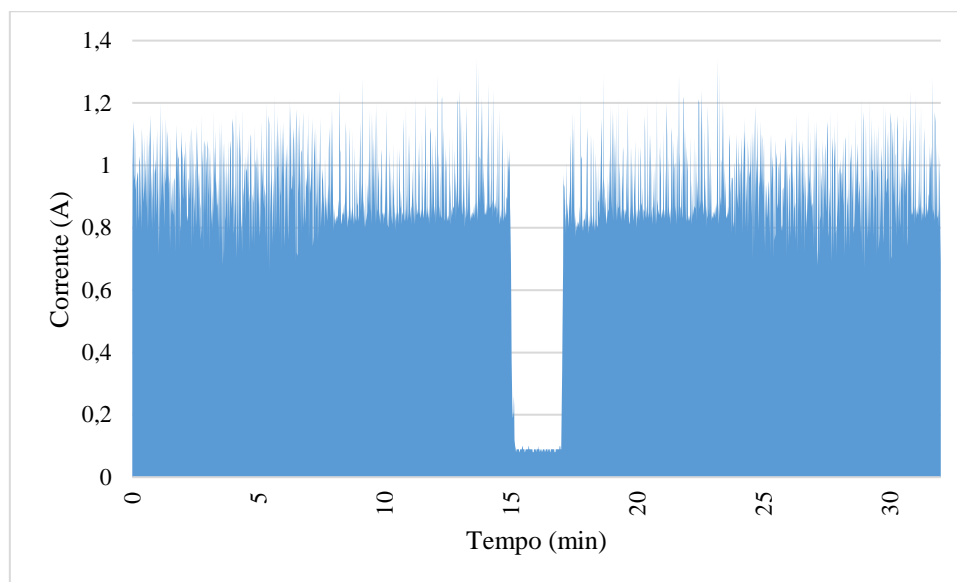


Figura 44 - Corrente elétrica medida na máquina de moagem após otimização

Com os dados obtidos foi calculado o valor médio de corrente, 0,89 A. A potência elétrica média foi 186,9 W, que durante o período de 5 horas de moagem resultou num consumo energético de 3364,20 kJ (Tabela 38).

Tabela 38 - Dados das medições de V e I do período de moagem após otimização

Tensão (V)	210
Corrente média (A)	0,89
Potência (W)	186,9
Energia (kJ)	3364,20

Juntando a este valor de energia, o valor de consumo durante os intervalos, 23,94 kJ (Tabela 16), o consumo total de energia para este processo de moagem mecânica otimizado foi de 3388,14 kJ. Este valor representa um aumento de consumo de 18,5% neste processo relativamente ao cenário experimental.

No fim deste subcapítulo é avaliado o impacto que estas medidas e dados terão na análise de inventário.

4.5.2 Dessorção de H₂

Para ambos os processos de absorção e dessorção de H₂ foi utilizada uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Esta taxa permite um aquecimento mais suave da amostra relativamente a outras taxas de aquecimento superiores. Do ponto de vista energético, não é conhecida a influência da taxa de aquecimento no consumo de energia do forno durante o procedimento experimental pelo que foi delineado o objetivo de quantificar o impacto energético de diferentes taxas de aquecimento.

Desta forma, utilizando os métodos referidos na secção 3.5.3, foram efetuadas medições de potência e energia elétrica consumida pelo forno para as taxas de aquecimento de 4°C/min, 5°C/min e 10°C/min, com o objetivo de comparar os seus consumos e avaliar a melhor taxa de aquecimento a ser utilizada. Estas taxas de aquecimento foram testadas unicamente para a temperatura de 300°C na amostra e temperatura respetiva de 410°C no forno.

Primeiramente são apresentados os valores das medições do forno a uma taxa de aquecimento de 4°C/min (Figura 45). Para esta taxa o período de tempo necessário para atingir uma temperatura de 300°C na amostra foi de 2 horas e 10 minutos. Neste intervalo o fator de carga máximo do forno foi 35,6% e o fator de carga mínimo foi de 0%. Durante este período a carga do forno foi aumentando progressivamente à medida que a temperatura era superior. Ao chegar à temperatura máxima programada o forno foi ligado e desligado conforme as necessidades para manter a temperatura constante. Para o período de dessorção com duração de 3 horas, o fator de carga do forno apresentou também variações, mas este foi estabilizando com o decorrer do processo. Nesse período o seu valor máximo foi 27,5% e o mínimo 2,3%.

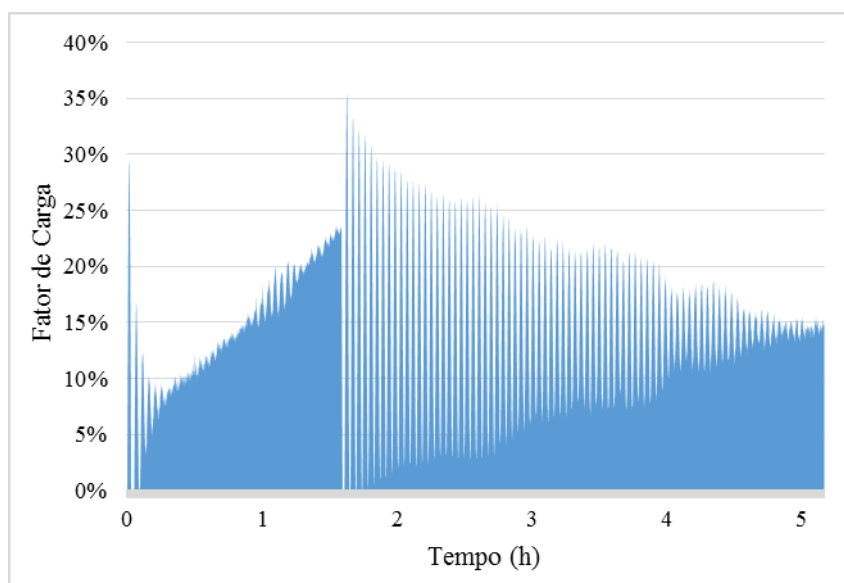


Figura 45 - Fator de carga do Forno para uma taxa de aquecimento de 4°C/min

A potência e o fator de carga estão diretamente relacionados e apresentaram a mesma evolução. A potência fornecida pelo forno, no período de aquecimento, teve um valor máximo de 160,82 W e valor mínimo de 21,4 W. Durante o período de dessorção de H₂ a potência máxima foi 129,10 W e a potência mínima foi 30,40 W (Figura 46).

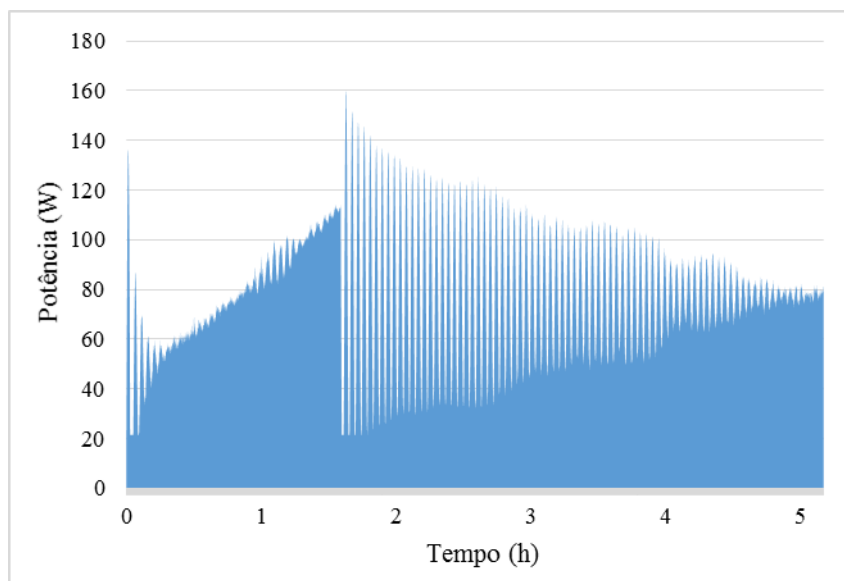


Figura 46 – Potência do Forno para uma taxa de aquecimento de 4°C/min

Para a taxa de aquecimento de 4°C/min, ao contrário da taxa usada no cenário experimental, a energia consumida no período de aquecimento foi inferior à energia do período de dessorção. A energia consumida durante as 2 horas e 10 minutos do período de aquecimento foi 613,14 kJ, que representa 42,2% da energia total consumida ao fim de 5 horas e 10 minutos do processo de dessorção. A energia consumida no período da dessorção foi 840,41 kJ que equivale a 57,8% dos 1453,55 kJ de energia total (Tabela 39).

Tabela 39 - Consumo de energia no Forno para uma taxa de 4°C/min

Período	Duração (h:m)	Energia (kJ)
Aquecimento	2:10	613,14
Dessorção	3:00	840,41
Total	5:10	1453,55

Para a taxa de aquecimento de 5°C/min foi necessário 1 hora e 57 minutos até a amostra atingir a temperatura de início da dessorção. Durante este período o fator de carga do forno foi aumentando progressivamente até atingir a temperatura máxima no forno. Logo após e até ao fim do período de dessorção, o forno foi fornecendo a potência necessária para a manutenção da sua temperatura. Durante o período de aquecimento da amostra, o fator de carga máximo do forno foi 40,0% e o mínimo foi 0%. No período de dessorção, o fator de carga máximo foi 32,6% e o mínimo foi 0% (Figura 47).

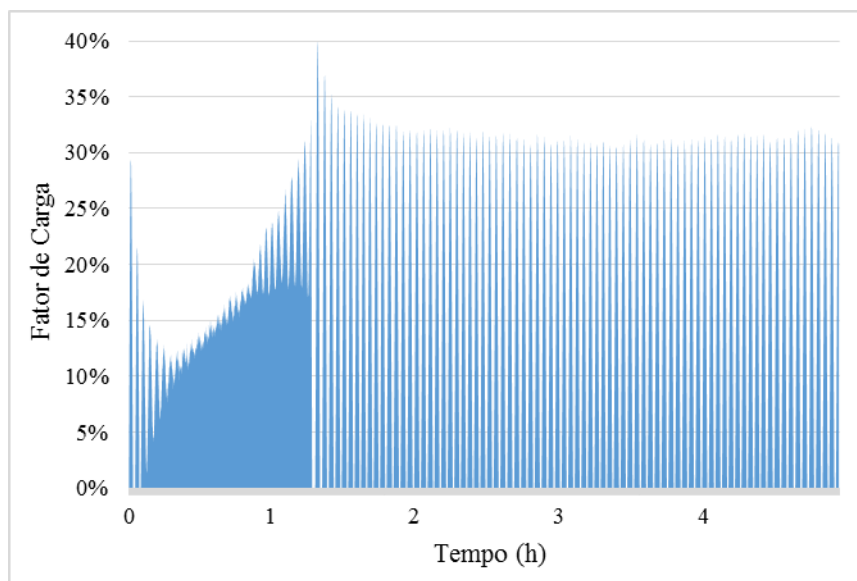


Figura 47 - Fator de carga do Forno para uma taxa de aquecimento de 5°C/min

A potência máxima durante o período de aquecimento foi 178,05 W e a potência mínima foi 21,4 W. No período de dessorção o valor máximo foi 149,07 W e o mínimo foi 21,4 W (Figura 48).

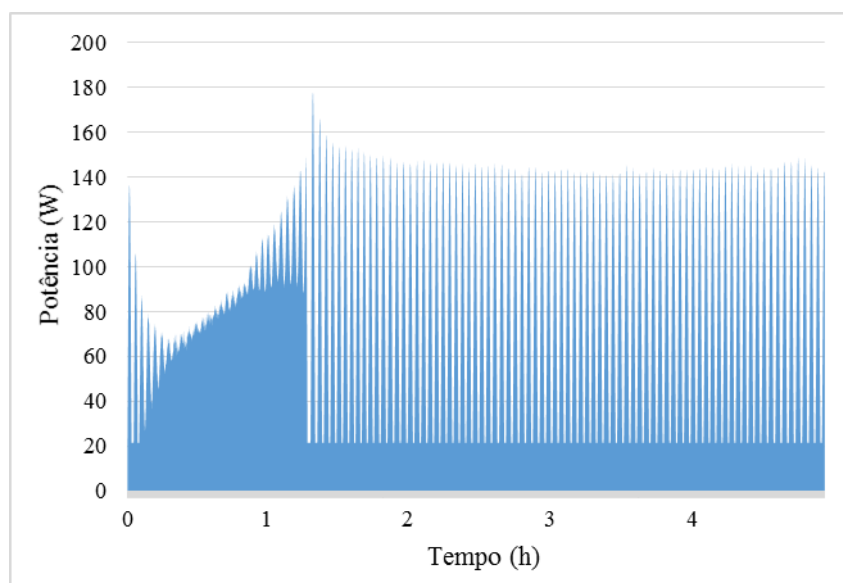


Figura 48 - Potência do Forno para uma taxa de aquecimento de 5°C/min

Tal como para a taxa de aquecimento de 4°C/min, a energia consumida para a taxa de 5°C/min foi superior para o período de dessorção. No período de aquecimento a energia consumida foi de 568,80 kJ que equivale a 40,8% do total. Para o período de dessorção o consumo de energia foi 825,83 kJ, que é 59,2% dos 1394,63 kJ de energia consumida (Tabela 40).

Tabela 40 - Consumo de energia no Forno para uma taxa de 5°C/min

Período	Duração (h:m)	Energia (kJ)
Aquecimento	1:57	568,80
Dessorção	3:00	825,83
Total	4:57	1394,63

Por último, a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ levou 1 hora e 59 minutos (idêntico à taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) a atingir e estabilizar a temperatura da amostra nos 300°C . Para este período o fator de carga máximo foi 67% e o mínimo foi 0%. Excetuando os picos de carga iniciais, o fator de carga e também a potência foram aumentando de forma gradual com a elevação da temperatura. O período de dessorção apresentou oscilações tal como em todas as outras taxas de aquecimentos, tendo como valores de carga máxima e mínimo, 30,7% e 0%, respetivamente (Figura 49).

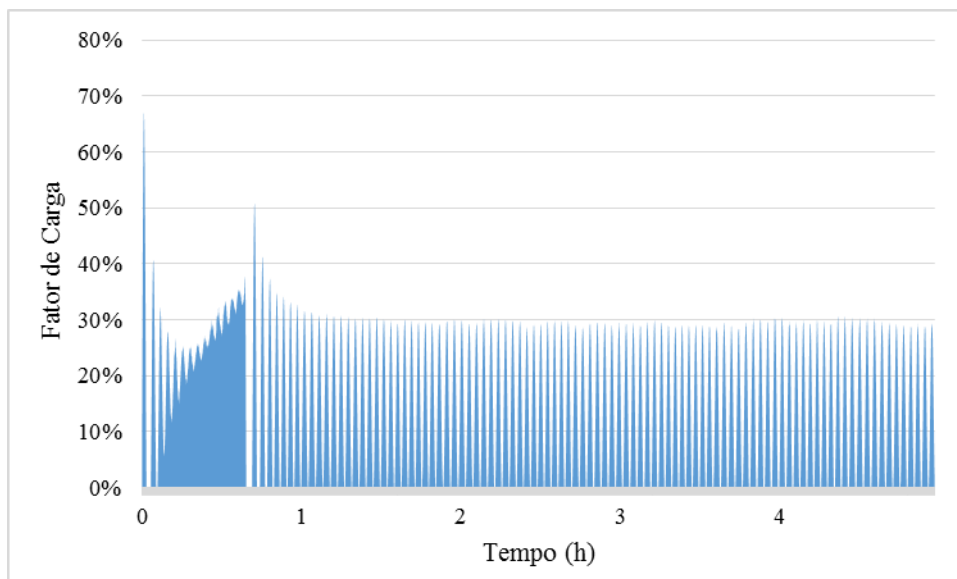


Figura 49 - Fator de carga do Forno para uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Em termos de potência o valor máximo para o período de aquecimento foi de 283,78 W e o mínimo foi 21,4 W. O período de dessorção apresentou valores máximo e mínimo de potência de 141,63 W e 21,4W, respetivamente (Figura 50).

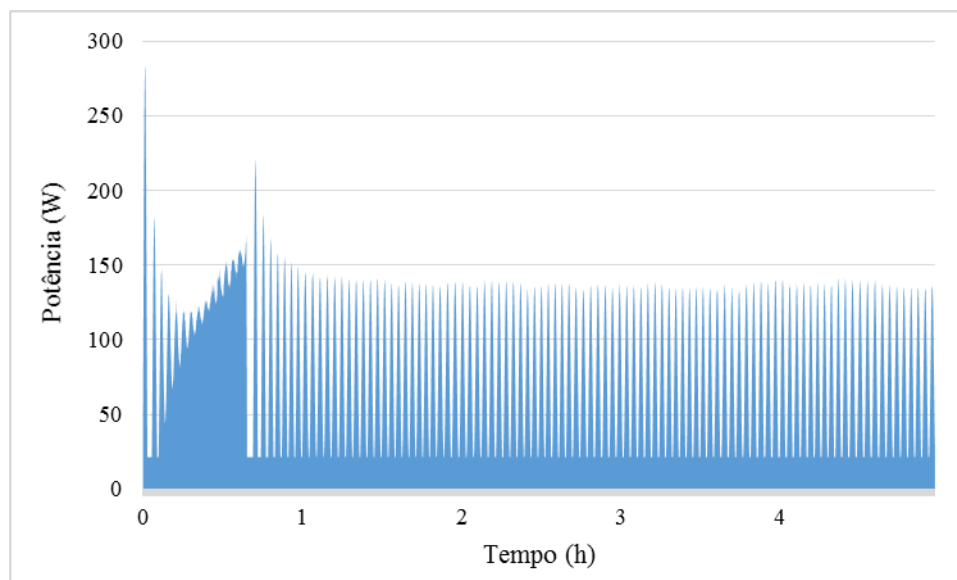


Figura 50 - Potência do Forno para uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

O processo de dessorção a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ teve duração total de 4 horas e 59 minutos. O período de dessorção representou a maior fatia de energia com 820,33 kJ (55,6%) dos 1477,18

kJ. O período de aquecimento consumiu 656,33 kJ, que equivale a 44,4% do total consumido (Tabela 41).

Tabela 41 - Consumo de energia no Forno para uma taxa de 10°C/min

Processo	Duração (h:m)	Energia (kJ)
Aquecimento	1:59	656,33
Dessorção	3:00	820,33
Total	4:59	1477,18

Após avaliação do fator de carga e potência de cada uma das taxas de aquecimento utilizadas, é de seguida efetuada uma comparação dos consumos energéticos para estas taxas em ambos os períodos de aquecimento e dessorção, e também globalmente.

Para as taxas de 4°C/min, 5°C/min e 10°C/min a duração do período de aquecimento foi de 2 horas e 10 minutos, 1 hora e 57 minutos e 1 hora e 59 minutos, respetivamente, sendo idêntica para todos eles. Já a taxa de 2°C/min utilizada no cenário experimental necessitou de 3 horas e 53 minutos de período de aquecimento.

Em termos energéticos, neste período, a taxa de 2°C/min apresentou o maior consumo, 862,11 kJ, seguido da taxa de 10°C/min e 4°C/min com 656,84 kJ e 613,14 kJ, respetivamente. A taxa que apresentou o menor consumo foi a de 5°C/min, com 568,80 kJ. As taxas de 4°C e 5°C/min apresentaram uma evolução de consumo semelhante mas dado que o período de aquecimento a 4°C/min foi mais prolongado, também a energia consumida foi superior (Figura 51).

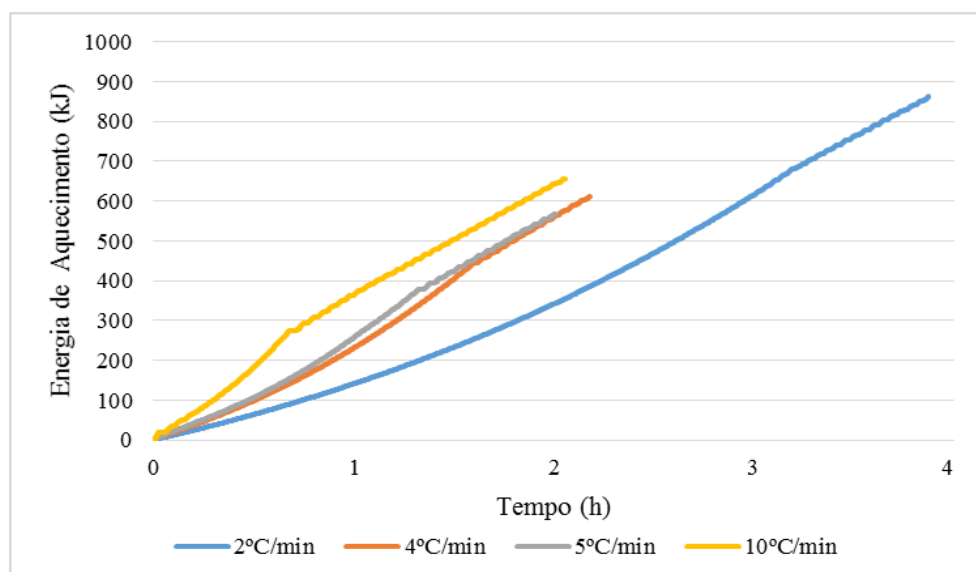


Figura 51 – Consumo de energia do forno no período de aquecimento para diferentes taxas

O consumo de energia durante o período de dessorção apresentou uma evolução linear para todas as taxas de aquecimento. Este consumo foi inferior para a taxa de aquecimento de 2°C/min com 770,67 kJ, uma vez que a esta taxa o fator de carga e a potência média apresentavam valores mais baixos comparativamente com as outras taxas. Para as taxas de 4°C, 5°C e 10°C o consumo foi respetivamente, 840,41 kJ, 825,83 kJ e 820,33 kJ (Figura 52).

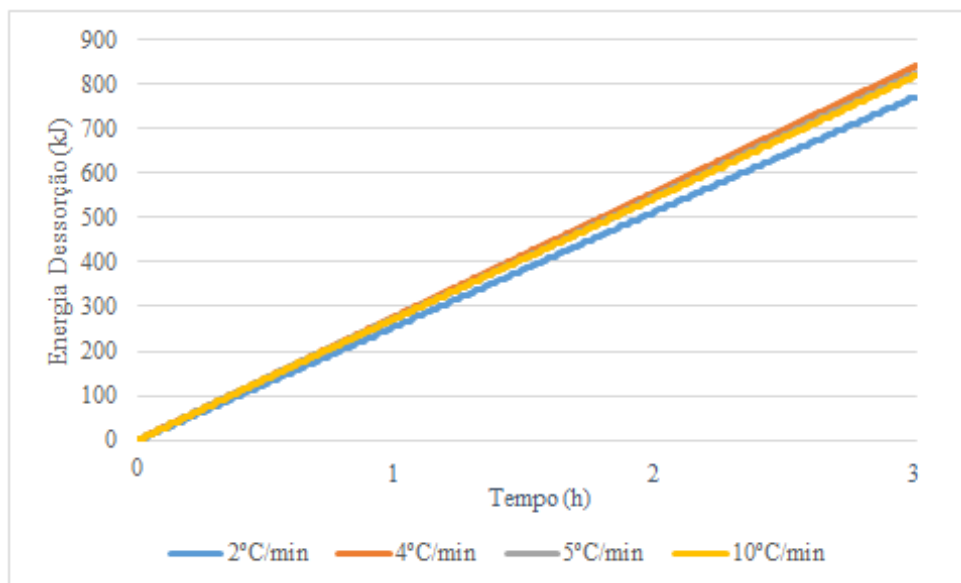


Figura 52 - Consumo de energia do forno no período de dessorção para diferentes taxas

O gráfico da Figura 53 mostra a evolução do consumo de energia durante todo o processo de dessorção, que inclui o período de aquecimento e de dessorção. As retas destes consumos são também lineares. Os processos com taxas de aquecimento de 4°C/min e 5°C/min apresentam uma evolução muito semelhante, mas o seu consumo difere substancialmente na parte final devido ao facto de terem uma duração diferente. O consumo total das taxas de 4°C e 10°C/min é bastante semelhante, 1453,55 kJ e 1477,17 kJ, respetivamente. Globalmente, a taxa que mais energia consome é a de 2°C/min, com 1632,78 kJ. A taxa mais económica em termos energéticos é a de 5°C/min com 1394,63 kJ.

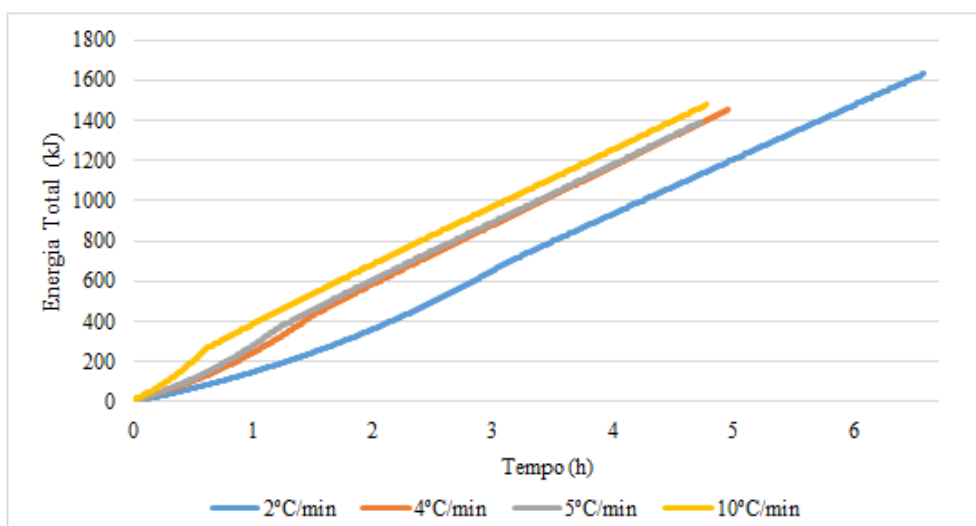


Figura 53 - Consumo de energia do forno no processo de dessorção para diferentes taxas

Na Tabela 42 são apresentados os consumos de cada um dos períodos para as taxas de aquecimento do forno avaliadas. Para o período de aquecimento, a melhor taxa a nível energético é a de 5°C/min. Esta taxa apresentou um consumo inferior de 34,0%, 7,2% e 13,4% relativamente às taxas de 2°C, 4°C e 10°C/min, respetivamente. No período de dessorção, a taxa com menor consumo foi a de 2°C/min. Em termos percentuais o seu consumo é inferior em 8,3%

relativamente à taxa de 4°C/min, 6,7% relativamente à taxa de 5°C/min e 6,0% inferior à taxa de 10°C/min. Globalmente a taxa de 5°C/min apresenta um consumo inferior de 14,6%, 4,0% e 5,6% em relação às taxas de 2°C, 4°C e 10°C/min, respetivamente. Desta forma, e de acordo com os resultados obtidos, a solução ideal para o desenvolvimento do processo de dessorção é utilizar uma taxa de aquecimento de 5°C/min durante o período de aquecimento da amostra e assim que a amostra atingir a temperatura a utilizar no processo de dessorção, alterar a taxa de aquecimento para uma taxa de 2°C/min durante o período de dessorção.

Tabela 42 - Consumo de energia no Forno para as diferentes taxas de aquecimento

Período	Energia (kJ)			
	2°C/min	4°C/min	5°C/min	10°C/min
Aquecimento	862,11	613,14	568,80	656,84
Dessorção	770,67	840,41	825,83	820,33
Total	1632,78	1453,55	1394,63	1477,17

Adicionalmente ao estudo e investigação de uma taxa de aquecimento mais eficiente energeticamente, a massa da amostra testada no interior do porta-amostras no processo de dessorção é outro aspeto que pode ser otimizado. A massa das amostras testadas variou entre 157 mg e 163 mg. Para otimização foi considerada uma massa de amostra de 500 mg (97wt% MgH₂ e 3wt% TiO₂). Utilizando uma proveta volumétrica de 500 mL foi possível realizar as medições de dessorção. Para este processo o objetivo foi determinar o valor de dessorção de H₂ ao fim de 3 horas desta amostra e o seu conteúdo energético em kJ/g MgH₂. Neste processo foi obtido um volume de H₂ de 325,5 cm³ que equivale a uma percentagem mássica de 6,03wt%. Este valor é aproximadamente igual ao valor obtido no cenário experimental para uma amostra com massa inferior (6,05wt%). A massa de H₂ contida neste volume foi 29,26 mg, sendo a sua energia equivalente de 7,24 kJ/g MgH₂ (Tabela 43).

Tabela 43 – Volume, massa e energia de H₂ libertado após otimização

H ₂	Amostra após otimização
Volume (cm ³)	325,5
wt %	6,03
Massa (mg)	29,26
Energia (kJ/g MgH ₂)	7,24

4.5.3 Impacto da otimização no inventário de dados

Nesta secção são estudados os efeitos e o impacto da otimização dos processos de moagem de esferas e dessorção no consumo e eficiência energética do procedimento experimental. Para esta avaliação foram considerados os consumos de energia por massa de MgH₂ para o ciclo inicial de dessorção a 300°C de temperatura para uma mesma amostra, antes e após otimização dos processos.

A Tabela 44 apresenta em síntese as medidas e alterações aos processos estudados, a moagem mecânica de esferas e a dessorção.

Tabela 44 - Medidas de otimização do procedimento experimental

Pré-Otimização	Pós-Otimização
1 recipiente por processo de moagem	2 recipientes em moagem simultânea
5% de utilização do recipiente de moagem	20% de utilização do recipiente
Taxa de aquecimento de 2°C/min no Forno para todo o processo de dessorção	Taxa de aquecimento de 5°C/min no Forno para o período de aquecimento
	Taxa de aquecimento de 2°C/min no Forno para o período de dessorção

Para o processo de dessorção foram recalculados os consumos de energia tendo em conta a utilização de uma taxa de aquecimento mais eficiente para cada uns dos períodos do processo. Desta forma o consumo de energia para o período de aquecimento foi 1172,78 kJ/g MgH₂ e para o período de dessorção foi 1589,01 kJ/g MgH₂, totalizando 2761,79 kJ/g MgH₂ de energia consumida durante todo o processo (Tabela 45).

Tabela 45 – Consumo de energia do processo de dessorção otimizado

Período	Taxa	Energia (kJ/g MgH ₂)
Aquecimento	5°C/min	1172,78
Dessorção	2°C/min	1589,01
Total	-	2761,79

A Tabela 46 mostra os dados de inventário das amostras pré e pós-otimização. A amostra pré-otimização contém os mesmos dados de inventário que a amostra B na secção 4.2.1 mais os dados de inventário relativos ao processo de absorção. Para a preparação da amostra foram utilizadas 1,21 g de MgH₂, 0,04 g de TiO₂, 33,89 g de Árgon e 39,20 kJ/g MgH₂. Na moagem de esferas a utilização da máquina de moagem representou um consumo de 2362,76 kJ/g MgH₂. Na transferência da amostra, o Árgon e a energia utilizada foram as mesmas que no processo de preparação da amostra, 33,89g de Ar e 39,20 kJ/g MgH₂. Para o processo de dessorção de H₂, a massa de amostra utilizada foi 0,162g (97wt% MgH₂ e 3wt%TiO₂) e a energia consumida foi de 10399,92 kJ/g MgH₂ e para o processo de absorção a energia consumida foi 962,36 kJ/ g MgH₂. Globalmente, a energia consumida para esta amostra foi de 12762,95kJ/g MgH₂.

Para a amostra após otimização, a massa de materiais utilizados no processo de preparação da amostra foi de 9,82 g de MgH₂, 0,30g de TiO₂ e 33,89 g de Árgon. A energia consumida pela bomba de vácuo 1 foi de 4,83 kJ/g MgH₂. Este valor representa uma diminuição de 89,8% da energia relativamente à amostra antes da otimização. No processo de moagem mecânica o consumo foi 345,02 kJ/g MgH₂, 89,8% inferior à energia deste processo no cenário experimental. Para o processo de transferência o Árgon utilizado foi de 33,89g e a energia 4,83 kJ/g MgH₂. A massa de amostra utilizada no processo de dessorção de H₂ foi de 0,500g, e após otimização da energia consumida no aquecimento e dessorção teve um valor de 2761,79 kJ/g MgH₂. Este valor foi inferior em 73,4% relativamente à amostra antes da otimização. O consumo de energia do processo de absorção foi 68,6% inferior, sendo o seu valor, 302,18 kJ/g MgH₂. Globalmente o

consumo energético para este último cenário experimental testado foi muito inferior ao cenário experimental base apresentado no subcapítulo 4.2, obtendo-se uma poupança e otimização energética de 75,2%.

Tabela 46 - Dados de inventário dos consumos de materiais e energia numa amostra antes e após otimização

		Preparação da Amostra	Moagem Mecânica de Esferas	Transferência da Amostra	Dessorção de H ₂	Absorção de H ₂	Total
Amostra – pré-otimização	Massa (g)	1,21	-	-	0,157	0,157	1,21
		0,04	-	-	0,005	0,005	0,04
		33,9	-	33,89	-	-	67,78
		-	-	-	-	-	-
	Energia (kJ/g MgH ₂)	39,2	2362,76	39,2	10399,92	962,36	13803,4
Amostra – pós-otimização	Massa (g)	9,82	-	-	0,485	0,485	9,82
		0,3	-	-	0,015	0,015	0,3
		33,9	-	33,89	-	-	67,78
		-	-	-	-	-	-
	Energia (kJ/g MgH ₂)	4,83	345,02	4,83	2761,79	302,18	3418,65

Para este cenário de otimização a etapa do procedimento experimental que apresentou o maior consumo foi a dessorção de H₂ com 80,8%. O processo de moagem mecânica representou 10,1% e o processo de absorção, 8,8% do consumo total enquanto os processos de preparação e transferência da amostra representaram 0,15% cada (Figura 54). O consumo total de energia para este cenário foi de 3418,65 kJ/g MgH₂, com um conteúdo energético de 7,24 kJ/g MgH₂. O rácio de energia de retorno energético relativamente à energia investida equivale a 1:472. Em comparação com o valor de 1:1906 da amostra B no cenário experimental, verifica-se uma melhoria de 75,2%. Ainda assim este valor é bastante elevado e levanta à partida questões de viabilidade, embora a esta escala utilizada, o laboratório, o objetivo seja principalmente verificar a aplicabilidade dos processos do ponto de vista científico e tecnológico e não tanto do ponto de vista energético e económico.

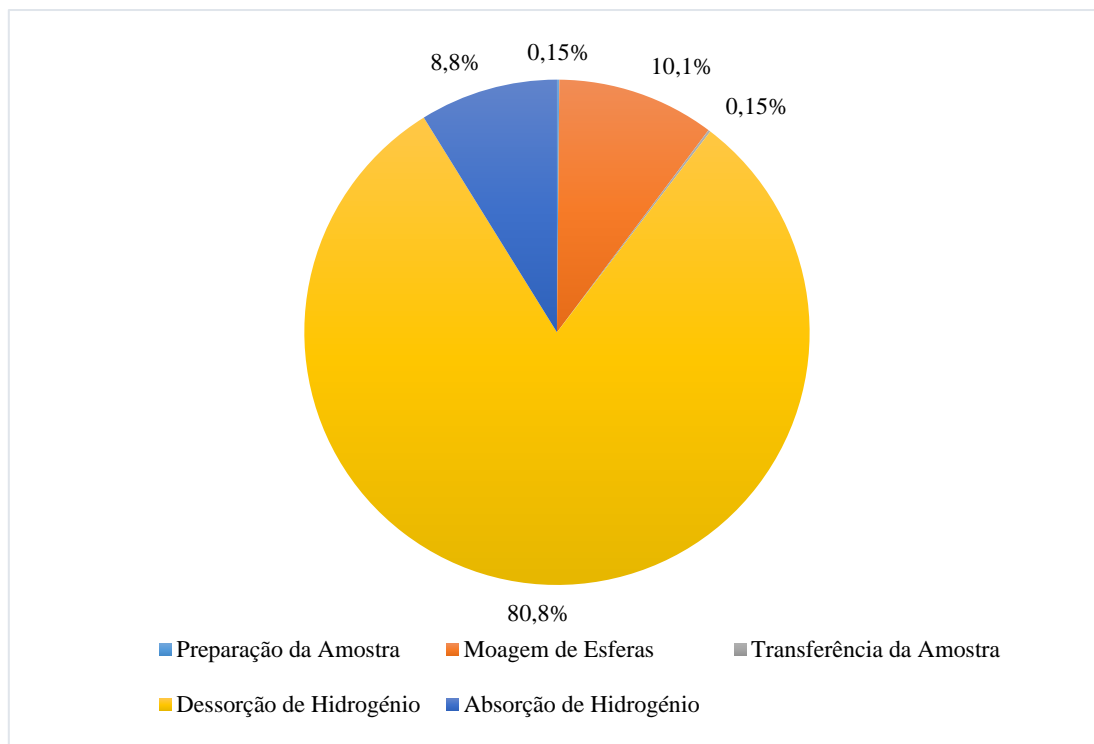


Figura 54 - Distribuição dos consumos energéticos em kJ/g MgH₂ por etapa do procedimento experimental após otimização

5. Conclusões e Trabalho Futuro

O Hidrogénio apresenta-se atualmente como um vetor energético interessante do ponto de vista ambiental e energético. No entanto a sua viabilidade e aplicabilidade depende em grande parte da otimização dos custos e processos, e aqui a etapa de armazenamento é aquela que tem suscitado maior interesse por parte da comunidade científica. Existem variados métodos de armazenamento, mas aquele que é considerado como uma alternativa promissora aos sistemas de armazenamento convencionais é o armazenamento em hidretos metálicos. De entre estes, o hidreto de magnésio apresenta características e propriedades acima de todos os outros, nomeadamente a reversibilidade e boa capacidade gravimétrica. Desta forma surgiu o interesse em estudar um sistema que incluísse este hidreto.

Assim, na presente dissertação foi desenvolvido um estudo detalhado sobre o armazenamento de Hidrogénio num Hidreto Metálico, o Hidreto de Magnésio, ao qual foi adicionado um catalisador, o TiO_2 P25, de forma a avaliar o comportamento deste sistema. Os objetivos específicos desta dissertação podem ser divididos em duas partes. Primeiramente, a avaliação do desempenho gravimétrico e cinético de amostras de Hidreto de Magnésio, sob várias condições e fatores. Seguidamente, e como tema central deste trabalho, procedeu-se à recolha e análise de dados de inventário relativos aos consumos de materiais e energia durante o procedimento experimental. Existe uma variedade de catalisadores (metais, óxidos metálicos, iodetos metálicos, outros hidretos) utilizados como aditivo no Hidreto de Magnésio, que têm como função melhorar as propriedades do hidreto, nomeadamente a capacidade e a cinética de dessorção. O Dióxido de Titânio é um óxido metálico que não tinha sido alvo de muitos estudos de literatura pelo que a sua utilização suscitou interesse.

Para o primeiro objetivo foi necessário reunir os materiais, equipamentos e técnicas a serem utilizadas. Para isso foi planeado e executado um procedimento experimental, que incluiu a preparação de amostras em ambiente controlado, a moagem mecânica das amostras a elevadas rotações e a dessorção/absorção de H_2 com um forno laboratorial.

Para o segundo objetivo (criação de um inventário de dados) foram utilizados métodos de medição direta e indireta das massas dos materiais e energia dos equipamentos. As medições de energia foram realizadas através da medição de tensão elétrica e corrente elétrica com o auxílio de um multímetro.

Os resultados demonstraram que a amostra com 3wt% do catalisador apresentou uma capacidade de armazenamento 6% superior relativamente à amostra sem catalisador nas condições referidas. Em termos de cinética, nos 30 minutos iniciais do processo de dessorção a amostra com 3wt% de TiO_2 libertou 3 vezes mais H_2 do que a amostra sem catalisador.

Para o efeito da temperatura foram realizados processos de dessorção a duas amostras com 3wt% de TiO_2 mas a temperaturas diferentes, 300°C e 320°C e pressão de 1 bar. Aqui foi verificado que à temperatura de 320°C a amostra libertou mais 4,8% do que a 300°C. A cinética dos primeiros 30 minutos foi cerca de 3 vezes superior à temperatura de 320°C, sendo que neste intervalo a amostra tinha libertado 95% do seu conteúdo de H_2 .

Para o efeito dos ciclos de dessorção e absorção foi testada uma amostra com 3wt% durante 25 ciclos de dessorção e absorção de H_2 a 300°C. Os resultados mostraram que o desempenho gravimétrico e cinético foi aumentando até ao 10º ciclo. A partir deste ciclo ambos os desempenhos diminuíram até ao 25º ciclo. O ciclo inicial, sendo o ciclo de ativação da amostra,

apresentou o desempenho cinético mais lento de todos. A partir do 20º ciclo verificou-se um valor de capacidade gravimétrica da amostra inferior ao ciclo inicial. Este comportamento de evolução positiva até ao 10º ciclo seguido de uma evolução negativa no desempenho dos ciclos de dessorção não foi encontrado na literatura pelo que esta degradação do desempenho do sistema poderá estar associado a impurezas e contaminações da amostra durante o processo de dessorção. Estes trabalhos experimentais demonstraram que a amostra com 3wt% do catalisador TiO_2 , apresentou bons desempenhos na dessorção de H_2 em especial para a temperatura de 320°C , comparáveis a outros catalisadores na literatura nomeadamente os iodetos metálicos (TiCl_3 , NbF_5 e ZrF_4). A 300°C apresenta uma boa capacidade gravimétrica, no entanto a cinética de dessorção é mais baixa do que alguns catalisadores, sendo comparável na literatura ao Cloreto de Níquel (NiCl_2).

Relativamente à criação de um inventário de dados, foram analisados os consumos de materiais e energia em todos os processos. Em termos energéticos absolutos, na unidade de kJ, o processo de moagem mecânica foi o que consumiu mais energia. Para todas as amostras o processo que consumiu mais energia na unidade utilizada de kJ por grama de MgH_2 foi a dessorção de H_2 , representando entre 80 a 90% do consumo para as várias amostras. O consumo de energia para as amostras de MgH_2 com e sem catalisador testadas a 300°C foi idêntico. O procedimento experimental da amostra testada a 320°C teve um consumo 10% superior a essas duas. O rácio de energia de saída e energia de entrada para o procedimento experimental foi de 1:1858 na amostra sem catalisador testada a 300°C , 1:1769 na amostra com catalisador testada a 300°C e 1:1861 para a amostra com catalisador testada a 320°C . Do ponto de vista da eficiência energética, o processo de dessorção a 320°C da amostra com catalisador não é vantajoso para prolongados intervalos de tempo, isto porque a libertação de H_2 ocorre quase na sua totalidade na primeira meia hora, sendo que o restante período de dessorção apresenta uma cinética extremamente lenta. Mas considerando uma meta de dessorção de, por exemplo, 5,5wt% em todas as amostras, este tem claramente o melhor desempenho energético, apresentando um consumo 37% inferior à amostra sem catalisador a 300°C e 25,5% inferior à amostra com catalisador a 300°C .

Por fim nesta dissertação foi realizada uma otimização do procedimento experimental, tanto ao nível das massas (de MgH_2) utilizadas nos processos como também uma otimização energética. Globalmente a otimização do procedimento experimental permite reduzir a energia consumida em cerca de 75% relativamente ao cenário experimental base, sendo o rácio de energia de saída e energia de entrada de 1:472. Este é um valor relativamente elevado mas o facto de ser um procedimento a uma escala laboratorial deve ser tido em conta. Uma otimização adicional de massas poderia porventura ser realizada; no entanto, o impacto na qualidade da amostra seria um fator a ter em atenção e a ser estudado.

Como trabalho futuro seria interessante verificar o impacto que diferentes durações do processo de moagem poderão ter no desempenho deste sistema de $\text{MgH}_2/\text{TiO}_2$. Também a avaliação e comparação com outras percentagens mássicas de catalisador seria importante. Outra sugestão de trabalho futuro é a realização de uma Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) detalhada do armazenamento de H_2 no MgH_2 utilizando o TiO_2 como catalisador, incluindo e quantificando os processos de sintetização do MgH_2 , que não foram avaliados nesta dissertação.

Referências

- [1] BP, “BP Statistical Review of World Energy 2015.”
- [2] BP, “BP Statistical Review of World Energy Workbook.xlsx,” 2015.
- [3] European Commission, “EU Transport in Figures, Statistical Pocketbook,” 2015.
- [4] H. Ma, F. Balthasar, N. Tait, X. Riera-palou, and A. Harrison, “A new comparison between the life cycle greenhouse gas emissions of battery electric vehicles and internal combustion vehicles,” *Energy Policy*, vol. 44, pp. 160–173, 2012.
- [5] M. B. Ley, L. H. Jepsen, Y. Lee, Y. W. Cho, M. B. Von Colbe, M. Dornheim, M. Rokni, J. O. Jensen, M. Sloth, Y. Filinchuk, J. E. Jørgensen, F. Besenbacher, and T. R. Jensen, “Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives,” *Mater. Today*, vol. 17, no. 3, pp. 122–128, 2014.
- [6] F. Miguel, S. Mamede, D. O. S. Santos, F. António, C. Mamede, and D. O. S. Santos, “O combustível ‘hidrogénio,’” *Educação, Ciência e Tecnologia*. pp. 252–270.
- [7] S. Sharma and S. Krishna, “Hydrogen the future transportation fuel : From production to applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 1151–1158, 2015.
- [8] S. Niaz, T. Manzoor, and A. Hussain, “Hydrogen storage : Materials , methods and perspectives,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 457–469, 2015.
- [9] U. S. D. of Energy, “Report of the Hydrogen Production Expert Panel : A Subcommittee of the Hydrogen & Fuel Cell Technical Advisory Committee,” 2013.
- [10] J. Hwang, “Sustainability study of hydrogen pathways for fuel cell vehicle applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 19, pp. 220–229, 2013.
- [11] K. Mazloomi and C. Gomes, “Hydrogen as an energy carrier : Prospects and challenges,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 3024–3033, 2012.
- [12] O. of E. E. & R. U.S. Department of Energy, “Hydrogen Production.” [Online]. Available: <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production>.
- [13] O. of E. E. & R. U.S. Department of Energy, “Hydrogen Delivery.” [Online]. Available: <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-delivery>.
- [14] O. of E. E. & R. U.S. Department of Energy, “Hydrogen Storage.” [Online]. Available: <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
- [15] H. T. Hwang and A. Varma, “Hydrogen storage for fuel cell vehicles,” *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 42–48, 2014.
- [16] F. M. Orr, T. S. Ramakrishnan, C. Roulet, and E. Stout, “Hydrogen : A Future Energy Carrier?,” *Oilfield Review*, pp. 30–41, 2005.
- [17] O. of E. E. & R. U.S. Department of Energy and Energy, “Fuel Cell Systems.” [Online]. Available: <http://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-systems>.
- [18] TÜV SÜD, “Hydrogen Filling Stations Worldwide,” 2016. [Online]. Available: <http://www.netinform.net/h2/H2Stations/Default.aspx>.
- [19] H. Fayaz, R. Saidur, N. Razali, F. S. Anuar, A. R. Saleman, and M. R. Islam, “An overview of hydrogen as a vehicle fuel,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 5511–5528, 2012.
- [20] M. B. Von Colbe, T. Klassen, M. Dornheim, and J. Jepsen, “Economic potential of complex hydrides compared to conventional hydrogen storage systems,” *J. Hydrog. Energy*, vol. 37, pp. 4204–4214, 2012.
- [21] D. Z. Yang-huan Zhang, Zhi-chao Jia, Ze-ming Yuan, Tai Yang, Yan Qi, “Development

- and Application of Hydrogen Storage,” *Int. J. Iron Steel Res.*, vol. 22, pp. 757–770, 2015.
- [22] H. Uesugi, T. Sugiyama, and I. Nakatsugawa, “Production of Hydrogen Storage Material MgH₂ and its Applications.”
- [23] D. L. Croston, D. M. Grant, and G. S. Walker, “The catalytic effect of titanium oxide based additives on the dehydrogenation and hydrogenation of milled MgH₂,” vol. 492, pp. 251–258, 2010.
- [24] M. Daryani, A. Simchi, M. Sadati, and H. M. Hosseini, “Effects of Ti-based catalysts on hydrogen desorption kinetics of nanostructured magnesium hydride,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 36, pp. 21007–21014, 2014.
- [25] M. C. Brum, D. S. Santos, P. M. Jardim, and M. O. T. Conceição, “Hydrogen sorption kinetics of ball-milled MgH₂ e TiO₂ based 1D nanomaterials with different morphologies,” *J. Hydrog. Energy*, vol. 40, pp. 17110–17117, 2015.
- [26] Y. Wang, Q. Zhang, Y. Wang, L. Jiao, and H. Yuan, “Catalytic effects of different Ti-based materials on dehydrogenation performances of MgH₂,” *J. Alloys Compd.*, vol. 645, pp. S509–S512, 2015.
- [27] R. Vujasin, A. Mrakovi, S. Kurko, N. Novakovi, and S. Milo, “Catalytic activity of titania polymorphs towards desorption reaction of MgH₂,” *J. Hydrog. Energy*, vol. 41, pp. 4703–4711, 2016.
- [28] I. P. Jain, C. Lal, and A. Jain, “Hydrogen storage in Mg : A most promising material,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 5133–5144, 2010.
- [29] Alfa Aesar, “A19610 Magnesium hydride, 98%,” 2016. [Online]. Available: <https://www.alfa.com/pt/catalog/A19610/>.
- [30] T. D. M. Association, “About Titanium Dioxide,” no. 202. pp. 1–8, 2012.
- [31] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, and M. Matsumura, “Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa , P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases,” vol. 86, pp. 82–86, 2001.
- [32] Chemicool, “Argon Element Facts,” 2016. [Online]. Available: <http://www.chemicool.com/elements/argon.html>.
- [33] Los Alamos Naional Laboratory, “Periodic Table of Elements: Árgon,” 2016. [Online]. Available: <http://periodic.lanl.gov/18.shtml>.
- [34] Los Alamos Naional Laboratory, “Periodic Table of Elements: Hydrogen,” 2016. [Online]. Available: <http://periodic.lanl.gov/1.shtml>.
- [35] Chemicool, “Hydrogen Element Facts,” 2016. [Online]. Available: <http://www.chemicool.com/elements/hydrogen.html>.
- [36] U. S. D. of Energy, “Hydrogen Analysis Resource Center,” 2014. [Online]. Available: <http://hydrogen.pnl.gov/>.
- [37] I. Plas-Labs, “BASIC GLOVE BOXES 818 Series.” [Online]. Available: <https://www.plas-labs.com/products/glove-boxes/818-series>.
- [38] PRAXAIR, “Argon Cylinders-Product and Package Information.” [Online]. Available: <http://www.praxair.com/~media/praxairus/Documents/Specification Sheets and Brochures/Gases/Argon/Argon Ar Spec Sheet SS P4563.pdf?la=en>.
- [39] Retsch, “Planetary Ball Mill PM 200,” 2016. [Online]. Available: <http://www.retsch.com/products/miling/ball-mills/planetary-ball-mill-pm-200/>.
- [40] P. G. D. do Amaral, “Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade de Aveiro: ‘Projecto de um sistema para quantificar o armazenamento de Hidrogénio,’” 2008.

- [41] P. R. R. M. da Glória, “Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade de Aveiro: ‘Armazenamento de hidrogénio num aparelho Sievert com controlo térmico,’” 2013.
- [42] Vacuubrand, “Chemistry diaphragm pump ME 1C.” [Online]. Available: <http://www.vacuubrand.com/en/page993.html#description>.
- [43] D. Pukazhselvan, G. Otero-irurueta, B. Singh, I. Bdikin, M. K. Singh, and D. Paul, “Crystal structure , phase stoichiometry and chemical environment of $Mg_x Nb_y O_{x+p} y$ nanoparticles and their impact on hydrogen storage in MgH_2 ,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–7, 2016.
- [44] I. E. Malka, M. Pisarek, T. Czujko, and J. Bystrzycki, “A study of the ZrF_4 , NbF_5 , TaF_5 , and $TiCl_3$ influences on the MgH_2 sorption properties,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 12909–12917, 2011.
- [45] M. O. T. Conceição, M. C. Brum, D. S. Santos, and M. L. Dias, “Hydrogen sorption enhancement by $Nb_2 O_5$ and Nb catalysts combined with MgH_2 ,” *J. Alloys Compd.*, vol. 550, pp. 179–184, 2013.
- [46] M. Ismail, “Influence of different amounts of $FeCl_3$ on decomposition and hydrogen sorption kinetics of MgH_2 ,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 2567–2574, 2014.
- [47] J. Mao, Z. Guo, X. Yu, H. Liu, Z. Wu, and J. Ni, “Enhanced hydrogen sorption properties of Ni and,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 4569–4575, 2010.
- [48] Y. Jia, Y. Guo, J. Zou, and X. Yao, “Hydrogenation / dehydrogenation in MgH_2 -activated carbon composites prepared by ball milling,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 9, pp. 7579–7585, 2012.
- [49] M. Ismail, “Effect of $LaCl_3$ addition on the hydrogen storage properties of MgH_2 ,” *Energy*, vol. 79, pp. 177–182, 2015.