



**David Alexandre
Reis Silva**

**Desenvolvimento de um equipamento para estudo e
caracterização de armazenamento de hidrogénio em
sólidos**



**David Alexandre
Reis Silva**

**Desenvolvimento de um equipamento para estudo e
caracterização de armazenamento de hidrogénio
em sólidos**

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 do Doutor Duncan Fagg, Investigador principal no Centro de Tecnologia Mecânica e automação (TEMA) e coorientação do Doutor Pedro Vale Antunes, Professor Auxiliar no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro de: Projeto Investigação do Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) com referência UIDB/00481/2020 e UIDP/00481/2020; e Projeto Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) Infraestrutura de Investigação com a referência CENTRO-01-0145-FEDER-022083

o júri

presidente

Doutora Paula Alexandrina de Aguiar Pereira Marques
Investigadora Principal em Regime Laboral, Universidade de Aveiro

arguente

Prof. João Manuel de Sá Campos Gil
Professor Associado na Universidade de Coimbra

orientador

Prof. Doutor Duncan Paul Fagg
Professor Investigador principal no Centro de Tecnologia Mecânica e automação (TEMA)

agradecimentos

Um enorme agradecimento aos meus orientadores que me acompanharam durante este percurso. Um agradecimento especial ao Dr. D. Pukazhselvan, investigador no TEMA. Pelo apoio incondicional agradeço também à minha família, namorada e amigos.

palavras-chave

Armazenamento de hidrogénio, Sievert, Pressão diferencial, cinética, PCT, pneumática, projeto de equipamento.

resumo

A grande barreira à utilização generalizada de veículos leves alimentados a hidrogénio é neste momento a capacidade de armazenamento a bordo. Para tal tem vindo a ser desenvolvidos diversos trabalhos de forma a explorar novas opções. Nomeadamente o armazenamento em sólidos. É nesse âmbito que se desenvolveu este trabalho com o objetivo de projetar e construir um equipamento capaz de quantificar uma série de propriedades relativas ao armazenamento de hidrogénio em sólidos. A técnica de medição implementada diverge ligeiramente da maioria dos equipamentos, no entanto existe literatura suficiente que permitiu à priori que essa técnica fosse considerada a melhor opção. O equipamento foi testado e validado com sucesso comparando com versões anteriores e comparando com dados da literatura.

keywords

Hydrogen storage, Sievert, differential pressure method, kinetics, PCT, pneumatics, equipment project.

abstract

The big barrier to the widespread of hydrogen powered light vehicles is at the moment the on board storage capacity. In order to address this problem there have been a lot of studies to explore new options. It is in such view that this work was developed with the objective of design and assembling a device capable of quantifying a series of properties relevant to hydrogen storage in solids. The measurement technique implemented differs slightly from most equipment, however there is enough literature that allowed this technique to be considered the best option. The equipment has been successfully tested and validated against previous versions and against literature data.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Objetivos.....	1
1.2	Enquadramento.....	2
2	Revisão bibliográfica.....	3
2.1	Economia do hidrogénio.....	3
2.1.1	Produção.....	3
2.1.2	Transporte.....	5
2.1.3	Utilização.....	6
2.1.4	Armazenamento.....	7
2.2	Conceitos sobre caracterização de materiais de armazenamento de hidrogénio.....	11
2.3	Objetivos de armazenamento.....	15
2.4	Técnicas de medição.....	16
2.4.1	Técnicas volumétricas.....	17
2.4.2	Técnicas gravimétricas.....	19
2.4.3	Técnicas de desabsorção térmica.....	20
2.5	Fontes de erro e considerações experimentais.....	20
3	Projeto.....	26
3.1	Historial de alterações do equipamento.....	26
3.2	Estado atual do equipamento.....	29
3.3	Design do novo equipamento.....	34
3.3.1	Tipo de medição.....	34
3.3.2	Esquema do sistema.....	36
3.3.3	Fluxograma.....	37
3.3.4	Dimensionamento dos volumes.....	41
3.3.5	<i>Design</i> do porta-amostras.....	42
3.4	Estrutura de suporte do equipamento.....	48
3.5	Abastecimento de gases.....	51
3.6	Componentes e custos associados.....	51
3.7	Software de controlo e aquisição de dados.....	52
4	Resultados.....	53
4.1	Cálculo dos volumes.....	53
4.2	Preparação da amostra de LaNi ₅	57
4.3	Resultados do ensaio PCT da amostra de LaNi ₅	58

4.4	Preparação da amostra de Mg com ZrO ₂ e contextualização.....	63
4.5	Resultado dos ensaios de cinética da amostra de Mg + ZrO ₂	63
5	Conclusão	66
6	Trabalhos futuros	68
7	Referências.....	69

1 Introdução

1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho é desenvolver um equipamento capaz de realizar medições e calcular as capacidades de armazenamento de hidrogénio de diferentes materiais em estado sólido, pelo método volumétrico de Sieverts. A realização destas medidas implicará que o sistema consiga operar a temperaturas e pressões até 400°C e 30 bar, respetivamente. O projeto do equipamento deve ter em consideração as fontes de erro deste tipo de sistemas, que são tanto maiores quanto maior for a pressão e temperatura, e eliminar esses problemas através de soluções de projeto. Assim, as tarefas que são necessárias à obtenção deste objetivo são:

- Consulta e análise da bibliografia;
- Avaliação de possíveis fontes de erro;
- Projeto do novo sistema;
- Desenho CAD de componentes a fabricar;
- Encomenda de componentes necessários;
- Montagem do equipamento;
- Desenvolvimento do software de controlo
- Teste e afinação;
- Validação.

1.2 Enquadramento

Desde os primórdios da primeira revolução industrial, no século XVIII, os combustíveis fósseis têm sido a principal fonte de energia nos setores dos transportes e indústria que propulsionam a sociedade (Figura -1).

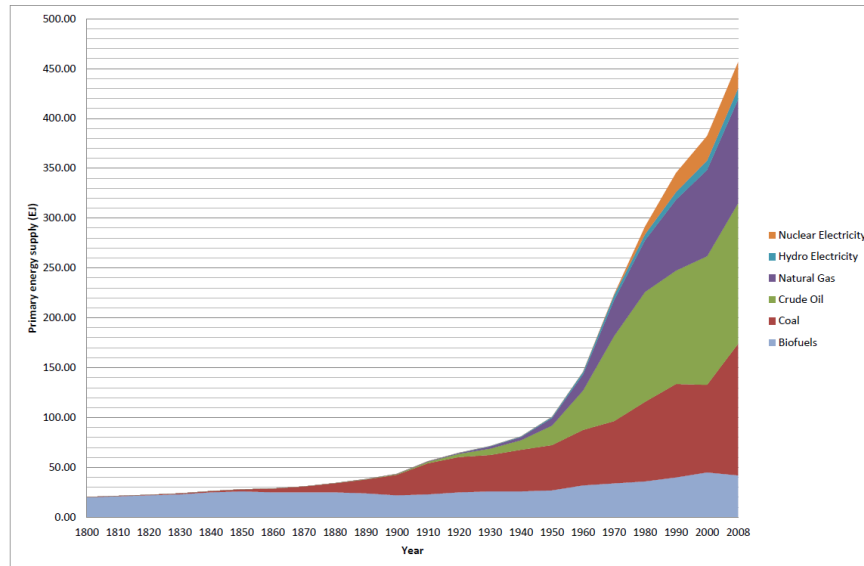


Figura -1 Evolução do uso global de energia primária 1800-2008 [1]

No entanto, são vários os inconvenientes associados a este tipo de combustíveis: a sua exploração sistemática enfrenta a ameaça da sua escassez. Ao mesmo tempo, a extração exaustiva destes recursos naturais constitui uma agressão ao meio ambiente, com danos e perdas irremediáveis para o equilíbrio dos ecossistemas.

As consequências da libertação de gases com efeitos de estufa, como resultado da utilização de combustíveis fósseis, são neste momento inegáveis. Os eventos meteorológicos extremos como chuvas torrenciais, vagas de calor, inundações, secas e incêndios têm sido uma realidade, com crescente frequência, intensidade e prejuízo, confirmando os alertas da comunidade científica [2].

A Agência Internacional da Energia (AIE) prevê que as necessidades globais de energia dupliquem até 2050 como resposta ao crescimento populacional e à industrialização das nações em desenvolvimento [3][4]. Com o aumento do consumo energético tende a agravar-se o problema das questões ambientais associadas à produção e utilização de energia.

A perceção deste problema não é recente e, ao longo das últimas décadas, têm vindo a ser desenvolvidos inúmeros trabalhos com a intenção de encontrar soluções e alternativas viáveis com o propósito de nos afastarmos de uma economia baseada nos combustíveis fósseis. É necessário desenvolver tecnologias e criar condições socioeconómicas para que se possa realizar uma transição energética sustentada, garantindo o futuro das próximas gerações.

2 Revisão bibliográfica

Neste capítulo apresenta-se uma contextualização teórica que abrange todos os conceitos necessários ao entendimento dos temas a ser discutidos neste trabalho.

2.1 Economia do hidrogénio

O conceito da economia de hidrogénio surgiu no início da década de 70, altura em que foram publicados os primeiros artigos e realizadas as primeiras convenções sobre este tópico [5]. Este conceito representa uma economia alternativa em que o hidrogénio substitui os combustíveis fósseis como principal vetor energético para transporte e armazenamento de energia podendo ser reconvertido em energia elétrica, soluções de aquecimento e aplicações móveis no setor dos transportes.

De forma a ser possível a implementação da economia de hidrogénio é necessário desenvolver metodologias e tecnologias em quatro áreas fundamentais (Figura 2) que são: produção, transporte, utilização e armazenamento. Sobre cada uma dessas áreas fundamentais será exposta no decorrer deste subcapítulo a situação tecnológica atual, diferentes metodologias disponíveis, vantagens e dificuldades técnicas e ou económicas.

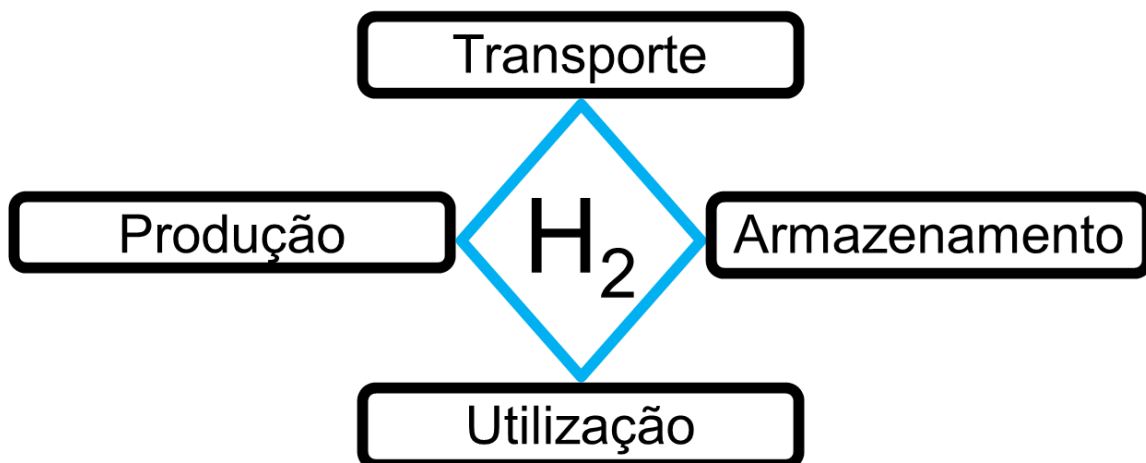


Figura 2 – Quatro áreas fundamentais da economia do hidrogénio

2.1.1 Produção

O hidrogénio representa cerca de 73% da massa e 92% de todos os átomos [6] do universo observável, sendo assim, o elemento mais abundante. No entanto, no nosso planeta raramente é encontrado no seu estado molecular H_2 , encontra-se normalmente ligado a outros elementos formando moléculas mais complexas.

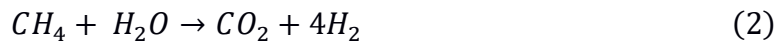
Existem várias técnicas para se obter hidrogénio molecular a partir de diversas matérias-primas, desde combustíveis fósseis, biomassa e água. Como forma de diferenciar entre os diferentes processos, matérias-primas e subprodutos é comum utilizar-se uma categorização com base em cores [7].

O hidrogénio verde é obtido predominantemente através da eletrólise da água em que as moléculas de H_2O são separadas com recurso a energia elétrica de acordo com a equação 1.



De forma a poder ser considerado hidrogénio verde, a eletricidade utilizada no processo deve ser proveniente de fontes renováveis, garantindo assim que não existe produção de CO_2 . Apesar de a quantidade de energia necessária para extrair 1 mol de hidrogénio, a partir de água, ser cerca de 4 vezes superior à necessária para extrair a mesma quantidade de hidrogénio a partir de hidrocarbonetos, a água e consequentemente o processo de eletrólise têm vindo a crescer como fonte de hidrogénio molecular devido à sua abundância, facilidade de operação e impactos ambientais do processo. [8].

O hidrogénio azul é produzido com reformação de vapor de gás natural (*natural gas steam reforming*). Neste processo o vapor de água reage com o gás natural transformando-o em hidrogénio e dióxido de carbono de acordo com a equação 2. De forma ao hidrogénio resultante ser considerado hidrogénio azul é necessário que o dióxido de carbono seja capturado evitando a sua libertação para a atmosfera. A reformação de gás natural com vapor de água (com e sem captura de carbono) é atualmente o processo que gera a maior parte do hidrogénio disponível no mercado, cerca de 48%[9].



O hidrogénio turquesa é obtido através da pirólise do gás natural gerando como subprodutos hidrogénio e carbono no estado sólido, como se verifica na equação 3. Com este processo o carbono é facilmente capturado evitando a sua libertação para a atmosfera.



Por último, o hidrogénio cinzento que engloba todo aquele que é obtido a partir de combustíveis fósseis com libertação de dióxido de carbono para atmosfera. Apesar de, regra geral, serem os processos com custo inferior, do ponto de vista ambiental são menos desejáveis.

Existe ainda uma diversidade de técnicas que não se enquadram nesta categorização de cores e representam apenas uma pequena parte do hidrogénio produzido globalmente. Na sua generalidade, têm dificuldade em se apresentar como alternativas economicamente viáveis às mencionadas previamente [8][4]. Neste conjunto, podemos encontrar reformação de bioálcool, gasificação de biomassa [10] [11], métodos foto biológicos [12], decomposição termoquímica da água (*Thermochemical water splitting*), processos com recurso a plasma, entre outros.

Na generalidade dos processos, após a separação do hidrogénio da matéria-prima, é necessário um processo complementar de purificação do hidrogénio, até se alcançar a

pureza necessária à sua utilização. A presença de contaminantes pode danificar ou diminuir a longevidade dos equipamentos nos quais este é utilizado.

Os custos da produção e de purificação do hidrogénio são um fator determinante na viabilidade da substituição dos combustíveis fósseis. Nas economias ocidentais, os custos atuais dos combustíveis são \$6-8/GJ para a gasolina e \$3–5/GJ[4] para o gás natural. Os custos de produção de hidrogénio através dos processos referidos neste subcapítulo são estimados em cerca de \$8/GJ [4] sendo que este valor é inteiramente dependente dos avanços tecnológicos e da escala de produção.

2.1.2 Transporte

Um dos tópicos mais discutidos relativamente à implementação da economia de hidrogénio é o seu transporte e a infraestrutura associada.

Atualmente, o método mais utilizado para transporte de hidrogénio consiste em armazenar hidrogénio comprimido ou liquefeito em reservatórios de diversos tipos e transporte em camiões (Figura 3) ou comboios. Os reservatórios são cheios numa estação de produção de hidrogénio e entregues ao consumidor final, sendo que, dependendo da utilização, isto pode ser feito com substituição de reservatórios vazios por reservatórios cheios, como no caso das garrafas pressurizadas, ou então abastecendo um reservatório no local de consumo como, por exemplo, numa estação de abastecimento.



Figura 3- Veículo de transporte de hidrogénio pressurizado. [13]

O transporte marítimo de hidrogénio apresenta-se como opção viável de transporte a longas distâncias de locais com produção barata para locais de elevadas necessidades de consumo. É economicamente viável quando liquefeito, visto que, apesar do acréscimo de energia necessária para o armazenar em estado líquido, torna-se benéfico devido ao aumento da densidade, compensando as perdas associadas ao transporte a longas distâncias.

O transporte e distribuição via gasodutos estão focados essencialmente em dois tipos de consumo final: o primeiro é a distribuição de estações centralizadas de produção para estações de abastecimento, onde possam ser abastecidos veículos. No segundo caso, é

direcionado a aplicações residenciais. O maior entrave ao desenvolvimento do transporte de hidrogénio em gasodutos é o enorme investimento necessário em infraestrutura. Apesar de a tecnologia ser muito semelhante à dos gasodutos para gás natural, no caso do hidrogénio existe uma preocupação acrescida sobre as fugas. Surge ainda a necessidade extra aquando da escolha dos materiais que compõem as tubagens, em que preferencialmente deve usar-se aço inoxidável devido aos efeitos deteriorantes que o hidrogénio gera, em contacto com outros materiais. Uma solução poderá ser a possibilidade de misturar hidrogénio com gás natural numa proporção de volume inferior a 20% de hidrogénio, permitindo a utilização de tubagens convencionais [14].

2.1.3 Utilização

Tal como referido, o hidrogénio, assim como a eletricidade, é considerado um vetor energético, ou seja, apenas uma forma intermédia de energia, facilitando o armazenamento e transporte da energia contida nesse mesmo vetor energético. De forma a se tirar proveito do potencial energético do hidrogénio, é necessário um método da sua transformação.

A maior atração do hidrogénio enquanto vetor energético é a sua compatibilidade com pilhas de combustível. As pilhas de combustível são uma tecnologia que converte energia química diretamente, com ajuda de um oxidante (normalmente oxigénio), em energia elétrica. Existem diversos tipos de pilhas de combustível, mas todos consistem, como exemplificado na Figura 4, num ânodo, um cátodo e um eletrólito que permite o movimento de iões entre as outras duas partes. No exemplo mostrado - um pilhas de combustível protónica - é este movimento de iões do ânodo para o cátodo que gera, ao mesmo tempo, um movimento de eletrões através de um circuito externo que, por sua vez, gera corrente elétrica. No cátodo os iões, os eletrões e o oxidante reagem formando os produtos da reação. No caso de ser utilizado hidrogénio como combustível e oxigénio como oxidante, os produtos da reação são simplesmente água, energia elétrica e calor, tornando o processo apelativo do ponto de vista ambiental.

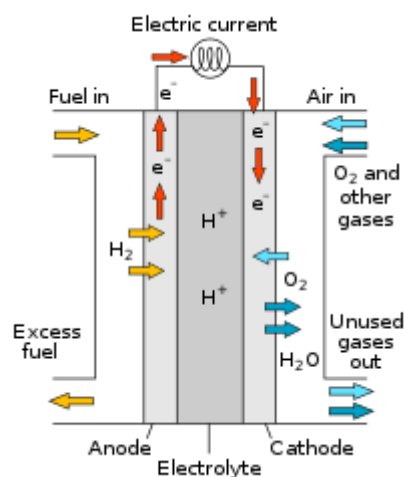


Figura 4- Ilustração de uma pilhas de combustível [15] .

O elevado rendimento do processo de conversão nas pilhas de combustível, que atualmente ronda os 60% comparado com 22% de ciclos *Otto* a gasolina ou com 45% para ciclos Diesel a gasóleo, permite que quando temos pilhas de combustível em combinação com motores elétricos, estes com eficiências superiores a 90%, consigamos converter energia química em trabalho mecânico com rendimentos elevados [3]. Um dos principais fatores que favorecem o hidrogénio nesta comparação é o facto de as pilhas de combustível não operarem de acordo com um ciclo térmico, tal como acontece nos motores de combustão interna, um fator que permite a obtenção de eficiências energéticas maiores.

Enquanto combustível, o hidrogénio apresenta um conjunto de propriedades que o distingue de combustíveis convencionais, (Figura 5) como a densidade, difusão, distância de extinção (*quenching distance*), energia mínima para ignição, limite de inflamabilidade (*flammability limit*), velocidade da chama e condições de autoignição, todas elas extremamente relevantes para ciclos de combustão.

Properties	Hydrogen	Methane	Gasoline
Limits of flammability in air (volume %)	4.0–75.0	5.3–15.0	1.0–7.6
Stoichiometric composition in air (volume %)	29.53	9.48	1.76
Minimum energy for ignition in air (mJ)	0.02	0.29	0.24
Auto-ignition temperature (K)	858	813	501–744
Flame temperature in air (K)	2318	2148	2470
Burning velocity in NTP air (cm s ⁻¹)	265–325	37–45	37–43
Quenching gap in NTP air (cm)	0.064	0.203	0.2
Percentage of thermal energy radiated from flame to surrounding (%)	17–25	23–32	30–42
Diffusivity in air (cm ² s ⁻¹)	0.63	0.2	0.08
Normalized flame emissivity (2000 K, 1 atm)	1.00	1.7	1.7
Limits of flammability (equivalence ratio)	0.1–7.1	0.53–1.7	0.7–3.8

Figura 5- Comparação de propriedades entre hidrogénio, metano e gasolina [16].

Estas características permitem que, em motores de combustão interna a hidrogénio, seja conseguida uma boa dispersão do combustível pela câmara de combustão, uma mistura homogénea com o comburente, fácil ignição e manutenção da chama. Por conseguinte, um motor concebido especificamente para funcionar com hidrogénio alcançará um rendimento térmico superior, redução das emissões de NO_x e ainda a simplificação de alguns dos componentes do motor.

2.1.4 Armazenamento

Existem várias tecnologias para armazenamento de hidrogénio, sendo que cada uma oferece vantagens e complicações. A metodologia adotada para cada utilização deve ser escolhida em função das necessidades específicas.

O hidrogénio enquanto gás comprimido a temperatura ambiente é o método mais convencional de armazenamento. O hidrogénio pressurizado é armazenado em tanques de diferentes tipos. Os de **tipo I** totalmente metálico, mais baratos e comuns, são no entanto os de maior massa e habitualmente utilizados em aplicações estacionárias e de menor pressão; os de **tipo II**, de base metálica com invólucro compósito na zona cilíndrica; os de **tipo III**, com base metálica e invólucro compósito completo, e finalmente

os de **tipo IV**, apenas invólucro compósito sem base metálica, mais caros e normalmente utilizados para aplicações móveis de alta pressão, como veículos visto que apresentam de entre todos a menor massa. Os reservatórios **de tipo III e IV** conseguem oferecer uma relação entre massa de hidrogénio e massa do reservatório duas a cinco vezes superior às do **tipo I e II**, 4-5.5% e 1-2% respetivamente [14].

O hidrogénio comprimido a frio é considerado como alternativa para reduzir custos associados ao processo de compressão, aumentando a densidade do gás e assim diminuindo o volume necessário para armazenar a mesma quantidade. Mas, tanto a compressão a frio como o seu armazenamento apresentam dificuldades técnicas, visto que necessitam de isolamento de elevada qualidade para manterem as baixas temperaturas.

Uma outra alternativa interessante para diminuir a densidade e facilitar o seu armazenamento e transporte é a sua liquefação. O ponto de ebulição do hidrogénio à pressão ambiente é 20 Kelvin (K). Estas temperaturas baixas requerem sistemas de armazenamento complexos e caros, de forma a evitar que se dê a transição para o estado gasoso, algo que aumentaria drasticamente a pressão e criaria a necessidade de implementação de válvulas de alívio de pressão, para efeitos de segurança, que inevitavelmente representam perdas de quantidades significativas de hidrogénio [14]. A acrescentar a estas dificuldades técnicas, é também importante ter em consideração que o processo de liquefação do hidrogénio é intensivo do ponto de vista energético e consome o equivalente a 25-30 % (dependendo do método e equipamentos utilizados) da energia disponível no hidrogénio armazenado [17].

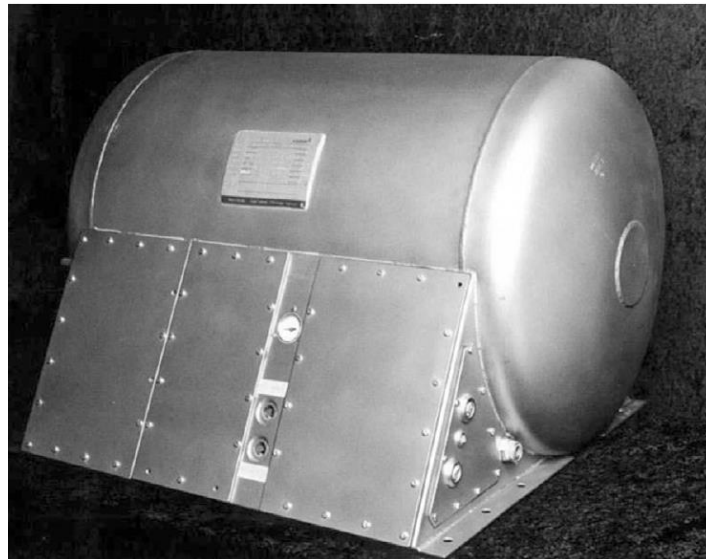


Figura 6- Reservatório de hidrogénio líquido [14].

Apesar das dificuldades técnicas desta metodologia, consegue-se alcançar relações entre massa de H_2 e massa do equipamento do reservatório de 9-15% (dependendo dos essencialmente dos materiais utilizados na sua construção), que é consideravelmente superior ao que é possível alcançar com hidrogénio gasoso pressurizado [18].

Os hidretos metálicos são compostos resultantes de uma ligação metal-hidrogénio e são obtidos pela reação quando a superfície do metal é exposta a hidrogénio de acordo com a equação reversível [19].



O M representa um metal genérico que, dependendo das suas características, vai formar o hidreto metálico MH_x . Esta reação é exotérmica e, portanto, liberta calor aquando da formação do hidreto.

Os metais capazes de formar hidretos metálicos com conteúdo de hidrogénio significativo são metais com eletrões livres como Mg e Al ou combinações destes com outros elementos [20]. Devido à diversidade de possíveis combinações de elementos que podem gerar hidretos metálicos, estes foram classificados em várias categorias como AB , AB_2 , AB_5 , A_2B entre outros. A categoria AB_5 como por exemplo $LaNi_5$ apresenta baixa histerese, fácil ativação e boa tolerância a baixas capacidades de impurezas como H_2O e O_2 .

Como exemplo de AB_2 , podemos considerar $TiMn_{1.5}$, estas ligas são geralmente mais baratas do que as AB_5 , e apesar de serem geralmente mais difíceis de ativar, apresentam uma capacidade e armazenamento superior. Um exemplo da categoria AB é o $TiFe$, estas ligas são difíceis e lentas de ativar, apresentam também alta sensibilidade a impurezas. Relativamente a A_2B podemos tomar como exemplo o Mg_2Ni , o que, geralmente, requerem elevadas temperaturas de desabsorção.

A maior vantagem na utilização de hidretos metálicos reside na possibilidade de armazenamento de hidrogénio de forma reversível a pressões e temperaturas próximas do ambiente em pequenos volumes, nomeadamente, quando comparados com outras técnicas de armazenamento conforme é ilustrado na Figura 7.



Figura 7- Ilustração do volume ocupado por 4 Kg de hidrogénio armazenado no estado gasoso em hidretos metálicos, estado líquido (-253°C) e estado gasoso pressurizado a 200 bar [21].

A maior dependência de combustíveis fósseis nas economias ocidentais regista-se no setor dos transportes. Atualmente, a maior barreira na adoção do hidrogénio como substituto é a viabilidade do armazenamento a bordo dos veículos. Um carro familiar movido com pilhas de combustível, como por exemplo o Hyundai Nexu, consegue uma autonomia superior a 500 Km com apenas cerca de 6 Kg de hidrogénio, no entanto esta quantidade de hidrogénio é armazenada em 156 litros à pressão de 700 bar [22]. Soluções mais práticas de armazenamento devem ser exploradas, de forma a se alcançar dimensões e pesos semelhantes àqueles de depósitos de gasolina, garantindo ao mesmo tempo que é uma solução segura e económica.

Um resumo das tecnologias de armazenamento de hidrogénio pode ser visto na figura abaixo onde é feita uma comparação entre a percentagem mássica, volumes, temperaturas de operação, pressões de operação, situação atual e dificuldades técnicas.

Technology	H ₂ storage density		Operating temperature (C)	Pressure (bar)	Status/Issues
	mass %	volume (kgH ₂ /m ³)			
High pressure composite cylinders	13	33	25	100	Current choice for on-board storage in demo vehicles.
Liquid hydrogen	100	71	-252	1	Boil off and bulk still issues. In use for large fleet demos.
High surface area materials (physisorption)	2-5	20	-196	15-50	Based on well established phenomena of gas/surface interaction. Volume densities low.
Metal hydrides – low temperature	2	150	25	2-9	Used with small scale PEM FC and ICE units. Limited range/excess weight.
Metal hydrides – high temperature	7	—	~300	2-10	Limited practical store experience. Thermal management problems.
Complex hydrides	18	150	>100	1	Nonregenerative on-board vehicle. Recycling waste products.

Figura 8- Resumo das tecnologias de armazenamento de hidrogénio [20]

2.2 Conceitos sobre caracterização de materiais de armazenamento de hidrogénio

Os mecanismos através dos quais o hidrogénio é armazenado em materiais são essencialmente a absorção e a adsorção. No primeiro, o fluido mistura-se com o absorvente para formar uma solução; enquanto a adsorção é um fenómeno de adesão por acumulação de hidrogénio na superfície do material. Ambas beneficiam de maior superfície de contacto e diminuição do tamanho médio das partículas.

Existem diferentes convenções sobre como caracterizar a capacidade de armazenar hidrogénio. Nas equações 5 e 6 apresentam-se as duas formas utilizadas pela maioria dos autores.

$$\%wtH_2 = \frac{m_{H_2}}{m_{metal}} * 100 \quad (5)$$

$$\%wtH_2 = \frac{m_{H_2}}{m_{MH}} * 100 \quad (6)$$

Sendo que, a diferença entre as duas, é que na equação 5 se pondera a relação entre a massa do hidrogénio e a massa do metal desidrogenado, enquanto que, na equação 6 se pondera a relação entre massa de hidrogénio e a massa do hidreto metálico. Neste trabalho será utilizada a segunda opção.

O estudo da cinética analisa a variação da concentração de hidrogénio no material ao longo do tempo. A representação gráfica da concentração de hidrogénio ao longo do

tempo, como ilustrado na Figura 9 permite ter noção da velocidade à qual o hidrogénio é absorvido ou desabsorvido pelo material.

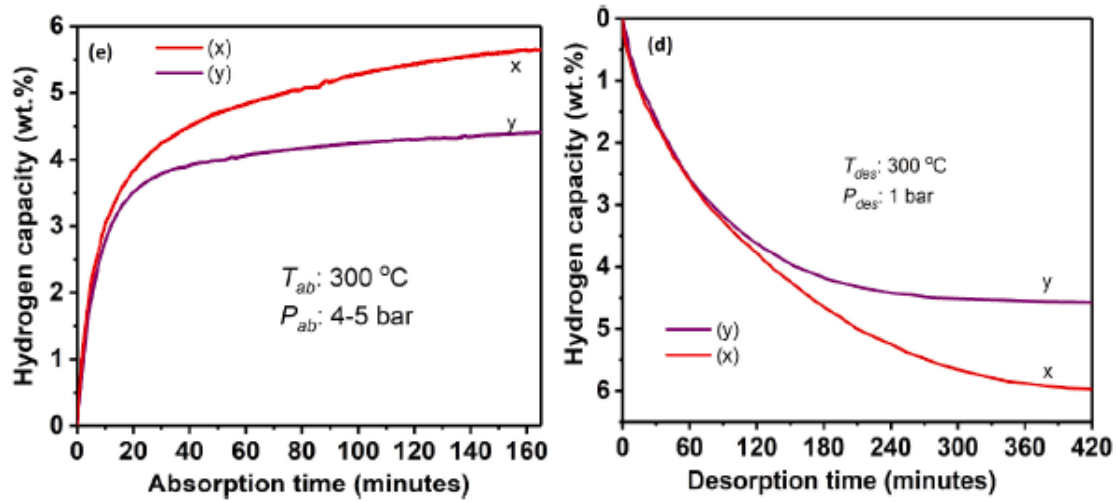


Figura 9- Gráfico de cinética de absorção (esquerda) e desabsorção(direita). Comparação entre MgH_2 com 5 wt% de CeO_2 processado durante 2h (índice x) e misturado diretamente (índice y) [23].

Outro aspeto de importância capital na caracterização dos materiais que absorvem hidrogénio são as curvas *Pressure Composition Temperature* (PCT), Figura 10. Estas oferecem uma perceção do impacto das condições de pressão e temperatura na capacidade de armazenar hidrogénio por parte do metal.

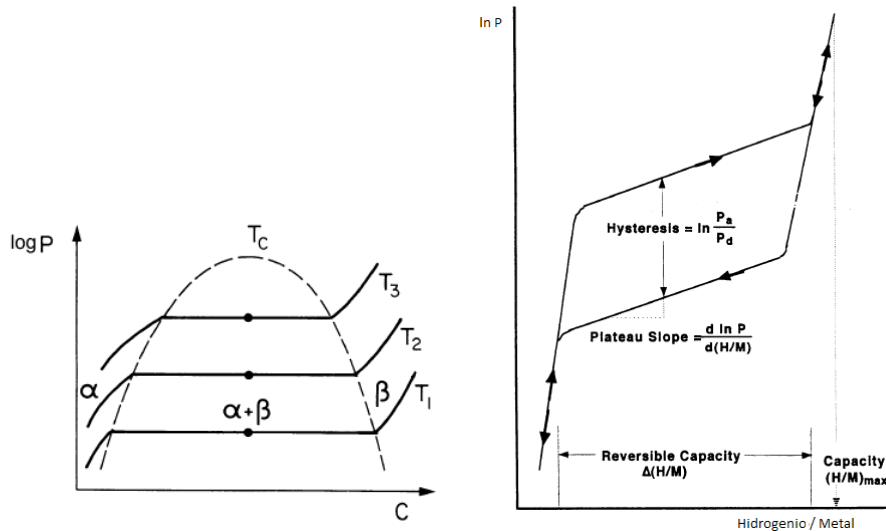


Figura 10- Exemplo de curvas PCT, à esquerda teórica e à direita referente a um hidreto metálico [24].

Comparando a curva teórica com a curva real, observa-se que existe uma diferença entre a pressão de absorção e desabsorção. Essa diferença representa a histerese. A histerese é

um fenómeno complexo em que o patamar de absorção se encontra a uma pressão mais alta do que o patamar de desabsorção, formando assim um “*hysteresis loop*”. A histerese não é uma propriedade intrínseca dos materiais, mas dependente do historial da amostra e, assim sendo, pode ser utilizada para analisar possíveis degradações da amostra ao longo dos ciclos[25].

Os hidretos metálicos podem ser descritos como a alteração entre uma fase de metal puro (fase α) e uma fase de hidreto metálico (fase β) passando por uma fase mista (fase $\alpha + \beta$) (Figura 11).

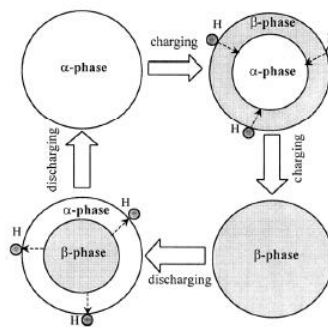


Figura 11 Ilustração esquemática da transformação de fases [26].

Com o aumento da pressão o hidrogénio é dissolvido na estrutura de malha com os átomos de hidrogénio a ocuparem os interstícios da malha (Figura 12).

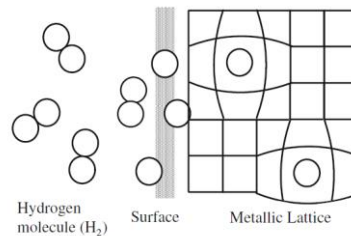


Figura 12 Átomos de hidrogénio a ocuparem os interstícios da malha [27].

Este processo de preenchimento dos interstícios dá-se de forma gradual dependendo das condições de pressão, temperatura e características de cada hidreto metálico. Na Figura 13, podemos observar à esquerda a fase α , a coexistência de ambas as fases caracterizada pela secção plana do gráfico PCT durante a qual a pressão se mantém constante e à direita a fase β em que a pressão aumenta representando a saturação do hidreto à temperatura em questão. Esta secção de pressão constante corresponde à *plateau pressure*, ou pressão de equilíbrio a qual para uma dada temperatura o metal absorve o hidrogénio que é fornecido, impedindo o aumento da pressão. Somente quando a amostra está saturada, correspondente à fase β , é que se verifica que o fornecimento de mais hidrogénio gera um aumento na pressão.

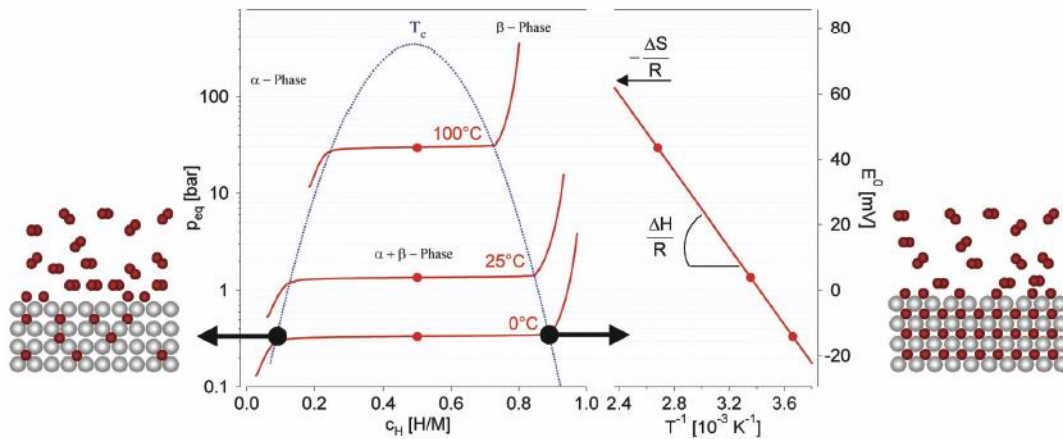


Figura 13- Curva PCT típica a formação de um hidreto metálico e ilustração das fases α e β [28]

Com conhecimento prévio da variação de entalpia da reação de formação do hidreto e da variação de entropia da reação de formação do hidreto, ΔH_0 e ΔS_0 respetivamente, a equação de *Van't Hoff* (equação 7) permite uma correlação entre a pressão de equilíbrio, $p_{H_2}^{eq}$, e a temperatura T , sendo R a constante dos gases perfeitos. A equação de *Van't Hoff* corresponde à equação de uma reta (equação 8) em que $\ln p_{H_2}^{eq}$ corresponde a y , $\frac{\Delta H_0}{R}$ corresponde ao declive m , $\frac{1}{T}$ corresponde a x e $\frac{\Delta S_0}{R}$ corresponde a c sendo a interceção com o eixo y .

$$\ln p_{H_2}^{eq} = \frac{\Delta H_0}{RT} - \frac{\Delta S_0}{R} \quad (7)$$

$$y = mx + c \quad (8)$$

Desta forma, podemos representar as retas de *Van't Hoff* tal como visível no lado direito da Figura 13 ou representar as retas correspondentes a diferentes hidretos no mesmo gráfico facilitando a comparação das condições de operação, tal como observável na Figura 14.

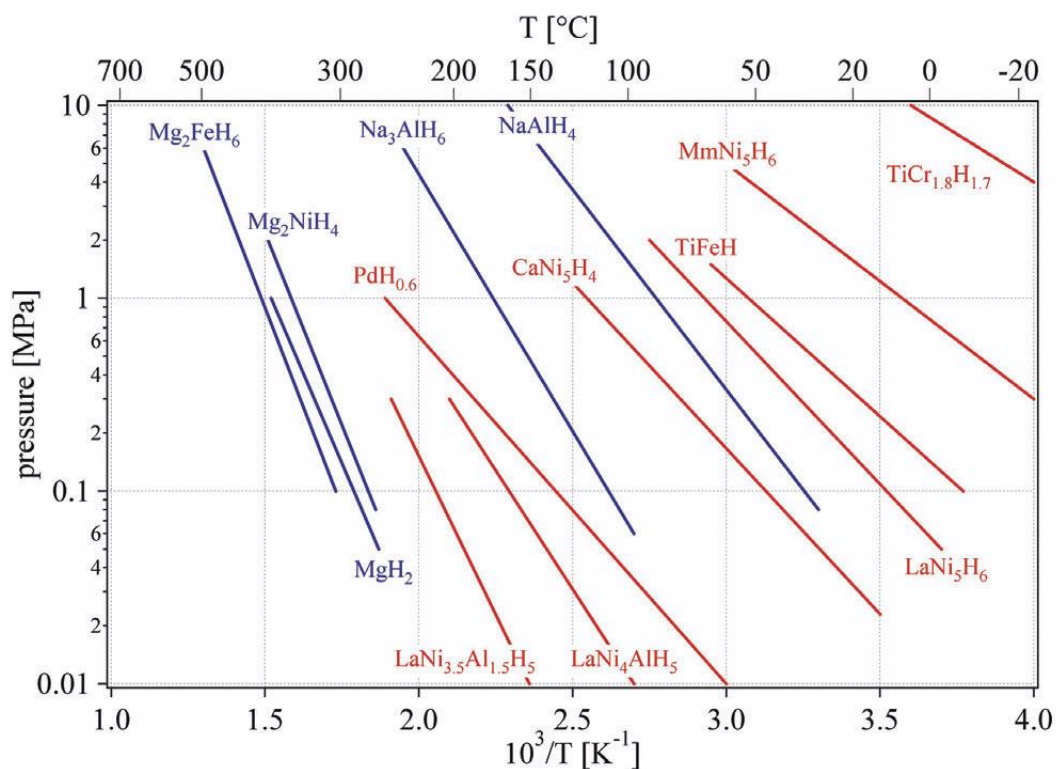


Figura 14 Retas de Vant Hoff de diferentes hidretos metálicos[28] .

2.3 Objetivos de armazenamento

O armazenamento de hidrogénio é um fator chave para a implementação de veículos a hidrogénio. Para conseguir uma autonomia entre 500 e 800 km num veículo ligeiro será necessário armazenar entre 4 e 10 kg, o que apresenta um desafio considerável [29]. Em proporção de massa, o hidrogénio apresenta uma densidade energética cerca de três vezes superior à da gasolina; no entanto, em proporção volumétrica verifica-se o inverso. A acrescentar a este problema é também importante notar que as tecnologias de armazenamento de hidrogénio apresentam ainda outras limitações como o custo, a durabilidade, velocidade de carga.

De forma a estas tecnologias conseguirem ser competitivas no mercado automóvel, o *U. S. Department of Energy* (Departamento de Energia dos Estados Unidos) definiu um conjunto de objetivos a alcançar, que podem ser vistos na tabela da Figura 15.

Parâmetro de armazenamento	Unidades	Obj. 2025	Obj. futuro
Capacidade gravimétrica do sistema	kWh/kg	1,8	2,2
	kg H2/kg sistema	0,055	0,065
Capacidade volumétrica do sistema	kWh/L	1,3	1,7
	kg H2/L system	0,04	0,05
Custo do sistema de armazenamento	\$/kWh net	9	8
	\$/kg H2	300	266
Temperatura ambiente para operação	°C	-40/60	-40/60
Ciclos de operação	ciclos	1500	1500
Pressão mínima fornecida	bar	5	5
Pressão máxima fornecida	bar	12	12
Eficiência "a bordo"	%	90	90
Tempo de abastecimento	min	3-5	3-5
Caudal médio	(g/s)/kW	0,004	0,004
Tempo até fluxo máximo (20°C)	s	5	5

Figura 15- tabela resumo dos objetivos definidos pelo U.S. DOE [29].

2.4 Técnicas de medição

Com o objetivo de caracterizar diferentes materiais quanto à sua capacidade de armazenar hidrogénio, existem diversas técnicas laboratoriais.

As técnicas de caracterização podem ser separadas em três categorias principais: gravimétricas, volumétricas e desabsorção térmica, explicadas durante o presente capítulo. Estas técnicas não são unicamente usadas na caracterização de materiais para armazenamento; no entanto, quando aplicadas à caracterização de armazenamento de hidrogénio requerem construção ou remodelação dos equipamentos, de forma a garantirem as especificidades requeridas no processo.

Uma lista de fornecedores de equipamentos para caracterização do armazenamento de hidrogénio pode ser vista na Figura 16.

Supplier	Type of apparatus	Country of origin
Advanced Materials Corporation (AMC)	Volumetric	USA
Bel-Japan	Gravimetric/volumetric	Japan
Hiden Isochema Ltd	Gravimetric/volumetric/TPD-MS	UK
HyEnergy (Setaram)	Volumetric	USA/France
Micromeritics/Particulate Systems	Volumetric	USA
Rubotherm	Gravimetric/volumetric	Germany
Suzuki Shokan Co. Ltd	Volumetric	Japan
VTI (TA Instruments Corporation)	Gravimetric/volumetric	USA

Figura 16- Lista de fornecedores e equipamentos para caracterização do armazenamento de hidrogénio

2.4.1 Técnicas volumétricas

O método volumétrico é o mais utilizado devido à facilidade de implementação e utilização, quando comparado com outros métodos.

É importante fazer notar que apesar de estas técnicas serem denominadas volumétricas deveriam ser chamadas manométricas, visto servirem-se de variações de pressão para efetuarem as medidas [30].

Para este método, é necessário ter conhecimento do volume V , temperatura T , pressão P , fator de compressibilidade Z e constante dos gases perfeitos R permitindo assim calcular a quantidade de hidrogénio n sorvida com recurso à lei dos gases ideais equação 9.

$$PV = nZRT \quad (9)$$

Dentro das técnicas volumétricas, a mais utilizada é o método volumétrico de *Sieverts*, estes equipamentos são frequentemente mencionados como "*PCT apparatus*" visto que determinam a pressão, composição e temperatura de uma amostra. Uma representação esquemática simplificada de um equipamento de *Sieverts* pode ser vista na Figura 17.

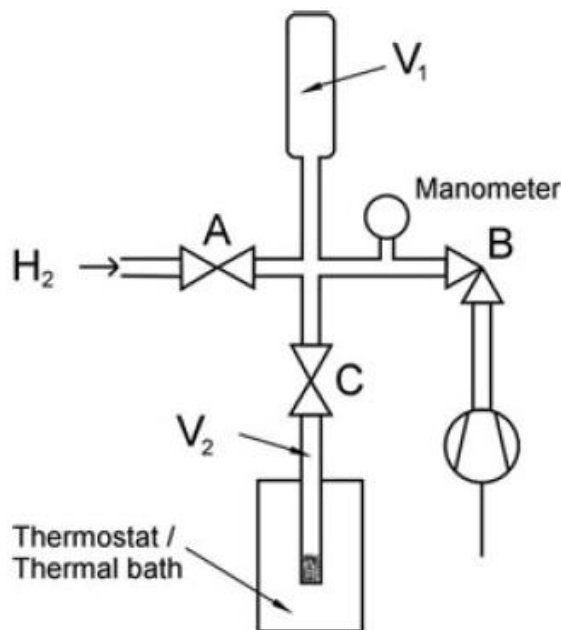


Figura 17- Representação esquemática de um equipamento de medição volumétrica [30].

O funcionamento consiste em ter volumes conhecidos e calibrados V_1 e V_2 que são inicialmente colocados sob vácuo, abrindo a válvula B , com o intuito de preparar a amostra para a absorção. V_1 é posteriormente pressurizado com H_2 a pressão desejada abrindo a válvula A . De seguida é aberta a válvula C que une V_1 e a câmara de amostra V_2 fornecendo H_2 à amostra que vai absorver, provocando um decréscimo de pressão, que é registado pelo manómetro. Em conjunto com o conhecimento da temperatura do sistema

é então possível calcular o número de moles absorvidos pela amostra de acordo com a equação 10 [30].

$$\Delta n = \frac{P_i V_1}{Z_{i,T} RT} - \frac{P_f (V_1 + V_2)}{Z_{f,T} RT} \quad (10)$$

Onde P_i e P_f são as pressões iniciais e finais respetivamente e Z_{it} e Z_{ft} são as compressibilidades do hidrogénio às pressões e temperaturas iniciais e finais respetivamente.

Apesar de o método volumétrico de *Sieverts* ser o mais comum, existem outros métodos volumétricos como o método volumétrico de fluxo, o método volumétrico diferencial, a determinação dinâmica de PCIs (*pressure concentration isotherms*) e técnicas de volume variável.

O método volumétrico de fluxo consiste em determinar a quantidade de hidrogénio sorvido, utilizando um controlador de fluxo mássico para calcular a quantidade de hidrogénio que entra na câmara de amostra através da integral do fluxo mássico. Este método não é do nosso interesse porque apenas se encontra demonstrada a sua eficácia para pressões até 1 bar [31].

No método volumétrico diferencial ou isocórico diferencial, conforme atribuído pelo autor do [32], o equipamento utilizado consiste na duplicação de um equipamento de *Sieverts* em que numa das partes é colocada a amostra e a outra parte fica vazia (Figura 18). O lado vazio tem o objetivo de servir de referência, onde não vai acontecer sorção e assim as quantidades sorvidas podem ser obtidas através da diferença entre as pressões do lado da amostra e do lado de referência.

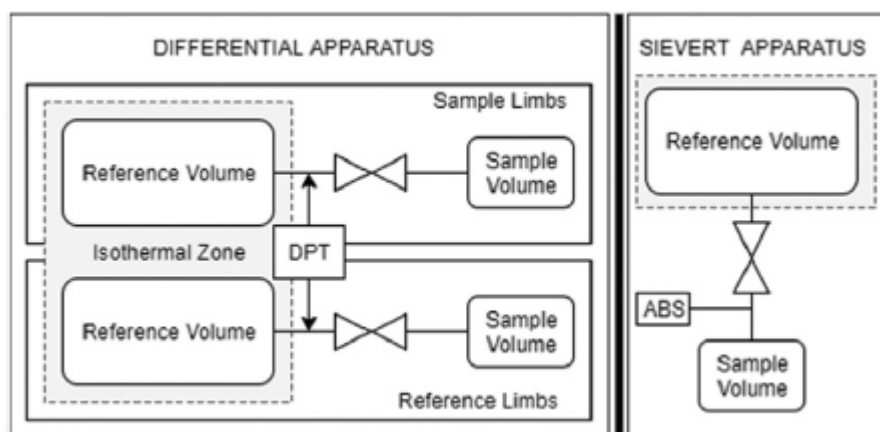


Figura 18-Comparação esquemática entre um equipamento Sieverts de medição diferencial (esquerda) e convencional (direita) [32]

Alguns destes aparelhos têm o problema de necessitarem de ser mantidos a temperaturas constantes. Este método é conhecido por eliminar problemas com gradientes de temperatura associado a diversas fontes, como as diferenças de

temperaturas associadas à expansão dos gases e o gradiente térmico entre a amostra e o resto do sistema.

Já no método volumétrico dinâmico, o procedimento é fornecer hidrogénio com um caudal mássico constante à amostra contida em um volume conhecido. Qualquer desvio de uma subida linear da pressão é atribuído a sorção por parte da amostra ignorando-se qualquer variação associada à compressibilidade do gás. Quando o aumento de pressão se aproxima do esperado, é então considerado que o sistema se encontra em equilíbrio. No entanto é importante notar que são reconhecidas diferenças entre isotérmicas determinadas estática e dinamicamente [30].

2.4.2 Técnicas gravimétricas

O método gravimétrico é usado por variados autores[30] para caracterização da sorção de gases por metais. São equipamentos de boa precisão. No entanto são normalmente adquiridos a fornecedores comerciais visto serem extremamente difíceis de construir em laboratório devido aos elevados requisitos de precisão impostos pelos baixos valores de massa em causa.

Os componentes necessários a um sistema de medição gravimétrica são uma microbalança de alta precisão, um sistema de vácuo para evacuação do sistema e preparação da amostra, um sistema de fornecimento de gás capaz de controlar a pressão na câmara onde se situa a balança e por fim um sistema capaz de controlar a temperatura da amostra. Uma representação esquemática pode ser vista na Figura 19.

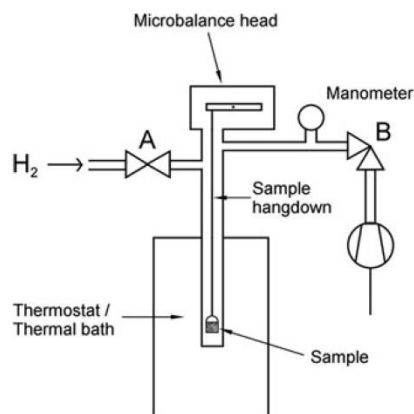


Figura 19 Representação esquemática de um aparelho de medição gravimétrica [30]

Uma vez colocada a amostra no porta-amostras da microbalança, o sistema é evacuado, e de seguida, é introduzido hidrogénio às diferentes pressões de teste. A alteração de massa observada em cada patamar de pressão corresponde à quantidade de hidrogénio absorvida.

Uma correção de extrema importância que este tipo de sistema necessita de forma a produzir leituras fiáveis é ter em consideração a impulsão devida ao princípio de

Arquimedes. Esta situação é de extrema relevância, visto tratarem-se de massas de amostras muito pequenas e variações de massa mais pequenas ainda.

2.4.3 Técnicas de desabsorção térmica

Dentro deste conjunto de técnicas encontramos por exemplo *Thermogravimetric Analysis* (TGA) que é vulgarmente utilizada em estudos de decomposição térmica de sólidos, encontramos também a *Thermal Desorption Spectroscopy* (TDS) que é frequentemente utilizado em estudos relacionados com a ciência das superfícies.

No caso da TGA, a medição que é efetuada é a variação da massa da amostra em função da temperatura. Este tipo de equipamento difere de um equipamento gravimétrico visto que não possui a capacidade de hidrogenar a amostra. O seu propósito é avaliar a desabsorção de uma amostra ou decompor uma amostra para induzir a libertação do gás. As medidas realizadas usando TGA mostram normalmente o comportamento em função da temperatura ao invés da pressão como acontece em outros equipamentos [33].

A TDS é outro método requer a desgaseificação da amostra para vácuo ou para um fluxo de gás inerte. O resultado desta desgaseificação será avaliado por um espectrómetro de massa de modo a obter resultados sobre a quantidade e qualidade de gás libertada pela amostra [34]. Um esquema ilustrativo do equipamento pode ser observado na Figura 20.

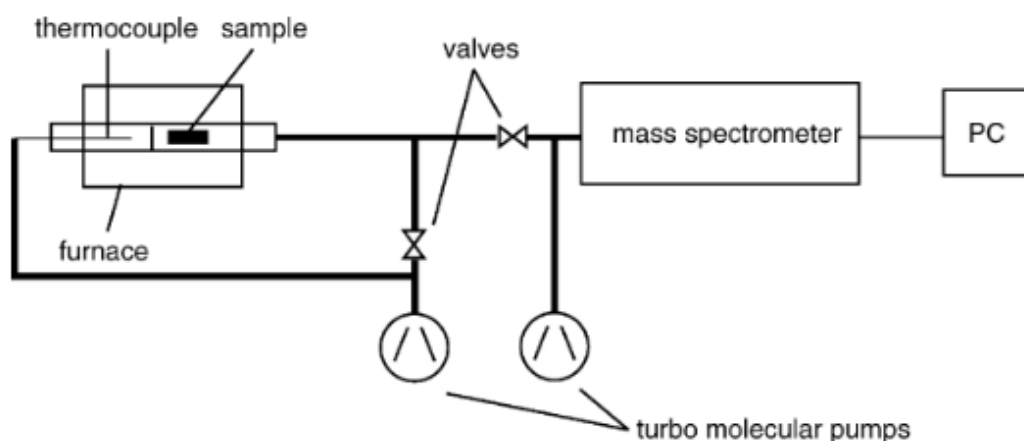


Figura 20- Aparelho de espectroscopia de desabsorção térmica [34].

2.5 Fontes de erro e considerações experimentais

De forma a ser possível conceber um equipamento com a capacidade de efetuar medições fiáveis e exatas com repetibilidade, é de extrema importância, primeiro, apurar e perceber os aspetos construtivos, as operações ou qualquer outro fator que possa proporcionar erros de medição. Apenas percebendo estas fontes de erro se poderá tomar decisões de conceção compatíveis com o objetivo de desenvolver um aparelho de testes de elevada qualidade.

De forma a um sistema pressurizado lidar adequadamente com hidrogénio deve ser escolhido um material impermeável, inoxidável ou fragilizável de qualquer outra forma

[30]. Os materiais mais comuns em utilizações semelhantes que se tem provado adequado são os aços inoxidáveis SAE 316L e 304L. Este deve ser o material do qual são feitos todos os componentes, desde tubagens, corpos das válvulas, reservatórios e a câmara de amostra.

Um dos mais importantes pré-requisitos de uma medição fidedigna, segundo o método volumétrico, é o conhecimento do volume exato dos componentes do sistema [35]. Caso a calibração do volume dos componentes esteja errada ou se durante o procedimento de teste houver variação de volume, resultará em grandes incertezas no cálculo das quantidades de gás absorvido ou desabsorvido.

Dependendo do tipo de válvula a ser utilizada, o volume ocupado pode variar significativamente, caso a válvula esteja aberta ou fechada, isto pode induzir um erro aquando do cálculo dos volumes do sistema.

Quanto maior for a diferença de temperatura à qual está a ser testada a amostra e a temperatura a que se encontra o resto do sistema (normalmente temperatura ambiente) maior é a probabilidade de haver problemas com gradientes de temperatura.

Independentemente da temperatura que seja escolhida para o sistema operar, é sempre de relevo que a sua determinação seja exata, de preferência com uma precisão ± 0.1 °C [35]. Não é apenas importante a exatidão da medida, mas é também importante que esta medida seja representativa da uniformidade de temperatura do sistema. Este problema surge visto que a prática comum é acoplar os termopares às superfícies dos reservatórios e demais componentes, medindo assim a sua temperatura exterior e não efetivamente a temperatura do gás. A existência de *coldspots* ou *hotspots* devem sempre ser evitadas visto que podem ser registados pelo sistema como sorção e desabsorção respetivamente. A monitorização da temperatura da amostra deve ser feita por contacto direto com a amostra e não apenas na sua vizinhança. É, no entanto, difícil prever e quantificar a influência que o termopar causa estando em contacto direto com a amostra.

O calor gerado pelas electroválvulas pode constituir uma fonte de erro, no caso de estas permanecerem ativas durante um período significativo, gerando *hotspots* com possibilidade de gerar gradientes de pressão e temperatura. Podem ainda causar problemas, caso o calor gerado afete diretamente a medição da temperatura dos reservatórios gerando problemas no cálculo da quantidade de gás.

No caso dos hidretos metálicos, a reação de sorção de hidrogénio por parte do metal é uma reação exotérmica, ou seja, à medida que o hidreto vai absorvendo hidrogénio vai libertando calor. Os *hotspots* causados pela reação são considerados em [36] como a maior fonte de erros experimentais. Estes fenómenos causam erros na caracterização da cinética dos materiais, pois aumentando a temperatura aumenta a dificuldade da reação da equação 4 ocorrer no sentido da formação de hidretos. A diferença entre uma reação isotérmica e uma não isotérmica pode ser observada na Figura 21.

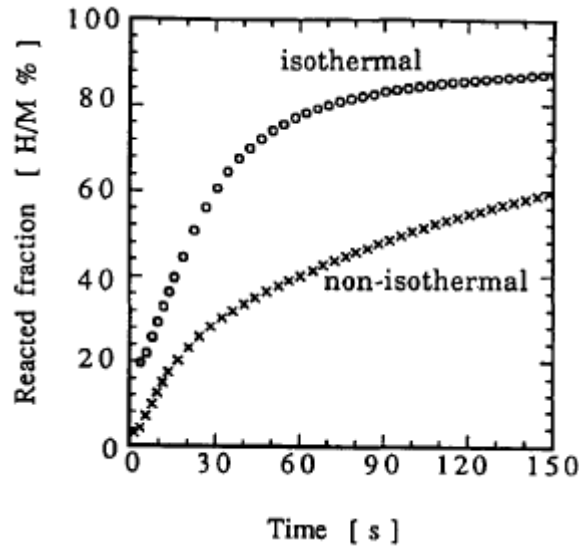


Figura 21- Comparação da reação em condições isotérmicas e não isotérmicas[36]

Uma complicação associada a hidretos metálicos que apresentam um grande calor de reação é o “large aliquot effect”[37]. Se uma grande variação de pressão é aplicada a uma amostra, toda ela começa a absorver hidrogénio, libertando calor devido às suas características exotérmicas. O material perto das paredes do reservatório, e que consegue dissipar calor, como observável na Figura 22, e assim sendo, continua a absorver hidrogénio, enquanto o material mais afastado das paredes deixa rapidamente de absorver hidrogénio devido ao aumento da temperatura, e pode até passar a desabsorver. Caso a diferença de capacidade de dissipação de calor seja grande o suficiente, pode acontecer que a parte da amostra que consegue dissipar calor absorva tanto hidrogénio que cause uma diminuição de pressão. Os seus efeitos, somados às temperaturas elevadas, formam condições favoráveis à desabsorção de hidrogénio nessa secção da amostra. Isto gera um gradiente de quantidade de hidrogénio absorvido no interior da amostra, mesmo quando o equilíbrio térmico seja alcançado. Se isto acontecer, a linha de absorção isotérmica vai mostrar uma pressão de equilíbrio inferior.

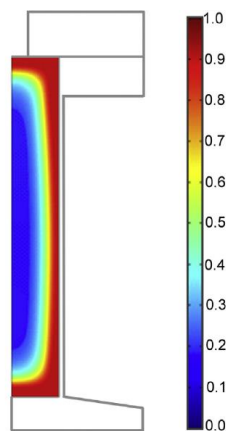


Figura 22 -Análise da fração de reação de um hidreto metálico em função da distância à parede exterior [37].

Para evitar este tipo de problemas, é necessário que o *design* da câmara de amostra tenha em consideração a facilidade da troca de calor, promovendo assim uma uniformização da temperatura da amostra.

Alguns autores defendem que a pressão deve ser medida com 3 algarismos significativos, outros dizem +/- 10 Pa. No entanto, algo em que todos concordam é que, na escolha de um equipamento de medição de pressão, a incerteza do equipamento deve ser insignificante perante as variações de pressão esperadas. Caso as medições de pressão se queiram fazer num vasto leque de pressões, então deve ser estudada a possibilidade de se instalarem, no equipamento, diferentes manómetros com diferentes gamas de medição preferenciais.

A existência de fugas no sistema causa vários problemas, uns mais óbvios que os outros. Dependendo da secção onde se localiza a fuga pode causar:

- Invalidação total da quantidade de moles sorvidos medidos, visto que do ponto de vista do equipamento a alteração de pressão na secção do reservatório será considerado como uma alteração de pressão devido à sorção do material.

- Impossibilidade de alcançar vácuo durante a preparação da amostra e a purga do sistema.

- Contaminação do gás e/ou da amostra aumentando a percentagem de impurezas e possível envenenamento. Impossibilitando corretas medições das quantidades sorvidas e da cinética do material.

As fugas podem ser detetadas através da observação dos manómetros quando o instrumento é operado manualmente ou então podem ser identificadas através da forma das linhas isotérmicas medidas, caso o material já tenha sido estudado previamente.

Devido à reduzida dimensão das partículas constituintes da amostra, torna-se imperativo a utilização de um elemento filtrante que impeça que a amostra seja sugada para outras secções do sistema aquando das bruscas variações de pressão, particularmente quando a câmara de amostra é colocada sobre vácuo. Este filtro é em alguns casos constituído de lã de vidro e a sua existência causa dois problemas: o primeiro é o facto de as fibras da lã de vidro ocuparem um volume muito difícil de estimar e que vai ser contabilizado como volume da amostra. O segundo problema advém da elevada área superficial por unidade de massa associado à lã de vidro. Esta área é propícia à retenção de uma dada quantidade de hidrogénio por adsorção. Essa quantidade é extremamente difícil de estimar e ainda mais difícil de dissociar da quantidade sorvida pela amostra, representando assim uma fonte de erro considerável. Assim, devem ser implementadas soluções de filtragem que não causem restrições ao fluxo de gás, mas garantam que a amostra não saia da câmara de amostra.

De forma a proporcionar as melhores condições de ensaio a relação entre o volume do sistema e a massa da amostra deve ser tida em consideração [35][37][36]. O volume do sistema pode ser considerado como os reservatórios mais tubagem e mais espaço na câmara de amostra. Ou seja, todo o volume que contém hidrogénio gasoso.

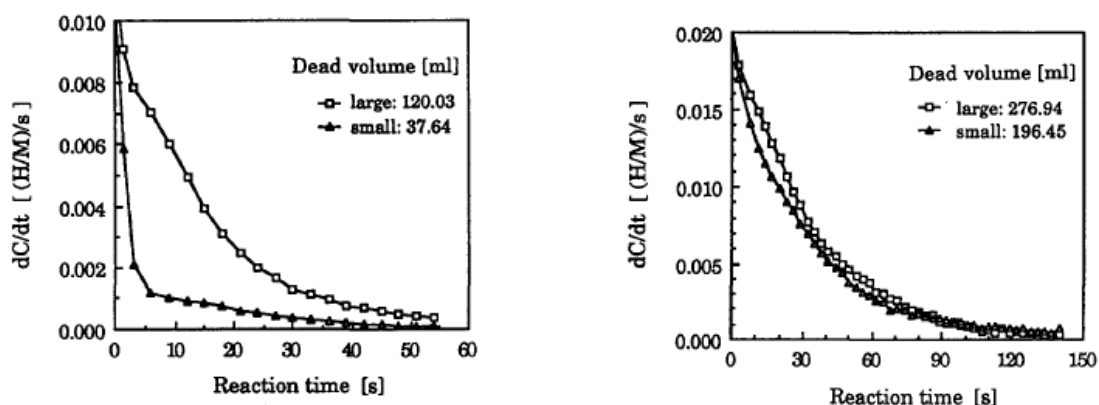


Figura 23- Taxa de reação em função do tempo comparando diferentes volumes de sistema para uma amostra de L_aN_{i5} de 5 g (esquerda) e uma amostra de 2 g (direita)[36]

Para as mesmas condições de ensaio, a proporção entre o volume do sistema e a massa da amostra influencia fortemente a taxa de reação durante os mesmos. É fácil entender como ambos os extremos são prejudiciais para uma correta aquisição de dados (Figura 23). No caso de o rácio volume sistema/massa da amostra ser demasiado grande, a sorção de hidrogénio por parte do metal causará uma pequena variação de pressão, podendo em alguns casos ser mais pequena do que a sensibilidade dos manómetros. Já no oposto do espetro, se o rácio supracitado for demasiado pequeno, o reservatório poderá não conter hidrogénio suficiente para a amostra alcançar um estado de equilíbrio, causando um declínio brusco na taxa de reação conforme visível no gráfico da esquerda da Figura 23.

Antes do ensaio de sorção, a amostra deve de ser submetida a vácuo com o intuito de retirar todo e qualquer gás absorvido ou adsorvido. Em particular, é de interesse retirar da superfície qualquer outro gás que possa estar adsorvido, podendo dificultar o acesso de hidrogénio ao interior do material. Um vácuo moderado de 10^{-3} mbar é suficiente para a maioria dos propósitos [37].

O grau de pureza do gás é de elevada importância na qualidade das medidas de cinética. Na literatura é recomendado H_2 com uma percentagem de pureza de 99,99%, o mais seco possível e o mínimo de oxidantes para não contaminar as amostras. É também importante o mínimo de tubagens para as mesmas não contaminarem durante a distribuição. Uma boa opção será utilizar uma botija em que os fornecedores garantem habitualmente uma pureza entre 99,999% e 100 %. Caso esta botija se encontre perto do ponto de utilização, melhor ainda visto que assim são evitados riscos de contaminação durante o transporte nas tubagens.

Conhecer o historial da amostra é de extrema importância. Isto permitirá perceber a possibilidade de contaminação por impurezas, oxidação da superfície ou outro tipo de contaminações. Conhecer o historial da amostra permitirá adequar os procedimentos de pré-tratamento de forma a garantir os melhores resultados nas medições de cinética. Este ponto é tão relevante que alguns investigadores defendem que o historial da amostra seja divulgado, aquando da publicação dos resultados [38].

Caso o hidrogénio seja ponderado como gás ideal, vai implicar um erro significativo no cálculo da quantidade de gás sorvida. Para contornar esta dificuldade, é necessária uma

equação de estado mais detalhada para o hidrogénio. Dependendo da gama de temperaturas e pressões, deve ser escolhida a equação de estado que melhor represente o comportamento do hidrogénio a dadas condições. Para as condições de operação previstas para o equipamento, a equação de estado mais aceite pela literatura é a equação de *Hemmes* [39].

Os erros acumulativos no processo de medição volumétrica são o tipo de erros mais vezes mencionado na literatura. Qualquer erro introduzido na determinação da quantidade de gás num único "aliquot" (patamar), independentemente da sua fonte, vai ser acumulado nos consecutivos cálculos relativos aos seguintes patamares.

Após montado o sistema, deve este ser submetido a vários testes para validar a sua qualidade. Primeiramente, deve ser garantido que não existem quaisquer fugas, para tal é necessário testar a altas pressões e sob vácuo. Será também necessário avaliar a estanqueidade a diferentes temperaturas de forma a despistar quaisquer problemas de fugas provenientes de dilatações térmicas. Por último, é de extrema importância testar o equipamento com uma amostra conhecida e bem documentada na literatura, de forma a ser possível concluir sobre a exatidão do equipamento e repetir esse teste várias vezes de forma a garantir a repetibilidade de resultados e, consequentemente, a precisão da máquina.

3 Projeto

3.1 Historial de alterações do equipamento

O equipamento disponível no TEMA aquando do início desta dissertação de mestrado era o resultado de três trabalhos de mestrado anteriores [24][40][41] e algumas intervenções por parte de investigadores.

O primeiro interveniente foi Peter Amaral em 2008 [24].

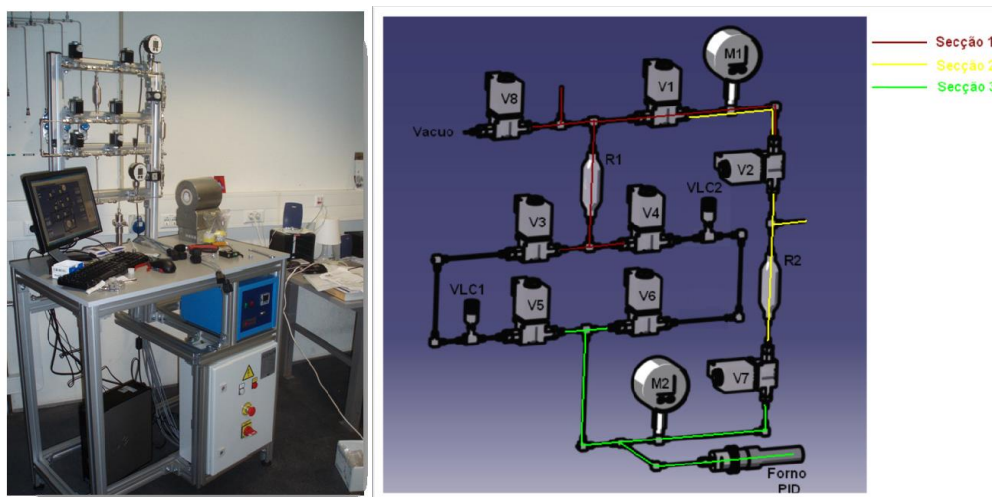


Figura 24- Equipamento desenvolvido por Peter Amaral, fotografia (esquerda) e esquema do circuito (direita)[24].

No seu trabalho adotou uma metodologia volumétrica resultando na primeira versão do aparelho com respetivo circuito visíveis na Figura 24. Foi desenvolvido todo um trabalho de projeto, escolha de componentes, desenvolvimento de *software* de controlo e aquisição de dados, montagem e testagem do equipamento. Este circuito, manipulado pelo *software* desenvolvido em *LabView*, permitia quantificar indiretamente as quantidades de hidrogénio absorvido e desabsorvido, fazendo uso dos valores de pressão, temperatura e conhecimento prévio dos volumes das secções. Foi desenvolvido um método de calibração do volume, cada vez que se altera a amostra e consequentemente o volume da secção em que esta está inserida. Após reconhecida a influência do gradiente térmico entre a amostra e o manómetro, foi desenvolvido um protocolo no *software LabView* de forma a serem utilizados fatores de correção para a gama de pressão em causa. Este protocolo teria de ser repetido para cada temperatura diferente que se quisesse estudar.

Durante a testagem do equipamento deparou-se com alguns aspetos comprometedores, estes foram:

-A dificuldade de controlo da pressão na secção 2 (referencia à figura onde se encontra a referida secção 2), levando à existência de um pico inicial de pressão inviabilizando pressões de estudo mais baixas.

-O incorreto dimensionamento dos volumes, originando que a pressão nas secções 1 e 2 igualasse antes de a amostra estar saturada, nunca alcançando um estado de equilíbrio e impossibilitando uma correta caracterização da amostra.

Após a identificação destes problemas, foram efetuadas algumas alterações ao *software* sendo, também, o volume da secção 2 diminuído com o intuito de minimizar os aspetos descritos acima. Peter [24] reconheceu que existiam vários aspetos que deveriam ser analisados e corrigidos. Recomendou que o volume da secção 1 (Figura 24) fosse aumentado, de modo a garantir a quantidade de hidrogénio e pressão necessárias à caracterização adequada das amostras, recomendou que se desenvolvesse um método que melhor permitisse o controlo da pressão, à qual a amostra se encontra exposta, e que se integrasse o controlo da temperatura do forno no *software*.

Em 2010, João Raposo [40] desenvolveu o seu trabalho de mestrado sobre o equipamento existente [40] implementando alterações e realizando simulações térmicas. Na tentativa de minimizar o impacto das flutuações de temperatura ambiente, foi desenvolvida uma caixa de isolamento térmico constituída por uma estrutura de chapa de alumínio com um revestimento interno de espuma de poliuretano. Foi implementada a sugestão de Peter Amaral de aumentar o volume da secção 1 substituindo o anterior reservatório de 40 cm³ por um de 500 cm³. Foram também adicionadas duas válvulas de retenção garantindo que o fluxo se dava apenas no sentido pretendido.

Estas alterações resultaram no circuito esquematizado na Figura 25.

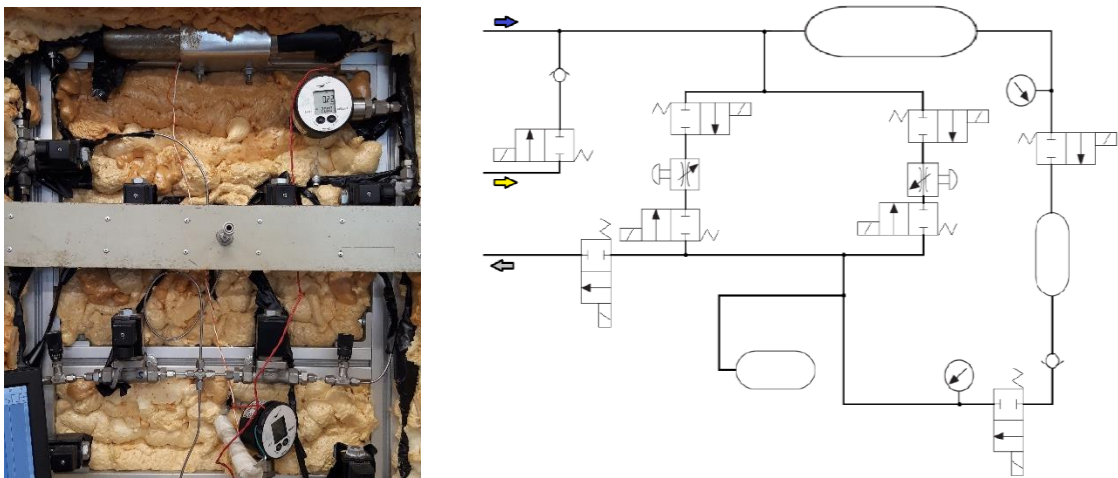


Figura 25- Equipamento desenvolvido por João Raposo , fotografia (esquerda) e esquema do circuito (direita) [40]

Nas simulações térmicas efetuadas, João Raposo [40] verificou que a temperatura do forno não tinha influência significativa na temperatura dos restantes componentes do sistema.

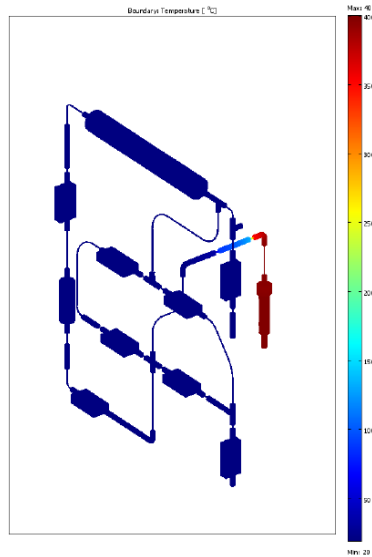


Figura 26- Propagação da temperatura em todo o sistema com o forno a 400°C e temperatura ambiente a 20°C[40]

Relativamente à temperatura do gás, aquando da sua libertação por parte da amostra, encontrava-se à mesma temperatura que esta; no entanto, rapidamente diminuía igualando a temperatura do resto do sistema (Figura 27). Assim sendo, o facto de o gás ser libertado pela amostra a altas temperaturas não causa nenhum efeito prejudicial na avaliação da quantidade de gás.

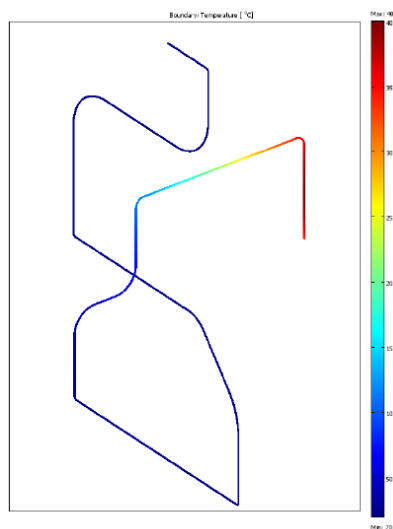


Figura 27- Propagação da temperatura para uma descarga de gás com o forno a 400°C temperatura ambiente de 20°C e pressão de trabalho de 8 bar[40]

Para trabalhos futuros foi sugerido que se melhorasse o sistema no sentido de melhor controlar a pressão à qual a amostra é exposta. Foi sugerido o desenvolvimento de dois

sistemas de controlo de temperatura, um deles para controlar a temperatura do sistema e outro para permitir a testagem de amostras a temperaturas negativas.

Em 2013, Paulo Glória [41] trabalhou sobre o equipamento. Durante o seu trabalho desenvolveu simulações numéricas, implementou alterações de forma a ser possível testar amostras a temperaturas criogénicas, com recurso a azoto líquido e ainda optimizou alguns aspetos de monitorização e controlo, como por exemplo, aquisição de dados e controlo da bomba de vácuo.

Tal como em [40] foi demonstrado, com recurso a simulações térmicas, que a elevada temperatura do forno não tem influência significativa no resto dos componentes do sistema. Foi também estudado o sistema para o caso de temperaturas criogénicas com recurso a azoto líquido indicando que seria possível alcançar as temperaturas pretendidas na amostra, e que, a temperatura à saída do porta-amostras é rapidamente elevada até à temperatura ambiente.

Como sugestões para trabalhos futuros Paulo Glória [41] sugeriu implementar um filtro de forma a impedir que a amostra seja sugada do copo de amostra aquando da colocação do sistema sob vácuo. Substituindo a solução que estava implementada à data, lã de vidro na câmara de amostra, a qual evitava, assim, erros sistemáticos sem criar gradientes de pressão. Foi ainda sugerido que se encontrasse um melhor método de cálculo dos volumes.

3.2 Estado atual do equipamento

À data de início deste trabalho de dissertação, o equipamento encontrava-se inoperacional, o que se devia principalmente ao facto de o computador no qual estava o programa de *LabView* estar avariado. Após um esforço para recuperar os ficheiros que se encontravam no computador, foi necessário proceder ao *setup* do programa num novo computador. Não foi possível recuperar todas as funcionalidades dos programas antigos visto que havia diversos problemas na aquisição de dados, gerando diversos erros no *software*. A única parte do programa que foi possível recuperar foi o modo manual, permitindo controlar as válvulas. De modo a conseguir realizar aquisição de dados dos manómetros foram adquiridos dois cabos conversores (Figura 28) para substituir a solução existente que se encontrava inutilizável. Foi utilizado o *software Control Center Serie 30* (Figura 28), que é disponibilizado pela *Keller*, fornecedora dos manómetros que permite fácil aquisição e armazenamento de dados.

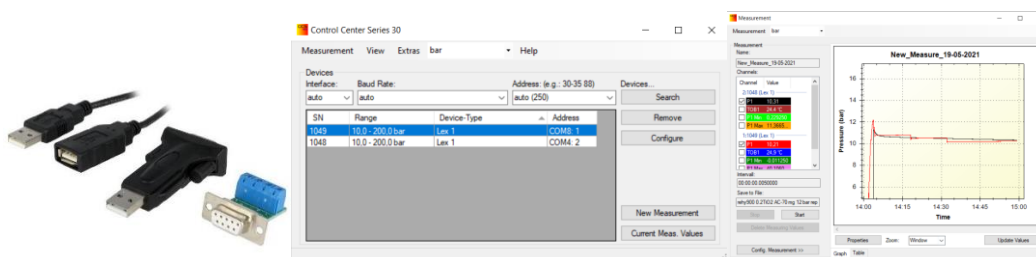


Figura 28- Conversor Rs485 (esquerda) , menu inicial do software Control center series (centro) e exemplo de aquisição de dados no mesmo software (direita)

Após se ter estabelecido a forma de controlar as válvulas e realizar a aquisição digital de dados, a partir dos manómetros, o equipamento passou a possuir condições para realizar a avaliação da integridade do sistema.

Para tal, concebeu-se uma sequência de procedimentos com 5 etapas de 30 minutos com a intenção de testar a integridade das válvulas. Cada uma destas etapas consistia em avaliar a integridade de uma válvula de cada vez, pressurizando a secção a montante da válvula a cerca de 30 bar e a secção a jusante da válvula sob vácuo, de forma a perceber se existia algum fluxo através da mesma. Entre cada uma das etapas, a pressão foi ajustada para que estivessem garantidas as pressões de teste a montante e a jusante. O estado das válvulas e os valores de pressão registados pelos manómetros podem ser observados abaixo:

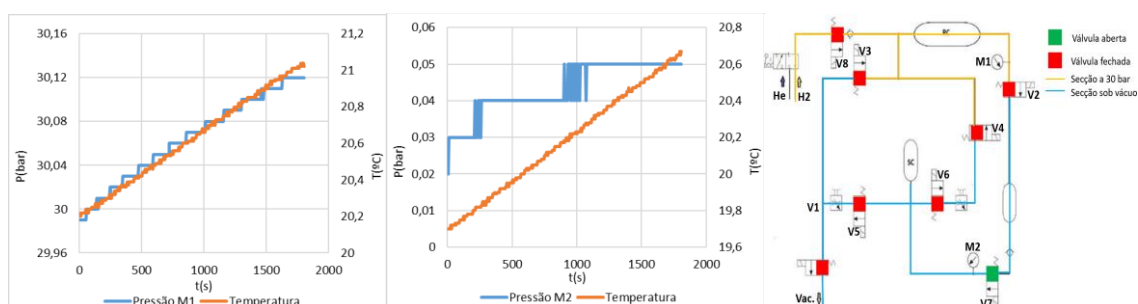


Figura 29- Resultado da primeira etapa de avaliação da integridade das válvulas.

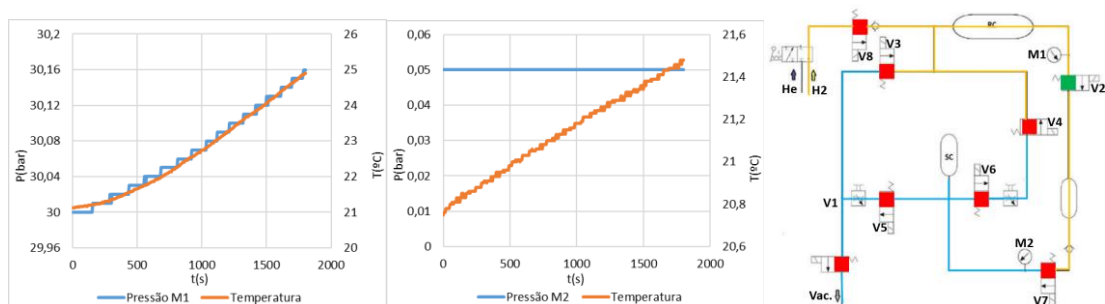


Figura 30- Resultado da segunda etapa de avaliação da integridade das válvulas.

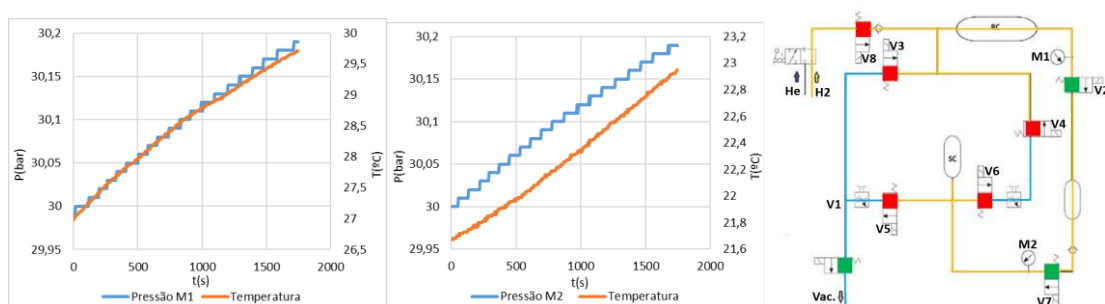


Figura 31- Resultado da terceira etapa de avaliação da integridade das válvulas.

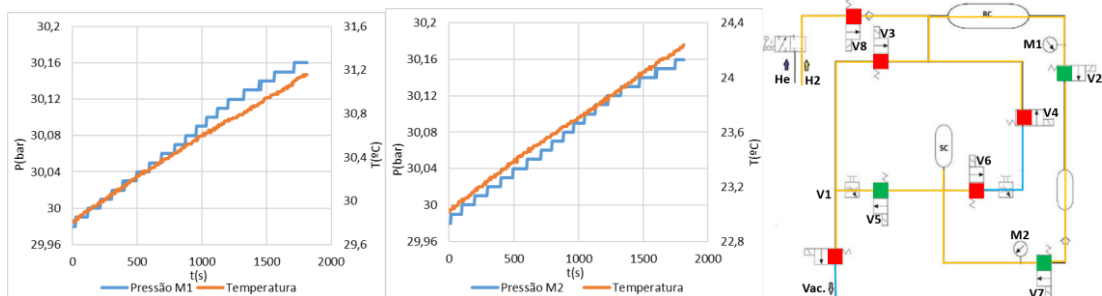


Figura 32- Resultado da quarta etapa de avaliação da integridade das válvulas.

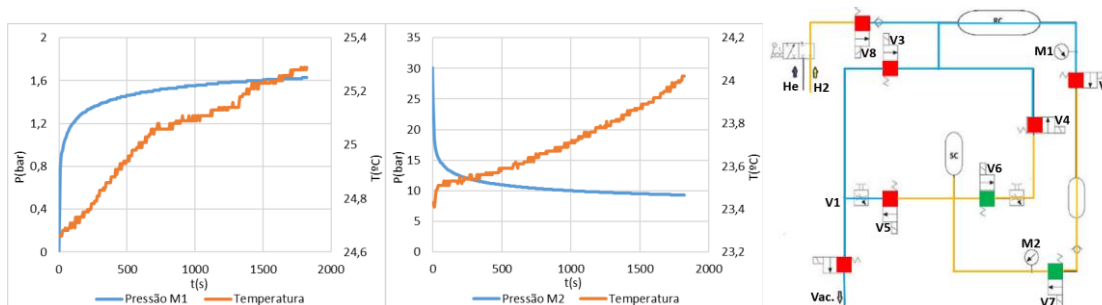


Figura 33- Resultado da quinta etapa de avaliação da integridade das válvulas.

Nas etapas de 1 a 4 podemos observar uma ligeira subida dos valores de pressão atribuídos ao calor libertado pelas electroválvulas que permanecem abertas durante períodos consideráveis e à subida da temperatura ambiente durante o tempo do ensaio. Esta subida de pressão, associada à variação de temperatura, dificulta a deteção de pequenas fugas caso estas existam, este fenómeno vai também refletir-se inevitavelmente na exatidão dos ensaios. No entanto, é seguro afirmar que as válvulas avaliadas nestas etapas vedam adequadamente.

Na etapa 5, é facilmente perceptível que a válvula 4 não garante vedação da zona de 30 bar para a zona de vácuo. Este comportamento é justificável visto que o tipo de válvulas instaladas apenas garante vedação se o sentido do gradiente de pressão for o mesmo que o sentido de fluxo recomendado da válvula, o que neste caso não se verificava. Analisando os gráficos, observa-se que para uma diferença de pressão, entre 30 bar e 15 bar, a válvula não garante qualquer tipo de vedação, sendo que a partir de cerca dos 12 bar o fluxo é limitado verificando-se uma menor tendência de equalização da pressão nas duas diferentes secções.

Foi também desenvolvido um procedimento para avaliar o comportamento do sistema sob vácuo, consistindo em colocar o sistema todo sob vácuo, de seguida fechar todas as válvulas, avaliando a pressão e temperatura. Os dados recolhidos podem ser observados no gráfico da Figura 34.

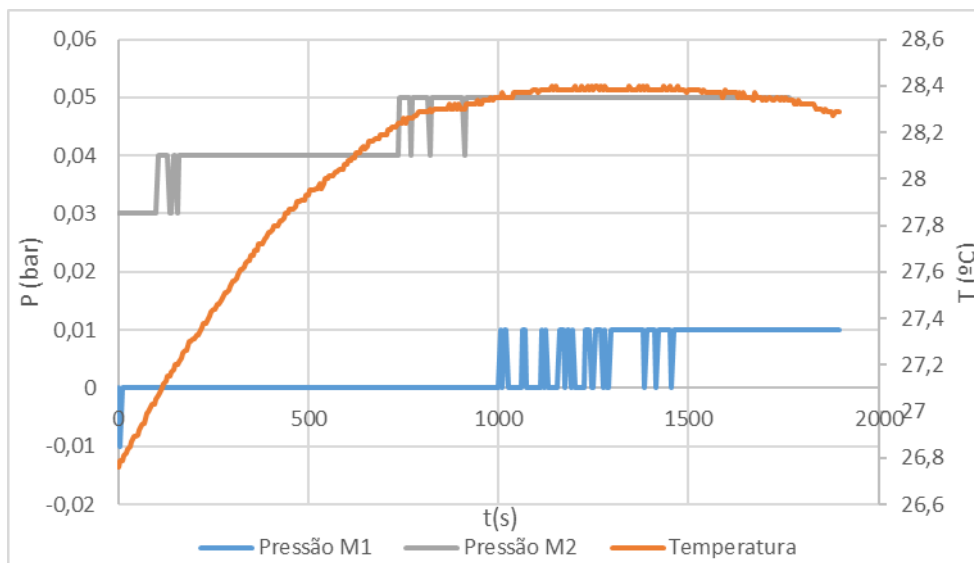


Figura 34- Variação da temperatura e pressão registada nos manómetros durante o teste de vácuo

O sistema consegue lidar consideravelmente bem com o vácuo, visto que no período de 30 minutos analisado a variação de pressão é insignificante. Outro aspeto que podemos observar é o facto de pelo menos um dos manómetros estar descalibrado. Em condições normais, no início do teste ambos os manómetros deveriam apresentar o mesmo valor de pressão, algo que não se verificou, e em nenhuma circunstância deveria apresentar valores negativos, algo que se verificou no manómetro 1.

De forma a ser possível avaliar pequenas fugas que tivessem passado despercebidas, durante as etapas de 1 a 4 dos testes de pressão, utilizou-se o *spray* detetor de fugas P600 da Pecol (Figura 35) que permite, nos locais onde é aplicado, a visualização de bolhas indicativas de fugas. No corpo do equipamento, isto é, excluindo a secção da câmara de amostra não foi detetada qualquer fuga.



Figura 35- Spray detetador de fugas P600 da PECOL

Algumas fugas foram detetadas na secção da câmara de amostra. Estas deviam-se principalmente ao mau aperto das ligações e falta de elementos vedantes. Após aplicadas

as necessárias correções de aperto e aplicando fita vedante conseguiu-se alcançar estanquidade nesta secção a 30 bar e temperatura ambiente.

Existe uma outra circunstância onde são comuns e evidentes fugas, que surgem quando a câmara de amostra se encontra exposta a elevadas temperaturas, como por exemplo durante um ensaio de uma amostra. No entanto, devido ao *design* atual torna-se extremamente difícil corrigir a situação, visto que a vedação é realizada através de colocação de fita vedante de teflon (Figura 36) na rosca que faz a união entre o copo de da amostra e o resto do corpo da câmara de amostra indicado a vermelho na Figura 36.

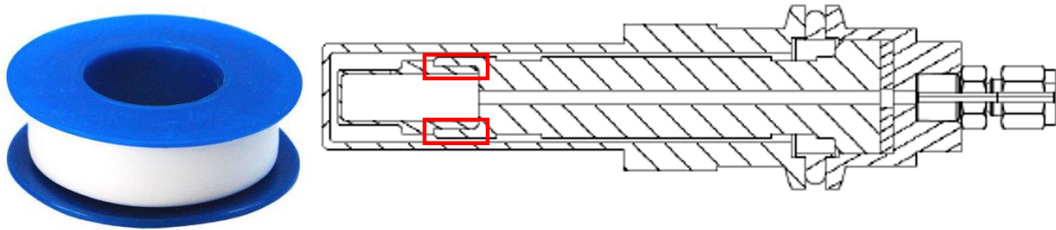


Figura 36- Fita vedante de teflon (esquerda) e desenho em corte da câmara de amostra com indicação do local de colocação da fita (direita) [24].

O grande problema desta solução é a sensibilidade da fita, quando exposta a altas temperaturas. A sua aplicação é recomendada para temperaturas inferiores a 250°C visto que exposta a temperaturas superiores à sua capacidade de vedação começa a deteriorar dando origem a fugas. Estas condições recomendadas de operação não são verificadas durante os ensaios das amostras em que a união em causa se encontra na zona mais quente do forno, alcançando assim a temperatura à qual se está a testar a amostra. Este fenómeno é evidenciado no gráfico da Figura 37 em que o sistema é exposto a uma temperatura do forno de 400°C e pressurizado. A secção da câmara de amostra é isolada do resto do sistema e, nestas condições, o manómetro 2 mede a pressão na secção da câmara de amostra e o manómetro 1 mede a pressão do resto do sistema.

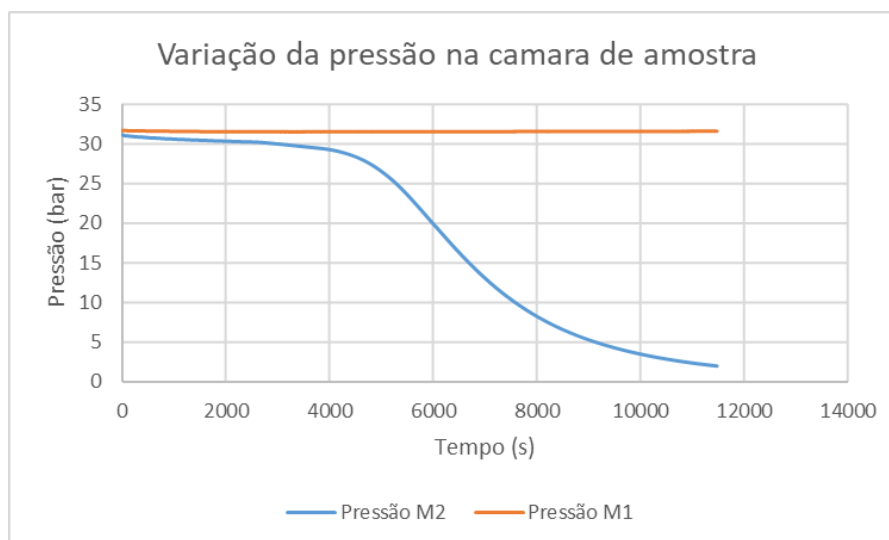


Figura 37- Variação da pressão no sistema com câmara de amostra a 400 °C.

No gráfico, podemos observar que, desde o início do ensaio, é visível uma pequena fuga, que vai aumentando com o decorrer do tempo, visto que o material vedante se vai deteriorando pela exposição prolongada às elevadas temperaturas.

Geralmente estas fugas são detetáveis, observando as curvas de variação de pressão. No entanto é possível que pequenas fugas não sejam detetadas, originando grandes erros na caracterização dos materiais.

Relativamente aos restantes componentes do equipamento, como a bomba de vácuo e o forno aparentam funcionar adequadamente, no entanto, é importante realçar dois pontos, o primeiro é que o seu controlo apenas pode ser feito por ativação manual diretamente nos equipamentos, visto que não foi possível recuperar o antigo software de controlo destes componentes. O segundo é que o termopar do controlador do forno estava apenas inserido dentro do forno e não dentro da câmara de amostra. O termopar dentro da câmara de amostra estava ligado a um outro equipamento de leitura de temperatura e conseqüentemente existia uma diferença entre as duas temperaturas registadas obrigando um ajuste manual da temperatura do forno para se obter a temperatura desejada na câmara de amostra.

3.3 Design do novo equipamento

Tendo em consideração as diferentes abordagens possíveis que permitem recolher dados sobre as características das amostras de materiais com potencial de armazenamento de hidrogénio, referidas na secção 2.4, e a avaliação do sistema existente descrita nas secções 2.5.1 e 3.2, começou-se então a projetar o novo sistema.

3.3.1 Tipo de medição

Na escolha da técnica de medição, há fatores a ter em conta como: a temperatura e pressão de ensaio, o tamanho e tipo de amostra, a facilidade de implementação, simplicidade de utilização e a informação que se pretende obter da amostra.

Neste caso, como se pretende fazer medições de cinética de absorção, desabsorção e PCT a elevada pressão e temperatura podemos, logo à partida, descartar as técnicas de desabsorção térmica visto que estas não permitem a recolha de informação sobre a sorção, nem sobre a composição em função da pressão, mas sim da temperatura. É importante notar que, apesar de o equipamento não ter como função principal realizar técnicas de desabsorção térmica, e conseqüentemente não ser projetado em função do mesmo, pode ser possível realizar estas medições, caso o controlo do forno seja integrado adequadamente no software de controlo do equipamento.

Entre o método volumétrico e o método gravimétrico, a decisão assentava essencialmente sobre dois aspetos: o primeiro seria a facilidade de conceção e implementação de um equipamento de elevada qualidade, sendo o segundo a possibilidade de reaproveitamento de alguns dos equipamentos já existentes, com o intuito de reduzir custos e tempo de espera na aprovação de compra e de entrega dos componentes.

Relativamente ao primeiro aspeto, a facilidade de conceção e implementação de um equipamento de elevada qualidade, os equipamentos volumétricos são possíveis de

construir com qualidade considerável, usando componentes amplamente presentes no mercado (válvulas, tubagens, manómetros, volumes calibrados de alta precisão. Foi também de extrema relevância o facto de existirem diversos artigos publicados [42][43][44][45][32][46][47][48] nos quais se discutia a construção de equipamentos em ambiente laboratorial e sobretudo a influência dos detalhes de construção na qualidade das medições efetuadas. Os equipamentos gravimétricos apresentam maior complexidade e dificuldade de construção associada à maior delicadeza dos componentes envolvidos e maior dificuldade no sistema de controlo, aquisição e processamento dos dados. Apesar de existirem vários modelos de equipamentos gravimétricos fornecidos por marcas com muita experiência neste ramo, é evidente a falta de publicações a favor do desenvolvimento de equipamentos gravimétricos em ambiente laboratorial. Tendo em consideração todos os aspetos supracitados, a decisão relativamente a este primeiro aspeto tende para o método volumétrico.

Já no que toca ao segundo aspeto, a possibilidade de reaproveitamento de alguns dos equipamentos já existentes, ambos os sistemas conseguem reaproveitar alguns dos componentes como válvulas manómetros e ligações de tubagens, no entanto para o equipamento volumétrico será possível reutilizar todos estes componentes de maior custo desde que se encontrem adequadamente funcionais.

Após a análise das técnicas existentes decidiu-se prosseguir para o *design* de equipamento volumétrico do tipo *Sieverts* com medição diferencial. Em suma, as razões desta escolha são a facilidade de conceção e implementação de um equipamento de elevada qualidade, a possibilidade de reaproveitar a grande maioria dos componentes já adquiridos e ainda a diminuição de erros devido ao aumento da robustez a perturbações externas que, no caso de um equipamento *sieverts* convencionais, se verifica difícil.

Este tipo de sistema é particularmente benéfico na compensação de todos os fenómenos associados a variações de pressão ou temperatura, como por exemplo os fenómenos associados à expansão do gás entre volumes, calor inserido no sistema por parte das eletroválvulas, perturbações associadas à elevada temperatura do forno alterações da temperatura ambiente ou qualquer outra alteração de pressão no sistema que não seja unicamente devida à amostra. A precisão das medidas não é afetada por estas perturbações nestes casos, visto que a perturbação será igual para ambos os ramos e, assim sendo, a diferença de pressão registada entre eles dar-se-á apenas devido à interação da amostra com o gás.

A acrescentar à eliminação destes erros, devemos ainda ponderar o acréscimo de precisão, associado às medições diferenciais versus medições absolutas. Os manómetros diferenciais são equipamentos de muito maior precisão do que os manómetros absolutos. Em [32] o autor demonstra que para o seu caso isto permite uma diminuição da componente do erro associada à medição de pressão em mais de 99%. Tendo em consideração que no equipamento de *Sieverts* utilizado pelo autor, o erro da medição de pressão representa mais de 90% do erro total do cálculo de quantidade de hidrogénio, a utilização de manómetros diferenciais permite uma redução superior a 90% no erro total do cálculo quantidade de hidrogénio. Apesar de os valores percentuais de redução de erro dependerem dos manómetros comparados e condições de medida, é seguro afirmar que a utilização de manómetros diferenciais permite uma melhoria significativa na precisão das medições.

3.3.2 Esquema do sistema

O esquema do sistema a implementar pode ser observado na Figura 38.

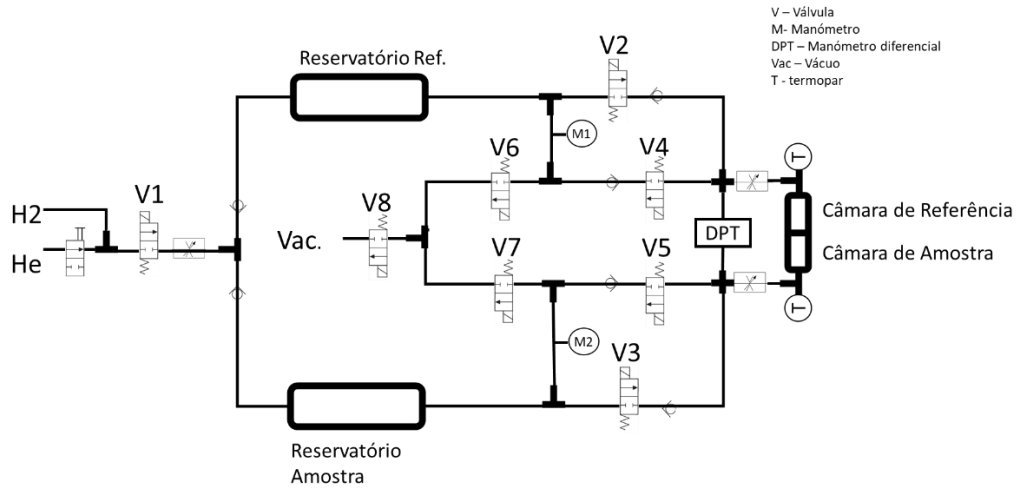


Figura 38- Representação esquemática do sistema.

Um dos pontos essenciais que se pretende alcançar com este *design* é a possibilidade de controlo exato da pressão à qual a amostra está exposta, tanto durante a absorção como durante a desabsorção. Isto é de elevada importância, já que em condições ideais as propriedades de cinética seriam estudadas a pressão constante; como tal não é possível sem que se varie o volume, a opção a aplicar é definir intervalos de variação de pressão à qual a amostra estará exposta, onde cada vez que o valor de pressão se aproximar de um dos extremos é necessário corrigi-la voltando ao outro extremo. Para que tal seja bem executado, tem de ser possível garantir repetibilidade, garantindo que em sucessivos reajustes os valores máximos e mínimos sejam iguais.

Para conseguir executar este processo, temos primeiro de conhecer os volumes do sistema, averiguando a pressão resultante cada vez que abrimos a ligação entre dois volumes a pressões diferentes através equação 11.

$$P_R = \frac{(n_{Reservatório} + n_{câmara})RT}{V_{Reservatório} + V_{câmara}} \quad (11)$$

Sendo $n_{Reservatório}$ e $n_{câmara}$ o número de moles na secção do reservatório e na secção da câmara, respetivamente. R é a constante dos gases perfeitos e T a temperatura ambiente. $V_{Reservatório}$ e $V_{câmara}$ são os volumes da secção do reservatório e da secção da câmara, respetivamente. P_R é a pressão resultante quando a ligação entre os dois volumes é aberta.

A pressão na secção em causa irá variar dentro do intervalo pretendido até um dos extremos. Quando um destes extremos for alcançado, os reservatórios são isolados do resto do sistema, caso não estejam já isolados, e a pressão nos mesmos será reajustada. Para conseguirmos ajustar a pressão nos reservatórios estas secções estão ligadas à alimentação de gás e à bomba de vácuo, podendo assim aumentar e diminuir a pressão.

De forma a estes aumentos ou decréscimos de pressão sejam mais fáceis de executar, será colocada uma válvula reguladora de caudal na entrada de gás. Por sua vez, na saída para a bomba de vácuo a pressão será regularizada através da abertura e fecho intermitente das válvulas 6,7 e 8, de forma a evitar ligação direta entre os reservatórios e a bomba de vácuo, algo que não permitiria controlo sobre a quantidade de gás a ser retirado do sistema.

Tendo em consideração que as electroválvulas existentes apenas garantem vedação se o gradiente de pressão for no sentido do fluxo recomendado e tendo também em consideração que apenas temos 8 disponíveis, visto que se quiséssemos adquirir mais teríamos também de adquirir um novo módulo digital de saídas e remodelar o quadro elétrico, foram implementadas válvulas de retenção em várias secções. Na Figura 38 temos primeiro válvulas de retenção na ramificação entre a alimentação de gás e os reservatórios. Desta forma, cada vez que a válvula V1 estiver aberta ambos os reservatórios estarão expostos à mesma pressão. No entanto, quando a pressão começar a variar no lado da amostra, estas válvulas de retenção impedem que a pressão seja igualada entre os dois lados do sistema. Temos também válvulas de retenção na entrada e saída das câmaras de amostra e de referência, que servem para garantir que o fluxo de gás apenas se dá no sentido pretendido e não através das válvulas quando o gradiente de pressão for contrário ao sentido de fluxo recomendado.

3.3.3 Fluxograma

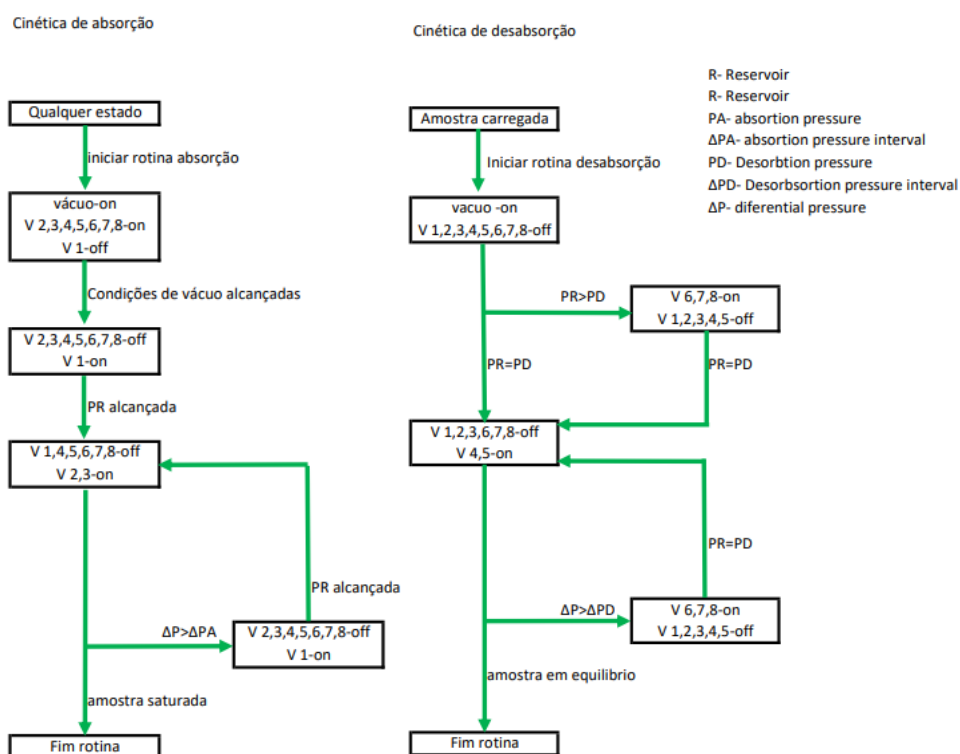


Figura 39- Fluxograma das rotinas de cinética de absorção e desabsorção.

A sequência de funcionamento do sistema descrito no subcapítulo anterior está explicada nos fluxogramas da Figura 39.

A rotina da cinética de absorção pode começar em qualquer estado da amostra e de pressão do sistema. Após o seu início é ligada a bomba de vácuo e abertas todas as válvulas menos a 1. Com este estado das válvulas, todo o sistema vai ser colocado sob vácuo, igualando a pressão entre o ramo de referência e o ramo da amostra e promovendo a libertação de gás que possa estar absorvido pela amostra, preparando-a assim para o ensaio. Quando alcançadas as condições de vácuo, medidas nos manómetros M1 e M2 e definidas pelo utilizador, são fechadas todas as válvulas anteriormente abertas e é aberta a válvula 1 de forma a pressurizar os reservatórios grandes a uma pressão PR tal que quando as válvulas 2 e 3 forem abertas, estabelecendo a ligação entre os reservatórios grandes e as secções de câmara de referência e de amostra respetivamente a pressão nestas secções seja a pressão de teste definida pelo utilizador. Assim que PR é alcançada, a válvula 1 é fechada e de seguida abertas as válvulas 2 e 3. A pressão diferencial é medida com as válvulas 2 e 3 abertas, ou seja, com os reservatórios ligados às câmaras de amostra e de referência. A pressão ΔP irá variar ligeiramente, visto que o volume dos reservatórios é consideravelmente grande para as amostras a ser testadas. Isto é benéfico porque a amostra estará exposta a uma pressão próxima de constante, sem que haja dificuldade no registo de dados, dada a precisão do manómetro diferencial. Caso esta pressão ΔP seja maior do que uma pressão ΔPA definida pelo utilizador são fechadas as válvulas 2 e 3 e é aberta a válvula 1 voltando a pressurizar os reservatórios a uma pressão PR, de seguida é novamente estabelecida a ligação entre os reservatórios e as secções de câmara de amostra e de referência. Este ciclo intermédio tem o objetivo de manter a amostra a uma pressão tão próxima de ser constante quanto possível neste tipo de sistema, que será a pressão à qual se quer testar a amostra +/- ΔPA . Este ciclo repete-se até que ΔPA não seja alcançada num intervalo de tempo definido pelo utilizador, o que isto significa que a amostra está saturada e a rotina de cinética de absorção termina.

A rotina da cinética de desabsorção tem de começar com a amostra saturada. Aquando do seu início, é ligada a bomba de vácuo e fechadas todas as válvulas. Se a pressão PR for igual à pressão PD à qual se pretende expor a amostra para desabsorção, segue-se para a próxima etapa; caso PR seja superior a PD, são abertas as válvulas 6, 7 e 8 e fechadas as válvulas 1, 2, 3, 4 e 5, expondo os reservatórios grandes a vácuo diminuindo a pressão até que PR seja igual a PD, passando assim à próxima etapa. As válvulas 1, 2, 3, 6, 7 e 8 são fechadas e as válvulas 4 e 5 abertas, expondo as secções de referência e de amostra aos reservatórios grandes a uma pressão PD tal que a pressão resultante seja a pressão à qual se pretende desabsorver a amostra. A amostra vai libertar hidrogénio, causando uma diferença de pressão ΔP , analogamente ao que acontece na rotina de absorção, caso esta pressão ΔP seja superior a ΔPD definida pelo utilizador as válvulas 4 e 5 são fechadas e as válvulas 6, 7 e 8 são abertas de forma a reduzir a pressão PBR dos reservatórios novamente até uma pressão PD. As secções de referência e de amostra são novamente expostas aos reservatórios grandes e este ciclo repete-se até que ΔPD não seja alcançada num intervalo de tempo definido pelo utilizador, significando que a amostra está em equilíbrio para as condições de teste e a rotina de cinética de desabsorção termina.

Para ambas as rotinas mencionadas acima o número de moles absorvido ou desabsorvido em cada um dos ciclos de pressurização ou despressurização é dado pela equação 12 em que ΔP é a pressão diferencial, V_R é o volume do reservatório, R a constante dos gases, T é a temperatura do reservatório e z o fator de compressibilidade do gás.

$$n = \frac{\Delta P V_R}{zRT} \quad (12)$$

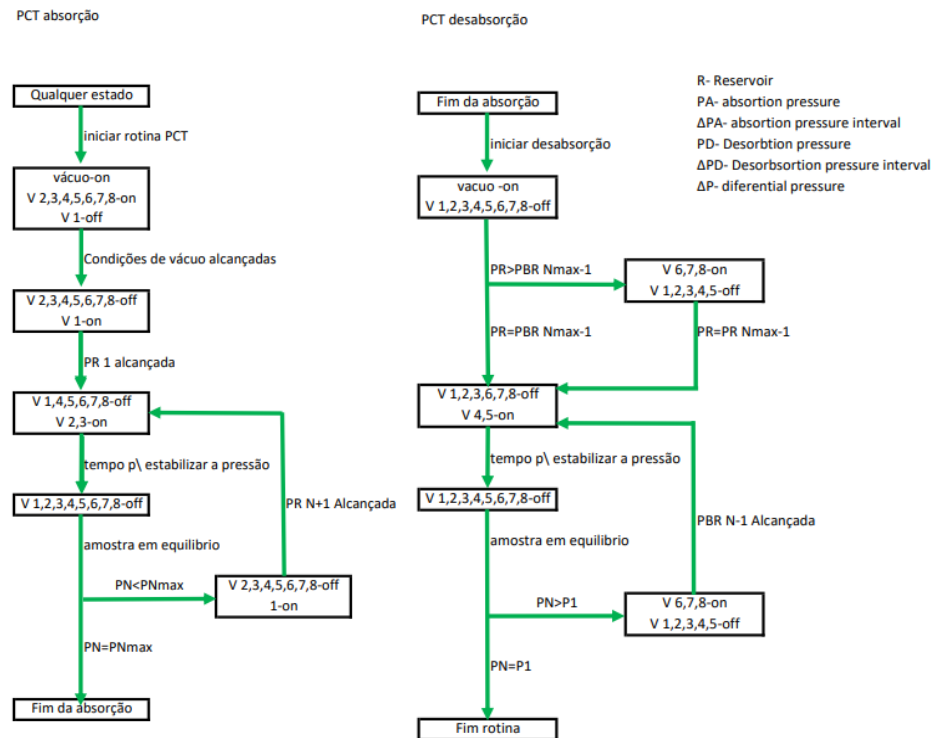


Figura 40-Fluxograma da rotina PCT com as respectivas etapas de absorção e desabsorção.

A rotina PCT, à semelhança da rotina da cinética de absorção pode começar em qualquer estado da amostra e de pressão do sistema e após o seu início é ligada a bomba de vácuo e abertas todas as válvulas 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 menos a válvula 1 promovendo a libertação de gás e preparando a amostra para o ensaio. Após as condições de vácuo serem alcançadas, são fechadas todas as válvulas anteriormente abertas e é aberta a válvula 1, de forma a pressurizar os reservatórios grandes a uma pressão PR 1, que corresponde à pressão que permitirá uma pressão de início da medição definida pelo utilizador. De seguida, as câmaras de amostra e de referência são expostas à pressão definida pelo utilizador. O sistema aguarda um curto intervalo de tempo para uniformização da pressão entre as secções e todas as válvulas são fechadas. Caso a amostra não alcance o equilíbrio para o dado incremento de pressão, a ligação entre os reservatórios e as câmaras é novamente aberta por momentos. Após a amostra estar em equilíbrio para as condições de pressão e temperatura, algo que pode ser definido em função da taxa de variação de ΔP e/ou como um intervalo de tempo fixo, os reservatórios são pressurizados a PR N+1 que representa a pressão do último ciclo de pressurização mais um incremento fixo

definido pelo utilizador. De seguida, as câmaras de amostra e de referência serão expostas aos reservatórios grandes e este ciclo repete-se até PN que é a pressão no ciclo atual ser igual à pressão máxima do ensaio PNmax definida pelo utilizador.

Após alcançada a pressão máxima do ensaio, começa a fase de desabsorção. À semelhança do estudo da cinética de desabsorção, esta fase começa por ligar a bomba de vácuo com todas as válvulas de fechadas, de seguida é retificada a pressão PR de forma a que esta corresponda à pressão necessária para o primeiro decremento da pressão PR Nmax-1. As válvulas 1, 2, 3, 6, 7 e 8 são fechadas e as válvulas 4 e 5 abertas, expondo as secções de referência e de amostra aos reservatórios grandes por um breve período de tempo até estabilizar a pressão. De seguida, todas as válvulas são fechadas até a amostra estar em equilíbrio, seguindo o mesmo critério que para a fase de absorção. Após a amostra estar em equilíbrio, os reservatórios são expostos a vácuo até ser alcançada uma pressão PBR N-1 correspondente ao decremento seguinte. Este ciclo repete-se até que a pressão na câmara de amostra seja igual à pressão P1 de início de teste. Tanto para a fase de absorção como para a fase de desabsorção, o número total de moles absorvido ou desabsorvido é dado pela equação 13.

$$n_{total} = n_{anterior} + \frac{\Delta PV_A}{zRT} \quad (13)$$

Em que n_{total} é o número de moles total, $n_{anterior}$ é o número de moles na etapa anterior mais o número de moles da etapa atual que é calculado da mesma forma do que nos casos de cinética de absorção e desabsorção, à exceção do volume em causa que para este caso é o volume da secção da amostra, visto que é neste que é medida a pressão diferencial. O resultado do ensaio PCT seguindo esta metodologia será conforme exemplificado na Figura 41 em que o autor de [19] demonstra uma situação genérica de um ensaio PCT com o seu equipamento de medição diferencial.

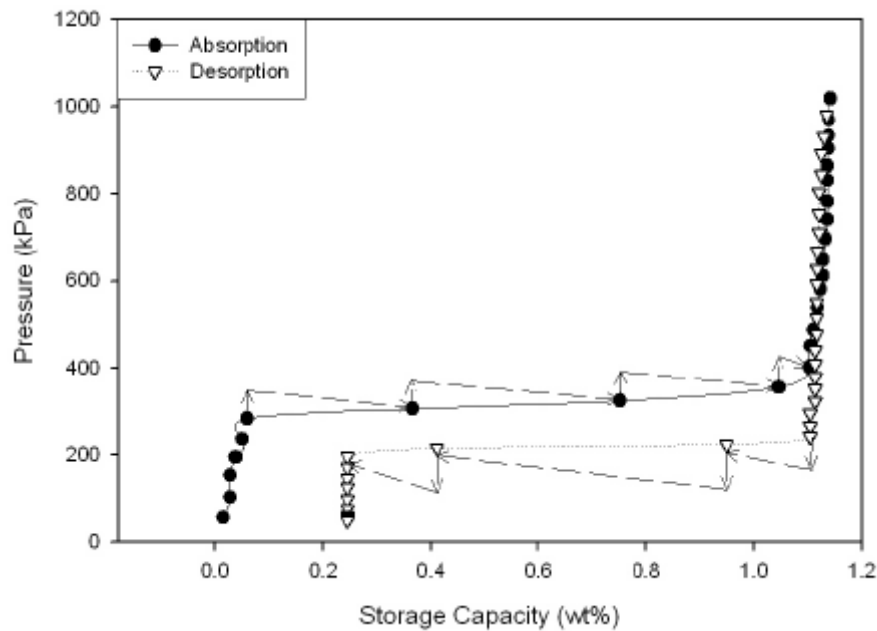


Figura 41- Gráfico PCT exemplificativo das etapas do processo[19].

3.3.4 Dimensionamento dos volumes

Tal como explicado na secção 2.5 para poder obter resultados conclusivos sobre as características das amostras é necessário garantir que a relação entre o volume do sistema e a massa da amostra é adequado. Utilizando a recomendação de Wang e Suda [16] temos a 14.

$$V \geq \frac{(C_f - C_0)NRTm}{2M(P_0 - P_f)} \quad (14)$$

Sendo P_0 (MPa) e C_0 (H/M) para as condições iniciais de pressão e número de mol de hidrogénio por mol de composto metálico, respetivamente. Analogamente P_f e C_f para as condições finais ou de equilíbrio, m a massa da amostra (g), T_0 (K) a temperatura á qual se pretende realizar o teste, M a massa molecular do composto metálico, N o número de átomos da fórmula química do composto metálico e V o volume recomendado (ml).

Tomando como exemplo uma amostra de Mg com massa (m) de 0,1g, P_0 de 0 Mpa, C_0 de 0, P_f de 1 MPa, C_f de 0,916503, N de 1, M de 24,31 (g/mol), T de 300K e R sendo a constante dos gases perfeitos temos que o volume recomendado é superior a 4,7ml.

No entanto, esta fórmula apenas pretende fornecer o limiar de volume a partir do qual se pode obter medidas conclusivas, já que abaixo deste valor a amostra não recebe hidrogénio suficiente para alcançar equilíbrio e, assim sendo, a caracterização das suas propriedades não é feita corretamente.

No caso do sistema idealizado, o volume do reservatório é de 500 cm³ desta forma podemos garantir que o sistema tem capacidade para qualquer amostra sem que exista a necessidade de reenchimentos. O facto de o volume ser grande e consequentemente a

variação da pressão aquando da interação com a amostra ser pequena, pode à primeira vista ser uma desvantagem por ser difícil medir as quantidades em causa. No entanto, isto não se aplica, dada a sensibilidade do manómetro diferencial e ainda se apresenta como vantagem, já que facilita a testagem das amostras a pressões próximas de ser constantes evitando reenchementos desnecessários.

3.3.5 *Design* do porta-amostras

A câmara de amostra revela-se como um elemento fulcral para o correto funcionamento do equipamento. Conforme descrito no capítulo 3.1, a câmara existente tem algumas falhas de *design*, sendo a mais crítica a incorreta vedação do sistema. Apesar de este componente não ser reutilizado para o novo equipamento, esta observação é importante para que o erro não se repita. Este ponto é de extrema relevância, mas não é o único. O presente capítulo tem a intenção de analisar os requisitos específicos de *design* da câmara da amostra e como estes requisitos foram satisfeitos.

De forma a ser possível realizar uma medição diferencial, é necessário que tanto a câmara de amostra como a câmara de referência se encontrem à mesma temperatura. Existem duas abordagens para conseguir alcançar este requisito. A primeira será ter duas câmaras colocadas em dois fornos separados à mesma temperatura. A segunda será colocar as duas câmaras no mesmo forno conseqüentemente garantindo a mesma temperatura. Neste caso, decidiu-se optar pela segunda opção. A escolha desta opção teve em conta o facto de que expor as duas câmaras iguais à mesma fonte de calor será a opção mais fácil para garantir a mesma temperatura.

Devido às características do forno existente, descrito previamente, decidiu-se seguir um *design* em que ambas as câmaras da amostra se encontram no mesmo porta-amostras, ou seja, partilhando o mesmo invólucro exterior. Este aspeto é benéfico pois, considerando que a reação de absorção e desabsorção de hidrogénio por parte dos hidretos metálicos é endotérmica e exotérmica, respetivamente, a amostra sofrerá alterações ao equilíbrio térmico. O efeito deste desequilíbrio térmico será mitigado pela partilha do mesmo invólucro, que permitirá a transferência de calor entre câmaras, garantindo que a câmara de referência sofre as mesmas alterações de temperatura que a câmara de amostra.

Outro aspeto a ter em consideração é a necessidade de conseguir uma medida da temperatura da amostra sendo necessário colocar um termopar dentro do copo de amostra. Para este efeito, será utilizada uma união em “T” (Figura 42) em que um dos lados estará ligado ao porta-amostras, outro ligado à tubagem que procede para o resto do equipamento e o terceiro servirá de entrada para o termopar. Esta terceira entrada terá de ser preenchida com solda de forma a garantir adequada vedação.



Figura 42 União em T Swagelock [49].

Tendo em conta os aspetos supracitados desenvolveu-se uma primeira versão que pode ser observada na Figura 43.

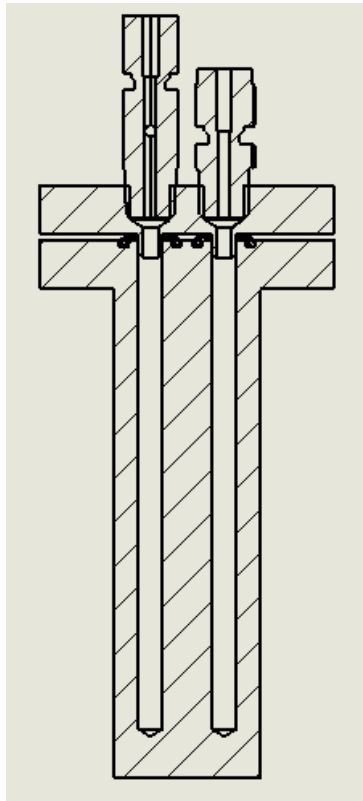


Figura 43 Primeira versão da camara de amostras projetada

Após uma análise da funcionalidade, entendeu-se que, apesar de garantir os requisitos gerais de funcionamento, este *design* seria de difícil manuseamento. Esta dificuldade advém do pequeno diâmetro das câmaras de amostra e referência, devido à restrição de espaço do forno tubular, de diâmetro interior de apenas 32 mm. Este *design* causaria dificuldades no manuseamento do porta-amostras desde a inserção da amostra, como a montagem do conjunto e ainda a limpeza após utilização. Tendo estes fatores em consideração e fazendo proveito do forno tubular, que está aberto para ambos os lados, decidiu-se seguir um *design* em que as duas câmaras de amostra não estivessem paralelas, mas sim em linha sendo simétricas. Este *design* permitirá todos os benefícios de ter ambas as câmaras no mesmo porta-amostras, sem que sejam relevantes as restrições de espaço e garantindo também geometrias mais facilmente maquináveis.

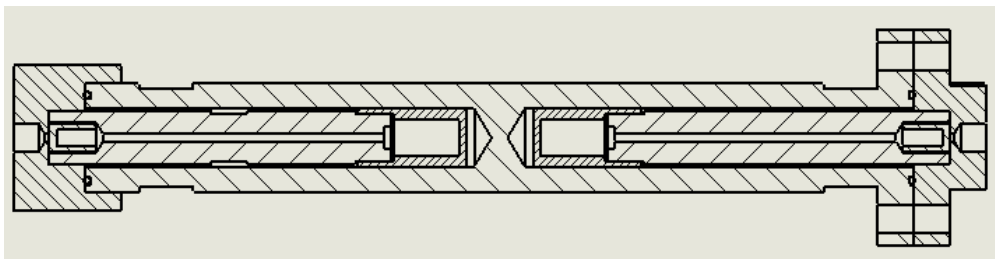


Figura 44 Segunda Versão da camara de amostras projetada

Com o objetivo de maximizar a troca de calor entre o copo de amostra e o resto do porta-amostras, decidiu-se que este estaria em contacto direto com o invólucro. Desta forma, minimiza-se o volume morto dentro do porta-amostras e promove-se a transferência de calor.

O diâmetro do corpo exterior do porta-amostras foi concebido de forma a minimizar a distância entre o porta-amostras e a parede do forno, de forma a diminuir o volume preenchido por ar e facilitar a transferência de calor. No entanto, este encaixe não pode ser demasiado justo, visto que o porta-amostras vai sofrer uma larga amplitude térmica e vai dilatar. Caso o encaixe seja demasiado justo, esta dilatação pode ser tal que promove o contacto entre a parede exterior do porta-amostras e a parede de material cerâmico do forno danificando ou destruindo esta última. Podemos calcular a dilatação térmica linear com recurso à 15.

$$\Delta L = \alpha * \Delta T * L \quad (15)$$

Sendo L o comprimento inicial de 30 mm, ΔT a variação de temperatura que neste caso será entre temperatura ambiente e 400°C temos que $\Delta T = 400 - 25 = 375$, α o coeficiente de expansão térmica linear que para o aço INOX 304 é $17 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, obtemos assim a variação comprimento $\Delta L = 17 \times 10^{-6} * 375 * 30 = 0,19125$ mm resultando num comprimento final de 30,10 mm. Outro aspeto a ter em consideração é que com o elevado número de ciclos térmicos que este componente vai sofrer durante o seu ciclo de vida, podem surgir deflexões causando um empeno e impossibilitando a inserção ou

remoção do interior do forno. Tendo em consideração os aspetos apresentados acima, decidiu-se por um diâmetro de 30 mm, sendo um bom compromisso entre capacidade de transferência de calor, segurança e longevidade dos equipamentos.

A dificuldade de vedação reside em três fatores: dois que podem (e devem) ser abordados no *design* do porta-amostras e um que tem de ser aceite como limitação de projeto. Este último é a pressão de trabalho que varia desde vácuo médio até 30 bar. A acrescentar a este largo espetro, temos ainda de ter em consideração que a variação de pressão ocorrerá bruscamente durante a operação do equipamento. Os outros dois fatores que devem ser tomados em consideração no *design* da câmara de amostra são a necessidade de montar e desmontar o porta-amostras entre ensaios, cada vez que se pretenda manusear a amostra e a temperatura à qual se encontra a zona dos vedantes durante a operação.

Quanto à questão da repetibilidade da montagem, isto levanta desafios, pois os vedantes são normalmente concebidos para uma montagem única tendo um comportamento plástico suficiente para garantir a vedação, quando lhes é aplicada a pressão de aperto. No entanto, quando a pressão é aliviada, o vedante não recupera a sua forma original e consequentemente poderá não garantir vedação adequada caso seja reutilizado para sucessivas montagens. Perante estas considerações, torna-se necessário escolher um vedante com um compromisso entre comportamento plástico de forma a se conseguir ajustar às rugosidades da superfície da flange e elástico de forma a poder ser reutilizado em sucessivas montagens. Já para o lado de referência, esta necessidade não é crítica, visto que esta metade não será desmontada e montada frequentemente.

Relativamente à questão da temperatura, esta poderá variar entre a temperatura ambiente e os 400 °C dependendo do tipo de amostra e condições de teste que se pretenda. De forma a contornar esta particularidade, decidiu-se afastar o elemento vedante da zona de maior temperatura (centro do forno) e implementar uma união de flange que se situará fora do forno. De forma a melhor perceber qual seria a distância adequada para diminuir a temperatura do elemento vedante permitindo a utilização de algum tipo de vedação disponível no mercado procedeu-se a uma análise de simulação térmica recorrendo ao *software SolidWorks*. Para esta análise, considerou-se que a secção central do forno e a secção correspondente do porta-amostras se encontram a uma temperatura de 400°C, consideraram-se todos os efeitos de condução de calor entre os componentes e o efeito de convecção do ar exterior ao porta-amostras a 25°C. Uma síntese dos resultados pode ser observados na Figura 45 e Figura 46.

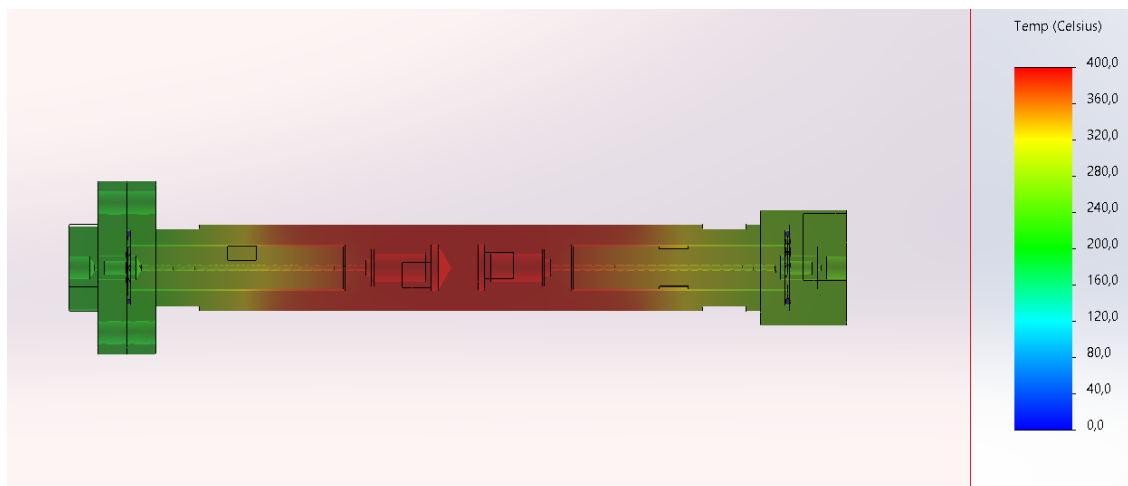


Figura 45- Resultado da simulação térmica

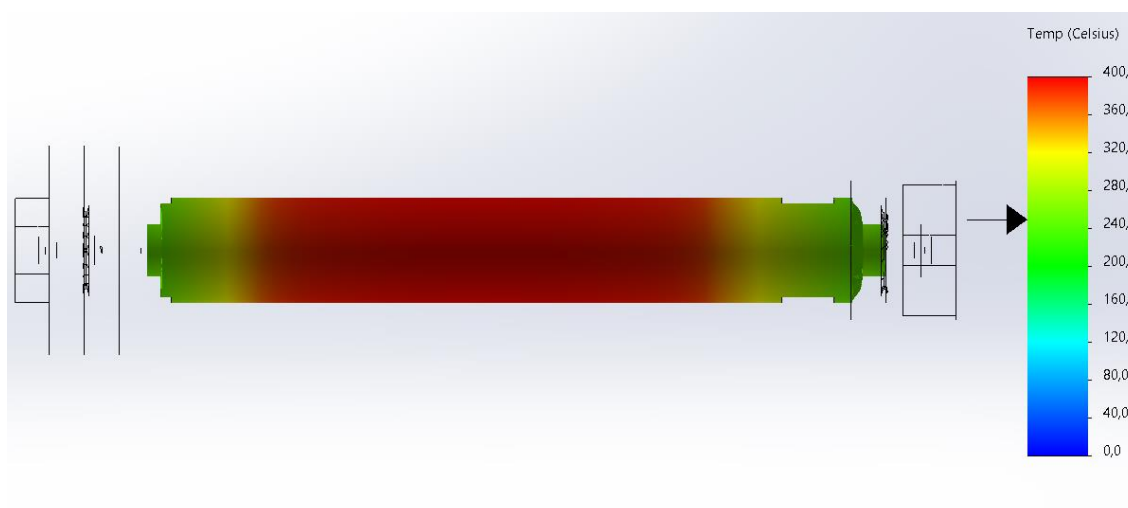


Figura 46- Secções do porta-amostras a temperatura superior a 250°C.

Na Figura 45 vemos a distribuição da temperatura ao longo de todo o porta-amostras e na Figura 46 vemos as zonas do porta amostras que alcançam temperaturas superiores a 250°. Assim, podemos concluir que uma distância dos elementos vedantes ao centro do forno de cerca de 115 mm é suficiente para que se possam utilizar vedantes com temperatura de operação de 250°C.

Tendo em conta os tópicos discutidos nos últimos parágrafos, os vedantes selecionados foram *O-rings* Viton™ FKM que toleram as temperaturas necessárias e são compatíveis com utilização de hidrogénio. A degradação das propriedades destes *O-rings* e consequente necessidade de substituição são difíceis de definir. No entanto, é seguro afirmar que as propriedades se deteriorarão com consecutivas montagens e desmontagens e com temperaturas mais elevadas.

Com a utilização de vedantes deste género, torna-se necessário tomar providências de forma a garantir que a amostra em formato de pó não entra em contacto com a superfície do vedante, sob pena de a vedação ser fortemente prejudicada. Posto isto, decidiu-se utilizar uniões roscadas entre o copo de amostra e a flange exterior que,

apesar de não garantirem vedação de hidrogénio, garantem que a amostra não entra em contacto com os vedantes.

Tendo em conta estas considerações, foi projetado o método de acondicionamento dos *O-rings* no porta-amostra. Os métodos escolhidos foram uma união de flange com montagem axial estática com aperto via parafusos M8 para o lado da câmara de amostra e uma união roscada exterior com montagem axial para o lado de referência. Apesar de o ideal serem duas uniões de flange tal não é possível visto que impossibilitaria a introdução do porta-amostras no forno e assim decidiu-se que a melhor opção possível de implementar seria uma união roscada externa no lado de referência, visto que neste lado as montagens e desmontagens serão menos frequentes.

A ranhura foi concebida com um diâmetro interior de 21,5 mm e exterior de 26 mm e profundidade de 1,34 mm. Desta forma, podemos acomodar um *O-ring* métrico 2x22 com diâmetro interior de 22 mm, diâmetro exterior de 25 mm e diâmetro de secção de 2 mm. Assim temos 0,5 mm de folga interior, 1 mm de folga exterior e compressão de 33% do diâmetro da secção garantido adequada vedação e fácil montagem tal como na Figura 47.

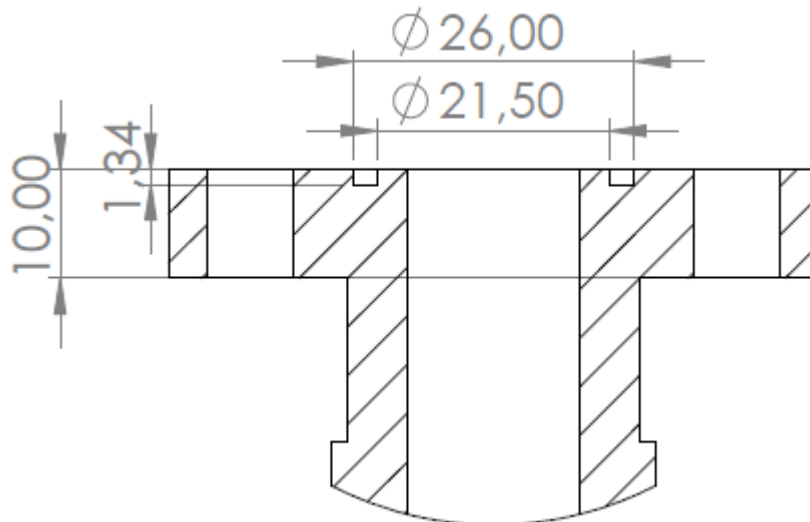


Figura 47- Desenho do acondicionamento do *O-ring*

A acrescentar a isto é de extrema importância que a amostra, em formato de pó, não seja sugada para o resto do sistema quando a câmara de amostra é colocada sobre vácuo, isto colocaria em risco a integridade das válvulas e causaria imensos problemas de vedação das mesmas. Para evitar esta situação implementou-se um elemento filtrante. Tendo em consideração os problemas associados à utilização de elementos filtrantes de lã de vidro descritos no capítulo 2.5 decidiu-se optar por outro tipo de elemento filtrante e respetiva integração no porta-amostras.

O elemento filtrante escolhido foi o SS-2F-K4-2 da *Swagelock*. É constituído por aço inoxidável 316 poroso e concebido para filtragem em linha com capacidade para filtrar partículas de dimensões de 2 μm sem causar gradientes de pressão ou limitações de fluxo relevantes. Tendo em conta estas propriedades, e ainda tendo em consideração que não apresenta limitações de temperatura devido ao material em que é construído, apresenta-se como uma ótima solução para as necessidades do nosso sistema. De forma a

acomodar este elemento filtrante no porta-amostras, foi adicionado um espaço para o inserir entre o elemento prolongador do copo de amostra e a flange conforme indicado na Figura 48, garantindo assim que não há fuga de partículas para fora do porta-amostras.

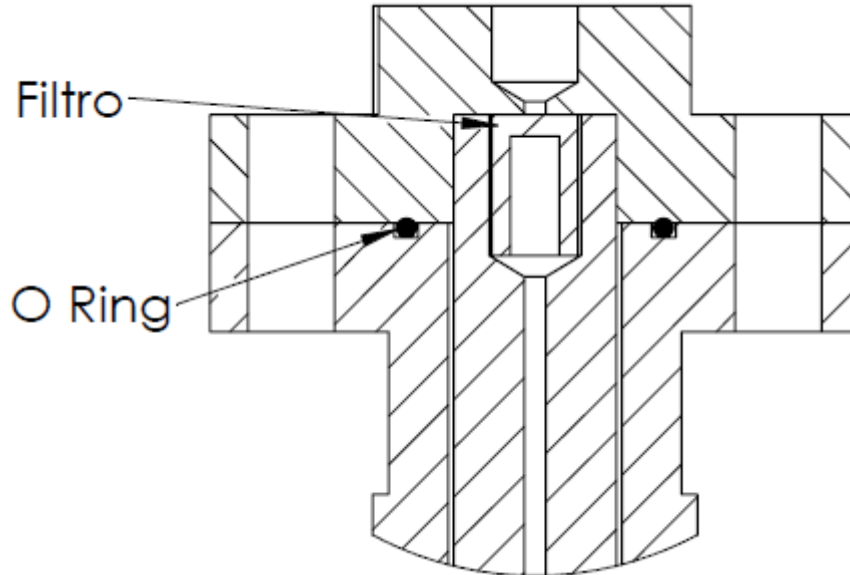


Figura 48- Posicionamento do elemento filtrante

3.4 Estrutura de suporte do equipamento

A estrutura da bancada onde se encontra o equipamento foi construída com perfil de alumínio tipo B de 45x45 mm (Figura 49). As uniões foram feitas com cantoneiras de fixação também em alumínio e parafusos M8 em martelo (Figura 49).

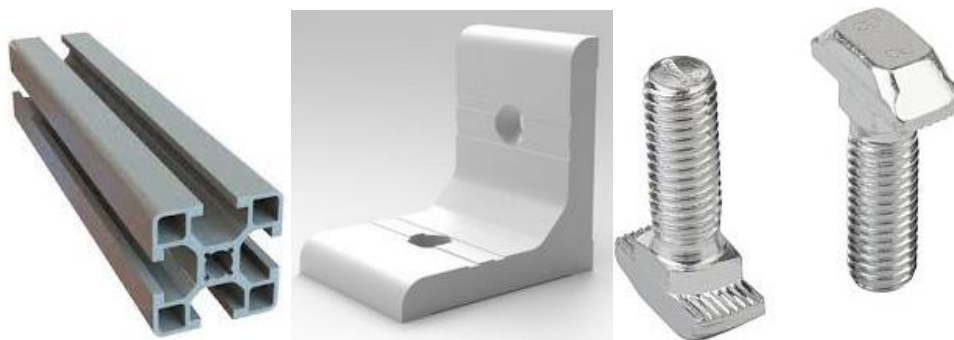


Figura 49- Perfil de alumínio tipo 45x45 (esquerda), cantoneira de fixação (centro), parafuso M8 com cabeça em martelo (direita).

Não foi necessário realizar a aquisição destes componentes, visto que foi possível reaproveitar da estrutura do equipamento antigo. A parte correspondente à bancada não foi alterada, no entanto a parte da estrutura na qual são fixados os componentes foi. No

equipamento antigo, a disposição era feita no plano vertical e no novo equipamento passou a ser no plano horizontal, permitindo assim a montagem dos manómetros e válvulas na sua posição recomendada. Foi adicionado um patamar abaixo do tampo da bancada no qual foi fixado o sistema. Esta disposição, para além de permitir a montagem dos componentes na posição correta tal como foi dito anteriormente, permite também mais fácil acesso aos componentes do sistema caso seja necessário realizar alguma intervenção, visto que o tampo é removível. Esta disposição permite ainda colocar o forno no extremo direito da bancada, libertando espaço no tampo para poder ser mais facilmente utilizado como secretária durante os ensaios. A comparação entre a estrutura do antigo equipamento e do novo equipamento pode ser vista na Figura 50.

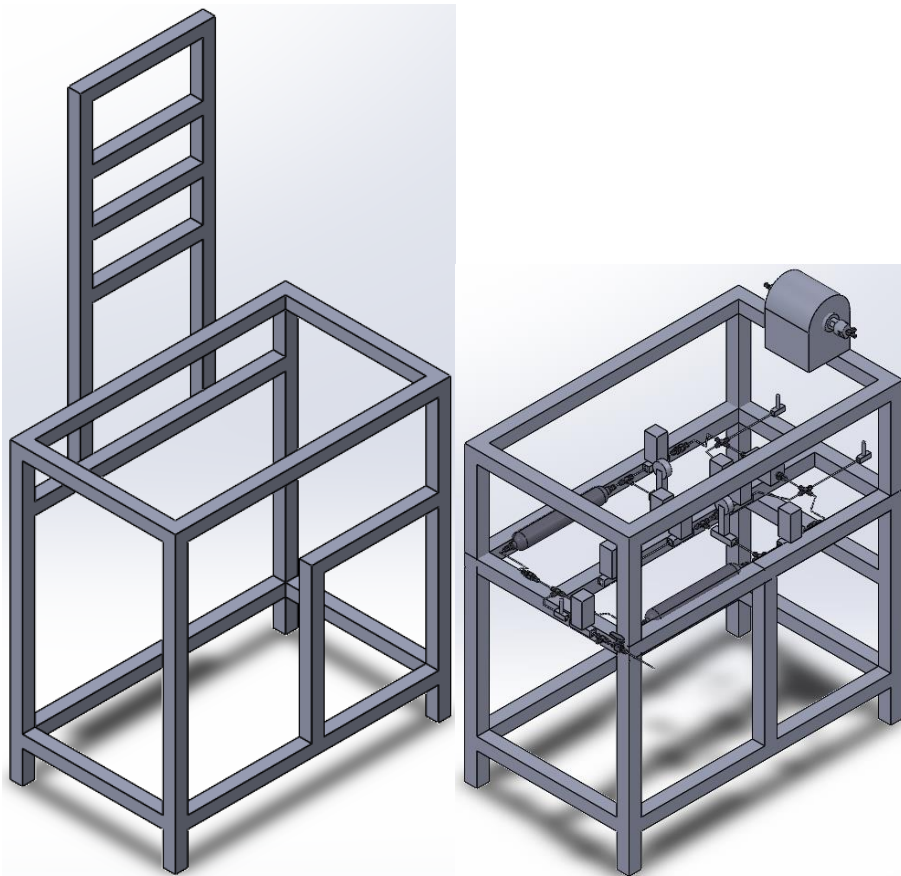


Figura 50- Estrutura do equipamento antigo (esquerda), e estrutura do novo equipamento (direita)

No equipamento antigo apenas as válvulas estavam fixas aos perfis de alumínio, enquanto que o resto dos componentes estavam suportados apenas pelas tubagens. De forma a melhorar esta situação, foram concebidos acessórios para suportar os restantes componentes do sistema como os reservatórios, as tubagens e o manómetro diferencial tal como visível na Figura 51.

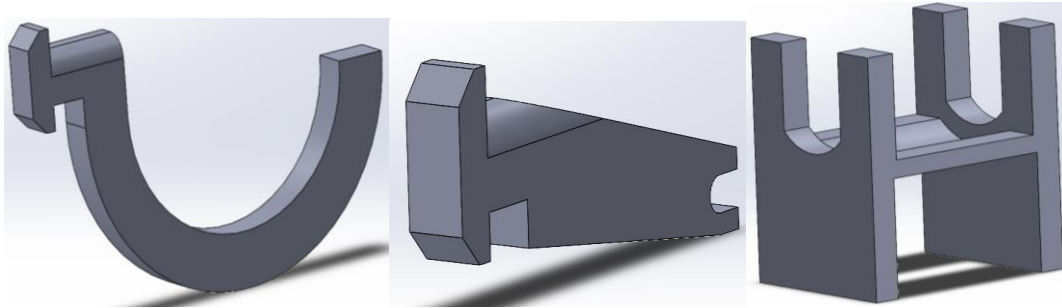


Figura 51- Acessórios de fixação dos reservatórios (esquerda), das tubagens centro) e do manómetro diferencial (direita).

Estes acessórios foram produzidos com recurso a uma impressora 3D usando PLA. Os resultados podem ser vistos na Figura 52.

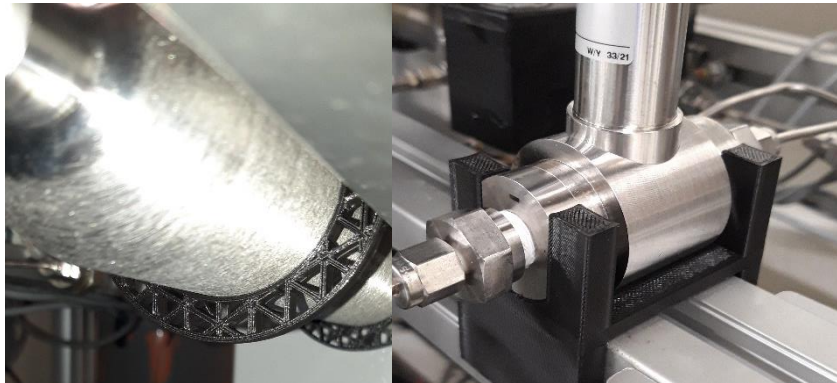


Figura 52- Acessório de fixação dos reservatórios (esquerda) e acessório de fixação do manómetro diferencial (direita)

Tirando proveito da mesma tecnologia foram também concebidos outros componentes como por exemplo um acessório para fixação dos cabos (Figura 53) de forma a organizar a cablagem do sistema e um acessório para manipular as válvulas reguladoras de caudal (Figura 53) para ser mais perceptível a sua posição.

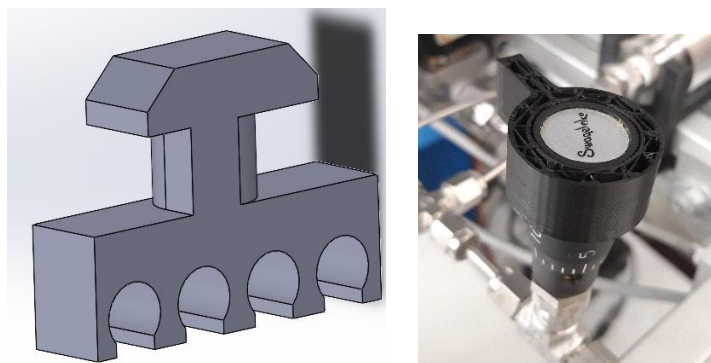


Figura 53- Acessório para fixação de cabos (esquerda) e acessório de manipulação das válvulas reguladoras de caudal (direita).

3.5 Abastecimento de gases

Como método de abastecimento de gases, decidiu-se manter a solução atual que consistem em utilizar uma botija localizada junto ao equipamento. Além da conveniência e facilidade de implementação, tal como explicado na secção 2.5 esta metodologia evita problemas associados à transmissão de gases a longas distâncias através de tubagens tais como dificuldade em controlar a pressão e introdução de contaminantes.

3.6 Componentes e custos associados

Nesta secção pretende-se mostrar quais foram os componentes adquiridos para a construção do equipamento e os custos inerentes a cada componente. Na Figura 54 pode ser visto um resumo.

Componente	Descrição	Qty	Preço unitário	Preço componente
Keller S30 X	Manómetro diferencial	1	1 291,50 €	1 291,50 €
Camara de amostra	Fabrico das 7 partes da camara de amostra	1	492,00 €	492,00 €
Cabo conversor	Cabo conversor de adaptação USB Rs232	1	15,37 €	15,37 €
Cabo conversor	Cabo conversor de adaptação USB Rs485	2	22,68 €	45,36 €
SS-CHS2-1/3	Válvula de retenção	4	74,07 €	296,28 €
SS-200-4	União em cruz	1	48,23 €	48,23 €
SS-200-1-2	Conector Macho 1/8 O.D. x 1/8 NPTM	2	8,24 €	16,48 €
SS-200-1-4RS	Conector Macho 1/8 O.D. x 1/4 ISO-PM	2	13,25 €	26,50 €
SS-2F-K4-05	Elemento de Filtro 0.5 micrometros 1/8.	2	4,57 €	9,14 €
SS-2F-K4-2	Elemento Filtro 2 micrometros 1/8.	2	4,57 €	9,14 €
SS-QM2-B-200	Quick conect Femea 1/8	2	60,04 €	120,08 €
SS-QM2-S-200	Quick conect Macho 1/8	2	24,95 €	49,90 €
SS-200-SET	Set Fferrules 1/8" INOX O.D.	10	2,55 €	25,50 €
			custo total	2 419,98 €

Figura 54- Tabela resumo das despesas com aquisição de componentes para o novo equipamento

No entanto, importa esclarecer que este valor não representa na totalidade o custo do equipamento. Dado que diversos componentes foram aproveitados da versão anterior, é necessário ponderar também os custos desses componentes. Apesar de João Raposo[40] e Paulo Glória [41] não apresentarem as despesas feitas, Peter Amaral [24] apresentou. Sendo que na aquisição da maioria dos componentes presentes no equipamento antigo e reaproveitados para o novo equipamento, tais como os manómetros, as electroválvulas, o forno e respetivo controlador PID, o quadro elétrico para controlo das válvulas, “fittings” das tubagens e perfil de alumínio utilizado para construir a estrutura foram gastos cerca de 9250€ [24].

3.7 Software de controlo e aquisição de dados

O software para controlo e aquisição de dados foi desenvolvido em *Labview*, permitindo assim integração de excertos de código provenientes quer de versões antigas do equipamento quer de bibliotecas disponibilizadas pelos fabricantes dos manómetros e do controlador do forno.

Das versões antigas do equipamento foi possível reaproveitar a secção referente à comunicação e controlo das electroválvulas, da mesma forma, a partir das bibliotecas disponibilizadas pelos fornecedores foi possível incluir excertos referentes à comunicação e controlo quer dos manómetros (por parte da Keller), quer do controlador do forno (por parte da *Eurotherm*)

O programa foi desenvolvido de forma a ser simples e intuitivo de utilizar, a interface gráfica é básica e em inglês de forma a permitir a utilização por parte de qualquer utilizador.

O programa está dividido em quatro secções, dependendo do que o utilizador pretende fazer, sendo elas uma secção das rotinas automáticas (Figura 55), controlo do forno, controlo manual e rotinas de cálculo de volumes.

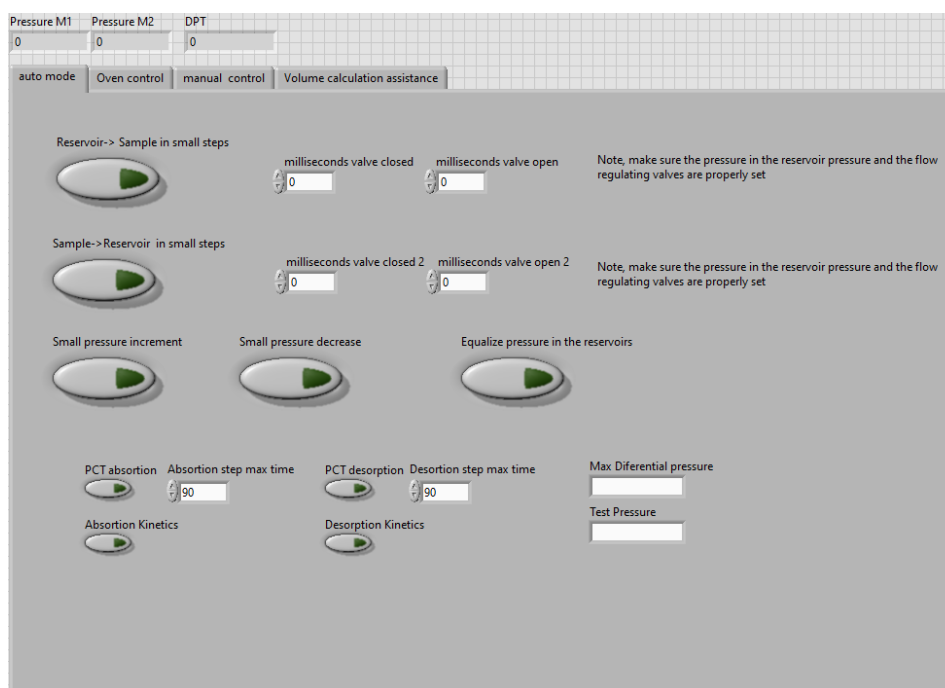


Figura 55 Interface gráfica da secção automática

4 Resultados

Neste capítulo, pretende-se expor e analisar os resultados obtidos após a conclusão da montagem do equipamento. Com o propósito de comparar com as versões anteriores do equipamento, testou-se uma amostra de LaNi_5 . Apesar de a comunidade científica que trabalha nesta área já ter concluído sobre a inviabilidade deste material para as aplicações pretendidas, a escolha manteve-se por já ter sido testado nas três dissertações correspondentes às antigas versões dos equipamentos [24][40][41], permitindo assim executar a devida comparação. Acrescentando ao facto de ter sido testado nas antigas versões do equipamento, o fornecedor do material, a Labtech Ltd, disponibilizou uma curva PCT característica do material quando testado a 20°C .

Após a comparação com as versões anteriores e com a curva fornecida pelo fornecedor foi também testada uma amostra de MgH_2 com ZrO_2 . As medições relativas a este material integraram um artigo intitulado *Interactions of zirconia with magnesium hydride and its influence on the hydrogen storage behavior* (Anexo 1) a ser publicado no *International Journal of Hydrogen Energy* que à data de entrega deste documento está submetido.

4.1 Cálculo dos volumes

O cálculo dos volumes das diferentes secções do sistema é um dos mais importantes aspetos para a exatidão de um equipamento do tipo sieverts. Nesta secção será exposto o método de cálculo de volume e respetivos valores obtidos.

Para determinar os volumes das secções do sistema foram utilizados dois métodos, cujos resultados foram comparados de forma a analisar se as medições foram bem efetuadas. O primeiro método é a contabilização de todos os componentes de uma secção, incluindo reservatórios, *fittings*, comprimento das tubagens, válvulas, manómetros. O segundo método assenta na pressurização da secção com hélio e, de seguida, expor essa secção a pressão ambiente, recolhendo o hélio num volume graduado, inicialmente cheio de água (Figura 56).



Figura 56- Dispositivo utilizado para medir o volume no segundo método

Com este método podemos contabilizar o volume de hélio correspondente à variação entre a pressão inicial da secção e a pressão ambiente. Assumindo que a secção em análise se encontra à temperatura ambiente, podemos considerar que nesta expansão não há variação de temperatura e utilizar a lei de Boyle-Mariotte tal como indicado na eq 16.

$$(P_{secção\ inicial} - P_{secção\ final}) \times V_{secção} = P_{ambiente} \times V_{libertado} \quad (16)$$

$$V_{secção} = \frac{P_{ambiente} \times V_{libertado}}{(P_{secção\ inicial} - P_{secção\ final})} \quad (16.1)$$

Em que $P_{secção\ inicial}$ e $P_{secção\ final}$ correspondem à pressão inicial e final, respetivamente, na secção que se pretende medir o volume, que neste caso foram usadas pressões iniciais entre 1,13 e 1,22 bar. $V_{secção}$ corresponde ao volume da secção que se pretende calcular, $P_{ambiente}$ corresponde à pressão ambiente de 1,01325 bar e $V_{libertado}$ corresponde ao volume medido no instrumento graduado.

Para este método foram realizadas cinco medições para cada secção de forma a se poder utilizar um valor médio.

Para os cálculos que se pretendem fazer, existem quatro secções cujo volume é necessário saber e existe uma outra secção que também é necessário saber devido ao método de cálculo dos volumes. Essas cinco secções estão discriminadas na Figura 57.

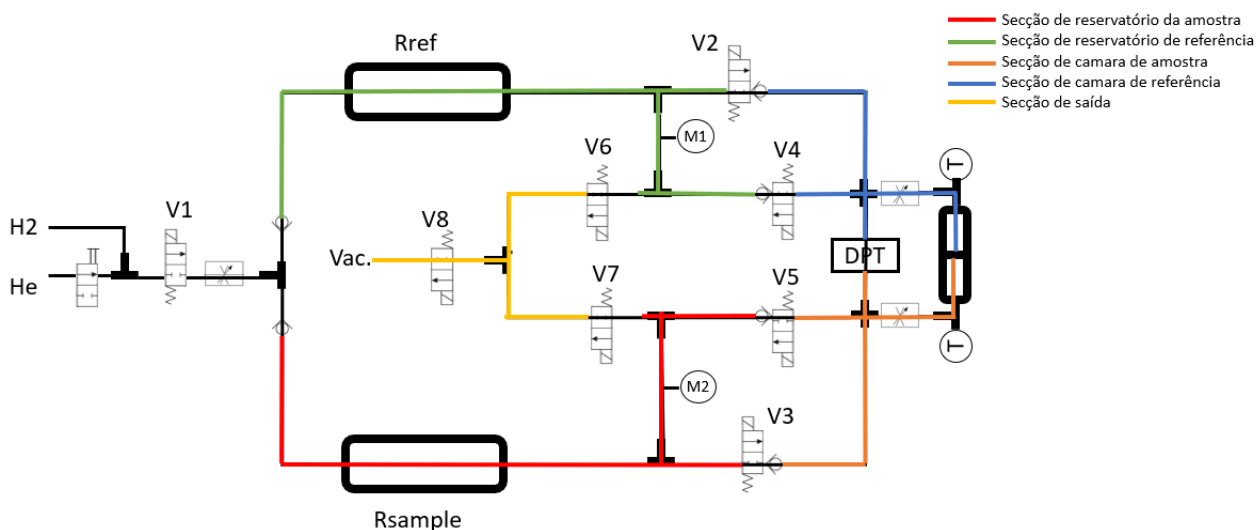


Figura 57- Identificação das secções cujos volumes é necessário conhecer

As secções cujos volumes são imperativos conhecer são a secção da câmara de amostra e a secção de reservatório da amostra. Relativamente às secções da câmara de referência e de reservatório da referência, é importante saber de forma a garantir que o sistema é idealmente simétrico viabilizando o método de medição diferencial. Já a secção de saída é necessário saber visto que, no segundo método, é necessário subtrair o volume das secções entre a secção que se pretende medir e a saída do sistema.

Para o cálculo do primeiro método realizado de acordo com o descrito previamente, foram usados os desenhos e informações dos fornecedores dos componentes. As tubagens foram medidas aquando da instalação, permitindo assim um conhecimento exato do comprimento. Quanto à câmara de amostra foram consideradas para cálculo as dimensões apresentadas na Figura 58.

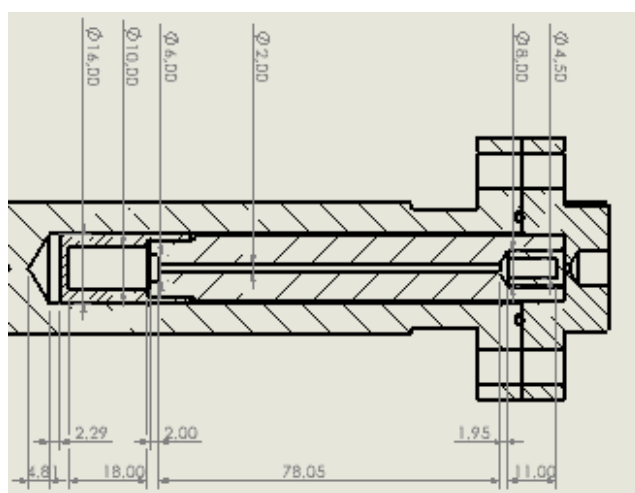


Figura 58- Dimensões consideradas para cálculo de volumes da câmara de amostra

Tendo em consideração os aspetos previamente descritos, o resultado do cálculo de volumes de acordo com o primeiro método pode ser visto na Figura 59.

Secção	Volume (cm ³)
Reservatório de amostra	550
Camara de amostra	5.95
Reservatório de referencia	550
Camara de referencia	5.95

Figura 59 Resultado do cálculo de volumes de acordo com o primeiro método

Quanto ao segundo método, os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 60.

	Saída	Reservatório de amostra	Camara de amostra	Reservatório de referencia	Camara de referencia
Medição 1	19,39	567,42	585,76	574,41	574,73
Medição 2	19,90	566,69	574,68	572,42	579,45
Medição 3	20,57	572,56	577,11	567,42	577,40
Medição 4	19,74	570,85	572,01	570,62	575,44
Medição 5	21,33	578,45	576,66	569,79	579,00
Média	20,19	571,19	577,24	570,93	577,20
Volume secção	20,19	551,01	6,05	550,75	6,27

Figura 60 Resultado do cálculo de volumes em cm³ de acordo com o segundo método

Comparando os resultados obtidos pelos dois métodos, podemos ver que são semelhantes, indicando à primeira vista a validade de ambos. Analisando com mais detalhe, os valores das secções dos reservatórios apresentam uma diferença de 0,18% e 0,12% para o lado da amostra e para o lado de referência, respetivamente. Já para as secções das câmaras, a diferença é mais significativa de 1,68% e 6,22% para o lado da amostra e para o lado de referência respetivamente. A diferença entre os dois lados nos resultados do segundo método, mesmo sendo pequena, indica erros de medição visto que considerando os componentes envolvidos deveriam ser iguais. É também importante considerar que, de acordo com o segundo método de medição, o erro é acumulativo, o valor do volume nas secções depende das secções que estão entre aquela que se pretende medir e a saída do sistema. Por exemplo, nos casos das secções das câmaras, o valor medido corresponde a todo o volume de um dos lados do sistema, valor ao qual tem de ser subtraído o valor da secção do reservatório correspondente e o valor da secção de saída.

Para ser mais perceptível o erro neste tipo de medição, tomemos por exemplo a primeira medição da secção da câmara de amostra. Os valores da pressão inicial e final são 1,236 bar e 1,093 bar respetivamente, o volume de gás libertado é de 40,25 cm³ e consequentemente o valor de volume obtido é de 574,41 cm³, sendo que, a este valor, ainda tem de ser subtraído o volume das secções do reservatório e de saída. Se analisarmos uma pequena variação no volume de gás libertado correspondente a metade da menor divisão da escala do instrumento graduado, como por exemplo 40,30 cm³ o valor desta medição seria 575,13 cm³ que por si só seria uma diferença considerável. No entanto, se analisarmos uma pequena variação no valor da pressão, por exemplo, se considerarmos um valor de pressão inicial de 1,237 bar o valor desta medição seria

566,43 cm³. Esta pequena variação no valor da pressão vai causar uma variação do volume calculado superior ao real volume da secção câmara de amostra.

Devido ao impacto que um pequeno erro de medição causa no valor de volume obtido segundo o segundo método, para os cálculos expostos neste trabalho serão utilizados os valores de volume obtidos através do primeiro método.

4.2 Preparação da amostra de LaNi₅

Este material é fornecido em estado bruto tal como visível na Figura 61 do lado esquerdo. O processo de preparação da amostra foi o mesmo que descrito por Peter Amaral [24] de forma a estarem reunidas as melhores condições de comparação. Assim sendo começou-se por quebrar o material em pedaços mais pequenos de forma a poder ser inserido no copo de amostra resultando na forma visível na Figura 61 do lado direito.



Figura 61- LaNi₅ em estado bruto (esquerda) e dividido em pedaços mais pequenos (direita)

De seguida, foi medida uma massa de 4,009g e colocada no copo de amostra. Procedeu-se então ao procedimento de ativação da amostra. Este procedimento consiste num mínimo de três etapas: primeiro, colocar o material sob vácuo a uma temperatura de 100°C durante uma hora; de seguida, expor o material a uma pressão de 30 bar a uma temperatura de 100°C durante uma hora; por fim, deixar arrefecer a amostra até à temperatura ambiente, mantendo uma pressão de 30 bar. De forma a garantir a correta ativação da amostra, este procedimento foi realizado várias vezes. Após realizado o procedimento, o material apresenta-se com uma menor dimensão das partículas, tal como visível na Figura 62.



Figura 62- Amostra de LaNi5 após ativação e realização dos ensaios

4.3 Resultados do ensaio PCT da amostra de LaNi5

Antes de começar o ensaio, a amostra foi colocada sob vácuo durante duas horas de forma a garantir que o hidrogénio absorvido durante a preparação da amostra fosse libertado. A massa da amostra foi de 4,009g, e a temperatura da amostra foi de 26°C que apesar de não ser totalmente idêntica à utilizada por Peter [24] e a fornecida pela Labtech Ltd (de 20°C) era, no entanto, a temperatura ambiente no momento de realização do ensaio.

Os dados que são exportados do equipamento, após concluído o ensaio, são apenas os valores de pressão em função do tempo. Para o caso deste ensaio os dados estão visíveis no gráfico da Figura 63.

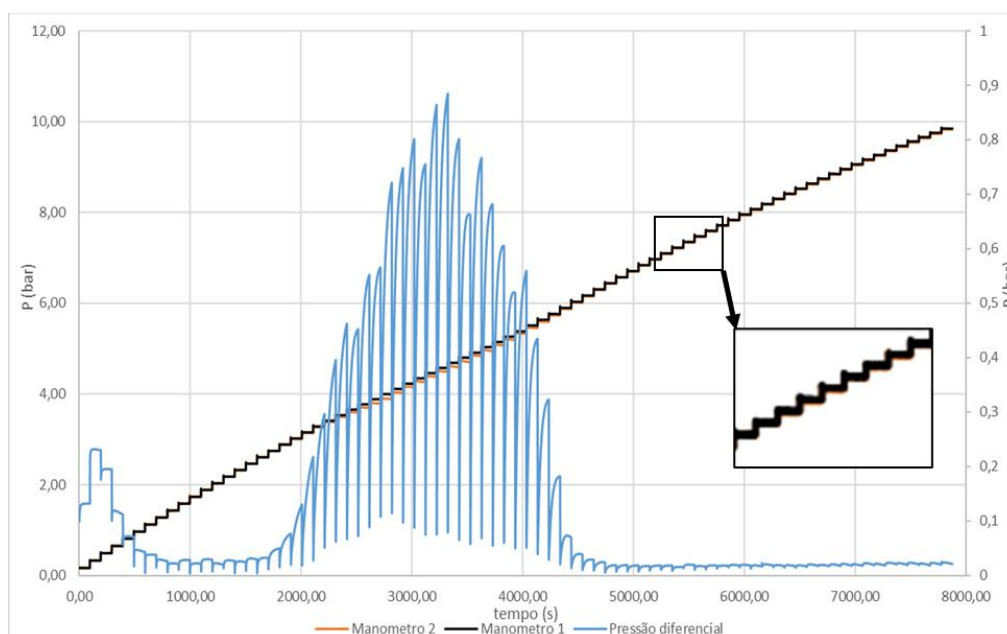


Figura 63- Gráfico da pressão nos reservatórios da amostra e da referência e pressão diferencial com detalhe do comportamento da pressão diferencial

Podemos observar a preto e laranja os dados dos manómetros 1 e 2 respetivamente, neste ensaio a pressão inicial foi próxima de vácuo e foram usados incrementos de cerca de 0,2 bar. Estes são visíveis, gerando um aspeto de escadaria à evolução da pressão, tal como pode ser observado no detalhe do gráfico.

Este comportamento é indicativo do método pretendido de funcionamento do equipamento, tal como descrito na secção 3.3.3, permitindo que a interação da amostra seja estudada num espetro consideravelmente grande de pressão (neste caso de 0 bar até 10 bar) com considerável detalhe, visto que os incrementos são pequenos. Durante todo o ensaio, à medida que a pressão aumenta, podemos ver que este aumento é igual, tanto no lado da amostra, como no lado de referência, indicando que o propósito das válvulas antirretorno na secção de entrada é devidamente garantido.

A linha azul representa pressão diferencial. No início do ensaio, até cerca dos 500 segundos, os valores entre os sequenciais incrementos variam significativamente. No entanto, dentro do tempo de cada incremento não se verifica alteração significativa. Este comportamento indica que, apesar de não existir absorção significativa por parte da amostra abaixo da pressão de 1 bar, o sistema revela alguma dificuldade em garantir que o aumento de pressão entre incrementos é igual, tanto do lado da amostra como do lado da referência. Após a marca do 1 bar, este comportamento deixa de ser visível e a pressão diferencial passa a ser praticamente constante até cerca dos 1800 segundos. A partir deste ponto, começamos a ver um aumento da variação da pressão diferencial, quer entre incrementos, quer dentro do tempo que a amostra tem para alcançar equilíbrio, à pressão a que se encontra. Este novo comportamento da pressão diferencial é indicativo de que a amostra começou a absorver hidrogénio, provocando uma diminuição da pressão na secção da amostra. Este comportamento de significativa

variação da pressão diferencial continua a aumentar até cerca dos 3300 segundos, correspondendo a uma pressão de cerca de 4,5 bar, marca a partir da qual a variação começa a diminuir. Cerca dos 4500 segundos, a pressão diferencial estabiliza, passando a não se verificar alterações significativas, quer entre incrementos quer durante o tempo de cada incremento, indicando que a mostra se encontra próxima da sua capacidade máxima para as condições de temperatura do ensaio. Até ao final do ensaio, a pressão diferencial permanece estável.

De forma a obter a curva PCT é necessário fazer processamento dos dados recolhidos. Neste caso fez-se uma curva da capacidade no formato de centímetro cúbico de hidrogénio por grama de LaNi₅ que apesar de não ser a forma mais comum de representação das curvas PCT este é o formato que permite a comparação entre o novo equipamento, o equipamento antigo e a curva PCT indicada pelo fornecedor do material. Para obter esta curva é primeiro necessário calcular o número de moles de acordo com a equação utilizando os dados de pressão diferencial recolhidos, volume calculado tal como explicado na secção 4.1, o fator de compressibilidade obtido a partir de [50] e a temperatura à qual foi realizado este ensaio. Somando sequencialmente o número de moles absorvidos em cada incremento de pressão obtemos o número de moles absorvidos em função da pressão tal como representado no gráfico da Figura 64.

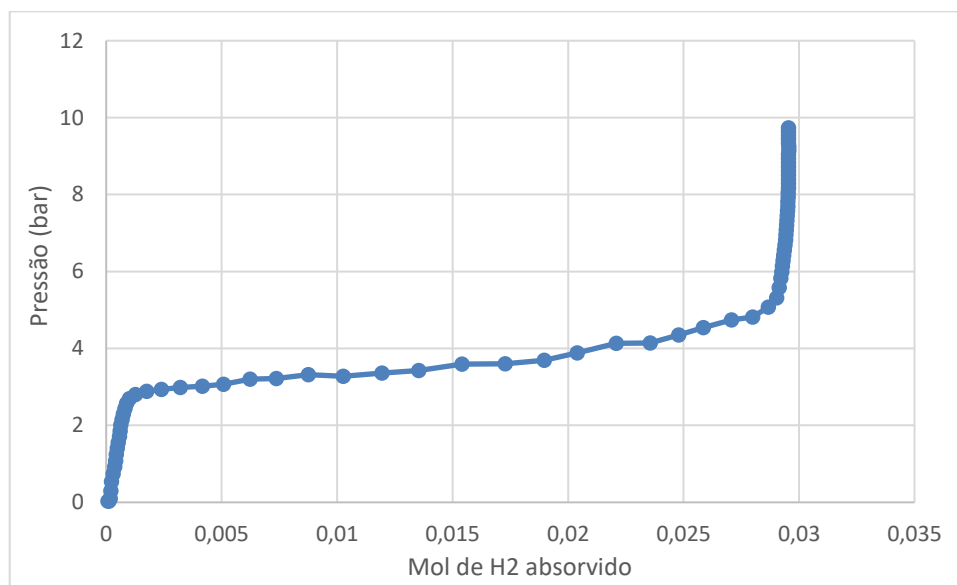


Figura 64 - Variação do número de moles absorvidos no decorrer do ensaio PCT

Embora a visualização dos dados através deste gráfico já permita uma perceção do comportamento da amostra, durante o ensaio, é ainda necessário converter o número de moles para cm³ de hidrogénio por grama de LaNi₅, de forma obter comparação mais eficaz com a curva do fornecedor e do equipamento antigo. Antes disso, é necessário calcular a massa de hidrogénio absorvido, de acordo com a equação 17.

$$m_{\text{Hidrogénio}} = n_{\text{Hidrogénio Absorvido}} \times M_{\text{Hidrogénio}} \quad (17)$$

Sendo $m_{\text{Hidrogénio}}$ a massa, $n_{\text{Hidrogénio Absorvido}}$ o número de moles absorvidos e $M_{\text{Hidrogénio}}$ a massa molar do hidrogénio. Tendo obtido a massa de hidrogénio absorvida, estamos então em condições de calcular o volume de hidrogénio absorvido através da equação 18.

$$V_{\text{Hidrogénio}} = \frac{m_{\text{Hidrogénio}}}{\rho_{\text{Hidrogénio}}} \quad (18)$$

Sendo $V_{\text{Hidrogénio}}$ o volume de hidrogénio absorvido e $\rho_{\text{Hidrogénio}}$ a densidade do hidrogénio no estado gasoso. Dividindo os valores de volume de hidrogénio absorvido pela massa da amostra de LaNi_5 obtemos finalmente as unidades pretendidas.

Para facilitar a comparação, foram digitalizados os dados das outras curvas com recurso ao *software online WebPlotDigitizer*.

Sobrepondo os dados digitalizados com os valores calculados obtemos então o gráfico da Figura 65.

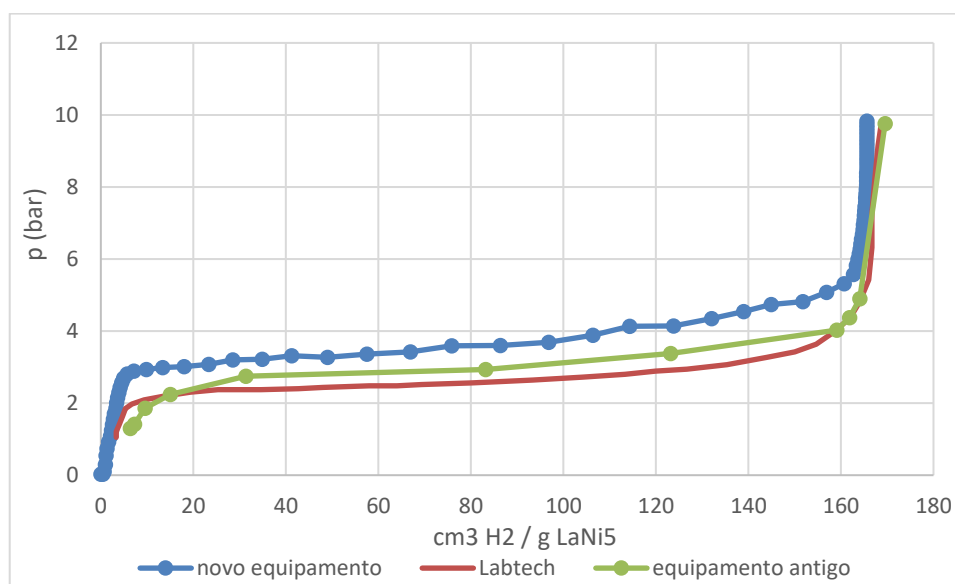


Figura 65 - Comparação entre o novo equipamento, a curva do fornecedor e o equipamento antigo

Da análise do gráfico, observamos que a diferença na quantidade de pontos entre o novo e o antigo equipamento revela que o novo método de funcionamento permite uma análise mais detalhada no espetro de pressões analisadas.

Podemos também observar que a “plateau pressure” (patamar de pressão à qual a amostra absorve a maioria do hidrogénio) é ligeiramente superior no teste realizado no novo equipamento. Este comportamento é justificável, visto que o ensaio no novo equipamento foi a uma temperatura superior. No novo equipamento foi a 26°C e nos outros casos a 20°C . Esta diferença na dimensão da etapa de absorção correspondente à fase $\alpha+\beta$, que, no caso do ensaio, a temperatura superior é mais curta tal como esperado e descrito na literatura. Podemos tomar como exemplo o gráfico da Figura 66 onde é analisado o comportamento genérico de um hidreto genérico AB_5 tal como é o caso do LaNi_5 testado.

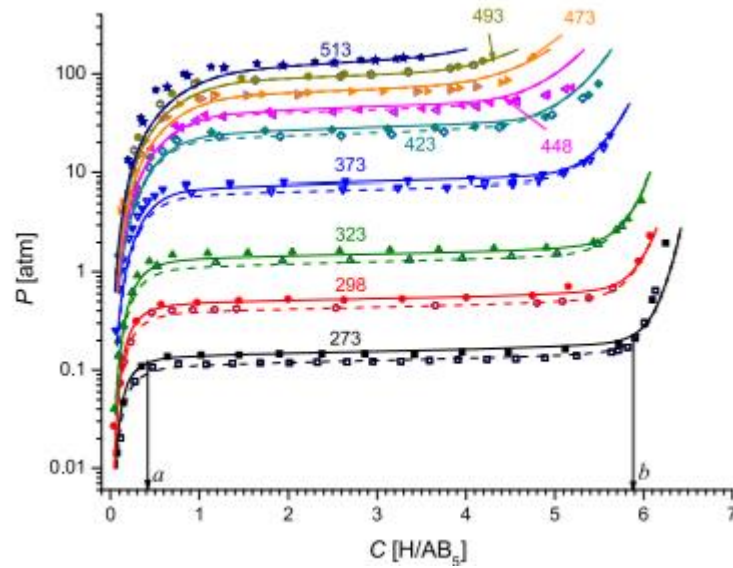


Figura 66-Comportamento das curvas PCT para um hidreto do tipo AB5 para diferentes temperaturas em Kelvin [51]

Comparando os dois gráficos Figura 65 e Figura 66 vemos que o comportamento da amostra no ensaio no novo equipamento é tal como previsto na literatura. Tendo em consideração a relação estequiométrica do hidreto LaNi_5H_6 podemos calcular a capacidade estequiométrica usando a equação 19.

$$\text{wt}\% = \frac{6 * m_H}{m_{La} + 5 * m_{Ni}} * 100 = 0.01399 * 100 = 1,399\% \quad (19)$$

No ensaio do novo equipamento a massa de hidrogénio absorvido foi de 0,0596 g e a massa da amostra 4,009 g tal que a capacidade resultante é:

$$\frac{0,0596}{4,009} * 100 = 1,486\%$$

Podemos observar que o valor obtido no ensaio é ligeiramente superior à capacidade estequiométrica LaNi_5H_6 , no entanto há indícios na literatura [52] que apontam para uma capacidade teórica superior á capacidade estequiométrica, sendo possível na prática alcançar cerca de 6.2 átomos de hidrogénio por molécula de LaNi_5 . Se considerarmos estes valores temos:

$$\text{wt}\% = \frac{6.2 * m_H}{m_{La} + 5 * m_{Ni}} * 100 = 0.01445 * 100 = 1,455\% \quad (20)$$

Ainda assim, o valor obtido no ensaio é ligeiramente superior à capacidade teórica e existem vários fatores que podem explicar a diferença: O primeiro é a incorreta medição

da massa da amostra. Esta opção é pouco provável, visto que se fosse esta a causa do desvio, significaria que a amostra colocada no porta-amostras teria uma massa de 4.096g, implicando uma diferença de 87 mg.

Outro fator que também pode explicar este desvio é o incorreto cálculo do volume implicado. Neste caso, o desvio seria explicado caso o volume real da secção em causa fosse 5,85 cm³ em vez de 5,95cm³, representando uma diferença de apenas 0,1 cm³. Devido à reduzida diferença, cerca de 1.7%, esta opção é difícil de despistar. Este detalhe vem mais uma vez evidenciar a importância da exatidão no cálculo dos volumes. Considerando as incertezas associadas ao cálculo dos volumes expostas previamente, esta é uma explicação plausível para a diferença entre a capacidade teórica e a capacidade obtida no ensaio experimental. Tendo em conta esta constatação, métodos para melhorar a quantificação dos volumes são sugeridos na secção 6 Trabalhos futuros.

4.4 Preparação da amostra de Mg com ZrO₂ e contextualização

Tendo em consideração a elevada densidade volumétrica do hidreto de magnésio (MgH₂), que é cerca de 7.6 wt.%, este material apresenta capacidades de armazenamento promissoras para aplicações móveis. No entanto a libertação de hidrogénio por parte deste material quando se encontra num estado normal, apenas acontece a partir dos 350°C. Esta propriedade é problemática, visto que este valor de temperatura é consideravelmente mais alto do que o desejável. No entanto, alguns autores sugeriram recentemente que é possível baixar esta temperatura de operação através da adição de catalisadores. É nesse contexto que os ensaios a expor mais à frente foram realizados.

O magnésio utilizado na preparação da amostra foi comprado à empresa Alfa Aesar Chemicals Ltd e o zircónio foi comprado à Merck Inc. O ZrO₂ foi misturado numa proporção de 3wt% com o MgH₂ e a mistura sofreu um processo de “ball milling”. Para o estudo pretendido foram testadas duas amostras: (i) MgH₂ + 3 wt.%ZrO₂ processada durante 1 hora e (ii) MgH₂ + 3 wt.%ZrO₂ processada durante 25 horas. Estas duas amostras serão daqui em diante referidas como processadas por 1 hora e 25 horas respetivamente. Apesar da composição química das amostras ser a mesma, a diferença no tempo de processamento implica um diferente grau de dispersão do catalisador no hidreto metálico, sendo que quanto maior for o período de processamento, mais homogénea será essa dispersão. O processamento da amostra até à sua colocação dentro do porta-amostras foi sempre realizado sob uma atmosfera de argon (Ar). A massa das amostras é de 0,196 g e 0,232g para a amostra processada por 1h e por 25 h, respetivamente.

Ambas as amostras foram testadas a uma temperatura de 305°C e pressão constante de 6 bar, seguindo o procedimento descrito na secção 3.3.3 para os ensaios de cinética.

4.5 Resultado dos ensaios de cinética da amostra de Mg + ZrO₂

As amostras foram testadas tal como descrito no subcapítulo 3.3.3 com as condições de teste referidas no subcapítulo anterior. Os dados da pressão diferencial em função do

tempo relativos ao ensaio de cinética das duas amostras podem ser vistos no gráfico da Figura 67.

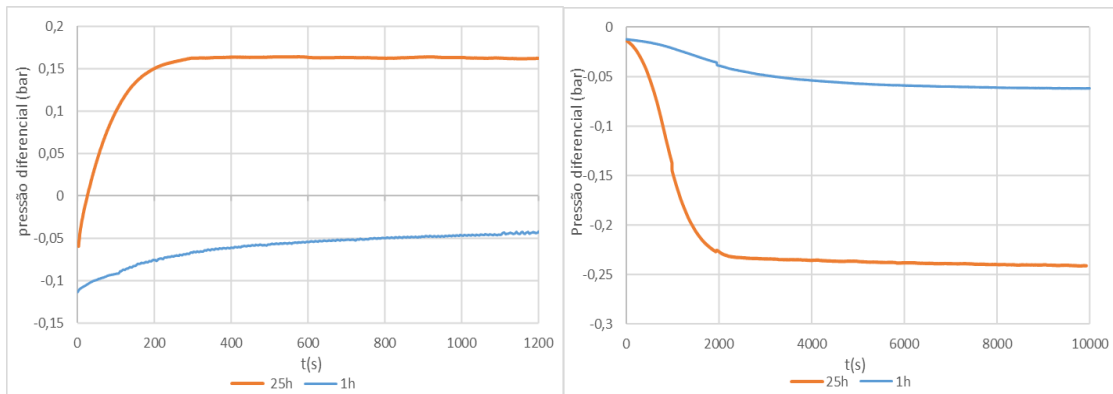


Figura 67- Evolução da pressão diferencial durante os ensaios de cinética de absorção (esquerda) e desabsorção (direita) das amostras processadas durante 1h vs 25h

Podemos observar que o comportamento da evolução da pressão diferencial se dá conforme esperado para um ensaio de cinética de absorção. No ensaio de absorção, vemos que o valor da pressão diferencial aumenta para ambas as amostras indicando, neste caso, que a pressão do lado da amostra está a diminuir, com a pressão do lado da referência constante. No ensaio de cinética de desabsorção vemos o oposto: o valor da pressão diferencial diminui, indicando que a pressão no lado da amostra está a aumentar em relação ao lado da referência que se mantém constante. Os valores de início das curvas de pressão não devem ser interpretados da mesma forma que uma curva de pressão com valores absolutos; neste método de medição vai haver sempre uma ligeira diferença de pressão que o manómetro diferencial vai conseguir registar. Tanto para a absorção como a desabsorção, as variações dos valores de pressão diferencial excederam os 0,15 bar, que neste caso implicou um reajuste de pressão durante os ensaios. Esse ajuste de pressão não aparece evidente nos gráficos, visto que com o processamento dos dados obtidos é possível contabilizar este passo, sem que exista perda de viabilidade ou continuidade dos dados. Analisando os dados dos gráficos da Figura 67 é também importante considerar que não estão ainda ponderadas as massas das amostras e assim ainda não há condições para se fazer uma análise relativamente àquilo que se pretende analisar neste ensaio.

Após processamento de dados, considerando os valores de massa das amostras e de volumes do sistema apresentados previamente, podemos então observar os dados obtidos como variação da concentração em wt% em função do tempo na Figura 68.

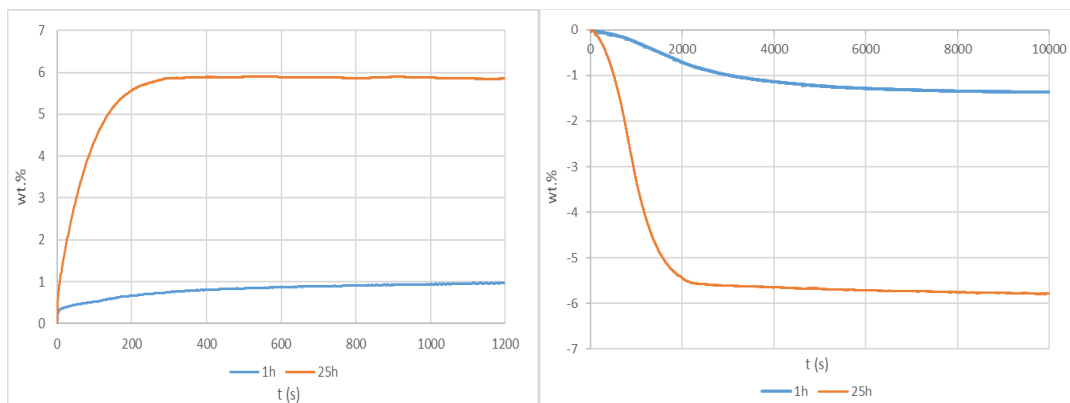


Figura 68- Resultado do estudo da cinética de absorção (esquerda) e desabsorção (direita) das amostras processadas durante 1h vs 25h

Existem vários pontos que vão ao encontro ao esperado para um ensaio deste género e outros que são particulares do estudo em causa. Começando pelas conclusões esperadas, podemos ver que para ambas as amostras o equilíbrio é mais rapidamente alcançado durante a absorção do que durante a desabsorção. No caso da amostra processada durante 25 horas, vemos que no ensaio de absorção o equilíbrio é alcançado a cerca de 300 segundos depois do início, enquanto que no ensaio desabsorção o mesmo só se verifica após os 2000 segundos. Relativamente à amostra processada durante 1h, apesar de devido às propriedades intrínsecas da amostra não ser tão claro o momento em que é alcançado o equilíbrio, podemos ver que para o ensaio de absorção a amostra se encontra em equilíbrio após os 1000 segundos, enquanto que para o ensaio de desabsorção o mesmo só se verifica após os 6000 segundos.

Relativamente ao estudo em causa, é importante assinalar que a versão comercial do MgH_2 tal como recebido do fabricante não liberta ou absorve hidrogénio à temperatura utilizada neste estudo. Assim sendo, é encorajador para mais estudos sobre a adição de catalisadores que a amostra de MgH_2 com adição de 3 wt% de ZrO_2 e processada durante apenas 1 hora consiga libertar sensivelmente 1,3 wt% e posteriormente absorver a mesma quantidade para as condições de ensaio de 6 bar e $305^\circ C$. Mais encorajador ainda é o facto de com processamento de 25 horas esta amostra passa a conseguir alcançar uma desabsorção superior a 5,5% e absorção de igual quantidade com uma melhoria considerável nas propriedades de cinética. É também particularmente interessante que a absorção seja cerca de 10 ordens de magnitude mais rápida do que a desabsorção, que é uma melhoria considerável, principalmente do ponto de vista de aplicações em veículos.

5 Conclusão

Este trabalho de dissertação foi desde o início um desafio, que se refletiu em vários níveis. Primeiramente, foi necessária a compreensão de tópicos de complexidade elevada, acompanhada de uma contextualização teórica numa área em que, apesar de estudada há algumas décadas, apresenta um grande degrau para a compreensão dos conceitos. Passado este primeiro desafio, outras dificuldades foram surgindo, associadas à sua complexidade, visto que se trata de um trabalho que exigiu a mobilização e aprendizagem de conhecimentos nas áreas de materiais, química, termodinâmica, pneumática, projeto elétrico, projeto mecânico, programação, entre outros. Concluída a fase de projeto, surgiram outras condicionantes relacionadas à aquisição de componentes, quer seja pelo tempo de processamento interno, quer pelos morosos tempos de entrega e constrangimentos nas cadeias de abastecimento dos fornecedores, devidos à atual situação pandémica.

A fase final não foi exceção, apesar de previstos possíveis contratempos no processo de montagem e validação, não foi possível uma previsão exata do tempo necessário à sua devida execução, já que são imprevisíveis os tempos relacionados com diagnóstico de falhas, bem como a assistência técnica adequada.

Estes constrangimentos foram agravados pelo prazo restrito estabelecido para o desenvolvimento do projeto. No entanto todos estes desafios apenas tornam mais gratificante ver o resultado final de um projeto que se prolongou por meses a fio.

Na generalidade, os objetivos deste trabalho foram cumpridos. O equipamento concebido é capaz de realizar estudos de amostras dentro dos parâmetros de operação definidos (até 400°C e 30 bar) com elevada precisão. Tal como ficou demonstrado no capítulo anterior, a qualidade das medições quando comparadas com as obtidas nas antigas versões do equipamento melhorou substancialmente, tendo sido eliminadas várias fontes de erro que eram problemáticas.

Após a avaliação dos desafios que surgiram, é preciso agora ter noção de qual foi o impacto da limitação de tempo no resultado geral. Teria sido benéfico para este trabalho e para a validação do equipamento a realização de mais ensaios em diferentes condições de teste e com diferentes amostras, quer para comparar com as versões anteriores quer com a literatura. Caso tivesse havido disponibilidade, seria também proveitoso testar amostrar com diferentes níveis de preparação, podendo assim concluir devidamente sobre a hipótese levantada na análise dos dados da curva PCT de LaNi₅. Apesar de o equipamento ter condições para tal, não foi possível desenvolver e testar software para a realização de técnicas de desabsorção térmica.

É importante reconhecer que, neste momento, apesar da elevada precisão do equipamento, a sua exatidão tem ainda alguma margem para melhorar. A maior limitação da exatidão do equipamento é relativa ao cálculo do volume do mesmo. Tal como ficou demonstrado no subcapítulo relativo ao cálculo dos volumes, os métodos utilizados são limitados. Por melhor que seja o sistema de aquisição de dados de pressão e temperatura, devido aos cálculos necessários para se obter os valores que se pretende analisar no tipo de estudos em causa, a incerteza associada ao cálculo dos volumes será sempre uma condicionante na utilização do equipamento no seu estado atual.

Apesar das limitações existentes, é importante ter em consideração dois aspetos: o primeiro é a diferença de custo inerente à construção deste equipamento, apresentado durante este trabalho, e o custo de um equipamento equivalente disponível comercialmente (cerca de 50000€). Podemos afirmar que a relação custo qualidade é excelente. O segundo aspeto a ter em consideração é o facto de este equipamento poder ainda ser melhorado em trabalhos futuros.

Concluindo, podemos afirmar que o TEMA ficou dotado de um equipamento de qualidade, permitindo a continuidade da realização com elevado rigor de estudos relativos ao armazenamento de hidrogénio em sólidos.

6 Trabalhos futuros

Neste capítulo são apresentadas sugestões para realização em trabalhos futuros. Estas sugestões a ser implementadas irão elevar a qualidade do equipamento, tanto quanto possível para um equipamento desenvolvido em laboratório.

Apresentando por ordem de prioridade temos:

- Adição de um sistema ou método que permita um cálculo de volumes com maior rigor. Isto pode ser alcançado com a adição ao sistema de um controlador de caudal mássico tal como descrito em [43][45][35]. Isto permitirá que o cálculo do volume seja feito com base no número de moles que entram no sistema e a consequente alteração na pressão. Com este método a alteração de pressão poderá ser medida com o manómetro diferencial e consequentemente ter superior precisão e exatidão.
- Melhoria do software de controlo, de forma a que este seja mais automático rápido e eficiente. Será também de interesse implementar alterações que facilitem a utilização por parte do operador como por exemplo o cálculo automático do que se pretende medir ao invés de o *output* do sistema serem apenas dados de pressão.
- Desenvolver um sistema de controlo da temperatura envolvente do sistema. Isto irá garantir uma temperatura exata aquando da medição da pressão nos reservatórios, evitando qualquer erro associado. Este controlo de temperatura será benéfico apenas se o for possível realizar com precisão de +/- 0,5°C tal como explicado em [35].
- Desenvolver software para permitir que o equipamento realize medições de absorção térmica.

7 Referências

- [1] J. Floyd and T. R. Project, “Centre for Australian Foresight Trend Briefing Paper : Energy Descent , Transition and Alternatives to 2050 Centre for Australian Foresight Trend Briefing Paper : Energy Descent , Transition and Alternatives to 2050,” no. July, 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.4765.0401.
- [2] “Consequências das alterações climáticas.” https://ec.europa.eu/clima/climate-change/climate-change-consequences_pt (accessed Oct. 24, 2021).
- [3] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, and M. V Buchanan, “The Hydrogen Economy,” no. December, pp. 39–45, 2004.
- [4] C. Winter, *Hydrogen as an Energy Carrier*. .
- [5] J. O. M. Bockris, “The hydrogen economy : Its history,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 6, pp. 2579–2588, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.12.026.
- [6] “Abundance of the chemical elements.” https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_the_chemical_elements (accessed Sep. 15, 2021).
- [7] “The colours of hydrogen.” <https://www.ewe.com/en/shaping-the-future/hydrogen/the-colours-of-hydrogen> (accessed Aug. 09, 2021).
- [8] A. B. Velu Subramani and and T. N. Veziroglu, *Compendium of Hydrogen Energy Volume 1: Hydrogen Production and Purification*. .
- [9] M. Microreformers, “New Trends in Reforming Technologies : from Hydrogen Industrial Plants to Science and Engineering,” no. October 2005, 2018, doi: 10.1080/01614940500364958.
- [10] A. Demirbas, “Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification : effects of catalyst on hydrogen yield,” vol. 43, pp. 897–909, 2002.
- [11] J. J. Hernández, G. Aranda-almansa, and A. Bula, “Gasi fi cation of biomass wastes in an entrained fl ow gasi fi er : Effect of the particle size and the residence time,” vol. 91, pp. 681–692, 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.01.018.
- [12] C. Nag *et al.*, “Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 19, pp. 10218–10238, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.029.
- [13] “Tube trailers catalog.” <https://www.fibacanning.com/tubetrailers> (accessed Jul. 16, 2021).
- [14] N. T. Stetson, S. Mcwhorter, C. C. Ahn, and S. R. National, *Compendium of Hydrogen Energy Volume 2 : hydrogen storage*, vol. 2006. 2016.
- [15] “Fuel cell.” https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell (accessed Jul. 17, 2021).
- [16] A. B. and Frano Barbir and T. N. V. Lu, *Compendium of Hydrogen Energy Volume 3: Hydrogen Energy Conversion*. .
- [17] R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, and J. Peng, “Fuel cycle efficiencies of different automotive on-board hydrogen storage options,” vol. 32, pp. 3592–3602, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.03.021.
- [18] J. Wolf, “L iquid-Hydrogen Technology for Vehicles,” no. September 2002, pp. 684–687, 2003.
- [19] A. St and M. Engineering, “Development of a Hydrogen Generating Thermal Control

- for Chemical Hydrogen Storage by," no. December, 2007.
- [20] Z. Andreas and A. Borgschulte, *Handbook of Fuels Beyond Oil and Gas : The Methanol Economy Molten Carbonate Fuel Cells*. .
- [21] L. Schlapbach and A. Züttel, "Hydrogen-storage materials for mobile applications," pp. 353–358, 2002.
- [22] "2019 Hyundai Nexo." <https://www.sae.org/news/2018/11/2019-hyundai-nexo-fuel-cell-launch> (accessed Aug. 10, 2021).
- [23] D. Pukazhselvan, K. S. Sandhya, N. Nasani, and D. Paul, "Applied Surface Science Chemical transformation of additive phase in MgH₂ / CeO₂ hydrogen storage system and its effect on catalytic performance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 561, no. February, p. 150062, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150062.
- [24] P. G. D. do Amaral, "Projecto de um sistema para quantificar o armazenamento de Hidrogénio," 2008.
- [25] M. Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage*. .
- [26] N. Cui, J. L. Luo, and K. T. Chuang, "Study of hydrogen diffusion in a - and b -phase hydrides of Mg₂ Ni alloy by microelectrode technique," vol. 503, pp. 92–98, 2001.
- [27] E. Akiba, "Solid Hydrogen Storage Materials : Interstitial Hydrides," pp. 191–206, 2016, doi: 10.1007/978-4-431-56042-5.
- [28] A. Züttel, "Materials for hydrogen storage," no. September, pp. 24–33, 2003.
- [29] U. S. D. of Energy, "Target Explanation Document : Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles," 2017.
- [30] D. P. Broom, *Hydrogen Storage Materials : The Characterisation of Their Storage Properties*. .
- [31] E. Poirier, R. Chahine, A. Tessier, and T. K. Bose, "Gravimetric and volumetric approaches adapted for hydrogen sorption measurements with in situ conditioning on small sorbent samples Gravimetric and volumetric approaches adapted for hydrogen sorption measurements with in situ conditioning on small sorbent samples," no. April, 2005, doi: 10.1063/1.1891647.
- [32] M. Testi, R. Bartali, and L. Crema, "Design and optimization of Isochoric Differential Apparatus (IDA) to reduce uncertainty in H₂ sorption process measurements," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 18, pp. 10775–10796, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.190.
- [33] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications*. .
- [34] F. Von Zeppelin, M. Haluška, and M. Hirscher, "Thermal desorption spectroscopy as a quantitative tool to determine the hydrogen content in solids," vol. 404, pp. 251–258, 2003, doi: 10.1016/S0040-6031(03)00183-7.
- [35] D. P. Broom, "The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials," vol. 32, pp. 4871–4888, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.07.056.
- [36] S. S. X.-L. Wang, "Consistent determination of the intrinsic kinetic properties between hydrogen and hydriding alloys," vol. 231, pp. 660–665, 1995.
- [37] D. P. Broom and C. J. Webb, "ScienceDirect Pitfalls in the characterisation of the hydrogen sorption properties of materials," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 49, pp. 29320–29343, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.10.028.
- [38] O. E. Journal, "Stability of the hydrogen absorption and desorption plateaux in Part

- 4 : thermal history effects,” vol. 231, pp. 460–466, 1995.
- [39] A. Driessen and P. Sanger, “Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1 Mbar and temperatures between,” 1986.
- [40] J. P. M. Raposo, “Modelação e refinamento de um equipamento Sievert,” 2010.
- [41] P. R. R. M. da Glória, “Armazenamento de hidrogénio num aparelho Sievert com controlo térmico,” 2013.
- [42] T. Voskuilen and Y. Zheng, “Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials,” vol. 5, pp. 1–9, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.169.
- [43] A. Singh, M. P. Maiya, and S. S. Murthy, “Experiments on solid state hydrogen storage device with a finned tube heat exchanger,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 22, pp. 15226–15235, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.002.
- [44] M. Science, “Sievert-type apparatus for the study of,” 2003, doi: 10.1088/0957-0233/15/1/017.
- [45] A. Policicchio *et al.*, “Volumetric apparatus for hydrogen adsorption and diffusion measurements : Sources of systematic error and impact of their experimental resolutions,” vol. 103907, no. 2013, 2017, doi: 10.1063/1.4824485.
- [46] D. J. Browning, M. L. Gerrard, J. B. Lakeman, I. M. Mellor, R. J. Mortimer, and M. C. Turpin, “Studies into the Storage of Hydrogen in Carbon Nanofibers : Proposal of a Possible Reaction Mechanism,” pp. 20–22, 2002.
- [47] J. M. Zielinski, C. G. Coe, R. J. Nickel, A. M. Romeo, A. C. Cooper, and G. P. Pez, “High pressure sorption isotherms via differential pressure measurements,” pp. 1–7, 2007, doi: 10.1007/s10450-007-9005-9.
- [48] J. M. Blackman, J. W. Patrick, and C. E. Snape, “An accurate volumetric differential pressure method for the determination of hydrogen storage capacity at high pressures in carbon materials,” vol. 44, pp. 918–927, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2005.10.032.
- [49] “Swagelock catalog.” <https://products.swagelok.com/en/c/tees/p/SS-200-3?q=SS-200-3> (accessed Aug. 23, 2021).
- [50] F. D. Masla and T. M. Littman, “Compressibility Chart for Hydrogen and Inert Gases,” pp. 5–7.
- [51] M. V Lototskyy, I. Tolj, L. Pickering, C. Sita, and F. Barbir, “Progress in Natural Science : Materials International The use of metal hydrides in fuel cell applications,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 27, no. 1, pp. 3–20, 2017, doi: 10.1016/j.pnsc.2017.01.008.
- [52] K. Tatsumi, I. Tanaka, H. Inui, K. Tanaka, M. Yamaguchi, and H. Adachi, “Atomic structures and energetics of LaNi₅-H solid solution and hydrides,” doi: 10.1103/PhysRevB.64.184105.

Anexo 1

Capa: Interaction of zirconia with magnesium hydride and its influence on the hydrogen storage behavior of magnesium hydride

International Journal of Hydrogen Energy

Interaction of zirconia with magnesium hydride and its influence on the hydrogen storage behavior of magnesium hydride

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Article Type:	Full Length Article
Section/Category:	Hydrides / Hydrogen Storage
Keywords:	Hydrogen Storage; Binary hydrides; Metal oxides; Additives; Nanocatalysis
Corresponding Author:	Pukazhselvan D, Ph.D University of Aveiro: Universidade de Aveiro Aveiro, PORTUGAL
First Author:	Pukazhselvan D, Ph.D
Order of Authors:	Pukazhselvan D, Ph.D David Alexandre Reis Silva, M.Sc Sandhya K.S., PhD Sara Fateixa, PhD Aliaksandr Shaula, PhD Helena Nogueira, PhD Igor Bdikin, PhD Duncan Paul Fagg, PhD
Abstract:	<p>This study demonstrates how zirconia additive transforms to zirconium hydride and substantially lowers the dehydrogenation temperature of magnesium hydride. We prepared MgH_2+xZrO_2 ($x = 0.125$ and 0.5) powder samples reacted for 15 minutes, 1h, 5h, 10h, 15h, 20h and 25h, and monitored the phase changes at each stage of the reaction. Differential scanning calorimetry (DSC) study provides the first crucial evidence regarding the chemical transformation of zirconia. Subsequently, detailed additional sample testing by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive x-ray spectroscopy and confocal Raman microscopy provide strong supports that low temperature dehydrogenation of magnesium hydride is a result of formation of an active in situ product (zirconium hydride). This observation is validated by the negative Gibbs free energy values obtained for the formation of zirconium hydride over a broad working temperature range of 0 - 600 °C. Scanning electron microscopy (SEM) results prove the high dispersion of tiny nanoparticles all across the surface after the chemical interaction between MgH_2 and ZrO_2 and atomic force microscopy (AFM) study further proves that objects with grain sizes of ~10 nm are abundant throughout the scanned surfaces. These observations reiterate that better metal oxide additives interact with MgH_2 and results to the evolution of highly active insitu nanocatalysts.</p>

Anexo 2

Fotografias do equipamento concebido:

