
OBTENÇÃO DO COMPOSTO INTERMETÁLICO TIFE POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA COM VISTA AO ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Edgar Djalma Campos Carneiro Dammann

Ricardo Mendes Leal Neto

Jan Vatavuk

Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM)

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese do composto intermetálico TiFe com vista ao armazenamento de hidrogênio em estado sólido. Foram realizadas moagens de alta energia na tentativa de sintetizar o TiFe com uma superfície já ativada, pronta para o procedimento de hidretação. As moagens tiveram como pós de partida o Ti e o Fe elementares, assim como o TiH₂, hidreto de titânio. As amostras foram analisadas por difração de raios X e microscopia eletrônica. Os resultados mostram que a formação do composto TiFe foi possível durante a moagem dos pós elementares de Ti e Fe, entretanto, ao utilizar os pós elementares de TiH₂ e Fe, o composto intermetálico só se formou após tratamento térmico.

Palavras-chave: Moagem de alta energia. Composto intermetálico. Armazenamento de hidrogênio.

1 INTRODUÇÃO

Após a Revolução Industrial, a demanda por energia aumentou. Esse aumento não tem previsão de se estabilizar, crescendo ano após ano.

Entre as fontes que são utilizadas desde 1980, pode-se destacar, segundo a International Energy Agency (IEA) (2008), que as mais utilizadas são, em ordem decrescente, o petróleo, seguido de perto pelo carvão mineral. Uma parcela menor cabe ao gás natural, seguido pela geração de energia através da biomassa, depois a energia nuclear, a energia hidrelétrica e, por último, outras fontes renováveis.

Uma projeção feita pela IEA (2008) mostra que as fontes de energia não renováveis e poluidoras, como carvão e petróleo, ainda serão ostensivamente utilizadas pelos próximos 20 anos, como mostra o Gráfico 1, piorando a qualidade do ar e contribuindo ainda mais com o efeito estufa e o aquecimento global.

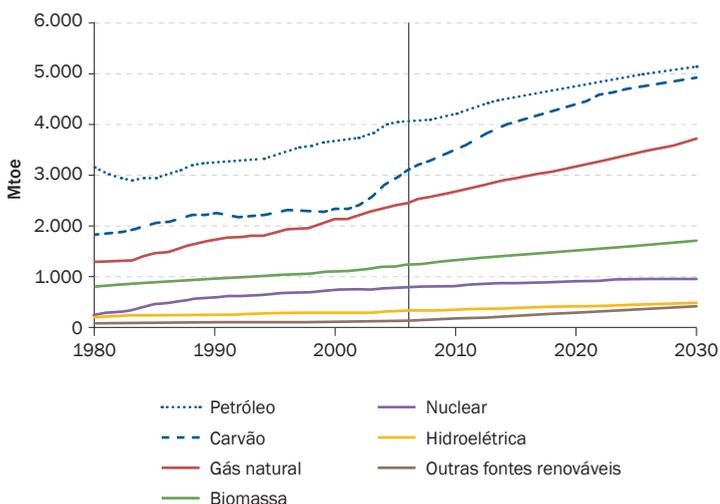


Gráfico 1 Uso de energia e projeção para os próximos anos

Fonte: International Energy Agency (2008).

Para conter esse avanço no uso desses combustíveis fósseis, deve-se, portanto, pesquisar fontes renováveis não poluidoras ou investir na tecnologia nuclear.

A tecnologia nuclear, por sua vez, apresenta grandes riscos, caso ocorra algum acidente, de contaminar grandes regiões e matar grandes populações.

Entre as outras fontes renováveis, como a biomassa, existem ainda grandes desvantagens, pois o solo utilizado para plantar cana-de-açúcar – no caso do Brasil – ou milho – no caso dos Estados Unidos – para a fabricação de etanol ou biodiesel poderia ser utilizado para cultivar alimentos visando, por exemplo, acabar com a fome mundial.

Outras formas de geração de energia, como a energia solar, a energia das ondas, a geotérmica, entre muitas outras, podem ainda acarretar grandes problemas de logística e armazenamento.

Entretanto, ao utilizar o hidrogênio como fonte de energia, a logística é favorecida, assim como a distribuição é facilitada, pois o hidrogênio pode ser transportado facilmente em caminhões criogênicos ou sob pressão, assim como em gasodutos.

Além dessas vantagens, o hidrogênio ainda apresenta outra: a de liberar apenas H_2O como produto de sua reação de oxidação, o que não geraria poluentes ou contaminantes para a atmosfera.

Além da vantagem ambiental, a reação de queima do hidrogênio apresenta rendimento energético alto (83% para a equação H_2/O_2 a 25 °C), quando comparado aos motores de combustão interna. Isso faz o interesse pelas células a combustível crescer, dado que na prática essas células podem chegar a um rendimento de aproximadamente 60% (STEELE, 2001). Segundo Haile (2003), essas células combustíveis usam, assim como o motor a combustão interna, combustível químico. Por outro lado, transformam o combustível diretamente em energia elétrica, sem passar pela etapa de combustão, e com total ausência de ruídos.

Outra grande vantagem do hidrogênio é sua maior capacidade de concentrar energia, pois tem o maior valor de energia química por massa (142 MJ/Kg), sendo pelo menos três vezes maior que os hidrocarbonetos líquidos combustíveis (SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2001).

De fato, para o desenvolvimento satisfatório do hidrogênio como combustível e fonte de energia, é necessário criar novos meios para seu armazenamento.

Entre os principais meios existentes de armazenamento de hidrogênio, podem-se destacar a forma de armazenamento sob pressão, o armazenamento criogênico, o armazenamento na forma de hidretos metálicos e também na forma de hidretos químicos.

Porém, apesar de todos esses métodos serem conhecidos, existem grandes dificuldades que devem ser superadas. Tanto o armazenamento sob pressão quanto o armazenamento criogênico apresentam falhas críticas em relação à segurança.

No método de armazenamento sob pressão são necessárias grandes pressões de hidrogênio para garantir boa autonomia e um tamanho de tanque viável, podendo gerar explosões.

No caso do armazenamento criogênico, a necessidade de manter o sistema resfriado pode gerar explosões, caso ocorra um problema com o sistema de resfriamento.

Além desse problema na segurança, pode-se também salientar o alto custo em material energético para a fabricação e manutenção do sistema em temperaturas criogênicas.

Já os hidretos químicos precisam de complicados métodos de reciclagem que impedem sua reciclagem dentro do próprio tanque de combustível.

Os hidretos metálicos, por sua vez, apresentam uma relação muito pequena em peso, ou seja, são tanques muito pesados. Por outro lado, os tanques são pequenos e podem armazenar grandes quantidades de hidrogênio em volumes pequenos. Outro fator importante a ressaltar é que sua reciclagem é relativamente simples, além de apresentar grande segurança na operação, o que minimiza o risco de explosões em caso de acidente.

Além disso, o hidrogênio liberado pelos hidretos metálicos é extremamente puro e, por isso, ideal para o uso no armazenamento do hidrogênio para células a combustível, dado que contaminantes no gás podem danificar as membranas, inutilizando a célula.

Dentre todos os compostos intermetálicos existentes, o TiFe se destaca por utilizar metais relativamente comuns, assim como por utilizar materiais que não apresentam níveis de toxicidade elevados.

Além dessas vantagens, pode-se destacar o fato de sua pressão de ciclagem (hidratação/desidratação) ser muito próxima da pressão ambiente, assim como sua temperatura de trabalho, viabilizando o seu uso sem muitos gastos com aquecimento ou resfriamento do sistema.

Segundo Falcão et al. (2010), entre os diversos caminhos possíveis para a obtenção desse composto, pode-se destacar a moagem de alta energia, visto que o composto formado já está ativado e preparado para ser utilizado como composto armazenador de hidrogênio. Na moagem de alta energia, os pós dos metais são introduzidos em um conjunto de moagem, consistido em um copo e uma tampa, fechados em atmosfera inerte e colocados em um moinho do tipo agitador (Spex) ou planetário.

2 METODOLOGIA

As amostras foram preparadas com pós elementares de Ti e Fe adquiridos da AEE com pureza de 99,7% e granulometria >325 mesh. Os pós foram manuseados e armazenados em uma caixa de luvas sob atmosfera inerte para evitar a sua oxidação e a adsorção superficial de oxigênio, que poderia trazer problemas de oxidação para a amostra.

Na síntese de TiH_2 foi utilizado o mesmo pó usado para a preparação das moagens, evitando possíveis erros relacionados com a pureza, granulometria ou forma dos grãos atomizados.

Ainda na síntese do TiH_2 , foi utilizada uma retorta projetada e confeccionada pelo laboratório de intermetálicos do Ipen, e também um forno tubular EDG modelo EDGCON 3P.O TiH_2 utilizado nas moagens foi sintetizado no laboratório de intermetálicos do Ipen.

Todas as operações de pesagem foram efetuadas em uma balança Ohaus semianalítica com precisão de 0,001 g.

Para realizar as moagens, foram utilizados os moinhos de alta energia do tipo agitador (Spex 8000) e planetário (Pulverisette 6).

Após a moagem, as amostras foram manuseadas dentro de uma caixa de luvas sob argônio purificado, a fim de evitar a oxidação, e retiradas somente para análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Para a metalografia foram utilizadas seções de tubos de cobre, resina epóxi e baquelite para embutir.

Foram realizados seis experimentos: três em moinho agitador e três em moinho planetário.

Em duas das moagens foram utilizados, como material de partida, a mistura de pós elementares de Ti e Fe, e nos outros quatro experimentos subsequentes foram utilizados como material de partida a mistura dos pós elementares de TiH_2 e Fe.

Para a síntese do TiH_2 , o pó elementar de Ti foi depositado em uma barquinha de cobre, que foi depositada dentro do porta-amostra da retorta. A retorta foi então posicionada dentro do forno tubular.

Após o posicionamento da retorta dentro do forno, foi efetuada uma evacuação do interior da retorta através de uma bomba turbomolecular, até atingir um nível de vácuo da ordem de 10^{-5} mBar. Ao atingir esse nível de vácuo, foi injetado hidrogênio até a pressão de 10 Bar e o forno foi finalmente ligado.

Quando atingiu uma temperatura de aproximadamente 490 °C, o Ti dentro da retorta absorveu hidrogênio, e a comprovação da formação do hidreto de Ti ocorreu por meio da difração de raios X e do perceptível aumento de massa.

A moagem consistiu em colocar os pós elementares em um copo de moagem, acompanhado de bolas de aço Cr-V.

Essa preparação foi realizada em atmosfera controlada de argônio purificado (caixa de luvas), pois o material é muito sensível à presença de oxigênio.

Após realizada a pesagem e o fechamento do copo, já devidamente preenchido com as bolas e o pó, o copo foi retirado da caixa de luvas e levado ao moinho, onde passou pelo procedimento de moagem.

Esse procedimento ocorreu sem que o pó tenha tido contato com a atmosfera exterior, vedação feita por um anel O, fechado sob pressão.

Os copos de moagens, já lacrados, foram levados aos moinhos, onde foram submetidos à moagem conforme as condições apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1

Condições de moagem das amostras Número da amostra	Moinho	Pós elementares	Tempo de moagem (h)	Relação bola:pó
1	Agitador	Ti+Fe	5	10:1
2	Planetário	Ti+Fe	5	25:1
3	Planetário	TiH ₂ +Fe	5	50:1
4	Agitador	TiH ₂ +Fe	5	10:1
5	Agitador	TiH ₂ +Fe	10	10:1
6	Planetário	TiH ₂ +Fe	10	50:1

Fonte: Elaborada pelos autores.

A diferença na relação bola:pó entre os moinhos planetário e agitador pode ser justificada por dois motivos. O primeiro é o fato de o moinho agitador realizar a moagem de maneira muito mais energética do que o moinho planetário. O segundo motivo é o fato de o moinho planetário trabalhar com um copo de moagem significativamente maior, que exige maior quantidade de pó e bolas para a realização da moagem.

A preparação das amostras para difração de raios X foi realizada com a deposição de uma pequena quantidade de pó, previamente passivada para evitar o efeito pirofórico do pó em um porta-amostra. Esse porta-amostra foi levado, então, ao difratômetro, onde foi realizada a análise de difração de raios X.

Para preparar as amostras para a microscopia eletrônica, o pó foi misturado com resina epóxi e depositado em uma secção de tubo de cobre.

Após a cura da resina, a secção de cobre foi embutida em baquelite, lixada e polida, depois, levada ao microscópio eletrônico de varredura e recoberta com carbono ou ouro, conforme a necessidade.

Devido ao fato de as amostras moídas apresentarem grau de deformação e até mesmo de amorfização muito elevados, optou-se por realizar tratamentos térmicos para efetuar uma recristalização na amostra, com o objetivo de melhorar a identificação das fases presentes.

Para tanto, foram realizados tratamentos térmicos, sob vácuo, com dois patamares: o primeiro em 300 °C por uma hora, e o segundo em 780 °C por três horas.

Após o tratamento térmico, os pós foram encaminhados para a análise por difração de raios X.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das moagens podem ser acompanhados na Tabela 2.

TABELA 2

Resultados de rendimento das moagens

Número do experimento	Moinho	Pós elementares	Tempo de moagem (h)	Relação bola:pó	Rendimento (%)
1	Agitador	Ti+Fe	5	10:1	12,36
2	Planetário	Ti+Fe	5	25:1	24,17
3	Planetário	TiH ₂ +Fe	5	50:1	93,34
4	Agitador	TiH ₂ +Fe	5	10:1	35,06
5	Agitador	TiH ₂ +Fe	10	10:1	12,9
6	Planetário	TiH ₂ +Fe	10	50:1	22,24

Fonte: Elaborada pelos autores.

Pode-se facilmente perceber que a moagem dos pós elementares de Ti e Fe não apresentam rendimento muito bom. Isso ocorre porque o pó adere fortemente ao ferramental de moagem durante o processo, atrasando o progresso de moagem para o material aderido e prejudicando o andamento do processo de elaboração mecânica.

Após um rápido experimento, no qual os pós de Ti e Fe foram moídos separadamente, foi constatado que o Ti aderiu ao conjunto, enquanto o Fe não apresentava tendência de aderir ao conjunto de moagem.

Por esse motivo, foi escolhida a rota de preparação das moagens a partir dos pós de TiH₂ e Fe, pois o hidreto de titânio apresenta certa fragilidade, não sendo tão dúctil. Isso permite que o processo de fratura ocorra com maior frequência e evita, assim, a soldagem do material. Isso favoreceu o aumento do rendimento nas moagens, apesar de influenciar a formação do composto TiFe, como fica evidente nos difratogramas de raios X mostrados no Gráfico 2.

Nos dois primeiros experimentos, é possível perceber a formação de TiFe. Isso porque nesses experimentos foram utilizados, como pós de partida, o Ti e o Fe.

Outro fato importante, que deve ser ressaltado, é que o moinho planetário alargou mais os picos de difração do que o moinho agitador. Isso provavelmente se deve ao mecanismo de moagem, que tende a favorecer a deformação, e não a fratura do material.

Também é notada a presença de óxidos de Ti e Fe no experimento 2, o que indica que a formação do TiFe não ocorreu completamente.

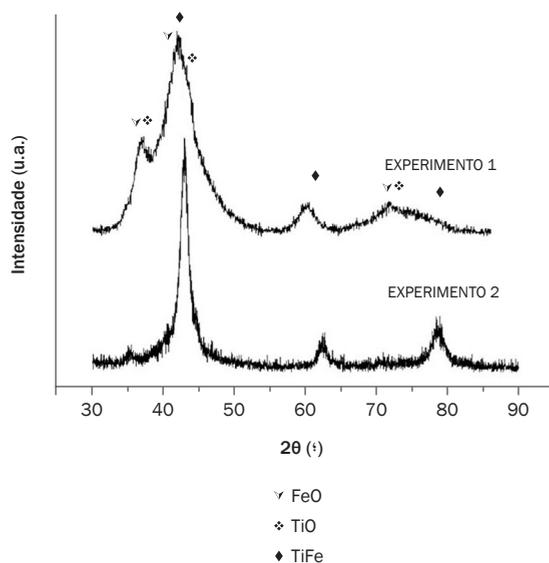


Gráfico 2 Difratogramas dos experimentos 1 e 2

Fonte: Elaborado pelos autores.

Existem, portanto, duas diferenças básicas entre o moinho agitador e o moinho planetário. A primeira delas é o moinho planetário apresentar maior tendência a deformar e diminuir o tamanho das partículas. A segunda é o moinho planetário apresentar menor tendência a formar o composto durante a moagem de alta energia, pois as colisões das bolas possuem menor energia. Isso justifica a razão bola:pó no planetário ser bem maior do que no moinho agitador e também o fato de os óxidos de Ti e Fe aparecerem no difratograma do experimento 2, e não no difratograma do experimento 1, apesar de ambos apresentarem o mesmo tempo de moagem.

Entretanto, apesar da formação do composto, observou-se que grande parte do pó continuou aderindo ao ferramental de moagem, tornando, assim, inviável a rota de processamento que tem como pós de partida o Ti e Fe. Por essa razão foram iniciados os trabalhos com TiH_2 e Fe, pois o TiH_2 apresenta comportamento mais frágil, quando comparado ao Ti puro.

Após as moagens das misturas de pós de TiH_2 e Fe, notou-se, em ambos os moinhos e para ambos os tempos, que existia certa pressão interna, percebida somente ao abrir os copos de moagem dentro da caixa de luvas.

Como resultado, foi observado aumento significativo do rendimento da moagem, com a obtenção de uma quantidade muito maior de pó. Os difratogramas são exibidos no Gráfico 3.

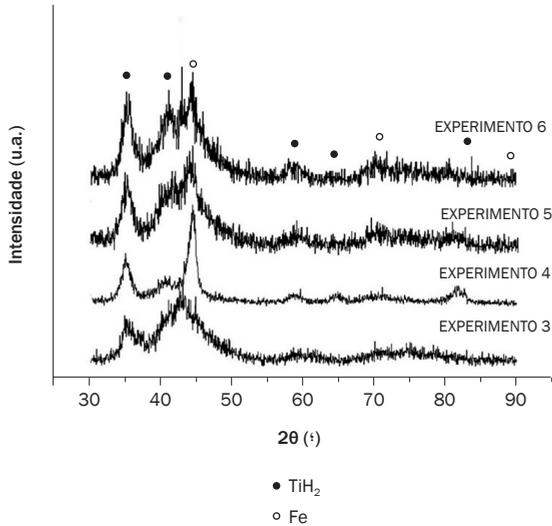


Gráfico 3 Difratoograma dos experimentos 3 a 6 após moagem

Fonte: Elaborado pelos autores.

A presença dos picos de difração do TiFe não foi percebida após cinco horas de moagem, e os picos restantes foram apenas de TiH_2 e Fe.

Por outro lado, foi possível notar o alargamento dos picos nas difrações de raios X, o que indica grande deformação do material, que pode estar associada a uma diminuição do tamanho de partícula.

A diminuição do tamanho de partícula pode ser avaliada grosseiramente pelo fato de, ao abrir o conjunto de moagem dentro da caixa de luvas sob argônio, parte do pó ter saído do conjunto de moagem e flutuado, o que sugere que poderiam existir nanopartículas no pó moído.

Além disso, observou-se um forte desprendimento de gás, proveniente do interior do conjunto de moagem, durante a sua abertura no interior da caixa de luvas após a moagem dos experimentos 3, 4, 5 e 6.

Esse desprendimento de gás tem como origem a provável liberação de hidrogênio por parte do hidreto durante o processo de moagem. Isso porque a estrutura cristalina é afetada na moagem e, devido a sua deformação, o hidrogênio retido em solução sólida nos interstícios do Ti é liberado para o conjunto de moagem. Isso gera uma pressão positiva e conseqüente liberação de gás para a atmosfera da caixa de luvas durante a abertura após a moagem.

A diminuição no tamanho de partícula continuou nas moagens por 10 horas (experimento 5 e 6), como é possível ver nos difratogramas exibidos no Gráfico 3.

Devido ao aumento relativo de intensidade do *background* e do visível alargamento dos picos na difração de raios X, após 10 horas de moagem o pó aparentemente estava mais amorfo e com tamanho de partícula menor.

Entretanto, apesar de atingir um estágio de moagem maior, essas condições de moagem ainda não foram suficientes para realizar a síntese do composto TiFe durante a moagem.

Para avaliar o estágio de moagem e também a homogeneidade dos experimentos, foram realizados o embutimento e a análise de microscopia eletrônica de varredura nos experimentos 1 e 2, dispostos nas figuras 1 e 2.

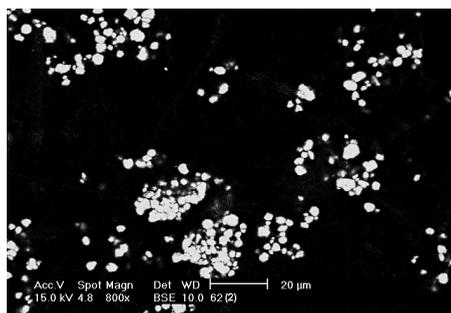


Figura 1 Micrografia do experimento 1

No experimento 1 foi possível atingir um tamanho de partícula bem reduzido e bem homogêneo. Entretanto, ainda para o mesmo experimento foi possível observar uma partícula em estágio de moagem anterior, como mostrado na Figura 1.

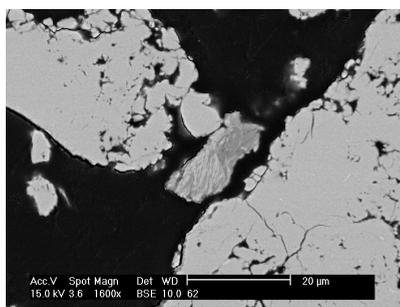


Figura 2 Detalhe de partícula não homogênea no experimento 1

A Figura 2 apresenta um detalhe de partícula não homogênea no experimento 1 e, em destaque, uma partícula de estrutura lamelar, característica da moagem de alta

energia em etapas de moagem intermediárias, nas quais não foi possível ainda difundir completamente um material no outro.

Essa partícula provavelmente proveio de uma região de concentração de massas, ou aderência, onde o material se deposita durante a moagem. Isso porque após aderir ao conjunto de moagem, o material passa a não sofrer devidamente os impactos das bolas, o que acaba tornando essas regiões de concentração de massa em estágios de moagem anteriores ao estágio do pó solto.

Além disso, ainda na Figura 2, é possível notar pequenas partículas mais claras, e essas partículas de ferro são provenientes do desgaste do conjunto de moagem. Essa contaminação é inevitável para moagens de alta energia, pois durante o processo ocorre naturalmente o desgaste das bolas e do copo.

Entretanto, apesar de ocorrer essa contaminação, ela não traz problemas significativos de desbalanceio na proporção estequiométrica ou de contaminação de outros elementos, pois o elemento contaminante é o próprio ferro, que já faz parte do composto intermetálico, e aparece em proporções muito pequenas.

No moinho planetário, o pó também se apresentou bastante homogêneo, no experimento 2, como mostra a Figura 3.

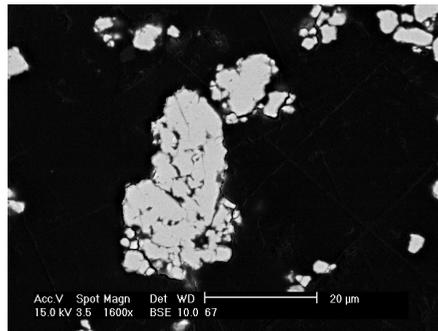


Figura 3 Micrografia do experimento 2

Como fica evidente, após 5 horas de moagem, tanto o moinho agitador quanto o planetário apresentaram pós bastante homogêneos, com visível formação de TiFe.

Por esse motivo, portanto, assumiu-se que após 5 horas de moagem os pós já estariam homogêneos, justificando o tempo dos experimentos 3 e 4. Entretanto, devido ao fato de os picos de TiFe não aparecerem nos difratogramas com 5 horas, foram feitas duas novas tentativas de moagem, dobrando o tempo de moagem nos experimentos 5 e 6.

Apesar de não ser possível identificar os picos do composto intermetálico TiFe nas difrações de raios X, mesmo após 10 horas de moagem, foi realizada uma série de

tratamentos térmicos com os experimentos 3, 4, 5 e 6, a fim de, pelo aumento da difusão e também pelo favorecimento do desprendimento do hidrogênio em altas temperaturas, formar o composto TiFe, cujos difratogramas são mostrados no Gráfico 4.

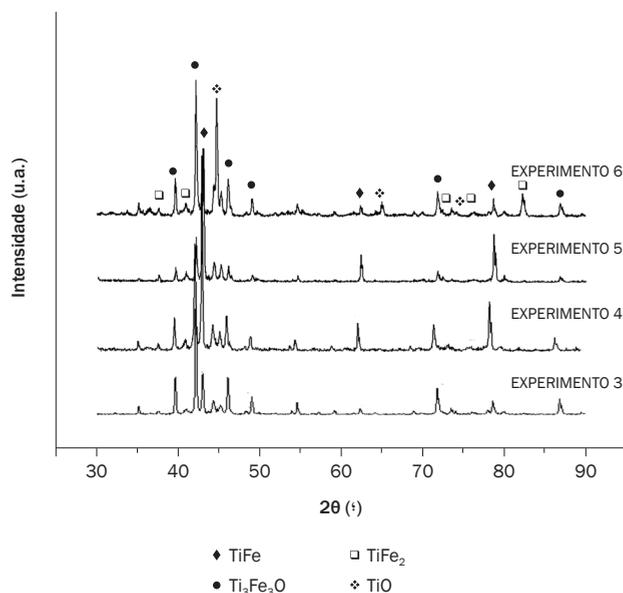


Gráfico 4 Difratogramas dos experimentos após tratamento térmico

Fonte: Elaborado pelos autores.

4 CONCLUSÕES

Conclui-se que é possível sintetizar o composto intermetálico TiFe através da moagem de alta energia dos pós elementares de Ti e Fe. A utilização dos pós elementares de TiH_2 e Fe não favoreceu a formação do composto intermetálico TiFe através da moagem de alta energia, mesmo aumentando o tempo de moagem.

Em relação à aderência, pode-se concluir que o uso do TiH_2 evitou a aderência do pó no ferramental de moagem, apesar de não formar o composto durante o processo de moagem.

Também é possível notar que, apesar do TiH_2 ser percebido em todas as difrações após a moagem, parte do hidrogênio se desprende do composto durante a moagem, possibilitando a formação do composto TiFe durante os tratamentos térmicos.

As altas temperaturas de tratamento térmico, quando associadas ao tempo elevado de tratamento e ao vácuo dinâmico, promoveram a oxidação do composto TiFe e a formação dos compostos Ti_3Fe_3O , TiO_2 e $TiFe_2$.

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

Abstract

The objective of this work was to study the synthesis of intermetallic compound TiFe aiming to storing hydrogen in the solid state. Were performed high energy millings in attempt to synthesize the TiFe with a surface already activated, ready for the procedure of hydrogenation. The starting powders used in the millings were of elemental Fe and Ti, as well as TiH_2 , titanium hydride. The samples have been analyzed by X-ray diffraction and electron microscopy. The results show that the intermetallic compound has been synthesized during the milling of the elemental powders of Ti and Fe, however, when TiH_2 and Fe powders are used, the intermetallic compound did not synthesized during the milling, but solely after a heat treatment.

Keywords: High energy milling. Intermetallic compound. Hydrogen storage.

REFERÊNCIAS

- FALCÃO, R. B. et al. An investigation on the mechanical alloying of TiFe compound by high-energy ball milling. *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 329-334, 2010.
- HAILE, S. M. Materials for fuel cells. *Materials Today*, n. 3, p. 24-29, 2003.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA. World Energy Outlook. Disponível em: <www.iea.org/media/weowebsite/2008-1994/weo2008>. Acesso em: 15 nov. 2008.
- SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, v. 414, p. 353-358, 2001.
- STEELE, B. C. H. Material science and engineering: the enabling technology for commercialization of fuel cell systems. *J. Mat. Science*, v. 36, p. 1053-1068, 2001.

Contato

Edgar Djalma Campos Carneiro Dammann
ed_dj@hotmail.com

Tramitação

Recebido em dezembro de 2013
Aprovado em novembro de 2014