

NANOPARTÍCULAS DE  $\text{TiO}_2$ : CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA E SUA  
INFLUÊNCIA NA CINÉTICA DE SORÇÃO DE HIDROGÊNIO NO  $\text{MgH}_2$

Anderson de Farias Pereira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Paula Mendes Jardim

Rio de Janeiro


Maior de 2018

NANOPARTÍCULAS DE  $\text{TiO}_2$ : CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA E SUA  
INFLUÊNCIA NA CINÉTICA DE SORÇÃO DE HIDROGÊNIO NO  $\text{MgH}_2$

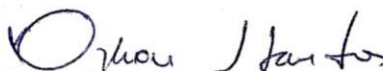
Anderson de Farias Pereira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIS  
COIMBRA DE PÓS GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA DE MATERIAIS.

Examinada por:



Prof. Paula Mendes Jardim, D.Sc.



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.



Prof. Sidnei Paciornik, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL.

MAIO DE 2018

Pereira, Anderson de Farias

Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ : caracterização da morfologia e sua influência na cinética de sorção de hidrogênio do  $\text{MgH}_2$  / Anderson de Farias Pereira – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XI, 157 p.: il; 29,7 cm.

Orientadora: Paula Mendes Jardim

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 108-123.

1. Armazenamento de Hidrogênio. 2. Catalisadores baseados em  $\text{TiO}_2$ . 3. Hidreto de Magnésio. 4. Nanotubos de Titanato. I. Jardim, Paula Mendes. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*"It is the questions we can't answer that teach us the most.  
They teach us how to think."*  
**Patrick Rothfuss**

## **AGRADECIMENTOS**

A realização deste trabalho não teria sido possível sem a ajuda e o apoio de tantas pessoas ao longo desse processo, aos quais gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos.

Primeiramente, agradeço a Deus pela conclusão de mais esta etapa na minha formação acadêmica e profissional e pela paixão sempre viva por conhecer e aprofundar cada vez mais acerca dos variados mistérios que nos circundam, paixão esta que me motivou ao longo de toda essa jornada.

Agradeço também a meus pais, Cláudia e Roberto, e toda minha família (com especial atenção aos meus irmãos Alex e André e minha avó Severina) pelo carinho e apoio.

Faço um agradecimento especial à professora Paula Mendes Jardim, que além de orientadora foi uma grande amiga ao longo desses anos de convivência acadêmica que se iniciaram na graduação e seguem até o dia de hoje. Obrigado pela amizade, pelos inúmeros momentos de enriquecedoras discussões que ajudaram a nortear a presente pesquisa, pelos conselhos e apoio acadêmico que permitiram contornar as inúmeras dificuldades que surgiram no decorrer dos experimentos.

Neste sentido, estendo meus agradecimentos aos professores Sidnei Paciornik e Dilson dos Santos, que, além de terem aceitado o convite para compor a banca de defesa dessa dissertação, se disponibilizaram a partilhar de seus conhecimentos e experiência nas áreas de tratamento de imagem e absorção de hidrogênio, respectivamente, que foram de grande importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Centro de Microscopia do CENABIO/UFRJ, em especial ao professor Kildare Miranda, pela disponibilização do laboratório para realização das análises de microscopia eletrônica de transmissão, e ao técnico Daniel Ligeiro, pelo auxílio com a operação do microscópio e análise dos resultados. Agradeço também ao CENANO/INT

pela realização das imagens de microscopia eletrônica de varredura utilizadas neste trabalho, em especial à pesquisadora Juliana Lunz pela ajuda com esta análise.

Ao Laboratório de Sínteses, Fotocatálise, Cromatografia Gasosa e Espectrofotometria/PUC-Rio, em especial ao professor Bojan Marinkovic e à técnica Juliana pela realização das análises de DRS.

Ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais do PEMM/UFRJ, especialmente ao professor Mansur, à técnica Ana Paula e ao aluno Antônio Miranda pelo apoio na operação do equipamento e na realização das análises BET das amostras utilizadas neste trabalho.

Ao laboratório de propriedades mecânicas (PROPMEC/UFRJ), especialmente ao professor Dilson – pela disponibilização dos equipamentos de difração de raios-X e de medida de cinética de sorção de hidrogênio, bem como toda a infraestrutura na preparação dos compósitos desenvolvidos neste trabalho –, ao Leandro, pelo acompanhamento e auxílio na utilização dos equipamentos, bem como ao grupo da absorção de hidrogênio (Meigga, Rodrigo Vasconcelos e Mariana Brum) e todos os demais pelo apoio moral e motivacional nos tempos vagos.

À equipe do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos pela companhia e vivas discussões filosóficas e científicas ao longo deste trabalho.

Aproveito para expressar meus mais sinceros agradecimentos aos amigos, cujo companheirismo tornou a vivência do mestrado um pouco menos estressante, dentre os quais Raphael, Vinil, Hayla, Flávio, Beatriz Akel, Caique, Diogo, Fábio, Gabriel Bartholazzi, Adriano Caldeira, Igor, Aymê, e, de forma especial, à Beatriz Canabarro e Virgínia Bertolo pelo *coaching* pessoal, pelos inúmeros conselhos e constante apoio nos momentos de maior tensão durante essa longa jornada; enfim, pela amizade amadurecida ao longo desse tempo.

Por fim, agradeço ao CNPq pela bolsa de mestrado e à Faperj por agraciar-me com a bolsa de mestrado “Nota 10” durante o último ano de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>: CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA E SUA INFLUÊNCIA NA CINÉTICA DE SORÇÃO DE HIDROGÊNIO NO MgH<sub>2</sub>

Anderson de Farias Pereira

Maio/2018

Orientadora: Paula Mendes Jardim

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Estudos recentes sugerem que a produção de nanocompósitos de MgH<sub>2</sub> com nanomateriais de morfologia 1D baseados em TiO<sub>2</sub> produzidos via moagem reativa promovem aumento significativo na cinética de absorção-dessorção de hidrogênio deste material, o que favoreceria sua aplicação em tecnologias de armazenamento de hidrogênio. A proposta deste trabalho é avaliar o efeito da adição de nanobastões e nanopartículas de TiO<sub>2</sub> – produzidos a partir de nanotubos de titanato tratados nas temperaturas de 550°C (NR550), 650°C (NR650) e 750°C (NR750) – nas propriedades de sorção do MgH<sub>2</sub>. Para tal, foram produzidos nanocompósitos MgH<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> com 5%p. de aditivos misturados a 300rpm (NR550, NR650 e NR750) e a 100rpm (NR550/100). As técnicas de caracterização consistiram em Difração de Raios X (DRX), medida de área superficial BET e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) com associação de imagens em campo claro e escuro para caracterizar o tamanho e morfologia dos catalisadores *in natura* e sua dispersão em meio ao hidreto. As medidas de cinética de sorção foram realizadas em câmara de reação tipo Sievert. Os resultados indicaram que as amostras NR550 e NR650 são constituídas de mistura de nanobastões e nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-anatásio, com tamanho médio em torno de 34nm enquanto a amostra NR750 é constituída de nanopartículas de anatásio e pequena fração de rutilo, com tamanho médio de partículas em torno de 70nm. Para todos os casos estudados, a adição dos nanomateriais de TiO<sub>2</sub> teve efeito positivo nas medidas de cinética de absorção e dessorção de hidrogênio do MgH<sub>2</sub>, sendo as amostras aditivadas com NR750/300 e NR550/300 as que apresentaram melhores resultados de cinética, indicando potencial efeito positivo dos nanobastões de anatásio e da presença de rutilo, respectivamente, nas cinéticas de sorção do hidreto. A redução da energia de moagem aparentemente não teve um efeito positivo para a cinética de sorção.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES: CHARACTERIZATION OF PARTICLE'S MORPHOLOGY AND ITS INFLUENCE ON THE HYDROGEN SORPTION KINETICS OF MgH<sub>2</sub>

Anderson de Farias Pereira

May/2018

Advisor: Paula Mendes Jardim

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Recent studies suggest that the addition of TiO<sub>2</sub>-based nanomaterials with 1D morphology to MgH<sub>2</sub> improves significantly its hydrogen sorption properties, making it more promising as a hydrogen storage material for mobile applications. In the present study the catalytic role of TiO<sub>2</sub> nanorods and nanoparticles – produced by heat treatment of titanate nanotubes at 550°C (NR550), 650°C (NR650) and 750°C (NR750) – on the sorption kinetics of MgH<sub>2</sub> was evaluated. For this, MgH<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites with 5wt% of additives mixed at 300rpm (NR550, NR650 and NR750) and at 100rpm (NR550/100) in a planetary ball milling were prepared. The samples were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), BET surface area evaluation (for the additives) and Transmission Electron Microscopy (TEM) by the association of Bright and Dark Field images for the characterization of nanoparticles' size and morphology as well as its dispersion within the composite. The sorption kinetics properties were evaluated in a Sievert's apparatus. The results indicated that catalysts NR550 and NR650 consisted on mixture of nanorods and nanoparticles, with mean particle's size about 34nm and NR750 consisted on nanoparticles of TiO<sub>2</sub>-anatase with small amount of rutile and mean particle's size about 70nm. It was observed that all additives had positive effect on the sorption kinetics of MgH<sub>2</sub>, but the samples with NR750/300 (anatase and rutile nanoparticles) and NR550/300 presented the best performances, suggesting the positive effect of the presence of rutile and of anatase nanorods, respectively, on the sorption properties of the material. The reduction of milling energy apparently did not have a positive effect on the sorption kinetics of MgH<sub>2</sub>.



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1	Hidretos Metálicos .....	5
2.1.1	Classificação dos Hidretos.....	7
2.2	Hidreto de Magnésio.....	12
2.2.1	Principais Formas Polimórficas.....	13
2.3	Formação de Hidretos em Metais .....	17
2.4	Termodinâmica de formação de hidretos reversíveis.....	17
2.5	Cinética de transformação de sistemas metal-hidreto.....	21
2.5.1	Modelos de Cinética de Absorção/Dessorção .....	23
2.6	Modificações das propriedades dos hidretos .....	26
2.6.1	Formação de ligas .....	27
2.6.2	Nanoestruturação das partículas de hidretos metálicos.....	28
2.6.3	Criação de contorno de fases .....	29
2.6.4	Catálise .....	30
2.7	Catalisadores e Aditivos para o MgH <sub>2</sub> .....	32
2.8	Óxido de Titânio – TiO <sub>2</sub> .....	35
2.8.1	Principais Formas Polimórficas.....	36
2.8.2	Morfologias.....	39
2.9	Nanotubos de Titanato .....	42
2.9.1	Síntese e Estrutura.....	43
2.9.2	Principais Aplicações.....	46
2.10	Moagem de Alta Energia .....	46
2.10.1	Efeito da Moagem Reativa do MgH <sub>2</sub> .....	46
2.11	Nanocompósitos MgH <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	47
3	MATERIAIS E METODOLOGIA.....	54
3.1	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	54

3.2	Nanotubo de Trititanato de Hidrogênio (TTNT/H) .....	54
3.3	Preparação dos compósitos .....	56
3.4	Estudo Preliminar .....	57
3.5	Caracterização .....	57
3.5.1	Difração de Raios-X (DRX).....	58
3.5.2	Microscopia Eletrônica.....	58
3.5.3	Área Superficial BET .....	63
3.5.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....	64
3.5.5	Ensaio de Cinética de Absorção e Dessorção de H <sub>2</sub> .....	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	66
4.1	Resultados Preliminares.....	66
4.1.1	Hidrogenação do aditivo .....	66
4.2	Caracterização dos aditivos.....	69
4.2.1	Difração de Raios-X (DRX).....	69
4.2.2	Área Superficial BET .....	70
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	71
4.3	Caracterização dos compósitos.....	82
4.3.1	Difração de Raios-X (DRX).....	82
4.3.2	Microscopia Eletrônica.....	86
4.4	Medidas de Cinética de Sorção de Hidrogênio .....	91
4.4.1	Cinética a 300°C.....	92
4.4.2	Cinética a 350°C.....	96
4.4.3	Capacidade de Hidrogênio .....	100
4.4.4	Considerações sobre a cinética.....	102
4.4.5	Efeito da área superficial e tamanho de partícula .....	103
4.4.6	Efeito da Energia de Moagem .....	104
5	CONCLUSÃO.....	105
5.1	Propostas para Trabalhos Futuros.....	107
6	REFERÊNCIAS .....	108

7	APÊNDICE A – Rotina de Processamento de Imagens.....	124
7.1	Rotina de Processamento de Imagem no <i>ImageJ</i> .....	124
7.2	Processamento das Imagens em Campo Escuro .....	125
7.3	Referências .....	132
8	APÊNDICE B – Curvas Individuais de Absorção e Dessorção .....	134

## 1 INTRODUÇÃO

Mesmo antes da descoberta de hidretos reversíveis em temperaturas próximas à ambiente (na década de 60), hidretos metálicos eram utilizados em vastas aplicações industriais e tecnológicas. Algumas de suas aplicações mais tradicionais eram seu uso como aditivos no processo de fabricação do aço, como agentes redutores em processos químicos, na geração de hidrogênio gasoso em pequena escala (ao reagir com água) para enchimento de balões meteorológicos, na preparação de metais na forma de pó (pela fragilização deste com a formação de hidreto e subsequente moagem e degaseificação). Além disso, devido à elevada densidade de átomos de hidrogênio nesses compostos, os hidretos metálicos ocuparam posição de destaque em aplicações na indústria nuclear como moderadores e refletores de nêutrons, e na blindagem de reatores [1, 2].

Há algumas décadas, no entanto, o interesse em promover uma economia baseada no hidrogênio como principal “armazenador de energia” em substituição ao petróleo (conceito da Economia do Hidrogênio) [3–5] renovou o interesse por este tipo de material, como indicado pela previsão de crescimento do mercado de materiais e tecnologias de armazenamento de hidrogênio em 8,1% entre 2016 e 2021, mercado este que, em 2016, movimentou 3,6 bilhões de dólares [6].

A economia do hidrogênio se mostra interessante pelo fato do hidrogênio possuir alta densidade energética e ser considerado uma fonte limpa<sup>†</sup> e energeticamente eficiente. No entanto, sua principal vantagem está na versatilidade na produção do hidrogênio a partir de diferentes fontes primárias de energia (energia elétrica produzida de fontes eólica, solar, nuclear, geotérmica, hidroelétrica entre outras, bem como a partir

---

<sup>†</sup> Esta classificação é válida para produção de H<sub>2</sub> a partir da quebra da molécula de água (via eletrólise direta ou fotocatalise, por exemplo); no entanto, deve ser considerado o ciclo completo desde a fonte de energia primária utilizada, a rota de produção, transporte e, por fim, a queima do hidrogênio para a classificação como fonte limpa.

de combustíveis fósseis – que consiste, atualmente, na principal rota de produção de hidrogênio). Isso permite a utilização de uma matriz energética diversificada e reduz as consequências de fontes de energia sazonais e dependentes das condições climáticas, como as energias solar e eólica [5].

Apesar dos benefícios associados à *Economia do Hidrogênio*, diversos desafios tecnológicos, bem como de mercado e de infraestrutura, se fazem necessários superar para viabilizar a implementação desse modelo energético. Dentre as barreiras técnicas existentes atualmente, um dos principais desafios consiste no desenvolvimento de uma forma eficaz para o armazenamento do hidrogênio para uso como combustível em veículos, a área de aplicação de maior viabilidade da economia do hidrogênio atualmente [5, 7].

Uma das grandes vantagens do hidrogênio no espectro energético diz respeito à sua alta densidade energética por massa de H<sub>2</sub> (120 x10<sup>6</sup> J/kg), o que o torna uma alternativa interessante em relação aos demais combustíveis. No entanto, sua baixa massa específica faz com que apresente densidade energética por unidade de volume muito baixa (9,6x10<sup>3</sup> J/L para o gás em temperatura e pressão ambientes e 8,52 x10<sup>6</sup>J/L para o hidrogênio líquido), como pode ser visto na tabela 1.1. Desta maneira, para ser viável o uso do hidrogênio como substituto dos outros combustíveis em aplicações na área de transporte (tendo como parâmetro a distância percorrida pelo veículo), é necessário encontrar formas compactas e leves para seu armazenamento [5, 8].

Tabela 1.1 – Propriedades do hidrogênio comparado a outros combustíveis (adaptado de [8]).

Combustível	Ponto de Ebulição [K]	Densidade do Líquido [kg/m <sup>3</sup> ]	Densidade do gás* [kg/m <sup>3</sup> ]	Poder calorífico inferior (massa) [MJ/kg]	Poder calorífico inferior (líquido) [MJ/L]	Limite inferior de explosividade [%vol. em ar]	Limite superior de explosividade (0°C, 1 atm) [%vol. em ar]
Hidrogênio	20,3	71	0,08	120,0	8,52	4	75
Gasolina	350-400	702	4,68	44,4	31,17	1	6
Metanol	337	797	-	20,1	16,02	7	36
Metano	112	425	0,66	50,0	21,25	5	15
Propano	231	507	1,87	46,4	23,53	2	10
Amônia	240	771	0,69	18,6	14,34	15	28

\* 25°C, 1atm.

Até o momento presente, diversas formas de armazenamento de hidrogênio foram desenvolvidas (figura 1.1), tanto em termos de armazenamento físico (na forma de gás comprimido ou como hidrogênio líquido) quanto na estrutura de materiais sólidos (podendo ser por adsorção física em materiais com alta área superficial ou quimicamente, em que se destacam os hidretos). Independentemente da forma de armazenamento, no entanto, o sistema deve ser seguro e capaz de fornecer uma quantidade suficiente de combustível de modo a atender aos requisitos do veículo. Além disso, é desejável que tenha custo razoável e não comprometa o volume interno e o peso do veículo de maneira significativa [8].

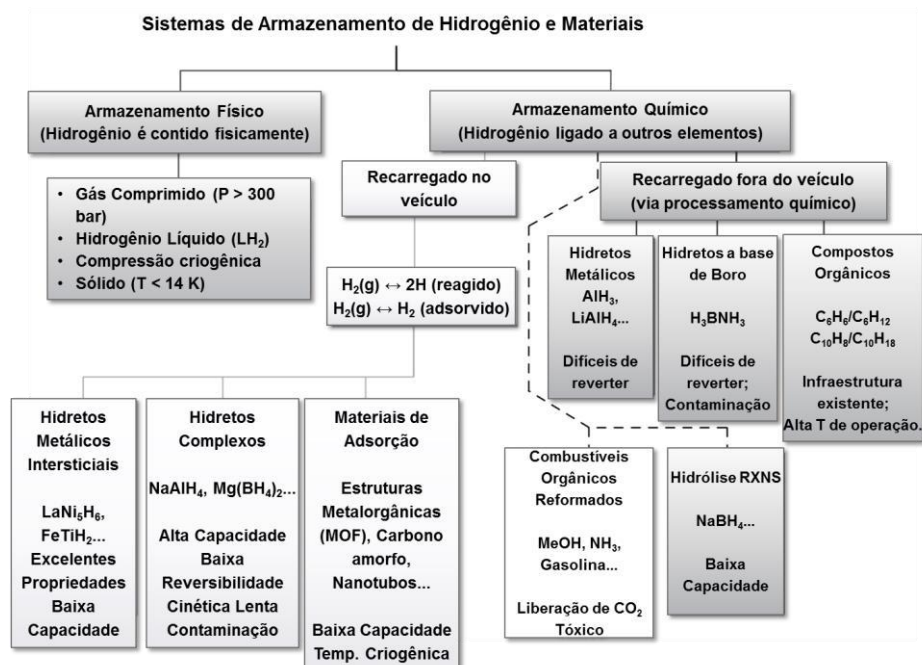


Figura 1.1 – Visão geral dos sistemas de armazenamento de hidrogênio e materiais utilizados (adaptado de [9]).

Considerando todos esses aspectos de capacidade volumétrica, capacidade gravimétrica e segurança, os hidretos metálicos são candidatos promissores para aplicação em tecnologias - móveis ou estacionárias - de armazenamento de hidrogênio. Suas principais vantagens são a elevada densidade volumétrica de hidrogênio e a possibilidade de absorver e dessorver o hidrogênio com pequenas variações na pressão [10], o que favorece o critério da segurança.

Dentre os hidretos metálicos, o hidreto de magnésio mostra-se um material bastante atraente devido ao seu baixo custo e alta capacidade de armazenamento de hidrogênio. Apesar disso, este composto é relativamente estável (se decompõe apenas em temperaturas em torno de 300°C/400°C) e apresenta cinéticas de absorção e dessorção significativamente lentas [11]. Por essa razão, há grande interesse em realizar estudos que viabilizem melhorar as propriedades de sorção desses hidretos, como por exemplo, pelo uso de aditivos junto ao  $MgH_2$ .

Uma das principais categorias de aditivos utilizados é a dos óxidos de metais de transição, dentre os quais inúmeros estudos sobre o efeito positivo do óxido de titânio são reportados na literatura.

Estudos do efeito da adição de nanomateriais unidimensionais ao hidreto de magnésio atribuem o bom desempenho dos aditivos ao seu formato 1D [12–14]. Em razão disso, a proposta principal deste trabalho consiste em investigar o efeito da adição de nanopartículas unidimensionais – produzidas em diferentes condições de tratamento térmico – na cinética de sorção de hidrogênio do hidreto de magnésio em compósitos  $MgH_2$ - $TiO_2$  produzidos por moagem de alta energia.

Para tal, 3 grupos de nanopartículas de  $TiO_2$  produzidas a partir do tratamento térmico de nanotubos de titanato de hidrogênio nas temperaturas de 550°C (NR550), 650°C (NR650) e 750°C (NR750) foram adicionados ao hidreto de magnésio na quantidade de 5% em peso e avaliados quanto a suas propriedades cinéticas por meio de ensaio em câmara de reação PCT. Bem como, o efeito da redução da energia de moagem foi avaliado para o aditivo NR550 (pela produção de compósitos usando 300rpm e a 100rpm).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Hidretos Metálicos

Como comentado previamente, uma das formas mais estudadas para armazenamento de hidrogênio no estado sólido se baseia no uso de hidretos metálicos. A rigor, o termo *hidreto* é utilizado para nomear o íon  $H^-$  [15, 16]; no entanto, em uma definição mais abrangente e apropriada para a área da ciência de materiais, hidretos consistem em compostos – em sua maioria binários – formados pela ligação do hidrogênio com um outro elemento, seja ele mais eletropositivo que o hidrogênio ou não [2, 17].

Esta classe de compostos é bem ampla – visto que o hidrogênio forma hidretos com praticamente todos os elementos da tabela periódica [18] – e sua principal vantagem com relação ao armazenamento de hidrogênio é a quantidade de hidrogênio armazenada por volume de hidreto, que para a maioria dos hidretos metálicos é da mesma ordem ou superior à quantidade contida em  $H_2$  sólido a 4.2K, como mostra a tabela 2.1 [19]. Este parâmetro é expresso em termos de densidade de hidrogênio ou número de hidrogênio  $N_H$  (número de átomos de hidrogênio por  $cm^3$  de hidreto) e é calculado pela equação (2.1) [20]:

$$N_H = \frac{\rho N_{av}(H/M)}{MM_{hidreto}} \quad (2.1)$$

onde  $\rho$  é a densidade do hidreto,  $N_{av}$  o número de Avogadro,  $H/M$  a razão de átomos de hidrogênio por átomo metálico do hidreto e  $MM_{hidreto}$  sua massa molar.



Tabela 2.1 – Capacidade Volumétrica e Gravimétrica de diferentes materiais. (Adaptado de [19])

<b>Material</b>	<b>Densidade volumétrica de hidrogênio, <math>10^{22}</math> átomos/cm<sup>3</sup></b>	<b>Densidade gravimétrica, % p.</b>
H <sub>2</sub> gás, 10 MPa	0,5	100
H <sub>2</sub> liq., 20 K	4,2	100
H <sub>2</sub> sol., 4.2 K	5,3	100
H <sub>2</sub> O liq., 300K	6,7	11,2
LiH	5,9	12,6
PdH <sub>0,6</sub>	4,3	0,6
MgH <sub>2</sub>	6,7	7,6
TiH <sub>2</sub>	9,2	4,0
VH <sub>2</sub>	11,4	3,8
FeTiH <sub>2</sub>	6,0	1,9
LaNi <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	7,6	1,6
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	5,9	3,6
LiAlH <sub>4</sub>	5,7	10,6

Outro parâmetro de extrema importância para a consideração dos hidretos como armazenadores de hidrogênio – especialmente para aplicações de armazenamento portátil - é a capacidade (ou densidade) gravimétrica de hidrogênio do material, calculada pela razão da massa de hidrogênio pela massa de hidreto (incluindo o hidrogênio [21]) para cada mol de material e seu valor para alguns hidretos pode ser visto na tabela 2.1.

É importante ressaltar, no entanto, que a capacidade de armazenamento de hidrogênio em hidretos é função das características químicas do material (esp. a razão molar H/M). Apesar de diferentes alternativas terem sido estudadas para produção de sistemas mais complexos com maior capacidade de armazenamento, para a maioria dos sistemas metal-hidrogênio (esp. hidretos intermetálicos) há limites teóricos para o preenchimento da estrutura com hidrogênio. As limitações teóricas para estes sistema estão relacionadas principalmente ao tamanho dos interstícios [22] e à repulsão gerada

pelos átomos de hidrogênio parcialmente carregados [19], que são conhecidos como critérios de Westlake (que estabelece um tamanho mínimo de  $r=0.37\text{\AA}$  para que o hidrogênio ocupe um sítio intersticial) [23] e de Switendick (que estabelece uma distância mínima de 0.21nm entre dois átomos de hidrogênio na rede cristalina) [24, 25]. Nestas condições, a máxima capacidade volumétrica, teórica, de hidrogênio seria de  $253\text{kg/m}^3$  (assumindo empacotamento CFC do hidrogênio com essa distância mínima), correspondente a cerca de 3,6 vezes à massa específica do hidrogênio líquido [22].

Desta forma, em razão da dificuldade em superar as limitações químicas desses sistemas (e a dificuldade intrínseca de atingir o máximo empacotamento teórico de hidrogênio calculado acima para um sistema H-M), uma das principais vertentes de pesquisa na estratégia de garantir uma maior capacidade gravimétrica tem sido através do desenvolvimento e melhoramento de hidretos de metais leves, com destaque para o magnésio, lítio, sódio e alumínio [19, 26].

### **2.1.1 Classificação dos Hidretos**

O tipo de ligação influencia fortemente na estabilidade e, em última análise, no caráter reversível ou irreversível dos hidretos com relação à absorção/dessorção de hidrogênio. Nesse sentido, em função da natureza da ligação H-M os hidretos podem ser classificados grosseiramente em três grupos: hidretos iônicos (ou salinos), covalentes e metálicos (ou intersticiais) [17, 19, 20, 27]. A figura 2.1 ilustra os hidretos binários clássicos dos elementos da tabela periódica e como são classificados.

Hidretos Básicos,  
Decomposição hidrolítica em H<sub>2</sub>

Hidretos Ácidos

Aumento da Estabilidade Térmica

Aumento da Estabilidade Térmica

H	LiH	BeH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF	He													
	1.22 -91 972 °C	0.63 ~ 0 ~ 190 °C	> 100 °C	-0.35 -75	-0.84 -46	-1.24 -286 ~ 4000 °C	-1.78 -300	Ne													
NaH	MgH <sub>2</sub>	KH	CaH <sub>2</sub>	ScH <sub>2,5</sub>	TiH <sub>2,5</sub>	VH <sub>2,5</sub>	VH <sub>2,5</sub>	CrH <sub>2,5</sub>	Mn	Fe	Co	NiH <sub>2,5</sub>	CuH	ZnH <sub>2</sub>	GaH <sub>3</sub>	GeH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	HBr	Ikr	
1.27 -57 425 °C	0.98 ~ 74 ~ 300 °C	1.38 -56 420 °C	1.2 -184 ~ 1000 °C	1.2 -124 1000 °C	0.66 -135 1000 °C	0.57 -124 500 °C/20 °C	0.54 0.57 500 °C/20 °C	0.54 0.57 500 °C/20 °C	0.65	0.37	0.32	0.29	0.3	0.3	0.19	0.39	0.02	0.02	0.35	0.76	0.36
RbH	SrH <sub>2</sub>	YH <sub>2</sub>	YH <sub>2</sub>	ZrH <sub>2,5</sub>	NbH <sub>2,5</sub>	NbH <sub>2,5</sub>	Mo	Tc	Ru	Rh	PdH <sub>2,5</sub>	PdH <sub>2,5</sub>	(AgH)	CdH <sub>2</sub>	(InH <sub>3</sub> )	SnH <sub>4</sub>	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Te	HI	Xe	
1.38 -55 365 °C	1.25 -177 ~ 1000 °C	0.98 -163 500 °C/20 °C	0.6 -186 500 °C/20 °C	0.04	0.3	0	-0.08	0	0.27	0.51	0.42	0.24	0.15	0.1	0.1	0.15	0.1	0.1	0.1	0.46	
CsH	BaH <sub>2</sub>	LaH <sub>2,5</sub>	LaH <sub>2,5</sub>	HfH <sub>2,5</sub>	TaH <sub>2,5</sub>	W	Re	Os	Ir	Pt	(AuH)	(HgH <sub>2</sub> )	(TIH <sub>3</sub> )	(PbH <sub>4</sub> )	(BiH <sub>3</sub> )	(H <sub>2</sub> Po)	(HAt)	(Rn)			
1.41 -50 389 °C	1.31 -172 ~ 1000 °C	1.1 -203 400 °C/200 °C	0.9 -113	0.7	-0.16	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0.4	0.4	0.3	0.2	0			
AcH <sub>2,5</sub>																					

Sem formação de hidreto (conhecido, estável)

Hidretos Iônicos

Hidretos Metálicos

Hidretos Covalentes Poliméricos

Hidretos Covalentes Moleculares

Elem./Composto  
ΔEN  
ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> [kJ/mol]  
T<sub>decomp.</sub> [°C]

CeH <sub>2,5</sub>	PrH <sub>2,5</sub>	NdH <sub>2,5</sub>	Pm	SmH <sub>2,5</sub>	EuH <sub>2,5</sub>	GdH <sub>2,5</sub>	TbH <sub>2,5</sub>	DyH <sub>2,5</sub>	HoH <sub>2,5</sub>	ErH <sub>2,5</sub>	TmH <sub>2,5</sub>	YbH <sub>2,5</sub>	LuH <sub>2,5</sub>
1.08	1.07	1.06	1.1	1.03	1	1	1	1.1	0.98	0.97	0.96	0.95	0.93
1.08	1.07	1.06	1.1	1.03	1	1	1	1.1	0.98	0.97	0.96	0.95	0.93
1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
800 °C/300 °C													

Figura 2.1 – Visão geral dos hidretos binários (estáveis) de todos os elementos. São apresentados também valores da diferença de eletronegatividade entre o elemento e o hidrogênio (ΔEN), a entalpia de formação (ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> em kJ/mol) e a temperatura de decomposição (T<sub>decomp.</sub> em °C). (Adaptado de [30])

### 2.1.1.1 Hidretos iônicos (ou Salinos)

Os hidretos iônicos (ou salinos) são compostos de hidrogênio com metais altamente eletropositivos (eletronegatividade inferior a cerca de 1.2 [16] – escala de Pauling) em que o hidrogênio recebe um elétron da espécie metálica e se apresenta na forma do ânion hidreto ( $H^-$ ), possuindo, desta maneira, características típicas dos halogênios [16, 27]. Os hidretos deste grupo incluem a família dos metais alcalinos e a maioria dos alcalinos terrosos (à exceção do berílio e do magnésio, cuja ligação H–M é considerada covalente para o primeiro e um misto entre iônica e covalente para este último) [17]. Além destes, também formam hidretos iônicos os elementos Európio e Itérbio ( $EuH_2$  e  $YbH_2$ ) – o que é explicado pela disponibilidade de dois elétrons 6s e à alta estabilidade dos orbitais 4f [19].

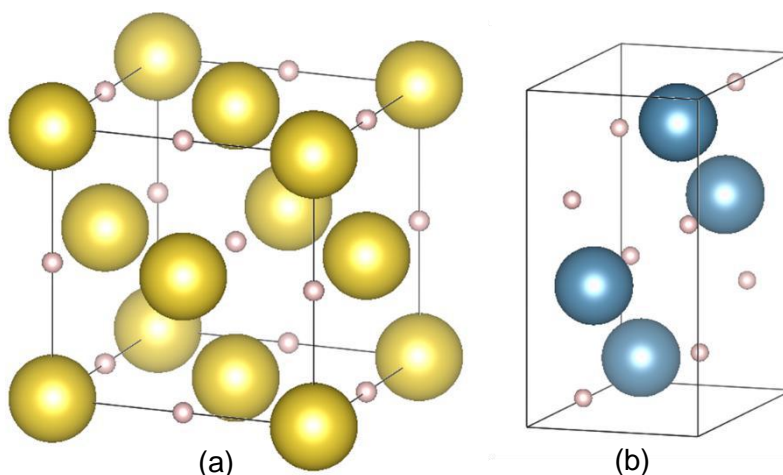


Figura 2.2 – Estruturas cristalinas típicas de hidretos salinos: (a) NaH (estrutura cúbica tipo NaCl) e (b)  $CaH_2$  (estrutura ortorrômbica tipo  $BaCl_2$ ).

Em geral, os compostos desse grupo apresentam estrutura cristalina e propriedades semelhantes entre si. Os hidretos de metais alcalinos possuem estrutura tipo sal de rocha ( $NaCl$ ) e os dos alcalinos terrosos (à exceção do  $MgH_2$  e  $BeH_2$ ) apresentam estrutura ortorrômbica do tipo  $BaCl_2$  [28, 29], como esquematizado na figura 2.2. Além disso, todos os hidretos iônicos partilham propriedades típicas de compostos

haletos (i.e., formação de sólidos cristalinos de coloração branca ou incolor, comportamento frágil, dureza baixa) [27, 28] e todos liberam hidrogênio ao reagirem com  $H_2O$ , apresentam relativamente alta capacidade volumétrica de hidrogênio e elevado ponto de fusão (no entanto, não foi possível determinar essa temperatura para a maioria desses compostos) [28]. Em geral, estes materiais se decompõem em temperaturas altas/moderadas (de centenas de graus Celsius até  $1000^{\circ}C$ ) devido a suas elevadas energias de ligação e de rede e apresentam entalpias de formação fortemente negativas [30], o que os torna, portanto, demasiadamente estáveis para aplicação como armazenadores de hidrogênio.

Outro aspecto característico desse grupo é o fato de (à exceção do magnésio), os hidretos de metais alcalinos e alcalinos terrosos apresentarem densidade superior à dos metais que os deram origem em razão da redução do espaçamento entre os átomos metálicos em sua estrutura cristalina [28].

#### **2.1.1.2 Hidretos Covalentes**

Os hidretos covalentes são compostos de hidrogênio com elementos não-metálicos cuja ligação é caracterizada pelo compartilhamento do elétron  $1s$  com os elementos. Em sua maioria são formados com elementos de eletronegatividade entre 1.6 (Ga) até 4.0 (F) [31] e apresentam um amplo espectro de polaridade de ligação (desde compostos em que o hidrogênio é polarizado positivamente – e.g. HS – até negativamente - e.g. BH ou GaH) [16]. Em razão de seu caráter covalente, a maioria dos hidretos desse grupo apresentam fracas interações intermoleculares, de modo a apresentar baixo ponto de fusão e alto grau de volatilidade. Em razão disso, hidretos covalentes são encontrados, em sua maioria, na forma de líquidos ou gases e, quando sólidos, tendem a ser termicamente instáveis [20, 27]. A exceção ocorre para os elementos de mais baixa eletronegatividade – Be (1.5), Al (1.5) e Mg(1.2) – cuja ligação é um limiar entre covalente e iônica (Mg) ou covalente do tipo polimérica (Be e Al) [31]. Hidretos de cobre, zinco e cádmio são intermediários entre covalentes e metálicos [16].

Devido a essas características, e por serem em grande parte hidretos irreversíveis, os hidretos dessa classe não são atraentes para aplicação na área de armazenamento de hidrogênio [27].

### **2.1.1.3 Hidretos Intersticiais (ou Metálicos)**

Hidretos intersticiais englobam a maioria dos compostos binários hidrogenados e são caracterizados por ligações de natureza metálica entre o hidrogênio e o metal (basicamente metais de transição incluindo lantanídeos e actinídeos). Neste caso, o hidrogênio compartilha seu elétron 1s com a banda de condução do metal base – alterando sua estrutura de bandas pela indução de estados abaixo da banda d (ou f) do metal de transição [17], o que caracteriza a formação de um composto e não simplesmente uma solução sólida. Além disso, para grande parte dos hidretos dessa classe, a estrutura cristalina é a mesma do metal base com o hidrogênio ocupando sítios intersticiais na rede cristalina deste, razão pela qual esses compostos são chamados de hidretos intersticiais [27]. Na maioria dos casos, o átomo de hidrogênio ocupa sítios intersticiais tetraédricos ou octaédricos e, para algumas estruturas, uma combinação de ambos [19, 22]. O átomo de hidrogênio pode apresentar uma carga parcial negativa dependendo do metal (uma exceção para este fenômeno é o  $\text{PdH}_{0.6}$ ) [22].

Em geral, esses compostos retêm características típicas de metais: são bons condutores de calor e de eletricidade e apresentam aparência metálica ou grafitica [27]. No entanto, a presença do hidrogênio nos sítios intersticiais dificulta o movimento dos elétrons, além de tornar mais restrito o movimento das discordâncias na estrutura cristalina, de modo que os hidretos metálicos apresentam menor condutividade elétrica que o metal base e exibem comportamento frágil quando submetido a esforços mecânicos. Além disso, devido à expansão da rede com a introdução dos átomos de hidrogênio nos interstícios, esses hidretos são menos densos que os metais que lhes deram origem [32].

## 2.2 Hidreto de Magnésio

Como comentado acima, o hidreto de magnésio ( $MgH_2$ ) consiste em um hidreto metálico de natureza mista entre covalente e iônica [27], sendo usualmente classificado como hidreto salino. Em razão de seu baixo custo, alta capacidade de armazenamento de hidrogênio ( $7,6\%p.H_2$  e  $0,101kgH_2/L$ ) [33] e baixa densidade, o hidreto de magnésio é atraente para utilização em veículos [34].

A figura 2.3 apresenta um diagrama comparativo de diferentes materiais estudados como potenciais armazenadores de hidrogênio com base nas metas de capacidade de armazenamento e temperatura de trabalho estabelecidas pelo Departamento de Energia Americano (DOE) [35].

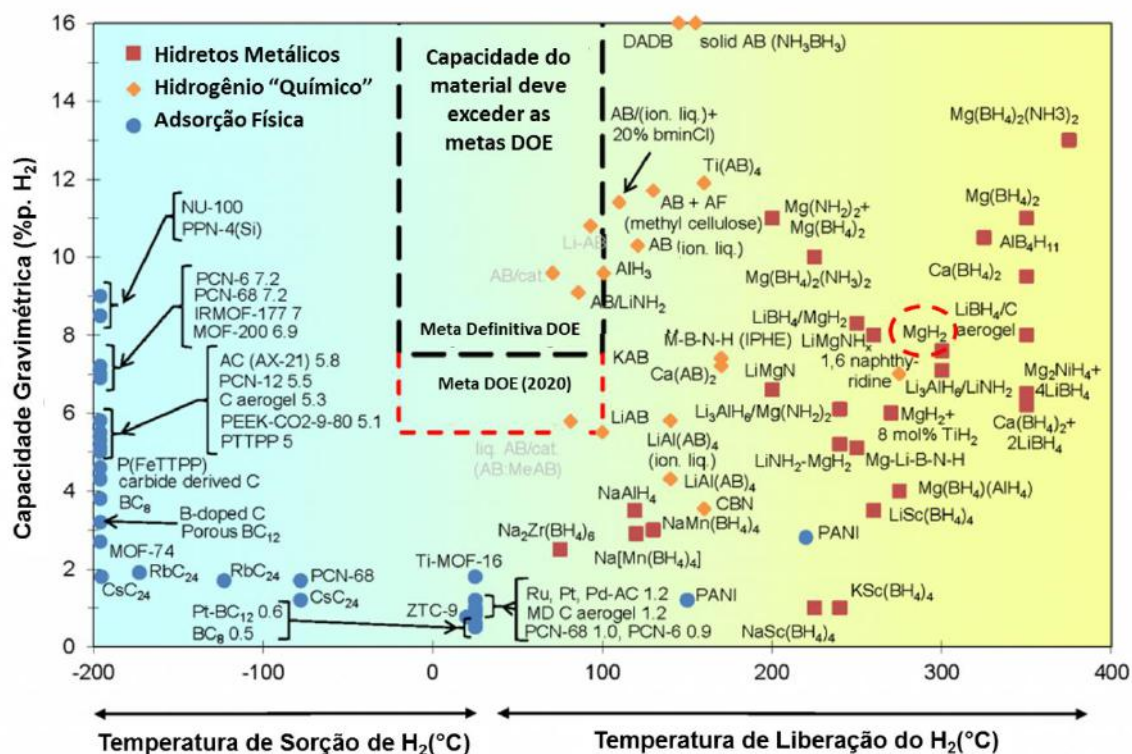


Figura 2.3 - Capacidade gravimétrica de H<sub>2</sub> em função da temperatura de liberação de hidrogênio para alguns materiais armazenadores de hidrogênio em estudo atualmente pelo FCTO (*Fuel Cell Technologies Office*) do Departamento de Energia Americano (US DOE) – Adaptado de [35].

O hidreto de magnésio puro apresenta capacidade de absorção de hidrogênio elevada em comparação à maioria dos hidretos, chegando a valores próximos ao estabelecido pela meta definitiva para armazenamento em veículos proposta pelo DOE.

Apesar disso, suas cinéticas de absorção e dessorção são muito baixas e a temperatura de decomposição do hidreto (liberação do hidrogênio) é elevada para este grupo de aplicações [34].

### 2.2.1 Principais Formas Polimórficas

Existe uma divergência na literatura com relação à nomenclatura dada às principais fases do hidreto de magnésio bem como sua cristalografia. No entanto, a maioria dos trabalhos publicados concordam na existência de ao menos 3 formas polimórficas para o hidreto de magnésio. Autores como BASTIDE *et al.* [36], VAJEESTON *et al.* [37], JAIN *et al.* [34] e KALISVAART *et al.* [38] fazem referência à fase estável do hidreto (nas temperatura e pressão ambientes), de estrutura tetragonal, como  $MgH_2\text{-}\alpha$ , e descrevem a existência de uma fase polimórfica de alta pressão com estrutura cúbica como  $MgH_2\text{-}\beta$ . No entanto, a nomenclatura mais usual – e encontrada na maioria dos trabalhos mais recentes – chamam a solução sólida do hidrogênio no magnésio como fase  $\alpha$  ( $MgH_2\text{-}\alpha$ ) e, conseqüentemente, a fase estável do hidreto (tetragonal) como  $MgH_2\text{-}\beta$  (conforme adotado por SAN MARTIN e MANCHESTER [39], PEDERSEN [40], HUOT *et al.* [41], GIUSEPPONI e CELINO [42], entre outros). A fase cúbica descrita pelos autores acima citados seria uma fase metaestável formada em pressões elevadas e não será abordada nesta revisão.

#### 2.2.1.1 Solução sólida Mg (H) ou fase $\alpha$

A fase  $\alpha$  consiste na solução sólida (intersticial) do hidrogênio no magnésio metálico, de estrutura hexagonal compacta ( $P6_3/mmc$ ,  $a=b=3,209 \text{ \AA}$  e  $c=5,211 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$  e  $\gamma=120^\circ$ ). O diagrama de fases para o sistema Mg-H [43] para a pressão de 1 bar (0,987 atm) pode ser observado na figura 2.4, em que a fase  $\alpha$  corresponde à região marcada como “(Mg)” no diagrama. A figura 2.4-b apresenta em detalhe a região rica em Mg, evidenciando os baixos limites de solubilidade de hidrogênio no Mg líquido e sólido na pressão de 1 bar.



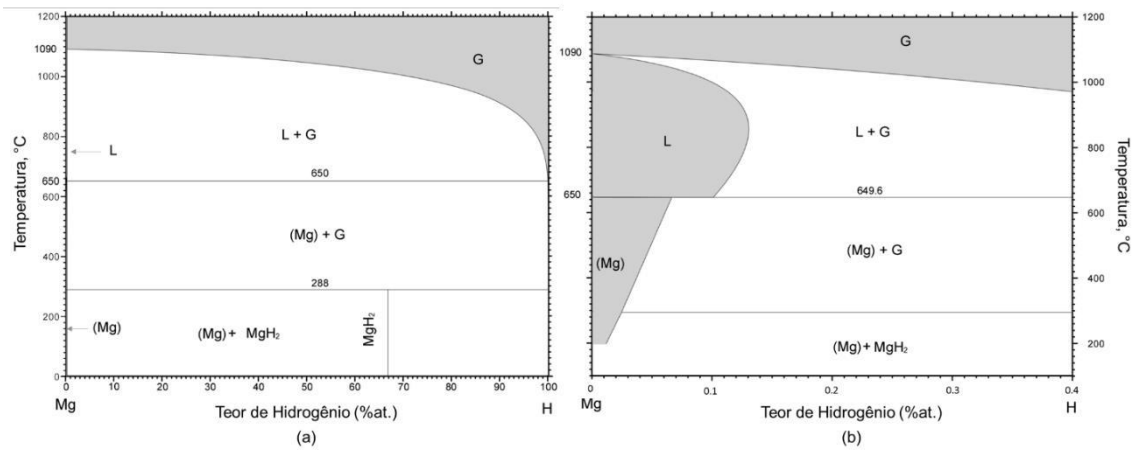


Figura 2.4 - Diagrama de fases do sistema Mg-H para a pressão de 1 bar (a) e solubilidade do Hidrogênio no Magnésio líquido e sólido (b) (adaptado de [43]). A região marcada como “(Mg)” corresponde à solução sólida (fase  $\alpha$ ) de H no Magnésio, “G” ao gás  $H_2$  e L à região “líquida”.

### 2.2.1.2 $MgH_2$ - $\beta$

O  $MgH_2$   $\beta$  apresenta estrutura tetragonal tipo rutilo ( $P4_2/mnm$ ,  $a=b=4,5176 \text{ \AA}$  e  $c=3,0206 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) e corresponde à fase estável do hidreto de magnésio. Sua célula unitária é composta por 2 átomos de magnésio e 4 átomos de hidrogênio, assumindo coordenação octaédrica [37], em que os átomos de Mg estão circundados por 6 átomos de H, como ilustrado na estrutura da figura 2.5.

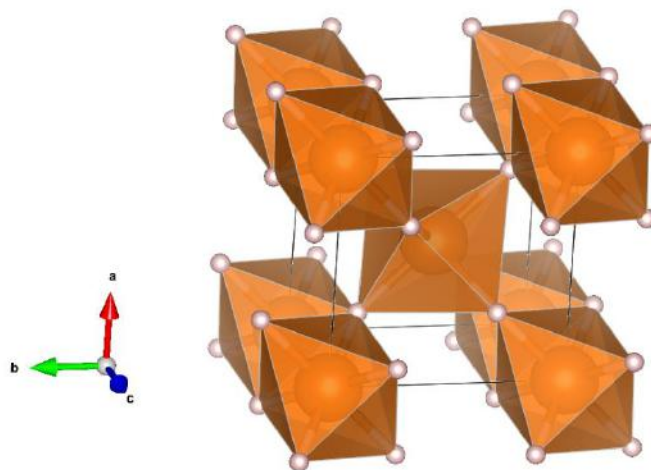


Figura 2.5 – Ilustração da estrutura cristalina tipo rutilo do  $MgH_2$   $\beta$  (criado no software Vesta 3).

### 2.2.1.3 $MgH_2$ - $\gamma$

O hidreto de magnésio  $\gamma$  apresenta estrutura ortorrômbica do tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$  ( $Pbcn$ ,  $a=4,5139$ ,  $b=5,4391 \text{ \AA}$  e  $c=4,9406 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) [44] e consiste em uma fase

metaestável do  $\text{MgH}_2$  formado a partir do hidreto  $\beta$ , de estrutura tetragonal, quando submetido a altas tensões compressivas.

O tipo de transformação envolvido na transição do  $\text{MgH}_2$   $\beta$  em seus demais polimorfos ainda não está completamente elucidado. Segundo VAJEESTON *et al.* [37], as transformações (induzidas por pressão) do  $\text{MgH}_2$   $\beta$  em seus polimorfos envolveriam rearranjos reconstitutivos (i.e., quebra e formação de ligações), de forma semelhante ao reportado por KANAGAPRABHA *et al.* [45], que descreveu a transformação do hidreto  $\beta$  em  $\gamma$  como um “processo que envolve a reconstrução e o rearranjo de átomos das subredes aniônicas e catiônicas do cristal”. No entanto, recentemente foi proposto por PAIDAR [46] um modelo de transformação displaciva para a transformação do  $\text{MgH}_2$   $\beta$  em  $\delta$ , indicando a possibilidade de transformações não difusionais entre os hidretos.

De toda maneira, as estruturas dos hidreto  $\beta$  e  $\gamma$  são fortemente relacionadas, apresentando ambos o mesmo tipo de empacotamento e número de coordenação [47]. No entanto, os octaedros de H em torno dos átomos de Mg são ligeiramente deformados e a cadeia octaédrica toma ordenação em zig-zag ao invés de ser em linha reta como no  $\text{MgH}_2$   $\beta$  [36, 47].

A figura 2.6 apresenta a célula unitária do  $\text{MgH}_2$   $\gamma$  construída no software Vesta 3.

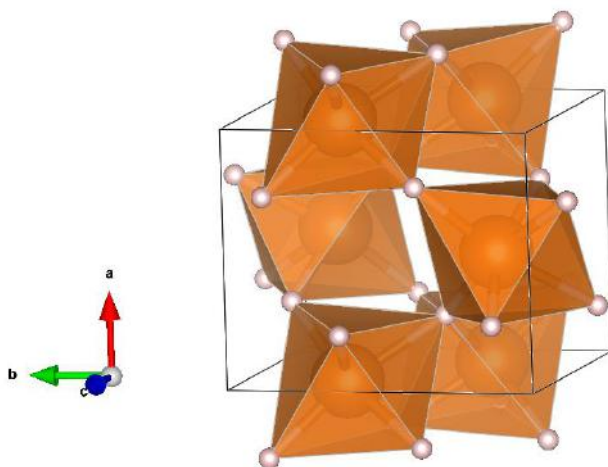


Figura 2.6 – Estrutura cristalina ortorrômbica da fase  $\text{MgH}_2$   $\gamma$  (criado no software Vesta 3).

A pressão teórica para o início da transformação do  $\text{MgH}_2$   $\beta$  em  $\gamma$  (para  $T = 0$  K) foi estimada como sendo de 0,37 GPa [45], e observada experimentalmente (em temperatura ambiente) a partir de 0,9 GPa [44]. No entanto, segundo MORIWAKI *et al.* [44] essas fases coexistem até a pressão de 9 GPa, não tendo sido, até o momento, observada a transformação completa do hidreto  $\beta$  em  $\gamma$  [44].

#### 2.2.1.4 $\text{MgH}_2$ $\delta$

O hidreto  $\text{MgH}_2$   $\delta$  apresenta estrutura ortorrômbica ou pseudo-cúbica ( $Pbc2_1$ ,  $a=4,8604$ ,  $b=4,6354$  Å e  $c=4,7511$  Å,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) [45]. Esta fase foi encontrada por BASTIDE *et al.* [36], que observou a formação de uma modificação da fase tetragonal do hidreto de magnésio após tratar amostras de  $\text{MgH}_2$   $\beta$  em pressão e temperatura elevadas (2,5-8GPa, 650-800°C, 1-3h). Esta fase foi chamada, posteriormente, pelo nome de  $\text{MgH}_2$   $\delta$  por SAN MARTIN e MANCHESTER [39]. Segundo o estudo realizado por Bastide *et al.* [36], a transformação  $\beta$ - $\delta$  é acompanhada de um aumento de cerca de 25% na densidade bem como mudança de da densidade de cerca de 25%em torno de 25%) e mudança na coloração de uma tonalidade acinzentada para uma tonalidade negra brilhante. Além disso, de acordo com SAN MARTIN e MANCHESTER [39], a transformação se inicia em torno de 8 GPa, sendo que a transformação de 100% de  $\beta$  em  $\delta$  ocorre apenas para pressões acima de 10 GPa (observações essas de acordo com cálculos teóricos realizados recentemente por [45]). A figura 2.7 apresenta ilustração da estrutura do  $\text{MgH}_2$   $\delta$ .

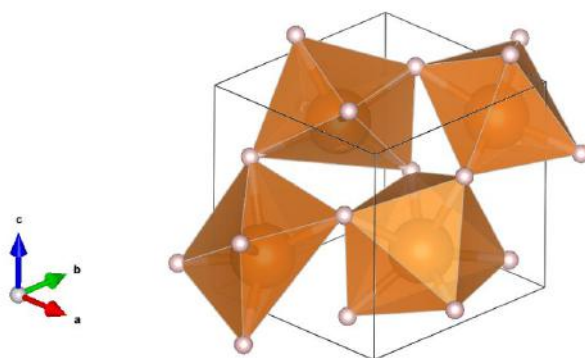


Figura 2.7 - Estrutura cristalina ortorrômbica da fase  $\text{MgH}_2$   $\delta$  (criado no software Vesta 3).

### 2.3 Formação de Hidretos em Metais

### 2.4 Termodinâmica de formação de hidretos reversíveis

Para a maioria dos hidretos metálicos, a reação de formação do hidreto se dá por um mecanismo de reação direta entre o metal e o hidrogênio gasoso, como mostra a equação 2.2, onde  $M$  representa o metal,  $x$  é função da composição do hidreto (estequiometria ou teor de hidrogênio em solução sólida – usualmente referido como fase- $\alpha$  do hidreto) e  $\Delta H$  a variação de entalpia da reação [19].



A entalpia de formação varia de metal para metal e apresenta valor negativo para a maioria dos hidretos metálicos, como apresentado na figura 2.1. Este parâmetro é um indicativo da força da ligação M–H e, conseqüentemente, da estabilidade do hidreto. Do ponto de vista prático, a reversibilidade do hidreto é definida em termos da entalpia de formação conforme a aplicação de interesse [33]. No que diz respeito à área de armazenamento de hidrogênio, a maioria das aplicações práticas requer que os hidretos apresentem entalpia de formação entre -15 e -24 kJ/mol<sub>H</sub> (conhecida como “janela termodinâmica”), de modo a possuir pressão de equilíbrio de hidrogênio entre 1-10 bar na faixa de temperatura de 0-100°C [22].

No entanto, além da entalpia de formação, é necessário conhecer também a temperatura e a variação de entropia do hidrogênio do estado gasoso para a estrutura do hidreto [33]. Estes parâmetros são usualmente descritos através de curvas PCT ou PCI (Pressão – Composição – Temperatura/Isoterma) e o processo de formação de hidreto pode ser dividido em 4 etapas principais:

- (i) Adsorção: etapa correspondente à região inicial da curva em que ocorre a adsorção física (ou fisissorção) da molécula de hidrogênio sobre a superfície metálica, e química (ou quimissorção) – em que ocorre a quebra da molécula de H<sub>2</sub> em *adátomos* de hidrogênio –, como descrito nas reações 2.3-a e b.

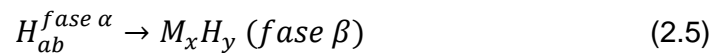




- (ii) Absorção: dissolução do hidrogênio atômico com o aumento da pressão de hidrogênio no meio seguido pela difusão de átomos de hidrogênio da região sub-superficial para o volume (*bulk*) do material, levando à formação de solução sólida com o metal (fase  $\alpha$ ) – região inicial da curva PCT da figura 2.8 – como nas reações 2.4-a e b.



- (iii) Transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ : Após atingir o limite de solubilidade na fase  $\alpha$ , ocorre a nucleação e crescimento da fase hidreto ( $MH_x$ ) – ou fase  $\beta$  (reação 2.5). Esta etapa do processo é caracterizada pela existência de um patamar de pressão (ou de equilíbrio) em consequência da regra de fases de Gibbs ( $F=C-P+2$ ): encontram-se em equilíbrio três fases P (metal saturado de hidrogênio – hidreto  $\alpha$  –, hidreto  $\beta$  e hidrogênio gasoso) e o número de componentes, C (hidrogênio e metal), é dois, resultando em apenas um grau de liberdade para o sistema.



- (iv) Solução sólida em  $\beta$ : Após o término da transformação da fase  $\alpha$  em  $\beta$  ocorre absorção de hidrogênio no hidreto (com incremento expressivo da pressão) até a saturação da fase  $\beta$  (quando a concentração de hidrogênio atingir o limite de solubilidade desta fase) [48]. Ao atingir esse limite, o material não mais é capaz de absorver hidrogênio e ocorre um crescimento abrupto da pressão [49].

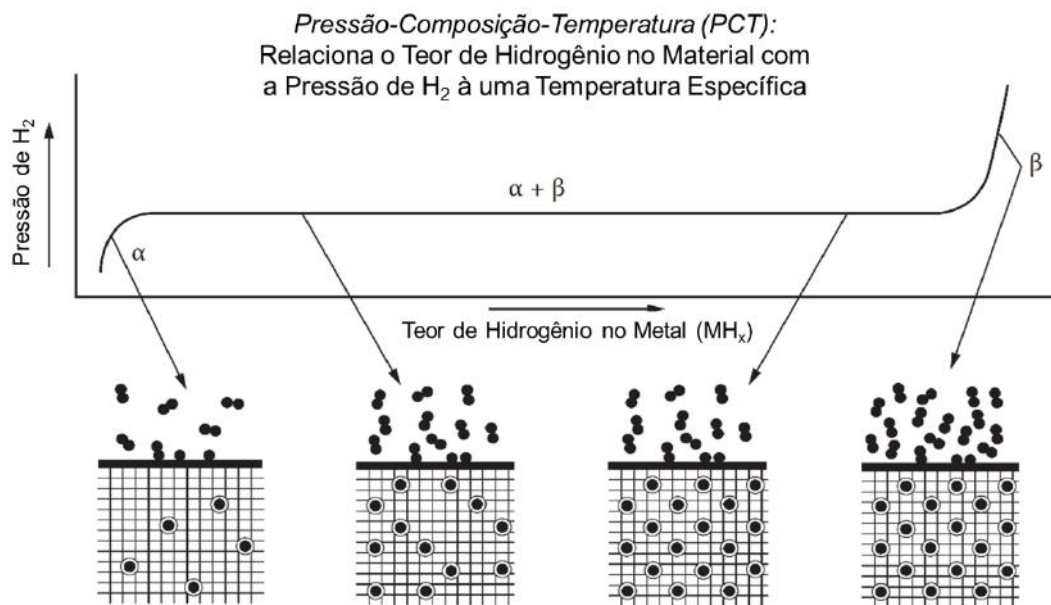


Figura 2.8 – Curva PCT/PCI ilustrando os mecanismos de formação do hidreto metálico (adaptado de [49]).

A obtenção das curvas PCT se dá por meio de ensaios de equilíbrio, de maneira que o patamar de pressão observado nestas curvas pode ser traduzido como a pressão – a uma dada temperatura – para a qual o  $\Delta G$  da reação de formação do hidreto é nulo. Em outras palavras, é necessário que o material seja submetido a pressões de hidrogênio superiores à pressão de equilíbrio (paramar) para que ocorra absorção de hidrogênio pelo material e formação de hidreto ( $\Delta G < 0$ ). Em contrapartida, para que o processo seja revertido (ocorra dessorção do hidrogênio do hidreto), o material deve ser submetido a pressões de hidrogênio inferiores à pressão de equilíbrio em uma dada temperatura [49].

Além da pressão, a temperatura é outro parâmetro muito importante no processo de absorção/dessorção de hidrogênio de hidretos. Em todos os sistemas metal-hidreto, a pressão de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura (i.e., quanto maior a temperatura, maior pressão de hidrogênio é necessária para absorção de hidrogênio e, paralelamente, maior a pressão de hidrogênio fornecida no processo de decomposição

do hidreto) e em sua maioria seguem a relação de van't Hoff (equação 2.5), em que  $P$  é a pressão de equilíbrio,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  as variações de entalpia e entropia, respectivamente, da transformação metal-hidreto,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura em Kelvin.

$$\ln P = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (2.5)$$

Desta maneira, a partir da geração de isotermas PCT em diferentes temperaturas, é possível obter informações acerca da entalpia e entropia de formação do hidreto metálico através da plotagem da pressão de equilíbrio em escala logarítmica pelo inverso da temperatura. Neste caso, obtém-se a plotagem de uma reta cujos coeficientes angular e linear são função da entalpia e entropia de formação do hidreto, como mostra a figura 2.9. A entropia de formação, no entanto, é praticamente constante para a maioria dos hidretos em comparação com o termo da entalpia pelo fato de estar associada, basicamente, à perda de entropia do hidrogênio gasoso durante o processo de formação do hidreto ( $\Delta S \approx -130\text{J/K mol H}_2$  na temperatura ambiente) [50].

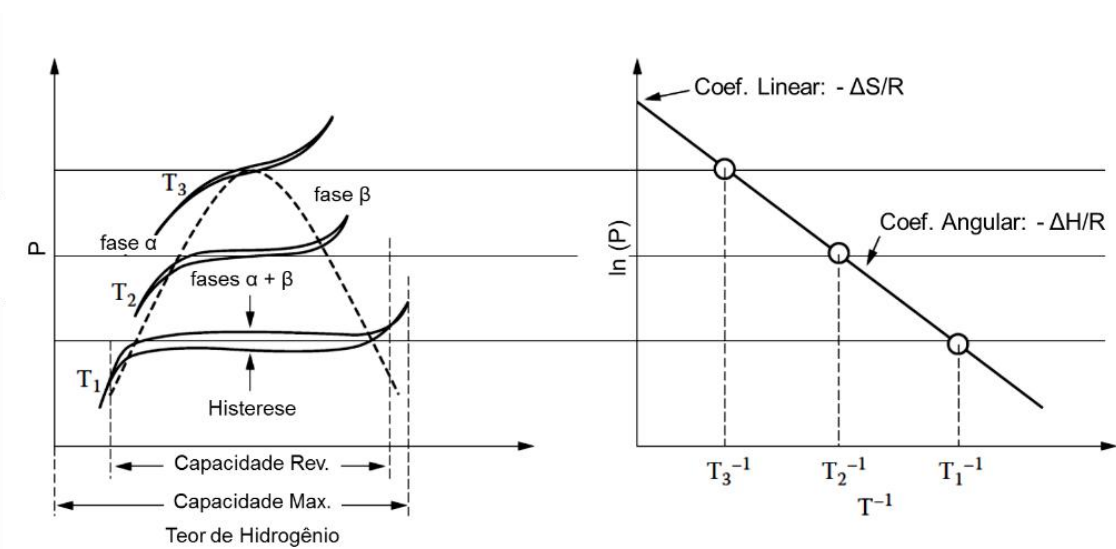


Figura 2.9 - Curvas PCT para absorção e dessorção realizadas em três temperaturas diferentes (esquerda) e a relação com plotagem de van't Hoff (direita) (adaptado de [49]).

Outro ponto válido para observação é a ocorrência de histerese no processo de absorção/dessorção de hidrogênio, como ilustrado na figura 2.9. De modo geral, a pressão de equilíbrio para a absorção (formação do hidreto) é superior à pressão de

equilíbrio para a etapa de dessorção (decomposição do hidreto). De acordo com SHASHIKALA [33], o aparecimento de histerese estaria relacionado com a ocorrência de deformação plástica durante os processos de transformação metal-hidreto, em que a etapa de formação do composto (absorção) estaria relacionada à maior ocorrência de deformação plástica que a etapa de desidrogenação (dessorção) do material. Para padronizar a medida, a pressão de equilíbrio é convencionalmente tomada pela curva de dessorção, por representar situação mais próxima do equilíbrio.

## 2.5 Cinética de transformação de sistemas metal-hidreto

Apesar da termodinâmica trazer informações importantes quanto às condições para formação (ou não formação) de um determinado hidreto bem como as pressões e temperaturas de trabalho ideais para cada material, ela não entra no mérito da velocidade do processo de transformação. Esta está intimamente relacionada com a energia de ativação do processo,  $E_a$ , que funciona como barreira cinética e é geralmente obtida por meio de uma equação do tipo Arrhenius (equação 2.6), onde  $k$  é a constante de taxa de reação,  $A$  é conhecido como fator pré-exponencial,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura. A energia de ativação (e consequentemente a velocidade do processo) é função das etapas – ou etapa – cineticamente relevantes do mesmo. Uma descrição mais aprofundada sobre os principais modelos pode ser encontrada em [51].

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.6)$$

A força motriz para a transformação metal-hidreto, Segundo IVEY [29], está diretamente relacionada com a pressão do sistema, de modo que quanto maior a diferença entre a pressão do sistema e a pressão de equilíbrio para o hidreto na temperatura de interesse, maior a cinética de reação observada para o processo de absorção/dessorção de hidrogênio. No entanto, faz-se necessário conhecer os mecanismos envolvidos nesses processos para uma boa compreensão da cinética de formação/decomposição dos hidretos.



De maneira sistemática, podemos dividir o processo de absorção de hidrogênio em 5 etapas independentes e reversíveis no processo de absorção de hidrogênio (que ocorrem de forma inversa para o fenômeno de dessorção):

- (i) Adsorção física das moléculas de hidrogênio;
- (ii) Dissociação do hidrogênio molecular e adsorção química dos átomos na superfície metálica;
- (iii) Migração dos átomos adsorvidos da superfície para a camada subsuperficial do metal;
- (iv) Difusão do hidrogênio para o interior da rede metálica;
- (v) Formação do hidreto em defeitos (nucleação em regiões de contornos de grão, vazios, regiões ricas em discordâncias...) no volume do material ou em uma interface metal-hidreto (crescimento de fase hidreto já nucleada no material);

Na esquematização acima, podemos dividir dois grupos de processos: processos difusionais (etapas (iii) e (iv)) – relacionados a mecanismos de difusão dos átomos de hidrogênio no material – e processos de natureza heterogênea (etapas (i), (ii) e (v)) – caracterizados pela necessidade de um substrato para promover a reação.

A partir do conhecimento das etapas envolvidas no fenômeno de formação/decomposição de hidretos, diversos modelos cinéticos foram (e ainda têm sido) propostos na literatura tomando como ponto de partida a existência de uma das etapas como limitante do processo (etapa mais lenta). Os principais modelos serão apresentados na seção 2.6.1 a seguir.

No entanto, é importante ressaltar que mesmo com o desenvolvimento de modelos matemáticos para descrição da cinética do processo, há muitos fatores extrínsecos envolvidos na própria metodologia de medição da cinética de absorção/dessorção de hidrogênio (como distribuição de tamanho e morfologia das partículas de material ensaiado, transferência de calor, configuração do reator, contaminação, entre outros)

[50] que acrescentam um grau maior de incerteza na análise dos resultados obtidos e dificultam a correlação com os mecanismos microscópicos envolvidos no processo.

Além disso, apesar da maioria dos modelos considerar a existência de uma única etapa limitante, é possível a existência de etapas limitantes distintas em diferentes estágios do processo de transformação, sendo plausível, por exemplo, que no início do processo de absorção este seja limitado pela reação de dissociação da molécula de hidrogênio, enquanto ao passar do tempo a etapa de difusão do hidrogênio pela camada de hidreto formada passe a ser a mais lenta.

Ainda assim, apesar das incertezas e dificuldades na análise dos resultados, esses modelos são uma ferramenta útil e serão discutidos brevemente neste trabalho.

### **2.5.1 Modelos de Cinética de Absorção/Dessorção**

Do ponto de vista da cinética, a etapa mais lenta é a determinante da velocidade do processo. Apesar de uma aproximação, este pressuposto é válido para a maioria dos sistemas, em que uma das etapas do processo é significativamente mais lenta que as demais. Neste sentido, três grupos principais de modelos de cinética de absorção/dessorção podem ser encontrados na literatura, a partir da consideração de diferentes etapas/processos, como etapa mais lenta: controle por superfície, por difusão e por transformação [50, 52–55]. Em todos os casos apresentados a seguir, os modelos consideram transformações isotérmicas.

#### **2.5.1.1 Controle por Superfície**

Este modelo propõe como etapa limitante o processo de quimissorção (a dissociação ou recombinação) das moléculas de hidrogênio na superfície das partículas [52]. Neste caso, o volume de material transformado ( $V_{rel}$ ) apresenta dependência linear com o tempo, como mostra a equação 2.7, em que  $K_{cs}$  é a constante da reação.

$$V_{relativo} = K_{CS}t \quad (2.7)$$

### 2.5.1.2 Controle por Transformação

Neste caso, a etapa limitante do processo é a formação da fase hidreto. Esse grupo engloba diferentes modelos que descrevem a cinética de nucleação e crescimento do hidreto (ou do metal, no caso da dessorção). Os mais conhecidos são os baseados no modelo de Avrami [56] (dentre os quais encontra-se o JMAK) e o modelo de contração de volume [50].

#### 2.5.1.2.1 Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)

Este modelo assume que a transformação de fase (no nosso caso, metal-hidreto) ocorre por mecanismo de nucleação e crescimento em que os núcleos da nova fase são distribuídos randomicamente em todo o volume do material [52, 57]. A equação que descreve o volume ou fração do material transformado é apresentada em (2.8), em que  $K_{JMAK}$  é a constante da reação e  $n$  um fator adimensional que descreve o modo de crescimento do núcleo cristalino (se bidimensional,  $n=2$ ; se tridimensional,  $n=3$ ).

$$V_{relativo} = 1 - \exp[-(K_{JMAK}t)^n] \quad (2.8)$$

Esta equação é válida para o caso mais simples em que a difusão de hidrogênio não é etapa limitante (velocidade de difusão de hidrogênio é suficientemente rápida). Neste caso, a taxa de transformação é controlada pela velocidade (constante) da interface metal-hidreto [58].

#### 2.5.1.2.2 Contração de Volume

O modelo de contração de volume parte da hipótese de que a nucleação da nova fase ocorre rapidamente na superfície da partícula, e seu progresso se dá pela movimentação da interface metal-hidreto para o centro da mesma. A equação 2.9 descreve a cinética para este caso, em que  $n$  depende do modo de crescimento do núcleo da nova fase (se bidimensional,  $n=2$ ; se tridimensional,  $n=3$ ) e  $K_{CV}$  é a constante da reação [52].

$$V_{relativo} = 1 - (1 - K_{CV}t)^n \quad (2.9)$$

No modelo de contração de volume, a taxa de reação é inversamente proporcional ao raio da partícula e diretamente proporcional à velocidade da interface metal-hidreto [52]. E, assim como para o modelo JMAK, este modelo parte do pressuposto de que a velocidade de difusão de hidrogênio é suficientemente elevada, de modo que a taxa da reação é determinada pela velocidade da interface metal-hidreto [52].

A figura 2.10 apresenta um esquema comparativo dos modelos de transformação de fase de JMAK (a) e de Contração de Volume (b).

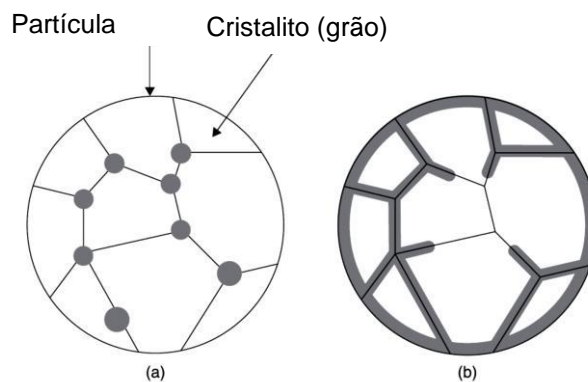


Figura 2.10 – Desenho esquemático dos modelos de transformação de fase JMAK (a) e por Contração de Volume (b). As regiões sombreadas correspondem a fase nova em crescimento (adaptado de [52]).

### 2.5.1.3 Controle por Difusão

Quando a etapa de difusão do hidrogênio na nova fase não é suficientemente rápida, a velocidade de crescimento das interfaces é reduzida com o tempo. Para o modelo de contração de volume este efeito é mais crítico (dado que a nucleação é restrita à superfície da partícula). A equação 2.10 apresenta uma modificação deste modelo para o caso de crescimento tridimensional [52].

$$1 - \left(\frac{2V_{relativo}}{3}\right) - (1 - V_{relativo})^{2/3} = K_{DCV}t \quad (2.10)$$

Este modelo descreve bem o caso do magnésio, especialmente nos últimos estágios do processo de absorção de hidrogênio, em que o hidreto formado atua como camada passivadora (coeficiente de difusão do hidrogênio na temperatura ambiente de  $5.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  [59] para o hidreto de magnésio e  $4.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  [60] para o Mg- $\alpha$ ),

reduzindo, assim, a taxa de transformação do metal em hidreto [52, 61], como mostrado esquematicamente na figura 2.11.

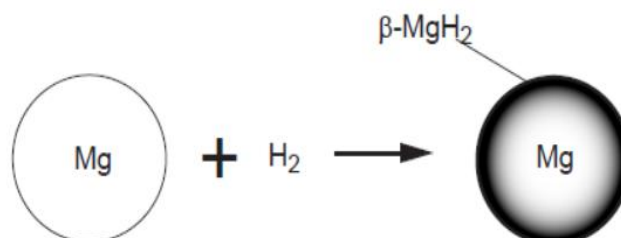


Figura 2.11 - Ilustração esquemática da camada passivadora formada pelo hidreto de magnésio nas partículas de Mg (Adaptado de [61]).

## 2.6 Modificações das propriedades dos hidretos

Para que um hidreto seja interessante para uma determinada aplicação, é necessário que suas propriedades termodinâmicas e cinéticas estejam ajustadas de modo a permitir um desempenho satisfatório.

Este, no entanto, raramente é o caso, e nesta seção serão discutidas as principais estratégias para modificação das características dos hidretos para aprimorar suas propriedades de sorção que, do ponto de vista prático, consiste na liberação de hidrogênio com pressão de equilíbrio de hidrogênio entre 1-10 bar na faixa de temperatura de 0-100°C [22], bem como na liberação da máxima capacidade de hidrogênio do sistema em 3,3 minutos (de acordo com as metas do Departamento de Energia Americano para 2020) [62].

Do ponto de vista termodinâmico, o principal parâmetro determinante das propriedades do hidreto é sua entalpia de formação (dado que a variação de entropia tende a ser praticamente constante para a maioria dos sistemas), que está relacionada com sua estabilidade e, como podemos observar pela equação de van't Hoff, quanto maior  $\Delta H$ , em geral, maior a temperatura de dessorção para liberação de uma pressão fixa de hidrogênio. Enquanto do ponto de vista cinético, quanto maior a energia de ativação do processo, mais lenta sua taxa de transformação.

De modo geral, as principais estratégias exploradas nos últimos anos para hidretos de metais leves consistem na modificação da composição/estrutura dos hidretos e desenvolvimento de novos materiais, estruturação dos hidretos em escala nanométrica, catálise das reações de hidrogenação/desidrogenação, formação de contornos de fases pela criação de compósito [26, 63]. Essas estratégias são descritas brevemente a seguir.

### 2.6.1 Formação de ligas

Uma das estratégias para reduzir a entalpia de formação do sistema é através da mudança da composição dos hidretos pela adição de elementos – tanto em solução como em composto - que enfraqueçam a energia de ligação entre M–H [26, 63, 64]. Essa modificação tende a reduzir a entalpia de formação do hidreto metálico e, conseqüentemente, sua temperatura de dessorção de hidrogênio [64]. Como ilustrado na figura 2.12, essa mudança composicional pode favorecer as reações de superfície pela formação de sítios ativos para dissociação do hidrogênio bem como afetar também a difusividade do hidrogênio no material e criar caminhos preferenciais de difusão na rede cristalina [63].

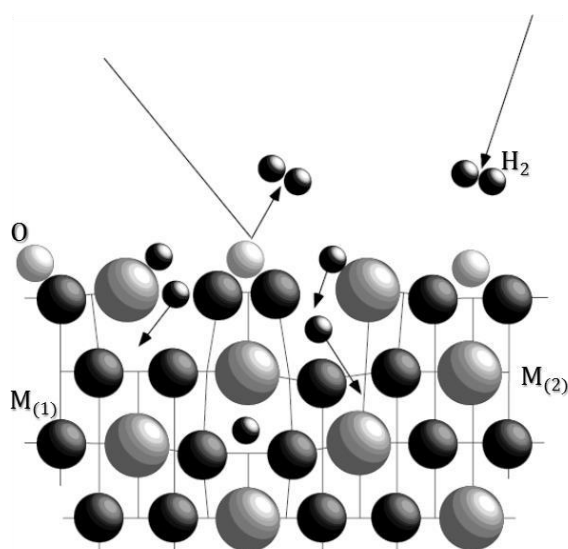


Figura 2.12 – Efeito da adição de elementos de liga – em solução sólida ou formando composto – promove aumento na cinética pela criação de sítios ativos para dissociação do H<sub>2</sub>. (Adaptado de [63]).

## 2.6.2 Nanoestruturação das partículas de hidretos metálicos

A estruturação de sistemas hidreto-metal em escala nanométrica se mostrou uma maneira eficiente de melhorar as propriedades de sorção de hidrogênio por afetar tanto a termodinâmica como a cinética desses materiais [64]. Devido a um aumento do estado energético das partículas nanométricas em comparação com o bulk (em razão do aumento da contribuição da energia interfacial), há um enfraquecimento da ligação H-M, o que desestabiliza termodinamicamente o material [26], o que foi corroborado através de cálculos de primeiros-princípios para o sistema Mg/MgH<sub>2</sub> (em que foi prevista, de fato, uma redução da entalpia de formação com a redução do tamanho do material para escala nanométrica).

Adicionalmente, a produção de sistemas nanoestruturados promove um aumento na área específica do material e uma das técnicas mais utilizadas para este tipo de processamento – moagem de alta energia – introduz uma grande quantidade de defeitos e novas interfaces no material [65]. Estes aspectos têm um impacto positivo na cinética de sorção por facilitar o acesso do hidrogênio ao bulk do material e gerar caminhos preferenciais de difusão [63] bem como favorecer o processo de nucleação da fase hidreto/metal nos defeitos, como ilustrado na figura 2.13.

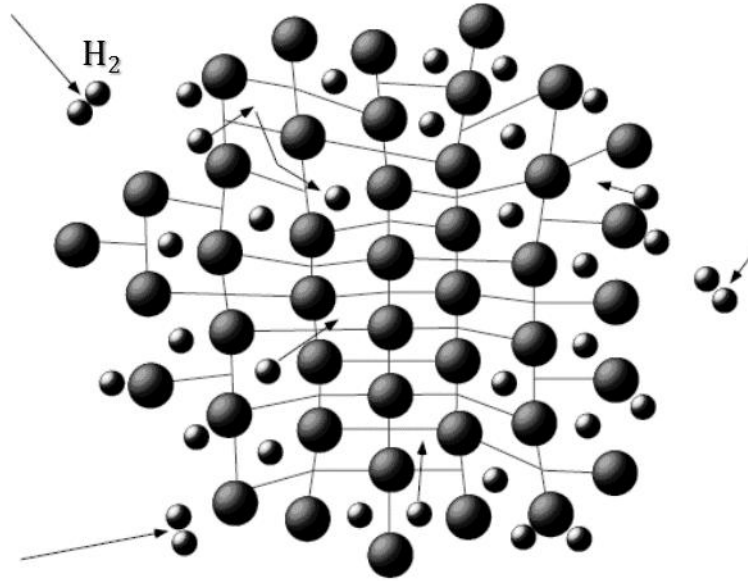


Figura 2.13 – Esquema ilustrativo do efeito da formação de partículas em tamanho nanométrico na criação de caminhos mais diretos de difusão de hidrogênio da superfície para o interior da partícula/grão contribuindo para o aumento da cinética de absorção/dessorção do hidreto. (Adaptado de [63]).

No entanto, devido a tendência das partículas aglomerarem ou crescerem com o tempo de ciclagem de hidrogenação/desidrogenação e submissão a temperatura por tempo prolongado, uma das estratégias que tem sido estudadas para aplicação desses materiais é o uso de nanoconfinamento para estabilização das nanopartículas, que consiste no confinamento do material em poros de tamanho nanométrico [66] ou dispersão das partículas em uma matriz polimérica [67], por exemplo.

### 2.6.3 Criação de contorno de fases

Esta estratégia consiste na fabricação de material compósito ou nanocompósito em que o contato íntimo da superfície das fases constituintes facilita o processo de difusão do hidrogênio para o seio do material formador de hidreto, pelo fato do próprio material de segunda fase ou a interface desse com o metal realizar papel de caminho preferencial de difusão para o hidrogênio [63], como esquematizado na figura 2.14.



Esses compósitos podem ser produzidos por moagem de alta energia, por deposição de filme fino ou por reação em estado sólido durante hidrogenação [63].

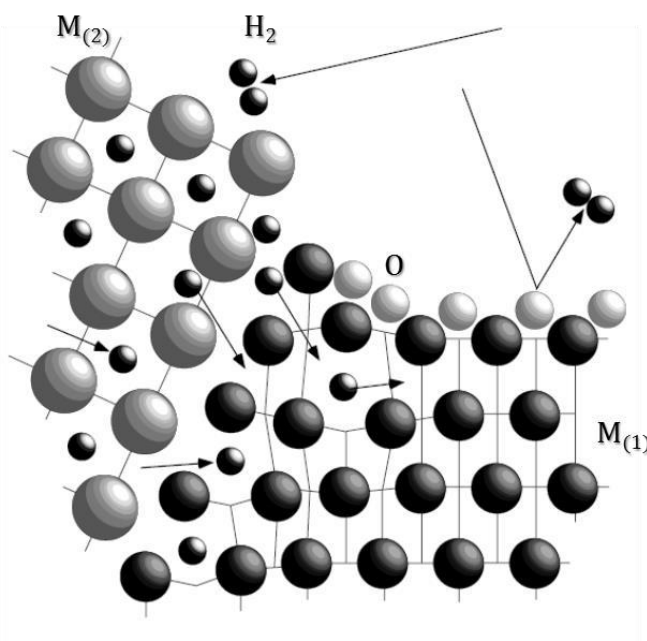


Figura 2.14 – O contato íntimo entre duas fases pode permitir difusão de hidrogênio atômico através da fase ativa ou pela interface possibilitando contornar inclusive camada passivadora (óxido ou hidreto) existente na superfície da partícula. (Adaptado de [63]).

#### 2.6.4 Catálise

De acordo com a definição tradicional [68], um catalisador é qualquer substância que acelera a cinética de uma reação sem que seja consumido na mesma. A utilização de catalisadores junto a materiais absorvedores de hidrogênio de modo a acalorar as cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio destes materiais tem sido estudadas vastamente nos últimos anos, dado que as reações de dissociação e recombinação da molécula de hidrogênio são muito suscetíveis a processos de catálise [69, 70]. Nesses casos, um critério importante para a utilização de catalisadores é de que estes promovam a aceleração da cinética sem, no entanto, afetar as propriedades termodinâmicas dos hidretos [69], como sua capacidade de armazenamento, por exemplo.

O processo de catálise está relacionado com a redução da energia de ativação para o processo de adsorção dissociativa da molécula de hidrogênio em hidrogênio atômico na superfície do material e pode ser descrito esquematicamente por meio de uma curva de potencial de energia de Lennard-Jones, como a apresentada na figura 2.15.

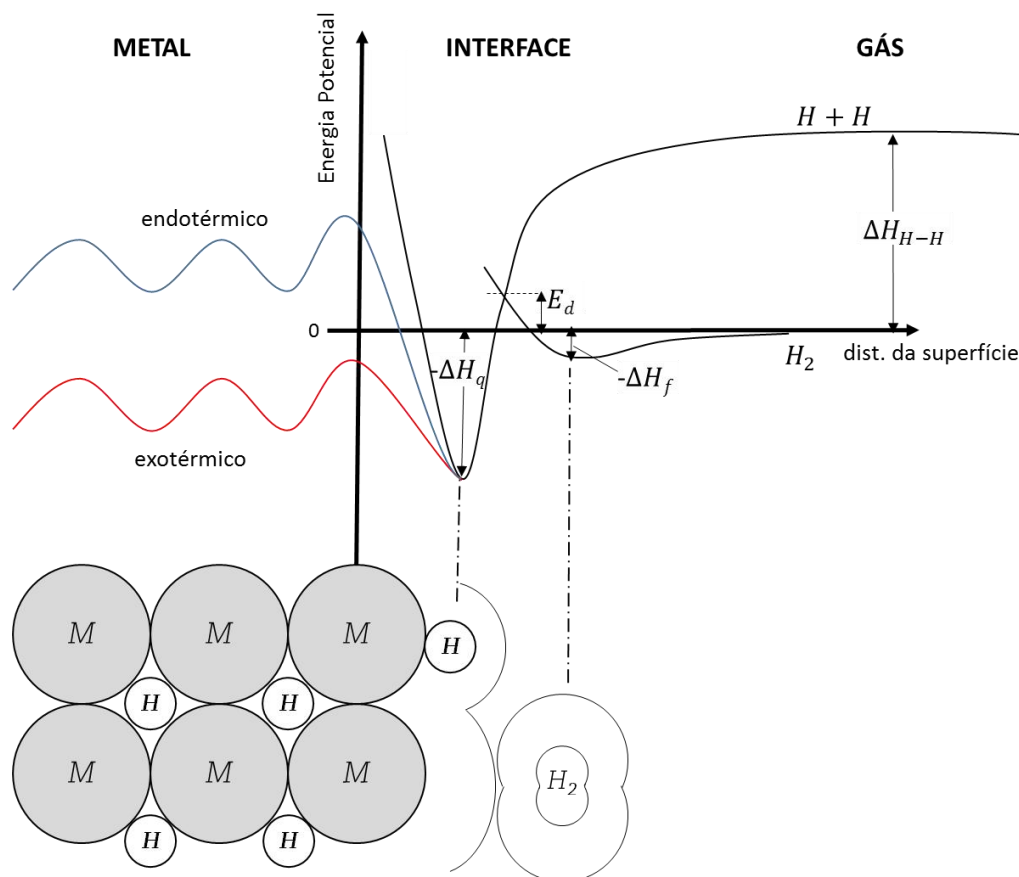


Figura 2.15 – Diagrama esquemático do potencial de Lennard-Jones para quimissorção de hidrogênio em superfície metálica e dissolução endotérmica/exotérmica do hidrogênio da superfície para o bulk da rede metálica.(Diagrama baseado em [71, 72]).

O gráfico acima mostra a energia potencial de moléculas e átomos de hidrogênio em função da distância da superfície (no exemplo da figura, metálica). Longe da superfície não há interação entre as espécies e o metal, de modo que a molécula de H<sub>2</sub> apresenta energia potencial nula e os átomos de hidrogênio apresentam energia superior, que corresponde à energia necessária para dissociação do H<sub>2</sub> em hidrogênio atômico ( $\Delta H_{H-H} = 434 \text{ kJ/mol H}_2$  [72]).

A medida que a molécula se aproxima da superfície, interações de Van der Waals começam a aparecer e a molécula fica fisicamente adsorvida na superfície (cuja energia de fisissorção,  $-\Delta H_f$ , é da ordem de  $10\text{kJ/molH}_2$ ). Ao se aproximar mais da superfície, entretanto, interações repulsivas entre as nuvens eletrônicas da molécula e da superfície metálica aumentam e impedem maior proximidade entre a molécula e a superfície. No entanto, a energia potencial do sistema pode ser reduzida pela dissociação da molécula em átomos de H ao vencer uma barreira de ativação para o processo ( $E_d$ ), que é formada pela composição das duas curvas e é função da composição e tipos de sítios na superfície. Após a dissociação, os átomos de H se aproximam da superfície e há formação de ligação M–H (cuja energia de quimissorção  $-\Delta H_q$  – é da ordem da energia de ligações químicas).

Contudo, além de facilitar a reação de dissociação da molécula de hidrogênio no processo de absorção (ou a desestabilização da ligação M–H na dessorção) [73], a adição de catalisadores a um sistema metal-hidreto combina alguns dos efeitos discutidos anteriormente que, apesar de não estarem associados, a rigor, com o fenômeno de catálise, promovem um aumento das cinéticas de sorção do material (atuação do aditivo como facilitador da difusão do hidrogênio assim como auxiliar na introdução de defeitos no hidreto metálico durante o processo de preparação do compósito – pela interação mecânica entre o catalisador e o hidreto, por exemplo) [64].

## **2.7 Catalisadores e Aditivos para o $\text{MgH}_2$**

Apesar de apresentar boa capacidade gravimétrica de hidrogênio, a baixa cinética das transformações do sistema  $\text{Mg/MgH}_2$  é um dos principais desafios a serem superados para permitir a aplicação desse material como armazenador de hidrogênio. As principais razões para isso se encontram na rápida formação de camadas de óxido/hidróxido sobre a superfície do magnésio (fazendo-se necessário promover a quebra dessa camada de modo a possibilitar a reação com o hidrogênio e formação do hidreto – etapa conhecida como *ativação*) bem como à baixa difusividade do hidrogênio

no hidreto de magnésio ( $D_H=5.8 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s a 20°C) retardando, assim, a cinética de absorção e dessorção do material [30, 34, 61]. Outra razão para a baixa cinética de hidrogenação do magnésio é a baixa taxa de dissociação/recombinação das moléculas de hidrogênio na superfície do magnésio [58, 74].

Nesse sentido, muitos estudos têm sido realizados para promover o aumento das cinéticas de sorção do MgH<sub>2</sub> por meio da adição de catalisadores. Bons resumos a respeito deste tema podem ser encontrados na literatura [70, 75, 76]. Nesta seção, será apresentada uma breve introdução do tema de modo a contextualizar o material de interesse deste trabalho neste cenário.

O uso de catalisadores visa reduzir a energia de ativação para os processos de dissociação e recombinação do hidrogênio no material, em razão de reações que envolvem hidrogênio serem em boa parte suscetíveis a processos de catálise [69, 70]. Um dos mecanismos pelos quais esse fenômeno se dá é conhecido como *Hydrogen Spillover* [77]. Este fenômeno consiste na ocorrência de transferência eletrônica e dissociação do hidrogênio na superfície do catalisador, liberando átomos de hidrogênio que podem permanecer no catalisador ou difundir para o suporte do catalisador (que no caso de sistemas MgH<sub>2</sub>, o suporte seria o próprio magnésio ou hidreto de magnésio), favorecendo o transporte de átomos de hidrogênio para o magnésio metálico [70].

Diversos grupos de materiais apresentam potencial como catalisadores para o hidreto de magnésio, como metais, ligas, óxidos metálicos, materiais a base de carbono [78] – e, em geral, a preparação das amostras de MgH<sub>2</sub> com aditivo é feita por meio de moagem de alta energia, em razão da boa dispersão das partículas junto ao hidreto além de aprimorar suas propriedades de sorção de hidrogênio, como detalhado na seção 2.10.1.

Com relação à adição de metais, foram realizados estudos com grande enfoque na adição de metais de transição ao magnésio ou hidreto de magnésio por moagem de alta energia em que foram adicionados metais como Ni, Co, Ti, Fe, V, Pd e Nb e compostos

intermetálicos como  $\text{LaNi}_5$  e  $\text{FeTi}$ , como mostra CROSTON [78]. Neste trabalho, foi observado que amostras aditivadas com V, Ti e Pd, bem como nanopartículas de Fe apresentaram aumento das cinéticas de sorção comparados ao hidreto de magnésio puro [78].

Além dos metais, vários óxidos metálicos têm sido estudados como catalisadores para o hidreto de magnésio ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  entre outros), e de maneira geral, resultados mais promissores foram observados para óxidos de metais com natureza polivalente [70, 76, 78]. Os resultados desses estudos sugerem a existência de um mecanismo de catálise que requeira a presença de estados de oxidação variáveis para ocorrer [78]. Este efeito é corroborado em razão da adição de óxidos metálicos de metais monovalentes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) não ter apresentado melhora nas cinéticas de sorção do hidreto de magnésio, como observado por OELERICH *et al.* [76].

Um outro aspecto que seria importante para a atividade catalítica dos aditivos, de acordo com OELERICH *et al.* [76] é a alta densidade de defeitos na superfície dos óxidos adicionados ao hidreto. No entanto, o efeito dos metais polivalentes se mostrou mais evidente em razão de ter sido utilizada a mesma condição de preparação para todos os hidretos analisados pelos autores.

Dentre os óxidos, resultados da literatura indicam os melhores desempenhos para o óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) [70, 79, 80]. No entanto, foram também observados bons resultados para os óxidos de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), titânio ( $\text{TiO}_2$ ), cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [70, 76, 78], como ilustrado na figura 2.16.

Além do efeito catalítico propriamente dito, a adição de óxidos metálicos também pode auxiliar na promoção do refinamento da estrutura do hidreto durante a moagem de alta energia, em razão de sua dureza elevada. O efeito da adição de aditivos na moagem de pós de hidreto de magnésio foi estudado por GÜVENDIREN *et al.* [81] e foi observado que a adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (óxido de elevada dureza) promoveu redução de tamanho de

cristalito de 31,2 nm para 20,4 nm do  $MgH_2 \beta$  após moagem (com 5%p. de  $Al_2O_3$ ) por 3h em atmosfera de argônio.

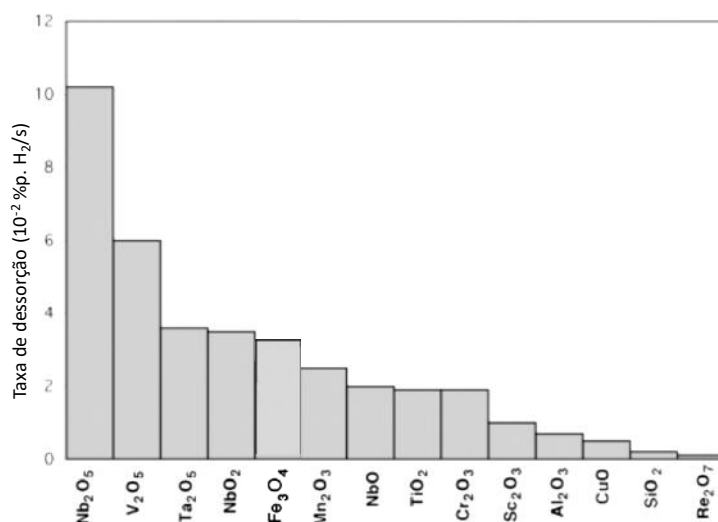


Figura 2.16 – Efeito catalítico de diferentes óxidos metálicos na taxa de dessorção do hidreto de magnésio a 300°C do  $MgH_2$ . Adaptado de [79] e [80], em que as taxas de reação foram calculadas entre 20% e 80% da capacidade máxima de cada sistema.

Como uma tentativa de explicar o bom desempenho dos óxidos de metais de transição na aceleração da cinética de sistemas de hidretos de magnésio, BARKHORDARIAN *et al.* [80] sugeriram quatro propriedades físico-químicas como preponderantes para garantir boa atividade catalítica desses materiais: (1) existência de grande número de defeitos estruturais; (2) baixa estabilidade dos compostos; (3) alto estado de valência para o íon do metal de transição no composto e (4) alta afinidade do íon metálico por hidrogênio. Além de poderem atuar na criação de caminhos facilitadores da difusão de hidrogênio no material, promover a desestabilização do hidreto na interface óxido- $MgH_2$  assim como auxiliar no processo de moagem e estabilizar o tamanho de grão/partícula [82].

## 2.8 Óxido de Titânio – $TiO_2$

O óxido de titânio é da família dos óxidos de metal de transição e apresenta aplicabilidade em diferentes áreas, sendo tradicionalmente utilizado como pigmento

desde o século XX (em razão de sua coloração branca natural e seu caráter atóxico, foi proposto como substituto do chumbo, dando origem ao pigmento *Titanium White* ou “Branco de Titânio”, sendo o uso em pigmentos sua primeira e principal aplicação) [83]. Atualmente – em razão de suas propriedades químicas, fotoindutoras e semicondutoras e por apresentar boa estabilidade térmica e química e baixos custo e toxicidade – o óxido de titânio é utilizado nas áreas de materiais cosméticos, materiais anticorrosivos, além de ser de grande interesse para áreas ainda em desenvolvimento como superfícies anti-embaçantes e auto-limpantes, sensores de gás, células solares, próteses, catálise heterogênea e purificação ambiental, entre outros [84].

O óxido de titânio apresenta 4 polimorfos naturais – anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal), brookita (ortorrômbica) e  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (monoclínica) – e duas formas de alta pressão [85]:  $\text{TiO}_2(\text{II})$  (estrutura tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$ ) [86] e  $\text{TiO}_2(\text{H})$  (estrutura tipo *hollandite*) [87]. Para todos os polimorfos, as estruturas são constituídas de octaedros de  $\text{TiO}_6$  (titânio com coordenação 6), cuja diferença está no grau de deformação dos octaedros e na maneira em que estão conectados (por vértice, aresta ou face).

## **2.8.1 Principais Formas Polimórficas**

Apesar da existência de 6 fases principais para o  $\text{TiO}_2$ , seus principais polimorfos são as formas anatásio, rutilo e brookita, detalhados a seguir.

### **2.8.1.1 Rutilo**

O rutilo é a fase termodinamicamente estável do óxido de titânio. Apresenta estrutura tetragonal ( $P4_2/mnm$ ,  $a=b=4,5936 \text{ \AA}$  e  $c=2,9587 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) e densidade  $4,13 \text{ g/cm}^3$  [85]. Nesta estrutura, o titânio apresenta coordenação octaédrica e cada célula unitária contém 4 átomos de oxigênio e 2 átomos de titânio.

Na estrutura do rutilo, os octaedros de  $\text{TiO}_6$  estão conectados pelas arestas ao longo do eixo  $c$ , criando uma cadeia de octaedros nesta direção. Estas cadeias se interconectam pelo vértice através do compartilhamento de um átomo de oxigênio, de

modo a formar uma rede tridimensional [88]. Esta estrutura é indicada na figura 2.17, produzida no programa VESTA 3 a partir dos dados cristalográficos do material.

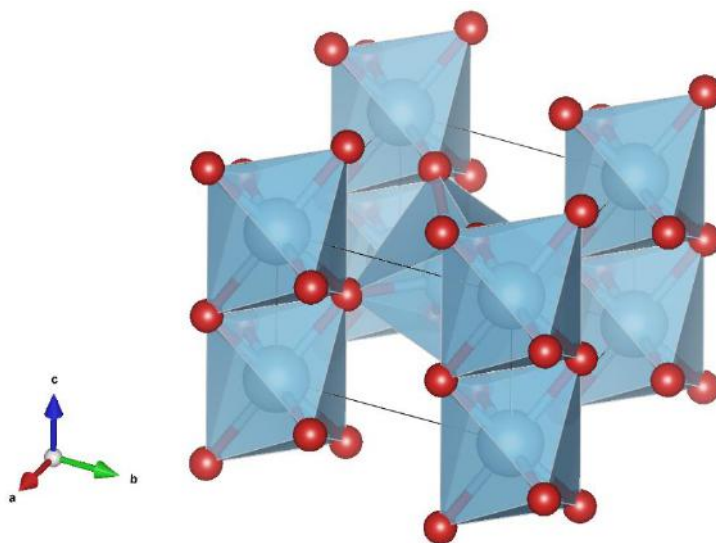


Figura 2.17 - Ilustração da célula unitária do TiO<sub>2</sub> rutilo (criado no software VESTA 3).

### 2.8.1.2 Anatásio

A fase anatásio do TiO<sub>2</sub> apresenta estrutura tetragonal ( $I4_1/amd$ ,  $a=b=3,784 \text{ \AA}$  e  $c=9,515 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) e densidade  $3,79 \text{ g/cm}^3$  [85], consistindo cada célula unitária de 4 átomos de oxigênio e 2 de titânio, de coordenação octaédrica. Diferentemente do rutilo, na estrutura do anatásio, os octaedros de TiO<sub>6</sub> são conectados pela aresta (compartilhando 4 arestas cada um) de modo a formar uma estrutura tridimensional de cadeias de poliedros em zig-zag [86], como pode ser visto na figura 2.18 (produzida no programa VESTA 3 a partir dos dados cristalográficos do material).



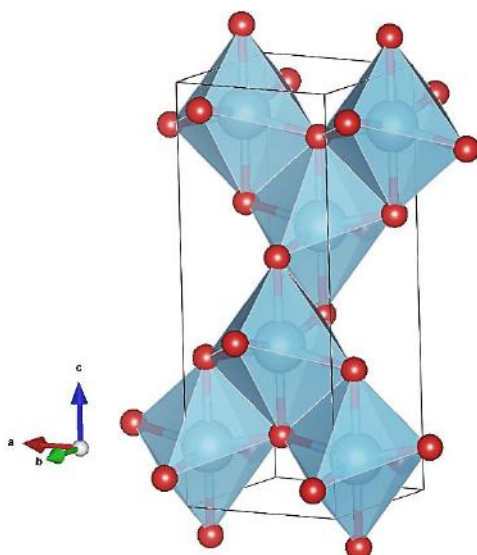


Figura 2.18 - Ilustração da célula unitária do TiO<sub>2</sub> anatásio (criado no software VESTA 3).

A fase anatásio do TiO<sub>2</sub> é a que apresenta maior mobilidade eletrônica e menores constante dielétrica e massa específica dentre os principais polimorfos do TiO<sub>2</sub> [89]. Além disso, alguns estudos indicaram uma melhor performance do anatásio no que diz respeito a atividade fotocatalítica [90], especialmente para partículas com morfologias que apresentam maior quantidade de planos (001) – de maior energia – em relação aos planos (101) em sua superfície [91].

### 2.8.1.3 Brookita

A brookita possui estrutura ortorrômbica (Pbca,  $a=9,184 \text{ \AA}$ ,  $b=5,447 \text{ \AA}$  e  $c=5,154 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) e densidade  $3,99 \text{ g/cm}^3$  [85]. Nesta estrutura, o titânio apresenta coordenação octaédrica e cada célula unitária contém 8 átomos de oxigênio e 4 átomos de titânio. No caso da brookita, os octaedros de TiO<sub>6</sub> compartilham tanto arestas como vértices, de modo a formar a estrutura ortorrômbica [88], como pode ser visto na figura 2.19 (produzida no programa VESTA 3 a partir dos dados cristalográficos do material).

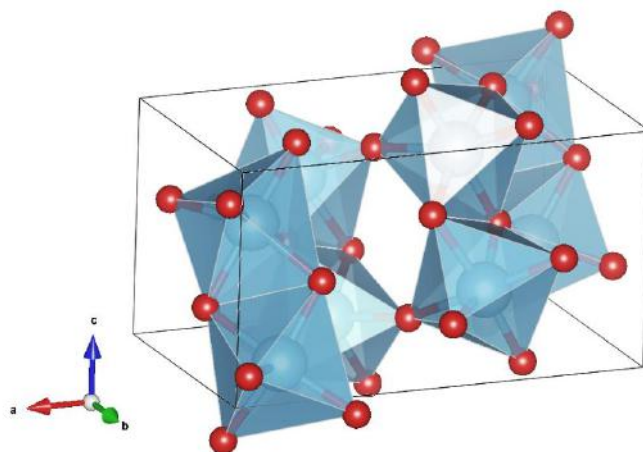


Figura 2.19 - Ilustração da célula unitária da fase  $\text{TiO}_2$  brookita (criado no software VESTA 3).

## 2.8.2 Morfologias

Apesar do rutilo ser a forma mais estável do  $\text{TiO}_2$ , as fases brookita e anatásio podem ser estabilizadas para tamanhos pequenos de partícula, como pode ser visto no gráfico apresentado na figura 2.20. Isso se deve ao aumento do efeito da energia superficial para partículas de tamanho de ordem nanométrica (maior razão área/volume), o que permite que a partícula assuma condições de baixa energia estabilizando as fases anatásio e brookita [92–94].

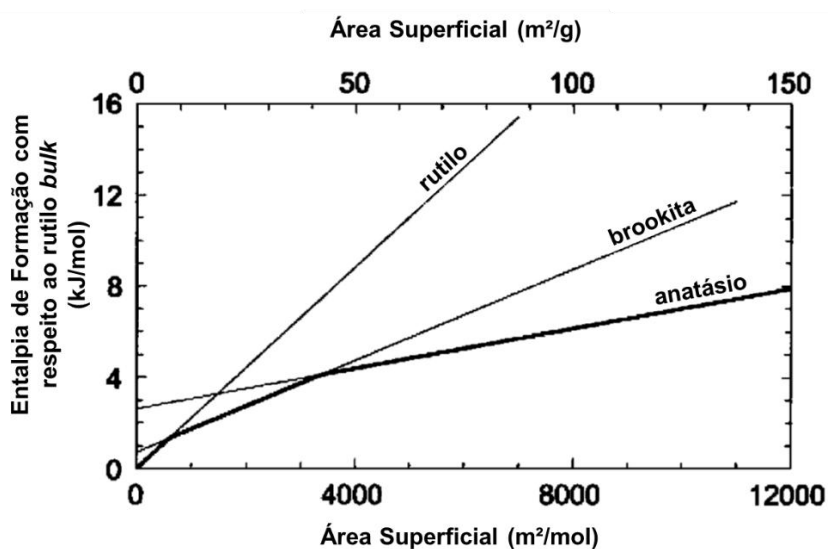


Figura 2.20 - Entalpia de formação do  $\text{TiO}_2$  nanocristalino em função da área superficial (i.e. tamanho da partícula) para as principais formas polimórficas do  $\text{TiO}_2$ . Curva em destaque indica as fases mais estáveis para cada faixa de tamanho de partícula (adaptado de [94]).

Neste sentido, a morfologia dos cristais de cada uma das fases tende a assumir a configuração de planos cristalográficos superficiais que minimiza a energia das estruturas. A morfologia de equilíbrio para as estruturas dos polimorfos rutilo, anatásio e brookita são as descritas na figura 2.21 [95–97].

No entanto, dependendo da rota de síntese utilizada, é possível obter partículas com morfologias fora da condição de equilíbrio, como é o caso dos nanobastões de  $\text{TiO}_2$  utilizados neste trabalho.

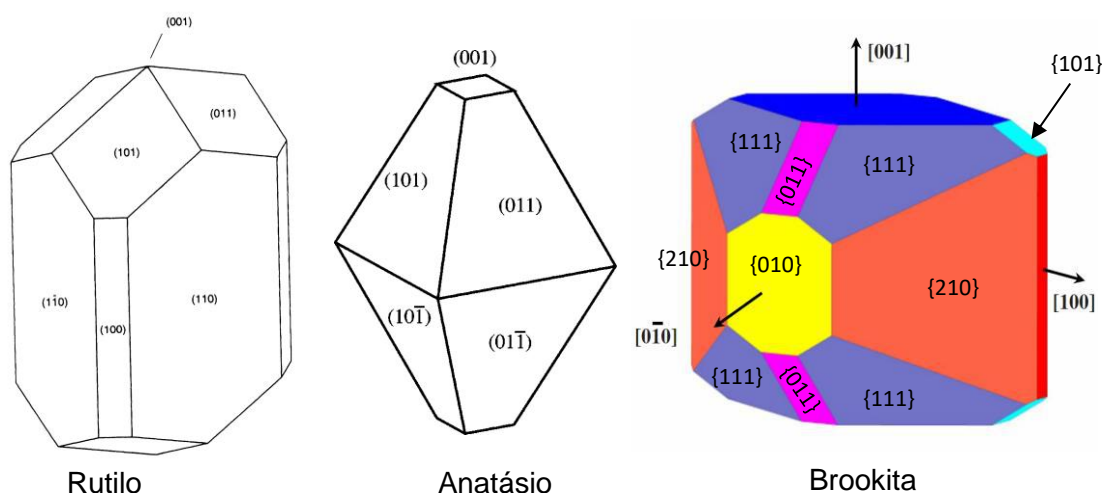


Figura 2.21 – Morfologias de equilíbrio para os cristais de Rutilo [97], Anatásio [95] e Brookita [96].

### 2.8.2.1 Nanobastões de $\text{TiO}_2$

Como mencionado anteriormente, algumas das propriedades dos materiais são fortemente afetadas pelo seu tamanho, morfologia e planos cristalinos expostos em sua superfície [98, 99]. Isto é verdade especialmente para materiais com dimensões na escala nanométrica (vide as propriedades de fotocatalise do anatásio [91]). Em razão disso, o controle da morfologia (aspectos como tamanho, forma, composição, estrutura, entre outros) tem-se tornado imprescindível no aprimoramento das propriedades dos nanomateriais e uma tendência crescente nos últimos anos, como sugerem vários trabalhos na literatura [100–103].

Nesse sentido, uma das abordagens utilizadas é a produção de nanomateriais com geometrias unidimensionais (como nanotubos, nanofios, nanobastões, etc). De modo geral, nanomateriais baseados em  $\text{TiO}_2$  com morfologia 1D apresentam benefícios comuns aos oferecidos por partículas nanométricas de  $\text{TiO}_2$ , porém com maior razão área/volume, conforme observado por ZHOU *et al.* [104].

Além da maior razão área/volume, a morfologia 1D desses materiais confere-lhes propriedades únicas relacionadas, por exemplo, ao movimento dos elétrons e buracos no material - que em nanomateriais baseados em  $\text{TiO}_2$  é um fenômeno governado por confinamento quântico – bem como propriedades de transporte relacionadas a elétrons e fótons, ambos os fenômenos fortemente afetados pela geometria 1D do material [104, 105].

Estão inseridos neste contexto os nanobastões de  $\text{TiO}_2$  anatásio utilizados no presente estudo. Uma das rotas de produção destes materiais consiste na decomposição térmica de nanotubos de titanato de hidrogênio em  $\text{TiO}_2$ -anatásio, que ocorre a partir de cerca de  $550^\circ\text{C}$  [99, 106] e, alguns estudos sugerem que os nanobastões produzidos desta maneira apresentam boas propriedades fotocatalíticas em comparação com o  $\text{TiO}_2$  com formato de partículas [99, 107].

Tanto a morfologia dos nanobastões de  $\text{TiO}_2$  (no que diz respeito à forma da seção transversal e orientação cristalográfica das superfícies) quanto a razão por trás da melhor propriedade fotocatalítica destes materiais (comparada à de seu correlato 0D) ainda necessitam ser melhor elucidadas. No entanto, de acordo com DE ABREU *et al.* [99] os nanobastões de  $\text{TiO}_2$  anatásio produzidos por tratamento térmico de nanotubos de titanato são caracterizados pela existência de planos  $\{001\}$  ao longo de suas faces alongadas. Segundo este estudo, a melhor performance fotocatalítica destes materiais estaria relacionada justamente à existência de uma maior fração de planos de alta energia em sua superfície, o que seria decorrente do seu modo de crescimento a partir dos nanotubos de titanato [99].

Outra rota possível para produção de nanobastões de  $\text{TiO}_2$  a partir de nanotubos de titanato consiste na realização de tratamento hidrotérmico destes último, conforme realizado por LI e XU [98]. Estes materiais consistiram da fase  $\text{TiO}_2$ -anatásio e apresentaram morfologia de nanobastões com faces alongadas correspondentes a planos do tipo  $\{100\}$  e facetas tetragonais nas extremidades – como esquematizado na figura 2.22(c). Segundo os autores, a maior fração de planos  $\{100\}$  seria mais eficaz no aumento da atividade fotocatalítica destes materiais do que o promovido pelas faces com planos  $\{001\}$  e  $\{101\}$  [98].

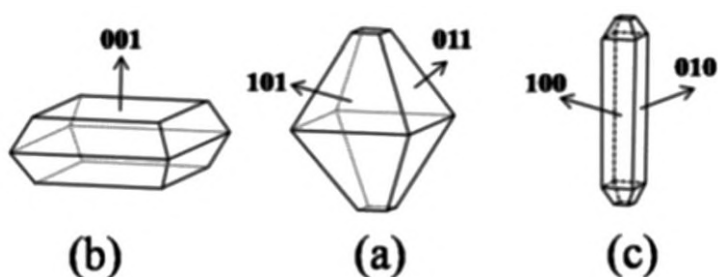


Figura 2.22 – Desenho esquemático das morfologias do anatásio: (a) morfologia de equilíbrio com alta fração de superfícies  $\{101\}$ ; (b) octaedro truncado com fração elevada de superfícies  $\{001\}$  e (c) nanobastão com faces tetragonais com laterais com superfícies  $\{100\}$  (Adaptado [98]).

## 2.9 Nanotubos de Titanato

Como comentado na seção anterior, é possível obter propriedades únicas e inovadoras para materiais até então bastante conhecidos pela humanidade a partir da simples modificação da morfologia dos materiais. Esta nova abordagem abriu inúmeras possibilidades no desenvolvimento de novos materiais, dando origem a área de materiais nanoestruturados como novo conceito na ciência dos materiais. Esta área teve um grande crescimento com a descoberta das nanoestruturas de carbono, dentre as quais a descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 por IJIMA [108] ganha papel de destaque. Desde então, surgiu um grande interesse na produção de uma ampla variedade de materiais com formato nanotubular.

O primeiro relato acerca da produção de nanotubos de titanato é atribuído a KASUGA *et al.* [109] após produzirem nanotubos de diâmetro em torno de 8 nm e

comprimento em torno de 100 nm [109, 110] a partir de uma rota de síntese hidrotérmica alcalina tendo  $\text{TiO}_2$  como precursor [110]. Em razão da dificuldade em caracterizar a estrutura desses materiais (devido ao efeito da textura e de sua dimensão nanométrica, bem como a presença de alguns picos comuns aos do  $\text{TiO}_2$ , dificultarem a interpretação de resultados de difração de raios-X), KASUGA *et al.* [109] supuseram ter produzido nanotubos de  $\text{TiO}_2$ -anatásio. Posteriormente, no entanto, foi demonstrado que estes materiais consistem, de fato, de nanotubos de trititanato de hidrogênio [106].

### 2.9.1 Síntese e Estrutura

A síntese dos nanotubos de titanato proposta por KASUGA *et al.* consiste em submeter uma suspensão de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em solução concentrada de NaOH (10M) a um tratamento hidrotérmico em temperaturas entre 110 e 150°C por cerca de 20h com agitação, sendo o material posteriormente lavado em água e HCl [109, 110].

Após a síntese, o material produzido apresenta composição de trititanato de sódio, com fórmula química  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [106]. Após a etapa de lavagem com água e ácido, seu teor de sódio é reduzido, de maneira que os íons  $\text{Na}^+$  são substituídos por íons  $\text{H}^+$  (dando origem aos nanotubos protonados). Após a lavagem, o material apresenta estrutura cristalina correspondente à fase trititanato de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) [106]. As figuras 2.23 e 2.24 apresentam esquematicamente as estruturas cristalinas do trititanato de sódio não hidratado e trititanato de hidrogênio hidratado, respectivamente (a estrutura observada nos nanotubos, no entanto, pode ser distinta dessas, especialmente no que diz respeito à presença de moléculas de água entre as camadas de titanato).

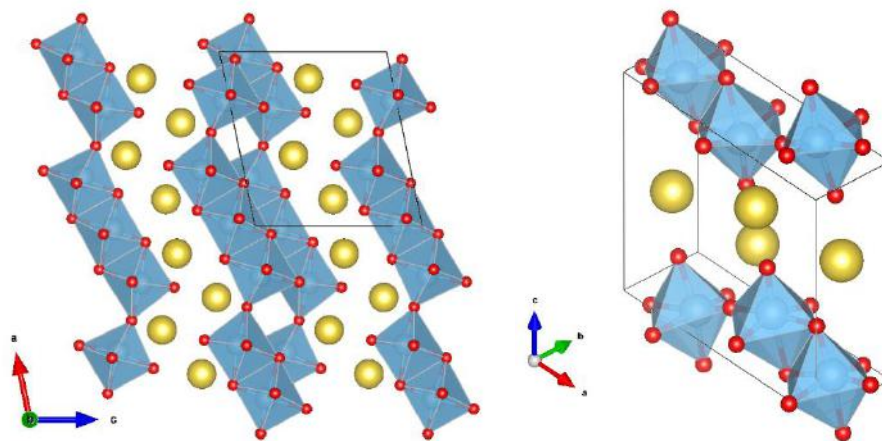


Figura 2.23 - Representação da estrutura cristalina do trititanato de sódio  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  - (criada no software VESTA 3).

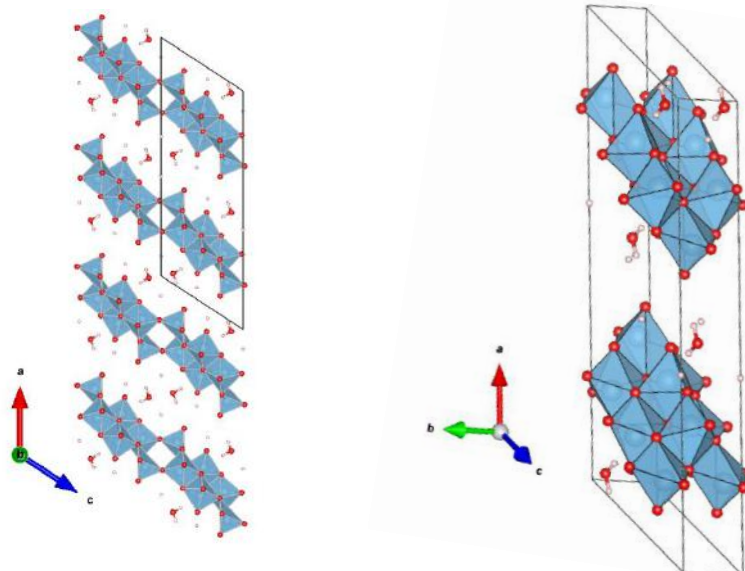


Figura 2.24 – Representação da estrutura cristalina do trititanato de hidrogênio hidratado  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  - (criada no software VESTA 3).

O mecanismo de formação dos nanotubos ainda não é completamente conhecido. Acredita-se que sua formação ocorre a partir da ‘dissolução’ do óxido de titânio, que formaria estruturas bidimensionais (nanofolhas) lamelares de titanato de sódio (constituídas de camada de octaedros de  $\text{TiO}_6$  alternadas com camada de íons de sódio). Os nanotubos de titanato de sódio seriam formados a partir do enrolamento destas “nanofolhas” [111].

Os nanotubos de titanato produzidos pela rota hidrotérmica alcalina sugerida por KASUGA *et al.* [109] apresentam paredes múltiplas, com distância entre as camadas da parede em torno de 0,78 nm (referente à distância interplanar do plano (200) do  $H_2Ti_3O_4$ ) [106] e, segundo BAVYKIN e WALSH [111], nanotubos com diâmetro interno em torno de 2-20 nm e abertos nas duas extremidades podem ser produzidos por essa técnica. As figuras 2.25 e 2.26 apresentam algumas imagens MET de nanotubos produzidos por essa técnica [112] evidenciando que os nanotubos apresentam estrutura de paredes múltiplas e com extremidades abertas.

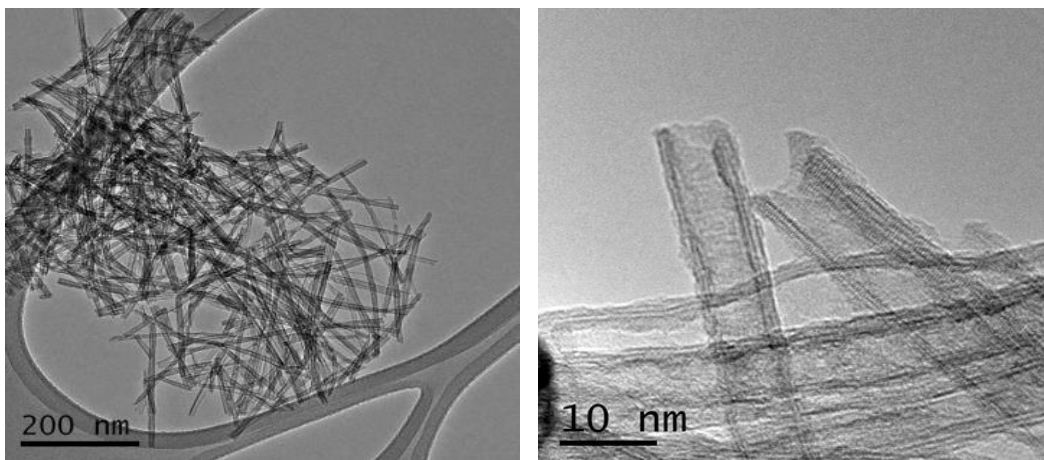


Figura 2.25 – Imagem de MET da amostra TTNT-Low, caracterizada por nanotubos de diâmetro em torno de 7-10 nm e comprimento superior a 100nm [13].

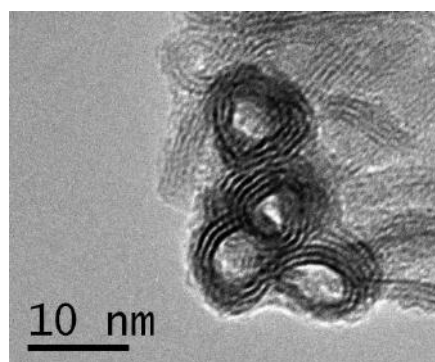


Figura 2.26 – Vista transversal dos nanotubos de trititanato de hidrogênio [106].



## 2.9.2 Principais Aplicações

Apesar dos nanotubos de titanato ainda serem de origem recente, apresentam potencial para aplicação em diferentes áreas. Dentre elas, estes materiais encontram potencial de serem utilizados como eletrodos para células fotovoltaicas DSSC (*Dye Sensitive Solar Cells*), eletrodos negativos para baterias de lítio, como suporte para eletrocatalisadores para oxidação em células a combustível [111], bem como na área de armazenamento de hidrogênio como armazenador por fisissorção [111, 113] e na melhora da cinética de sorção de hidretos metálicos [13, 114]. Além disso, estes materiais são precursores dos nanobastões de  $\text{TiO}_2$ , que são materiais interessantes para aplicação na área de catálise e fotocatálise pelos motivos mencionados anteriormente em 2.8.2.1.

## 2.10 Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia é uma das maneiras mais comuns para melhorar a cinética de hidretos metálicos [70] devido à formação de materiais nanoestruturados, além de ser muito utilizado na síntese e desenvolvimento de novas ligas para armazenamento de hidrogênio [41, 115]. Isto se deve ao fato de este ser um processo de alta energia, possibilitando a criação de materiais fora das condições de equilíbrio termodinâmico – muitos dos quais não são possíveis de serem produzidos por outras rotas de síntese – e de granulometria muito fina. Em razão disso, esse tipo de processamento é chamado também de moagem reativa (*reactive milling* ou *mechanical alloying*).

Os moinhos mais usuais para este tipo de processamento são moinhos de atrição, moinhos vibratórios e moinhos planetários [70, 116].

### 2.10.1 Efeito da Moagem Reativa do $\text{MgH}_2$

A técnica de moagem de alta energia é bastante atraente para processamento de hidretos metálicos e é uma das principais formas usadas para melhorar a cinética de

sorção do hidreto de magnésio [47, 58, 81, 117, 118]. Esse processo promove a ativação do hidreto (criação de superfícies ativas do material) pela quebra da camada de óxido que se forma usualmente na superfície das partículas de magnésio. A ativação é acompanhada da redução do tamanho de partículas e cristalitos (à ordem nanométrica), o que acarreta no aumento da sua área superficial, além de aumentar a densidade de defeitos e tensão interna nas partículas. A geração de defeitos e tensões residuais é benéfica para o armazenamento de hidrogênio, podendo favorecer o processo de dissociação das moléculas de hidrogênio devido à existência de maior quantidade de sítios para dissociação, além de permitir a difusão gasosa elevada para o centro da partícula através de trincas presentes nas partículas [70].

Para o hidreto de magnésio foi observado que após algumas horas de moagem, mesmo em temperatura ambiente, ocorre formação da fase  $MgH_2 \gamma$ , metaestável [47]. A ocorrência dessa transformação contribui também para a redução drástica da formação de camada de óxido na superfície da partícula [70].

Por ser menos estável que o  $MgH_2\text{-}\beta$ , a formação da fase gama contribui para a redução da temperatura de dessorção do hidreto de magnésio. No entanto, após realização de um ciclo de absorção/dessorção esta fase dá lugar ao  $MgH_2\text{-}\beta$ . A reversão da fase gama do hidreto promove um aumento na temperatura de dessorção, porém não ocasiona uma mudança significativa nas cinéticas de sorção do hidreto, indicando que a principal contribuição para o processo de sorção de hidrogênio do hidreto de magnésio é a formação de hidreto em escala nanométrica durante a moagem e não a presença da fase gama (mais instável) [47].

## **2.11 Nanocompósitos $MgH_2\text{-}TiO_2$**

Como comentado na seção 2.7, óxidos de metais de transição em geral apresentam bom desempenho como catalisadores para o hidreto de magnésio. Dentre estes, encontra-se o óxido de titânio, que apresenta uma performance intermediária com relação aos principais óxidos analisados. No entanto, o aprimoramento de suas

propriedades catalíticas poderia tornar este material mais competitivo com relação aos demais, o que, aliado a seu baixo custo e alta disponibilidade o tornaria um bom candidato como catalisador do hidreto de magnésio. Este trabalho visa avaliar esta possibilidade para nanomateriais baseados em  $\text{TiO}_2$  com morfologia fora do equilíbrio.

CROSTON [78] e CROSTON *et al.* [119] estudaram o efeito da adição de 4 grupos de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  produzidos a partir de precursor orgânico, calcinadas em diferentes temperaturas, na cinética de dessorção do hidreto e observaram que o grupo de nanopartículas que apresentou maior área superficial ( $\text{TiO}_2$  amorfo) foi o que apresentou o melhor efeito na redução da temperatura de início de dessorção do composto, indicando que a área superficial tem um efeito importante nas propriedades catalíticas do aditivo. Além disso, os autores observaram também alteração do mecanismo de dessorção do material aditivado comparado ao hidreto puro: O  $\text{MgH}_2$  puro após a moagem apresentou um mecanismo misto dos modelos de controle superficial e contração volumétrica (CV), tendo como etapa limitante, a movimentação da interface  $\text{Mg-MgH}_2$ , enquanto o  $\text{MgH}_2$  aditivado com  $\text{TiO}_2$  apresentou um mecanismo do tipo Johnson-Mehl-Avrami (que deu origem ao JMAK), caracterizado pela nucleação de Mg no interior dos grãos e na superfície do  $\text{MgH}_2$  [119].

Um dos aspectos que ainda não está totalmente elucidado na literatura, no entanto, diz respeito ao papel dos diferentes polimorfos do  $\text{TiO}_2$  ou mesmo se o tamanho de partícula têm, de fato, um efeito na eficiência catalítica do  $\text{TiO}_2$  na decomposição do  $\text{MgH}_2$  [120].

Com relação aos polimorfos do óxido de titânio, estudos realizados por JUNG *et al.* [121], PANDEY *et al.* [122] e VUJASIN *et al.* [120] mostraram que a fase rutilo do óxido de titânio é a que apresenta melhor efeito na cinética de dessorção de hidrogênio do hidreto de magnésio (ao contrário do observado por CROSTON *et al.* [119], em que o material amorfo e o anatásio apresentaram melhores performances que o rutilo na

redução da temperatura de decomposição do hidreto de magnésio). No entanto, a diferença de área específica pode ter contribuído significativamente para este efeito.

O bom desempenho encontrado para o rutilo é explicado em termos da similaridade entre as estruturas cristalinas deste polimorfo com a do  $\text{MgH}_2\text{-}\beta$ . Em razão de ambos apresentarem estrutura tetragonal tipo rutilo com parâmetros de rede próximos ( $a=b=4.5163$  A e  $c=3.0205$  A para o  $\text{MgH}_2\text{-}\beta$  e  $a=b=4.5172$  A e  $c=2.943$  A para o  $\text{TiO}_2$ -rutilo) [121], os autores sugerem maior facilidade para a formação de uma interface  $\text{MgH}_2/\text{TiO}_2$  de alta coerência entre ambas as fases [120]. A formação de uma interface com estas características favorece o contato íntimo entre o hidreto e o aditivo, permitindo mais facilmente a ocorrência dos mecanismos comentados na seção 2.6.3. Além disso, facilitaria a nucleação do hidreto durante a etapa de absorção de hidrogênio.

Outro aspecto associado à propriedade catalítica do material é a formação de espécies reduzidas do titânio (e.g.  $\text{Ti}^{+3}$ , que teria um papel importante no processo catalítico da decomposição do hidreto de magnésio). Segundo relatos encontrados na literatura, as taxas de redução do  $\text{TiO}_2$  para as fases rutilo e anatásio são similares, porém a fase rutilo apresenta ligeiramente maior facilidade de redução em atmosfera de hidrogênio que o anatásio [122, 123], apresentando taxa de redução (por unidade de área) 2,5 vezes superior que o anatásio (o que é sugerido como função da diferença de densidade de cátions e ânions nas superfícies dos dois polimorfos) [123], indicando forte dependência da área específica do material. Um exemplo desse efeito é o resultado obtido por CROSTON *et al* [119] em que o anatásio apresentou atividade catalítica superior ao rutilo (o que os autores atribuem à maior facilidade na redução do titânio em titânio metálico para o anatásio). Porém, como também sugerem os autores, essa diferença na cinética se deve à diferença de área superficial entre as partículas de rutilo e anatásio utilizadas [119].

De toda maneira, independentemente do polimorfo que se considera, o óxido de titânio geralmente se encontra na forma reduzida (com excesso de Ti em comparação

com o oxigênio), levando ao aparecimento de íons  $Ti^{+3}$ . Nesta forma, o óxido pode apresentar fórmula química  $TiO_{2-x}$  (lacunas de O) ou  $Ti_{1+x}O_2$  (Ti intersticial) [120]. Com relação ao papel do íon  $Ti^{+3}$  no processo de dessorção de hidrogênio do  $MgH_2$ , foi proposto por CUI *et al.* [124] que o processo se daria da seguinte forma: (1) a espécie  $Ti^{+3/+4}$  aceitaria um elétron do íon  $H^-$ , (2) mudaria sua valência para +2 ( $Ti^{+2}$ ) juntamente com o enfraquecimento da ligação Mg-H, (3) H dissociaria do Mg e (4) recombinaria em  $H_2$ , como ilustrado na figura 2.27.

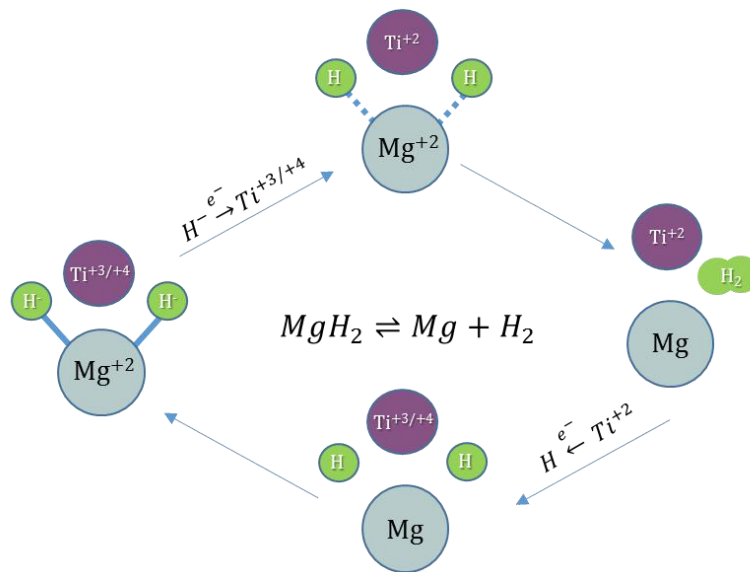


Figura 2.27 – Representação esquemática do mecanismo catalítico de  $MgH_2$  dopado com Ti multivalente (adaptado de [124]).

Além do claro papel catalítico do  $TiO_2$  no processo de absorção/dessorção de hidrogênio do hidreto de magnésio, alguns estudos reportam a ocorrência de migração de átomos de H da superfície do  $TiO_2$ -rutilo para o bulk do óxido, em oposição ao fenômeno de dessorção de  $H_2$  – ou  $H_2O$  – como é esperado para superfícies óxidas hidroxiladas [125, 126]. Esta observação de que o processo de difusão de hidrogênio através do  $TiO_2$  seja relevante em determinadas condições, levanta a possibilidade de partículas de óxido de titânio atuarem também como facilitadores da difusão do hidrogênio para o meio da partícula de Mg (ou no sentido contrário no caso da dessorção).

O mecanismo de difusão para o rutilo é descrito em [127, 128] e cálculos de primeiros princípios mostraram que o processo de difusão de hidrogênio da superfície para o bulk do TiO<sub>2</sub>-anatásio é termodinâmica e cineticamente favorável [129]. Para o TiO<sub>2</sub>-rutilo, a difusão através da estrutura é explicada em termos de sua estrutura cristalina: por apresentar metade de seus sítios octaédricos vazios, sua estrutura apresenta “canais abertos” paralelos ao eixo c, por onde a difusão de átomos pequenos (como H e Li) é facilitada [130] (a difusão do H no TiO<sub>2</sub>-rutilo é descrita por  $D_H = 1.8 \times 10^{-3} \exp(-0.59 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ , que na temperatura de 300K corresponderia a  $2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  [131]).

Além dos efeitos comentados acima, estudos recentes realizados por JARDIM *et al.* [12, 13] e PEREIRA [14] indicaram efeito positivo de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> com morfologia 1D nas propriedades de sorção do MgH<sub>2</sub>.

O estudo realizado por PEREIRA [14] foi uma continuação do trabalho de JARDIM *et al.* [12, 13] e realizou comparação de nanotubos de titanato de hidrogênio e 3 grupos de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> com mesma estrutura cristalina (fase anatásio) – sendo uma delas com tamanho médio de partículas entre 100-300 nm (KA-100), e as outras duas com área superficial comparável porém apresentando morfologias diferentes (uma com formato de nanobastões de TiO<sub>2</sub> e a outra com o formato de equilíbrio do anatásio) quanto ao efeito na cinética do MgH<sub>2</sub>. Neste trabalho, os nanobastões de TiO<sub>2</sub> e as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> com formato de equilíbrio obtiveram as melhores performances como catalisadores do hidreto de magnésio, em que os nanobastões tiveram cinética ligeiramente superior, indicando que a morfologia dos aditivos pode ter contribuído positivamente para o papel catalítico do material.

A razão para explicar o papel da morfologia ainda não está elucidada, mas foram propostos dois mecanismos de atuação em que a morfologia 1D poderia ter um efeito positivo na cinética:

(1) efeito da estrutura de superfície do óxido 1D (cuja superfície é constituída de planos cristalográficos mais energéticos que o seu correlato 0D) na catálise da reação de dissociação/recombinação do hidrogênio;

(2) além das propriedades catalíticas do  $\text{TiO}_2$ , o formato unidimensional poderia favorecer a difusão de hidrogênio dissociado entre o seio da partícula de hidreto e a atmosfera, em que a partícula ou a interface  $\text{TiO}_2\text{-MgH}_2$  atuaria como caminho preferencial de difusão de hidrogênio, como ilustrado na figura 2.28.

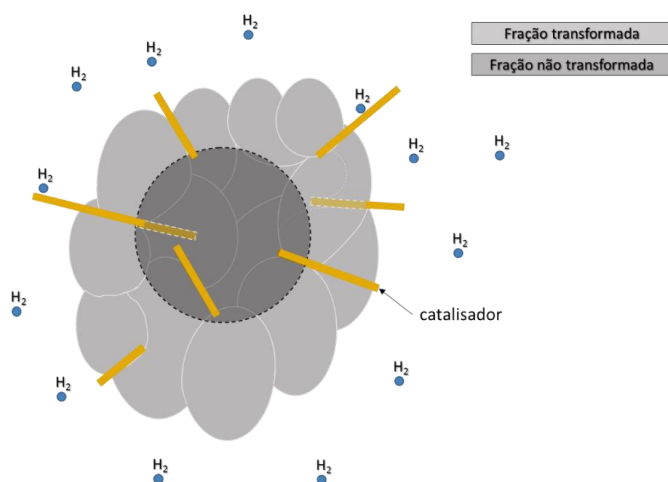


Figura 2.28 – Esquema ilustrativo proposto para a criação de caminhos preferenciais de difusão por nanomateriais com morfologia 1D através do catalisador ou pela interface catalisador-hidreto, facilitando a chegada/saída do hidrogênio no interior dos aglomerados de  $\text{Mg/MgH}_2$  (Com permissão de [14]).

A tabela 2.2 apresenta alguns valores para as propriedades cinéticas do hidreto de magnésio com adição de óxido de titânio obtidas na literatura.

Tabela 2.2 – Cinéticas de sorção de hidrogênio de compostos de MgH<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> encontradas na literatura.

Material	Aditivo	Processamento	ABSORÇÃO			DESORÇÃO			Ref.		
			T (°C)	P (bar)	Cinética	Capacidade (%p.p.H <sub>2</sub> )	T (°C)	P (bar)		Cinética	Capacidade (%p.p.H <sub>2</sub> )
MgH <sub>2</sub> + 6,25 %p. TiO <sub>2</sub>	Nanopartículas 25 nm	Moagem de bolas (Uniball-5) por 20 h Moagem de bolas (SPEX 8000) por 10 h (atm Argônio – 6 bar) e prensagem de pastilhas cerâmicas com 5%p. de grafite natural expandido.	300	10	5,5 %p. (5min) [91,7% max]	6,0	325	1,0	5,5 %p. (5min) [91,7% max]	6,0	POLANSKI <i>et al.</i> , 2009 [113]
MgH <sub>2</sub> + 5 %p. TiO <sub>2</sub>	Tamanho de Cristalito (182 nm)		340	8	~1,5 - 2,5%p. (5min) [50% max]	5,0 - 5,5	340	1,2	~0,5 - 1 %p (5min) [20% max]	5,0 - 6,0	GATTIA <i>et al.</i> , 2014 [127]
MgH <sub>2</sub> + 2 %mol TiO <sub>2</sub> (5,84%p.)	Nanopartículas 40 nm	Pré moagem MgH <sub>2</sub> (15 bar H <sub>2</sub> , 600 RPM, 20 h) + Moagem com aditivo (atm Argônio, 600 RPM, 30 min)	300	50	~6,2 %p. (em menos de 20 s) [100% max]	6,2	---	---	---	---	PITT <i>et al.</i> , 2012 [128]
	Nanopartículas de rutilo (100-200 nm)				0,78 %p./min (taxa entre 0 e 80% da capacidade) - ~3,9%p. (5min) [88,6% max]	4,40					
MgH <sub>2</sub> + 5 %mol TiO <sub>2</sub> (13,78%p.)	Nanopartículas de anatásio (15-50 nm)	Moagem de bolas (SPEX8000) por 1h (razão bola/pó 10:1)	300	10	0,3 %p./min (taxa entre 0 e 80% da capacidade) - ~1,5%p. (5min) [76,9% max]	1,95	---	---	---	---	JUNG <i>et al.</i> , 2007 [116]
	Nanopartículas TiO <sub>2</sub> anatásio + rutilo – P25 (30-50 nm)				0,72 %p./min (taxa entre 0 e 80% da capacidade) - ~3,57%p. (5 min) [100% max]	3,57					
MgH <sub>2</sub> + 20 %p. TiO <sub>2</sub>	Nanopartículas TiO <sub>2</sub> amorfas (área BET: 455 m <sup>2</sup> /g)	Moagem de bolas (FRITSCH P5) – ciclos de 1h a 250 RPM+30min de descanso (Total 20h; 24:1; atm Argônio)	300	6	~80% da capacidade em 10min	---	300	0,1	~90% da capacidade em 10min	---	CROSTON <i>et al.</i> , 2010 [114]
	Nanobastões de anatásio - (produzidos de nanotubos de titanato tratados a 550°C) - (área BET: 89,75 m <sup>2</sup> /g)		300	10	5,16 %p. (5min) [85,1% max]	6,06	300	0,1	~2,6 %p. (5min) [43,4% max]	5,99	JARDIM <i>et al.</i> , 2015 [12] e PEREIRA, 2016 [14]
	NPs de TiO <sub>2</sub> anatásio com formato de equilíbrio - (produzidos de nanotubos de titanato tratados em ácido) - (área BET: 108 m <sup>2</sup> /g)	Pré moagem MgH <sub>2</sub> (2 bar H <sub>2</sub> , 300 RPM, 24 h) + Moagem com aditivo (2 bar H <sub>2</sub> , 300 RPM, 24 h)	350	10	~4,52%p. (5min) [73,3% max]	6,17	350	0,1	~5,88 %p. (5min) [100% max]	5,88	
MgH <sub>2</sub> + 5 %p. TiO <sub>2</sub>			300	10	~4,73%p. (5min) [92,0% max]	5,14	300	0,1	~2,17 %p. (5min) [38,4% max]	5,65	
			350	10	~4%p. (5min) [71,3% max]	5,61	350	0,1	~5,55 %p. (5min) [99,7% max]	5,57	PEREIRA, 2016 [14]
	NPS de TiO <sub>2</sub> anatásio comercial KA100 (área BET: 3,9 m <sup>2</sup> /g)		300	10	~3,66%p. (5min) [85,1% max]	4,30	300	0,1	~2,04 %p. (5min) [46,2% max]	4,41	
			350	10	~1,67%p. (5min) [50% max]	3,34	350	0,1	~3,29 %p. (5min) [96,5% max]	3,41	



### **3 MATERIAIS E METODOLOGIA**

A proposta para este trabalho se baseia no estudo realizado por PEREIRA [14] e consiste na avaliação do efeito catalítico de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com formato 1D (produzidas a partir de nanotubos de titanato de hidrogênio submetidos a diferentes condições de tratamentos térmicos) nas propriedades de sorção de hidrogênio do hidreto de magnésio.

O hidreto de magnésio utilizado para preparação das amostras é o fornecido comercialmente pela Sigma Aldrich (com 99,4% de pureza), e os catalisadores foram sintetizados em laboratório.

#### **3.1 Nanopartículas de $\text{TiO}_2$**

Os catalisadores foram produzidos a partir do tratamento térmico dos nanotubos de titanato de hidrogênio nas temperaturas de 550°C, 650°C e 750°C por 2 h (denominadas NR550, NR650 e NR750 respectivamente), promovendo a formação de nanobastões de  $\text{TiO}_2$ -anatásio a partir dos nanotubos de titanato de hidrogênio [106].

As temperaturas de tratamento escolhidas visaram avaliar o efeito do aumento da temperatura no tamanho e na morfologia dos nanobastões formados em cada condição, tendo como partida a temperatura de 550°C a partir da qual há conversão completa da fase de titanato de hidrogênio dos nanotubos para a fase  $\text{TiO}_2$ -anatásio dos nanobastões [106].

#### **3.2 Nanotubo de Trititanato de Hidrogênio (TTNT/H)**

Os nanotubos de titanato são os precursores dos nanobastões e sua síntese foi feita através de uma rota hidrotérmica alcalina [106, 107] utilizando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ -anatásio como precursor e solução 10 M de NaOH. Como precursor, foi utilizado  $\text{TiO}_2$ -anatásio comercial COTIOX KA-100 fabricado pela empresa COSMO Chemical [134].

Para a síntese hidrotérmica, utilizou-se um reator de alta pressão de modelo Berghof Instruments GmbH – BR 500. Para cada lote de material sintetizado, 8,4 g de  $\text{TiO}_2$ -anatásio (KA-100) foram misturados em 350 ml de solução de NaOH (10 M) e então submetidos a tratamento hidrotérmico na temperatura de  $120^\circ\text{C}$  por 24h sob agitação de 320 RPM.

Após a síntese, o material é composto de trititanato de sódio hidratado (TTNT-High Na), de fórmula química  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [106]. Posteriormente, o material foi submetido a uma sequência de lavagem com água destilada até que o pH da suspensão atingisse valor em torno de 9.

A etapa de lavagem consistiu em completar o béquer com água destilada até que o volume da suspensão seja de 600 ml e em seguida agitar a mistura por cerca de 40 minutos. Após a etapa de agitação, a suspensão foi deixada em repouso por 1h para decantação dos nanotubos. Em seguida, a água remanescente foi removida e o béquer novamente preenchido com água destilada até 600 ml, repetindo-se o ciclo de lavagem até que o valor do pH da mistura fosse próximo de 9.

Após a lavagem com água destilada, iniciou-se o processo de lavagem ácida da mistura através da adição de solução de HCl (1 M) até que o pH atingisse valor 1,5. Atingido este valor de pH, o material foi filtrado e submetido à etapa de secagem em estufa por 24 h, de forma que, ao término deste procedimento, o material apresenta estrutura com baixo teor de sódio e desidratado, constituindo os designados nanotubos de trititanato de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) – ou com baixo sódio – (TTNT-H) [106]. Os nanotubos produzidos dessa maneira apresentam paredes múltiplas com cerca de 3–5 camadas, diâmetro externo em torno de 7–10 nm e comprimento na faixa de centenas de nanômetros [106].

Os nanotubos foram utilizados para a síntese dos nanobastões de  $\text{TiO}_2$  anatásio e estes, por sua vez, foram misturados ao hidreto de magnésio em moinho de bolas planetário para a formação de compósito  $\text{MgH}_2+5\%p.$  de  $\text{TiO}_2$ . Utilizando a mesma

metodologia que a utilizada em trabalhos anteriores [12, 14, 48], porém modificando as condições de tratamento térmico dos nanobastões, como comentado anteriormente.

### 3.3 Preparação dos compósitos

Para preparação dos compósitos foi usada a mesma rota de processamento utilizada em [14, 48, 135], que consiste na moagem do hidreto de magnésio por 24h a 300 RPM e posterior mistura do aditivo na quantidade de 5% em peso (%p.). A moagem prévia do hidreto tem como objetivo principal promover a ativação do  $MgH_2$  pela quebra do óxido que se forma usualmente na superfície das partículas de magnésio, além de promover a redução do tamanho de partícula e de cristalitos para ordem nanométrica, conforme mencionado na seção 2.10.

A etapa de mistura do aditivo foi feita via moagem da amostra, esta com duração de 20 minutos, para garantir boa distribuição do catalisador em meio ao hidreto e formação do nanocompósito  $MgH_2-TiO_2$ . A moagem foi realizada sob atmosfera de 2 bar de hidrogênio em moinho planetário de bolas (Pulverisette 6 - Fritsch) com vaso de aço inoxidável hermeticamente fechado e 8 bolas de carbeto de tungstênio (figura 3.1).

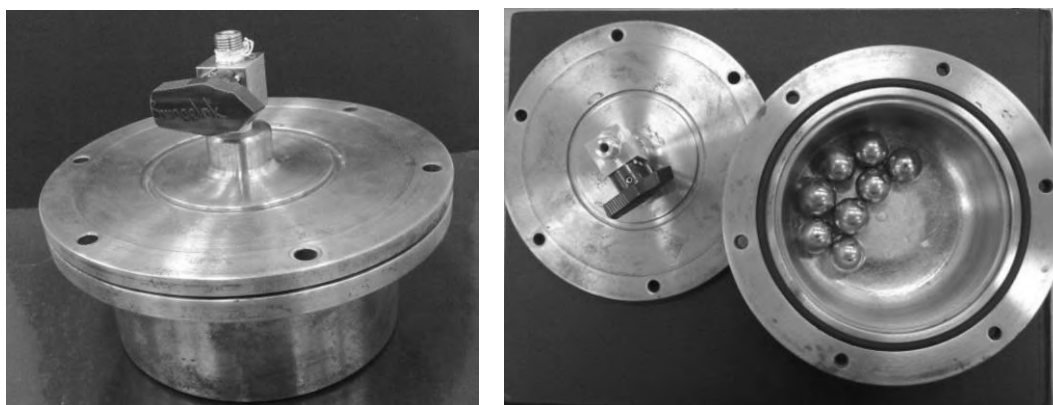


Figura 3.1 - Vaso de moagem e bolas de carbeto de tungstênio utilizados para preparação das amostras.

Para a etapa de mistura do catalisador no hidreto, foi utilizada a mesma velocidade de rotação que a utilizada para o hidreto puro (300 RPM) para cada uma das condições de tratamento do catalisador e, para os nanobastões tratados a  $550^{\circ}C$ , uma segunda amostra foi preparada utilizando 100 RPM na etapa de mistura do catalisador, de modo

a avaliar o efeito da energia de moagem da etapa de preparação do compósito nas propriedades de sorção do material. As amostras utilizadas nesse trabalho foram as seguintes:

- $MgH_2+5\%p.$  de nanobastões de  $TiO_2$ (NR550);
  - Moagem: 300RPM - 20 minutos; - NR550/300
  - Moagem: 100RPM - 20 minutos; - NR550/100
- $MgH_2+5\%p.$  de nanobastões de  $TiO_2$ (NR650);
  - Moagem: 300RPM - 20 minutos; - NR650/300
- $MgH_2+5\%p.$  de nanobastões de  $TiO_2$ (NR750);
  - Moagem: 300RPM - 20 minutos; - NR750/300

É importante destacar que devido à alta reatividade do hidreto de magnésio na presença de oxigênio e humidade, as etapas que envolvem o manuseamento do material foram realizadas sob atmosfera inerte (argônio) em câmara *glove box*.

### **3.4 Estudo Preliminar**

Antes de realizar a análise do efeito dos nanomateriais de  $TiO_2$  junto ao hidreto foi feito estudo preliminar da influência das condições de hidrogenação no aditivo puro. Para essa análise, amostra de nanobastões de  $TiO_2$  tratados a  $550^\circ C$  (NR550) foi submetida a ensaio de absorção de hidrogênio na temperatura de  $300^\circ C$  e 10 bar de pressão em câmara PCT e suas propriedades ópticas/eletrônicas foram caracterizadas por meio de análise de Espectroscopia de Reflectância Difusiva (DRS), detalhada a seguir.

### **3.5 Caracterização**

A caracterização das amostras visou avaliar aspectos a respeito da composição (química e cristalográfica) e da microestrutura (tamanho, distribuição e morfologia de partículas) dos aditivos utilizados e o possível efeito da adição destes na microestrutura e nas propriedades de sorção de hidrogênio do hidreto de magnésio após a moagem.

As técnicas utilizadas para caracterização foram Difração de Raios-X (DRX), análise de área superficial BET do aditivo puro, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Ensaio de Cinética de Absorção/Dessorção de Hidrogênio, conforme esquematizado na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Técnicas de caracterização e amostras analisadas

DRX	MET	BET	Ensaio de Cinética de Sorção de H <sub>2</sub>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Aditivos:</b></li> <li>• NR550;</li> <li>• NR650;</li> <li>• NR750;</li> <li>• MgH<sub>2</sub>(antes da moagem);</li> <li>• <b>Após Moagem:</b></li> <li>• MgH<sub>2</sub> - 24h</li> <li>• MgH<sub>2</sub>+5%p. NR550/300;</li> <li>• MgH<sub>2</sub>+5%p. NR650/300;</li> <li>• MgH<sub>2</sub>+5%p. NR750/300;</li> <li>• MgH<sub>2</sub>+5%p. NR550/100;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Aditivos:</b></li> <li>• NR550;</li> <li>• NR650</li> <li>• NR750;</li> <li>• <b>Após Moagem:</b></li> <li>• MgH<sub>2</sub>+5%p. NR550/300;</li> <li>• MgH<sub>2</sub>+5%p. NR650/300;</li> <li>• MgH<sub>2</sub>+5%p. NR750/300;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Aditivos:</b></li> <li>• NR550;</li> <li>• NR650</li> <li>• NR750;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• MgH<sub>2</sub> (antes da moagem);</li> <li>• MgH<sub>2</sub> - 24h;</li> <li>• MgH<sub>2</sub>+5%p. NR550/300;</li> <li>• MgH<sub>2</sub>+5%p. NR650/300;</li> <li>• MgH<sub>2</sub>+5%p. NR750/300;</li> <li>• MgH<sub>2</sub>+5%p. NR550/100;</li> <li>• <b>Aditivo:</b></li> <li>• NR550 (estudo preliminar)</li> </ul>
	MEV	DRS	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• MgH<sub>2</sub> (antes da moagem);</li> <li>• MgH<sub>2</sub> - 24h;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Aditivo:</b></li> <li>• NR550 (estudo preliminar);</li> </ul>	

### 3.5.1 Difração de Raios-X (DRX)

Foram realizadas análises de difração de raios-x nas amostras dos aditivos *in natura* e após a moagem com o hidreto de magnésio para avaliar sua constituição cristalográfica e as fases formadas após a moagem. O equipamento utilizado foi o difratômetro de modelo D8 DISCOVER, da Bruker, e radiação Cu- $\alpha$ , de comprimento de onda  $\lambda=1,5418$  Å. Foi utilizado modo de varredura de tempo fixo (0,6 s em cada ângulo), com passo de 0,02° e ângulo (2 $\theta$ ) variando entre 10° e 80°.

### 3.5.2 Microscopia Eletrônica

#### 3.5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas para comparação dos hidretos puros antes e depois da moagem. O microscópio utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura Quanta FEG 450, localizado no laboratório

CENANO do Instituto Nacional de Tecnologia. As imagens foram obtidas usando voltagem de aceleração de 20KV em modo de aquisição por elétrons retroespalhados (BSE).

### **3.5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As análises de microscopia foram realizadas em microscópio eletrônico de transmissão com varredura S/TEM Tecnai G20 FEG 200kV, localizado no Núcleo de Microscopia do Centro Nacional de Biologia Estrutural e Bioimagem (CENABIO/UFRJ), e consistiram basicamente na obtenção de imagens em campo claro e campo escuro de amostras dos aditivos puros para caracterização da morfologia e tamanho de partículas e amostras de nanocompósitos MgH<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> após a etapa de moagem para avaliar a dispersão dos aditivos em meio ao hidreto.

#### **3.5.2.2.1 Caracterização dos aditivos puros**

A caracterização dos aditivos puros foi feita por meio da avaliação da distribuição de tamanho de partícula e de razão de aspecto das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> a partir de imagens obtidas com magnificação em torno de 44000X e 75000X de diferentes regiões do material. Para auxiliar na identificação de partículas individuais em meio aos aglomerados formados na amostra, diferentes imagens em campo escuro foram obtidas para cada região a partir da seleção de feixes difratados pela fase TiO<sub>2</sub>-anatásio, como detalhado na seção 3.5.2.3.

A análise das imagens em campo escuro foi feita através de uma rotina de processamento semi-automatizada utilizando software *ImageJ*. Esta rotina é apresentada em mais detalhes no Apêndice A, e, de modo geral, consistiu na realização de uma etapa de redução de ruído para melhorar a qualidade da imagem seguida da binarização da imagem, processamento da imagem binária e identificação e medição dos objetos (*ROI – Regions of Interest*) a partir da imagem binária processada.

Apesar das imagens em campo escuro apresentarem contraste mais simples comparativamente às de campo claro, alguns efeitos relacionados à obtenção das

imagens (partículas ligeiramente foras da condição de Bragg, formação de franjas de espessura, sobreposição parcial de uma partícula a outra que tenha difratado, etc) podem gerar artefatos na imagem de campo escuro, dificultando – ou mesmo induzindo a erros – a etapa de identificação dos objetos após binarização da imagem. Em razão disso, após a etapa de pós processamento da imagem binária, este resultado foi comparado com as imagens originais em campo escuro e campo claro com o objetivo de descartar objetos identificados erroneamente ou corrigir o contorno de partículas parcialmente identificadas.

Por fim, foi realizada a medição dos objetos identificados. Para tal foram considerados os parâmetros: comprimento de Feret (ou diâmetro de Feret – consiste na distância máxima entre dois planos paralelos que restringem o objeto), comprimento mínimo de Feret (ou diâmetro mínimo de Feret – consiste na distância mínima entre dois planos paralelos que restringem o objeto) e razão de aspecto (definida como a razão entre o eixo maior e o eixo menor de uma elipse que envolve o objeto) [136], usados como medidas do comprimento, largura e como indicador de forma, respectivamente, durante as medições das partículas. Ao longo de toda a análise, os objetos que tocavam as bordas das imagens foram desconsiderados.

#### **3.5.2.2.2 Caracterização dos compósitos**

A caracterização dos compósitos via microscopia eletrônica teve como principal objetivo a observação da sua distribuição em meio ao hidreto de magnésio. Para tal, foram utilizadas imagens em campo escuro a partir da seleção de feixes difratados pela fase  $\text{TiO}_2$ -anatásio de maneira semelhante ao utilizado para partículas de aditivo puro. No entanto, ao contrário das amostras dos aditivos puros, a análise via MET dos compósitos  $\text{MgH}_2$ - $\text{TiO}_2$  teve apenas um caráter qualitativo para avaliar a dispersão dos hidretos junto ao magnésio.

É importante observar que o hidreto de magnésio tem alta sensibilidade ao feixe de elétrons [12, 137, 138], de maneira que o hidreto se decompõe rapidamente no

microscópio eletrônico, levando à formação de Mg e MgO, o que dificulta a observação da estrutura dos hidretos após a etapa de moagem mecânica.

### 3.5.2.3 Obtenção das imagens em campo escuro

A formação da imagem em campo escuro consiste na seleção de um dos feixes difratados pela amostra – seja pelo posicionamento da abertura da objetiva do microscópio ou pela inclinação do feixe de elétrons – como esquematizado na figura 3.2. Desta maneira, as regiões da amostra que seriam responsáveis pela geração dos feixes difratados selecionados pela abertura da lente apareceriam com contraste claro na imagem final, enquanto as demais regiões apareceriam com contraste escuro [139]. Com isso, é possível distinguir fases distintas em um material composto ou mistura de materiais, ou mesmo identificação de cristais de uma mesma fase com diferentes orientações (em um aglomerado de partículas, por exemplo).

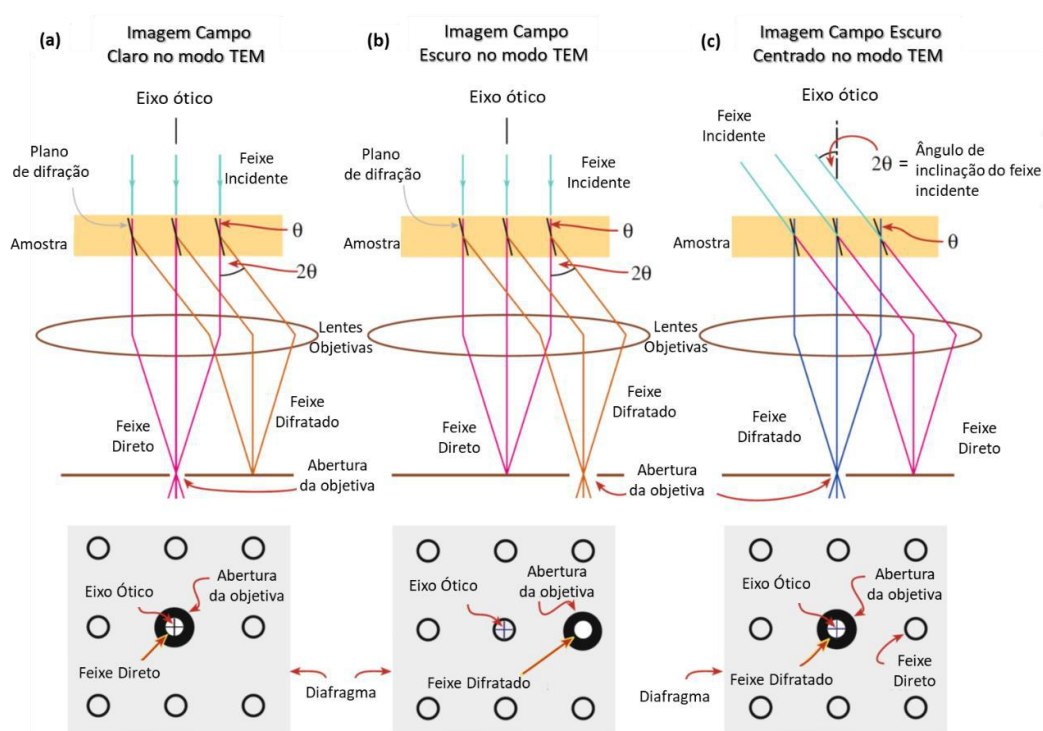


Figura 3.2 - Esquema Ilustrativo mostrando o efeito da abertura da objetiva na produção de (a) uma imagem de Campo Claro formada pelo feixe direto de elétrons, (b) uma imagem de campo escuro formada pelo deslocamento da abertura da objetiva para um feixe difratado específico, e (c) uma imagem de campo escuro centrado produzido pela inclinação do feixe incidente de maneira que o feixe difratado fique no eixo óptico da lente objetiva. Adaptado de [139].



Esse tipo de análise já foi realizado previamente por PANDEY *et al.* [122] e mais recentemente por LIU *et al.* [140]. Os primeiros utilizaram esta técnica para avaliar a dispersão de partículas nanométricas de TiO<sub>2</sub>-rutilo junto ao hidreto de magnésio e os últimos para medição do tamanho médio de grãos para uma liga AZ91 (baseada em Mg e Al) submetida a hidrogenação a partir da observação de grãos em diferentes orientações com relação ao feixe de elétrons. Além destes, outros autores [121, 124] também utilizaram esta técnica para observação de partículas de rutilo em meio ao hidreto de magnésio.

No presente trabalho, as imagens em campo escuro foram obtidas pela inclinação do feixe de elétrons, mantendo a menor abertura da objetiva centralizada no eixo ótico do microscópio (campo escuro centrado).

Além do modo tradicional de imagens em campo escuro (em que uma imagem de uma região específica dos feixes difratados é responsável pela formação da imagem) foram obtidas imagens no modo *Hollow Cone* (em que todo o anel de difração correspondente à família de planos de interesse é utilizado para composição da imagem). Neste caso, o tempo de aquisição da imagem é aumentado e o feixe de elétrons é rotacionado pelas bobinas de escaneamento (*scan coils*) do microscópio. A imagem é formada pela integração de diferentes imagens em campo escuro (formadas por feixes distintos difratados pela amostra) correspondentes à posição de um dado anel de difração, como esquematizado na figura 3.3.

As imagens em *Hollow Cone* apresentam uma visão mais completa da distribuição de partículas de TiO<sub>2</sub> no aglomerado ou no compósito, porém as imagens em campo escuro tradicionais foram preferíveis para processamento quantitativo das imagens.

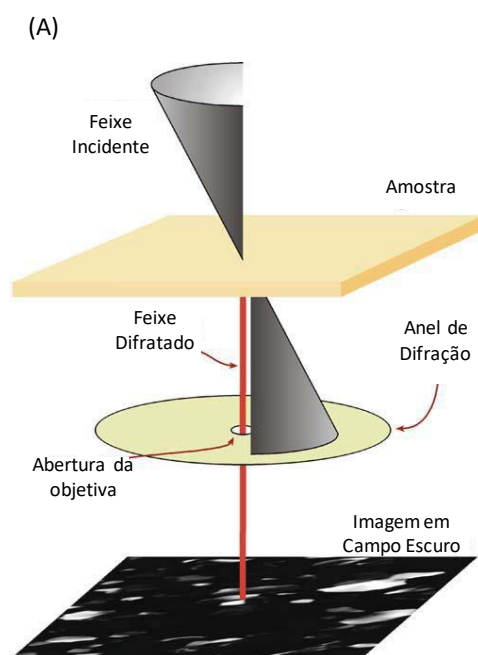


Figura 3.3 - Diagrama ilustrando condições de iluminação Hollow-cone. O feixe direto está sempre fora do eixo ótico, mas os elétrons difratados no ângulo do cone são sempre transmitidos no eixo ótico. Adaptado de [139].

Para a obtenção das imagens em campo escuro (centrado ou hollow cone) foi utilizado o anel correspondente ao plano {101} do  $\text{TiO}_2$ -anatásio e as imagens Hollow Cone foram obtidas mantendo a abertura de área selecionada inserida no microscópio durante aquisição.

### 3.5.3 Área Superficial BET

A área específica dos nanomateriais utilizados como aditivos neste estudo foram determinadas por método BET em ensaio de adsorção de nitrogênio em equipamento *Asap2020 Micromeritics*. Esta análise consistiu em etapa de pré-tratamento da amostra a  $120^\circ\text{C}$  em vácuo (50 mtorr) – para remoção de moléculas adsorvidas em sua superfície – sendo esta, em seguida, submetida a ensaio de adsorção de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ , em que a área superficial pode ser calculada através da equação BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) com 11 pontos de  $P/P_0$  no intervalo de 0,05-0,30.

### **3.5.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)**

A análise DRS foi realizada para avaliar o espectro de absorção UV-VIS da amostra NR550 antes e após ensaio de absorção de hidrogênio, de modo a obter informações acerca do efeito do tratamento de hidrogenação na estrutura eletrônica do óxido.

Esta análise foi realizada em espectrofotômetro UV/VIS LAMBDA 650 (Perkin Elmer) de propriedade do Laboratório de Sínteses, Fotocatálise, Cromatografia Gasosa e Espectrofotometria localizado na PUC-Rio. O experimento consistiu na iluminação da amostra por feixe de luz monocromática com comprimento de onda variado entre 250 nm e 800 nm. Antes de realizar as análises das amostras, foi utilizado padrão de teflon para determinar o valor zero de referência.

### **3.5.5 Ensaio de Cinética de Absorção e Dessorção de H<sub>2</sub>**

A caracterização da capacidade e velocidade de absorção e dessorção de hidrogênio foi avaliada através de ensaios de cinética realizados no equipamento PCTPro-8, de propriedade do Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC) da COPPE/UFRJ. Este equipamento consiste em uma câmara de reação tipo Sievert em que a aferição da quantidade de hidrogênio (em mols) admitida/dispensada pelo material é realizada pela medição – isotermicamente - da variação de pressão de H<sub>2</sub> entre o porta amostra e o reservatório de referência (de volumes conhecidos).

Para este ensaio, utilizou-se cerca de 0,3 g de amostra de MgH<sub>2</sub> com aditivo (após moagem) e as curvas de cinética foram obtidas para as temperaturas de 300°C e 350°C para todas as amostras.

Antes de iniciar a análise, a amostra foi aquecida em vácuo até a estabilização da temperatura da primeira etapa do ensaio (absorção-300°C), de modo a promover a desidrogenação inicial da amostra. Após a primeira desidrogenação e estabilização da temperatura, foram realizados ciclos de absorção (hidrogenação) e dessorção (desidrogenação) nas temperaturas de interesse, tendo sido realizados ao menos 2

ciclos para cada uma das temperaturas avaliadas. A curva obtida é dada em termos de percentual em massa de hidrogênio pelo tempo.

Vale ressaltar que, devido à alta reatividade do hidreto de magnésio na presença de oxigênio e humidade, a adição da amostra no cadinho da autoclave e a montagem do porta-amostra foram realizadas em atmosfera inerte em câmara glove box.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Resultados Preliminares

#### 4.1.1 Hidrogenação do aditivo

Como mencionado no capítulo anterior, antes do estudo do efeito da adição dos nanobastões de  $\text{TiO}_2$  na cinética do hidreto de magnésio, foi realizado teste de hidrogenação do  $\text{TiO}_2$  em 10 bar de Hidrogênio na temperatura de  $300^\circ\text{C}$  (correspondente à condição mais branda utilizada para os ensaios de cinética dos compósitos) para avaliar o efeito das condições de ensaio no aditivo puro.

Este estudo foi motivado por diversos trabalhos na literatura que relataram a modificação das propriedades óticas de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  após hidrogenação em ambiente com pressão de hidrogênio e temperatura moderada levando à formação de black  $\text{TiO}_2$  [141–146]. O óxido de titânio originalmente tem coloração branca na forma de pó por promover espalhamento altamente eficiente de todo o espectro visível [147], o que está associado a seu elevado band-gap – em torno de 3.0 eV para o rutilo e 3.2 eV para o anatásio [148] –, equivalente à energia de fótons da região do ultravioleta. A mudança da coloração do  $\text{TiO}_2$  estaria associada a alterações em suas propriedades ocasionadas pela geração de defeitos pontuais –  $\text{Ti}^{+3}$  e lacunas de O – provocada por um ambiente redutor, que reduziriam o band-gap de absorção do material, de modo a possibilitar a absorção de radiação dentro do espectro visível, o que poderia afetar suas propriedades fotocatalíticas [141, 149, 150] e catalíticas [151, 152], entre outras.

Desta maneira, é de grande importância avaliar se as condições utilizadas no ensaio de cinética poderiam alterar as características do aditivo durante a hidrogenação dos compósitos, o que pode trazer luz sobre possíveis explicações de mecanismos de atuação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  no processo catalítico desse sistema.

Para este estudo preliminar, apenas a amostra NR550 foi analisada. O procedimento foi realizado em câmara de reação tipo Sievert (PCTPro 8) e consistiu no aquecimento da amostra a  $90^\circ\text{C}$  (em que foi mantida por 10 minutos sob condição de

evacuação), e em seguida aquecimento até 300°C. Após estabilizar a temperatura, foi iniciado teste de absorção em pressão de 10 bar de hidrogênio com duração de 50 h.

A figura 4.1 apresenta a curva de cinética de absorção para esta amostra, em que se observa que o material absorveu teor máximo de 1,86% p. de hidrogênio após 50h (1,39 %p. após 24h). Este resultado foi semelhante ao encontrado por Sun et al [142] para nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatásio com predominância de superfícies de planos (101) hydrogenadas a 450°C por 24h em 70 bar de H<sub>2</sub> (que teriam absorvido 1,4 %p.).

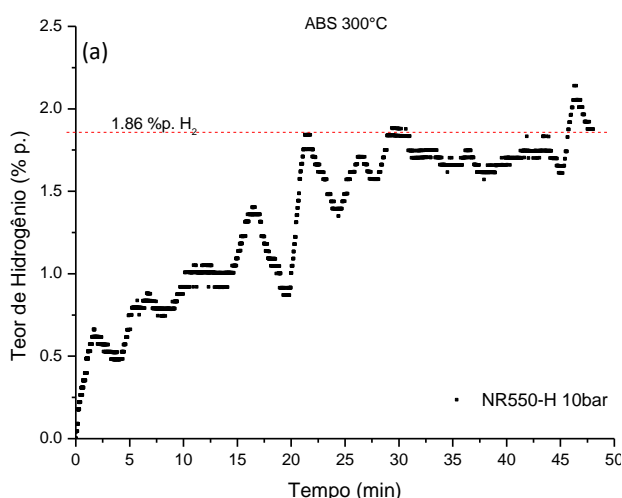


Figura 4.1 – Curva de cinética de absorção de hidrogênio a 300°C e 10 bar para a amostra de aditivo NR550.

Apesar do teor de hidrogênio absorvido, o pó de NR550-H apresentou coloração branca característica do TiO<sub>2</sub> após o término do ensaio de hidrogenação. Estes resultados indicam que o aditivo não foi transformado em black TiO<sub>2</sub> depois de submetido a tratamento térmico na temperatura de 300°C e pressão de hidrogênio de 10 bar. Para corroborar este resultado, foi realizada análise de DRS (espectroscopia de reflectância difusiva) para avaliar as diferenças no espectro de absorção do NR550 antes e depois da hidrogenação. A figura 4.2 apresenta (a) as curvas de absorbância obtidas por DRS para o material antes e após hidrogenação e (b) imagem do material hydrogenado indicando não ocorrência de alteração significativa nas propriedades óticas do material.

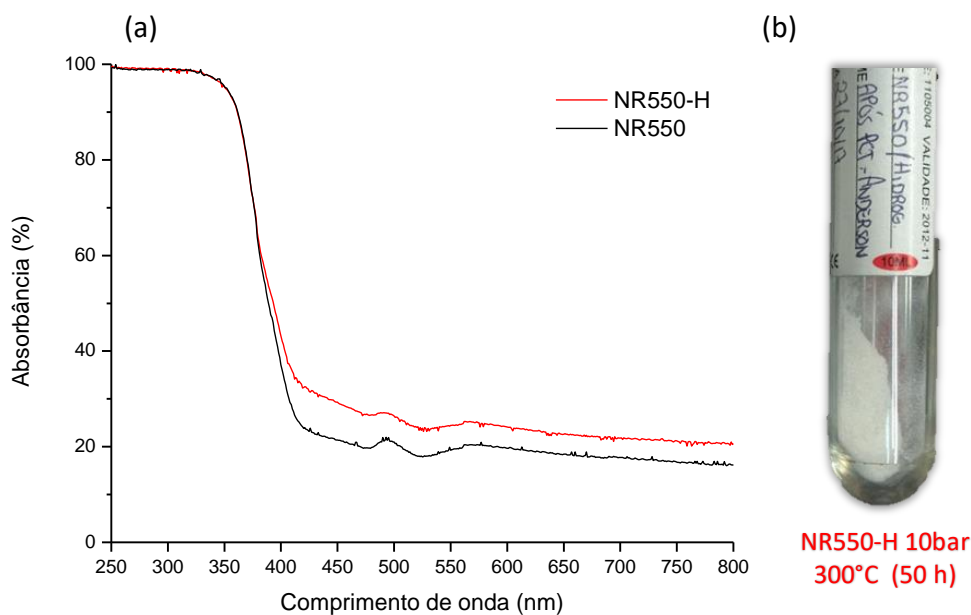


Figura 4.2 – Curvas de absorvância UV-VIS obtidas por DRS para amostras de nanobastões de  $\text{TiO}_2$  antes (NR550) e após (NR550-H) hidrogenação (a); e imagem da amostra NR550-H logo após o ensaio de hidrogenação (b).

Os resultados desta análise indicaram que não ocorreu variação do limiar de absorção (comprimento de onda correspondente ao início da absorção), confirmando que as condições de análise utilizadas nesse estudo não alteram significativamente as propriedades ópticas e eletrônicas dos nanobastões de  $\text{TiO}_2$  (NR550), o que é esperado também para os demais catalisadores testados.

É importante ressaltar que, em razão do baixo percentual de hidrogênio absorvido pelo catalisador (considerando a quantidade de aditivo utilizado na fabricação dos compósitos bem como o tempo de duração das etapas de absorção – muito inferior a 50h), a quantidade de hidrogênio que o aditivo é capaz de absorver é insignificante comparado ao hidreto de magnésio de maneira que não influencia os ensaios de cinética dos compósitos.

## **4.2 Caracterização dos aditivos**

### **4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)**

As análises de difração de raios-x dos aditivos estudados mostraram que todas as amostras são cristalinas e compostas majoritariamente de  $\text{TiO}_2$ -anatásio, como pode ser observado no difratograma da figura 4.3. É possível observar também a ocorrência de picos de baixa intensidade correspondentes à fase rutilo do  $\text{TiO}_2$  (mais estável) cuja quantidade – indicada pela intensidade relativa (com relação aos picos de anatásio) – cresce com a temperatura de tratamento térmico das amostras.

É interessante destacar que há variação na largura dos picos, com a ocorrência de picos mais estreitos para maiores temperaturas de tratamento térmico do material (o que pode ser observado qualitativamente pelo menor grau de sobreposição entre picos próximos – entre  $35^\circ$  e  $40^\circ$ , por exemplo). Este resultado indica que a amostra NR750 apresentaria cristalitos com tamanho superior aos da amostra NR650, enquanto a amostra NR550 teria cristalitos de tamanho inferior às demais.



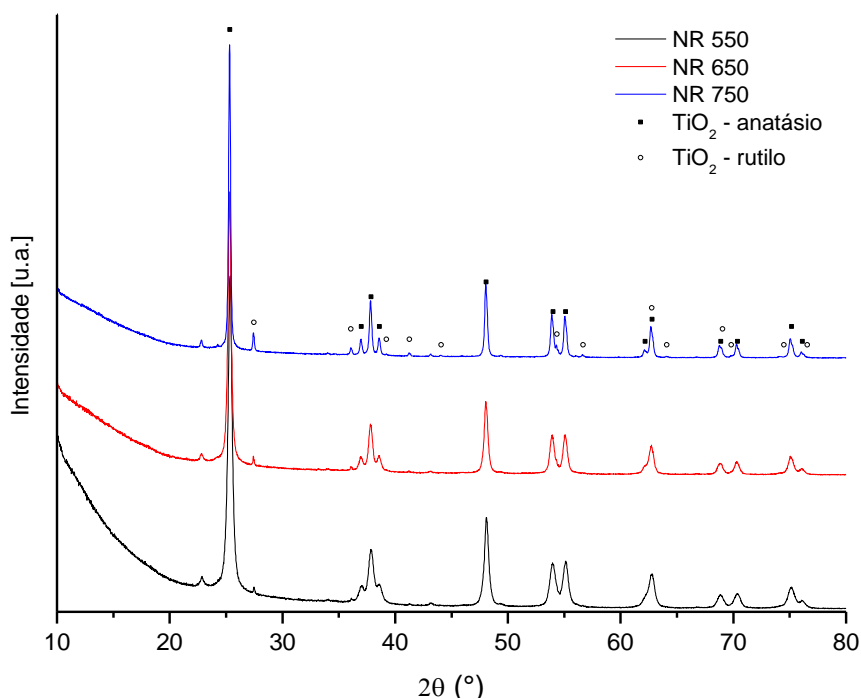


Figura 4.3 - Difratogramas de Raios-X das amostras dos aditivos NR550, NR650 e NR750, correspondentes à estrutura do  $\text{TiO}_2$ -anatásio.

#### 4.2.2 Área Superficial BET

As medidas de área específica determinadas por ensaio BET das amostras dos aditivos são apresentadas na tabela 4.1. Este ensaio mostrou que a amostra NR550 apresentou maior área específica das três amostras estudadas, com  $80,98 \text{ m}^2/\text{g}$ , sendo seguida pela amostra NR650 e NR750 que apresentaram, respectivamente  $57,61$  e  $20,50 \text{ m}^2/\text{g}$ , resultados estes bastante coerentes com as análises de difração de raios-X e as imagens de microscopia eletrônica.

Tabela 4.1 - Medidas de Área Superficial BET para os catalisadores NR550, NR650 e NR750.

Amostra	Área Superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
NR 550	80,98
NR 650	57,61
NR 750	20,50

### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

#### 4.2.3.1 NR550

A amostra NR550 foi produzida a partir da transformação dos nanotubos de titanato via tratamento térmico de nanotubos de titanato de hidrogênio à temperatura de 550°C por 2h. A figura 4.4 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra NR550 *in natura* em campo claro (a) e campo escuro Hollow Cone (c, d), sendo possível observar que a amostra consiste em uma mistura de nanobastões e nanopartículas.

A difração de elétrons para uma amostra desse material é apresentada na figura 4.5, indicando ser este material composto de fase  $\text{TiO}_2$ -anatásio. Apesar da difração de raios-X indicar a presença de pequeno teor de rutilo, não foram encontrados spots de difração de elétrons correspondentes à essa fase.

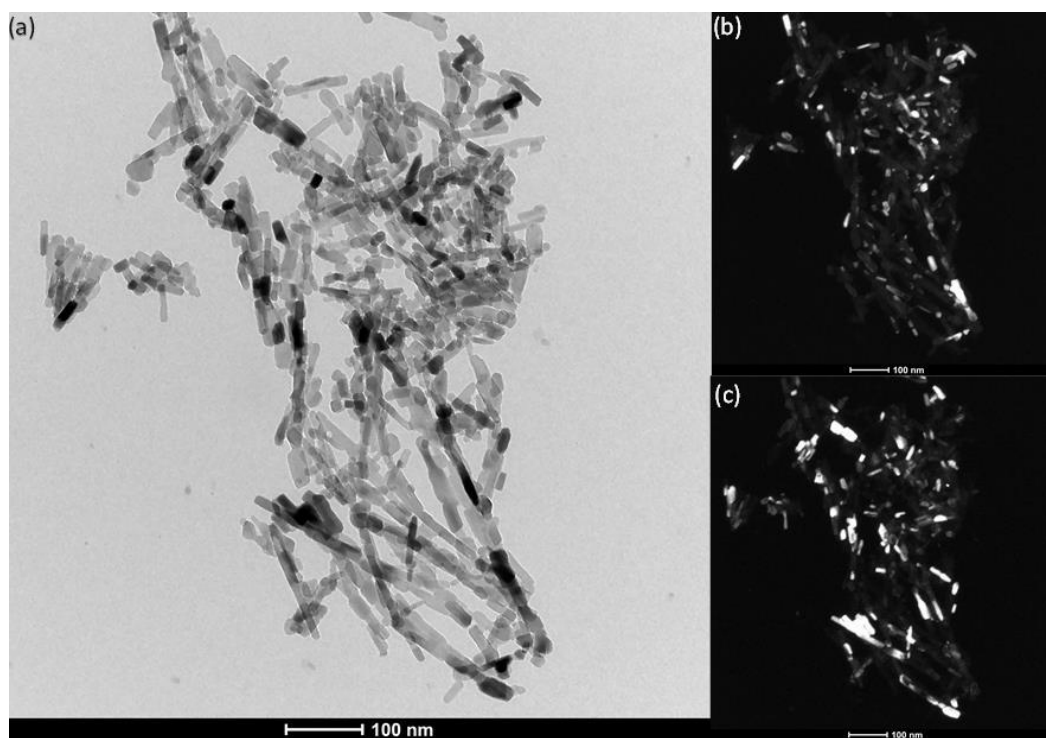


Figura 4.4 - Imagens MET da amostra NR550 em (a) campo claro e (b, c) campo escuro Hollow Cone obtidos para os planos (101) e (200) do  $\text{TiO}_2$ -anatásio.

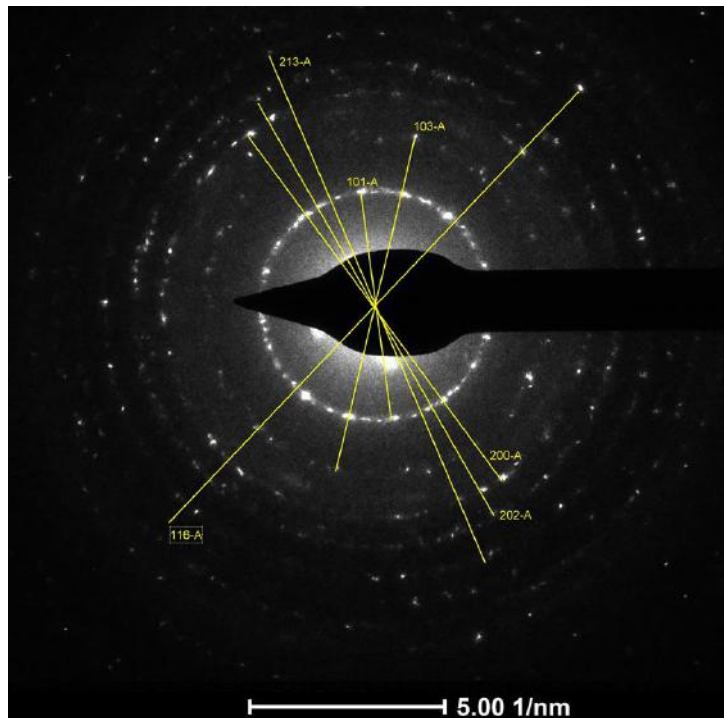


Figura 4.5 - Difração de elétrons da amostra NR550, indexando anéis de difração correspondentes à fase anatásio (A) do  $\text{TiO}_2$ .

As figuras 4.6 e 4.7 apresentam os histogramas para as distribuições de tamanho (comprimento de Feret e comprimento mínimo de Feret) e de razão de aspecto para a amostra NR550, respectivamente. De acordo com estes resultados, a amostra apresentou comprimento variando de 6,4 a 190,7 nm com tamanho médio em torno de 35 nm, largura variando de 3,5 a 37,9 nm com tamanho médio em torno de 13,7 nm e razão de aspecto de 1 até 19,2 com valor médio em torno de 2,7.

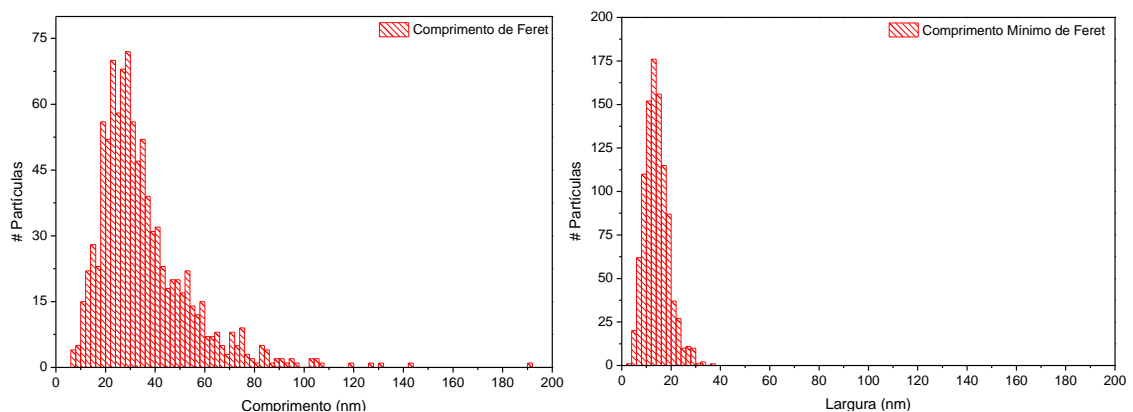


Figura 4.6 - Histogramas das distribuições de tamanho de partícula (Comprimento de Feret e Comprimento mínimo de Feret) para a amostra NR-550.

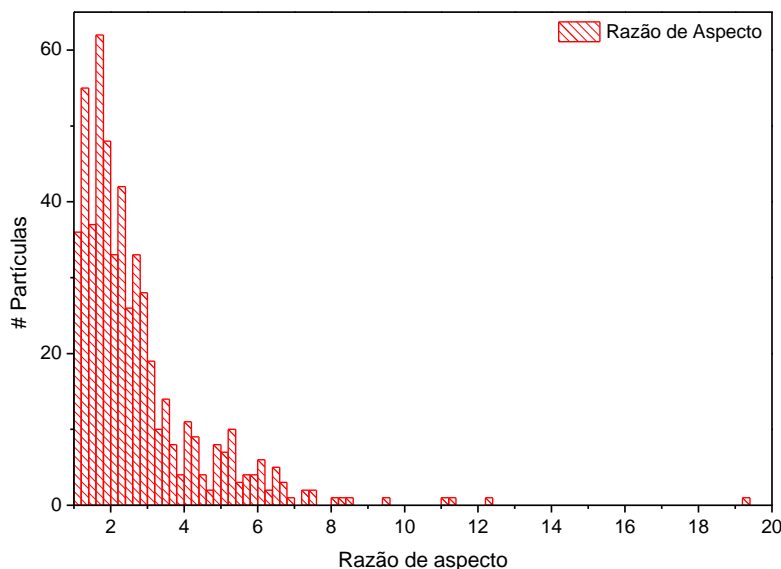


Figura 4.7 - Histograma da distribuição de razão de aspecto para a amostra NR-550.

Importante ressaltar que os histogramas para a amostra NR550 (tanto para as medidas de dimensão como para de forma) aparentam seguir uma distribuição bimodal, indicando a presença de nanopartículas e nanobastões, o que concordaria com o observado – qualitativamente – nas imagens. No entanto, é necessária certa cautela nesta afirmação devido à pequena amostragem característica de amostras para MET.

#### 4.2.3.2 NR650

De forma semelhante à amostra anterior, a amostra NR650, produzida a partir do tratamento de nanotubos de titanato de hidrogênio na temperatura de 650°C por 2h, é constituída de mistura de nanopartículas e nanobastões de TiO<sub>2</sub>-anatásio, como observado nas figuras 4.8 e 4.9 abaixo. A figura 4.8 apresenta imagens de uma mesma região da amostra NR650 observada em campo claro e em campo escuro produzido a partir da seleção de feixes difratados correspondentes aos planos da família {101} do TiO<sub>2</sub>-anatásio. A figura 4.9 apresenta um aglomerado de nanopartículas em baixo aumento e sua respectiva difração de elétrons, indicando a presença de TiO<sub>2</sub>-anatásio.

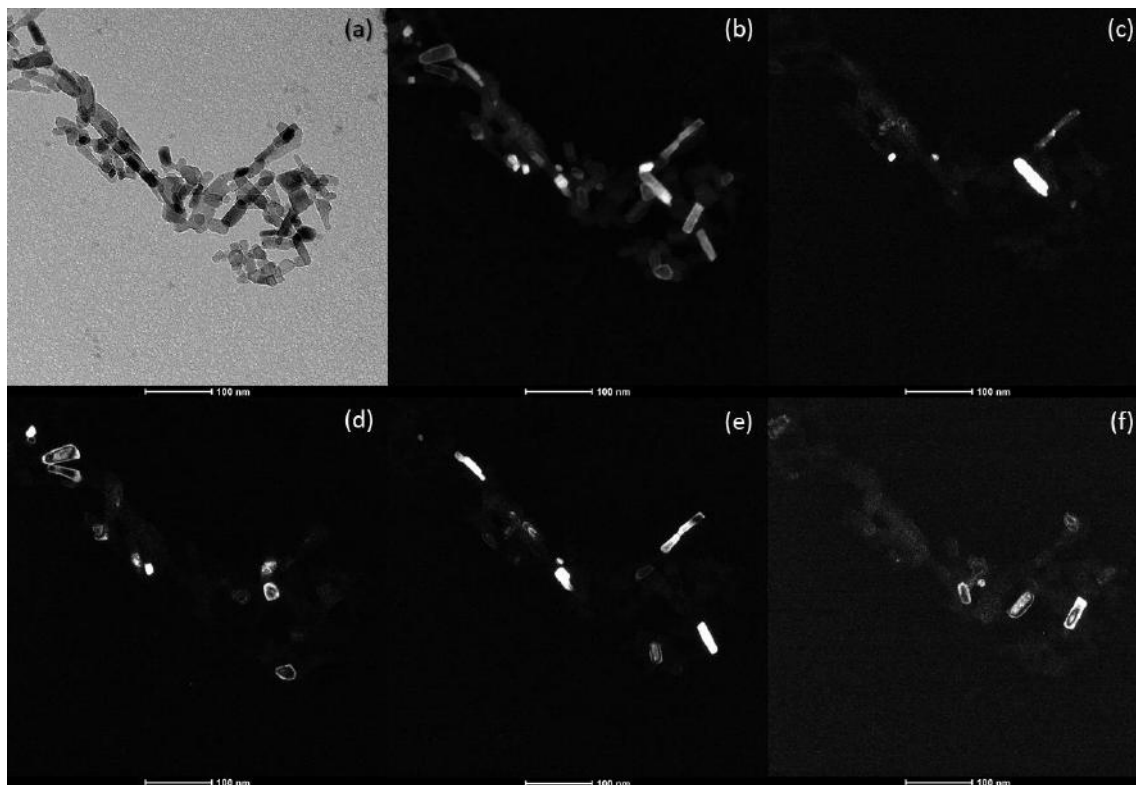


Figura 4.8 - Imagens MET da amostra NR650 em (a) campo claro e campo escuro (b) Hollow Cone e (c-f) centrado obtidos para a família de planos (101) do  $\text{TiO}_2$ -anatásio.

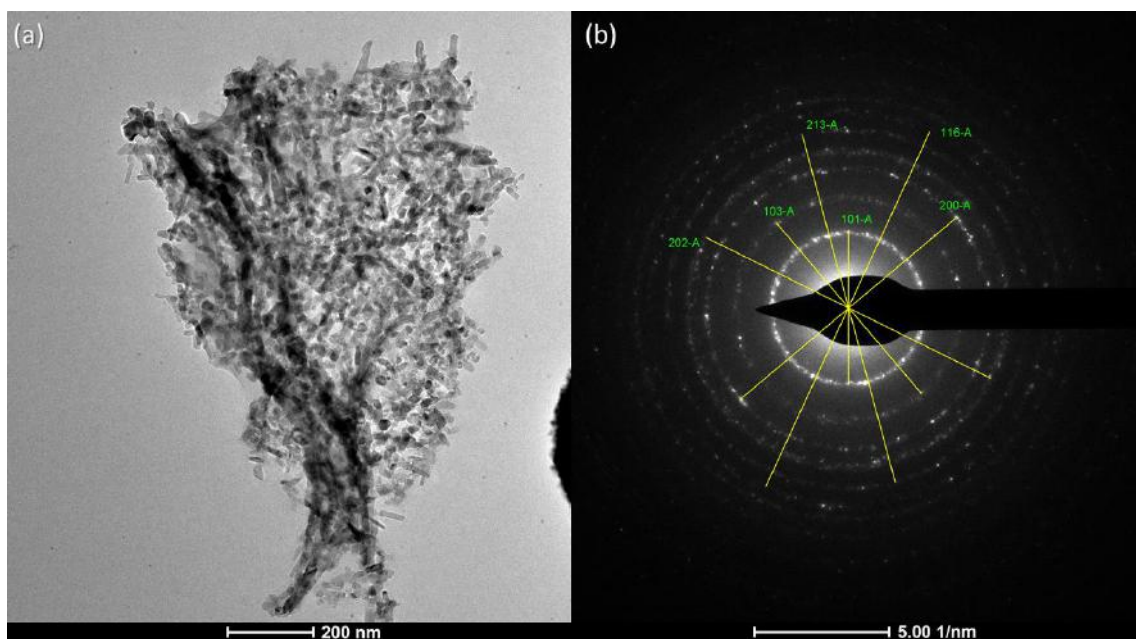


Figura 4.9 – Imagem em (a) campo claro de região da amostra NR650 e (b) difração de elétrons por área selecionada desta região (b), com anéis de difração correspondentes à fase anatásio (A) do  $\text{TiO}_2$  identificados.

Os histogramas das distribuições de tamanho (comprimento de Feret e comprimento mínimo de Feret) e de razão de aspecto para a amostra NR650 são apresentados nas figuras 4.10 e 4.11, respectivamente. De acordo com estes resultados, a amostra apresentou comprimento variando de 10,8 a 124,7 nm com tamanho médio em torno de 34,62 nm, largura variando de 6,9 a 38,1 nm com tamanho médio em torno de 17,2 nm e razão de aspecto de 1,02 até 7,65 com valor médio em torno de 2,01.

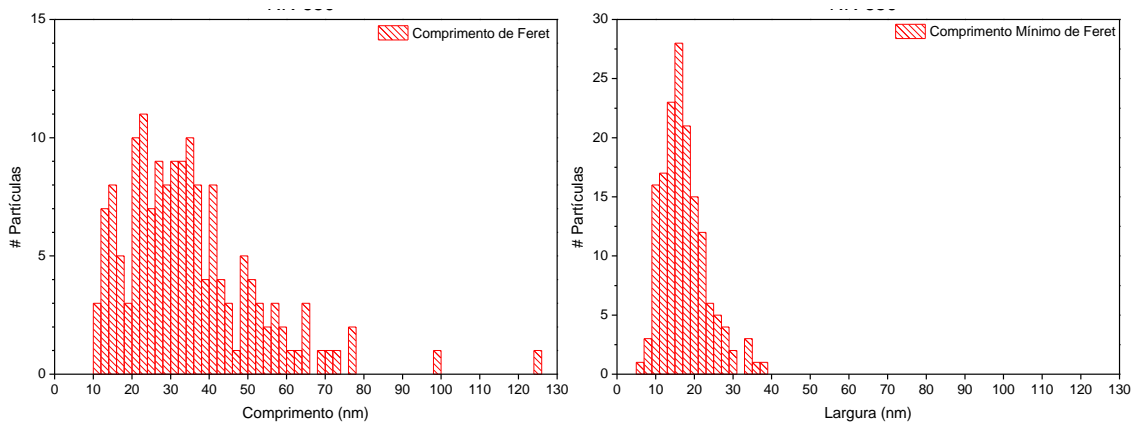


Figura 4.10 - Histogramas das distribuições de tamanho de partícula (Comprimento de Feret e Comprimento mínimo de Feret) para a amostra NR650.

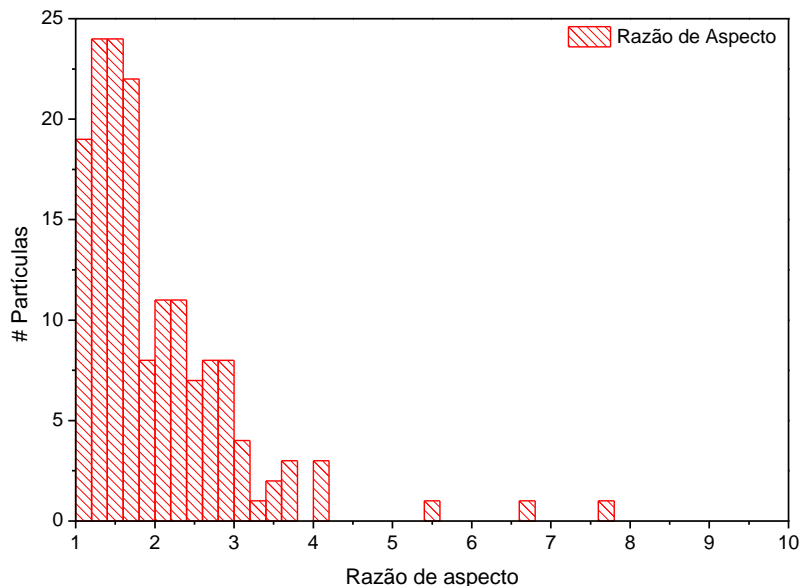


Figura 4.11 - Histograma da distribuição de razão de aspecto para a amostra NR650.

#### **4.2.3.3 NR750**

A amostra NR750 foi produzida utilizando a maior temperatura de tratamento térmico dentre as amostras estudadas. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão para esta amostra são apresentadas nas figuras 4.12, 4.13 e 4.14 abaixo.

A figura 4.12 apresenta imagens de uma mesma região da amostra NR750 observada em campo claro e em campo escuro produzido a partir da seleção dos feixes difratados correspondentes aos planos da família {101} do  $\text{TiO}_2$ -anatásio e a figura 4.13 apresenta resultado de difração de elétrons para uma dada região de partículas observada. Apesar da pouca quantidade de partículas e da não formação de anéis de difração exceto para o primeiro anel, a difração de elétrons indica a presença majoritária da fase  $\text{TiO}_2$ -anatásio.

De maneira semelhante às anteriores, esta amostra também é constituída de uma mistura de nanopartículas e nanobastões de  $\text{TiO}_2$ -anatásio, porém com partículas de maior tamanho e com menor fração de nanobastões que o observado para as amostras de nanotubos de titanato tratadas a  $550^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$ .

Além do maior tamanho de partículas, foi observada a ocorrência de sinterização parcial de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ -anatásio, como ressaltado na figura 4.14. A ocorrência de sinterização resulta em uma redução na área superficial do material (visto que aglomerados sinterizados teriam comportamento semelhante ao de partículas de maior tamanho), o que teria um efeito sensível em técnicas de medição baseadas em adsorção, como a medida de área BET. Esta redução de área foi observada nessas amostras como pode ser visto na tabela 4.1.

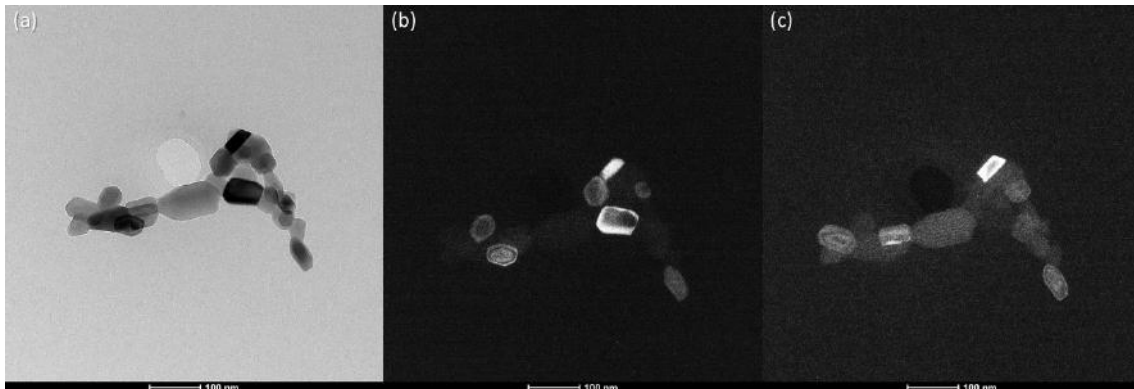


Figura 4.12 - Imagens MET da amostra NR750 em (a) campo claro e campo escuro (b, c) centrado obtidos para a família de planos (101) do  $\text{TiO}_2$ -anatásio.

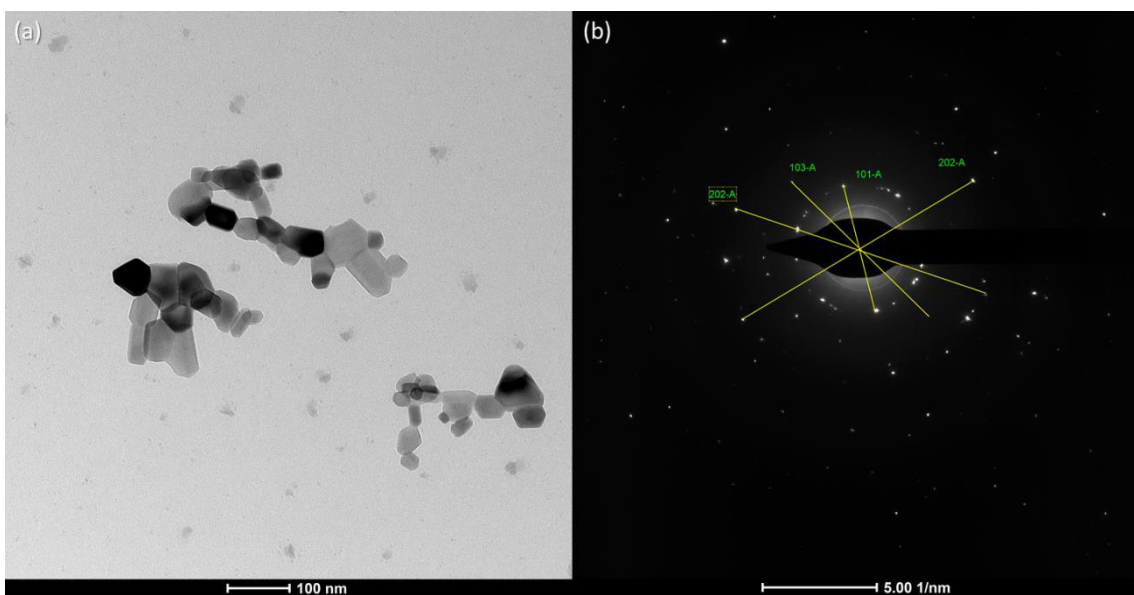


Figura 4.13 - Imagem em (a) campo claro de região da amostra NR750 e (b) difração de elétrons por área selecionada desta região, com spots de difração correspondentes à fase anatásio (A) do  $\text{TiO}_2$  identificados.



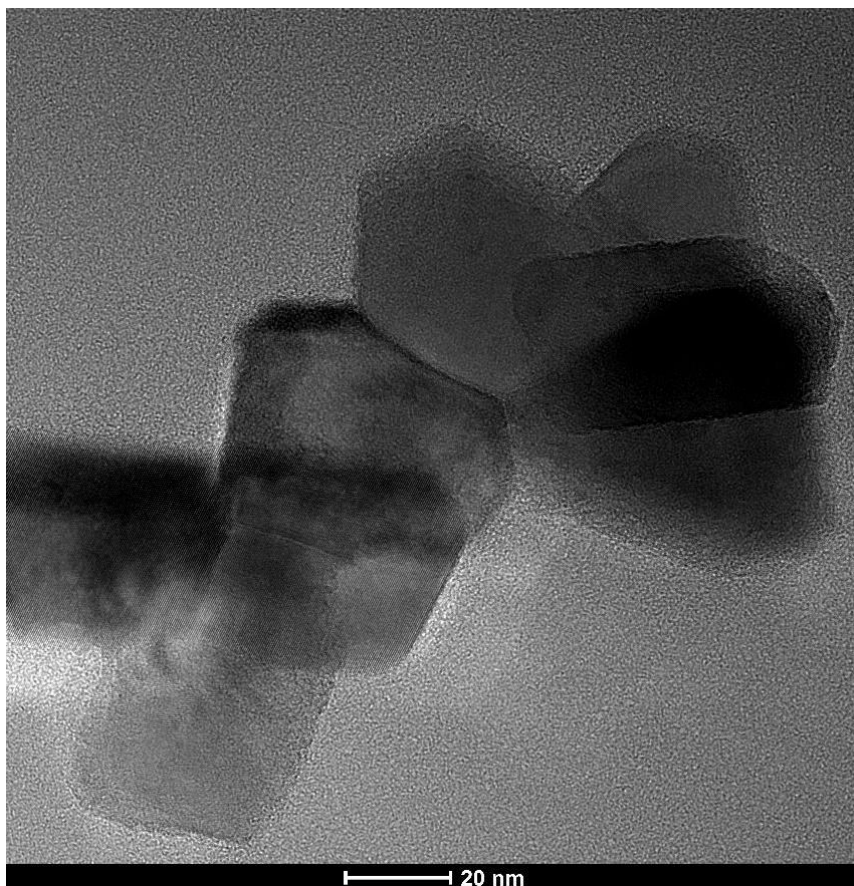


Figura 4.14 – Imagem em maior aumento de região da amostra NR750 em que podem ser observados contornos definidos entre partículas, indicativo de sinterização do material.

Os histogramas para as distribuições de tamanho (comprimento de Feret e comprimento mínimo de Feret) e de razão de aspecto para a amostra NR750 são apresentados nas figuras 4.15 e 4.16, respectivamente. De acordo com estes resultados, a amostra apresentou comprimento variando de 20,86 a 180,86 nm com tamanho médio em torno de 69,4 nm, largura variando de 13,5 a 103,5 nm com tamanho médio em torno de 45,15 nm e razão de aspecto de 1,01 até 4,09 com valor médio em torno de 1,5.

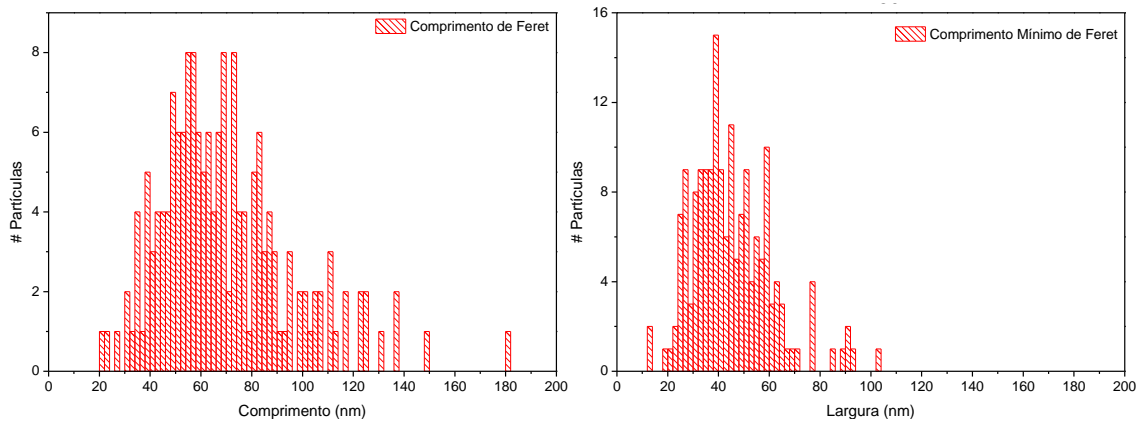


Figura 4.15 - Histogramas das distribuições de tamanho de partícula (Comprimento de Feret e Comprimento mínimo de Feret) para a amostra NR750.

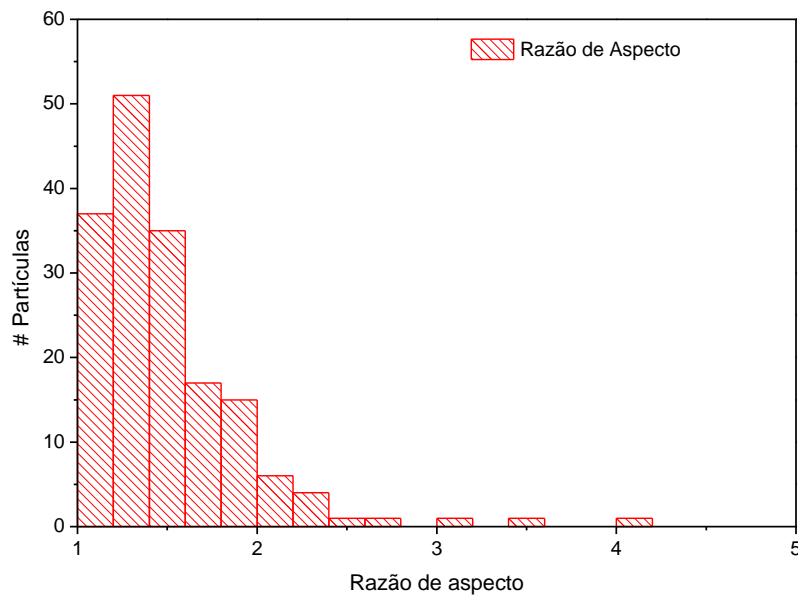


Figura 4.16 - Histograma da distribuição de razão de aspecto para a amostra NR750.

É necessário pontuar que a amostra de NR750 preparada para MET apresentou pouca quantidade de material e menos aglomerados de partículas comparada às demais, tendo sido mais difícil obter volume significativo de dados para substanciar uma análise estatística mais robusta. De toda maneira, os resultados obtidos são coerentes com as medidas referentes às demais amostras

Embora a difração de raios-X para este material indique a presença de maior teor de TiO<sub>2</sub>-rutilo no material, não foram identificadas partículas individuais de rutilo nas imagens analisadas.

#### **4.2.3.4 Resumo da Análise Quantitativa**

Os resultados da análise quantitativa das imagens MET dos aditivos são apresentados de forma conjunta nesta seção para facilitar a comparação entre as características dimensionais e de forma dos materiais analisados.

A figura 4.18 (a) mostra a distribuição de tamanhos (normalizada pelo número de partículas) relacionada ao comprimento das partículas (comprimento de Feret) para os três grupos de aditivos e a figura 4.18 (b) mostra a distribuição acumulada respectiva. A distribuição de tamanho para a amostra NR650 compreendeu o mesmo intervalo da amostra NR550, apresentando praticamente o mesmo valor médio para o tamanho de partículas, enquanto a distribuição de tamanhos para a amostra NR750 foi claramente deslocada para maiores tamanhos de partículas comparada às demais.

É possível observar também indícios de distribuição bimodal de tamanho de partículas para o material NR550, característica esta presente, porém pouco distinguível, nas amostras NR650 e NR750. Esta mesma tendência pode ser observada para a distribuição de tamanhos relacionada à largura das amostras (figura 4.17).

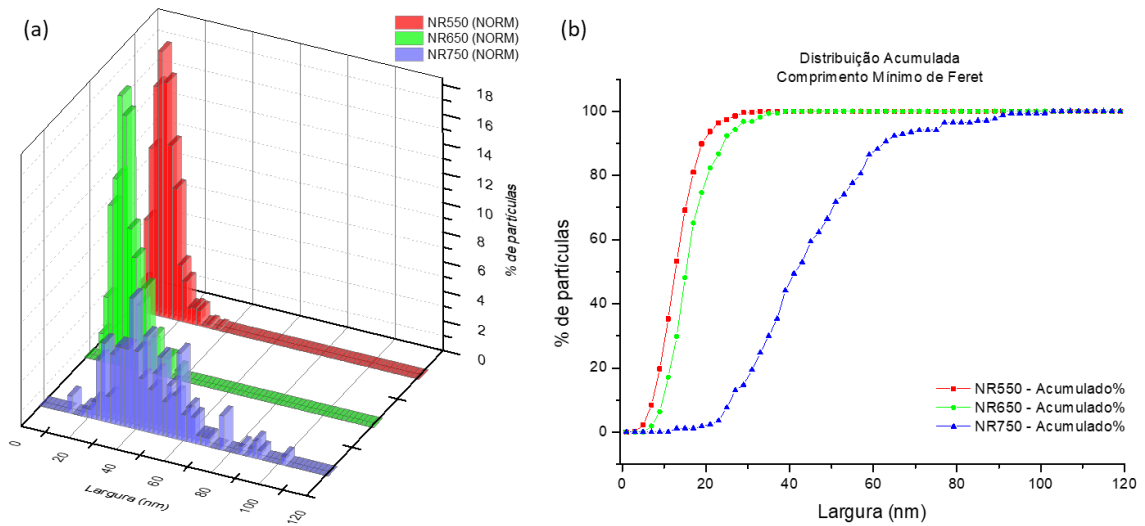


Figura 4.17 - Histograma comparativo para a distribuição de comprimento mínimo de Feret (normalizada para o número de partículas) (a) e distribuição acumulada (b) das amostras NR550, NR650 e NR750.

A distribuição de razão de aspecto (figura 4.19) das amostras também apresentou característica bimodal para as amostras NR550 e NR650 e apresentou menores valores de razão de aspecto para as maiores temperaturas de tratamento térmico utilizadas.

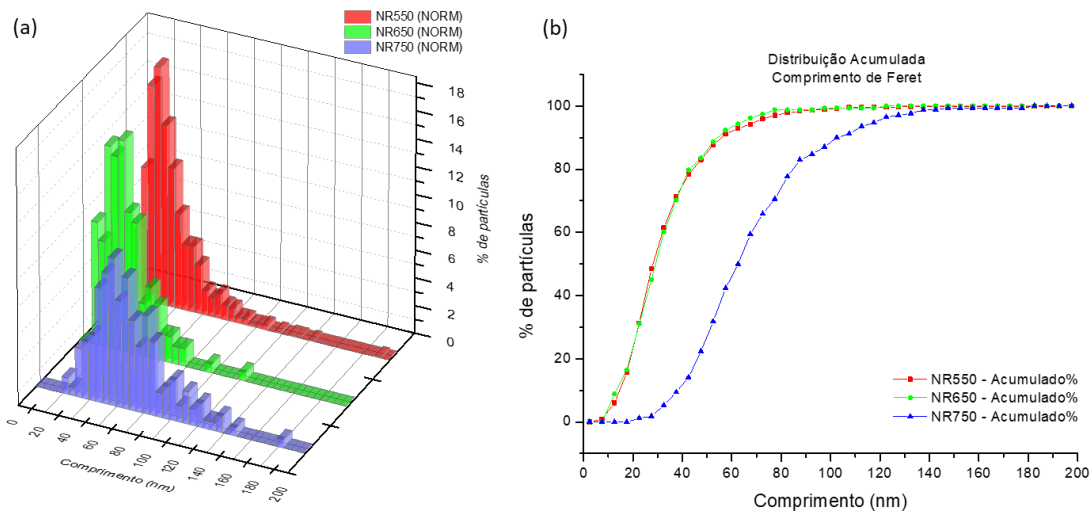


Figura 4.18 - Histograma comparativo para a distribuição do comprimento de Feret (normalizada para o número de partículas) (a) e distribuição acumulada (b) das amostras NR550, NR650 e NR750.

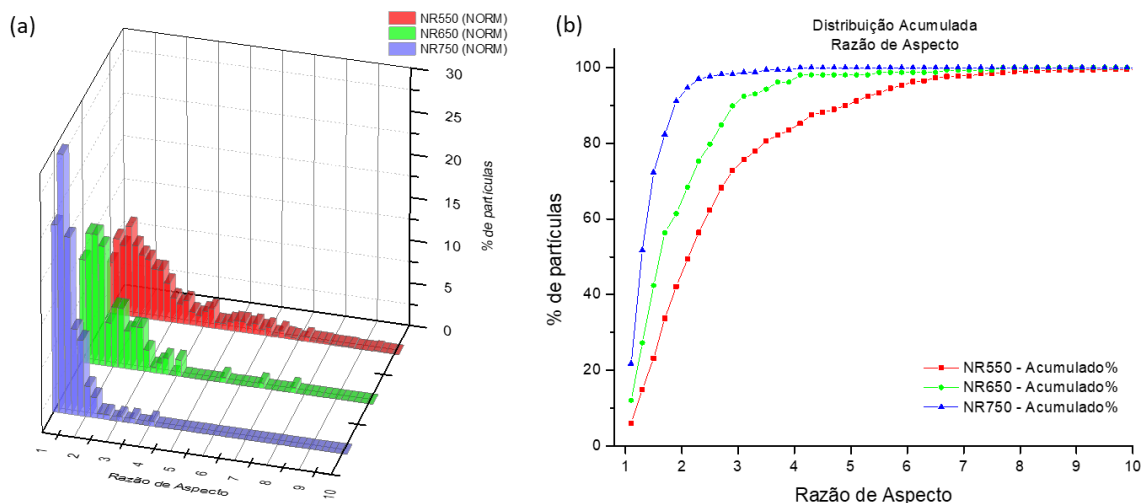


Figura 4.19 - Histograma comparativo para a distribuição de razão de aspecto (normalizada para o número de partículas) (a) e distribuição acumulada (b) das amostras das amostras NR550, NR650 e NR750.

### 4.3 Caracterização dos compósitos

#### 4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X para as amostras de hidreto puro ou de nanocompósito são apresentadas nas figuras 4.20 e 4.21 nesta seção. O difratograma do hidreto puro (figura 4.20) indica que o material é composto majoritariamente de  $MgH_2$ - $\beta$  com pequena fração de magnésio metálico bem como pequenos teores de óxido e hidróxido de magnésio. A presença das fases  $MgO$  e  $Mg(OH)_2$  no entanto, é muito provavelmente oriunda de contaminação do hidreto quando em contato com o ar antes e durante a análise do material por DRX. Isto pode ser constatado pela ausência dessas fases para as amostras de hidretos submetidos à moagem e em razão dos picos específicos ao  $MgO$  e  $Mg(OH)_2$  serem mais largos e bem distintos dos da fase hidreto e do  $Mg$ , indicando cristais de tamanho muito inferior ao hidreto e ao  $Mg$ .

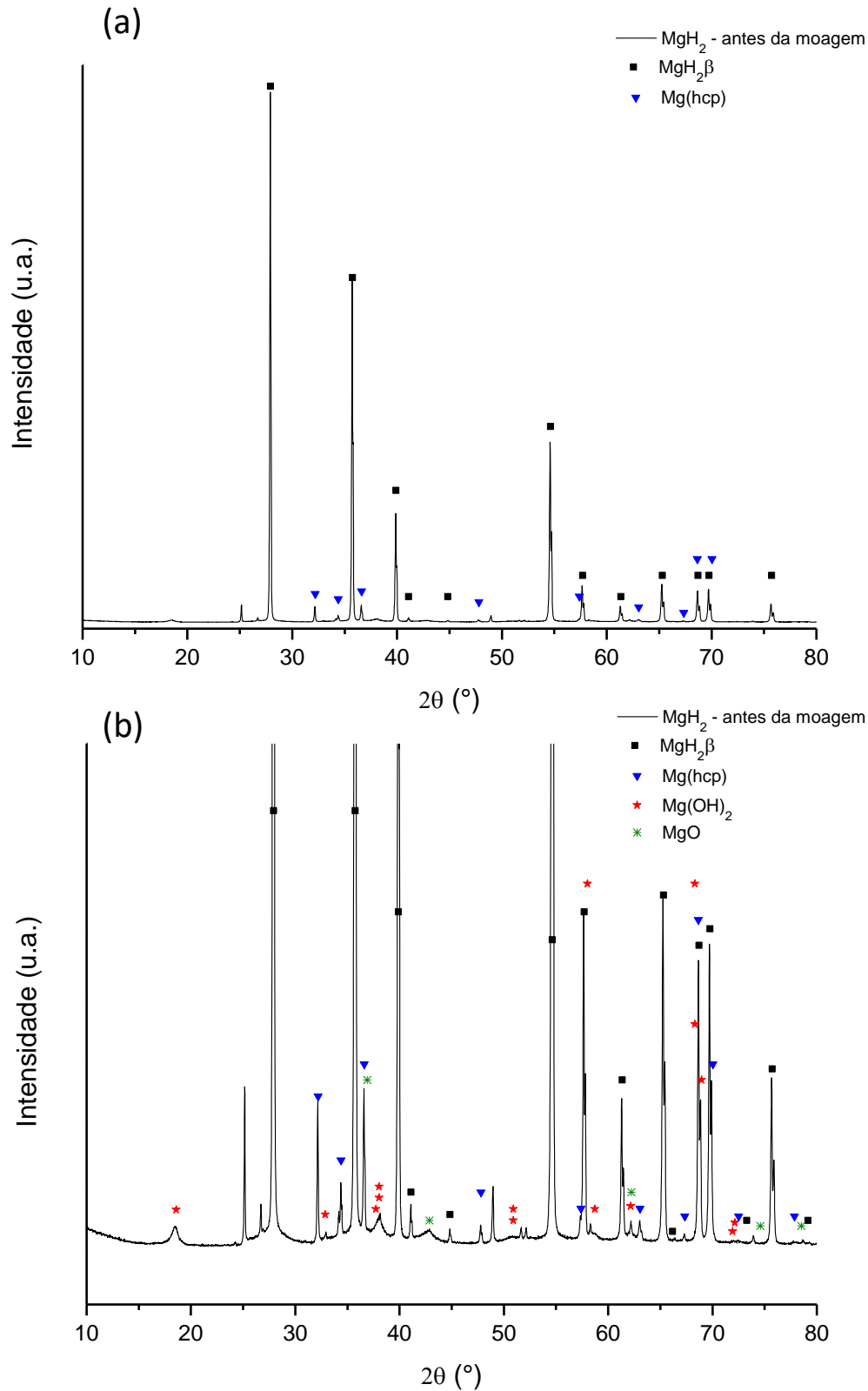


Figura 4.20 – Difratoograma de raios-X da amostra de MgH<sub>2</sub> puro antes da moagem: (b) corresponde ao difratoograma de (a) com escala ampliada.

É importante ressaltar que não foi possível identificar adequadamente alguns dos picos ( $2\theta \approx 25,15^\circ, 26,7^\circ, 48,95^\circ, 51,6^\circ$  e  $52,1^\circ$ ) como fase de hidreto, óxido ou hidróxido simples baseados no magnésio. No entanto, por apresentarem características de formato de pico semelhantes aos picos referentes ao  $MgH_2$  e  $Mg$ , podemos concluir que esses picos são característicos do material comercial usado como base neste trabalho. Além disso, a baixa intensidade desses picos indicaria uma fração pequena da fase a que eles se referem, sendo possivelmente de pouca relevância para este estudo.

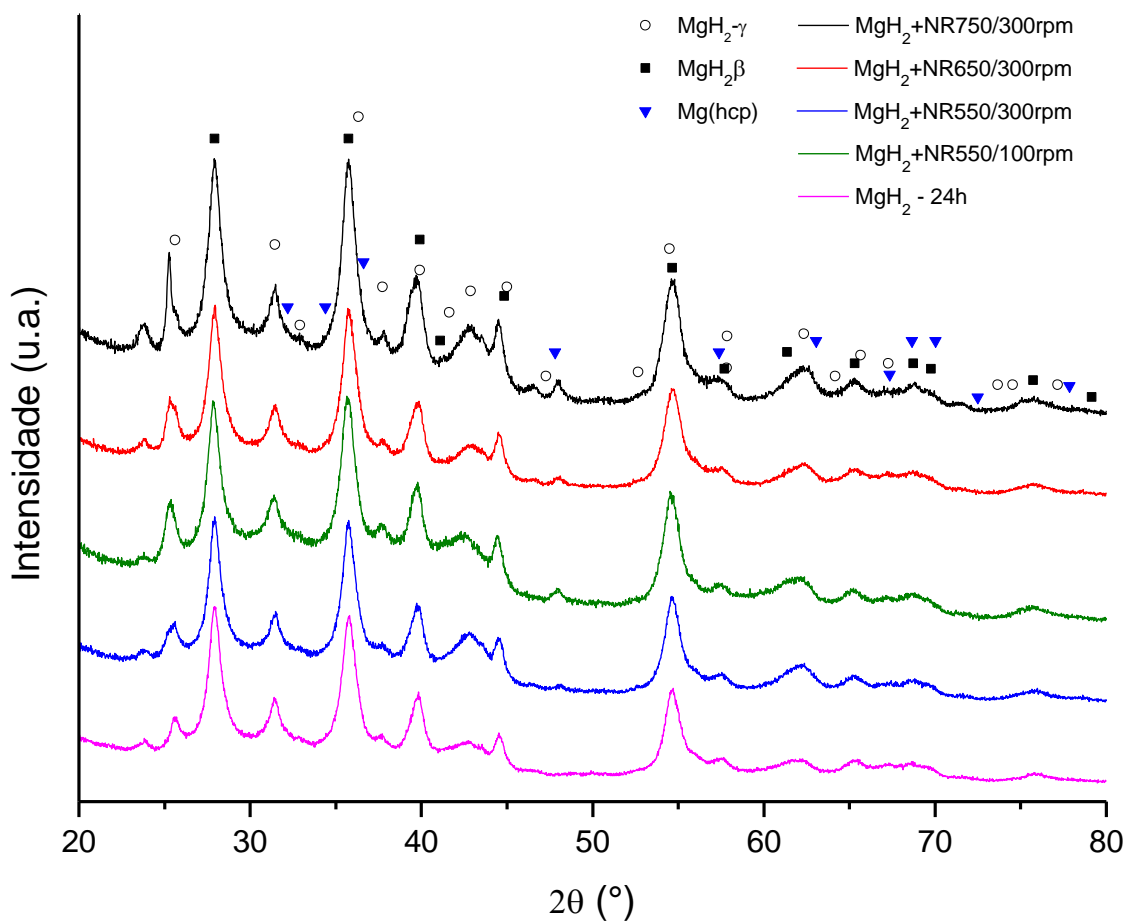


Figura 4.21 - Difractogramas de Raios-X das amostras de  $MgH_2$  puro após moagem de 24h e dos compósitos de  $MgH_2$  com 5%p. dos aditivos NR750, NR650 e NR550 moídos a 300rpm e  $MgH_2$  com 5%p. de NR550 moído a 100rpm.

Os difratogramas referentes aos materiais após moagem (figura 4.21) revelaram que, as amostras são compostas por mistura de  $MgH_2-\beta$  e  $MgH_2-\gamma$  com alguns picos referentes ao Mg metálico observados no material. Houve um alargamento considerável dos picos comparados ao hidreto puro, indicativo da redução de tamanho dos cristais em função da etapa de moagem e – exceto pelo aparecimento dos picos referentes ao  $MgH_2-\gamma$  – a maioria dos picos presentes após a moagem coincide com o material comercial.

Não foi observada diferença entre as amostras com diferentes catalisadores ou mesmo com relação à amostra cuja mistura do catalisador foi feita a 100rpm/20min (NR550/100 comparado a NR550/300). Além disso, não foi possível observar picos referentes ao óxido de titânio nos compósitos formados, provavelmente em razão da baixa fração volumétrica no material.

De forma semelhante, não foram observados picos de hidróxido ou óxido de magnésio no material após a moagem, indicando que estes picos encontrados no material comercial são muito provavelmente advindos de transformação do hidreto quando exposto ao ar antes e durante a análise de DRX, dada a alta reatividade do hidreto de magnésio.



### 4.3.2 Microscopia Eletrônica

Amostras de hidreto de magnésio antes e após moagem foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura para avaliar o efeito da moagem nas características do pó. As imagens de MEV referentes a estas amostras são apresentadas na figura 4.22.

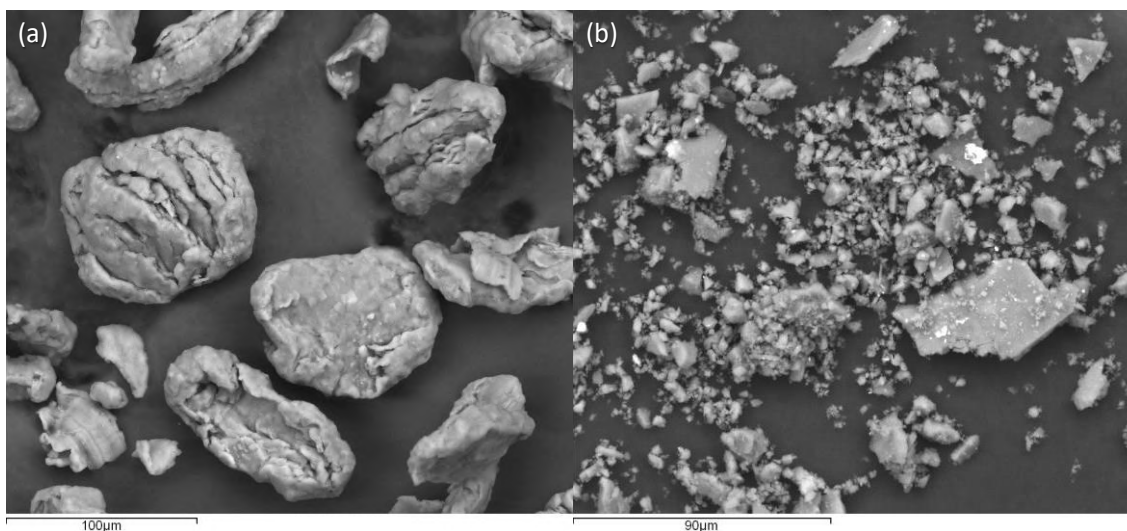


Figura 4.22 - Imagens MEV de MgH<sub>2</sub> (a) antes da moagem (BSE – 907X) e (b) após moagem por 24h (BSE – 1359X).

A partir da figura 4.22, observamos que há mudança considerável da morfologia das partículas ou aglomerados de hidreto de magnésio após ser submetido a etapa de moagem por 24h nas condições já descritas na seção 3.3. Além da redução de tamanho, o material passou a apresentar morfologia característica de fratura de materiais frágeis, com faces planas e contornos agudos, em contraposição com o formato suave do material de partida.

#### 4.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As amostras de MgH<sub>2</sub> aditivadas com NR550, NR650, NR750 foram observadas no MET para caracterização da dispersão das partículas de catalisador em meio à fase hidreto. Para auxiliar na detecção das partículas, foi utilizado o modo de imagem em

campo escuro a partir da seleção de feixes difratados correspondentes ao  $\text{TiO}_2$ -anatásio e imagens de campo escuro Hollow Cone.

A figura 4.23 apresenta padrões típicos de difração de elétrons por área selecionada para compósitos  $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ , obtidas para uma região rica em aditivos da amostra  $\text{MgH}_2\text{+NR550/300}$  e para uma região usual (com distribuição homogênea do aditivo) em baixo aumento da amostra  $\text{MgH}_2\text{+NR750/300}$ . No primeiro caso, é possível observar anéis referentes ao  $\text{TiO}_2$  correspondentes ao anatásio e um anel correspondente ao rutilo. No segundo padrão de difração, os anéis referentes ao aditivo não são visíveis, porém alguns spots isolados podem ser encontrados. Além disso, em ambos os casos, a fase hidreto não pode ser encontrada. A primeira imagem indica que a matriz é composta de  $\text{MgO}$  e  $\text{Mg}$  e a segunda imagem, indica que a matriz consiste basicamente de  $\text{Mg(OH)}_2$  e  $\text{Mg}$ .

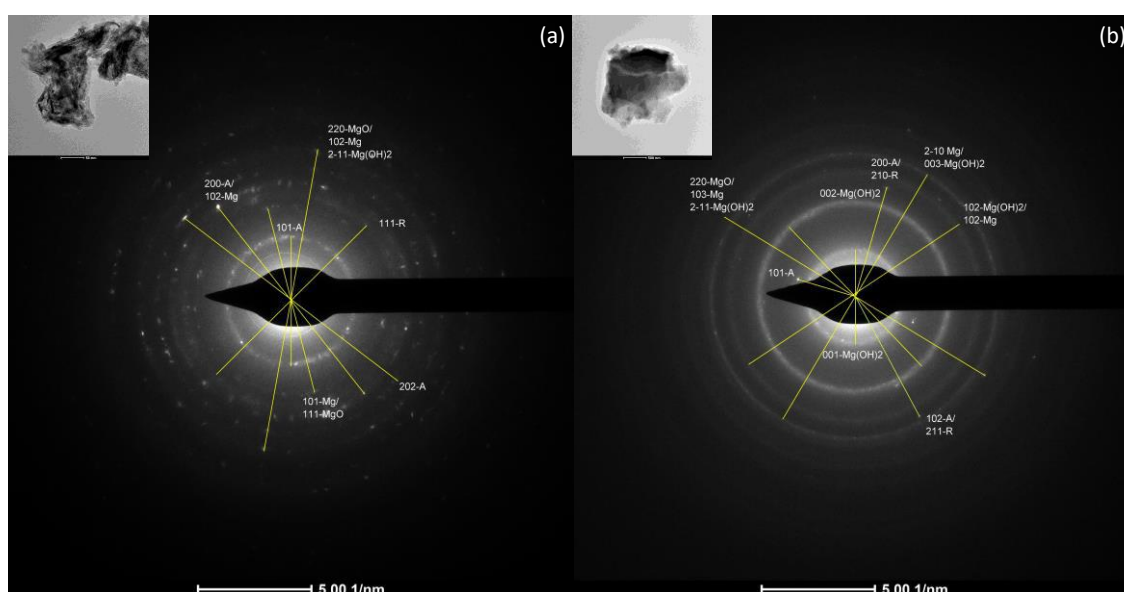


Figura 4.23 – Difração de Elétrons (SAD) típica para compósitos  $\text{MgH}_2\text{-TiO}_2$ . (a) SAD de região rica em aditivo da amostra  $\text{MgH}_2\text{+NR550/300}$  e (b) SAD de região em baixo aumento para amostra  $\text{MgH}_2\text{+NR750/300}$ . Legenda: A: Anatásio; R: Rutilo.

Com relação ao uso da técnica de campo escuro por seleção de feixe difratado, algumas considerações se fazem necessárias. O primeiro ponto a ser mencionado é que, para esta técnica ser eficaz na identificação das nanopartículas, é necessário que

os anéis de difração do material da matriz e do aditivo sejam suficientemente separados para que apenas os feixes difratados pela fase de interesse passem pela abertura da objetiva durante a aquisição da imagem.

Para os compósitos estudados, dado que o hidreto se decompõe rapidamente sob o feixe de elétrons, o plano difratado de maior distância interplanar do  $\text{TiO}_2$ -anatásio [(101)  $d=3,51 \text{ \AA}$ ] apresenta maior distância interplanar (i.e. produz anel mais próximo do feixe direto) que o plano difratado de maior  $d$  da matriz [plano (111) do  $\text{MgO}$ :  $d=2.43 \text{ \AA}$ ], sendo relativamente fácil atender a este requisito. Quando ocorre formação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , no entanto, o anel correspondente à matriz é mais próximo do feixe direto que o plano (101) do anatásio, ocasionando sobreposição no processo de geração da imagem. Porém, pelo observado, a formação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  não foi muito frequente no material.

Além disso, na medida que regiões mais próximas do feixe direto passam a compor a imagem – na tentativa de evitar que anéis distintos do de interesse passem pela abertura da objetiva, por exemplo –, maior o grau de ruído que a imagem apresenta, reduzindo, assim, a sensibilidade da técnica.

Outro aspecto importante diz respeito à espessura da amostra. Amostras espessas (especialmente quando a espessura não é constante) dificultam a análise por apresentarem regiões opacas ao feixe de elétrons, o que pode confundir a interpretação dos resultados: áreas espessas e áreas que não contenham a fase de interesse não apresentarão sinal no modo campo escuro, podendo ser facilmente confundidas entre si.

As figuras 4.24, 4.25 e 4.26 apresentam uma visão geral da distribuição de partículas de  $\text{TiO}_2$  utilizando as técnicas acima mencionadas para as amostras aditivadas com NR550, NR650 e NR750, respectivamente. Estas imagens mostram que esta técnica se mostrou eficaz na identificação de partículas de  $\text{TiO}_2$  em um compósito  $\text{MgH}_2$ - $\text{TiO}_2$ , mesmo o compósito contendo apenas 5% em peso de  $\text{TiO}_2$ .

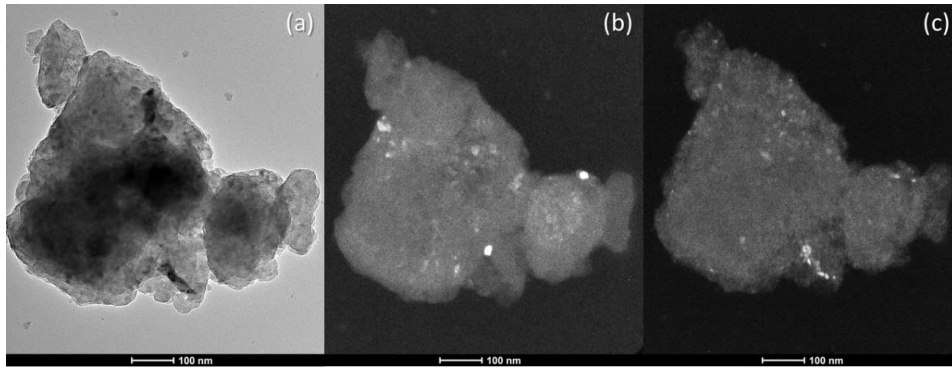


Figura 4.24 – Imagens MET em (a) campo claro e campo escuro (b, c) centrados obtidos para duas regiões diferentes do anel de difração correspondente aos planos (101) do  $\text{TiO}_2$ -anatásio para a amostra  $\text{MgH}_2+5\%p.NR550/300$ , evidenciando partículas de  $\text{TiO}_2$  em meio ao hidreto.

Apesar da baixa amostragem não permitir uma análise quantitativa em razão do baixo teor de aditivo e da dificuldade em observar as partículas em amostras espessas (aglomerados maiores, por exemplo), as imagens indicam que houve uma boa dispersão das nanopartículas do aditivo em meio ao hidreto.

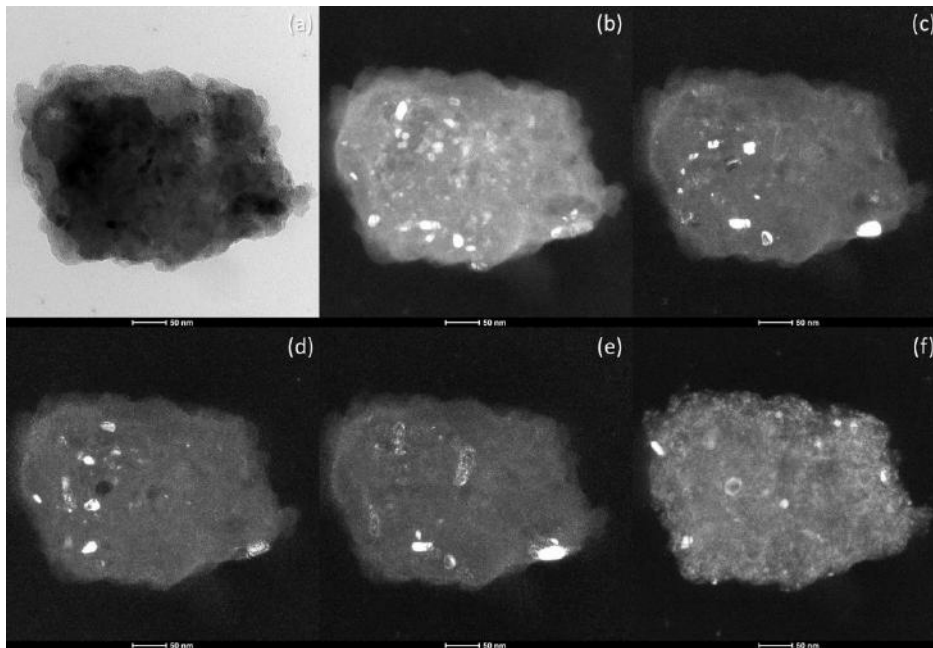


Figura 4.25 - Imagens MET em (a) campo claro e (b-f) campo escuro, sendo: (b) Hollow Cone para o plano (101), (c-e) campo escuro centrado para o plano (101) e (f) Hollow Cone para o plano (200) do  $\text{TiO}_2$ -anatásio para a amostra  $\text{MgH}_2+5\%p.NR650/300$ , evidenciando partículas de  $\text{TiO}_2$  em meio ao hidreto.

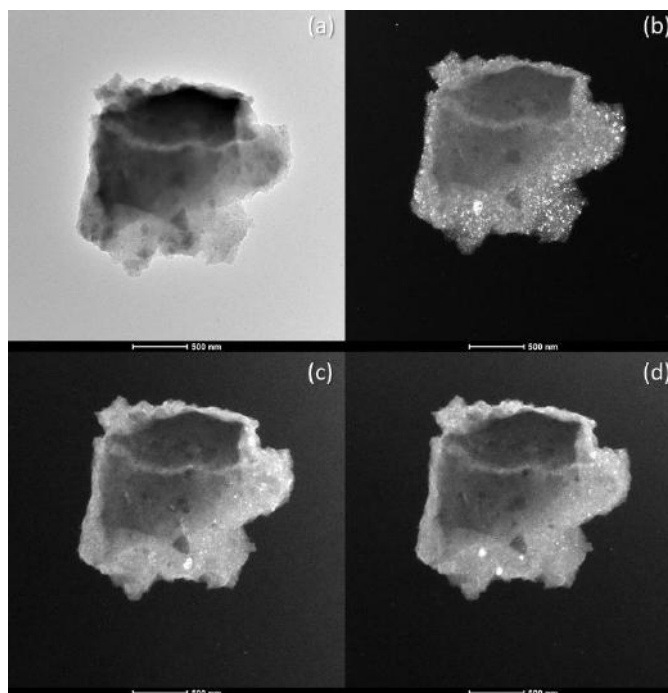


Figura 4.26 - Imagens MET em (a) campo claro e (b-f) campo escuro, sendo: (b) Hollow Cone para o plano (200), (c, d) campo escuro centrado para o plano (101) do  $\text{TiO}_2$ -anatásio para a amostra  $\text{MgH}_2+5\%p.NR750/300$ , evidenciando partículas de  $\text{TiO}_2$  em meio ao hidreto.

Para a formação das imagens em campo escuro foram usados anéis de difração correspondentes aos planos (101), (103) e (200) do  $\text{TiO}_2$ -anatásio, como pode ser observado nas imagens apresentadas. Considerando o tamanho físico da menor abertura da objetiva disponível no equipamento e os ângulos referentes a cada um dos planos, observou-se que os planos (101) tendem a ser mais independentes da influência de anéis de difração correspondentes à matriz que os demais, sendo o plano (103) o mais propenso dos três a esse tipo de influência por estar muito próximo de anéis correspondentes à matriz. Este efeito pode ser observado para o plano (200) na imagem de campo escuro da figura 4.25-(f) para a amostra  $\text{MgH}_2+5\%p.NR650/300$ , em que tanto cristais de  $\text{TiO}_2$  como cristais da matriz são destacados na imagem de campo escuro. Neste caso, no entanto, – assim como para a imagem 4.27-(d) obtida para o plano (103) – é fácil distinguir as nanopartículas/nanobastões de  $\text{TiO}_2$  do restante, em razão da diferença de tamanho entre ambos.

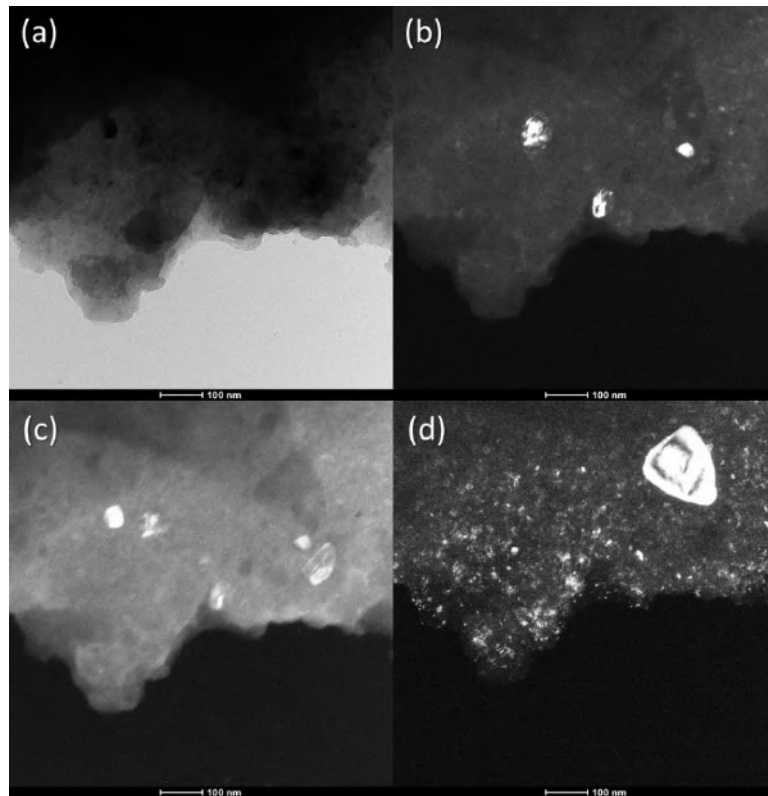


Figura 4.27 - Imagens MET em maior aumento da amostra  $\text{MgH}_2+5\%p$ . NR750/300: (a) campo claro e (b-f) campo escuro, sendo: (b) campo escuro centrado para o plano (101), (c) Hollow Cone para o plano (101) e (d) Hollow Cone para o plano (103) do  $\text{TiO}_2$ -anatásio.

#### 4.4 Medidas de Cinética de Sorção de Hidrogênio

Os ensaios de cinética de absorção/dessorção de hidrogênio foram realizados nas temperaturas de  $300^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$  para as amostras de hidreto puro antes e depois da moagem e para os diferentes compósitos estudados neste trabalho, conforme apresentado a seguir. Para todas as curvas de cinética obtidas, a temperatura da amostra e do reservatório (cuja variação ao longo do ensaio pode alterar a pressão de  $\text{H}_2$  durante o ensaio – *i.e.*, alterar o  $\% \text{H}_2$  absorvido/dessorvido) foram estáveis e são apresentadas no Apêndice B para cada uma das condições e amostras analisadas neste trabalho.

#### 4.4.1 Cinética a 300°C

As curvas de cinética de absorção e dessorção realizadas a 300°C são apresentadas nas figuras 4.28 e 4.29. As curvas apresentadas na figura 4.28 mostram o teor de hidrogênio, em peso, absorvido ou liberado pelo material ao longo do tempo.

O primeiro aspecto observado nas curvas apresentadas diz respeito à quantidade máxima de hidrogênio absorvida (e, por conseguinte, liberada na dessorção) por cada uma das amostras, que apresentou variação significativa entre si. A razão para a diferença na capacidade de absorção ainda não está elucidada, mas pode ser devida a fatores experimentais relacionados à geometria do sistema de porta-amostra ou à ocorrência de desativação parcial da amostra pela formação de camadas de óxido na superfície do hidreto no decorrer do ensaio. Esta questão será retomada para discussão posteriormente, porém cabe ressaltar aqui que em razão dessa diferença de capacidade, as curvas foram normalizadas (dividindo pelo valor máximo no ensaio de absorção e o valor mínimo no ensaio de dessorção para cada amostra) para comparação da cinética, conforme apresentadas na figura 4.29 para os ensaios a 300°C.

A tabela 4.2 apresenta um resumo dos resultados de cinética a 300°C.

Considerando a curva normalizada apresentada na figura 4.29-a, as amostras de MgH<sub>2</sub>-24h e dos compósitos MgH<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> apresentaram cinéticas de absorção a 300°C muito semelhantes e todas superiores à do MgH<sub>2</sub> puro antes da moagem, absorvendo em 5 minutos acima de 85% de sua capacidade. Dentre elas, a amostra aditivada com NR750/300rpm apresentou cinética ligeiramente superior, seguida das amostras aditivadas com NR550/300, NR550/100 e NR650/300.

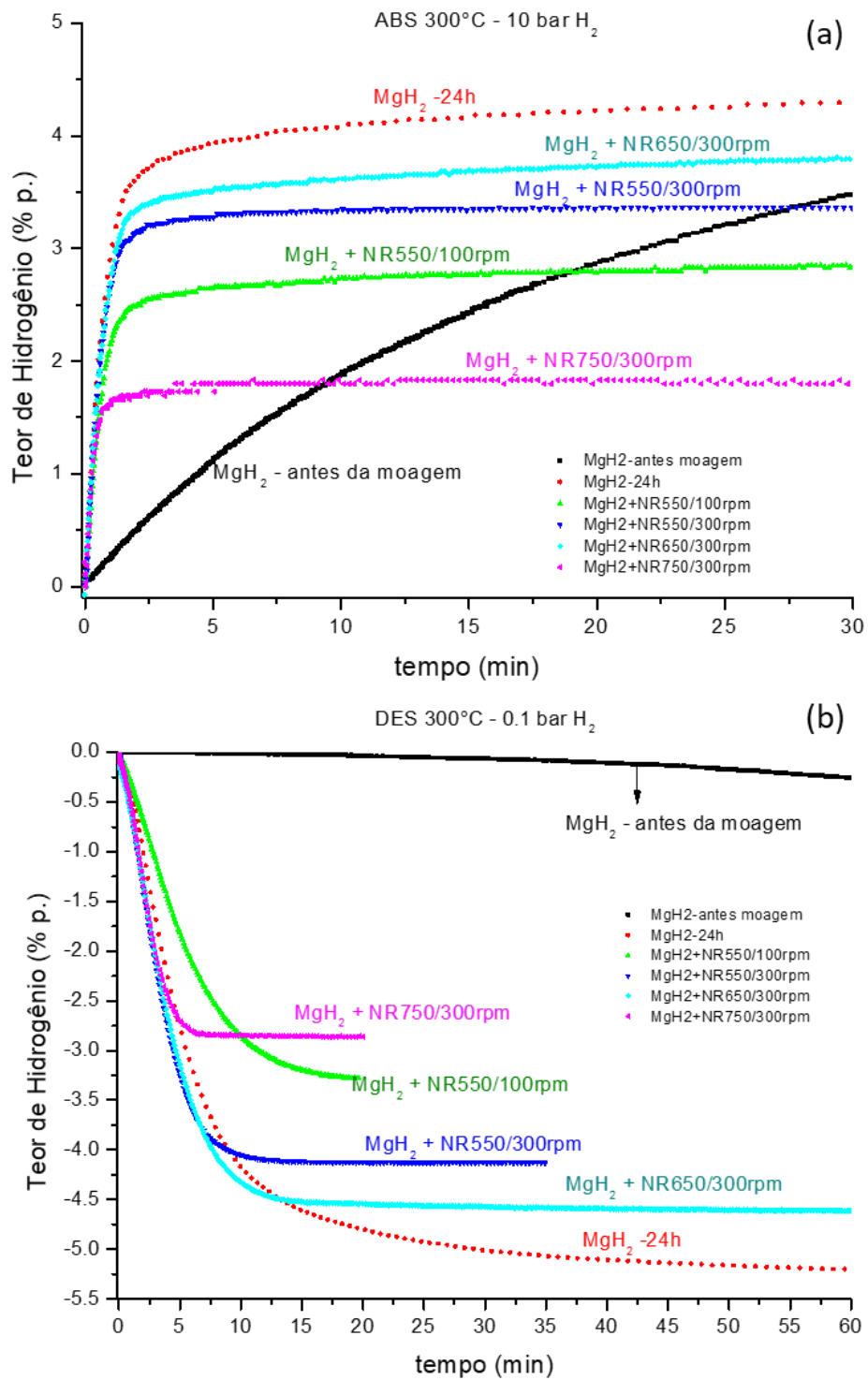


Figura 4.28 – Curvas de cinética de (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio realizadas a 300°C para as amostras de MgH<sub>2</sub> antes da moagem, MgH<sub>2</sub> moído por 24h e MgH<sub>2</sub> com 5% dos aditivos NR750/300, NR650/300, NR550/300 e NR550/100.



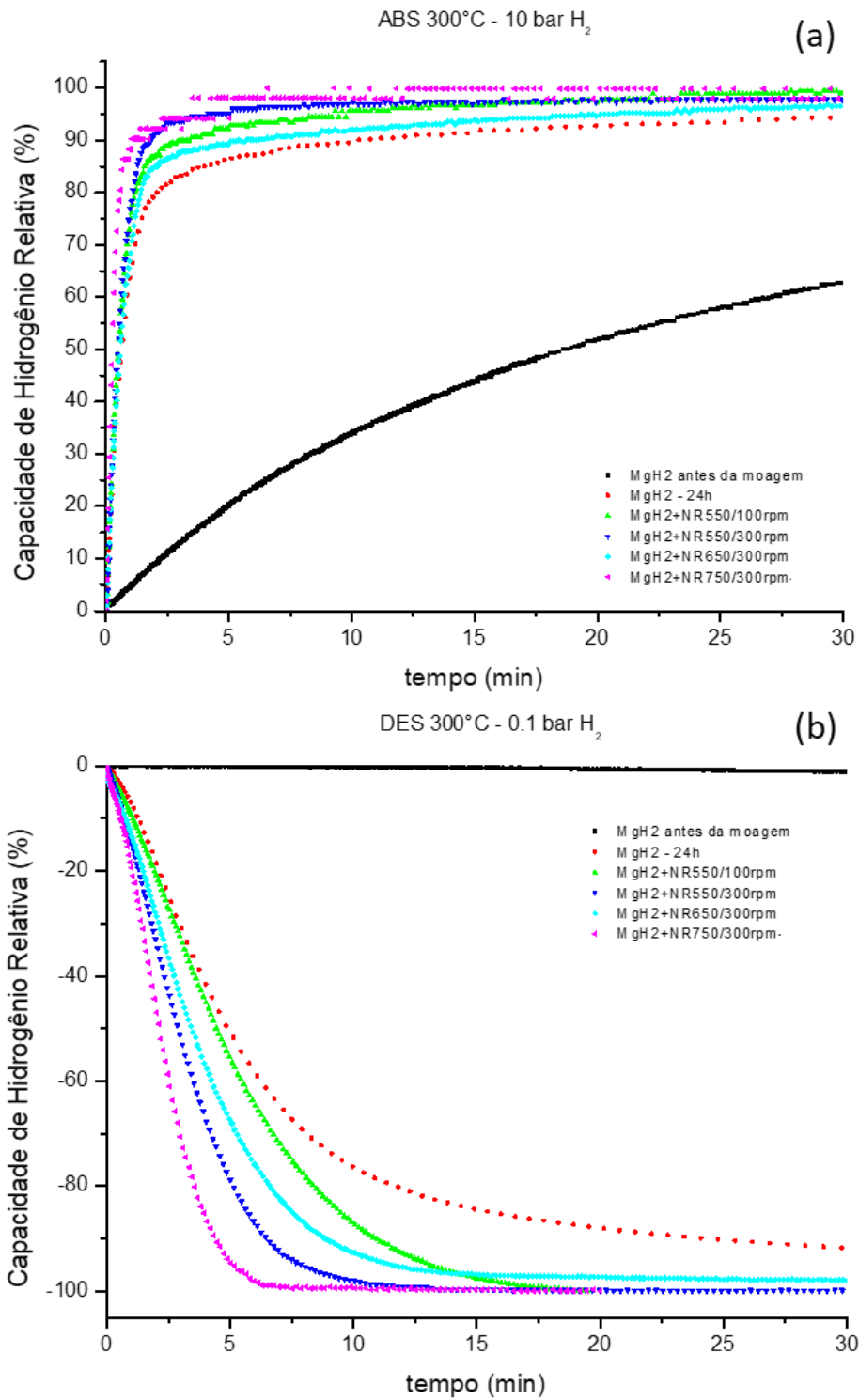


Figura 4.29 - Curvas normalizadas de cinética de (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio realizadas a 300°C para as amostras de MgH<sub>2</sub> antes da moagem, MgH<sub>2</sub> moído por 24h e MgH<sub>2</sub> com 5%p. dos aditivos NR750/300, NR650/300, NR550/300 e NR550/100.

Com relação às curvas do ensaio de dessorção, apresentadas na figura 4.29-b, o comportamento foi um pouco distinto. Apesar de todas as amostras dos compósitos terem apresentado cinética superior às amostras do hidreto puro ( $MgH_2$ -24h e  $MgH_2$  antes da moagem), houve uma maior distinção entre elas que o observado durante a absorção, tendo a amostra aditivada com NR750/300 apresentado melhor cinética de dessorção, seguida das amostras com NR550/300, NR650/300 e NR550/100 respectivamente. A semelhança entre as curvas do material aditivado com NR750/300 e NR550/300 (e o desempenho ligeiramente superior deste primeiro comparado ao último) contradiz o esperado para estas amostras, tendo em vista que os aditivos correspondem aos casos extremos das condições de tratamento usadas na produção dos nanomateriais.

Tabela 4.2 - Dados das medidas de cinética de absorção e dessorção a 300°C.

<b>ABSORÇÃO – 300°C</b>					
<b>Amostra</b>	<b>Teor de Hidrogênio (%p.)</b>		<b>% Capacidade Máxima (curva normalizada)</b>		<b>Capacidade Máxima de H<sub>2</sub></b>
	<b>5 min</b>	<b>10 min</b>	<b>5 min</b>	<b>10 min</b>	
MgH <sub>2</sub> (antes da moagem)	1,11	1,88	20,21	33,93	5,54 %p.
MgH <sub>2</sub> -24h	3,93	4,07	86,64	89,67	4,55 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR750/300	1,73	1,80	94,17	98,04	1,835 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR650/300	3,51	3,62	89,39	89,39	3,93 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR550/300	3,27	3,35	95,07	97,28	3,44 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR550/100	2,64	2,74	92,59	92,59	2,86 %p.
<b>DESSORÇÃO-300°C</b>					
MgH <sub>2</sub> (antes da moagem)	-0,01	-0,02	-0,05	-0,27	-6,04 %p.
MgH <sub>2</sub> -24h	-2,78	-4,17	-51,51	-76,45	-5,45 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR750/300	-2,71	-2,85	-94,69	-99,47	-2,86 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR650/300	-3,14	-4,32	-67,59	-92,88	-4,67 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR550/300	-3,26	-4,05	-78,86	-98,09	-4,13 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR550/100	-1,81	-2,85	-55,43	-86,94	-3,28 %p.

#### 4.4.2 Cinética a 350°C

As curvas de cinética de absorção e dessorção em 350°C são apresentadas nas figuras 4.30, 4.31 e 4.32, abaixo. As figuras 4.30 e 4.31 apresentam as curvas considerando o teor mássico de hidrogênio absorvido pelo material, enquanto a figura 4.32 apresenta os gráficos para as curvas normalizadas.

Considerando a curva normalizada apresentada na figura 4.32-a, foi observado que os materiais aditivados com  $\text{TiO}_2$  tiveram desempenho superior ao do hidreto puro, tendo os hidretos aditivados com NR750/300 e NR550/300 apresentado desempenho semelhante entre si e superior às demais amostras nos 10 minutos iniciais do ensaio, a partir dos quais o desempenho de ambas foi semelhante ao da amostra NR550/100.

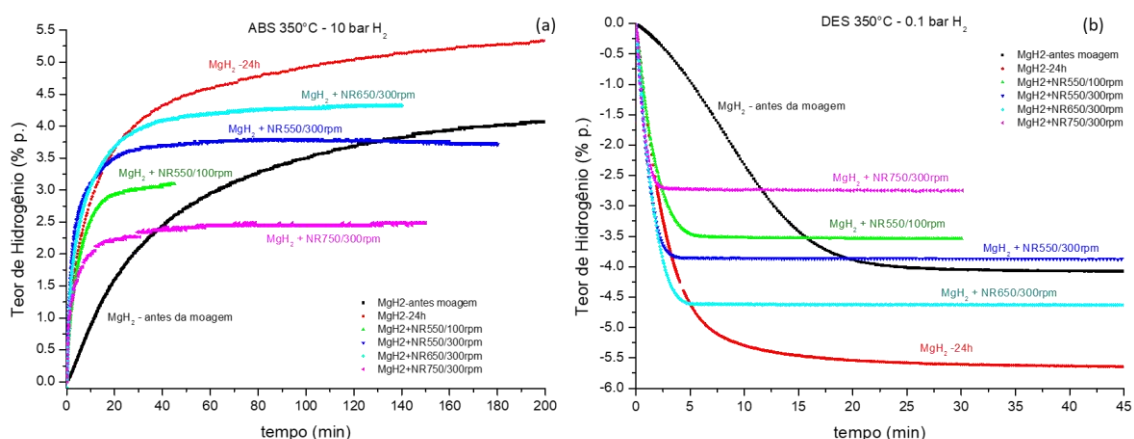


Figura 4.30 - Curvas de cinética de (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio realizadas a 350°C para as amostras de  $\text{MgH}_2$  antes da moagem,  $\text{MgH}_2$  moído por 24h e  $\text{MgH}_2$  com 5%p. dos aditivos NR750/300, NR650/300, NR550/300 e NR550/100.

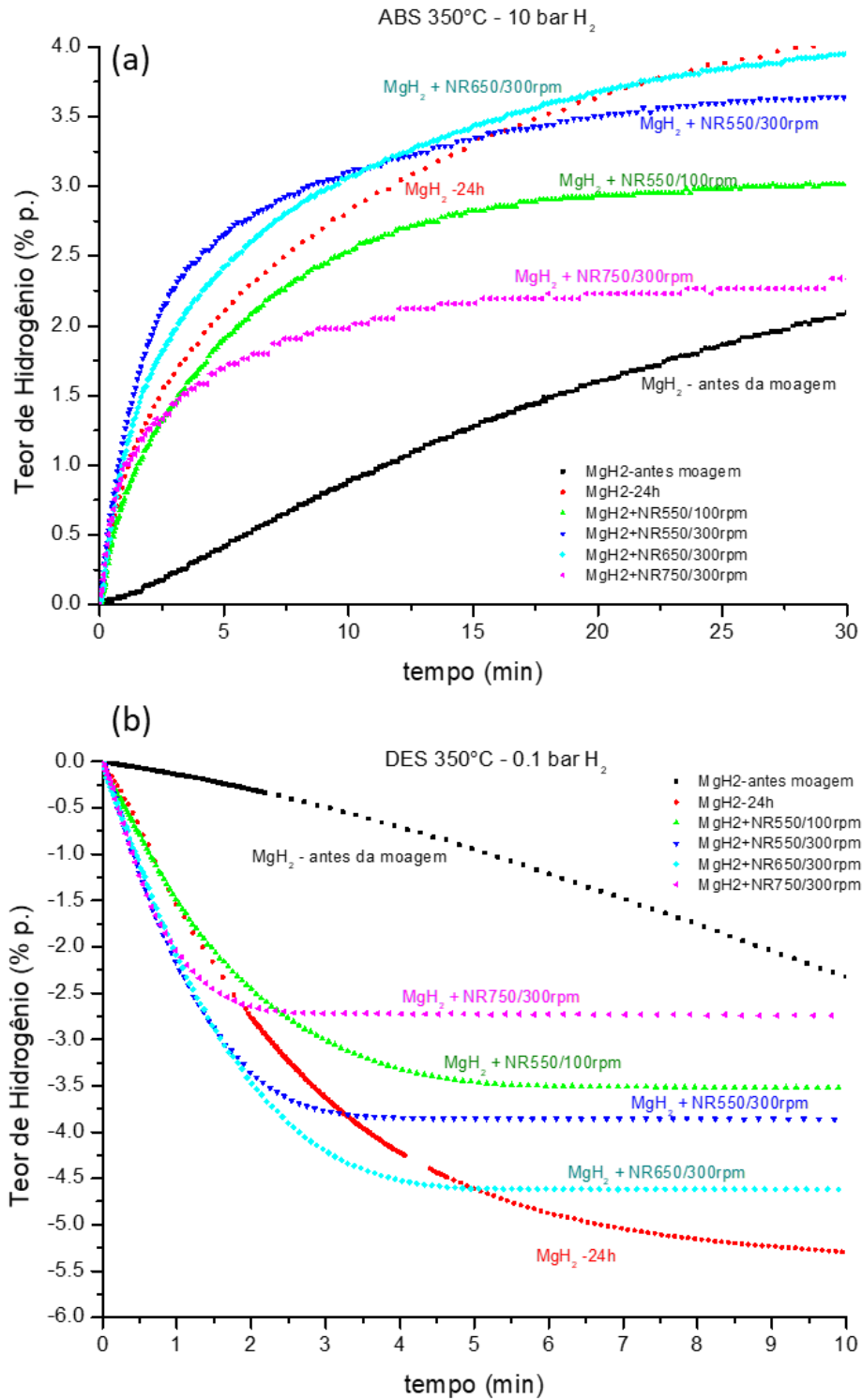


Figura 4.31 – Detalhe das curvas de cinética de (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio realizadas a 350°C para as amostras de MgH<sub>2</sub> antes da moagem, MgH<sub>2</sub> moído por 24h e MgH<sub>2</sub> com 5%p. dos aditivos NR750/300, NR650/300, NR550/300 e NR550/100.

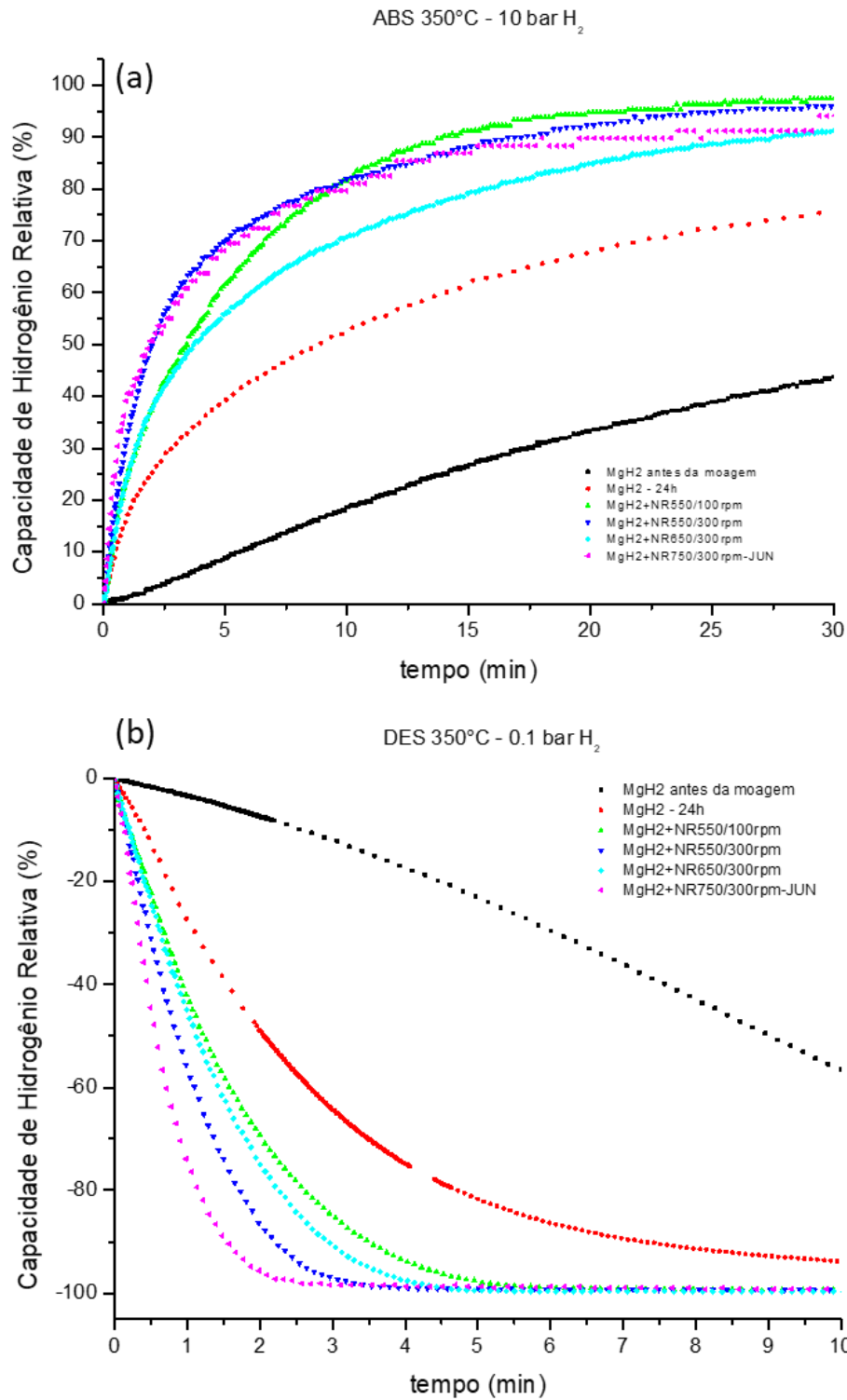


Figura 4.32 - Curvas normalizadas de cinética de (a) absorção e (b) dessorção de hidrogênio realizadas a 350°C para as amostras de MgH<sub>2</sub> antes da moagem, MgH<sub>2</sub> moído por 24h e MgH<sub>2</sub> com 5%p. dos aditivos NR750/300, NR650/300, NR550/300 e NR550/100.

Com relação às curvas do ensaio de dessorção, apresentadas na figura 4.32-b, o comportamento foi semelhante ao observado para a cinética em 300°C, sendo as amostras aditivadas com NR750/300 e NR550/300 as que apresentaram melhores desempenhos, respectivamente, seguida das amostras aditivadas com NR650/300 e NR550/100 e os hidretos puros (MgH<sub>2</sub>-24h e antes da moagem, respectivamente).

A tabela 4.3 apresenta um resumo dos resultados de cinética a 350°C.

Tabela 4.3 - Dados das medidas de cinética de absorção e dessorção a 350°C.

<b>ABSORÇÃO – 350°C</b>					
<b>Amostra</b>	<b>Teor de Hidrogênio (%p.)</b>		<b>% Capacidade Máxima (curva normalizada)</b>		<b>Capacidade Máxima de H<sub>2</sub></b>
	<b>5 min</b>	<b>10 min</b>	<b>5 min</b>	<b>10 min</b>	
MgH <sub>2</sub> (antes da moagem)	0,42	0,89	8,41	18,44	4,79 %p.
MgH <sub>2</sub> -24h	2,11	2,80	39,18	52,29	5,36 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR750/300	1,69	1,98	68,08	79,67	2,84 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR650/300	2,43	3,07	55,90	70,90	4,33 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR550/300	2,66	3,11	70,25	81,91	3,79 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR550/100	1,91	2,52	61,66	81,52	3,09 %p.
<b>DESSORÇÃO-350°C</b>					
	<b>1 min</b>	<b>3 min</b>	<b>1 min</b>	<b>3 min</b>	
MgH <sub>2</sub> (antes da moagem)	-0,14	-0,49	-3,21	-12,19	-4,10 %p.
MgH <sub>2</sub> -24h	-1,53	-3,64	-27,59	-64,36	-5,64 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR750/300	-2,04	-2,72	-73,92	-98,39	-2,76 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR650/300	-2,09	-4,21	-45,02	-90,85	-4,62 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR550/300	-2,16	-3,76	-55,59	-96,87	-3,88 %p.
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR550/100	-1,50	-3,01	-42,13	-85,19	-3,54 %p.

Vale ressaltar aqui que a cinética de absorção de hidrogênio é mais lenta para a temperatura de 350°C em comparação à de 300°C. Isto acontece em decorrência da pressão de equilíbrio do hidreto ser diretamente proporcional à temperatura, de modo que o patamar de pressão de equilíbrio é maior para a temperatura de 350°C do que para 300°C. Em razão disso, a diferença entre a pressão de trabalho (que foi a mesma para ambos os ensaios) e a pressão de equilíbrio (que aumenta com a temperatura) é reduzida, de maneira que a cinética de absorção se torna mais lenta para a temperatura de 350°C [48]. Em outras palavras, há menor força motriz para que seja formado o

hidreto, acarretando em uma redução da cinética do sistema. O oposto, no entanto, é observado para as cinéticas de dessorção: dado que a pressão de equilíbrio do material em 350°C é maior que em 300°C, a diferença de pressão é maior para a temperatura de 350°C (já que a pressão é a mesma e abaixo da pressão de equilíbrio).

#### 4.4.3 Capacidade de Hidrogênio

Como observado a partir das curvas de absorção e dessorção apresentadas, a capacidade de hidrogênio absorvida/liberada no decorrer do ensaio variou consideravelmente entre as amostras analisadas.

Apesar de esperado que a capacidade teórica do hidreto de magnésio não seja atingida nas condições do ensaio (temperatura e pressão usadas e o tempo necessário para atingir o equilíbrio) os valores de capacidade encontrados foram muito baixos, especialmente para as amostras com aditivos, com destaque para a amostra de  $MgH_2+NR750/300$  em 300°C e 350°C bem como para a amostra de  $MgH_2+NR550/100$  em 300°C quando comparadas com a maioria dos sistemas compósitos apresentados na tabela 2.2 da seção 2.11.

Em geral, os valores de capacidade de hidrogênio reportados na literatura ficaram em média em torno de 4,3% e 6,12%. No presente trabalho, apenas as amostras de hidreto puro antes e depois da moagem (300°C e 350°C) e a amostra  $MgH_2+NR650/300$  (350°C) apresentaram valores dentro desse intervalo. No entanto, foram encontrados na literatura alguns trabalhos em que a capacidade para os ensaios de absorção ficaram abaixo do intervalo de 4,3%-6,12%; tanto para os ensaios de absorção a 300°C/10bar (1,95% e 3,57%) por JUNG *et al.* [121] e a 350°C/10bar (3,34%) por PEREIRA [14].

Possíveis explicações para esse fenômeno seriam a ocorrência de desativação do hidreto (com a formação de camadas de óxidos ou hidróxidos em sua superfície), que, além de afetar as propriedades cinéticas, teria o efeito de reduzir a fração de material ativo para transformar em hidreto e, conseqüentemente sua capacidade.

Outra possibilidade seria a de fatores relacionados a questões experimentais. Neste aspecto, os efeitos mais significativos consistem nos efeitos do controle térmico ao longo do experimento, bem como efeitos devidos ao sistema de medição e das características do porta-amostra. Um bom controle da temperatura ao longo do experimento se faz imprescindível para garantir homogeneidade da temperatura da amostra de modo a obter condições isotérmicas de análise. Se o material apresentar baixa condutividade térmica e as reações envolvendo a hidrogenação/desidrogenação forem altamente exo-/endotérmicas (caso do  $MgH_2$ ), podem ocorrer variações elevadas na temperatura localmente, afetando assim a cinética de transformação [63].

Um outro aspecto que desfavorece o controle de temperatura é a espessura do material, dado que esta poderia afetar a cinética de absorção de hidrogênio em razão da maior dificuldade em remover o calor de reação de forma efetiva do material, como mostrado por Supper et al [153]. Com isso, as regiões que se encontram em mais alta temperatura, apresentariam, também, cinética de absorção mais lenta (dado que a pressão de equilíbrio aumentaria nesses locais), reduzindo a cinética como um todo e limitando ainda mais o transcorrer da reação.

#### **4.4.3.1 Histerese**

Um outro ponto a ser destacado nos resultados apresentados diz respeito à diferença entre a capacidade total absorvida e a capacidade total dessorvida pelos materiais, como resumido na tabela 4.4.

Praticamente todas as amostras dessorveram maior teor de hidrogênio que o teor absorvido, sendo as únicas exceções a amostra de hidreto puro antes da moagem analisada em  $350^\circ C$  (provavelmente em razão da baixa cinética deste material, o ensaio foi encerrado antes da completa dessorção do hidrogênio) e a amostra de  $MgH_2+NR750/300$  em  $350^\circ C$  (porém a diferença de dessorção/absorção foi de cerca de 2,8%, sendo pouco significativa). Para os ensaios realizados em  $300^\circ C$ , as amostras dessorveram entre 9% e 55% acima do teor de hidrogênio absorvido, enquanto para os



ensaios realizados em 350°C, esta diferença foi entre 2% e 15% acima do teor absorvido (14% e 2,8% abaixo do teor absorvido para as amostra de hidreto antes da moagem e de hidreto aditivado com NR750/300, respectivamente).

Tabela 4.4 – Diferença entre capacidades máximas absorvidas e desorvidas pelas amostras.

Amostra	300°C			
	Capacidade Máxima [%p. H <sub>2</sub> ]		Diferença (DES-ABS) [%p.H <sub>2</sub> ]	Diferença relativa (DES-ABS)/ABS
	ABS	DES		
MgH <sub>2</sub> (antes da moagem)	5,54	6,04	0,5	9,03%
MgH <sub>2</sub> -24h	4,55	5,45	0,90	19,78%
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR750/300	1,84	2,86	1,02	55,43%
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR650/300	3,93	4,67	0,74	18,83%
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR550/300	3,44	4,13	0,69	20,06%
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR550/100	2,86	3,28	0,42	14,69%
350°C				
MgH <sub>2</sub> (antes da moagem)	4,79	4,1	-0,69	-14,41%
MgH <sub>2</sub> -24h	5,36	5,64	0,28	5,22%
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR750/300	2,84	2,76	-0,08	-2,82%
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR650/300	4,33	4,62	0,29	6,70%
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR550/300	3,79	3,89	0,10	2,64%
MgH <sub>2</sub> +5%p. NR550/100	3,09	3,54	0,45	14,56%

A existência de histerese entre a absorção e desorção também pôde ser observada para resultados encontrados na literatura (ver tabela 2.2), porém não há tendência de comportamento muito claro, havendo casos em que o teor desorvido se mostrou inferior ao absorvido e casos em que o contrário aconteceu. No entanto, diferenças relativas em torno de 10/15% são comumente observadas.

#### 4.4.4 Considerações sobre a cinética

Como mencionado anteriormente, os teores de hidrogênio absorvidos/dessorvidos pelos materiais estudados, em geral, foram inferiores ao valor teórico esperado para o hidreto de magnésio e aos valores referentes a amostras de compósitos MgH<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> reportados na literatura.

Comparando os resultados da tabela 4.2 com a tabela 2.2, observamos que os compósitos desenvolvidos neste trabalho apresentaram cinética de absorção (normalizada) superiores à maioria dos compósitos reportados na tabela 2.2 para absorção a 300°C (10 e 6 bar) e superiores aos resultados de JARDIM *et al.* [12] e PEREIRA [14] para a dessorção a 300°C. Vale ressaltar que o hidreto puro após moagem por 24 h apresentou cinética elevada (86,7% da capacidade máxima em 5 minutos), sendo superior, inclusive, a de materiais aditivados com TiO<sub>2</sub>-anatásio e P25 estudados por JUNG *et al.* [121] em 300°C e 10 bar.

Para ensaio de absorção a 350°C, os nanocompósitos apresentaram medidas de cinética inferiores aos valores da literatura apresentados na tabela 2.2, tendo a amostra aditivada com NR750/300 apresentado valor próximo ao reportados para compósitos preparados com adição de KA100 [14] e para o material estudado por GATTIA *et al.* [132].

Para a dessorção em 350°C, o desempenho dos catalisadores foi muito bom, dessorvendo a maior parte em 3 minutos, e sendo comparável ou superior aos resultados obtidos por JARDIM *et al.* [12] e PEREIRA [14] se considerarmos as curvas normalizadas.

É preciso considerar, no entanto, que em razão da alta sensibilidade das propriedades cinéticas aos parâmetros de processo, tais como energia e atmosfera de moagem, grau de contaminação, temperatura e pressão de ensaio, bem como as características relacionadas aos catalisadores utilizados, a comparação com os resultados encontrados na literatura requer cautela.

#### **4.4.5 Efeito da área superficial e tamanho de partícula**

De modo geral, a área superficial tem um papel importante em processos de catálise por permitir maior interação entre o aditivo, o hidreto e o hidrogênio gasoso. No entanto, apesar da área específica dos aditivos adicionados ter variado, não houve tendência muito clara de relação de efeito entre a área superficial do aditivo e as

cinéticas de absorção ou dessorção de hidrogênio do material, tendo em vista que as amostras de maior e menor área específica (NR550/300 e NR750/300, respectivamente) apresentaram cinética semelhante entre si, bem como as amostras de NR650/300 e NR550/100.

#### **4.4.6 Efeito da Energia de Moagem**

A redução da energia de moagem na etapa de mistura do aditivo junto ao hidreto de magnésio (avaliado pela comparação da amostra com adição de NR550 moída a 100rpm e a 300rpm) aparentemente não teve um efeito positivo nas cinéticas de sorção, dado que a amostra com NR550/100 apresentou cinética inferior à do compósito com NR550/300 para as curvas de cinética normalizadas. A única exceção para este comportamento ocorreu para o ensaio de absorção em 350°C, em que esta amostra teria apresentado cinética elevada, semelhante à do  $MgH_2$ +NR550/300, após 10 minutos de ensaio.

A razão para este comportamento ainda não está clara. Seria necessário repetir essas análises para observar se este comportamento é reprodutível ou não.

## 5 CONCLUSÃO

A metodologia de aquisição de imagens MET em campo escuro centrado e o uso da técnica de Hollow Cone apresentados, bem como a rotina de tratamento das imagens utilizada, se mostraram eficientes na identificação das partículas de  $\text{TiO}_2$  tanto em meio a aglomerados como misturadas ao hidreto. O uso desta técnica possibilitou a caracterização do material a despeito da alta aglomeração das amostras do aditivo puro preparadas para MET e da dificuldade de observar partículas individuais em meio ao hidreto com apenas 5 %p. do aditivo. De toda maneira, alguns aprimoramentos podem ser implementados, especialmente no sentido de aumentar a automatização da etapa de processamento e análise de imagens.

A análise dos aditivos puros mostrou que as amostras NR550 e NR650 consistem em mistura de nanobastões e nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ -anatásio, com comprimento médio em torno de 34nm, enquanto a amostra NR750 é constituída de nanopartículas de anatásio e pequena fração de rutilo, com comprimento de 70nm. De modo geral, quanto maior a temperatura de tratamento, menor a fração de nanobastões e maior o tamanho médio das partículas. Esses resultados foram coerentes com as medidas de área BET para essas amostras, em que a amostra, com maior fração de bastões, apresentou maior área superficial, seguida da amostra NR650 e, por fim NR750.

Os resultados de difração de raios-X para a amostra de hidreto puro antes e depois da moagem mostraram que houve formação de fase  $\text{MgH}_2\text{-}\gamma$  em decorrência do processo de moagem e os picos alargaram, indicando redução do tamanho de cristalitos do material. De modo que, após a moagem por 24h em atmosfera de 2 bar de  $\text{H}_2$ , o material passou a consistir em mistura de  $\text{MgH}_2\text{-}\beta$  e  $\text{MgH}_2\text{-}\gamma$ , com pequena fração de Mg metálico (presente no material antes e após a moagem).

Além disso, não houve mudança perceptível na composição cristalográfica dos aditivos em função da moagem junto ao hidreto e, de forma geral, o procedimento de

moagem do hidreto junto ao catalisador para a produção dos compósitos foi eficiente para a distribuição das nanopartículas em meio ao  $MgH_2$ .

O estudo da cinética de absorção e dessorção mostrou que a adição dos nanomateriais ao hidreto teve efeito positivo nas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio do material para todos os aditivos utilizados em comparação com o hidreto de magnésio puro.

O compósito de  $MgH_2$  com NR750/300 apresentou comportamento atípico, em relação ao esperado, pela absorção de teores baixos de hidrogênio pelo material no ensaio de absorção a  $350^\circ C$ . De toda maneira, comparando as curvas normalizadas, foi o que apresentou os melhores resultados de cinética de modo geral (seguido pela amostra com aditivo NR550/300), especialmente durante a dessorção.

Estes resultados indicam que a área específica do aditivo não foi de fato muito significativa para determinação da cinética, dado que os materiais com maior (NR750) e menor (NR550) área específica apresentaram os melhores resultados. Uma possível explicação para a boa performance do compósito produzido com NR750 pode ser atribuída ao fato de este apresentar maior teor de rutilo que as demais amostras, que, de acordo com JUNG *et al.* [121], PANDEY *et al.* [122] e VUJASIN *et al.* [120], tem melhores propriedades catalíticas que o  $TiO_2$ -anatásio por apresentar estrutura cristalina semelhante à do  $MgH_2$ - $\beta$  [121].

É importante destacar que a redução da energia de moagem aparentemente não teve um efeito positivo para a cinética de sorção, visto que o nanocompósito com adição de NR550 moído a 100 rpm apresentou cinética inferior ao NR550/300 na maioria dos casos (exceto para a absorção em  $350^\circ C$ , como já mencionado).

O efeito da morfologia não foi conclusivo. No entanto, pode ser uma possível explicação para o melhor desempenho da amostra NR550/300 comparada à amostra NR650/300.

## 5.1 Propostas para Trabalhos Futuros

- Realização de novas medidas de cinética para as amostras estudadas para avaliar confiabilidade estatística dos resultados.
- Aprimorar rotina de tratamento de imagens de modo a tornar o processo mais automatizado.
- Realização de análise Rietveld dos resultados de difração de raios-X para determinar tamanho de cristalito e fração de fases presentes nos materiais puros e nos compósitos MgH<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>;
- Medição das partículas de aditivo presentes nos compósitos após moagem ou após ensaio de cinética de dessorção usando técnica de campo escuro hollow-cone associado a mapeamento EDX, de modo a determinar se houve variação do tamanho e formato das partículas após preparação dos compósitos via moagem de alta energia.
- Aplicação dos modelos teóricos de cinética (CS, JMAK, CV) aos resultados obtidos para auxiliar na compreensão do mecanismo de atuação dos catalisadores;
- Observação das amostras após ensaio de dessorção, para avaliar se houve variação microestrutural do hidreto ou dos aditivos após o ensaio;

## 6 REFERÊNCIAS

- [1] LYNCH, F. E. "Metal hydride practical applications". **Journal of the Less Common Metals**, v. 172–174, n. Part 3, p. 943–958, jan. 1991.
- [2] MUELLER, W. M. CHAPTER 2 – Hydrides in Nuclear Reactor Applications. *In*: MUELLER, W. M.; BLACKLEDGE, J. P.; LIBOWITZ, G. G. (Eds.). . **Metal Hydrides**. New York, Elsevier, 1968. p. 21–50.
- [3] DUNN, S. History of Hydrogen. *In*: CLEVELAND, C. J. (Ed.). . **Encyclopedia of Energy, Volume 3**. Elsevier, 2004. p. 241–252.
- [4] CRABTREE, G. W.; DRESSELHAUS, M. S.; BUCHANAN, M. V. "The Hydrogen Economy". **Physics Today**, v. 57, n. December, p. 39–44, 2004.
- [5] GANDÍA, L. M.; ARZAMENDI, G.; DIÉGUEZ, P. M.; *et al.* Renewable Hydrogen Energy: An Overview. *In*: GANDÍA, L. M.; ARZAMENDI, G.; DIÉGUEZ, P. M. (Eds.). . **Renewable Hydrogen Technologies - Production, Purification, Storage, Applications and Safety**. Elsevier B.V., 2013. p. 1–17.
- [6] BISWAS, A. E. R. **EGY146A - Hydrogen Storage Materials, Technologies and Global Markets** Disponível em: <<https://www.bccresearch.com/market-research/energy-and-resources/hydrogen-storage-materials-markets-report-egy146a.html>>.
- [7] EBERLE, D. U.; HELMOLT, D. R. VON. "Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: a brief overview". **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 6, p. 689, 2010.
- [8] ARMAROLI, N.; BALZANI, V. "The hydrogen issue". **ChemSusChem**, v. 4, n. 1, p. 21–36, 2011.
- [9] BOWMAN, B.; KLEBANOFF, L. Historical Perspectives on Hydrogen, Its Storage, and Its Applications. *In*: KLEBANOFF, L. (Ed.). . **Hydrogen Storage Technology - Materials and Applications**. CRC Press - Taylor and Francis, 2013. p. 65–90.
- [10] REILLY, J. J. "Hydride Technology". **Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue**

**Folge**, v. 1979, n. 117, p. 155–184, 1979.

[11] WAGEMANS, R. W. P.; LENTHE, J. H. VAN; JONGH, P. E. DE; *et al.* "Hydrogen Storage in Magnesium Clusters: Quantum Chemical Study". **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 47, p. 16675–16680, nov. 2005.

[12] JARDIM, P. M.; CONCEIÇÃO, M. O. T. DA; BRUM, M. C.; *et al.* "Hydrogen sorption kinetics of ball-milled MgH<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> based 1D nanomaterials with different morphologies". **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 47, p. 17110–17117, 2015.

[13] JARDIM, P. M.; CONCEIÇÃO, M. O. T. DA; BRUM, M. C.; *et al.* "Hydrogen sorption kinetics of ball-milled MgH<sub>2</sub>-TTNT nanotubes with different sodium contents". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, n. S1, p. S711–S714, dez. 2015.

[14] PEREIRA, A. F. **Estudo do uso de nanomateriais a base de óxido de titânio como catalisadores na absorção e dessorção de hidrogênio do MgH<sub>2</sub>**. Trabalho de Conclusão de Curso Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

[15] MACKAY, K. M.; MACKAY, R. A.; HENDERSON, W. Chapter 9: Hydrogen. *In: Introduction to Modern Inorganic Chemistry*. 6. ed. London, UK, Nelson Thornes, 2002. p. 209–233.

[16] HENDERSON, W. The Chemistry of Hydrogen. *In: HENDERSON, W. (Ed.). . Main Group Chemistry*. Bristol, Royal Society of Chemistry, 2000. p. 20–32.

[17] LIBOWITZ, G. G. "Metallic hydrides; fundamental properties and applications". **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 55, n. 12, p. 1461–1470, dez. 1994.

[18] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. Hydrogen. *In: Chemistry of the Elements*. 2. ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1997. p. 32–67.

[19] MAELAND, A. J. Chapter 18 – Hydrides for Hydrogen Storage. *In: PERUZZINI, M.; POLI, R. (Eds.). . Recent Advances in Hydride Chemistry*. p. 531–556.

[20] BLACKLEDGE, J. P. CHAPTER 1 – An Introduction to the Nature and Technology of Hydrides. *In: MUELLER, W. M.; BLACKLEDGE, J. P.; LIBOWITZ, G. G. (Eds.). . Metal Hydrides*. New York, Elsevier, 1968. p. 1–20.



- [21] SANDROCK, G. "A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293–295, p. 877–888, dez. 1999.
- [22] ZÜTTEL, A.; HIRSCHER, M.; PANELLA, B.; *et al.* Hydrogen Storage. *In: ZÜTTEL, A.; BORGSCHULTE, A.; SCHLAPBACH, L. (Eds.). . Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. p. 165–263.
- [23] WESTLAKE, D. G. "A geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of LaNi<sub>5</sub>, LaNi<sub>4</sub>Al and LaNi<sub>4</sub>Mn". **Journal of the Less Common Metals**, v. 91, n. 2, p. 275–292, jun. 1983.
- [24] SWITENDICK, A. C. "Band Structure Calculations for Metal Hydrogen Systems\*". **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 117, n. 117, p. 89–112, jan. 1979.
- [25] RAO, B. K.; JENA, P. "Switendick criterion for stable hydrides". **Physical Review B**, v. 31, n. 10, p. 6726–6730, 15 maio 1985.
- [26] WANG, H.; LIN, H. J.; CAI, W. T.; *et al.* "Tuning kinetics and thermodynamics of hydrogen storage in light metal element based systems – A review of recent progress". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, n. November 2015, p. 280–300, fev. 2016.
- [27] HUOT, J. Metal Hydrides. *In: Handbook of Hydrogen Storage*. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2010. p. 81–116.
- [28] MAGEE, C. B. CHAPTER 6 – Saline Hydrides. *In: MUELLER, W. M.; BLACKLEDGE, J. P.; LIBOWITZ, G. G. (Eds.). . Metal Hydrides*. New York, Elsevier, 1968. p. 165–240.
- [29] IVEY, D. G.; NORTHWOOD, D. O. "Storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy". **Journal of Materials Science**, v. 18, n. 2, p. 321–347, fev. 1983.
- [30] KORTE, C.; MANDT, T.; BERGHOLZ, T. Physics of Hydrogen. *In: Hydrogen Science and Engineering : Materials, Processes, Systems and Technology*. 1. ed. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. p. 563–600.

- [31] SHAW, B. L. **Inorganic Hydrides**. Pergamon Press Ltd., 1967.
- [32] HOUSE, J. E.; HOUSE, K. A. Hydrogen. *In: Descriptive Inorganic Chemistry*. 3. ed. London, UK, Academic Press, 2015. p. 111–121.
- [33] SHASHIKALA, K. Hydrogen Storage Materials. *In: BANERJEE, S.; TYAGI, A. K. (Eds.). . Functional Materials - Preparation, Processing and Applications*. 1. ed. London, UK, Elsevier, 2012. p. 607–637.
- [34] JAIN, I. P.; LAL, C.; JAIN, A. "Hydrogen storage in Mg: A most promising material". **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 5133–5144, 2010.
- [35] FCTO/DOE. **Hydrogen Storage - Fuel Cell Technologies Office(FCTO)/US Department Of Energy (DOE)**.
- [36] BASTIDE, J.; BONNETOT, B.; JEAN-MARIE, L.; *et al.* "Polymorphisme de l'hydrure de magnesium sous haute pression". **Materials Research Bulletin**, v. 15, n. c, p. 1779–1787, 1980.
- [37] VAJEESTON, P.; RAVINDRAN, P.; HAUBACK, B. C.; *et al.* "Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH<sub>2</sub>". **Physical Review B**, v. 73, n. 22, p. 224102, 2 jun. 2006.
- [38] KALISVAART, W. P.; HARROWER, C. T.; HAAGSMA, J.; *et al.* "Hydrogen storage in binary and ternary Mg-based alloys: A comprehensive experimental study". **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 5, p. 2091–2103, mar. 2010.
- [39] SAN-MARTIN, A.; MANCHESTER, F. D. "The H-Mg (Hydrogen-Magnesium) system". **Journal of Phase Equilibria**, v. 8, n. 5, p. 431–437, out. 1987.
- [40] PEDERSEN, A. S. "Magnesium (Beryllium) and Alkaline Earth (Calcium, Strontium and Barium) Hydrides". **Solid State Phenomena**, v. 49–50, p. 35–70, 1996.
- [41] HUOT, J.; AKIBA, E.; TAKADA, T. "Mechanical alloying of Mg-Ni compounds under hydrogen and inert atmosphere". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 231, n. 1–2, p. 815–819, 1995.
- [42] GIUSEPPONI, S.; CELINO, M. "Hydrogen Desorption from Mg Hydride: An Ab Initio

- Study". **Crystals**, v. 2, n. 4, p. 845–860, 4 jul. 2012.
- [43] OKAMOTO, H. "H-Mg (Hydrogen-Magnesium)". v. 3, n. 5, p. 598–599, 1993.
- [44] MORIWAKI, T.; AKAHAMA, Y.; KAWAMURA, H.; *et al.* "Structural Phase Transition of Rutile-Type MgH<sub>2</sub> at High Pressures". **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 75, n. 7, p. 74603, 2006.
- [45] KANAGAPRABHA, S.; ASVINIMEENAATCI, A. T.; RAJESWARAPALANICHAMY, R.; *et al.* "First principles study of pressure induced structural phase transition in hydrogen storage material—MgH<sub>2</sub>". **Physica B: Physics of Condensed Matter**, v. 407, n. 1, p. 54–59, 2012.
- [46] PAIDAR, V. "Magnesium hydrides and their phase transitions". **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 23, p. 9769–9773, jun. 2016.
- [47] HUOT, J.; LIANG, G.; BOILY, S.; *et al.* "Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293, p. 495–500, 1999.
- [48] CONCEIÇÃO, M. O. T. DA. **Estudo dos catalisadores à base de Nb e cloretos de V, Nb, Zr ao MgH<sub>2</sub> para uso como armazenadores de hidrogênio**. Tese de D.Sc. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, .
- [49] CHAO, B.; KLEBANOFF, L. Hydrogen Storage in Interstitial Metal Hydrides. *In*: KLEBANOFF, L. (Ed.). . **Hydrogen Storage Technology - Materials and Applications**. CRC Press - Taylor and Francis, 2013. p. 109–132.
- [50] BROOM, D. P. Hydrogen Sorption Properties of Materials. *In*: **Hydrogen Storage Materials - The Characterisation of Their Storage Properties**. Green Energy and Technology. London, Springer London, 2011. p. 61–116.
- [51] BROWN, M. E. (ED.). **Introduction to Thermal Analysis**. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 2004. v. 1
- [52] GUBICZA, J. Relationship between microstructure and hydrogen sotrage properties of nanomaterials. *In*: GUBICZA, J. (Ed.). . **Defect Structure in Nanomaterials**.

Woodhead Publishing Limited, 2012. p. 301–332.

[53] LANG, J.; EAGLES, M.; CONRADI, M. S.; *et al.* "Hydrogenation rate limiting step, diffusion and thermal conductivity in cold rolled magnesium hydride". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 583, p. 116–120, jan. 2014.

[54] BLOCH, J.; MINTZ, M. H. "Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation—a review". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 253–254, p. 529–541, maio 1997.

[55] MINTZ, M. H.; ZEIRI, Y. "Hydriding kinetics of powders". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 216, n. 2, p. 159–175, jan. 1995.

[56] AVRAMI, M. "Kinetics of Phase Change. I General Theory". **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, dez. 1939.

[57] FANFONI, M.; TOMELLINI, M. "The Johnson-Mehl- Avrami-Kohnogorov model: A brief review". **Il Nuovo Cimento D**, v. 20, n. 7–8, p. 1171–1182, jul. 1998.

[58] BARKHORDARIAN, G.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. "Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 407, n. 1–2, p. 249–255, jan. 2006.

[59] ČERMÁK, J.; KRÁL, L. "Hydrogen diffusion in Mg–H and Mg–Ni–H alloys". **Acta Materialia**, v. 56, n. 12, p. 2677–2686, jul. 2008.

[60] TÖPLER, J.; BUCHNER, H.; SÄUFFERER, H.; *et al.* "Measurements of the diffusion of hydrogen atoms in magnesium and Mg<sub>2</sub>Ni by neutron scattering". **Journal of the Less Common Metals**, v. 88, n. 2, p. 397–404, dez. 1982.

[61] JOHANSSON, E. **Synthesis and characterisation of potential hydrogen storage materials**. From Duplicate 1 (Synthesis and characterisation of potential hydrogen storage materials - Johansson, Emil)Tese Ph. D. Acta Universitatis Upsaliensis, 2004.

[62] US DEPARTMENT OF ENERGY. **Target Explanation Document: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles**

[63] GROSS, K. J.; CARRINGTON, K. R.; BARCELO, S.; *et al.* **Recommended Best**

**Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage**

**Materials.** US Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Hydrogen Storage Program, 2012. Disponível em: <[https://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/best\\_practices\\_hydrogen\\_storage.pdf](https://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f12/best_practices_hydrogen_storage.pdf)>.

[64] WU, H. "Strategies for the Improvement of the Hydrogen Storage Properties of Metal Hydride Materials". **ChemPhysChem**, v. 9, n. 15, p. 2157–2162, 24 out. 2008.

[65] BERUBE, V.; CHEN, G.; DRESSELHAUS, M. S. "Impact of nanostructuring on the enthalpy of formation of metal hydrides". **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 15, p. 4122–4131, ago. 2008.

[66] KONAROVA, M.; TANKSALE, A.; NORBERTO BELTRAMINI, J.; *et al.* "Effects of nano-confinement on the hydrogen desorption properties of MgH<sub>2</sub>". **Nano Energy**, v. 2, n. 1, p. 98–104, jan. 2013.

[67] RUMINSKI, A. M.; BARDHAN, R.; BRAND, A.; *et al.* "Synergistic enhancement of hydrogen storage and air stability via Mg nanocrystal–polymer interfacial interactions". **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 11, p. 3267, 2013.

[68] EVERETT, D. H. (IUPAC). "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry". **Pure and Applied Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 577–638, jan. 1972.

[69] ZALUSKA, A.; ZALUSKI, L.; STRÖM-OLSEN, J. O. "Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage". **Applied Physics A Materials Science & Processing**, v. 72, n. 2, p. 157–165, 2001.

[70] GRANT, D. Magnesium hydride for hydrogen storage. *In*: WALKER, G. (Ed.). . **Solid-state hydrogen storage - Materials and chemistry**. Woodhead Publishing Limited, 2008. p. 357–380.

[71] SOMORJAI, G. A. **Chemistry in two dimensions : surfaces**. Ithaca, Cornell

University Press, 1981.

[72] ROSS, J. R. H. **Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications**. Oxford, Elsevier, 2012.

[73] WANG, Y. Y.; WANG, Y. Y. "Recent advances in additive-enhanced magnesium hydride for hydrogen storage". **Progress in Natural Science: Materials International**, n. October 2016, p. 0–1, jan. 2017.

[74] SCHLAPBACH, L.; SHALTIEL, D.; OELHAFEN, P. "Catalytic Effect in the hydrogenation of Mg and Mg compounds: surface analysis of Mg-Mg<sub>2</sub>Ni and Mg<sub>2</sub>Ni". **Mat. Res. Bull.**, v. 14, n. 9, p. 1235–1246, 1979.

[75] WEBB, C. J. J. "A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material". **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 84, n. 1, p. 96–106, set. 2015.

[76] OELERICH, W.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. "Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 315, n. 1–2, p. 237–242, 2001.

[77] MITCHELL, P. C. H.; RAMIREZ-CUESTA, A. J.; PARKER, S. F.; *et al.* "Hydrogen spillover on carbon-supported metal catalysts studied by inelastic neutron scattering. Surface vibrational states and hydrogen riding modes". **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 28, p. 6838–6845, 2003.

[78] CROSTON, D. L. **The effect of metal oxide additives on the hydrogen sorption behaviour of magnesium hydride**. Tese Ph.D. University of Nottingham, 2007.

[79] BARKHORDARIAN, G.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. "Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as catalyst". **Scripta Materialia**, v. 49, n. 3, p. 213–217, ago. 2003.

[80] BARKHORDARIAN, G.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. "Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction". **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 22, p. 11020–11024, 2006.

- [81] GÜVENDIREN, M.; BAYBÖRÜ, E.; ÖZTÜRK, T. "Effects of additives on mechanical milling and hydrogenation of magnesium powders". **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 5, p. 491–496, 2004.
- [82] HUHN, P.-A.; DORNHEIM, M.; KLASSEN, T.; *et al.* "Thermal stability of nanocrystalline magnesium for hydrogen storage". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404–406, n. SPEC. ISS., p. 499–502, dez. 2005.
- [83] DOUMA, M. (CURADORA). **Titanium White**. Disponível em: <<http://www.webexhibits.org/pigments/individ/overview/titaniumwhite.html>>.
- [84] MORGADO JÚNIOR, E. **Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino**. Tese Ph.D. Natal, RN, UFRN, 2007.
- [85] GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. "A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles". **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639–1657, 2011.
- [86] SIMONS, P. Y.; DACHILLE, F. "The structure of TiO<sub>2</sub> II, a high-pressure phase of TiO<sub>2</sub>". **Acta Crystallographica**, v. 23, n. 2, p. 334–336, 1 ago. 1967.
- [87] LATROCHE, M.; BROHAN, L.; MARCHAND, R.; *et al.* "New hollandite oxides: TiO<sub>2</sub>(H) and K<sub>0.06</sub>TiO<sub>2</sub>". **Journal of Solid State Chemistry**, v. 81, n. 1, p. 78–82, 1989.
- [88] KHATEE, A.; MANSOORI, G. A. Properties of Titanium Dioxide and Its Nanoparticles. *In*: KHATEE, A.; MANSOORI, G. A. (Eds.). **Nanostructured Titanium Dioxide Materials - Properties, Preparation and Applications**. World Scientific Publishing Co., 2012. p. 5–11.
- [89] CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1–2, p. 33–177, 2004.
- [90] TANAKA, K.; CAPULE, M. F. V.; HISANAGA, T. "Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action". **Chemical Physics Letters**, v. 187, n. 1–2, p. 73–76, 1991.
- [91] SELLONI, A. "Crystal growth: Anatase shows its reactive side". **Nature Materials**, v. 7, n. 8, p. 613–615, 2008.

- [92] ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania". **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2073–2076, 1998.
- [93] ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>". **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 15, p. 3481–3487, abr. 2000.
- [94] RANADE, M. R.; NAVROTSKY, A.; ZHANG, H. Z.; *et al.* "Energetics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>". **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 99 Suppl 2, p. 6476–6481, 2002.
- [95] LAZZERI, M.; VITTADINI, A.; SELLONI, A. "Structure and energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surfaces". **Physical Review B**, v. 63, n. 15, p. 155409, 2001.
- [96] GONG, X.-Q.; SELLONI, A. "First-principles study of the structures and energetics of stoichiometric brookite TiO<sub>2</sub> surfaces". **Physical Review B**, v. 76, n. 23, p. 235307, 10 dez. 2007.
- [97] RAMAMOORTHY, M.; VANDERBILT, D.; KING-SMITH, R. D. "First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> surfaces". **Physical Review B**, v. 49, n. 23, p. 16721–16727, 15 jun. 1994.
- [98] LI, J.; XU, D. "Tetragonal faceted-nanorods of anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of active {100} facets". **Chemical Communications**, v. 46, n. 13, p. 2301, 2010.
- [99] ABREU, M. A. S. DE; MORGADO, E.; JARDIM, P. M.; *et al.* "The effect of anatase crystal morphology on the photocatalytic conversion of NO by TiO<sub>2</sub>-based nanomaterials". **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 1183–1198, 2012.
- [100] CHEN, Z.; WANG, F.; BALACHANDRAN, S.; *et al.* "Morphology control of rutile TiO<sub>2</sub> with tunable bandgap by preformed  $\beta$ -FeOOH nanoparticles". **Nanotechnology**, v. 29, n. 12, p. 125602, 23 mar. 2018.



- [101] LI, X.; ZHENG, W.; HE, G.; *et al.* "Morphology Control of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle in Microemulsion and Its Photocatalytic Property". **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 2, p. 288–295, 3 fev. 2014.
- [102] ZHU, Y.; MEI, T.; WANG, Y.; *et al.* "Formation and morphology control of nanoparticles via solution routes in an autoclave". **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 31, p. 11457, 2011.
- [103] WASEDA, Y.; MURAMATSU, A. (EDS.). **Morphology Control of Materials and Nanoparticles**. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2004. v. 64
- [104] ZHOU, W.; LIU, H.; BOUGHTON, R. I.; *et al.* "One-dimensional single-crystalline Ti–O based nanostructures: properties, synthesis, modifications and applications". **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 29, p. 5993, 2010.
- [105] BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; *et al.* "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes". **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025–1102, abr. 2005.
- [106] MORGADO, E.; ABREU, M. A. S. DE; PRAVIA, O. R. C. C.; *et al.* "A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content". **Solid State Sciences**, v. 8, n. 8, p. 888–900, ago. 2006.
- [107] ESTEBAN, N. M. H. **Desenvolvimento de nanopós fotocatalíticos para a elaboração de revestimentos aderentes, superhidrofílicos e com alto desempenho fotocatalítico a partir do precursor de TiO<sub>2</sub> de baixo custo**. Dissertação de M.Sc. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, PUC-Rio, 2013.
- [108] IJIMA, S. "Helical microtubules of graphitic carbon". **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- [109] KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; *et al.* "Formation of Titanium Oxide Nanotube". v. 7463, n. 5, p. 3160–3163, 1998.
- [110] KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; *et al.* "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing". **Advanced Materials**, v. 11, n. 15, p. 1307–1311, out. 1999.

- [111] BAVYKIN, D. V.; WALSH, F. C. **Titanate and Titania Nanotubes**. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2009.
- [112] BAVYKIN, D. V.; PARMON, V. N.; LAPKIN, A. A.; *et al.* "The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO<sub>2</sub> nanotubes". **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 22, p. 3370, 2004.
- [113] JUNG, Y.; KIM, D. H.; KIM, S.-J.; *et al.* "Synthesis and Characterization of Titanate Nanotube for Hydrogen Storage Using Hydrothermal Method with Various Alkaline Treatment". **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 10, p. 5094–5097, 1 out. 2008.
- [114] BRUM, M. C.; CONCEIÇÃO, M. O. T. DA; JARDIM, P. M.; *et al.* "The use of one-dimensional Niobate to improve MgH<sub>2</sub> hydrogen sorption". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, n. 1, p. S698–S701, 2014.
- [115] CHEN, Y.; WILLIAMS, J. S. "Formation of metal hydrides by mechanical alloying". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 217, n. 2, p. 181–184, 1995.
- [116] GAFFET, E.; CAËR, G. LE. Mechanical Processing for Nanomaterials. *In*: NALWA, H. S. (Ed.). . **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. American Scientific Publishers, 2004. v. 5p. 91–129.
- [117] VARIN, R. A.; CZUJKO, T.; CHIU, C.; *et al.* "Particle size effects on the desorption properties of nanostructured magnesium dihydride (MgH<sub>2</sub>) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM)". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 424, n. 1–2, p. 356–364, 2006.
- [118] POLANSKI, M.; BYSTRZYCKI, J. "Comparative studies of the influence of different nano-sized metal oxides on the hydrogen sorption properties of magnesium hydride". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1–2, p. 697–701, nov. 2009.
- [119] CROSTON, D. L.; GRANT, D. M.; WALKER, G. S. "The catalytic effect of titanium oxide based additives on the dehydrogenation and hydrogenation of milled MgH<sub>2</sub>". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 492, n. 1–2, p. 251–258, 2010.

- [120] VUJASIN, R.; MRAKOVIĆ, A.; KURKO, S.; *et al.* "Catalytic activity of titania polymorphs towards desorption reaction of MgH<sub>2</sub>". **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 8, p. 4703–4711, mar. 2016.
- [121] JUNG, K. S.; KIM, D. H.; LEE, E. Y.; *et al.* "Hydrogen sorption of magnesium hydride doped with nano-sized TiO<sub>2</sub>". **Catalysis Today**, v. 120, n. 3–4, p. 270–275, 28 fev. 2007.
- [122] PANDEY, S. K.; BHATNAGAR, A.; SHAHI, R. R.; *et al.* "Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Hydrogen Sorption Characteristics of Magnesium Hydride". **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, n. 8, p. 5493–5499, 1 ago. 2013.
- [123] REKOSKE, J. E.; BARTEAU, M. A. "Isothermal Reduction Kinetics of Titanium Dioxide-Based Materials". **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 7, p. 1113–1124, fev. 1997.
- [124] CUI, J.; WANG, H.; LIU, J.; *et al.* "Remarkable enhancement in dehydrogenation of MgH<sub>2</sub> by a nano-coating of multi-valence Ti-based catalysts". **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 18, p. 5603, 2013.
- [125] YIN, X.-L.; CALATAYUD, M.; QIU, H.; *et al.* "Diffusion versus Desorption: Complex Behavior of H Atoms on an Oxide Surface". **ChemPhysChem**, v. 9, n. 2, p. 253–256, 1 fev. 2008.
- [126] KOWALSKI, P. M.; MEYER, B.; MARX, D. "Composition, structure, and stability of the rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface: Oxygen depletion, hydroxylation, hydrogen migration, and water adsorption". **Physical Review B**, v. 79, n. 11, p. 115410, 11 mar. 2009.
- [127] BATES, J. B.; WANG, J. C.; PERKINS, R. A. "Mechanisms for hydrogen diffusion in TiO<sub>2</sub>". **Physical Review B**, v. 19, n. 8, p. 4130–4139, 15 abr. 1979.
- [128] LI, S. C.; ZHANG, Z.; SHEPPARD, D.; *et al.* "Intrinsic diffusion of hydrogen on rutile TiO<sub>2</sub>(110)". **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 28, p. 9080–9088, 2008.
- [129] ISLAM, M. M.; CALATAYUD, M.; PACCHIONI, G. "Hydrogen Adsorption and

Diffusion on the Anatase TiO<sub>2</sub> (101) Surface: A First-Principles Investigation". **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 14, p. 6809–6814, 2011.

[130] HENRICH, V. E. "The surfaces of metal oxides". **Reports on Progress in Physics**, v. 48, n. 11, p. 1481–1541, 1 nov. 1985.

[131] JOHNSON, O. W.; PAEK, S. -H.; DEFORD, J. W. "Diffusion of H and D in TiO<sub>2</sub>: Suppression of internal fields by isotope exchange". **Journal of Applied Physics**, v. 46, n. 3, p. 1026–1033, mar. 1975.

[132] MIRABILE GATTIA, D.; GIROLAMO, G. DI; MONTONE, A. "Microstructure and kinetics evolution in MgH<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> pellets after hydrogen cycling". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, n. S1, p. S689–S692, dez. 2014.

[133] PITT, M. P.; PASKEVICIUS, M.; WEBB, C. J.; *et al.* "The synthesis of nanoscopic Ti based alloys and their effects on the MgH<sub>2</sub> system compared with the MgH<sub>2</sub> + 0.01Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> benchmark". **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 5, p. 4227–4237, 2012.

[134] COSMOCHEM. "Product Standard Specification - Cotiox Ka-100". p. 14001, 2008.

[135] CONCEIÇÃO, M. O. T. DA; BRUM, M. C.; SANTOS, D. S. DOS; *et al.* "Hydrogen sorption enhancement by Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb catalysts combined with MgH<sub>2</sub>". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 550, p. 179–184, 2013.

[136] **Image J User Guide - Analyse**. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/146-30.html>>. Acesso em: 5 ago. 2017.

[137] DANAIE, M.; TAO, S. X.; KALISVAART, P.; *et al.* "Analysis of deformation twins and the partially dehydrogenated microstructure in nanocrystalline magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>) powder". **Acta Materialia**, v. 58, n. 8, p. 3162–3172, 2010.

[138] DANAIE, M.; MITLIN, D. "TEM analysis and sorption properties of high-energy milled MgH<sub>2</sub> powders". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, n. 1–2, p. 590–598, maio 2009.

[139] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy**. Boston,

MA, Springer US, 2009.

[140] LIU, Y.; FAN, J.; ZHANG, H.; *et al.* "Formation and mechanism of nanocrystalline AZ91 powders during HDDR processing". **Materials Characterization**, v. 125, p. 134–141, mar. 2017.

[141] CHEN, X.; LIU, L.; YU, P. Y.; *et al.* "Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals". **Science**, v. 331, n. 6018, p. 746–750, 11 fev. 2011.

[142] SUN, C.; JIA, Y.; YANG, X.-H.; *et al.* "Hydrogen Incorporation and Storage in Well-Defined Nanocrystals of Anatase Titanium Dioxide". **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 51, p. 25590–25594, 29 dez. 2011.

[143] LESHUK, T.; LINLEY, S.; GU, F. "Hydrogenation processing of TiO<sub>2</sub> nanoparticles". **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, n. 5, p. 799–807, maio 2013.

[144] LIU, N.; SCHNEIDER, C.; FREITAG, D.; *et al.* "Black TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Cocatalyst-Free Open-Circuit Hydrogen Generation". **Nano Letters**, v. 14, n. 6, p. 3309–3313, 11 jun. 2014.

[145] LU, H.; ZHAO, B.; PAN, R.; *et al.* "Safe and facile hydrogenation of commercial Degussa P25 at room temperature with enhanced photocatalytic activity". **RSC Adv.**, v. 4, n. 3, p. 1128–1132, 2014.

[146] WANG, G.; WANG, H.; LING, Y.; *et al.* "Hydrogen-Treated TiO<sub>2</sub> Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting". **Nano Letters**, v. 11, n. 7, p. 3026–3033, 13 jul. 2011.

[147] ZHU, G.; XU, T.; HUANG, F. The Black and White Issue of Nanotitania. *In*: **Black TiO<sub>2</sub> Nanomaterials for Energy Applications**. WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2017. p. 77–117.

[148] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. "TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena". **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.

- [149] WEI, W.; YARU, N.; CHUNHUA, L.; *et al.* "Hydrogenation of TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed {001} facets for enhanced photocatalytic activity". **RSC Advances**, v. 2, n. 22, p. 8286, 2012.
- [150] WANG, Z.; YANG, C.; LIN, T.; *et al.* "H-Doped Black Titania with Very High Solar Absorption and Excellent Photocatalysis Enhanced by Localized Surface Plasmon Resonance". **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 43, p. 5444–5450, 20 nov. 2013.
- [151] BARZAN, C.; GROPPA, E.; BORDIGA, S.; *et al.* "Defect Sites in H<sub>2</sub>-Reduced TiO<sub>2</sub> Convert Ethylene to High Density Polyethylene without Activator". **ACS Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 986–989, 7 mar. 2014.
- [152] ZENG, L.; SONG, W.; LI, M.; *et al.* "Catalytic oxidation of formaldehyde on surface of HTiO<sub>2</sub>/HCTiO<sub>2</sub> without light illumination at room temperature". **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 490–498, abr. 2014.
- [153] SUPPER, W.; GROLL, M.; MAYER, U. "Reaction kinetics in metal hydride reaction beds with improved heat and mass transfer". **Journal of the Less Common Metals**, v. 104, n. 2, p. 279–286, dez. 1984.

## 7 APÊNDICE A – Rotina de Processamento de Imagens

### 7.1 Rotina de Processamento de Imagem no *ImageJ*

Ao longo deste trabalho, a etapa de processamento de imagens de microscopia de transmissão teve como base a utilização de imagens de campo escuro (centrado ou hollow cone) para auxiliar a identificação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-anatásio em meio a regiões de aglomerados de partículas observadas no modo de campo claro e caracterizar a distribuição de tamanho e de razão de aspecto, como descrito anteriormente na seção 3.5.2.

A rotina de tratamento de imagens utilizada foi realizada usando o software “*Fiji-ImageJ v.1.52c*” [1] e pode ser dividida em duas etapas principais, sendo elas (1) o processamento das imagens em campo escuro e (2) validação dos objetos por meio da comparação com a imagem em campo claro original e aquisição das medidas, como esquematizado na figura 7.1.

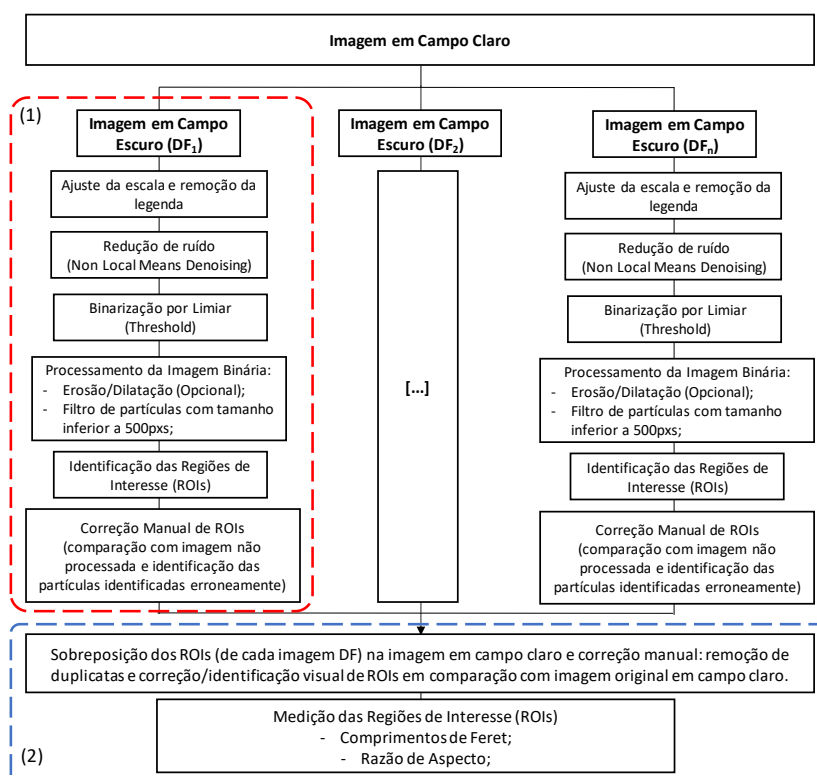


Figura 7.1 - Fluxograma representativo da rotina de processamento de imagens de microscopia eletrônica utilizadas neste trabalho, sendo (1) a etapa de Processamento das Imagens em Campo Escuro e (2) a etapa de Validação/Correção e Medição das partículas.

## 7.2 Processamento das Imagens em Campo Escuro

A rotina de processamento das imagens em campo escuro é apresentada na região (1) da figura 7.1. Esta consistiu basicamente em 4 etapas: redução de ruídos, obtenção de imagem binária, processamento da imagem binária e identificação dos objetos de interesse (ROI – Regions of Interest) da imagem. Além destas, uma etapa inicial pré-análise para ajuste da escala e remoção da legenda da imagem e uma etapa pós-análise de correção dos ROIs obtidos em comparação com a imagem em campo escuro original foram realizadas.

### 7.2.1 Redução de Ruídos

A etapa de redução de ruídos foi realizada por meio da aplicação do plugin “*Non local means denoising*” presente no ImageJ. Este filtro é de desenvolvimento relativamente recente, de autoria de Buades *et al.* [2] e aprimorado por Darbon *et al.* [3], e segue a implementação descrita em [4].

Este método se baseia em um princípio simples: substituir o nível de cinza de um pixel pela média do nível de cinza de pixels semelhantes dentro de uma determinada área de escaneamento [2] (diferente de outros métodos de redução de ruído mais simples que substituem o valor de um pixel pelo valor médio de sua vizinhança), o que o torna mais eficiente na capacidade de reduzir ruídos sem perda de muitos detalhes (como estruturas finas e textura) da imagem. Este diferencial tornou este filtro popular em análises de imagens de criomicroscopia eletrônica, frequentemente utilizadas em estudos da área biomédica.

A implementação deste filtro requer a configuração de dois parâmetros: *smoothing factor* (geralmente mantido no valor padrão (1)), e o valor sigma do ruído (que quanto maior for, promove maior poder de redução de ruído). Neste trabalho, foi utilizado o valor padrão para o *smoothing factor* e a opção AUTO para estimação do valor de sigma [Immerkaer]. A figura 7.2 apresenta o efeito da aplicação deste filtro com diferentes



configurações de valores de sigma para uma região de uma imagem campo escuro utilizada neste trabalho.

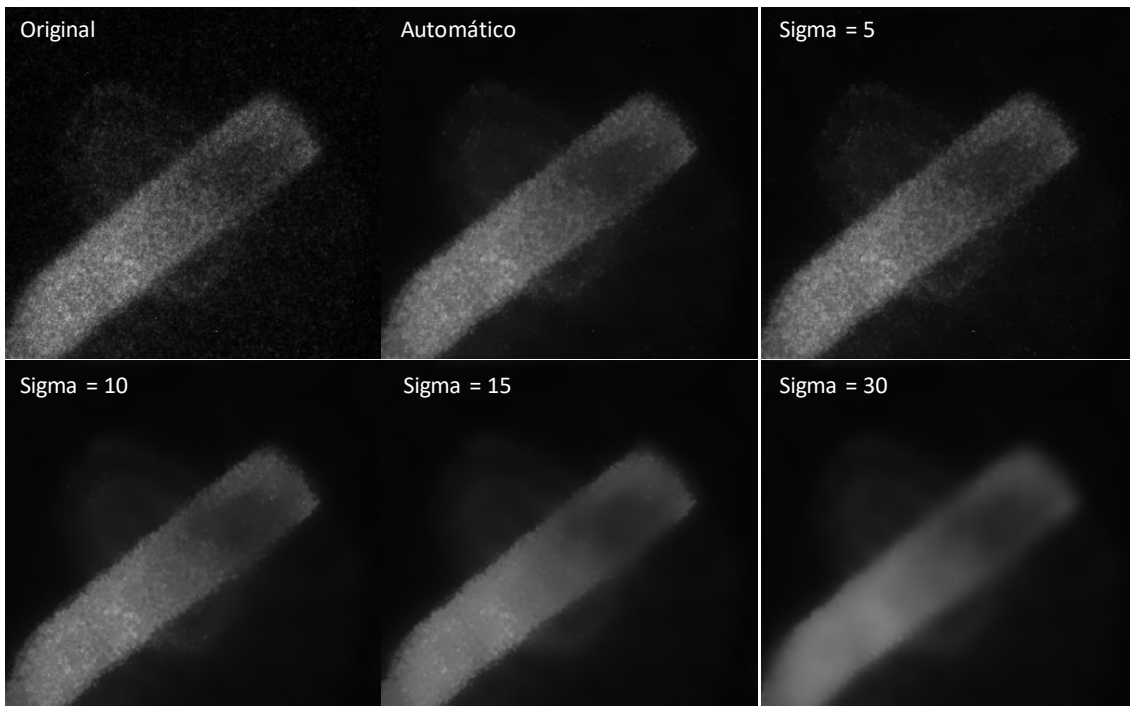


Figura 7.2 - Efeito da aplicação do filtro “*Non Local Means Denoising*” em uma imagem de campo escuro com diferentes valores de sigma (*smoothing factor* = 1).

Apesar do maior tempo de implementação, foi feita a opção pela estimação automática de sigma em vista da diferença entre os níveis de ruído observados entre imagens de campo escuro (centrado ou *hollow cone*) em função das condições de aquisição, o que tornava mais difícil a escolha de um valor específico para sigma capaz de gerar um efeito semelhante para todas as imagens.

### 7.2.2 Binarização por Limiar (Threshold)

A binarização por limiar consiste no estabelecimento de um valor de tom de cinza (ou dois – inferior e superior – no caso do imageJ) como valor de corte (limiar/*threshold*) para produzir uma imagem binária a partir de uma imagem em tons de cinza, por exemplo, em que são atribuídas às regiões de interesse (entre os limites inferior e superior do limiar, por exemplo) um valor de pixel (0 ou 255) e é usado para separar objetos de interesse da imagem do seu fundo.

Para diminuir a interferência do usuário e facilitar a automatização, foram utilizados os métodos automáticos de *Threshold* embutidos no ImageJ para a obtenção da imagem binária. No entanto, não foi possível estabelecer um único método que fosse adequado para aplicação em todas as imagens, de maneira que, apesar da utilização de um método automático, a escolha do método foi feita pelo usuário (tornando o processo menos automatizado e mais passível de influência do operador). A figura 7.3 apresenta a janela de configuração de *Threshold* no Image J e os métodos automáticos existentes.

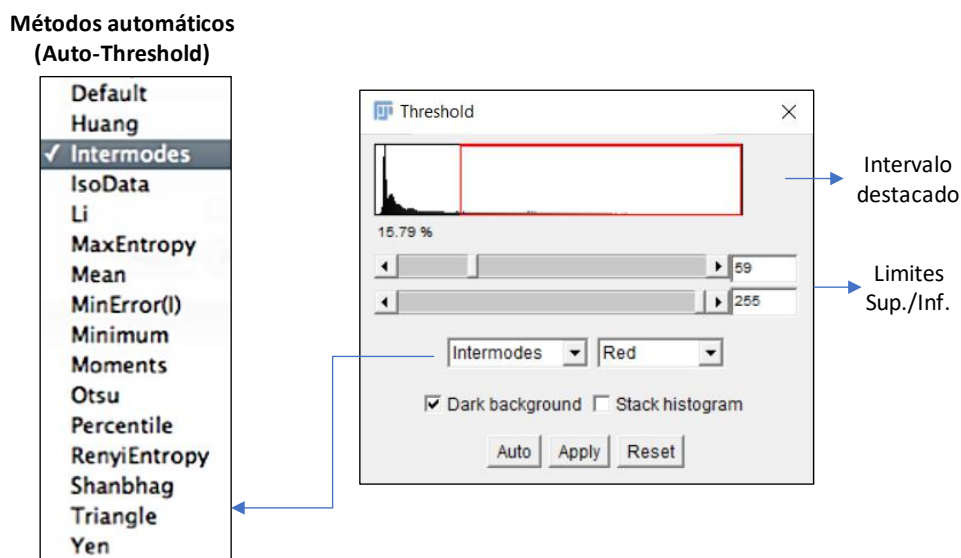


Figura 7.3 - Janela de configuração do plugin *Threshold* do *ImageJ*, com destaque para os métodos automáticos existentes.

O critério para seleção do método automático foi evitar ao máximo o efeito de superestimação da região de interesse (o que, em razão das imagens serem caracterizadas por regiões de aglomerados de partículas, fazia com que partículas que se encontravam sobrepostas fossem interpretadas como uma única partícula, dificultando as etapas posteriores de processamento).

Para as imagens analisadas neste trabalho, os métodos de *threshold* automáticos que se mostraram mais adequados foram os métodos *RenyiEntropy*, *MaxEntropy*, *IsoData*, *Otsu* e *Moments*.

### 7.2.3 Processamento Binário

Após a binarização, foi realizada a etapa de processamento da imagem binária. Esta consistiu, basicamente na remoção de objetos de tamanho menor que um determinado valor (como padrão, foi utilizado o valor de 500 pixels; no entanto, este valor deve ser ajustado ao variar a magnificação bem como a resolução da imagem). Para tal, foi aplicada uma máscara na imagem binária com restrição de objetos com área de pixels inferior ao valor de corte definido.

Em alguns casos, adicionalmente à filtragem de partículas muito pequenas (consideradas como ruído advindo do processo de binarização), foi realizada operação de erosão seguida de dilatação da imagem binarizada, de maneira a separar objetos próximos identificados como um só (ou dilatação seguida de erosão para unir partes de um mesmo objeto que foram identificadas de forma separada). A aplicação das operações de dilatação/erosão na imagem foi realizada a critério do usuário pelo usuário como uma pré-correção da identificação dos objetos da imagem.

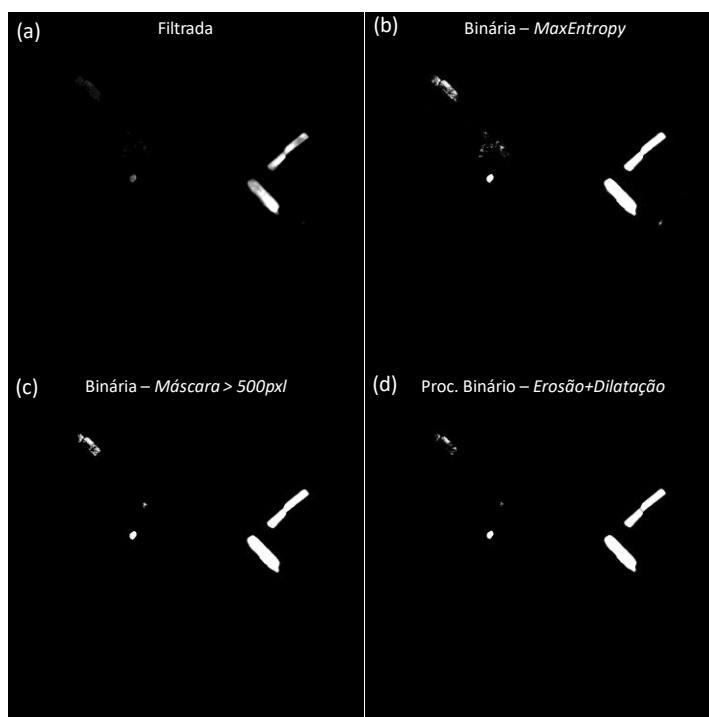


Figura 7.4 - Imagem MET em campo escuro de região da amostra NR650 após etapa de redução de ruído (a), binarização (b) e processamento binário para remoção de objetos de tamanho inferior a 500 pxl (c) e operação de erosão-dilatação(d).

A figura 7.4 apresenta uma comparação da imagem filtrada (i.e., após redução de ruído) com a imagem binarizada e após processamento binário a título de exemplificação.

#### **7.2.4 Identificação dos Objetos de Interesse**

Após a obtenção da imagem binária processada, foi realizada a identificação dos objetos de interesse da imagem (ROI) através da implementação da ferramenta de análise de partículas.

#### **7.2.5 Correção dos ROIs**

Apesar das imagens em campo escuro apresentarem contraste mais simples comparativamente às de campo claro, alguns efeitos relacionados à obtenção das imagens (partículas ligeiramente fora da condição de Bragg/formação de franjas de espessura, sobreposição parcial de uma partícula a outra que tenha difratado, etc) podem gerar artefatos na imagem de campo escuro, dificultando – ou mesmo induzindo a erros – a etapa de identificação dos objetos após binarização da imagem. Em razão disso, após a etapa de pós processamento da imagem binária, este resultado foi comparado com as imagens originais em campo escuro e campo claro com o objetivo de descartar objetos identificados erroneamente ou corrigir o contorno de partículas parcialmente identificadas, além de descartar partículas que tenham sido identificadas em mais de uma imagem de campo escuro (e reduzir o erro por geração de duplicatas).

Alguns comentários sobre os artefatos encontrados são apresentados nesta seção.

##### **7.2.5.1 Sobreposição de Partículas**

É natural a observação de partículas sobrepostas em imagens de microscopia de transmissão, dado que a imagem final consiste em uma projeção do material no plano de imagem, o que é ainda mais evidenciado em amostras aglomeradas.

No caso das imagens em campo escuro, a sobreposição pode ter duas principais consequências: sombreamento de uma partícula em condição de difração ou iluminação de duas partículas sobrepostas como se fossem uma única partícula. O primeiro caso

pode ser obtido no caso em que a partícula em posição inferior desvia o feixe difratado pela partícula sobreposta a esta (e.g.: uma partícula em condição de difração esteja sobreposta por uma outra partícula orientada de modo que o feixe difratado pela primeira seja difratado pela segunda – alterando significativamente a direção do feixe difratado). O segundo caso seria observado quando ambas as partículas sobrepostas estejam em condição de difração de modo a produzir feixe difratado na mesma direção (de tal forma que as duas partículas seriam identificadas como uma só – o que no caso de partículas parcialmente sobrepostas, levaria a identificação de uma área maior como sendo referente a uma mesma partícula).

A figura 7.5 mostra um exemplo destes efeitos encontrados na identificação dos ROIs referentes a essas partículas em comparação com a imagem de campo escuro original e a imagem de campo claro referente a essas regiões. No primeiro caso, a região correspondente a uma única partícula (sombreada) é identificada ao longo da análise, como sendo duas partículas de tamanho menor que a original (figura 7.5-(a)-(c)), enquanto no segundo caso, a região equivalente a soma dos contornos das partículas sobrepostas é identificada como uma única partícula (figura 7.5-(d)-(f)).

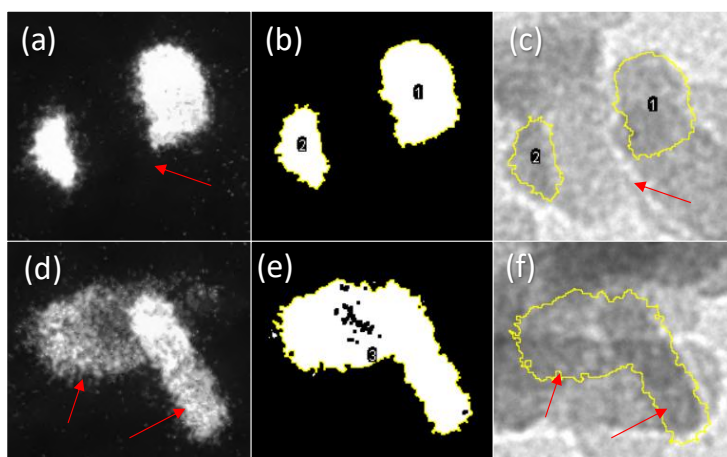


Figura 7.5 – Efeito de sobreposição de partículas em imagens MET de campo escuro no sombreamento de partículas (a-c) e na identificação de duas partículas como um único objeto). As imagens são da amostra NR550, sendo (a, d) imagens de campo escuro após redução de ruído, (b, e) após processamento binário (binarizadas usando o método de threshold automático “*Moments*”) e identificação de ROIs e (c, f) imagens de campo claro correspondentes às regiões analisadas.

### 7.2.5.2 *Partículas fora da condição de Bragg e franjas de espessura*

Partículas que estejam ligeiramente fora da condição de Bragg podem formar padrões na imagem obtida em razão de fenômenos de interferência na amostra associados na maioria das vezes à variação na espessura da partícula (franjas de espessura) – caso o leitor tenha interesse, uma boa referência para este fenômeno pode ser encontrada em [5].

A formação das franjas de espessura dificulta a identificação automática dos objetos, dado que os padrões formados no interior das partículas são identificados como objetos distintos, justificando a necessidade de intervenção do usuário após a identificação das ROIs. As figuras 7.6 e 7.7 apresentam franjas de espessura vistas em partículas observadas em campo escuro para as amostras NR650 e NR750.

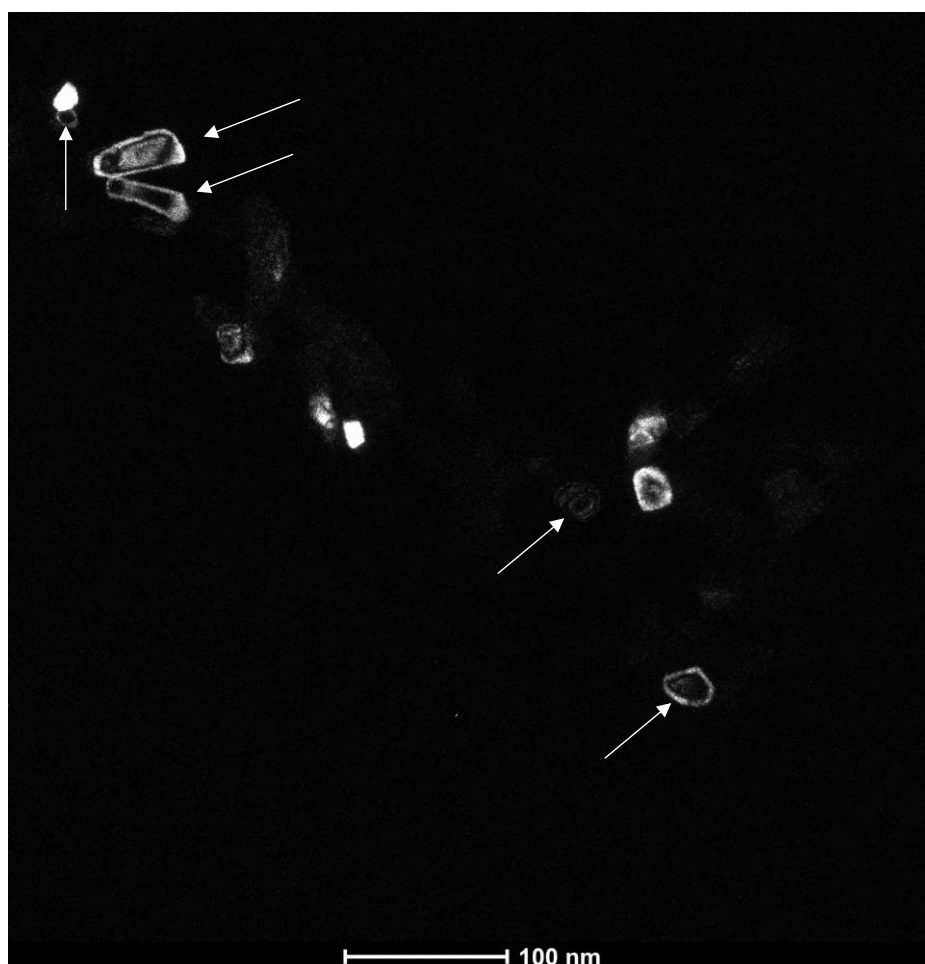


Figura 7.6 - Imagem MET de campo escuro de região da amostra NR650 com destaque para formação de franjas de espessura em algumas das partículas observadas.

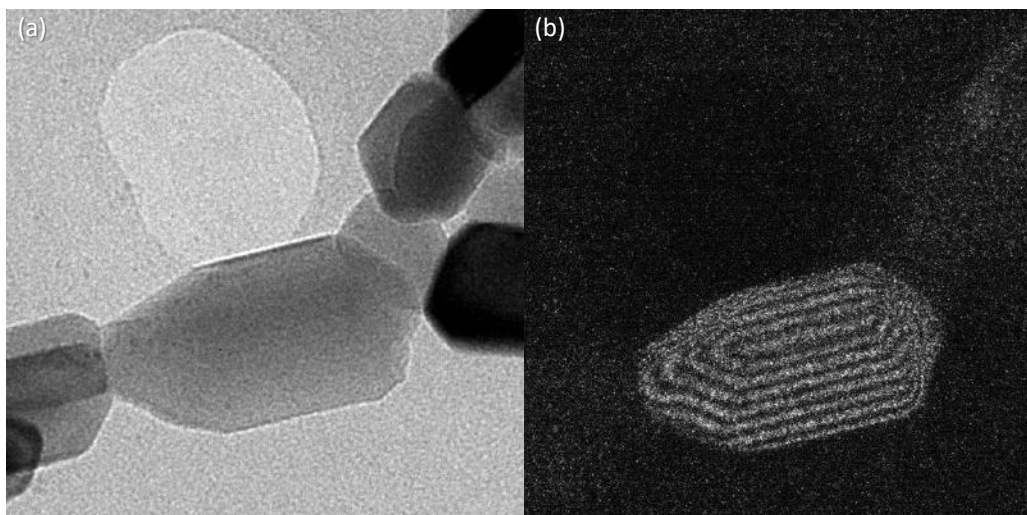


Figura 7.7 - Franjas de espessura observadas em campo escuro para nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  de região da amostra NR750.

### 7.2.6 Medição das partículas

Por fim, foi realizada a medição dos objetos identificados. Para tal foram considerados os parâmetros: comprimento de Feret (ou diâmetro de Feret – consiste na distância máxima entre dois planos paralelos que restringem o objeto), comprimento mínimo de Feret (ou diâmetro mínimo de Feret – consiste na distância mínima entre dois planos paralelos que restringem o objeto) e razão de aspecto (definida como a razão entre o eixo maior e o eixo menor de uma elipse que envolve o objeto) [6], usados como medidas do comprimento, largura e como indicador de forma, respectivamente, durante as medições das partículas.

Ao longo de toda a análise, os objetos que tocavam as bordas das imagens foram desconsiderados.

### 7.3 Referências

- [1] SCHINDELIN, J.; ARGANDA-CARRERAS, I.; FRISE, E.; *et al.* "Fiji: an open-source platform for biological-image analysis". **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 676–682, 1 jul. 2012.
- [2] BUADES, A.; COLL, B.; MOREL, J.-M. "Non-Local Means Denoising". **Image Processing On Line**, v. 1, p. 208–212, 2011.

- [3] DARBON, J.; CUNHA, A.; CHAN, T. F.; *et al.* **FAST NONLOCAL FILTERING APPLIED TO ELECTRON CRYOMICROSCOPY** 5th IEEE International Symposium on Biomedical Imaging: From Nano to Macro. **Anais...IEEE**, 2008
- [4] WAGNER, T.; BEHNEL, P. **ij-nl-means: Non local means 1.4.6**, 13 mar. 2016. Disponível em: <<https://zenodo.org/record/47468#.W1ZPbdJKhPY>>. Acesso em: 23 jul. 2018
- [5] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. Thickness and Bending Effects. *In: Transmission Electron Microscopy*. Boston, MA, Springer US, 2009. p. 407–417.
- [6] **Image J User Guide - Analyse**. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/146-30.html>>. Acesso em: 5 ago. 2017.



## 8 APÊNDICE B – Curvas Individuais de Absorção e Dessorção

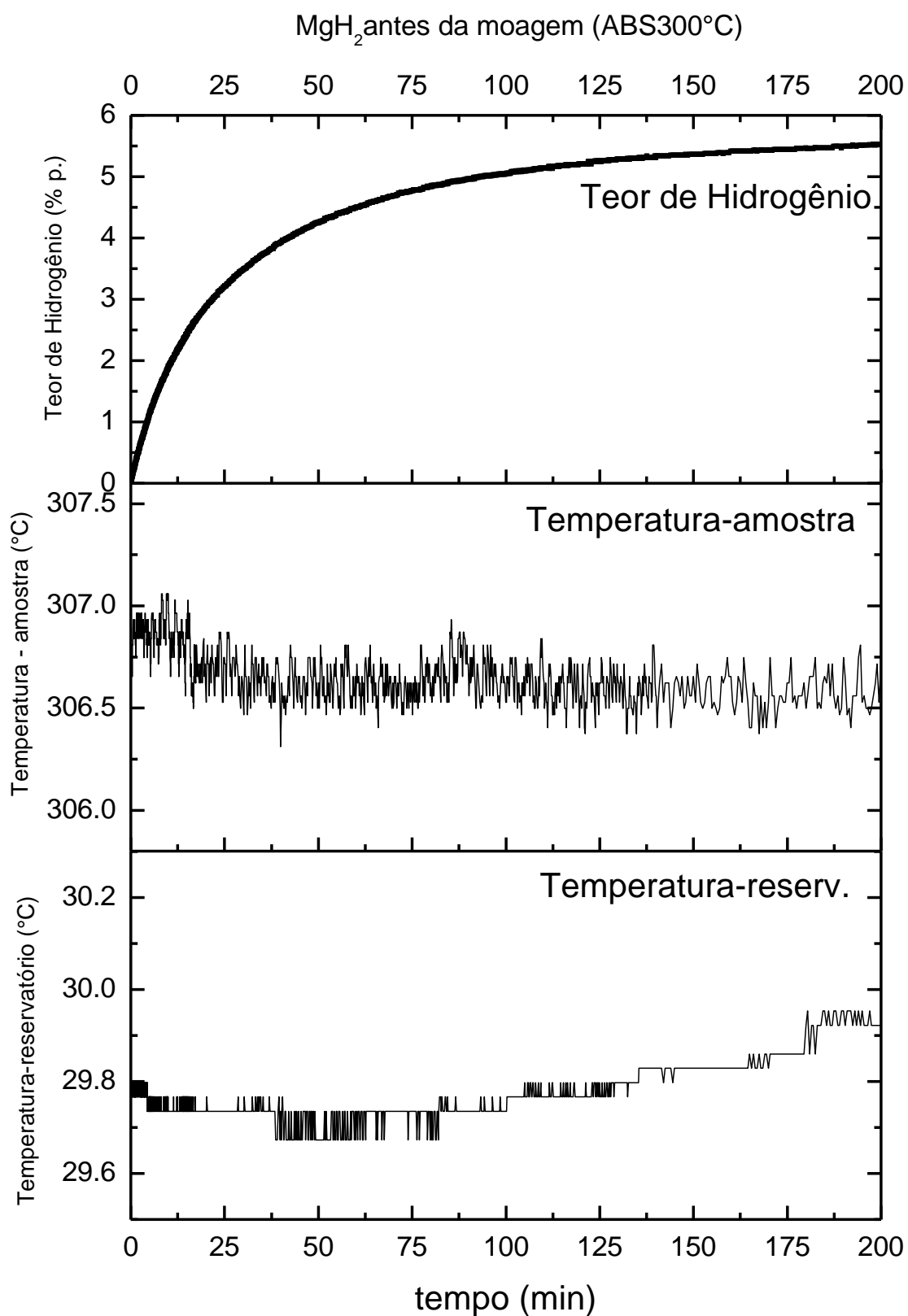


Figura 8.1 - Curva de Absorção de H<sub>2</sub> a 300°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub> antes da moagem.

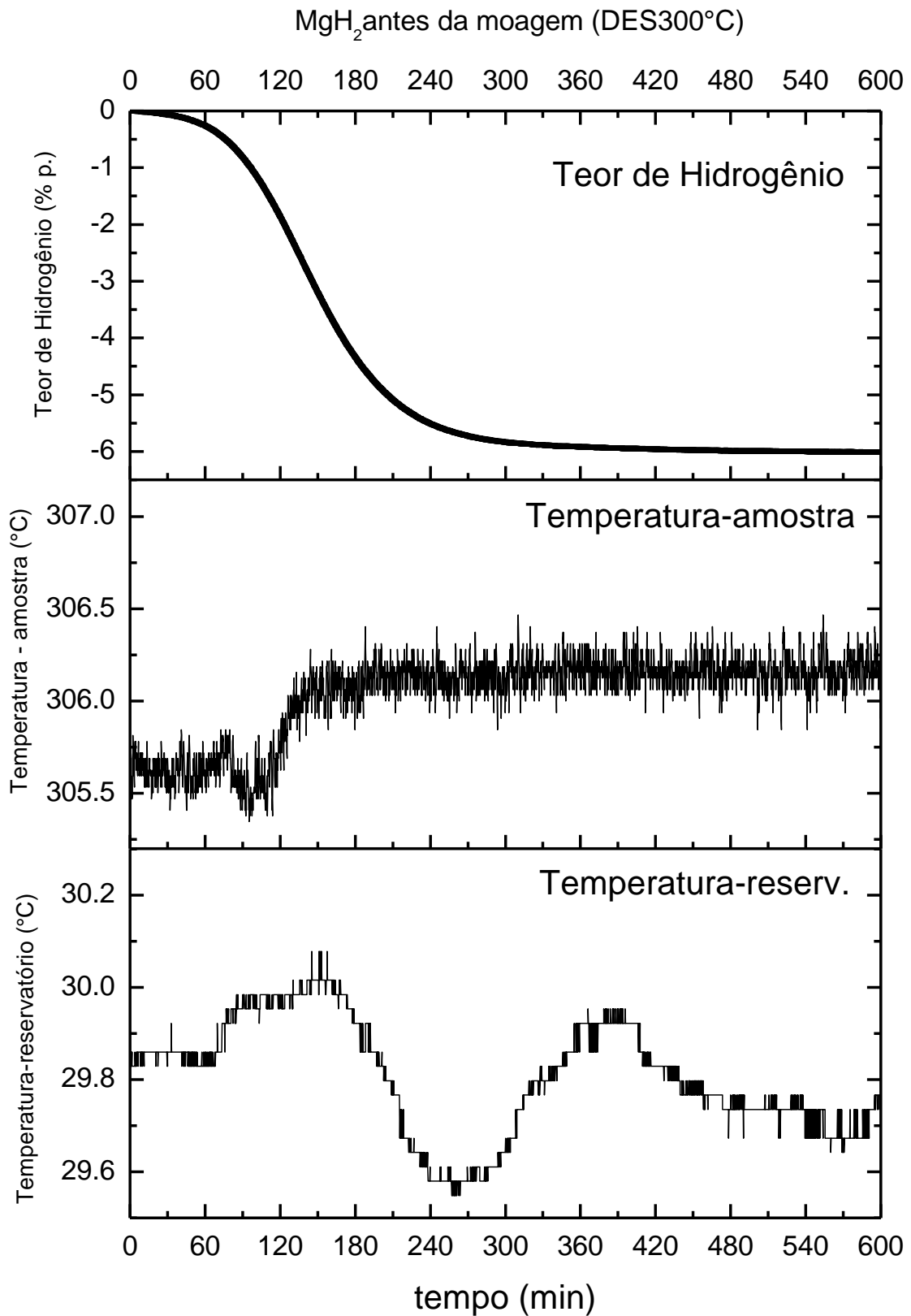


Figura 8.2 - Curva de Dessorção de H<sub>2</sub> a 300°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub> antes da moagem.

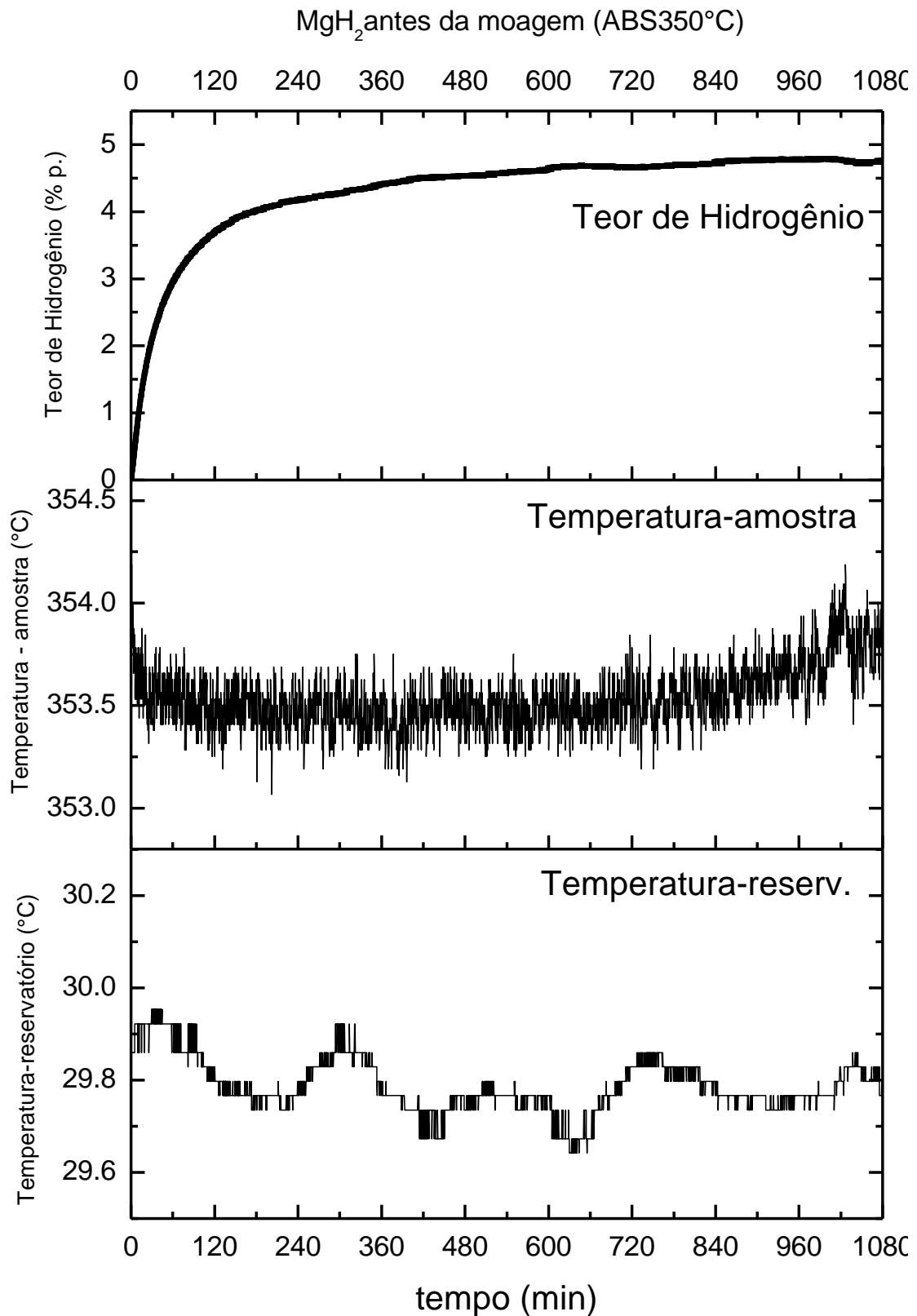


Figura 8.3 - Curva de Absorção de H<sub>2</sub> a 350°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub> antes da moagem.

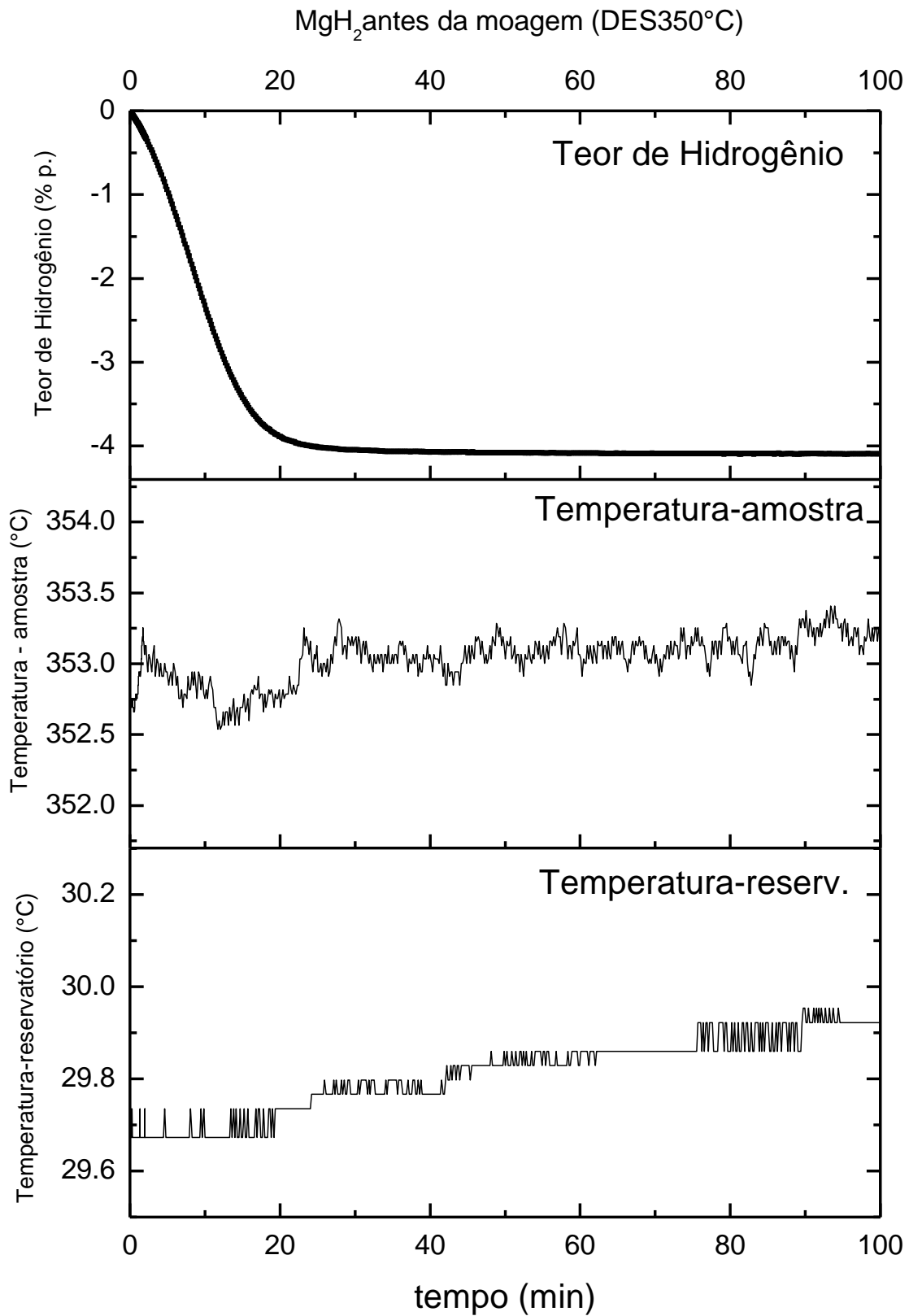


Figura 8.4 - Curva de Dessorção de H<sub>2</sub> a 350°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub> antes da moagem.

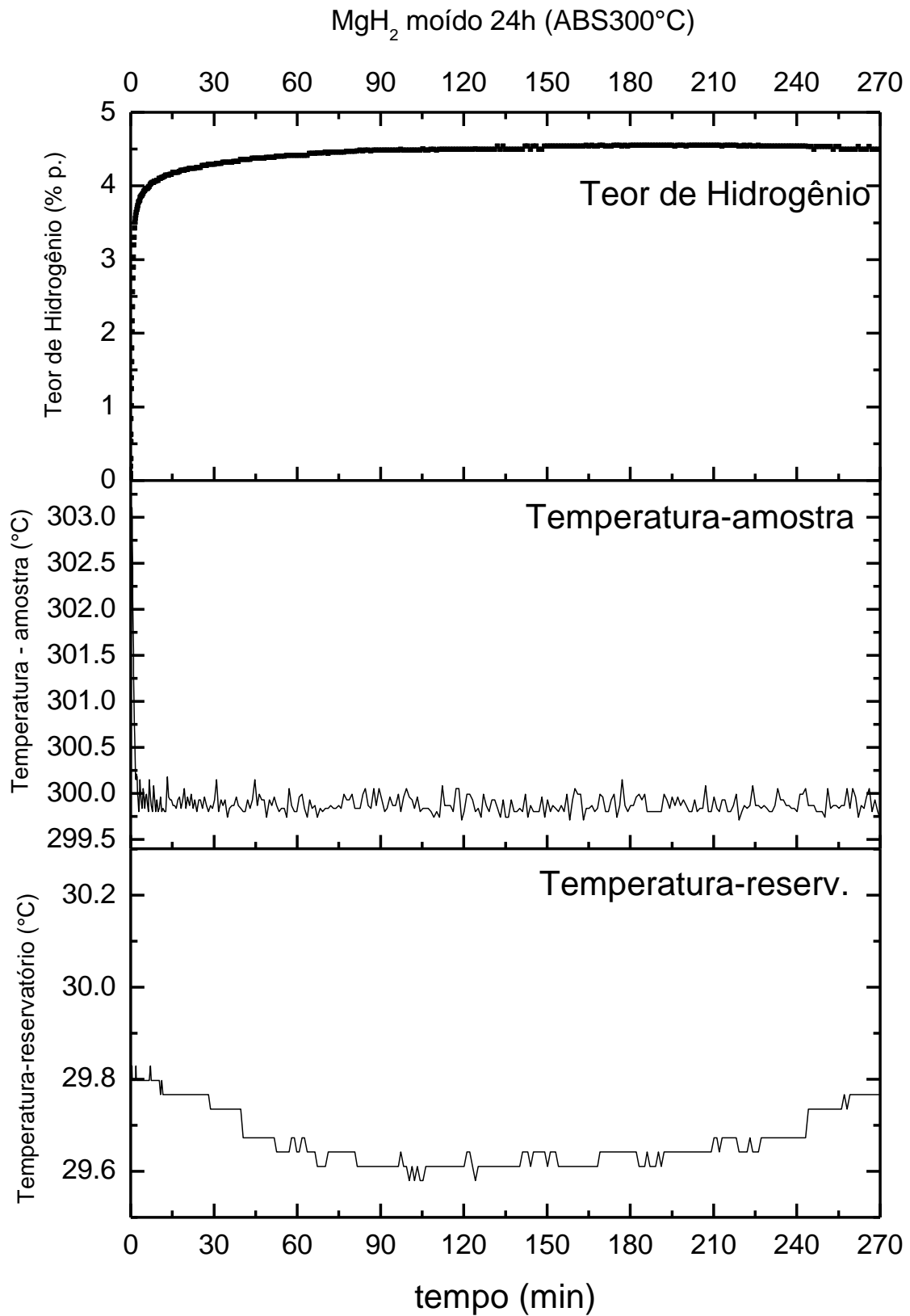


Figura 8.5 - Curva de Absorção de H<sub>2</sub> a300°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub> moído por 24h.

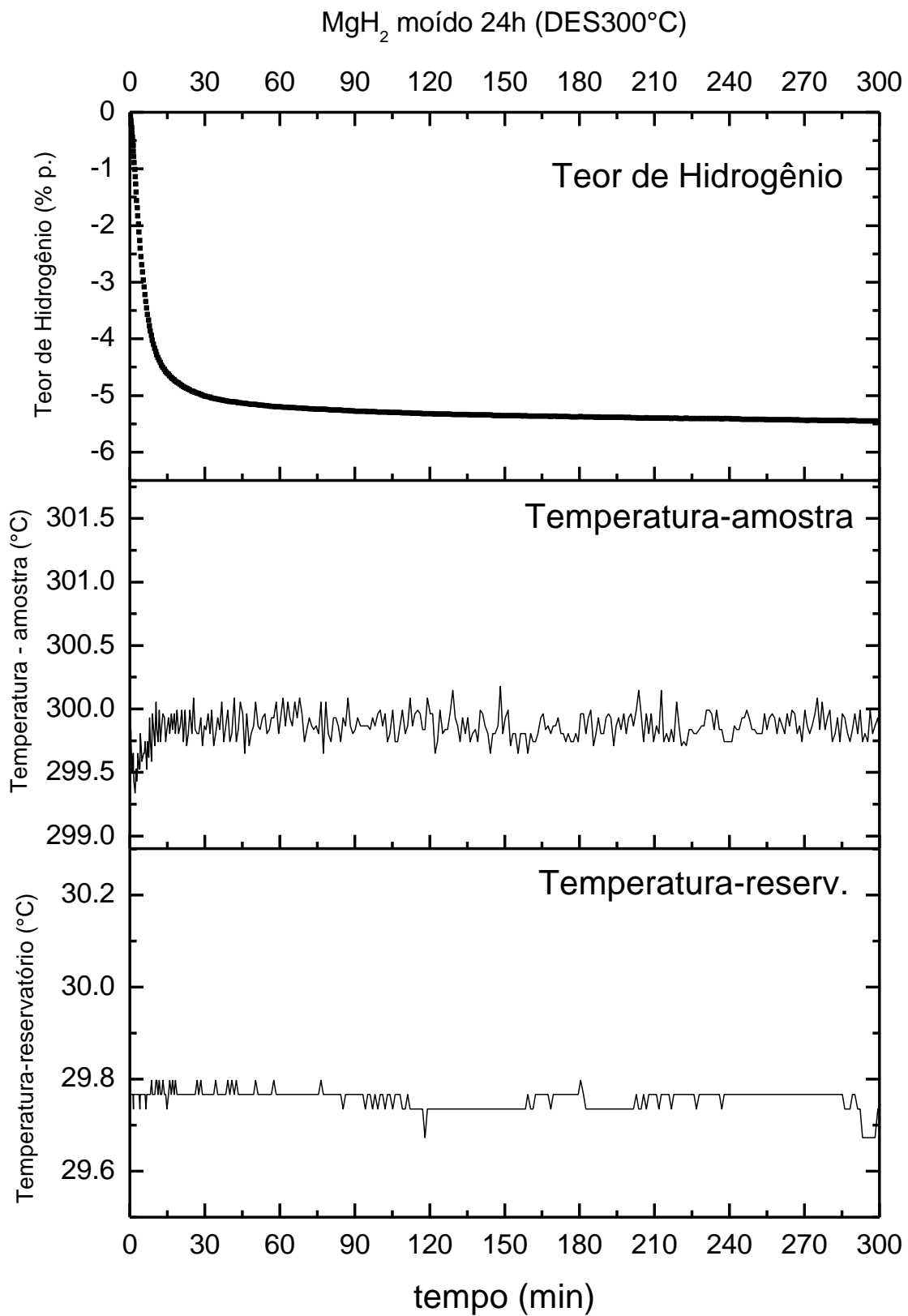


Figura 8.6 - Curva de Dessorção de H<sub>2</sub> a300°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub> moído por 24h.

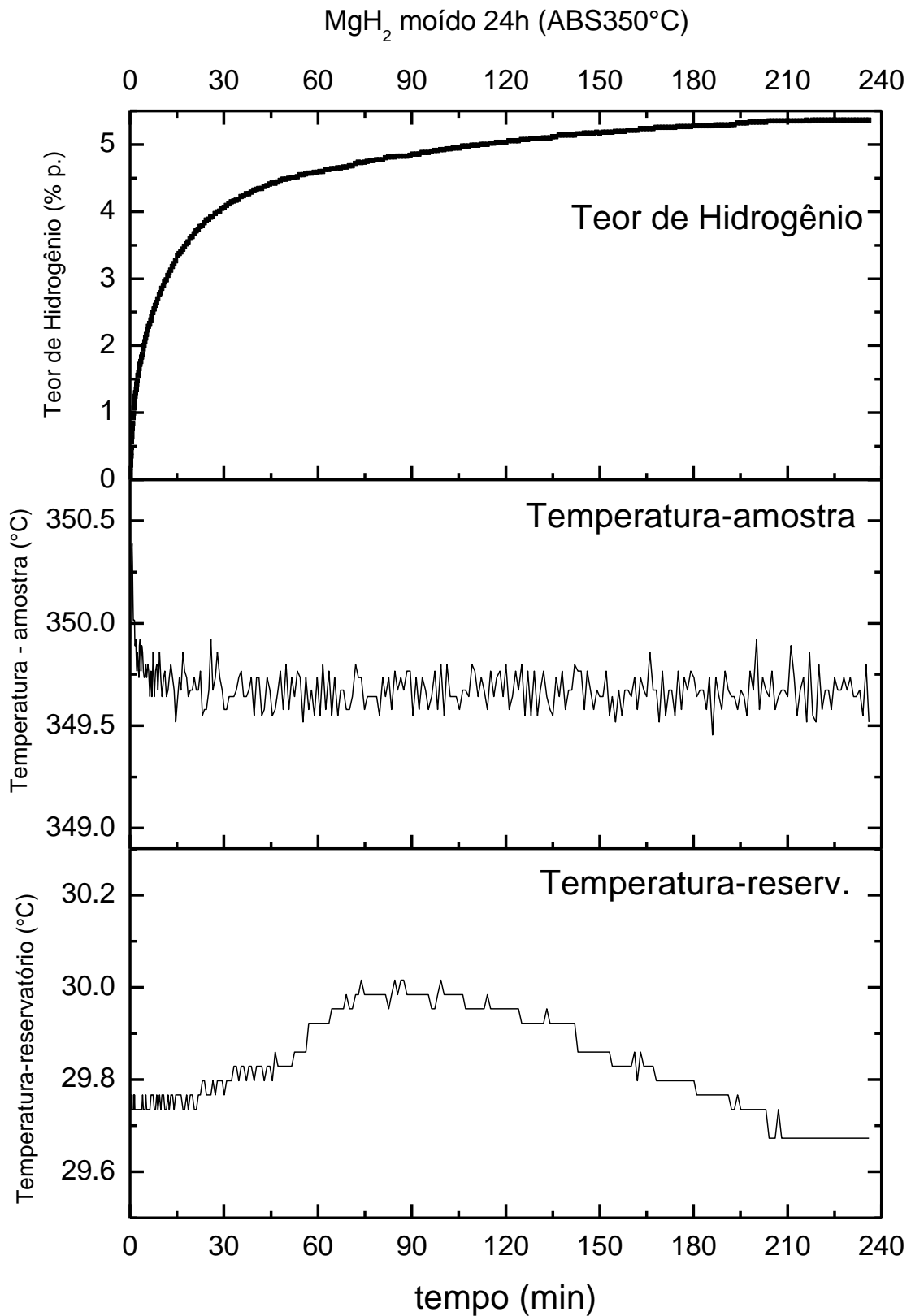


Figura 8.7 - Curva de Absorção de H<sub>2</sub> a350°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub> moído por 24h.

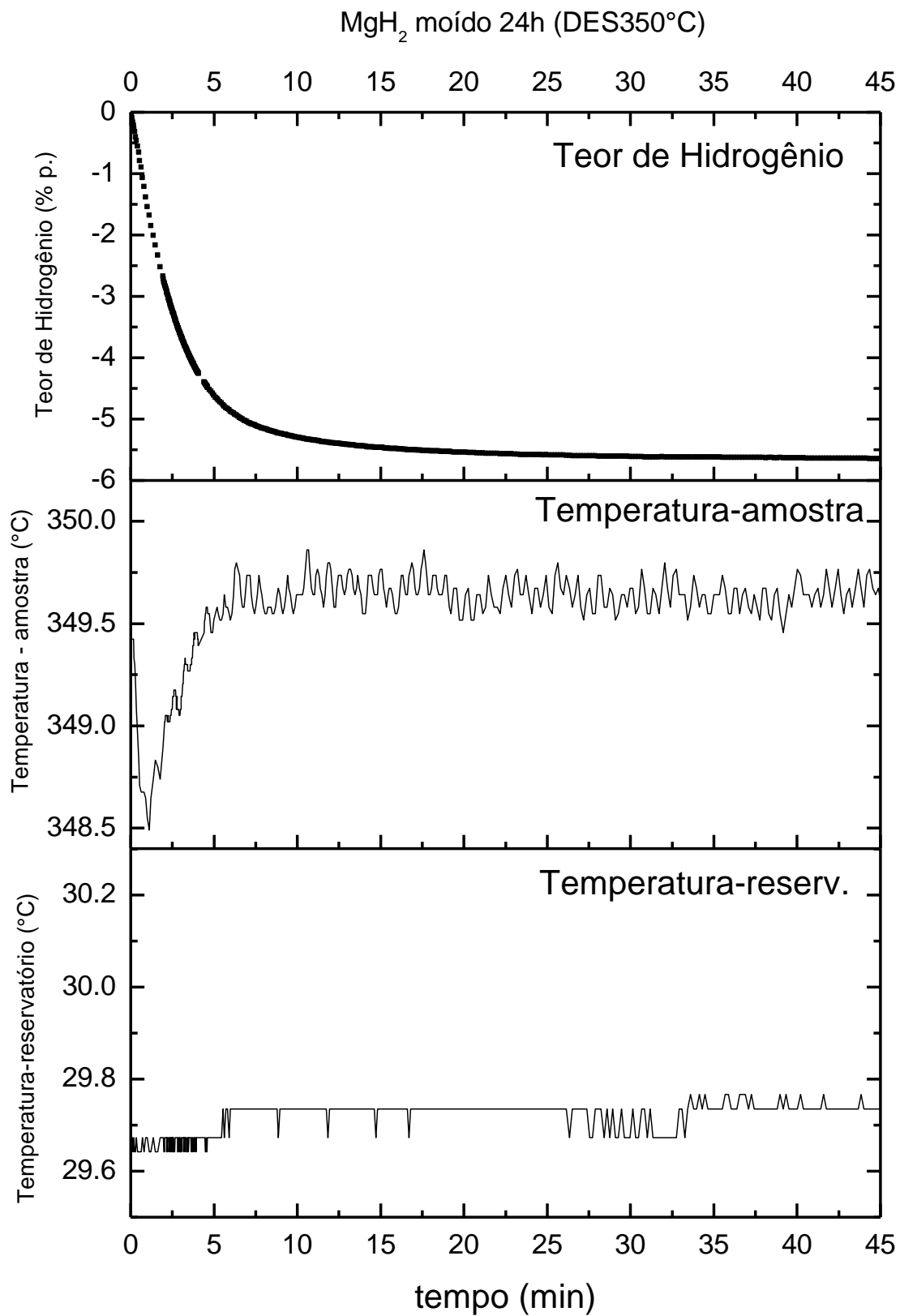


Figura 8.8 - Curva de Dessorção de H<sub>2</sub> a350°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub> moído por 24h.



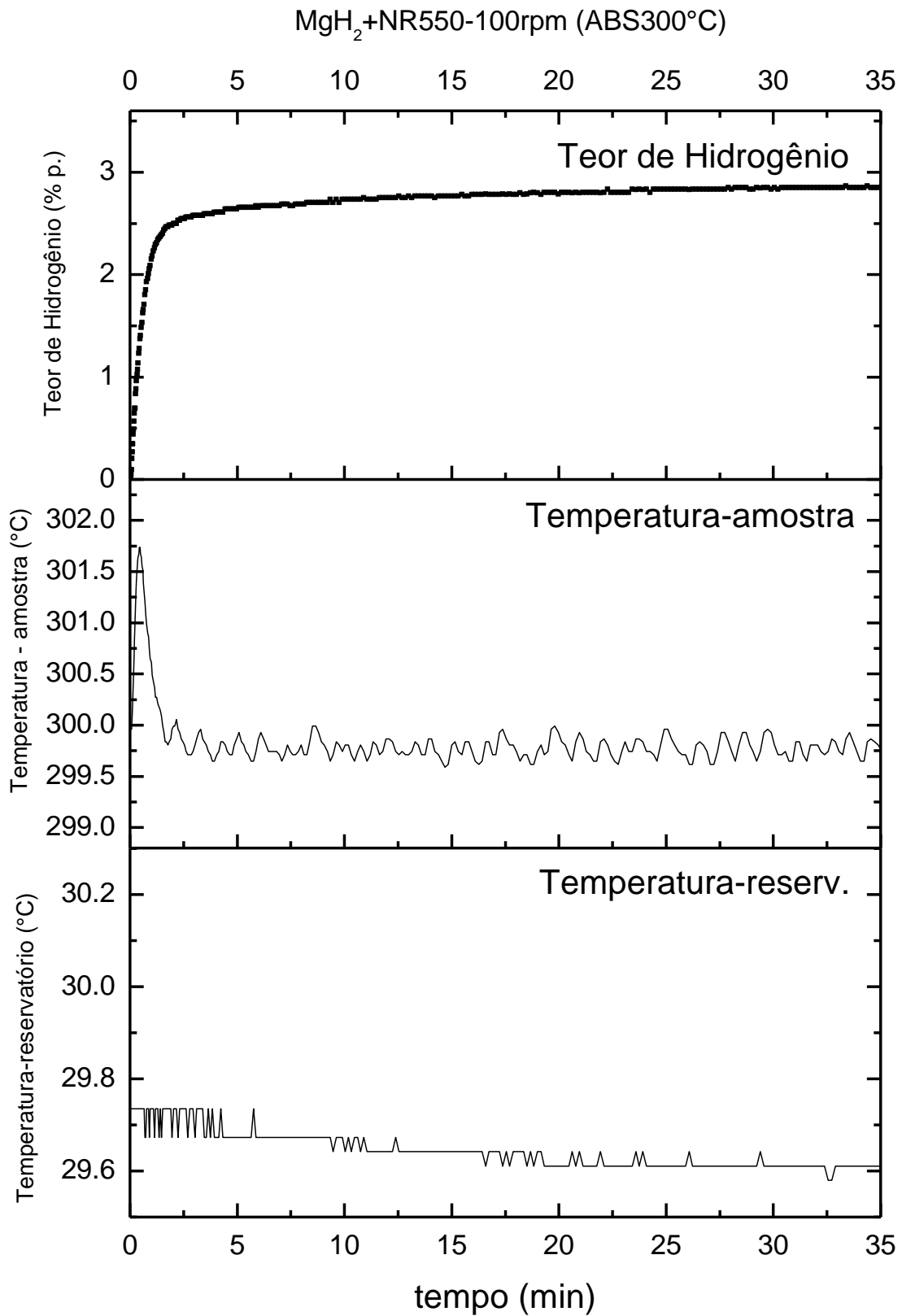


Figura 8.9 - Curva de Absorção de H<sub>2</sub> a300°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub>+NR550/100rpm.

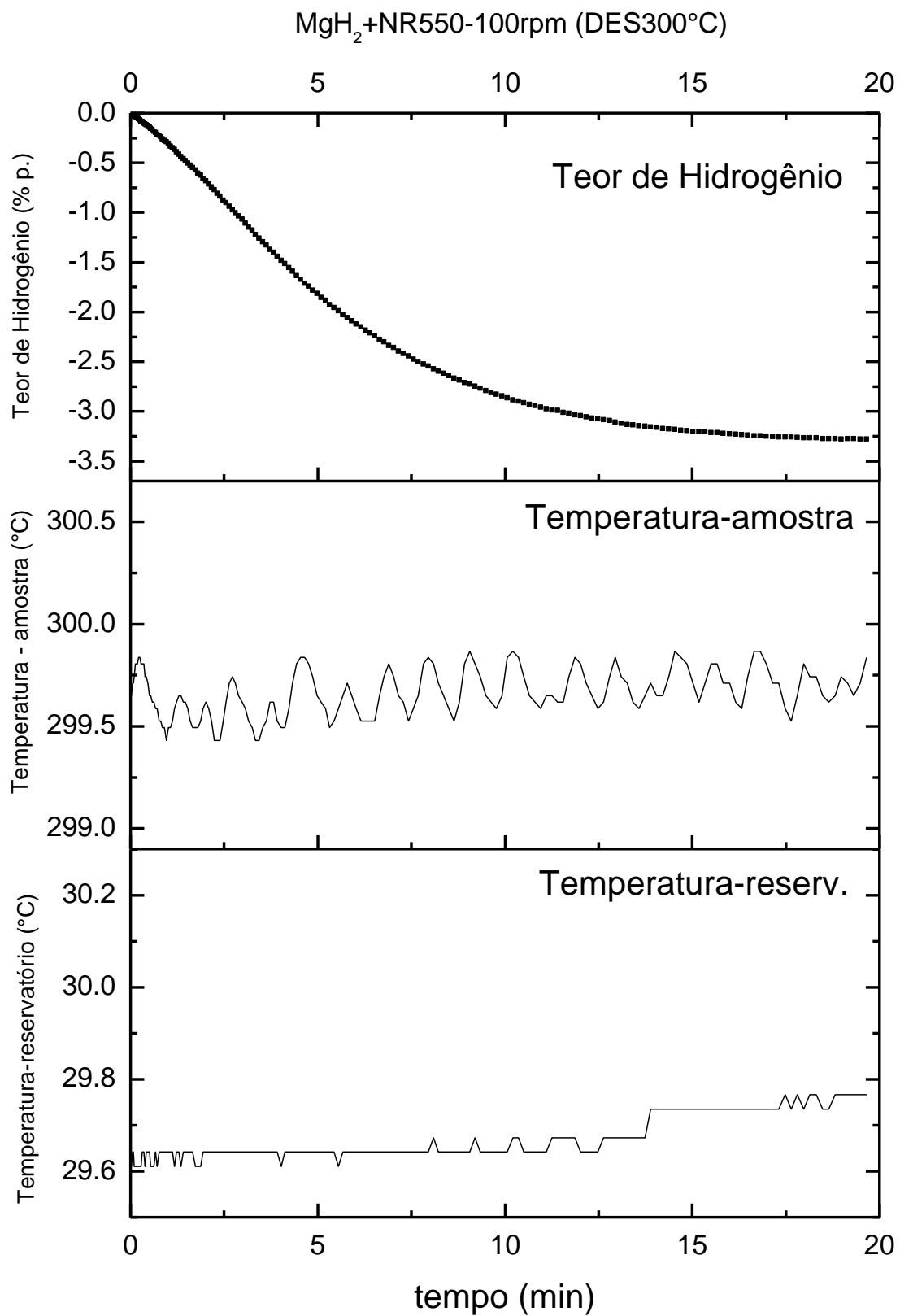


Figura 8.10 - Curva de Dessorção de H<sub>2</sub> a300°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub>+NR550/100rpm.

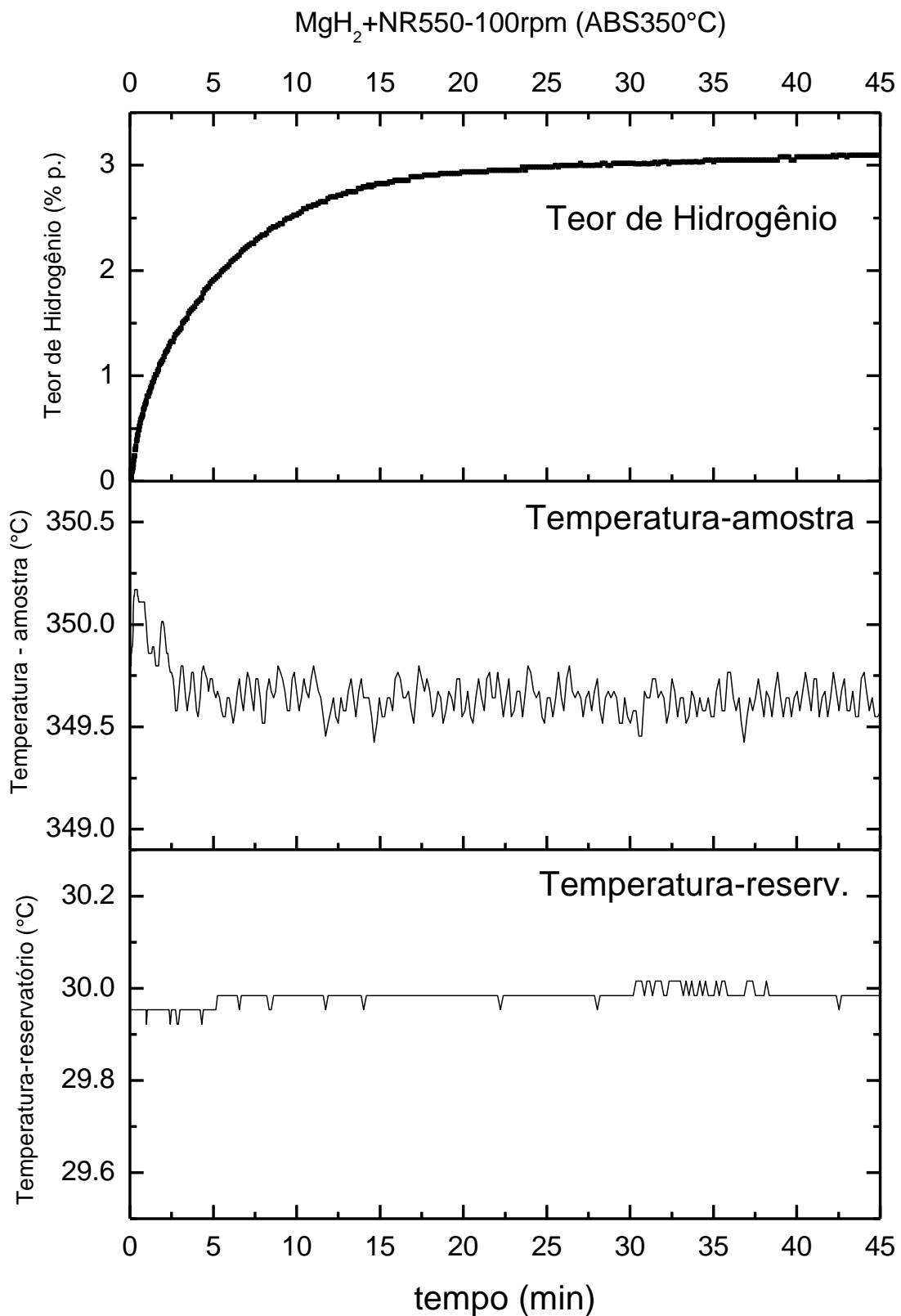


Figura 8.11 - Curva de Absorção de H<sub>2</sub> a350°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub>+NR550/100rpm.

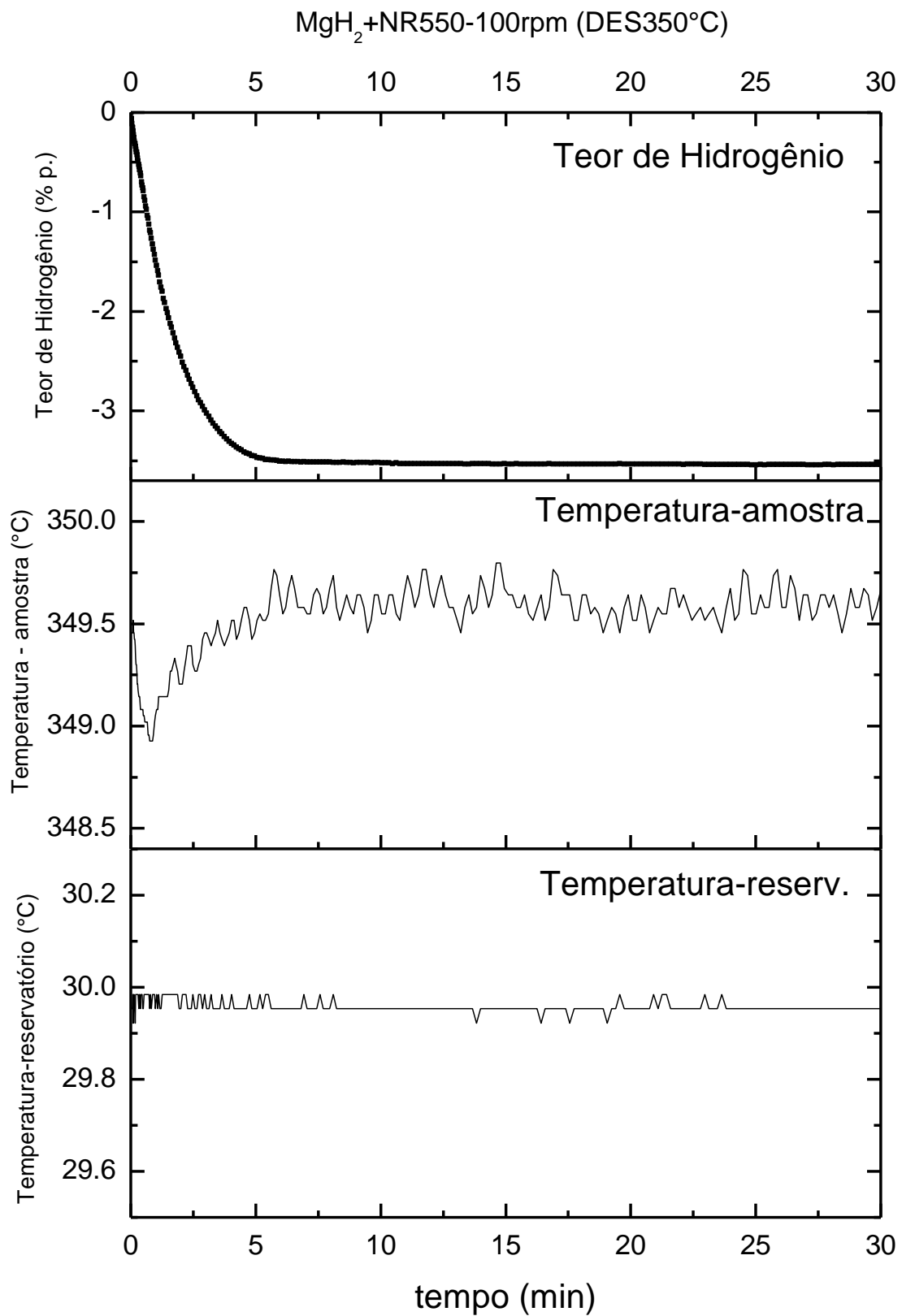


Figura 8.12 - Curva de Dessorção de  $H_2$  a 350°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra  $MgH_2+NR550/100rpm$ .

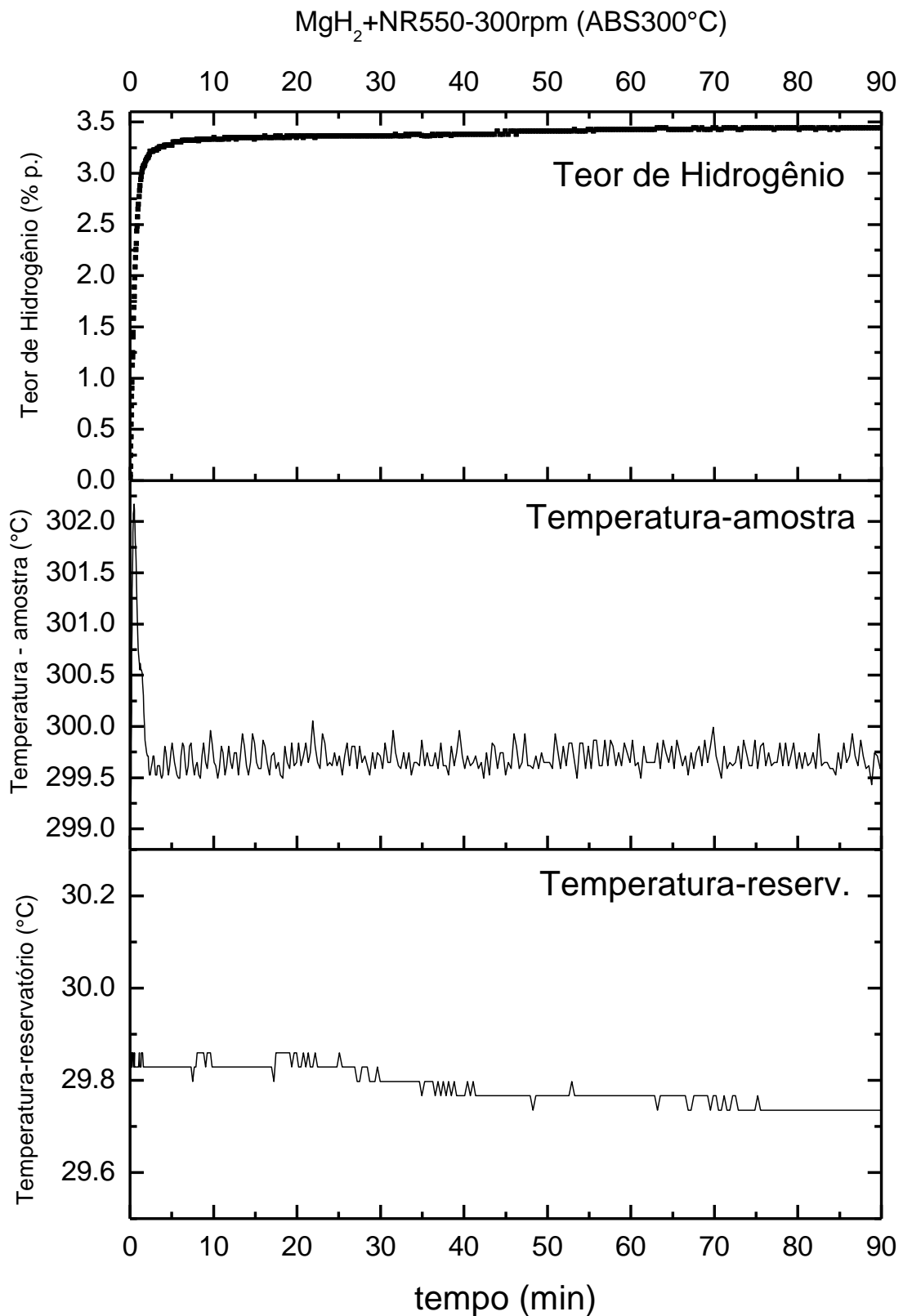


Figura 8.13 - Curva de Absorção de H<sub>2</sub> a300°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub>+NR550/300rpm.

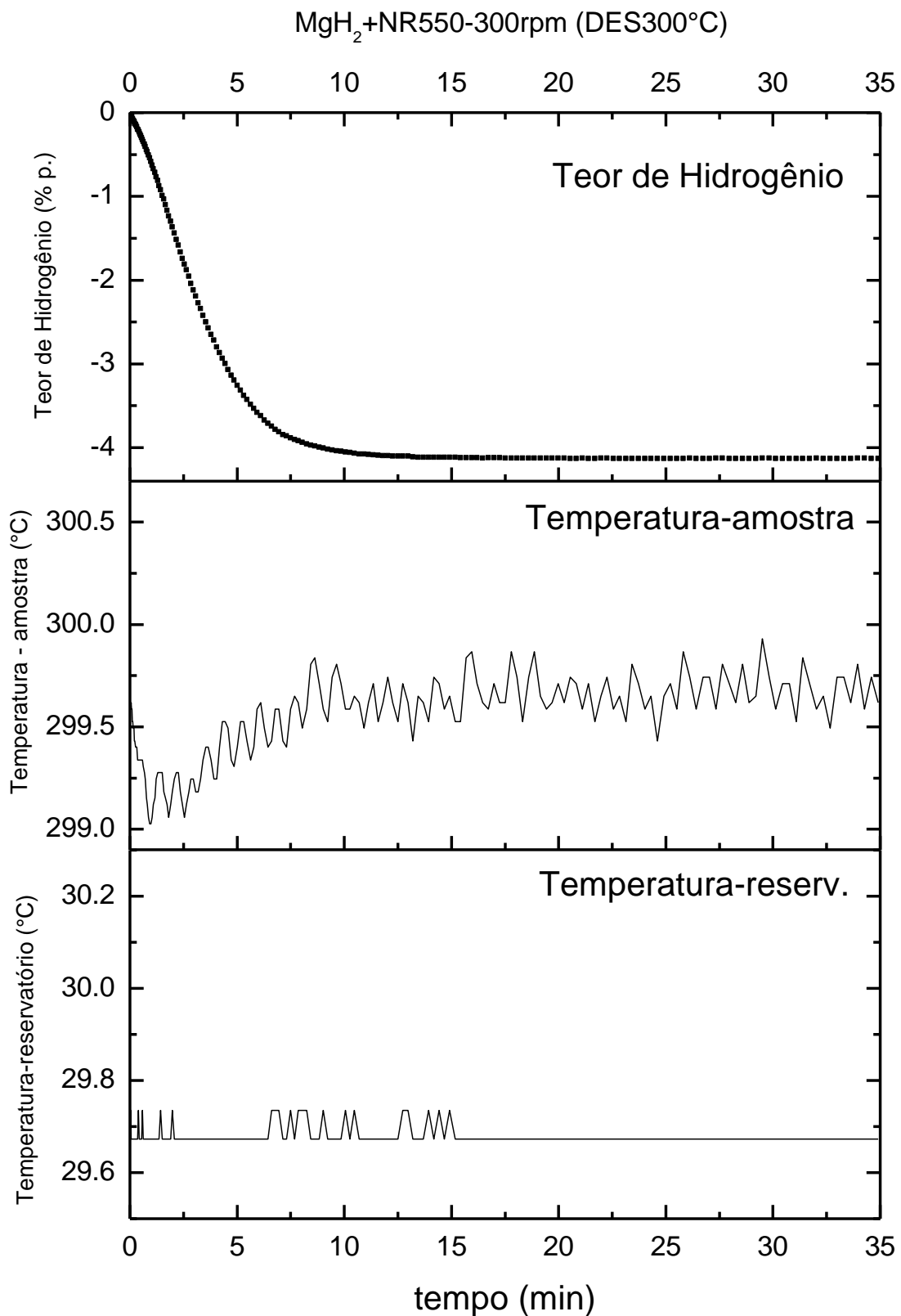


Figura 8.14 - Curva de Dessorção de H<sub>2</sub> a300°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub>+NR550/300rpm.

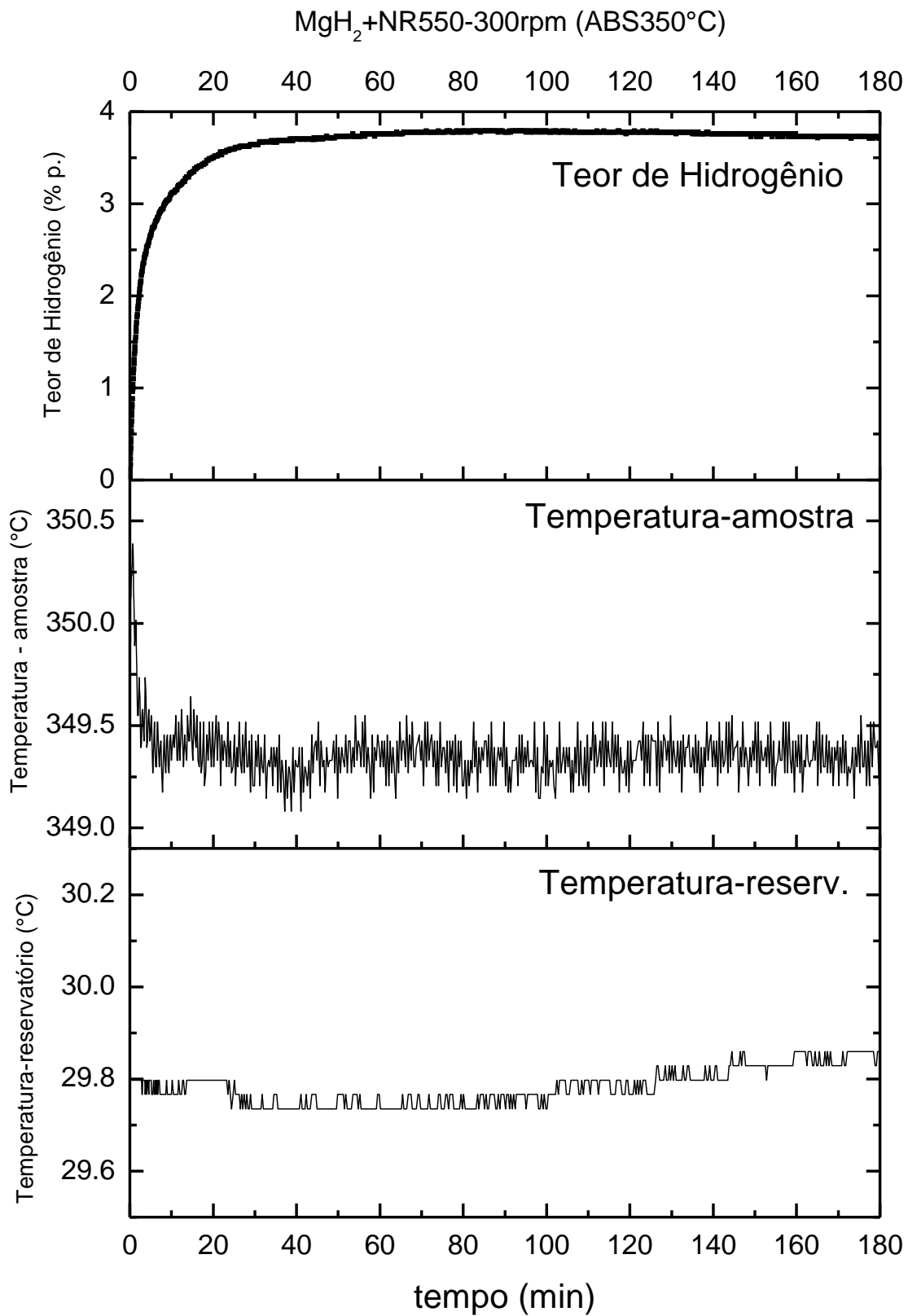


Figura 8.15 - Curva de Absorção de  $H_2$  a350°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra  $MgH_2+NR550/300rpm$ .

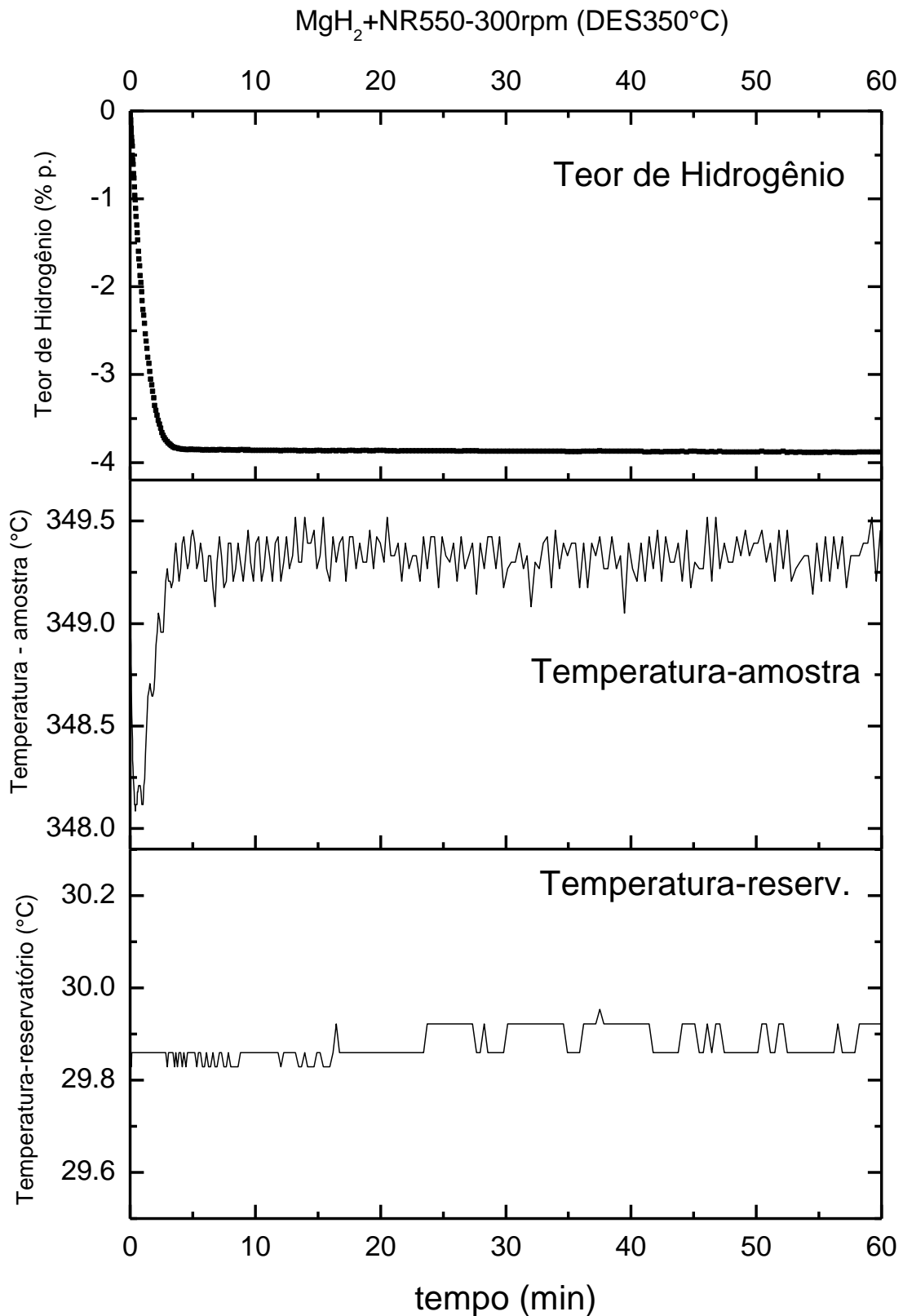


Figura 8.16 - Curva de Dessorção de H<sub>2</sub> a350°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub>+NR550/300rpm.



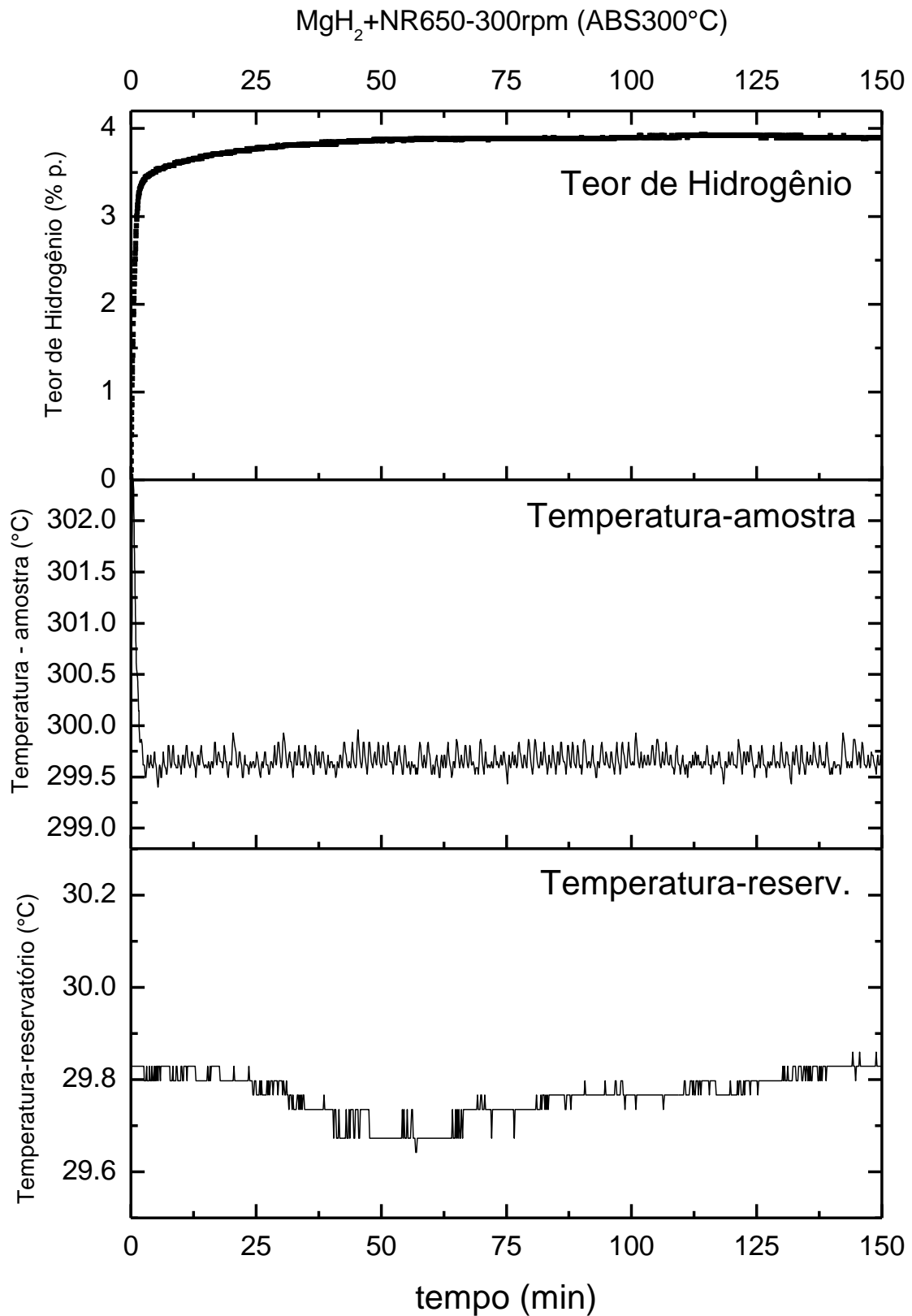


Figura 8.17 - Curva de Absorção de  $H_2$  a300°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra  $MgH_2+NR650/300rpm$ .

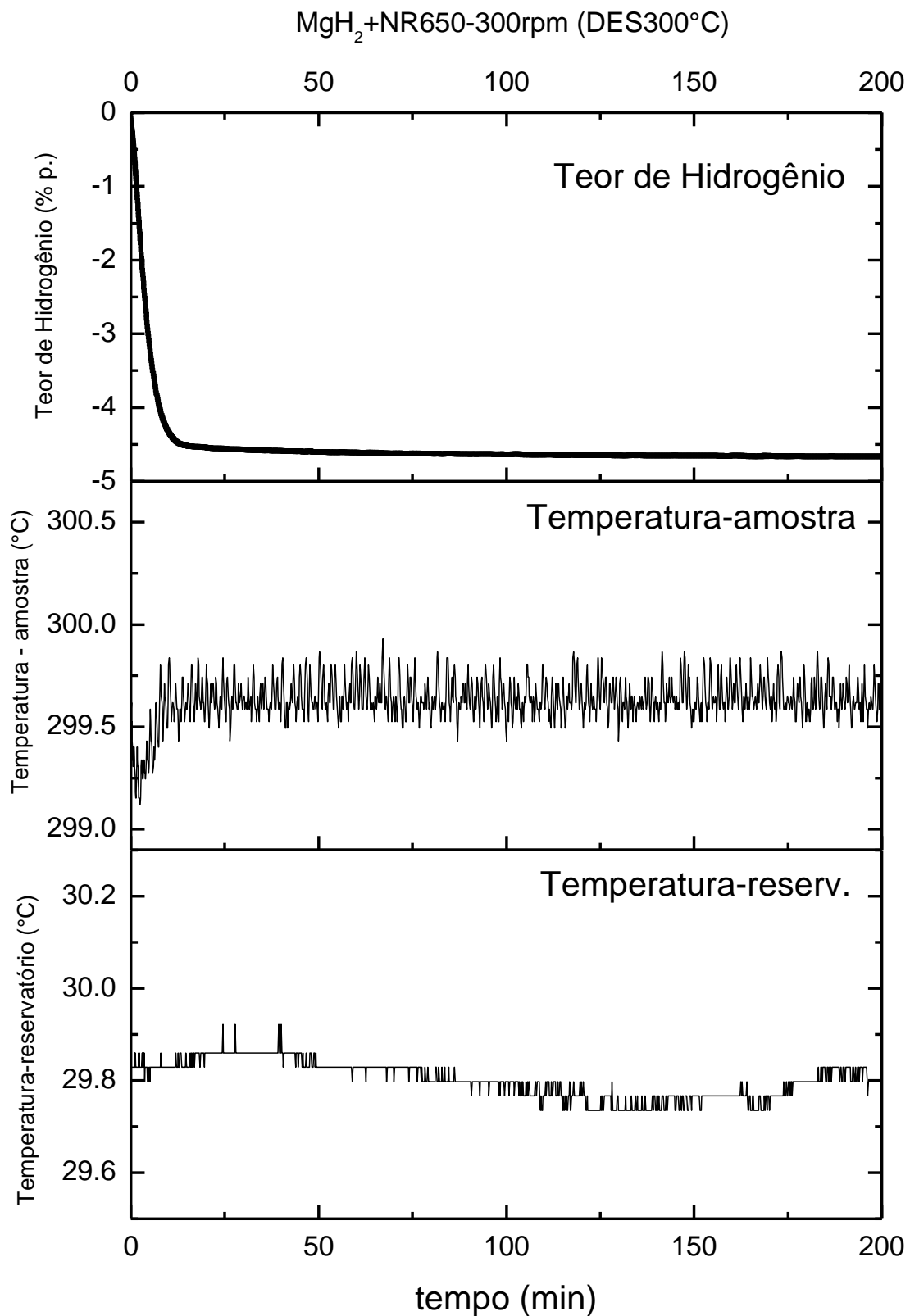


Figura 8.18 - Curva de Dessorção de H<sub>2</sub> a300°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub>+NR650/300rpm.

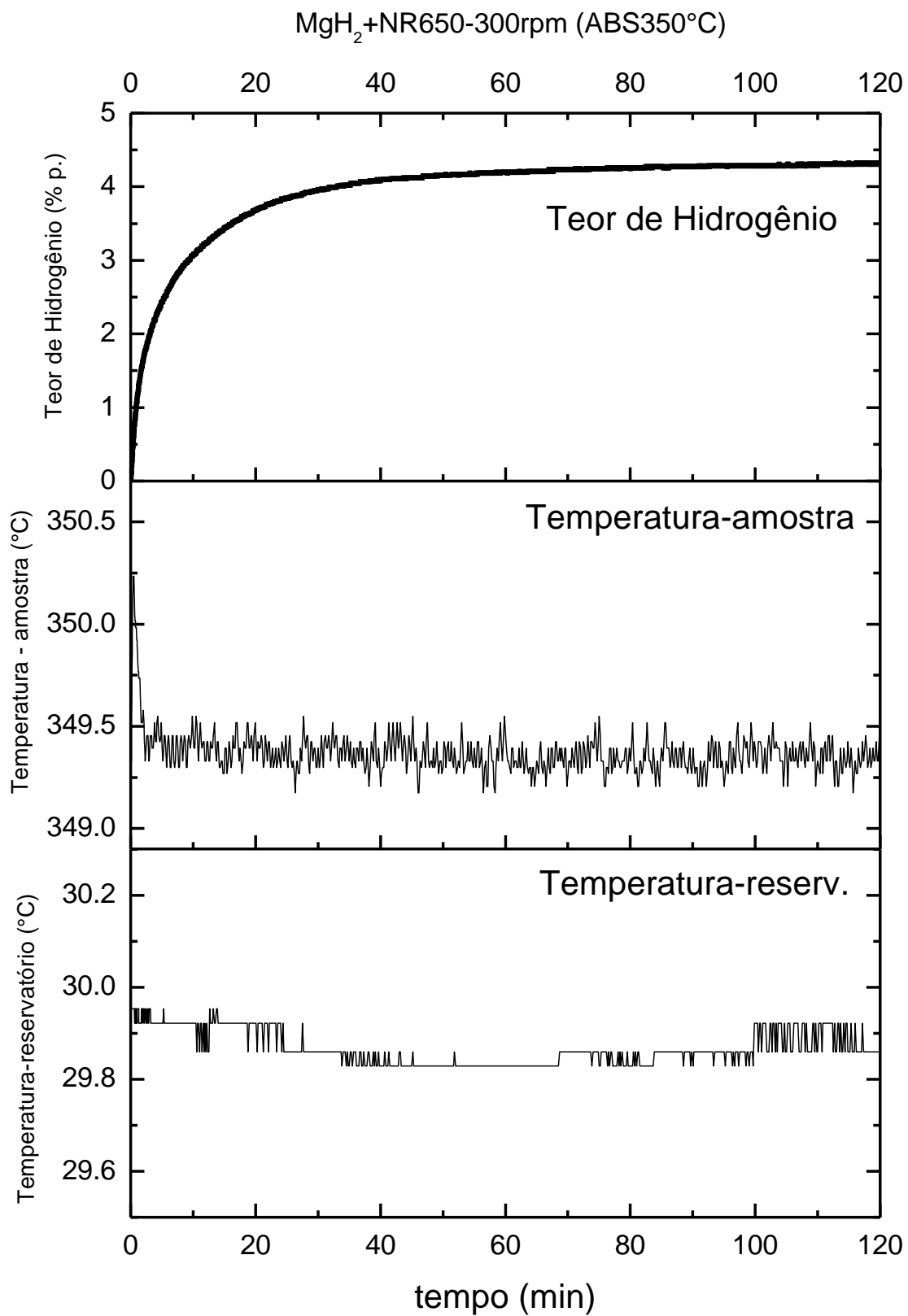


Figura 8.19 - Curva de Absorção de H<sub>2</sub> a350°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub>+NR650/300rpm.

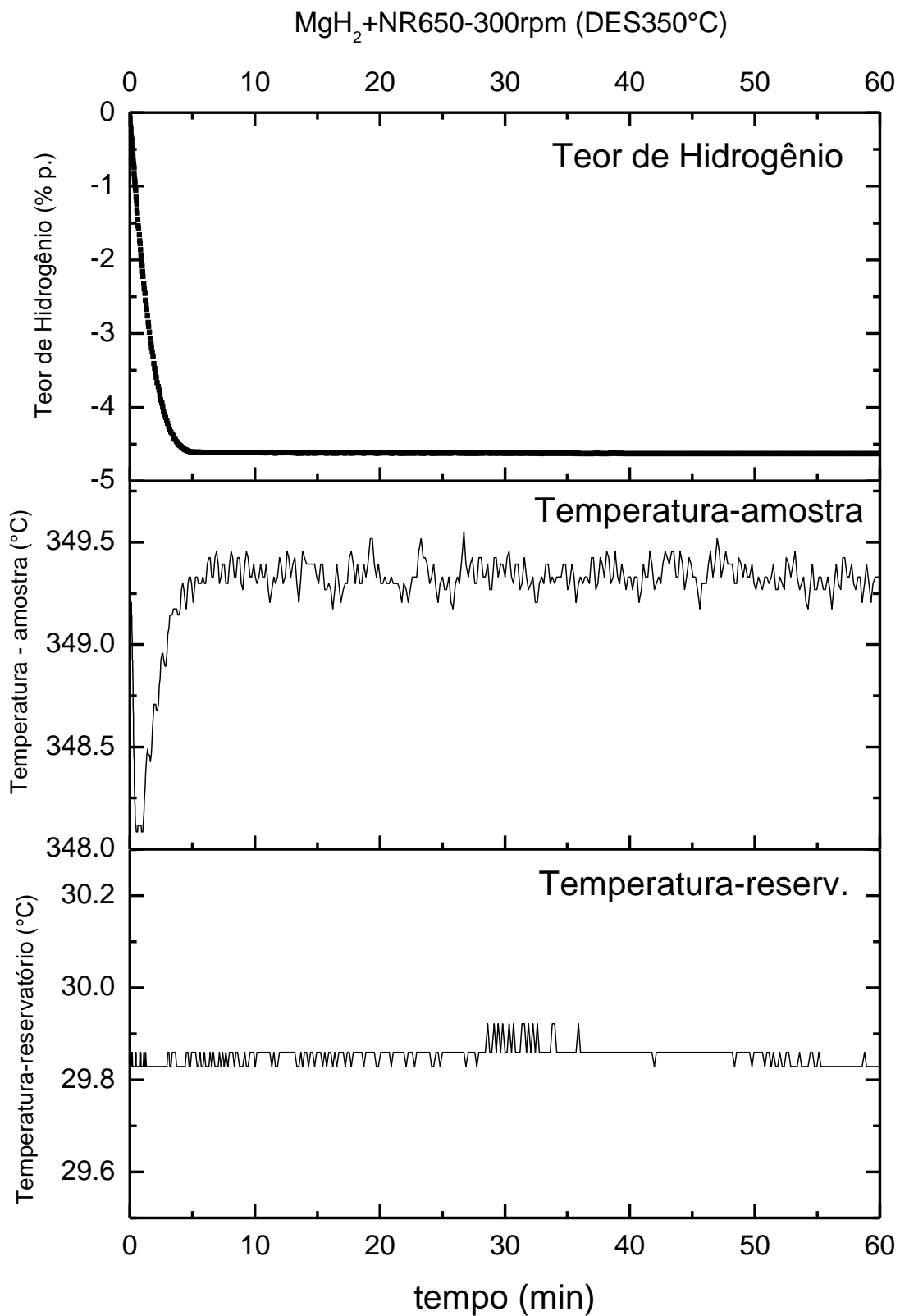


Figura 8.20 - Curva de Dessorção de H<sub>2</sub> a350°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub>+NR650/300rpm.

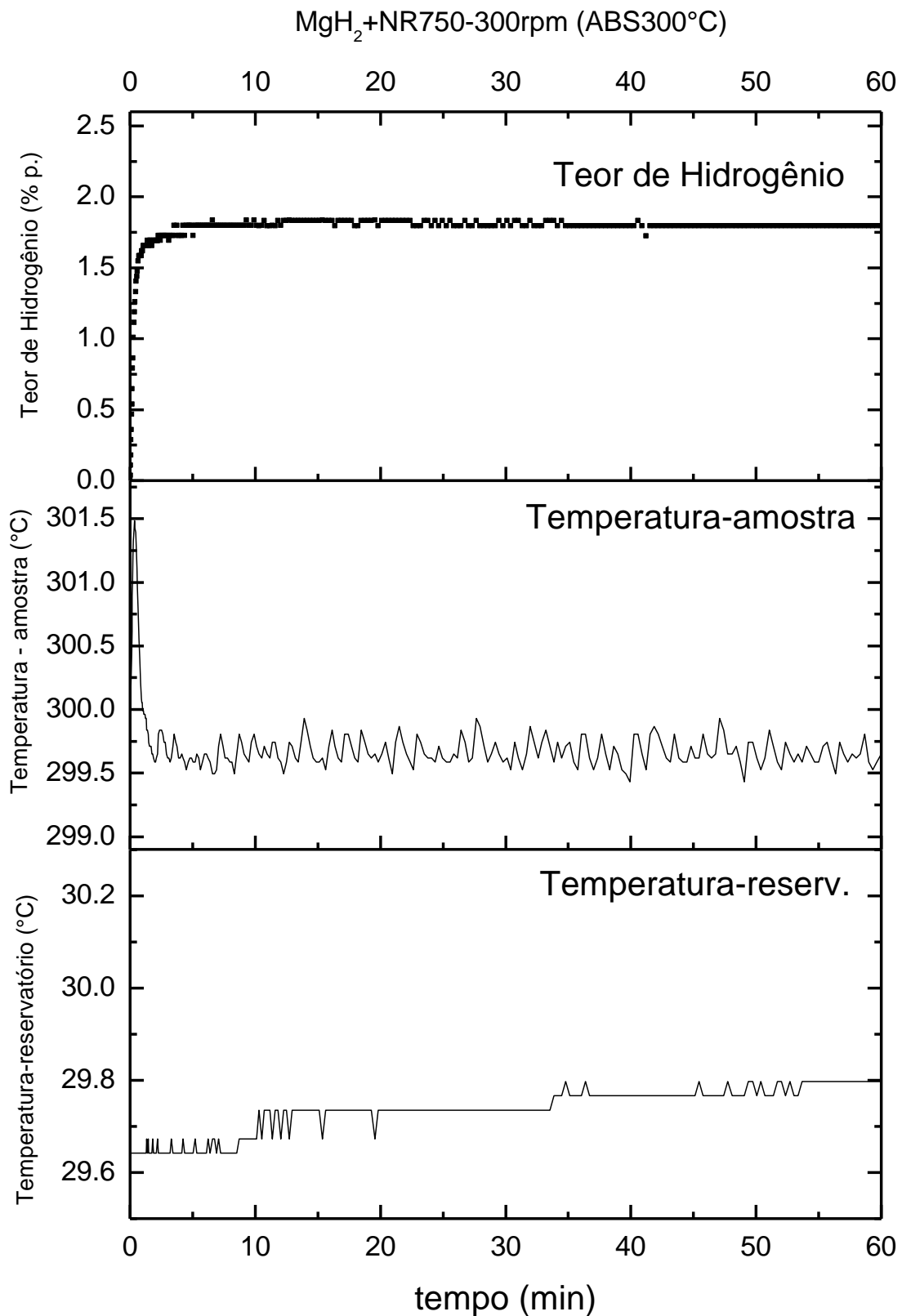


Figura 8.21 - Curva de Absorção de H<sub>2</sub> a300°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub>+NR750/300rpm.

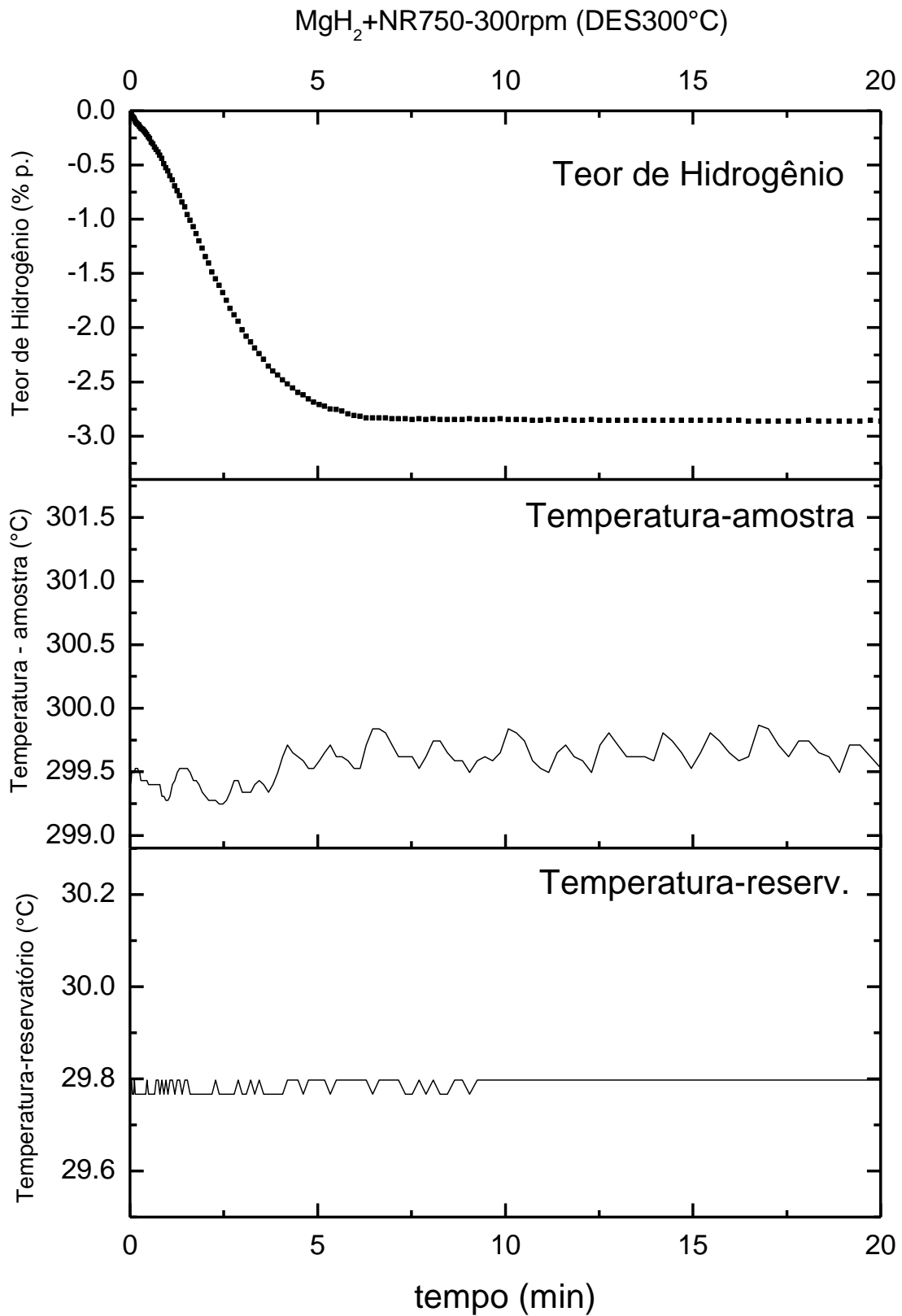


Figura 8.22 - Curva de Dessorção de H<sub>2</sub> a300°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub>+NR750/300rpm.

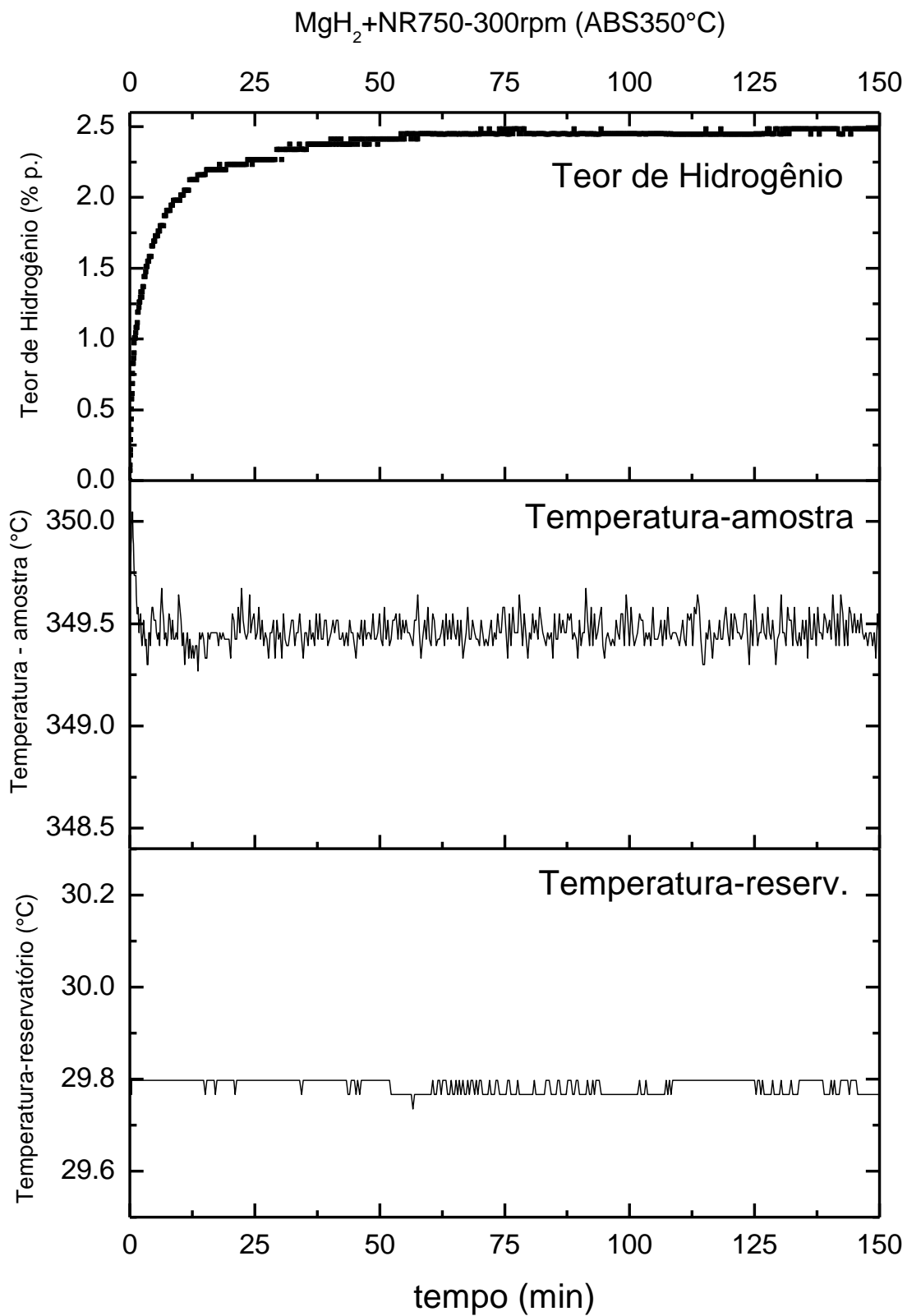


Figura 8.23 - Curva de Absorção de H<sub>2</sub> a350°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub>+NR750/300rpm.

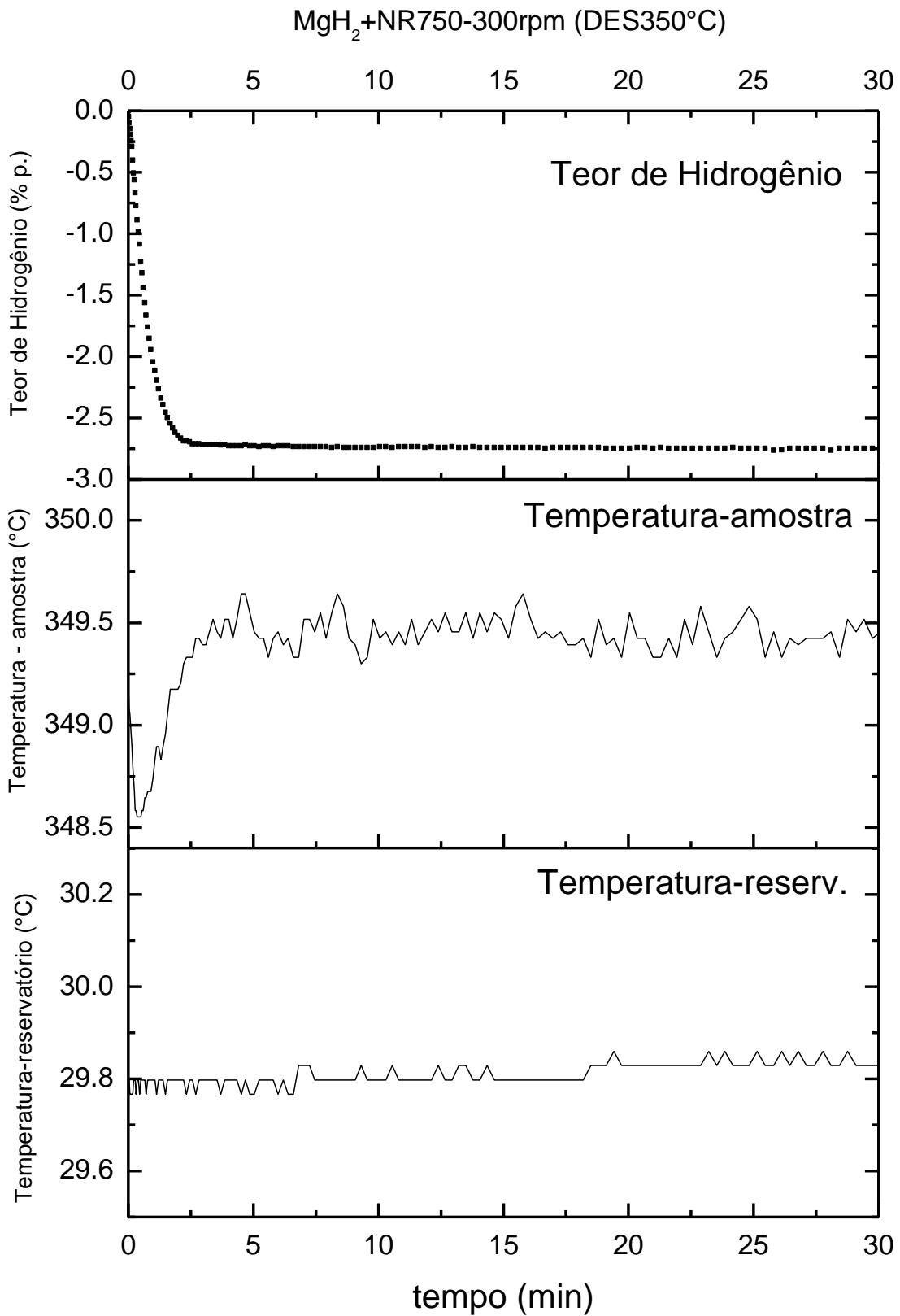


Figura 8.24 - Curva de Dessorção de H<sub>2</sub> a350°C acompanhada das medidas da temperatura da amostra e do reservatório para a amostra MgH<sub>2</sub>+NR750/300rpm.