



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Matheus Henrique Ambrósio Santiago

Efeito dos parâmetros experimentais utilizados na técnica volumétrica realizada em um aparato do tipo Sieverts nas medidas das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos metálicos

São Carlos
2024

Matheus Henrique Ambrósio Santiago

Efeito dos parâmetros experimentais utilizados na técnica volumétrica realizada em um aparato do tipo Sieverts nas medidas das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos metálicos

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal de São Carlos como requisito para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais.
Orientador: Prof. Guilherme Zepon, Dr.
Coorientador: Bruno Hessel Sivla, Dr.

São Carlos
2024

Ambrósio Santiago, Mathes Henrique

Efeito dos parâmetros experimentais utilizados na técnica volumétrica realizada em um aparato do tipo Sieverts nas medidas das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos metálicos / Mathes Henrique Ambrósio Santiago -- 2024.
20f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Guilherme Zepon

Banca Examinadora: Guilherme Zepon, Daniel Rodrigo Leiva

Bibliografia

1. Armazenamento de hidrogênio. 2. Hidretos metálicos.
3. Paládio. I. Ambrósio Santiago, Mathes Henrique. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Matheus Henrique Ambrosio Santiago

RA: 744411

TÍTULO: Efeito dos parâmetros experimentais utilizados na técnica volumétrica realizada em um aparato do tipo Sieverts nas medidas das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos metálicos

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Guilherme Zepon

CO-ORIENTADOR(A): Dr. Bruno Hessel Silva

DATA/HORÁRIO: 02/02/2024, 11h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Guilherme Zepon	10	10
Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva	10	10
Média	10	10

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Guilherme Zepon

Documento assinado digitalmente
gov.br GUILHERME ZEPON
Data: 04/02/2024 11:06:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva

Documento assinado digitalmente
gov.br DANIEL RODRIGO LEIVA
Data: 05/02/2024 17:00:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Este trabalho é dedicado ao meu eu criança e a todas as crianças que, desde pequenas, apresentam um grande potencial, sobre as quais sempre houve muita expectativa, e que, por esta razão, nunca aprenderam a celebrar as próprias conquistas. Hoje comemoro essa vitória por todos nós.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todos os envolvidos na realização deste trabalho. Agradeço ao meu orientador, Professor Zepon, pela proposição do tema e pelas valiosas contribuições e explicações, e ao meu coorientador, Bruno, pela ajuda na realização dos experimentos e pela enorme paciência de repetir o mesmo procedimento por horas e dias a fio. Agradeço ao grupo do LH₂M pelo apoio e pelo acesso aos recursos necessários para completar este trabalho.

Em uma nota mais geral, agradeço a todos os professores e educadores que passaram pela minha vida e me ensinaram muito sobre os assuntos mais diversos, desde aqueles responsáveis pelos níveis mais básicos da minha educação, até aqueles que me ensinaram sobre os assuntos mais específicos que já estudei até aqui. Sem a contribuição de cada um de vocês, eu jamais teria trilhado todo o caminho que já trilhei.

Aos orientadores com quem tive a chance de trabalhar em projetos de iniciação científica: Professor Andreeta e Professor Koga, as oportunidades que vocês me deram despertaram em mim o gosto pela pesquisa, apesar das várias adversidades, e me permitiram chegar onde cheguei.

Às minhas antigas chefes, Kyliã e Patrícia, que me deram o conhecimento básico que me permitiu realizar este trabalho e por me apresentarem ao mundo do armazenamento de hidrogênio. E aos meus antigos chefes da indústria, Issam e Frédéric, que me guiaram e me apresentaram novas possibilidades dentro do mundo corporativo. Un gros merci à vous tous !

Aos órgãos fomentadores de pesquisa e ensino dos quais já tive a oportunidade de fazer parte e beneficiar como bolsista: Instituto Embraer, CNPq e FAPESP, sem cujo apoio financeiro, nada disso teria sido possível. E um agradecimento especial à CAPES que me permitiu realizar um sonho que tinha há tantos anos e, assim, enxergar o mundo com outros olhos, abrindo diversas outras oportunidades e possibilidades para o meu futuro.

À toda educação e base que recebi na UFSCar, ofertadas principalmente pelo DEMa, e também na UGA, onde aprendi sobre muitos assuntos com os quais não teria contato em outras ocasiões. Apesar de toda adversidade, sou extremamente grato a você, Polytech.

Ao Jornal A Matéria, por ter sido uma das melhores experiências que tive durante a graduação. Nos momentos mais difíceis, o Jornal sempre esteve lá para me oferecer motivação e me reconectar com o curso. Obrigado por ser o melhor projeto de extensão.

À minha família pelo constante apoio incondicional, emocional e financeiro e pela compreensão e aceitação de quando quis trilhar meu próprio caminho, principalmente no exterior (mesmo que até hoje eles não compreendam completamente o que faz um engenheiro de materiais). Agradeço por todos os sacrifícios feitos para que eu pudesse ter a educação de qualidade que tive e por todas as oportunidades que vocês construíram para mim.

Por fim, mas o mais importante, agradeço a todos os meus amigos que passaram e estão até hoje na minha vida durante esses sete anos de graduação. Em especial, agradeço à Laura, May, André, Beatriz, Camila, Guto, Luísa, Maitê, Sofia, Yan, Luiz e Riccardo, por todo apoio, todos os estudos feitos juntos, toda a parceria e companheirismo, todas as reclamações e desabafos feitos em grupo... Sem vocês, terminar a faculdade não teria sido possível. Agradeço também à Ana, à Maria Paula e à Milena, pela amizade de tantos anos, por sempre me escutarem e me apoiarem nas minhas decisões. Vocês também foram essenciais para que eu concluísse o curso. Agradeço ao Leonardo pela companhia e por me escutar e tentar me entender nos meus piores dias.

RESUMO

A técnica volumétrica realizada em um aparato Sieverts é utilizada para estudar o comportamento de absorção de hidrogênio de um sistema metal-hidrogênio. Os diagramas Pressão-Composição-Temperatura resultantes dessa técnica revelam importantes propriedades sobre o armazenamento de hidrogênio e sobre a formação de hidretos metálicos. Para investigar o efeito de parâmetros experimentais e seus erros associados na determinação das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos, foram realizados 12 experimentos a quatro temperaturas diferentes, nos quais variou-se o volume do reservatório do aparato e a massa de paládio utilizada, metal escolhido devido a suas boas propriedades de armazenamento de hidrogênio e seus valores bem estudados e conhecidos na literatura. Os diagramas obtidos revelaram erros experimentais associados à dose de pressão de hidrogênio aplicada a cada etapa, ao tempo entre etapas e a limitações do equipamento. O aumento da massa da amostra revelou um deslocamento do *gap* de miscibilidade para valores maiores de quantidade de hidrogênio absorvida, além de uma ligeira inclinação no platô de equilíbrio, enquanto o aumento do volume do reservatório provocou um deslocamento do *gap* de miscibilidade para valores menores. Embora os resultados estejam de acordo com a literatura, as variações de volume e de massa impactaram as propriedades termodinâmicas (entalpia e entropia de formação de hidreto) em uma mesma proporção durante a absorção, mas com efeitos contrários: o aumento do volume deixou os valores de entalpia e entropia menos negativos, enquanto o aumento da massa tornou-os mais negativos. Durante a dessorção, o efeito do aumento do volume foi mais pronunciado, desta vez deixando os valores encontrados consideravelmente mais negativos, enquanto o aumento da massa tornou os valores ligeiramente menos negativos. Futuras investigações são necessárias para verificar a reprodutibilidade dos resultados e compreender tais efeitos sobre as propriedades termodinâmicas.

Palavras-chave: armazenamento de hidrogênio; hidreto metálico; paládio.

ABSTRACT

The volumetric technique performed in a Sieverts apparatus is used to study the hydrogen absorption behavior of a metal-hydrogen system. The technique's resulting Pressure-Composition-Temperature diagrams reveal important properties about hydrogen storage and the formation of metal hydrides. To investigate the effect of experimental parameters and their associated errors on determining the thermodynamic properties of hydride formation, 12 experiments were conducted at four different temperatures. The experiments involved varying the volume of the apparatus reservoir and the mass of palladium, the chosen metal due to its excellent hydrogen storage properties and well-documented values in the literature. The obtained diagrams revealed experimental errors related to the applied hydrogen pressure dose at each step, the time between steps, and limitations of the equipment. Increasing the sample mass showed a displacement of the miscibility gap to higher values of absorbed hydrogen content, along with a slight tilt in the equilibrium plateau. On the other hand, increasing the reservoir volume resulted in a shift of the miscibility gap to lower values. While the results align with the literature, variations in volume and mass impacted thermodynamic properties (enthalpy and entropy of hydride formation) proportionally during absorption, but with opposing effects: volume increase made enthalpy and entropy values less negative, while mass increase made them more negative. During desorption, the effect of volume increase was more pronounced, making the values considerably more negative, while mass increase slightly reduced the negativity. Future investigations are necessary to verify results reproducibility and comprehend these effects on thermodynamic properties.

Keywords: hydrogen storage; metal hydride; palladium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tabela periódica com a divisão dos elementos em tipo A (vermelho) e tipo B (azul) segundo os valores de entalpia de formação de hidretos (ΔH_f) para sistemas M-H binários. (MARQUES <i>et al.</i> , 2021)	3
Figura 2 – Diagrama PCI teórico genérico para um sistema M-H formando apenas uma fase de hidreto. (SPEISER, 1968)	4
Figura 3 – (a) Variação de ΔG_m das fases α e β em função de c_H para um sistema M-H sob a condição PE a uma dada temperatura e (b) seu respectivo diagrama PCI. (ZEPON <i>et al.</i> , 2021)	5
Figura 4 – Diagrama de fases teórico do sistema Pd-H. (ADAMS; CHEN, 2011)	8
Figura 5 – Representação esquemática de um aparato Sieverts genérico simplificado. (BLACH; GRAY, 2007)	9
Figura 6 – (a) Aparato Sieverts utilizado e (b) esquema de seu sistema interno.	13
Figura 7 – Diagramas PCI a diversas temperaturas diferentes para o sistema Pd-H. (WICKE; BRODOWSKY; ZÜCHNER, 2005)	15
Figura 8 – Diagramas obtidos para os PCI (a) 1 a 4, (b) 5 a 8 e (c) 9 a 12 nas quatro temperaturas de teste utilizadas (120 °C, 160 °C, 200 °C e 240 °C).	16
Figura 9 – Diagramas de Van't Hoff obtidos para a absorção e dessorção dos PCI realizados. . . .	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Valores de volume livre do porta-amostra, desvio-padrão e variância obtidos durante a calibração do equipamento.	14
Tabela 2	– Resumo dos parâmetros empregados nos experimentos realizados.	14
Tabela 3	– Valores da pressão de equilíbrio na absorção e na dessorção e da diferença entre ambos, assim como das quantidades de hidrogênio nas fases α e β no platô para cada PCI realizado.	18
Tabela 4	– Valores da pressão de equilíbrio na absorção e na dessorção e da diferença entre ambos, assim como das quantidades de hidrogênio nas fases α e β no, organizados segundo a temperatura de cada PCI realizado.	19
Tabela 5	– Valores da média e do desvio-padrão da pressão de equilíbrio na absorção e na dessorção, assim como das quantidades de hidrogênio nas fases α e β no platô, organizados segundo a temperatura de cada PCI realizado.	19
Tabela 6	– Valores das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos ΔH_{plat} e ΔS_{plat} obtidas através da Equação (17) e dos coeficientes angular e linear, respectivamente, das retas dos diagramas de Van't Hoff da Figura 9.	21
Tabela 7	– Valores médios das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos ΔH_{plat} e ΔS_{plat} com seus respectivos desvios-padrões para cada conjunto de PCI realizado. . .	21

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFC	Cúbico de face centrada
EL	Equilíbrio local
ET	Equilíbrio total
H/M	Razão de hidrogênio para metal
HMs	Hidretos metálicos
M-H	Metal-hidrogênio
PCI	Pressão-composição-isoterma
PCT	Pressão-composição-temperatura
PE	Paraequilíbrio

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG_m	Energia livre de Gibbs da mistura
Pd	Paládio
%p.	Porcentagem em peso
μ	Potencial químico
c	Fração molar
n	Número de mols
ΔH_m	Entalpia da mistura
ΔS_m	Entropia da mistura
T	Temperatura
P	Pressão
R	Constante universal dos gases
m	Massa
ρ	Densidade
Z	Compressibilidade de um fluido
t	Tempo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1	TERMODINÂMICA DE SISTEMAS M-H	3
2.2	SISTEMA Pd-H	7
2.3	TÉCNICA VOLUMÉTRICA EM UM APARATO SIEVERTS	9
2.4	FONTES DE ERRO	11
3	MATERIAIS E MÉTODOS	13
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
4.1	ERROS EXPERIMENTAIS	16
4.2	EFEITOS DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS	17
5	CONCLUSÃO	23
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é um vetor de energia promissor para substituir as energias fósseis em favor das energias renováveis e não poluentes, permitindo mitigar um dos maiores problemas ambientais globais da atualidade: a emissão de CO₂ na atmosfera. Muitas pesquisas experimentais têm sido feitas nesse campo da transição energética, porém é preciso dar ao tema uma abordagem mais voltada à aplicação, e não somente à pesquisa de laboratório, das tecnologias baseadas no hidrogênio, como sistemas de armazenamento de calor, compressores de hidrogênio, células de combustível etc. (MORETTO, P. *et al.*, 2013; ZEPON *et al.*, 2021).

Trata-se de um gás muito energético, três vezes mais denso que o petróleo em massa (BELLOSTA VON COLBE *et al.*, 2019; EDWARDS; KUZNETSOV; DAVID, 2007; LUBITZ; TUMAS, 2007; RANGO *et al.*, 2015), cujo armazenamento, no entanto, é muito complicado devido à sua natureza explosiva e sua baixa densidade sob pressão atmosférica (RANGO *et al.*, 2015; MOMIRLAN; VEZIROGLU, 2002). Em sua forma gasosa, o armazenamento do hidrogênio requer a utilização de muita energia para a compressão do gás, além de cilindros de alta pressão (até 200 bars, ou até 700 bars ou 800 bars para a indústria automotiva (RANGO *et al.*, 2015; ZÜTTEL, 2003)) feitos de materiais adequados para suportar tal pressão, o que não é compatível com aplicações que exigem grandes quantidades de hidrogênio (RANGO *et al.*, 2015). Além disso, o armazenamento de hidrogênio na forma líquida requer uma temperatura muito baixa de cerca de 20 K, o que exige uma quantidade significativa de energia e, portanto, limita esse método de armazenamento (RANGO *et al.*, 2015; ZÜTTEL, 2003).

Dessa forma, o armazenamento de hidrogênio dentro de um material metálico no estado sólido torna-se cada vez mais interessante, já que garante uma maior densidade de hidrogênio ($150 \text{ kg H}_2 \cdot \text{m}^{-3}$) em comparação com a forma gasosa comprimida ($40 \text{ kg H}_2 \cdot \text{m}^{-3}$) e a forma líquida ($71 \text{ kg H}_2 \cdot \text{m}^{-3}$) (BELLOSTA VON COLBE *et al.*, 2019; RANGO *et al.*, 2015). Além disso, a absorção espontânea do gás por alguns compostos e a auto-limitação da reação de dessorção, devido à sua natureza endotérmica, são muito relevantes (RANGO *et al.*, 2015). Esse tipo de armazenamento permite aprovisionar hidrogênio em soluções sólidas metálicas ou em compostos intermetálicos ou mesmo através da formação de hidretos metálicos (HMs). No entanto, cada uma dessas técnicas apresenta vantagens e desvantagens. As soluções sólidas metálicas possuem boas capacidades gravimétricas, ou seja, a quantidade absorvida de hidrogênio por unidade de massa (BELLOSTA VON COLBE *et al.*, 2019; BROOM, D. P. *et al.*, 2019), mas propriedades cinéticas e termodinâmicas lentas (MARQUES *et al.*, 2021; RANGO *et al.*, 2015). Por outro lado, os compostos intermetálicos apresentam uma boa reversibilidade no armazenamento de hidrogênio, mas uma baixa capacidade gravimétrica (MARQUES *et al.*, 2021).

Já os HMs são vistos como uma opção eficiente e de baixo risco para o armazenamento de hidrogênio em alta densidade desde o fim da década de 1970, embora somente nos anos 2000 tenham sido desenvolvidos sistemas utilizando, de fato, HMs (BELLOSTA VON COLBE *et al.*, 2019). Os sistemas de armazenamento de calor são um exemplo de aplicação em que o uso de HMs demonstrou ser significativamente mais eficaz do que outras alternativas de armazenamento. A alta entalpia de reação de formação do hidreto permite armazenar bastante energia e, assim, diminuir a quantidade de equipamentos necessários ao sistema, que seria muito mais expressiva caso outros materiais tivessem sido utilizados (BELLOSTA VON COLBE *et al.*, 2019; FELDERHOFF; BOGDANOVIĆ, 2009). A aplicação mais apropriada para um sistema metal-hidrogênio (M-H) e seu hidreto resultante é definida por suas propriedades termodinâmicas e cinéticas, que podem ser determinadas através de um diagrama de Pressão-Composição-Temperatura (PCT) (BELLOSTA VON COLBE *et al.*, 2019; ZEPON *et al.*, 2021).

Tais diagramas PCT são construídos através de experimentos que simulam vagamente o processo real de absorção ou dessorção de hidrogênio realizado por um material, o que pode ser medido através de técnicas volumétricas ou gravimétricas (BROOM, D P, 2008), isto é, que determinam a quantidade de

hidrogênio armazenado em relação, respectivamente, ao volume e à massa do material (BELLOSTA VON COLBE *et al.*, 2019; BROOM, D. P. *et al.*, 2019). Estes experimentos possibilitam a determinação das propriedades de absorção de hidrogênio dos materiais analisados através da técnica volumétrica realizada em um aparato Sieverts. Inicialmente, estes são expostos a uma atmosfera de hidrogênio mantida a uma determinada temperatura e em um volume calibrado, implicando na absorção ou dessorção de hidrogênio por parte do material, a depender se houve um aumento ou uma diminuição na pressão de hidrogênio, respectivamente. Então, a quantidade de hidrogênio medida é traçada a diferentes pressões para formar uma isoterma, chamada PCI (pressão-composição-isoterma), em função, geralmente, da razão de hidrogênio para metal (H/M), ou mesmo da porcentagem em peso (%p.) de hidrogênio presente no material (BLACH; GRAY, 2007; BROOM, D P, 2008). Por fim, podem-se estimar as propriedades termodinâmicas da formação do hidreto, como a entalpia de reação e a variação da entropia, através da utilização da relação de Van't Hoff (MARQUES *et al.*, 2021; ZEPON *et al.*, 2021).

Entretanto, a reprodutibilidade desse tipo de experimento nem sempre é facilmente garantida (MORETTO, P. *et al.*, 2013), e valores de parâmetros e propriedades de materiais e hidretos podem variar segundo o local de pesquisa. Dessa forma, realizou-se um teste Round-Robin (MORETTO, P. *et al.*, 2013), que consiste em experimentos idênticos realizados em diversos laboratórios diferentes a fim de determinar valores mais precisos para algumas propriedades dos materiais analisados para futura referência, além de verificar a calibração e acreditação destes laboratórios, assim como a comparabilidade e reprodutibilidade dos resultados de um determinado método analítico (DUNKL *et al.*, 2020). Neste caso, o objetivo do teste foi de verificar a precisão com que diversos laboratórios de todo o mundo determinam parâmetros típicos do processo de hidrogenação de três materiais diferentes (hidreto de magnésio, hidreto de alumínio e sódio e carbono microporoso), como o capacidade gravimétrica e a entalpia de formação (MORETTO, P. *et al.*, 2013; ZLOTEA; MORETTO, Pietro; STEROTIS, 2009).

Os resultados do teste revelaram uma boa repetibilidade de resultados, mas não necessariamente uma boa reprodutibilidade, uma vez que experimentos repetidos no mesmo laboratório apresentaram boa concordância entre si, mas não quando comparados àqueles realizados em outros centros de pesquisa, sobretudo os resultados da medida de cinética de reação. Muitos fatores podem ser os responsáveis pela disparidade de resultados, como a má calibração do volume da câmara de reação, variação da temperatura local durante a absorção etc. Com esse estudo, foi possível comprovar a importância do registro detalhado de procedimentos experimentais e da identificação de fontes de erro presentes na configuração do experimento (MORETTO, P. *et al.*, 2013).

Dessa forma, o objetivo da presente monografia é explorar as diferentes fontes de erro existentes durante a realização de um experimento para a obtenção de um diagrama PCI através da técnica volumétrica conduzida em um aparato Sieverts, focando na investigação da influência do volume da câmara de reação do aparato Sieverts e da massa de amostra utilizada nos valores calculados das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos voltada para o armazenamento de hidrogênio no estado sólido.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 TERMODINÂMICA DE SISTEMAS M-H

Os grupos de metais que dissolvem hidrogênio podem ser classificados em exotérmicos, como os metais alcalinos e alcalinos terrosos, paládio etc., que formam um hidreto por combinação direta entre o hidrogênio e o metal através de uma reação exotérmica, e em endotérmicos, como o ferro, cobre, níquel etc., que também podem formar indiretamente fases de hidretos através de técnicas químicas e eletroquímicas (SPEISER, 1968).

Dessa forma, os elementos da tabela periódica podem ser divididos em dois tipos: formadores de hidretos (tipo A) e não formadores de hidretos (tipo B), como ilustrado na Figura 1. Essa classificação se baseia nos valores de entalpia de formação de hidretos a partir dos sistemas M-H binários. Assim, os elementos do tipo A apresentam menores valores de entalpia e, logo, maior tendência a formar uma fase de hidreto, enquanto os elementos do tipo B possuem valores de entalpia de hidrogenação mais altos, o que dificulta a formação de hidretos (MARQUES *et al.*, 2021).

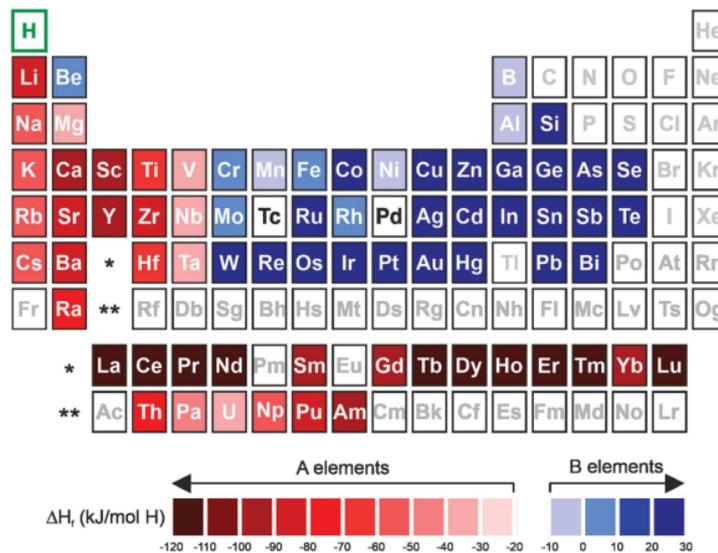


Figura 1 – Tabela periódica com a divisão dos elementos em tipo A (vermelho) e tipo B (azul) segundo os valores de entalpia de formação de hidretos (ΔH_f) para sistemas M-H binários. (MARQUES *et al.*, 2021)

Se o sistema M-H forma apenas uma fase de hidreto, obtém-se um diagrama PCI como o mostrado na Figura 2, cujo platô em pressão de hidrogênio representa as duas fases coexistentes em equilíbrio, a solução sólida de hidrogênio (existente à esquerda do platô) e o hidreto (à direita do platô), além da fase composta pelo gás H_2 (SPEISER, 1968; ZEPON *et al.*, 2021).

Durante essa hidrogenação de metais e ligas metálicas, o sistema M-H pode estar submetido a três tipos diferentes de equilíbrio químico: equilíbrio total (ET), equilíbrio local (EL) e paraequilíbrio (PE) (FLANAGAN; OATES, 2005). O estado de equilíbrio total, em que os potenciais químicos (μ) de todos os elementos do sistema são iguais em todas as fases coexistentes, é possível de ser alcançado somente quando a mobilidade de todas as espécies químicas é suficientemente alta, o que resulta em uma energia livre de Gibbs mínima (FLANAGAN; OATES, 2005; MARQUES *et al.*, 2021; ZEPON *et al.*, 2021).

No entanto, geralmente, esta condição de equilíbrio é atingida somente a altas temperaturas, próximas da temperatura *solidus* do material, enquanto a hidrogenação/deshidrogenação para a maioria das aplicações envolvendo o armazenamento de hidrogênio ocorre a baixas temperaturas (MARQUES *et al.*, 2021; ZEPON *et al.*, 2021). Neste caso, considera-se que a mobilidade dos átomos de metal é limitada,

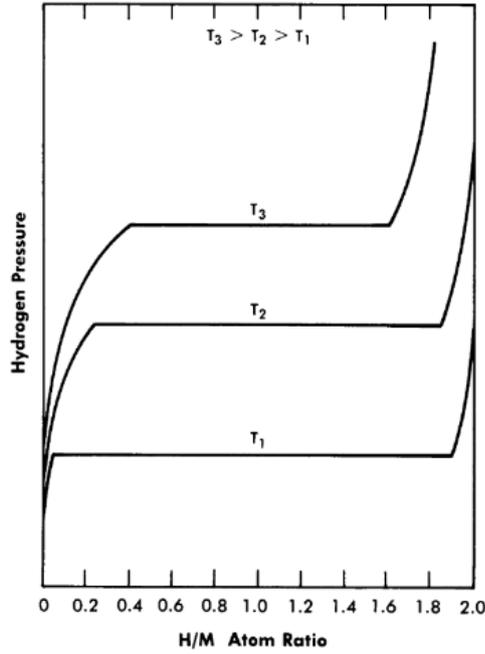


Figura 2 – Diagrama PCI teórico genérico para um sistema M-H formando apenas uma fase de hidreto. (SPEISER, 1968)

ao passo que os átomos de hidrogênio possuem mobilidade suficiente para que o potencial químico do hidrogênio seja o mesmo nas fases coexistentes e, assim, uma condição de equilíbrio seja alcançada: o paraequilíbrio (FLANAGAN; OATES, 2005; MARQUES *et al.*, 2021; ZEPON *et al.*, 2021).

Por fim, a condição de equilíbrio local ocorre quando se tem átomos metálicos em equilíbrio somente na interface de formação de hidreto, à medida que não possuem mobilidade no restante do material, como na condição de PE. Os átomos de hidrogênio, por outro lado, continuam com mobilidade suficiente para que seu potencial químico esteja em equilíbrio em todo o sistema (FLANAGAN; OATES, 2005).

Para o caso de sistemas M-H binários, as condições de ET e PE levam à presença do platô de pressão, sem inclinação ou histerese, no diagrama PCI da hidrogenação desse sistema, como o mostrado na Figura 2, enquanto EL apresenta um platô com uma certa inclinação (FLANAGAN; OATES, 2005).

Considerando que a condição de PE é a mais comum em muitos estudos envolvendo o armazenamento de hidrogênio e é a que dá origem aos platôs de pressão dos diagramas PCT/PCI (FLANAGAN; OATES, 2005), é conveniente realizar o desenvolvimento matemático das propriedades termodinâmicas sob esta condição. Esta dita que a composição química de todas as possíveis fases do sistema será igual em termos de átomos metálicos, mas diferente em termos da fração de hidrogênio (c_H) em uma determinada fase (MARQUES *et al.*, 2021; ZEPON *et al.*, 2021). Essa variável é definida pela Equação (1).

$$c_H = \frac{n_H}{n_M} \quad (1)$$

em que n_H e n_M são os números de mol de hidrogênio e de metal, respectivamente, presentes na fase.

Como a composição química em termos de átomos de metal é fixa, as fases em equilíbrio no sistema dependem somente do comportamento da energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) em função de c_H (MARQUES *et al.*, 2021; ZEPON *et al.*, 2021), como mostrado na Figura 3, em que as possíveis fases coexistentes são α e β , respectivamente a solução sólida de hidrogênio e o hidreto resultante.

A energia livre de Gibbs apresentada na Figura 3 representa a energia livre da mistura de hidrogênio nas fases α e β (ZEPON *et al.*, 2021) e pode ser calculada pela Equação (2).

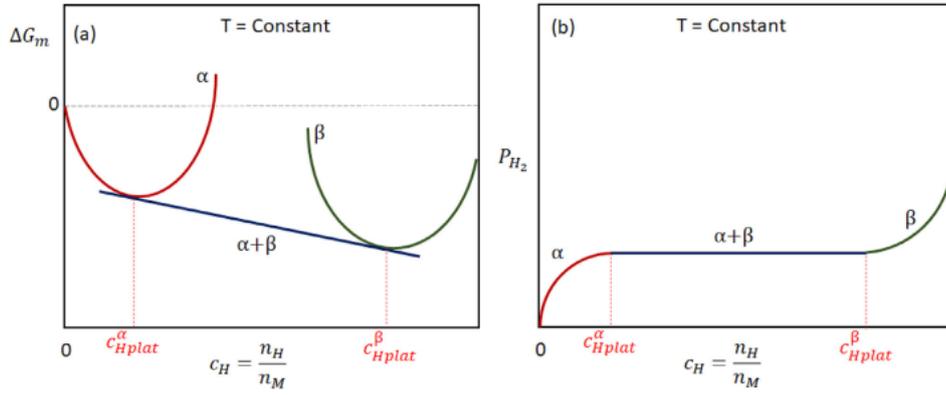


Figura 3 – (a) Variação de ΔG_m das fases α e β em função de c_H para um sistema M-H sob a condição PE a uma dada temperatura e (b) seu respectivo diagrama PCI. (ZEPON *et al.*, 2021)

$$\Delta G_m(c_H) = \Delta H_m(c_H) - T\Delta S_m(c_H) \quad (2)$$

em que ΔH_m é a entalpia da mistura, ΔS_m é a entropia da mistura e T é a temperatura.

Dessa maneira, $\Delta G_m(c_H)$ representa a variação na energia livre do sistema entre uma fase com composição c_H e uma referência (ZEPON *et al.*, 2021). Neste caso, toma-se o H_2 a uma pressão de 1 atm, assim como o metal com sua estrutura de referência (M^{ref}) em sua forma estável e de composição $c_H = 0$, como o estado de referência. Portanto, os termos $\Delta H_m(c_H)$ e $\Delta S_m(c_H)$ da Equação (2) podem ser definidos pelas Equações (3) e (4), respectivamente.

$$\Delta H_m(c_H) = H(MH_{c_H}) - H(M^{ref}) - \frac{c_H}{2}H^0(H_2) \quad (3)$$

$$\Delta S_m(c_H) = S(MH_{c_H}) - S(M^{ref}) - \frac{c_H}{2}S^0(H_2) \quad (4)$$

sendo $H(M^{ref})$ e $S(M^{ref})$ a entalpia e a entropia do metal em sua forma estável, $H(MH_{c_H})$ e $S(MH_{c_H})$ a entalpia e a entropia da fase em questão (α ou β) com composição c_H , e $H^0(H_2)$ e $S^0(H_2)$ a entalpia e a entropia padrão de H_2 (neste caso, para $P_{H_2} = 1$ atm). Vale ressaltar que a entropia de uma fase pode ser expressa como uma soma do fator configuracional (S_c), isto é, que leva em conta o número de posições no espaço que podem ser ocupadas pelas partículas do sistema (LAMBERT, 2007), e do fator não configuracional (S_{nc}) (ZEPON *et al.*, 2021), como mostrado na Equação (5).

$$S = S_c + S_{nc} \quad (5)$$

Pode-se assumir que a diferença entre os termos não configuracionais das fases α e β é negligenciável (ZEPON *et al.*, 2021), o que permite que a Equação (4) seja reescrita como mostrado na Equação (6).

$$\Delta S_m(c_H) = S_c(MH_{c_H}) - S_c(M^{ref}) - \frac{c_H}{2}S^0(H_2) \quad (6)$$

Além disso, é importante ressaltar que $S^0(H_2)$, dado em $J \cdot mol^{-1} H_2$, depende da temperatura conforme a Equação (7) (LINSTROM, 1997; ZEPON *et al.*, 2021).

$$S^0(H_2) = A \ln(t) + Bt + \frac{Ct^2}{2} + \frac{Dt^3}{3} - \frac{Et^{-2}}{2} + G \quad (7)$$

em que $t = \frac{T(K)}{1000}$, $A = 33,066178$, $B = -11,363417$, $C = 11,432816$, $D = -2,772874$, $E = -0,158558$ e $G = 172,707974$, para $T = 278$ K a 1000 K.

Considerando um estado padrão de pressão $P^0 = 1$ atm, a Equação (8) determina o potencial químico do gás H_2 por mol de hidrogênio.

$$\mu_{H_2} = \frac{1}{2}RT \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P^0} \right) \quad (8)$$

em que R é a constante universal dos gases, cujo valor é de $8,3144621 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (KARSHENBOIM, 2013).

Já as Equações (9) e (10) representam os potenciais químicos das fases α e β , respectivamente.

$$\mu_H^\alpha = \frac{d\Delta G_m^\alpha(c_H)}{dc_H} \quad (9)$$

$$\mu_H^\beta = \frac{d\Delta G_m^\beta(c_H)}{dc_H} \quad (10)$$

Devido à condição de PE, as composições das fases α e β em termos de átomos de metal (M) também são dadas em função de c_H , como mostrado nas Equações (11) e (12).

$$\mu_M^\alpha(c_H) = \Delta G_m^\alpha(c_H) - c_H \mu_H^\alpha(c_H) \quad (11)$$

$$\mu_M^\beta(c_H) = \Delta G_m^\beta(c_H) - c_H \mu_H^\beta(c_H) \quad (12)$$

O sistema M-H se encontra em equilíbrio somente quando $\mu_{H_2} = \mu_H^\alpha = \mu_H^\beta$ e $\mu_M^\alpha = \mu_M^\beta$, o que significa que, para uma dada temperatura, as fases em equilíbrio dependem da pressão de hidrogênio aplicada ao sistema, conforme a Equação (6). Dessa forma, há somente um valor possível de P_{H_2} no qual as fases α , β e H_2 podem coexistir em equilíbrio: a pressão do platô (P_{plat}). Nesta condição, as composições das fases α e β em termos de c_H são, respectivamente, $c_{H,plat}^\alpha$ e $c_{H,plat}^\beta$ (ZEPON *et al.*, 2021). Este equilíbrio está representado na Figura 3.

Conforme as Equações (8), (9) e (10), a pressão do platô P_{plat} pode ser calculada segundo a Equação (13).

$$\frac{1}{2}RT \ln \left(\frac{P_{plat}}{P^0} \right) = \frac{\Delta G_m^\beta(c_{H,plat}^\beta) - \Delta G_m^\alpha(c_{H,plat}^\alpha)}{c_{H,plat}^\beta - c_{H,plat}^\alpha} \quad (13)$$

A Equação (13) pode ser reescrita em termos de entalpia e entropia, como mostra a Equação (14).

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}RT \ln \left(\frac{P_{plat}}{P^0} \right) &= \frac{[\Delta H_m^\beta(c_{H,plat}^\beta) - \Delta H_m^\alpha(c_{H,plat}^\alpha)] - T [\Delta S_m^\beta(c_{H,plat}^\beta) - \Delta S_m^\alpha(c_{H,plat}^\alpha)]}{c_{H,plat}^\beta - c_{H,plat}^\alpha} \\ &\Rightarrow \frac{1}{2}RT \ln \left(\frac{P_{plat}}{P^0} \right) = \Delta H_{plat} - T \Delta S_{plat} \end{aligned} \quad (14)$$

Dessa forma, da Equação (14), obtêm-se as definições dos termos ΔH_{plat} e ΔS_{plat} , mostradas nas Equações (15) e (16), respectivamente.

$$\Delta H_{plat} = \frac{\Delta H_m^\beta(c_{H,plat}^\beta) - \Delta H_m^\alpha(c_{H,plat}^\alpha)}{c_{H,plat}^\beta - c_{H,plat}^\alpha} \quad (15)$$

$$\Delta S_{plat} = \frac{\Delta S_m^\beta(c_{H,plat}^\beta) - \Delta S_m^\alpha(c_{H,plat}^\alpha)}{c_{H,plat}^\beta - c_{H,plat}^\alpha} \quad (16)$$

Experimentalmente, ΔH_{plat} e ΔS_{plat} são estimados através da relação de Van't Hoff (FLANAGAN; OATES, 2005; MARQUES *et al.*, 2021; SIMONI; CHAGAS, 2007; ZEPON *et al.*, 2021), representada na Equação (17).

$$\frac{1}{2} \ln(P_{plat}) = \frac{\Delta H_{plat}}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S_{plat}}{R} \quad (17)$$

Portanto, considerando que ΔH_{plat} e ΔS_{plat} são constantes com a variação da temperatura, através do gráfico $\frac{1}{2} \ln(P_{plat}) \times \frac{1}{T}$ resultante da linearização da Equação (15), é possível encontrar os valores para tais propriedades termodinâmicas de hidrogenação de um sistema M-H (MARQUES *et al.*, 2021; ZEPON *et al.*, 2021). Entretanto, os valores de ΔH_{plat} e ΔS_{plat} não são constantes com a temperatura (MARQUES *et al.*, 2021; ZEPON *et al.*, 2021), uma vez que os limites composicionais de cada fase sólida presente no sistema (neste caso, $c_{H,plat}^{\alpha}$ e $c_{H,plat}^{\beta}$) não são fixos com a variação da temperatura (ZEPON *et al.*, 2021), como ilustra a Figura 2. No entanto, como a variação de tais parâmetros geralmente é pequena, os valores estimados pela relação de Van't Hoff são uma boa aproximação (MARQUES *et al.*, 2021; ZEPON *et al.*, 2021).

É possível observar, portanto, que tais propriedades termodinâmicas dependem das quantidades de hidrogênio absorvidas que delimitam o platô ($c_{H,plat}^{\alpha}$ e $c_{H,plat}^{\beta}$), o que, por sua vez, varia com o volume do reservatório e a massa da amostra, como será discutido na seção 4.2. Além disso, como mostrado na Equação (7), é importante ressaltar a variação de $S^0(H_2)$ com a temperatura, o que geralmente é desconsiderado e, portanto, pode levar a erros nas medidas das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos de um sistema M-H.

2.2 SISTEMA Pd-H

O paládio (Pd) é um metal muito utilizado na indústria do hidrogênio, uma vez que forma um hidreto estável sob condições ambiente (POIRIER *et al.*, 2005; YAMAUCHI; KOBAYASHI; KITAGAWA, 2009), além de poder ser ativado através de ciclagem a temperatura ambiente e apresentar uma certa resistência a pequenas quantidades de oxigênio e de água (POIRIER *et al.*, 2005), o que permite também sua utilização como proteção contra a corrosão em superfícies de outros materiais. Na superfície do Pd, o H_2 é dissociado e pode ser absorvido com uma baixa ou nenhuma barreira energética para os interstícios octaédricos de sua rede cristalina cúbica de face centrada (CFC) (ADAMS; CHEN, 2011; DEKURA *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2021), permitindo seu uso como catalisador em outros sistemas M-H (ADAMS; CHEN, 2011). Combinadas a essa seletividade da propriedade dissociativa para o hidrogênio encontram-se uma rápida cinética de absorção e uma boa reversibilidade na formação de hidreto (ADAMS; CHEN, 2011). Por outro lado, esse metal é relativamente escasso e, portanto, caro, e apresenta uma densidade gravimétrica de hidrogênio baixa, variando de 0,56 %p. (ADAMS; CHEN, 2011; SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2001) a 0,68 %p. (POIRIER *et al.*, 2005). No entanto, com as vantagens supracitadas, o Pd ainda pode ser bastante utilizado, principalmente no auxílio de outros materiais na absorção de hidrogênio.

A primeira utilização do Pd para o estudo do armazenamento de hidrogênio data de 1866, quando definiu-se uma fórmula para a solubilidade de hidrogênio no Pd considerando que o metal possui um número finito de interstícios nos quais o hidrogênio pode se acomodar e que o calor de absorção aumenta com o número de interstícios preenchidos (LACHER; FELLOW, 1937). Dessa forma, define-se uma temperatura crítica (T_c) acima da qual somente uma fase sólida pode existir e abaixo da qual duas fases podem estar em equilíbrio, formando um *gap* de miscibilidade (ADAMS; CHEN, 2011; LACHER; FELLOW, 1937), como mostra o diagrama de fase do sistema Pd-H representado na Figura 4.

É possível verificar na Figura 4 que existem duas fases possíveis para o sistema Pd-H: a fase α , que consiste no Pd capaz de absorver hidrogênio por solução sólida, e a fase β (também referida como α' na literatura), um hidreto metálico, também capaz de absorver por solução sólida. Além disso, verifica-se

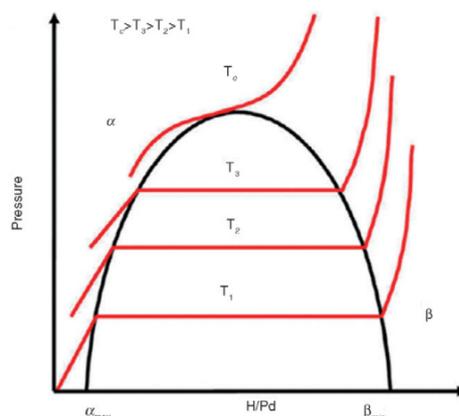


Figura 4 – Diagrama de fases teórico do sistema Pd-H. (ADAMS; CHEN, 2011)

que o *gap* de miscibilidade diminui com o aumento da temperatura até atingir T_c (aproximadamente 570 K), acima da qual não há mais *gap*, isto é o valor de α_{max} aumenta e β_{min} diminui, estreitando a região do platô. A transição de fase representada pelo platô é responsável pela expansão da rede cristalina, podendo levar à fragilização por hidrogênio. Para evitar tal fenômeno, é possível utilizar ligas de Pd com metais de átomos maiores que o próprio Pd, o que causa uma "pré-expansão" da rede cristalina (ADAMS; CHEN, 2011).

As nanopartículas de Pd estão sendo bastante estudadas, uma vez que permitem uma cinética de absorção mais rápida e ciclos de vida mais longos (KONDA; CHEN, 2016), ao passo que causam uma diminuição de P_{plat} , de T_c e na concentração de hidrogênio necessária à formação do hidreto metálico, ou seja, causa um estreitamento do *gap* de miscibilidade (ADAMS; CHEN, 2011; KONDA; CHEN, 2016; YAMAUCHI; KOBAYASHI; KITAGAWA, 2009). Dessa forma, com o uso de nanopartículas, o sistema pode atingir um estado crítico a temperaturas menores, resultando em um diagrama com a ausência de um platô e de um fenômeno de histerese (ADAMS; CHEN, 2011).

Muitas explicações já foram sugeridas para o fenômeno da histerese. Para o Pd de dimensões fora da escala nanométrica, os efeitos de histerese podem ser explicados pela expansão volumétrica causada durante a formação do hidreto que deforma o material (SACHS *et al.*, 2001; YAMAUCHI; KOBAYASHI; KITAGAWA, 2009). Já para nanopartículas de Pd com dimensões menores que 4 nm, a presença de uma histerese pode se explicar através da termodinâmica de um sistema aberto com duas fases coerentes entre si, isto é, quando a fase β começa a se precipitar sobre a fase α durante a formação do hidreto, tensões podem surgir na malha cristalina, levando à aparição de diferentes potenciais químicos durante a absorção e a dessorção, o que ocasiona o surgimento de um *loop* de histerese (SACHS *et al.*, 2001; SCHWARZ; KHACHATURYAN, 1995).

Por outro lado, Lacher e Fellow relacionam o surgimento da histerese à quantidade de superfície separando as fases α e β . Supondo que, durante a hidrogenação, a fase β comece a nuclear de maneira dispersa sobre a superfície da fase α e, então, com seu crescimento, comece a coalescer, de forma a diminuir a superfície separando as duas fases, a pressão exercida pela fase β sobre a fase α tende a um valor único a uma dada temperatura. Entretanto, durante a desidrogenação, a fase α é que nucleia de maneira dispersa sobre a superfície da fase β , fazendo com que a pressão caia para um valor abaixo da pressão de equilíbrio, já que o raio de curvatura da superfície separando as duas fases é, agora, invertido. Assim, como o crescimento e a coalescência da fase em nucleação acontecem de maneira relativamente lenta, *loops* de histerese aparecem durante os experimentos de armazenamento reversível de hidrogênio (LACHER; FELLOW, 1937). Dessa forma, é de se esperar que, com maior temperatura, a cinética de reação seja mais rápida e, logo, o efeito da histerese sobre o sistema estudado diminua.

O Pd foi escolhido como material de estudo deste trabalho devido às boas propriedades supracita-

das de armazenamento de hidrogênio e seus valores bem estudados e conhecidos na literatura, sobretudo os valores das propriedades termodinâmicas ΔH_{plat} e ΔS_{plat} , equivalentes a $-19,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}$ e $-46,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}$, respectivamente (ADAMS; CHEN, 2011; MANCHESTER; SAN-MARTIN; PITRE, 1994).

2.3 TÉCNICA VOLUMÉTRICA EM UM APARATO SIEVERTS

Existem duas técnicas principais utilizadas para o estudo da absorção de hidrogênio em materiais sólidos: a técnica termogravimétrica/gravimétrica e a técnica manométrica/volumétrica, também chamada de técnica Sieverts. A primeira é baseada na medida da variação de massa do material causada pela absorção (lê-se absorção e/ou adsorção) ou dessorção do hidrogênio (BELLOSTA VON COLBE *et al.*, 2019; BLACH; GRAY, 2007; BROOM, D. P. *et al.*, 2019; CHECCHETTO; TRETTEL; MIOTELLO, 2004), apresentando uma sensibilidade ao volume do reservatório devido às forças de fluatibilidade exercidas sobre os componentes do sistema imerso em gás hidrogênio, já que estas forças são definidas pelo peso do gás deslocado pelo material (BLACH; GRAY, 2007).

Já a técnica volumétrica se baseia na variação de pressão de H_2 em uma câmara de reação, também chamada de reator ou célula de reação, de volume fixo (BELLOSTA VON COLBE *et al.*, 2019; BLACH; GRAY, 2007; BROOM, D. P. *et al.*, 2019; CHECCHETTO; TRETTEL; MIOTELLO, 2004). Esta técnica potencialmente apresenta uma maior precisão em relação à técnica termogravimétrica, uma vez que, em vez de considerar pequenas variações na massa do material analisado, leva em conta grandes variações de pressão (CHECCHETTO; TRETTEL; MIOTELLO, 2004). Além disso, essa técnica é considerada barata, robusta, portátil e simples e é universalmente aceita como precisa (BLACH; GRAY, 2007).

Um aparato Sieverts, equipamento utilizado para o estudo de armazenamneto de hidrogênio baseado nessa técnica, é ilustrado na Figura 5.

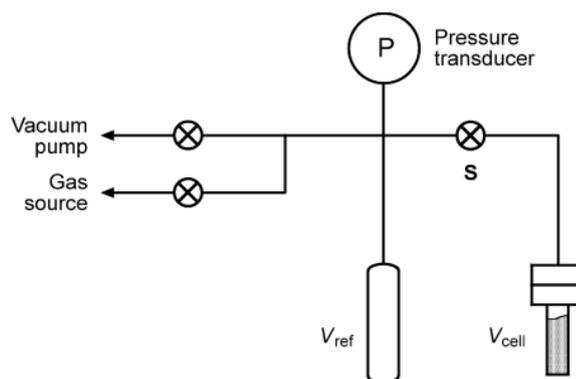


Figura 5 – Representação esquemática de um aparato Sieverts genérico simplificado. (BLACH; GRAY, 2007)

A medida da absorção/dessorção de hidrogênio é feita por etapas, nas quais uma pequena variação de pressão (ΔP) é aplicada por vez ao sistema (BLACH; GRAY, 2007). Ao final da etapa $k - 1$, a pressão do sistema é definida por P_{sys} , e as temperaturas do gás no reservatório de referência e na célula de reação, por T_{ref} e T_{cell} , respectivamente. Além disso, a válvula S é fechada para que a célula, cujo volume, quando vazia, é dado por V_{cell} , seja isolada, o que faz com que uma nova pressão de referência (P_{ref}) e uma nova T_{ref} sejam estabelecidas no reservatório de referência de volume V_{ref} . Então, um novo (ΔP) é aplicado ao sistema, e a válvula S é aberta, dando origem a novos valores de P_{sys} , T_{ref} e T_{cell} (BLACH; GRAY, 2007). Esse procedimento é repetido até o limite de absorção de hidrogênio do material, resultando em um diagrama PCI. É importante ressaltar que essa análise é válida para qualquer gás e que a tubulação também apresenta um volume não negligenciável que já é contabilizado no valor de V_{ref} .

Baseando-se na lei dos gases ideais, representada na Equação (18), o número de mols de hidrogênio absorvidos ou desorvidos pela amostra na etapa k (Δn_H^k) é calculado pela diferença de pressão medida quando a válvula S é aberta (BLACH; GRAY, 2007), como mostrado na Equação (19).

$$PV = nRT \quad (18)$$

$$\Delta n_H^k = 2 \left\{ \left[\frac{P_{ref}^k}{Z(P_{ref}^k, T_{ref}^k) RT_{ref}^k} - \frac{P_{sys}^k}{Z(P_{sys}^k, T_{ref}^k) RT_{ref}^k} \right] V_{ref} - \left[\frac{P_{sys}^k}{Z(P_{sys}^k, T_{cell}^k) RT_{cell}^k} - \frac{P_{sys}^{k-1}}{Z(P_{sys}^{k-1}, T_{cell}^{k-1}) RT_{cell}^{k-1}} \right] \left[V_{cell} - \frac{m(n_H^k)}{\rho(n_H^k)} \right] \right\} \quad (19)$$

em que m e ρ são a massa e a densidade da amostra, respectivamente, e Z é a compressibilidade do gás, definida pela modificação da lei dos gases ideais (BLACH; GRAY, 2007), como mostrado na Equação (20).

$$\frac{PV}{nRT} = Z \neq 1 \quad (20)$$

Dessa forma, o número total de mols de hidrogênio absorvidos/desorvidos após N etapas é dado pela Equação (21) (BLACH; GRAY, 2007).

$$n_H^N = \sum_{k=1}^N \Delta n_H^k \quad (21)$$

Essa técnica se baseia, portanto, na premissa de que todos os parâmetros representados na Equação (19) são bem conhecidos a cada etapa. No entanto, Blach e Gray realizaram experimentos em diversos aparatos Sieverts e foi constatada diferenças importantes entre os valores reportados da razão entre V_{ref} e V_{cell} e da fração de V_{cell} , de fato, ocupada pela amostra (BLACH; GRAY, 2007).

Além disso, como se pode observar na Equação (19), para o cálculo da quantidade de hidrogênio absorvida, é preciso subtrair grandes números: a quantidade de hidrogênio antes e depois de uma etapa, isto é, da aplicação de ΔP . Tomando, portanto, um V_{cell} pequeno, tem-se que P_{sys}^k não é muito diferente de P_{ref}^k e, logo, se V_{ref} for grande, o primeiro termo da Equação (19) será importante. Se ΔP for grande (e, logo, a quantidade de pontos do diagrama PCI for pequena), a diferença de P_{sys}^k entre uma etapa e outra pode ser bastante significativa, o que aumenta a importância do termo que apresenta a diferença entre o volume da célula vazia e com a amostra. Portanto, é possível observar uma grande influência tanto do volume do reservatório quanto do volume ocupado pela amostra sobre o cálculo da quantidade de hidrogênio absorvida/desorvida (BLACH; GRAY, 2007).

Isso pode representar uma limitação à técnica, uma vez que se deve medir precisamente o volume da amostra, o que pode se tornar difícil quando se tem amostras em pó, por exemplo, com uma alta razão superfície-volume. Uma possível solução é calibrar, anteriormente ao experimento de absorção, o volume total do sistema através da injeção de um gás inerte (BLACH; GRAY, 2007; BROOM, D P, 2008), além de um possível melhor controle sobre o ΔP aplicado a cada etapa, constituindo um diagrama PCI com mais pontos, o que pode, inclusive, facilitar a determinação de P_{plat} .

Por fim, é possível notar igualmente que a Equação (19) introduz diversas possíveis fontes de erro em um experimento realizado através da técnica volumétrica em um aparato Sieverts, como a medida e o controle da pressão e da temperatura e a consideração da compressibilidade do hidrogênio.

2.4 FONTES DE ERRO

As medidas de absorção de hidrogênio podem ter, no geral, três objetivos principais: a verificação da absorção reversível de um material e, caso absorva, a quantidade absorvida; a investigação com maior precisão das propriedades de um material já conhecido por absorver reversivelmente; e, por fim, a determinação precisa do tipo de absorção que ocorre em um material específico (BROOM, D P, 2008). Em todos os casos, é preciso, no entanto, que a precisão das medidas de absorção de hidrogênio seja grande o suficiente para garantir a reprodutibilidade dos dados, o que pode ser altamente afetado pela diversas fontes de erro existentes.

Como mostrado na Equação (19), é imprescindível que o monitoramento da temperatura seja preciso, sobretudo em absorções realizadas a temperaturas muito acima da temperatura ambiente, já que pode-se ter maiores variações de temperatura, daí a importância do uso de termostatos e termopares em diferentes regiões do sistema. Entretanto, mais importante que garantir uma boa precisão da medida é ter uma boa uniformidade de temperatura através do sistema, evitando o problema dos chamados *cold spots*, isto é, regiões do aparato Sieverts em que a temperatura é menor do que no restante do equipamento, assim como o problema inverso dos *hot spots* (BROOM, D P, 2008).

A Equação (19) mostra igualmente a importância da medição precisa da pressão do sistema para a determinação da quantidade de hidrogênio absorvida pela amostra, além da determinação de P_{plat} . Verifica-se também, na Equação (19), a importância da consideração da compressibilidade do hidrogênio, uma vez que, se não levada em conta, pode acarretar em erros no cálculo da quantidade de hidrogênio absorvida. Ademais, outros fatores relacionados ao gás devem ser considerados, como, por exemplo, sua pureza, que diz respeito tanto à pureza fornecida e garantida pelo fabricante, quanto à pureza *in-situ*, isto é, das tubulações e linhas de distribuição de gás. Caso haja impurezas no gás utilizado, pode-se alterar o estado da amostra, causando absorção preferencial em sítios do contaminante, envenenamento da amostra ou até mesmo passivação de sua superfície, impedindo a absorção de hidrogênio (BROOM, D P, 2008).

Um aspecto do hidrogênio que deve ser levado em conta igualmente é a sua alta condutividade térmica em relação a outros gases ($0,1971 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ do hidrogênio para $0,0275 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ do nitrogênio, $0,0190 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ do argônio e $0,0183 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ do dióxido de carbono). Assim, durante o experimento, a mudança brusca de pressão quando se passa de um vácuo para uma alta pressão de qualquer gás (acima da pressão ambiente P_{amb}), o mecanismo de transferência de calor entre a amostra e as paredes do reator é fortemente alterado, o que é mais agravante quando o gás utilizado é o hidrogênio. Dessa forma, é preciso garantir uma transferência de calor eficiente o suficiente para que as medidas de temperatura não sejam afetadas (BROOM, D P, 2008).

Como mencionado acima, é importante realizar uma calibração tanto dos medidores de pressão e temperatura quanto do próprio volume ocupado pela amostra e do volume livre do sistema através do uso de gases inertes, a fim de garantir um cálculo correto para a quantidade de hidrogênio absorvida por um material a uma determinada temperatura e pressão de hidrogênio, além de verificar se não há vazamentos no sistema (BROOM, D P, 2008). No entanto, esta aferição, em si, realizada com um picnômetro a gás, pode ser uma fonte de erro, uma vez que o volume medido pode variar segundo o gás utilizado e a pressão aplicada (KELLER; STAUDT, 2005). Além disso, o sistema de desgaseificação do sistema, composto de bombas a vácuo, deve igualmente estar calibrado e adaptado à geometria do sistema utilizado, uma vez que este fator pode influenciar a capacidade de criação de vácuo do equipamento (BROOM, D P, 2008).

Muitos aspectos relacionados à amostra analisada também podem introduzir muitos erros no experimento, como, por exemplo, a massa da amostra, uma vez que, se pequena demais, as mudanças em pressão podem ser pequenas demais para a sensibilidade do equipamento (BROOM, D P, 2008). Essa dependência com a massa da amostra é observada apenas na técnica volumétrica, mas não na técnica termogravimétrica (POIRIER *et al.*, 2005). Assim, Rouquérol *et al.* determinam que a massa

da amostra deve ser escolhida com base em sua área superficial específica (ROUQUEROL *et al.*, 2013), enquanto normas japonesas sugerem a utilização de amostras com massa de 0,1 a 100 g, permitindo, assim, materiais que apresentem grandes variações de temperatura (COMMITTEE *et al.*, 1991). No entanto, é mais importante que a massa da amostra permita o *uptake* de hidrogênio esperado (isto é, a quantidade de hidrogênio absorvida a cada etapa (ΔP) do experimento) e de acordo que com a precisão do equipamento (BROOM, D P, 2008).

Além disso, a razão entre o volume do sistema (V_{sys}) e a massa da amostra pode exercer uma influência na cinética de absorção: V_{sys} deve ser pequeno o suficiente para que a quantidade de hidrogênio absorvida resulte em pressões de hidrogênio (P_{H_2}) inicial e final suficientemente distantes entre si em relação à incerteza de medição do equipamento. É importante garantir também que esta pressão inicial não seja alta o suficiente para causar uma transição de fase durante a hidrogenação. Por outro lado, V_{sys} não pode ser pequeno demais a ponto de ser afetado pela expansão da amostra após a hidrogenação (BROOM, D P, 2008).

Um outro aspecto da amostra que pode introduzir erros na análise de absorção de hidrogênio e influenciar as medidas de cinética é o seu histórico. Este fator diz respeito tanto aos aspectos de armazenamento do material, incluindo sua exposição ao ar, quanto à ciclagem da amostra, isto é, o número de ciclos de hidrogenação e desidrogenação aplicados ao material, além de aspectos de processamento e tratamento térmico sofrido pelo material (BROOM, D P, 2008).

É preciso tomar cuidado também com a medida da temperatura da amostra, que é aferida através de um termopar que pode estar em contato direto com o material na configuração da técnica volumétrica (o que não é possível na técnica termogravimétrica), garantindo, assim, uma maior precisão, porém introduzindo uma possível perturbação na amostra (BROOM, D P, 2008). Além disso, os efeitos térmicos da amostra, isto é, o caráter endotérmico ou exotérmico da reação de hidrogenação, podem introduzir uma variação de temperatura e, assim, induzir erros no experimento, tanto nas medidas de cinética de reação, quanto na caracterização do equilíbrio através do deslocamento de P_{plat} e da alteração da proporção das fases α e β e, logo, das propriedades termodinâmicas da amostra (BROOM, D P, 2008; MAC *et al.*, 1994; KISI; MACA GRAY, 1995).

Por esta razão, a fim de diminuir tal variação de temperatura, o experimento é realizado por etapas e pequenos ΔP por vez, espaçados por um certo tempo (Δt) para garantir que a amostra volte à temperatura programada antes do início da próxima etapa (aplicação de um outro ΔP). Dessa forma, tenta-se garantir um equilíbrio térmico e composicional na amostra antes do início de outra etapa (BROOM, D P, 2008). No entanto, o Δt necessário para garantir o equilíbrio composicional geralmente é extremamente longo, podendo chegar até a 180 dias (REID; THOMAS, 2001), o que torna inviável, na prática, alcançar o equilíbrio total (ET), como discutido na seção 2.1.

Por fim, algumas correções matemáticas e/ou empíricas nas medições podem se fazer necessárias, como a correção dos efeitos de fluutuabilidade para a técnica termogravimétrica e dos efeitos de fluxo termomolecular (*thermomolecular flow*), que consiste na criação, devido ao gradiente de temperatura, de um gradiente de pressão ao longo do comprimento de um tubo de diâmetro cujas dimensões são próximas ao livre caminho médio da molécula de gás. Se estas correções não forem aplicadas, assim como a presença de qualquer erro previamente discutido não for analisada e evitada, tais erros se acumulam ao longo das medidas das isotermas obtidas pela técnica volumétrica e, assim, fornecem dados falsos e incorretos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de verificar a influência de parâmetros experimentais como o volume do reservatório e a massa da amostra na determinação dos valores das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos, foram realizados 12 PCI diferentes, utilizando a técnica volumétrica em um aparato Sieverts sobre o Pd em pó (Alfa Aeser, 200 mesh, pureza de 99,95%), submetido a quatro temperaturas diferentes (120 °C, 160 °C, 200 °C e 240 °C). Vale ressaltar que essa temperatura era aplicada ao porta-amostra, enquanto os reservatórios e as tubulações do equipamento eram mantidos a 35 °C. Essa diferença de temperatura na configuração do equipamento e do experimento pode levar também a erros na determinação das propriedades termodinâmicas, uma vez que, nos cálculos, assume-se que todo o sistema esteja na mesma temperatura da amostra.

Para a análise do efeito do volume do reservatório sobre tais propriedades, foram utilizados dois volumes diferentes para V_{ref} (ver Figura 5): 13,25 mL e 165,1 mL. O valor de V_{ref} pode variar devido à presença de válvulas que podem acionar ou isolar os dois reservatórios diferentes, um pequeno e um grande, presentes no interior do aparato Sieverts utilizado (SETARAM), mostrado na Figura 6.

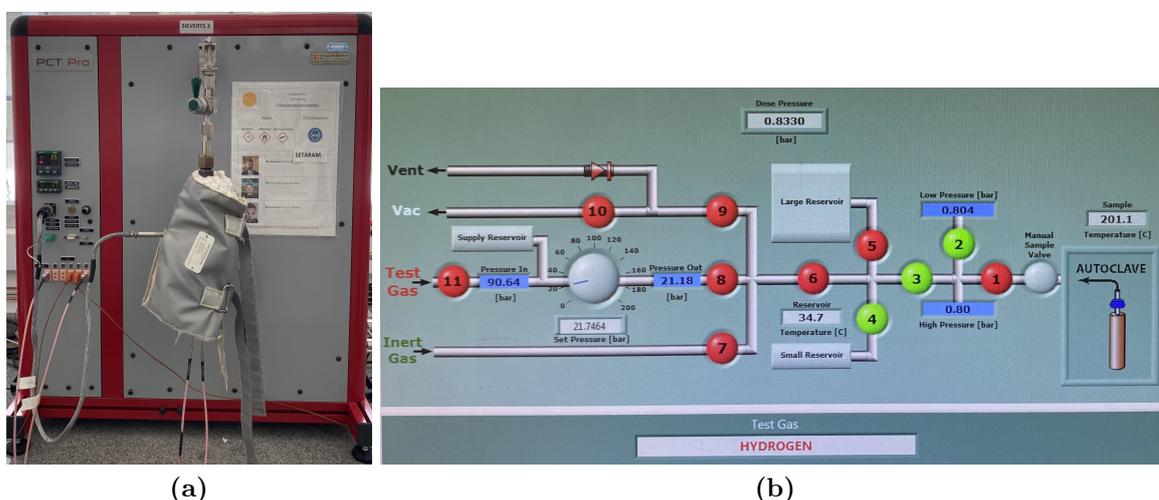


Figura 6 – (a) Aparato Sieverts utilizado e (b) esquema de seu sistema interno.

Com somente a válvula 3 aberta (verde), o sistema se encontra a um V_{ref} de 13,25 mL, enquanto um V_{ref} de 165,1 mL é garantido quando as válvulas 3, 4 e 5 estão abertas, acionando ambos os reservatórios. É importante levar em consideração também o volume livre do porta-amostra, que varia conforme a quantidade de amostra colocada e a temperatura à qual ela é submetida. Para isto, antes de iniciar a absorção de hidrogênio, uma calibração do equipamento era realizada com um gás inerte (hélio) na temperatura do experimento a fim de determinar tal volume livre, além de verificar se não há vazamento de gás no sistema, o que comprometeria os resultados. A Tabela 1 mostra os volumes livres determinados na calibração para cada temperatura e cada massa utilizada.

Além disso, para estudar o efeito da massa da amostra sobre as propriedades termodinâmicas, inicialmente oito PCI foram realizados com uma massa de 0,5168 g de Pd, variando somente o volume, e, então, quatro outros experimentos foram realizados com uma massa de 1,0601 g de Pd.

Para facilitar na designação de cada PCI realizado, os volumes serão referidos somente como 13,25 mL ou 165,1 mL, mas é importante lembrar dos volumes adicionais para cada condição de massa e temperatura mostrados na Tabela 1. A Tabela 2 detalha todos os parâmetros utilizados para cada PCI.

É importante ressaltar que a dose (ΔP) aplicada ao sistema para a obtenção de cada ponto dos diagramas PCI construídos era variável. Como o comportamento sob hidrogenação do Pd é bastante documentado, as pressões de equilíbrio para cada uma das temperaturas estudadas já eram conhecidas,

Tabela 1 – Valores de volume livre do porta-amostra, desvio-padrão e variância obtidos durante a calibração do equipamento.

Massa (g)	Temperatura (°C)	Volume (mL)	Desvio-padrão (mL)	Variância (\sqrt{mL})
0,5168	120	12,7167	0,0316	0,0010
0,5168	160	12,5288	0,0352	0,0012
0,5168	200	12,2102	0,0341	0,0012
0,5168	240	12,0771	0,0308	0,0009
1,0601	120	12,5254	0,0335	0,0011
1,0601	160	12,2991	0,0300	0,0009
1,0601	200	12,0285	0,0287	0,0008
1,0601	240	11,8183	0,0287	0,0008

Tabela 2 – Resumo dos parâmetros empregados nos experimentos realizados.

Designação	Massa (g)	Volume (mL)	Temperatura (°C)
PCI 1	0,5168	13,25 + 12,7167	120
PCI 2	0,5168	13,25 + 12,5288	160
PCI 3	0,5168	13,25 + 12,2102	200
PCI 4	0,5168	13,25 + 12,0771	240
PCI 5	0,5168	165,1 + 12,7167	120
PCI 6	0,5168	165,1 + 12,5288	160
PCI 7	0,5168	165,1 + 12,2102	200
PCI 8	0,5168	165,1 + 12,0771	240
PCI 9	1,0601	165,1 + 12,5254	120
PCI 10	1,0601	165,1 + 12,2991	160
PCI 11	1,0601	165,1 + 12,0285	200
PCI 12	1,0601	165,1 + 11,8183	240

como mostrado na Figura 7. Logo, ΔP podia ser ajustado de forma a ser menor para regiões próximas ao platô, a fim de registrá-lo de maneira mais precisa. Além disso, ao longo de todos os experimentos, medidas da cinética de reação foram feitas para garantir que o sistema esteja em equilíbrio antes de um novo ΔP ser aplicado. Isso pode ser feito tanto controlando o tempo de exposição da amostra à P_{H_2} do sistema (Δt) manualmente, quanto através de um teste de equilíbrio executado pelo equipamento, no qual, após um Δt determinado pelo operador, um teste é conduzido para verificar se as medidas feitas instantaneamente estão variando. Caso não estejam, um novo ΔP é aplicado ao sistema. Esses dois parâmetros (ΔP e Δt) eram analisados e ajustados ponto a ponto do diagrama PCI, para a obtenção da melhor medida do platô possível. Entretanto, essa constante variação e mudança da dose e do tempo de exposição da amostra a uma nova P_{H_2} pode também induzir a erros experimentais.

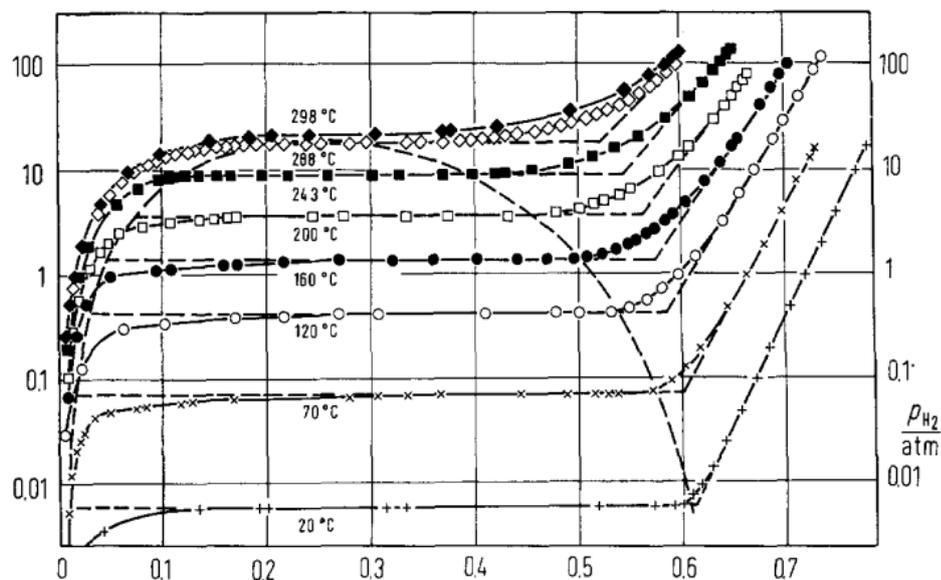


Figura 7 – Diagramas PCI a diversas temperaturas diferentes para o sistema Pd-H. (WICKE; BRODOWSKY; ZÜCHNER, 2005)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 8 apresenta os diagramas PCI de 1 a 12 obtidos.

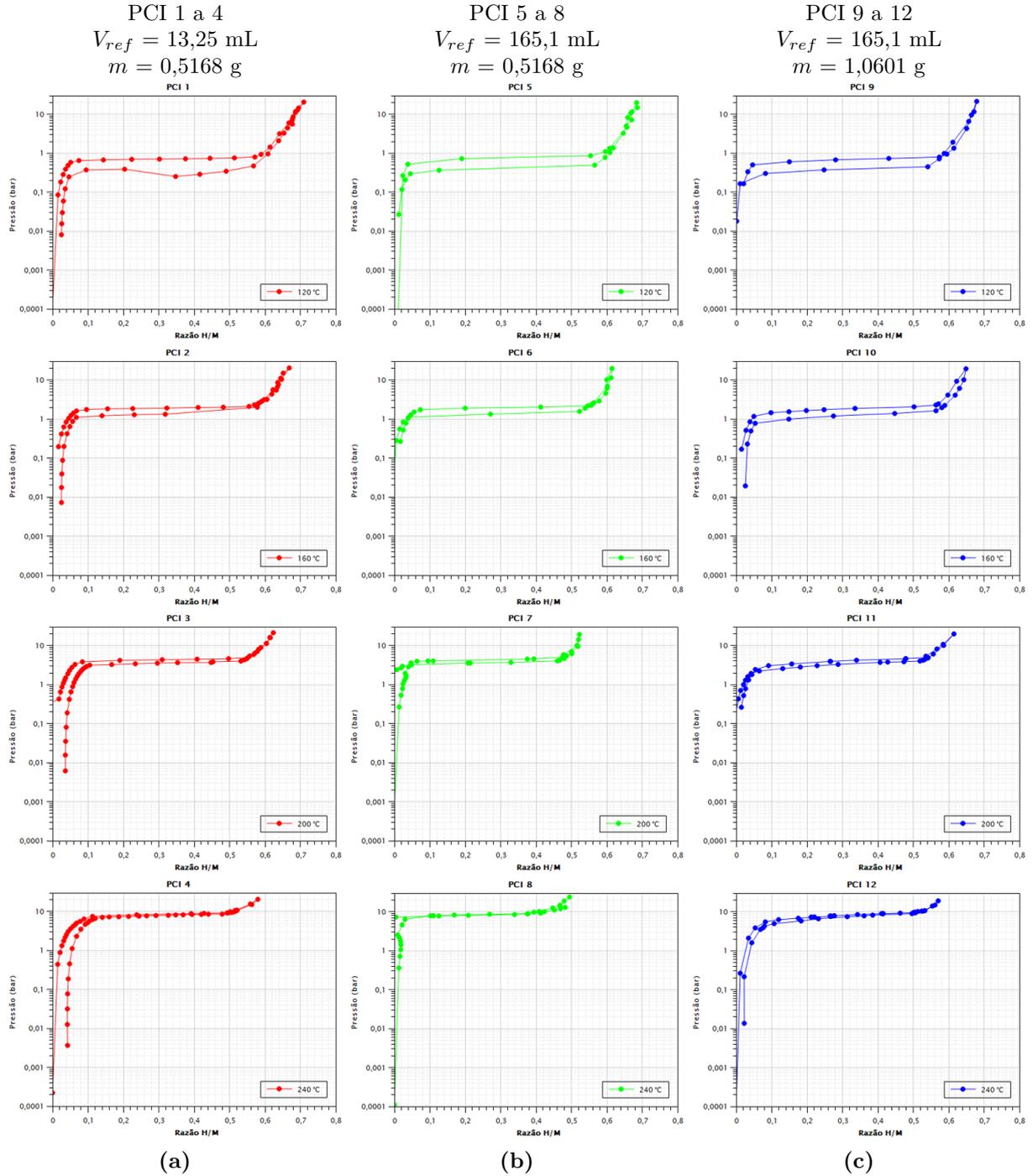


Figura 8 – Diagramas obtidos para os PCI (a) 1 a 4, (b) 5 a 8 e (c) 9 a 12 nas quatro temperaturas de teste utilizadas (120 °C, 160 °C, 200 °C e 240 °C).

4.1 ERROS EXPERIMENTAIS

É possível observar no diagrama do PCI 1 alguns pontos do platô cujos valores estão abaixo do valor real de P_{plat} para tal condição de temperatura. Isto pode se dever a uma má administração do tempo Δt entre a aplicação de uma dose ΔP e outra, uma vez que, para os PCI 1 a 8, usou-se o controle manual

do tempo de exposição da amostra à P_{H_2} em questão, enquanto o teste de equilíbrio foi empregado para os PCI 9 a 12. Dessa forma, é possível que o Δt não tenha sido longo o suficiente durante o PCI 1 para garantir que o equilíbrio seja restabelecido no sistema, gerando valores de pressão falsos para o platô.

No diagrama do PCI 2, observa-se, no início do platô de dessorção, um erro de medição, uma vez que a inclinação do platô está errada. Isso se deve a um erro de dosagem, uma vez que o ΔP foi muito alta entre uma etapa e outra, resultando em um salto muito grande no valor da razão H/M e, logo, não permitindo obter o início do platô de dessorção. Para a determinação de P_{plat} para cada PCI, que foi feita separadamente para a absorção e para a dessorção pelo valor de P para o qual a razão H/M é de 0,33 (metade do valor médio da capacidade total do Pd segundo a literatura (MANCHESTER; SAN-MARTIN; PITRE, 1994)), ajustes foram feitos considerando retas paralelas ao platô de absorção para os respectivos PCI.

Um erro semelhante relacionado à dose ΔP é observado nos diagramas dos PCI 5, 6 e 9. Apesar de a medição do platô não ter sido comprometida através desse erro, este foi registrado com poucos pontos. Isto pode acontecer também devido a uma desproporção entre a massa de amostra utilizada e o volume do reservatório empregado, devido a sensibilidade limitante do equipamento. Ao utilizar uma baixa massa de amostra, a mudança de pressão no platô pode ser muito pequena, enquanto a quantidade de hidrogênio absorvida pode ser relativamente alta para a quantidade de amostra utilizada, resultando em uma alta mudança na razão H/M, mas uma baixa variação de P . Dessa forma, obtém-se um platô com poucos pontos bastantes dispersos entre si.

Além disso, é possível observar alguns pontos anormais no início da dessorção para os PCI 5 e 8, assim como no final da dessorção para os PCI 7, 8 e 9. Isso pode ocorrer devido a problemas no equipamento, que não consegue colocar a mesma pressão nos reservatórios e/ou na tubulação em contato com o porta-amostra que aquela determinada para o experimento. Isto é, na Figura 6, pode acontecer de o parâmetro *Dose Pressure* ou o *Set Pressure* estarem configurados a uma dose ou pressão determinada, respectivamente, mas esse valor não ser repassado para o sistema, o que pode ser visto através dos valores indicados pelos transdutores (*Low Pressure* ou *High Pressure*). Dessa forma, uma dose errada é repassada ao sistema, resultando em pontos falsos no diagrama. Isso ocorre também quando, no caso da absorção, por exemplo, o transdutor de baixa pressão (*Low Pressure*), cuja capacidade de medição é até 6 bar, deixa de ser acionado, já que a pressão do sistema já ultrapassou esse valor, e o transdutor de alta pressão (*High Pressure*) passa a ser utilizado. O equipamento encontra certa dificuldade de fazer essa mudança do transdutor a ser acionado e pode inserir uma dose mais alta ou mais baixa que a desejada no sistema, gerando pontos anormais no diagrama. O mesmo erro pode ocorrer durante a dessorção quando o transdutor de alta pressão é desativado e o de baixa pressão passa a ser acionado, em pressões próximas a 6 bar.

4.2 EFEITOS DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

Como era de se esperar segundo os diagramas PCI teóricos ilustrados nas Figuras 2 e 4, assim como os diagramas PCI de Pd mostrados na Figura 7, a pressão do platô P_{plat} aumenta com a temperatura, o que pode ser visto nos diagramas dos PCI mostrados na Figura 8. Além disso, os valores de $c_{H,plat}^\alpha$ e $c_{H,plat}^\beta$ também variam com a temperatura, de forma a estreitar o *gap* de miscibilidade, isto é $c_{H,plat}^\alpha$ aumenta, enquanto $c_{H,plat}^\beta$ diminui. A Tabela 3 apresenta um resumo dos valores aproximados da pressão de equilíbrio da absorção ($P_{plat,abs}$) e da dessorção ($P_{plat,des}$) e da diferença entre ambos, assim como os valores aproximados de $c_{H,plat}^\alpha$ e $c_{H,plat}^\beta$, obtidos graficamente através dos diagramas da Figura 8.

Para verificar o efeito da temperatura nos valores de tais propriedades, a Tabela 4 reorganiza os dados segundo a temperatura utilizada em cada experimento, enquanto a Tabela 5 mostra as respectivas médias e desvios-padrões para cada propriedade, uma vez que houve uma certa variação nos valores

Tabela 3 – Valores da pressão de equilíbrio na absorção e na dessorção e da diferença entre ambos, assim como das quantidades de hidrogênio nas fases α e β no platô para cada PCI realizado.

PCI	$P_{plat,abs}$ (bar)	$P_{plat,des}$ (bar)	$P_{plat,abs} - P_{plat,des}$ (bar)	$c_{H,plat}^{\alpha}$	$c_{H,plat}^{\beta}$
1	0,72	0,44	0,28	0,0752	0,5706
2	1,93	1,37	0,56	0,0972	0,5541
3	4,46	3,69	0,77	0,0844	0,5519
4	8,86	8,21	0,65	0,1123	0,4958
5	0,80	0,42	0,38	0,0367	0,5541
6	2,01	1,42	0,59	0,0734	0,5458
7	4,46	3,83	0,63	0,0642	0,3939
8	8,86	8,86	0	0,1032	0,3773
9	0,70	0,40	0,30	0,0459	0,5737
10	1,89	1,27	0,62	0,0991	0,5651
11	4,39	3,59	0,80	0,0917	0,5398
12	8,67	8,00	0,67	0,1193	0,5037

encontrados, sobretudo para $c_{H,plat}^{\alpha}$ e $c_{H,plat}^{\beta}$. Isso pode se dever a medidas falsas geradas por condições de experimentos não capazes de registrar o valor real, isto é, a quantidade de pontos da curva pode não ter sido a ideal para que os exatos valores de $c_{H,plat}^{\alpha}$ e $c_{H,plat}^{\beta}$ fossem determinados, por exemplo.

É possível observar através da Tabela 4 que, para uma mesma temperatura, as pressões de equilíbrio, tanto da absorção quanto da dessorção, são próximas umas das outras, apesar de haver, de toda forma, certa variação nos valores. Além disso, os valores médios e seus respectivos desvios-padrões encontrados para a pressão do platô a cada temperatura são condizentes com aqueles que constam na literatura, mostrados na Figura 7. No entanto, a tabela revela uma diminuição significativa nos valores de $c_{H,plat}^{\alpha}$ e $c_{H,plat}^{\beta}$ quando o volume do reservatório aumenta, provocando um deslocamento do *gap* de miscibilidade para a esquerda, isto é, para valores menores da razão H/M, enquanto um aumento na massa da amostra provoca um deslocamento do *gap* de miscibilidade para a direita, para valores maiores de $c_{H,plat}^{\alpha}$ e $c_{H,plat}^{\beta}$ e da razão H/M.

Verificam-se, na Figura 8, platôs levemente mais inclinados para os PCI 9 a 12, que utilizaram uma massa maior. Muitas explicações foram sugeridas para o surgimento de platôs inclinados, principalmente para sistemas ligas metálicas-H e intermetálicos-H (FLANAGAN; OATES, 2005). Tensões mecânicas internas ao redor dos contornos de grão do material podem apresentar uma influência na pressão de equilíbrio, principalmente quando o material passa por um processamento a fim de garantir cristalitos nanométricos (DEKURA *et al.*, 2019; NARAYAN *et al.*, 2016; VONS *et al.*, 2010), embora Sachs *et al.* tenham excluído a possibilidade de o surgimento de um platô inclinado estar associado a efeitos de tamanho de partícula, já que até mesmo uma distribuição de tamanho de partícula estreita para *clusters* nanométricos de Pd apresentou uma grande inclinação do platô (SACHS *et al.*, 2001).

Já Flanagan e Oates atribuem a presença de um platô inclinado ao equilíbrio local (EL). Com o avanço da interface de reação de formação de hidreto, a concentração de H em regiões longe de tal interface aumenta, e, conseqüentemente, o potencial químico do hidrogênio (μ_H) também deve aumentar. Assim, como μ_H aumenta com a concentração de H na região de coexistência das duas fases em um diagrama PCI, o platô passa a se inclinar (FLANAGAN; OATES, 2005). Por outro lado, Pons e Dantzer atribuem a aparição do platô inclinado ao gradiente de temperatura na amostra causado pelo pulsar da fonte de calor. Em regiões da amostra distantes da fonte ou de algum dissipador de calor (*heat sink*), chamadas de regiões A, a temperatura é menos constante que em regiões B, próximas à fonte ou ao dissipador de calor. Assim, as regiões B dessorvem rapidamente, elevando a P_{sys} e, logo, causando a absorção nas regiões A. Quando o hidreto esfria, a região B reabsorve, e A dessorve, resultando em uma P_{sys} medida menor. Co-

Tabela 4 – Valores da pressão de equilíbrio na absorção e na dessorção e da diferença entre ambos, assim como das quantidades de hidrogênio nas fases α e β no, organizados segundo a temperatura de cada PCI realizado.

Temperatura (°C)	PCI	V_{ref} (mL)	Massa (g)	$P_{plat,abs}$ (bar)	$P_{plat,des}$ (bar)	$P_{plat,abs} - P_{plat,des}$ (bar)	$c_{H,plat}^{\alpha}$	$c_{H,plat}^{\beta}$
120	1	13,25	0,5168	0,72	0,44	0,28	0,0752	0,5706
	5	165,1	0,5168	0,80	0,42	0,38	0,0367	0,5541
	9	165,1	1,0601	0,70	0,40	0,30	0,0459	0,5737
160	2	13,25	0,5168	1,93	1,37	0,56	0,0972	0,5541
	6	165,1	0,5168	2,01	1,42	0,59	0,0734	0,5458
200	10	165,1	1,0601	1,89	1,27	0,62	0,0991	0,5651
	3	13,25	0,5168	4,46	3,69	0,77	0,0844	0,5519
	7	165,1	0,5168	4,46	3,83	0,63	0,0642	0,3939
240	11	165,1	1,0601	4,39	3,59	0,80	0,0917	0,5398
	4	13,25	0,5168	8,86	8,21	0,65	0,1123	0,4958
240	8	165,1	0,5168	8,86	8,86	0	0,1032	0,3773
	12	165,1	1,0601	8,67	8,00	0,67	0,1193	0,5037

Tabela 5 – Valores da média e do desvio-padrão da pressão de equilíbrio na absorção e na dessorção, assim como das quantidades de hidrogênio nas fases α e β no platô, organizados segundo a temperatura de cada PCI realizado.

Temperatura (°C)	$\bar{P}_{plat,abs}$ (bar)	$\bar{P}_{plat,des}$ (bar)	$\bar{P}_{plat,abs} - \bar{P}_{plat,des}$ (bar)	$\bar{c}_{H,plat}^{\alpha}$	$\bar{c}_{H,plat}^{\beta}$
120	$0,74 \pm 0,053$	$0,42 \pm 0,020$	$0,32 \pm 0,053$	$0,0526 \pm 0,02010$	$0,5661 \pm 0,01054$
160	$1,94 \pm 0,061$	$1,35 \pm 0,076$	$0,59 \pm 0,030$	$0,0899 \pm 0,01432$	$0,5550 \pm 0,00968$
200	$4,44 \pm 0,040$	$3,70 \pm 0,121$	$0,73 \pm 0,091$	$0,0801 \pm 0,01424$	$0,4952 \pm 0,08794$
240	$8,80 \pm 0,110$	$8,36 \pm 0,448$	$0,44 \pm 0,381$	$0,1116 \pm 0,00807$	$0,4589 \pm 0,07081$

mo essa variação na pressão devido ao pulsar da temperatura depende do volume do sistema, diferentes valores de pressão são possíveis (MAC *et al.*, 1994; PONS; DANTZER, 1994).

As Tabelas 3, 4 e 5 indicam, através dos valores de $P_{plat,abs} - P_{plat,des}$, um aumento na magnitude da histerese com a temperatura, sobretudo quando os valores para as temperaturas de 120 °C, 160 °C e 200 °C são comparados, embora isso não seja aparente na Figura 8 devido à escala logarítmica dos diagramas. Este resultado vai contra as proposições de Lacher e Fellow, que dizem que o fenômeno de histerese, que se deve à lenta coalescência e crescimento da fase em nucleação durante a transformação de fase representada pelo platô, deve diminuir com o aumento da temperatura, como explicado na seção 2.2 (LACHER; FELLOW, 1937). Além disso, o aumento da magnitude da histerese é tampouco condizente com as observações relatadas por Sachs *et al.* e por Yamauchi, Kobayashi e Kitagawa, cujas publicações atribuem o efeito da histerese à expansão volumétrica causada pela absorção de hidrogênio e consequente formação de hidreto (SACHS *et al.*, 2001; YAMAUCHI; KOBAYASHI; KITAGAWA, 2009), também explicadas na seção 2.2. Tal expansão volumétrica, da ordem de 10,4% (ADAMS; CHEN, 2011), independe da temperatura e, portanto, não pode explicar o aumento da histerese a maiores temperaturas. Dessa forma, mais investigações são necessárias para determinar se houve, de fato, um aumento na diferença dos valores de $P_{plat,abs}$ e $P_{plat,des}$ medidos durante o experimento ou se a histerese diminuiu ou ainda se manteve constante, apesar da diferença dos valores absolutos das pressões de equilíbrio em cada temperatura utilizada. Uma análise do aumento da magnitude da histerese sob a perspectiva dos potenciais químicos relacionados aos valores encontrados para $P_{plat,abs}$ e $P_{plat,des}$ também poderia elucidar tal comportamento.

A fim de determinar o efeito do volume do reservatório nas medidas das propriedades termodinâmicas da formação de hidretos, comparam-se os PCI 1 a 4 com os PCI 5 a 8, uma vez que o parâmetro que foi alterado entre tais experimentos foi justamente o volume do reservatório. Analogamente, para a determinação do efeito da massa da amostra nos valores das propriedades termodinâmicas, comparam-se os PCI 5 a 8 com os PCI 9 a 12, já que somente a massa da amostra foi alterada.

Dessa forma, através da relação expressa na Equação (17) e dos valores constados nas Tabelas 3 e 4, é possível construir os diagramas de Van't Hoff mostrados na Figura 9 que permitem comparar separadamente os efeitos do volume do reservatório e da massa da amostra.

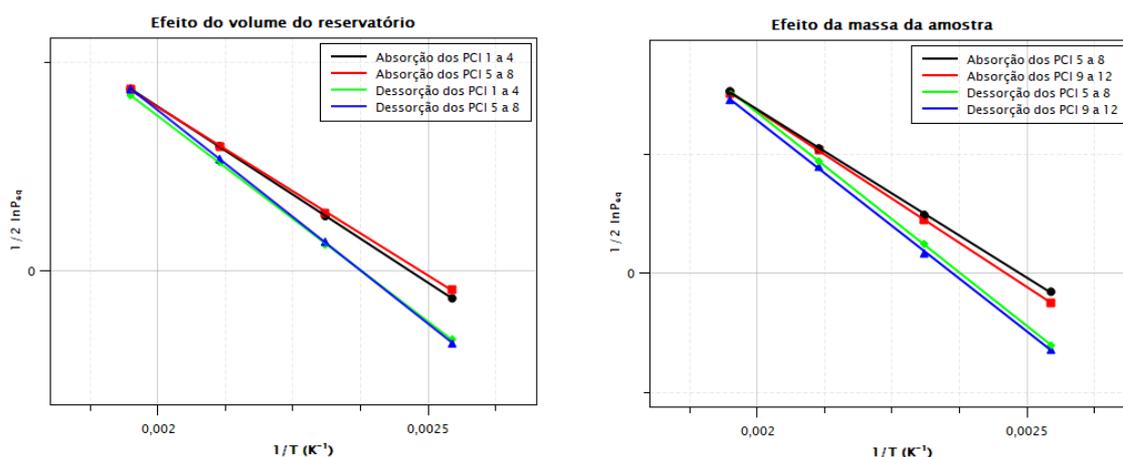


Figura 9 – Diagramas de Van't Hoff obtidos para a absorção e dessorção dos PCI realizados.

Através dos coeficientes angular e linear das retas definidas nos diagramas de Van't Hoff apresentados na Figura 9, é possível obter os valores de ΔH_{plat} e ΔS_{plat} , respectivamente. A Tabela 6 resume os valores encontrados para cada uma dessas propriedades durante a absorção e a dessorção para cada conjunto de PCI, enquanto a Tabela 7 mostra as médias com seus respectivos desvios-padrões dos valores

de ΔH_{plat} e ΔS_{plat} para a absorção e a dessorção.

Tabela 6 – Valores das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos ΔH_{plat} e ΔS_{plat} obtidas através da Equação (17) e dos coeficientes angular e linear, respectivamente, das retas dos diagramas de Van't Hoff da Figura 9.

Tipo	PCI	V_{ref} (mL)	Massa (g)	ΔH_{plat} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}$)	ΔS_{plat} ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Absorção	1 a 4	13,25	0,5168	-17,6	-43,3
	5 a 8	165,1	0,5168	-16,8	-41,8
	9 a 12	165,1	1,0601	-17,6	-43,3
Dessorção	1 a 4	13,25	0,5168	-20,5	-48,7
	5 a 8	165,1	0,5168	-21,3	-50,6
	9 a 12	165,1	1,0601	-21,0	-49,7

Tabela 7 – Valores médios das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos ΔH_{plat} e ΔS_{plat} com seus respectivos desvios-padrões para cada conjunto de PCI realizado.

PCI	V_{ref} (mL)	Massa (g)	$\Delta \bar{H}_{plat}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}$)	$\Delta \bar{S}_{plat}$ ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
1 a 4	13,25	0,5168	$-19,1 \pm 2,05$	$-46,0 \pm 3,82$
5 a 8	165,1	0,5168	$-19,1 \pm 3,18$	$-46,2 \pm 6,22$
9 a 12	165,1	1,0601	$-19,3 \pm 2,40$	$-46,5 \pm 4,53$

Os valores de entalpia e entropia de formação de hidretos mostrados na Tabela 6 são próximos dos valores que constam na literatura (JIANG *et al.*, 2022; MANCHESTER; SAN-MARTIN; PITRE, 1994; VONS *et al.*, 2010), embora geralmente sejam dados valores médios entre a absorção e a dessorção para tais propriedades, o que dificulta uma análise individual de cada etapa.

Como mencionado anteriormente, o aumento do volume do reservatório provoca uma diminuição dos valores de $c_{H,plat}^{\alpha}$ e $c_{H,plat}^{\beta}$ e, logo, um deslocamento do *gap* de miscibilidade para valores menores de quantidade de hidrogênio absorvida, como observado na Tabela 4. Por outro lado, os valores apresentados na tabela revelam um deslocamento do *gap* de miscibilidade para maiores quantidades de hidrogênio absorvida quando se aumenta a massa da amostra utilizada. De toda forma, verifica-se um certo estreitamento do *gap* de miscibilidade com o aumento da temperatura, como esperado segundo as Figuras 2, 4 e 7, sobretudo quando se comparam os valores de $c_{H,plat}^{\alpha}$ e $c_{H,plat}^{\beta}$ a 25 °C para o Pd de 0,015 e 0,607, respectivamente (ADAMS; CHEN, 2011).

Além disso, verifica-se, através da Tabela 6, que o maior impacto do aumento do volume do reservatório se deu durante a dessorção, cujos valores de ΔH_{plat} e ΔS_{plat} se tornaram mais negativos. Por outro lado, a tabela indica um aumento nos valores de tais propriedades termodinâmicas para a absorção quando se tem um maior volume do reservatório, tornando-os menos negativos. Já a variação da massa da amostra revelou efeitos contrários: uma maior massa causou a diminuição dos valores de ΔH_{plat} e ΔS_{plat} durante a absorção e um aumento durante a dessorção. Em módulo, durante a absorção, a variação dos valores dessas propriedades foi a mesma quando se altera a massa ou o volume. Já para a dessorção, verifica-se um efeito muito mais significativo quando se aumenta o volume do reservatório do que quando a massa é aumentada.

Os valores médios de ΔH_{plat} e ΔS_{plat} para os PCI 1 a 4 mostrados na Tabela 7 são os mesmos reportados por Adams e Chen e por Manchester, embora o valor de ΔH_{plat} difira um pouco do valor reportado por Wicke e Brodowsky ($-19,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol H}$) e por Jiang ($-18,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol H}$) (ADAMS; CHEN, 2011; JIANG *et al.*, 2022; MANCHESTER; SAN-MARTIN; PITRE, 1994; WICKE; BRODOWSKY; ZÜCHNER, 2005). Para os PCI 5 a 8, o valor médio de ΔH_{plat} também correspondeu àquele mais

reportado na literatura, enquanto ΔH_{plat} mostrou uma pequena variação. Por fim, os PCI 9 a 12 foram os que apresentaram a maior disparidade com os dados presentes na literatura, embora ainda sejam bastante próximos. É importante ressaltar que o elevado valor do desvio-padrão para cada medida se deve à presença somente de dois valores para compor a média, uma vez que foi realizada somente uma medida de ΔH_{plat} e ΔS_{plat} para cada conjunto de parâmetros de volume do reservatório e massa da amostra. Além disso, a presença da histerese nos diagramas, discutida anteriormente, também ocasiona uma diferença considerável para os valores de tais propriedades para a absorção e para a dessorção, aumentando o erro da média calculada.

5 CONCLUSÃO

A técnica volumétrica realizada em um aparato Sieverts é utilizada para estudar o armazenamento de hidrogênio em materiais sólidos, visando uma transição energética para fontes mais sustentáveis. Como resultado dessa técnica, os diagramas PCT ou PCI revelam importantes características do sistema de armazenamento utilizado, como a quantidade de hidrogênio que um material consegue absorver e em que condições de pressão e temperatura. No entanto, muitos parâmetros experimentais podem influenciar a construção desses diagramas, como o bom monitoramento da pressão e da temperatura e a consideração da compressibilidade do hidrogênio, por exemplo.

A fim de discutir alguns desses parâmetros experimentais e seus erros associados e determinar o efeito do volume do reservatório do aparato Sieverts e da massa da amostra utilizada sobre as propriedades termodinâmicas de formação de hidretos, foram realizados 12 experimentos a quatro temperaturas diferentes, variando o volume do reservatório e a massa de Pd, metal escolhido devido a suas boas propriedades de armazenamento de hidrogênio e seus valores bem estudados e conhecidos na literatura. Durante a construção dos diagramas PCI oriundos desses experimentos, constatou-se a presença de erros experimentais relacionados ao tempo entre duas aplicações de doses de P_{H_2} , que não foi suficiente para garantir que o sistema entrasse em equilíbrio, revelando pontos falsos do platô de equilíbrio do diagrama. Problemas com a dose de P_{H_2} aplicada levaram a platôs definidos com poucos pontos, o que aumenta a incerteza sobre sua precisão, ou a platôs reduzidos, isto é, somente uma parte do platô é representada no diagrama. Além disso, limitações do equipamento utilizado também induziram a aparição de erros e pontos falsos no diagrama.

Foi constatado um aumento da magnitude do fenômeno de histerese com a temperatura do experimento, o que não condiz com as explicações sugeridas na literatura. Mais investigações são necessárias para confirmar tal resultado e, se reobservado, sugere-se uma análise deste aumento sob a perspectiva dos potenciais químicos, e não somente dos valores de $P_{plat,abs}$ e $P_{plat,des}$. Observou-se também um deslocamento do *gap* de miscibilidade para valores maiores de quantidade de hidrogênio absorvida quando a massa da amostra é aumentada. Além disso, esse aumento de massa causou uma ligeira inclinação do platô de equilíbrio, o que pode ser explicado pela condição de Equilíbrio Local (EL) na qual o sistema se encontra ou por um possível gradiente de temperatura dentro da amostra. Já a investigação do efeito do volume do reservatório revelou que o *gap* de miscibilidade é deslocado para valores menores de quantidade de hidrogênio absorvida.

Os valores da pressão do platô para todos os experimentos realizados estão condizentes com a literatura, assim como os valores da entalpia e da entropia de formação de hidreto. Estes valores foram relativamente afetados pela variação do volume do reservatório e da massa da amostra. Durante a absorção, a magnitude do impacto de ambas as variações foi a mesma, mas com efeitos contrários, isto é, enquanto o aumento no volume tornou os valores de entalpia e entropia menos negativos, o aumento na massa os tornou mais negativos. Por outro lado, durante a dessorção, o efeito do aumento do volume foi consideravelmente mais acentuado, deixando os valores da entalpia e da entropia mais negativos, enquanto o aumento da massa tornou-os menos negativos, mas com uma magnitude significativamente menor. Investigações futuras podem determinar a reprodutibilidade dos resultados encontrados, assim como oferecer explicações para o entendimento da influência do volume do reservatório e da massa da amostra utilizada na medida das propriedades termodinâmicas de formação de hidretos metálicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, Brian D; CHEN, Aicheng. **The role of palladium in a hydrogen economy**. [*S.l.: s.n.*], 2011. v. 14.
- BELLOSTA VON COLBE, Jose *et al.* Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier Ltd, v. 44, n. 15, p. 7780–7808, mar. 2019. ISSN 03603199.
- BLACH, T. P.; GRAY, E. Mac A. Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts. **Journal of Alloys and Compounds**, 446–447, p. 692–697, out. 2007. ISSN 09258388.
- BROOM, D P. HYDROGEN SORPTION MEASUREMENTS ON POTENTIAL STORAGE MATERIALS Experimental Methods and Measurement Accuracy, 2008.
- BROOM, D. P.; WEBB, C. J.; FANOURGAKIS, G. S.; FROUDAKIS, G. E.; TRIKALITIS, P. N.; HIRSCHER, M. Concepts for improving hydrogen storage in nanoporous materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier Ltd, v. 44, n. 15, p. 7768–7779, mar. 2019. ISSN 03603199.
- CHECCHETTO, R.; TRETTEL, G.; MIOTELLO, A. Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids. **Measurement Science and Technology**, Institute of Physics Publishing, v. 15, n. 1, p. 127–130, 2004. ISSN 09570233.
- COMMITTEE, Japanese Industrial Standards *et al.* Method of determining the PCT relations of hydrogen-absorbing alloys. **JIS H**, v. 7201, 1991.
- DEKURA, Shun; KOBAYASHI, Hirokazu; KUSADA, Kohei; KITAGAWA, Hiroshi. Hydrogen in Palladium and Storage Properties of Related Nanomaterials: Size, Shape, Alloying, and Metal-Organic Framework Coating Effects. **ChemPhysChem**, Wiley-VCH Verlag, v. 20, n. 10, p. 1158–1176, mai. 2019. ISSN 14397641.
- DUNKL, István *et al.* Comparability of heavy mineral data – The first interlaboratory round robin test. **Earth-Science Reviews**, Elsevier B.V., v. 211, dez. 2020. ISSN 00128252.
- EDWARDS, P. P.; KUZNETSOV, V. L.; DAVID, W. I.F. Hydrogen energy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, Royal Society, v. 365, n. 1853, p. 1043–1056, abr. 2007. ISSN 1364503X.
- FELDERHOFF, Michael; BOGDANOVIĆ, Borislav. High temperature metal hydrides as heat storage materials for solar and related applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 1, p. 335–344, jan. 2009. ISSN 14220067.
- FLANAGAN, T. B.; OATES, W. A. Some thermodynamic aspects of metal hydrogen systems. **Journal of Alloys and Compounds**, 404–406, SPEC. ISS., p. 16–23, dez. 2005. ISSN 09258388.

JIANG, Yingwu; JI, Fuhao; FENG, Yongjun; YE, Xiaoqiu; NI, Muyi. Effect of alumina on thermodynamic performance of palladium-H₂ (D2) system. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier Ltd, v. 47, n. 41, p. 18088–18097, mai. 2022. ISSN 03603199.

KARSHENBOIM, Savelii G. Progress in the accuracy of the fundamental physical constants: 2010 CODATA recommended values. **Uspekhi Fizicheskikh Nauk**, Uspekhi Fizicheskikh Nauk (UFN) Journal, v. 183, n. 9, p. 935–962, 2013. ISSN 0042-1294.

KELLER, Jürgen U; STAUDT, Reiner. **Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2005.

KISI, Eh; MACA GRAY, E. **Stability of the hydrogen absorption and desorption plateaux in LaNi₅-H Part 3: experimental observations of compositional inhomogeneities due to temperature gradients**. [S.l.: s.n.], 1995. v. 217.

KONDA, Suresh K.; CHEN, Aicheng. Palladium based nanomaterials for enhanced hydrogen spillover and storage. **Materials Today**, Elsevier, v. 19, n. 2, p. 100–108, mar. 2016. ISSN 18734103.

LACHER, R; FELLOW, Harvard Travelling. **A Theoretical Formula for the Solubility of Hydrogen in Palladium**. [S.l.: s.n.], 1937.

LAMBERT, Frank L. **Configurational Entropy Revisited**. [S.l.: s.n.], 2007.

LINSTROM, Peter. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69**. en. [S.l.]: National Institute of Standards e Technology, 1997. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

LUBITZ, Wolfgang; TUMAS, William. Hydrogen: An overview. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 10, p. 3900–3903, out. 2007. ISSN 00092665.

MAC, E; GRAY, A; BUCKLEY, C E; KISI, E H. **Stability of the hydrogen absorption and desorption plateaux in LaNi₅-H Part 2: Effects of absorbing and desorbing large aliquots of hydrogen**. [S.l.: s.n.], 1994. v. 215.

MANCHESTER, F D; SAN-MARTIN, A; PITRE, J M. **Section 11: Phase Diagram Evaluations The H-Pd (Hydrogen-Palladium) System Equilibrium Diagram**. [S.l.: s.n.], 1994.

MARQUES, Felipe; BALCERZAK, Mateusz; WINKELMANN, Frederik; ZEPON, Guilherme; FELDERHOFF, Michael. Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage. **Energy and Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 10, p. 5191–5227, out. 2021. ISSN 17545706.

MOMIRLAN, M; VEZIROGLU, T N. **Current status of hydrogen energy**. [S.l.: s.n.], 2002. v. 6.

MORETTO, P. *et al.* A Round Robin Test exercise on hydrogen absorption/desorption properties of a magnesium hydride based material. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 16, p. 6704–6717, mai. 2013. ISSN 03603199.

NARAYAN, Tarun C.; BALDI, Andrea; KOH, Ai Leen; SINCLAIR, Robert; DIONNE, Jennifer A. Reconstructing solute-induced phase transformations within individual nanocrystals. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, v. 15, n. 7, p. 768–774, jul. 2016. ISSN 14764660.

POIRIER, E.; CHAHINE, R.; TESSIER, A.; BOSE, T. K. Gravimetric and volumetric approaches adapted for hydrogen sorption measurements with in situ conditioning on small sorbent samples. **Review of Scientific Instruments**, v. 76, n. 5, mai. 2005. ISSN 00346748.

PONS, M; DANTZER, P. **Heat Transfer in Hydride Packed Beds. III. Significant Interactions Between the Temperature and Composition Gradients***. [S.l.: s.n.], 1994. v. 183.

RANGO, Patricia de; NACHEV, Simeon; FRUCHART, Daniel; MARTY, Philippe; MIRAGLIA, Salvatore. Le stockage solide de l'hydrogène au service des énergies renouvelables. *In*: MATÉRIAUX 2015. Madhia, Tunisia: [s.n.], mar. 2015.

REID, C. R.; THOMAS, K. Mark. Adsorption kinetics and size exclusion properties of probe molecules for the selective porosity in a carbon molecular sieve used for air separation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 43, p. 10619–10629, nov. 2001. ISSN 10895647.

ROUQUEROL, Jean; ROUQUEROL, Françoise; LLEWELLYN, Philip; MAURIN, Guillaume; SING, Kenneth. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. [S.l.]: Academic press, 2013.

SACHS, C.; PUNDT, A.; KIRCHHEIM, R.; WINTER, M.; REETZ, M. T.; FRITSCH, D. Solubility of hydrogen in single-sized palladium clusters. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 64, n. 7, p. 754081–7540810, ago. 2001. ISSN 01631829.

SCHLAPBACH, Louis; ZÜTTEL, Andreas. **Hydrogen-storage materials for mobile applications**. [S.l.: s.n.], 2001.

SCHWARZ', R B; KHACHATURYAN', A G. **Thermodynamics of Open Two-Phase Systems with Coherent Interfaces**. [S.l.: s.n.], 1995. v. 74. ISBN 00319007/95/74(1).

SIMONI, José de Alencar; CHAGAS, Aécio Pereira. Diagramas de Ellingham e de Van't Hoff: algumas considerações. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, v. 30, n. 2, p. 501–504, mar. 2007. ISSN 0100-4042.

SPEISER, Rudolph. The Thermodynamics of Metal-Hydrogen Systems. **Metal Hydrides**, Academic Press New York, v. 87, 1968.

VONS, V. A.; LEEGWATER, H.; LEGERSTEE, W. J.; EIJT, S. W.H.; SCHMIDT-OTT, A. Hydrogen storage properties of spark generated palladium nanoparticles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 5479–5489, jun. 2010. ISSN 03603199.

WICKE, E; BRODOWSKY, H; ZÜCHNER, H. Hydrogen in palladium and palladium alloys. **Hydrogen in Metals II: Application-Oriented Properties**, Springer, p. 73–155, 2005.

YAMAUCHI, Miho; KOBAYASHI, Hirokazu; KITAGAWA, Hiroshi. Hydrogen storage mediated by Pd and Pt nanoparticles. **ChemPhysChem**, Wiley-VCH Verlag, v. 10, n. 15, p. 2566–2576, out. 2009. ISSN 14397641.

YANG, Zhihao; DU, Xiaoqing; YE, Xiaoqiu; QU, Xiaodong; DUAN, Huiling; XING, Yufeng; SHAO, Li Hua; CHEN, Changan. The free-standing nanoporous palladium for hydrogen isotope storage. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier Ltd, v. 854, fev. 2021. ISSN 09258388.

ZEPON, Guilherme; SILVA, Bruno Hessel; ZLOTEA, Claudia; BOTTA, Walter José; CHAMPION, Yannick. Thermodynamic modelling of hydrogen-multicomponent alloy systems: Calculating pressure-composition-temperature diagrams. **Acta Materialia**, Acta Materialia Inc, v. 215, ago. 2021. ISSN 13596454.

ZLOTEA, Claudia; MORETTO, Pietro; STERIOTIS, Theodore. A Round Robin characterisation of the hydrogen sorption properties of a carbon based material. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 7, p. 3044–3057, abr. 2009. ISSN 03603199.

ZÜTTEL, Andreas. **Materials for hydrogen storage**. [S.l.: s.n.], 2003.