



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS FCA - UNICAMP

MARCELO ORPINELLI DE MARCO

Armazenagem de Hidrogênio no Estado Sólido: uma Avaliação Multicritério e Experimental de Hidretos Metálicos

Limeira 2018

MARCELO ORPINELLI DE MARCO

Armazenagem de Hidrogênio no Estado Sólido: uma Avaliação Multicritério e Experimental de Hidretos Metálicos

> Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em ENGENHARIA DE PRODUÇÃO E DE MANUFATURA, na área de MANUFATURA DE MATERIAIS AVANÇADOS.

Orientador:Prof. Dr. Ricardo FlorianoCoorientador:Prof. Dr. Leonardo Tomazeli Duarte

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO MARCELO ORPINELLI DE MARCO E ORIENTADA PELO PROF. DR. RICARDO FLORIANO.

> Limeira 2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FUNCAMP, 519.292-1-505/17

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca da Faculdade de Ciências Aplicadas Renata Eleuterio da Silva - CRB 8/9281

Marco, Marcelo Orpinelli de, 1991-

M333a Armazenagem de hidrogênio no estado sólido : uma avaliação multicritério e experimental de hidretos metálicos / Marcelo Orpinelli de Marco. – Limeira, SP : [s.n.], 2018.

> Orientador: Ricardo Floriano. Coorientador: Leonardo Tomazeli Duarte. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ciências Aplicadas.

1. Hidrogênio. 2. Hidretos. 3. Hidrogênio - Armazenamento. I. Floriano, Ricardo, 1984-. II. Duarte, Leonardo Tomazeli, 1982-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Ciências Aplicadas. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Solid state hydrogen storage : multi-criteria and experimental evaluation of metal hydrides Palavras-chave em inglês: Hydrogen Hydrides Hydrogen - Storage Área de concentração: Manufatura de Materiais Avançados Titulação: Mestre em Engenharia de Produção e de Manufatura Banca examinadora: Ricardo Floriano [Orientador] Cristiano Torezzan Daniel Rodrigo Leiva Data de defesa: 31-07-2018 Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Produção e de Manufatura

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO E DE MANUFATURA

Armazenagem de Hidrogênio no Estado Sólido: uma Avaliação Multicritério e Experimental de Hidretos Metálicos

> Autor: Marcelo Orpinelli de Marco Orientador: Prof. Dr. Ricardo Floriano Coorientador: Prof. Dr. Leonardo Tomazeli Duarte

Membros da Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Floriano - Presidente FCA – UNICAMP

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva DEMa – UFSCar

Prof. Dr. Cristiano Torezzan FCA – UNICAMP

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Limeira, 31 de Julho de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr. Ricardo Floriano e Prof. Dr. Leonardo Tomazeli Duarte por todo o apoio na realização deste trabalho, pela oportunidade de crescimento e pelos conhecimentos transmitidos em aula ou nas muitas horas passadas em discussões sobre temas variados. Aos demais professores que, apesar das dificuldades da profissão, sempre se dedicaram em sua missão de promover e transmitir o conhecimento nas mais diversas áreas.

Aos integrantes do Laboratório de Hidrogênio em Metais (LHM – UFSCar) pelo suporte durante os experimentos e aos membros do Centro de Pesquisa Operacional (CPO – Unicamp) pelas valiosas discussões. Aos pesquisadores do International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (I²CNER – Kyushu University, Japão) pela colaboração durante o trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e de Manufatura (PPGEPM) e ao Fundo de Apoio ao Ensino, à Pesquisa e à Extensão (FAEPEX) pelo suporte financeiro.

RESUMO

Hidretos metálicos estão entre os principais materiais pesquisados para o armazenamento de hidrogênio no estado sólido devido à sua segurança e eficácia. A diversidade de características necessárias para a viabilidade das aplicações utilizando hidretos metálicos, no entanto, torna bastante complexo o problema de escolha do material mais promissor. Neste sentido, este trabalho aplicou métodos MCDA (Multi-Criteria Decision Analysis - Análise Multicritério de Decisão) como ferramenta de análise de alguns materiais bem documentados na literatura. Os dois métodos MCDA utilizados foram o Promethee II e o VIKOR, visando fornecer aos pesquisadores informações de comparação do desempenho dos hidretos metálicos sob o ponto de vista de alguns critérios de avaliação estabelecidos pelo Departamento de Energia dos EUA (DOE) como requisitos mínimos para a viabilidade técnica e econômica do hidrogênio como fonte de energia em aplicações móveis. Utilizando como métrica a distância de Kendall-tau, os resultados gerados pelos dois métodos MCDA foram avaliados em cenários onde a importância relativa dos critérios em relação aos demais assume diferentes valores. Adicionalmente, foram avaliadas a síntese, caracterização e as propriedades de armazenagem de hidrogênio de duas ligas promissoras ainda não reportadas na literatura, de composição MgVCr e MgTiVCrFe. As amostras foram preparadas por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio e tiveram suas micro e nanoestrutura caracterizadas através de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), dentre outras técnicas, enquanto o comportamento cinético de ativação, absorção e dessorção de hidrogênio foi estudado em aparato do tipo Sievert. Os métodos multicritério produziram bons resultados em todos os cenários simulados, mostrando-se uma abordagem viável e ainda pouco explorada em problemas de seleção de materiais. A avaliação experimental das ligas sugere formação de microestrutura favorável à absorção de hidrogênio. A ativação das ligas têm mostrado-se complexa, embora a ativação por processos de deformação plástica severa tais como a torção sob altas pressões (HPT) exibem resultados ligeiramente superiores aos encontrados para a ativação térmica.

ABSTRACT

Metal hydrides are one of the most researched materials for solid-state hydrogen storage due to its safety and efficiency. The variety of characteristics needed to metallic hydrides applicability, however, makes the problem of choosing the most promising material a difficult one. In this sense, this research applied Multi-Criteria Decision Aid (MCDA) methods as analysis tools in some highlighted hydrides in literature. The two MCDA methods used are Promethee II and VIKOR and aims to provide to researchers some performance comparisons under the view of three targets established by US Department of Energy (DOE) as minimum technical and economical requirements to the application of hydrogen as a energy source in mobile systems. Using the Kendall-tau distance as a measure, results were evaluated at scenarios where criteria' relative importance were setted differently. In addition, we evaluated synthesis, characterization and hydrogen storage properties of two new and promising alloys not yet reported in literature. Samples of MgVCr and MgTiVCrFe were prepared by reactive milling and its micro and nanostructure were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning (SEM) and transmission electronic microscopy (TEM), among other techniques, while its hydrogen absorption and desorption kinetic behavior were evaluated using a Sieverts-type apparatus. MCDA methods demonstrated good results in all simulated scenarios, showing a viable and not yet well-exploited approach in materials selection problems. Activation process had shown to be complex, though activation by severe plastic deformation process like High-Pressure Torsion (HPT) has exhibited results slightly better than found in thermal activation.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo das principais metas do DOE para os hidretos metálicos visando aplicações
móveis até 2025 13
Tabela 2 – Matriz de decisão para a seleção de hidretos 41
Tabela 3 – Ordenamentos completos obtidos pelo método Promethee II para alguns pesosselecionados
Tabela 4 – Distância de Kendall-tau normalizada para ordenamentos produzidos peloPromethee II45
Tabela 5 – Ordenamentos completos obtidos pelo método VIKOR para alguns pesosselecionados48
Tabela 6 – Distância de Kendall-tau normalizada para ordenamentos produzidos pelo método
VIKOR

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Contribuição dos fatores contorno de grão (preto), energia de superfície (branco), fases metaestáveis (cinza escuro) e excesso de volume (cinza claro) na redução de entalpia de formação observada experimentalmente. No eixo horizontal, notam-se os efeitos para amostras de partículas com raio médio de 393 nm (1), 374 nm (2) e 338 nm (3). Adaptado de [58]. ... 21

Figura 2 – Algumas funções de preferência comumente utilizadas nos métodos da famíliaPROMETHEE. Adaptado de [43]24

Figura	8 – 1	Distância	de	Kendal	l-tau	entre	os	ordenamento)S	resultantes	de	Promethee	II e
VIKOR	R para	os pesos a	nal	isados.					•••		••••		. 50

Figura 9 – Difratograma de raios-X dos materiais de partida. 51

Figura 10 – Difratograma de raios-X da amostra MgVCr processada por moagem reativa emtempos de moagem de 24h e 72h.52

 Figura 13 – Imagens de MEV (a-b) para a amostra MgVCr processada por 72h em diferentes aumentos; Mapeamento de composições (c-d-e-f) e espectro e análise de EDS (g). 56 Figura 14 – Imagens de MEV (a-b) para a amostra MgTiVCrFe processada por 24h em diferentes aumentos; Mapeamento de composições (c-d-e-f-g) e espectro e análise de EDS (i). Figura 15 – Imagens de MEV (a-b) para a amostra MgTiVCrFe processada por 72h em diferentes aumentos; Mapeamento de composições (c-d-e-f-g) e espectro e análise de EDS (i). Figura 16 – Imagens de MET para a amostra MgVCr: (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) padrão de difração; (d) região do primeiro anel de difração; (e) região do segundo anel de Figura 17 – Imagens de MET para a amostra *MgTiVCrFe*: (a) campo claro; (b) campo escuro; Figura 18 – Curvas de DSC e TG (a) e curvas de DSC e QMS (b) para a amostra MgVCrFigura 19 – Curvas de DSC e TG (a) e curvas de DSC e QMS (b) para a amostra MgTiVCrFe Figura 20 – Gráficos de absorção medidos a (a) 30°C e (b) 350°C e pressão de hidrogênio igual a 20 bar. Para ambos os gráficos, os insertos mostram em detalhes o comportamento da Figura 21 – Curvas de dessorção de hidrogênio para o MgVCr a 30°C e a 350°C. Em detalhe, Figura 22 – Isotermas de pressão-composição para (a) MgVCr e (b) MgTiVCrFe tomadas a

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	17
3	REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1	Armazenamento de Hidrogênio em Hidretos Metálicos	
3.2	Métodos Multicritério de Apoio à Decisão	22
3.2	.1 Os métodos PROMETHEE	23
3.2	.2 O método VIKOR	25
3.2	.3 Algumas aplicações dos métodos PROMETHEE e VIKOR	
3.3	Armazenamento de H_2 em ligas BCC e de alta entropia	31
3.3	.1 Armazenamento de hidrogênio em ligas BCC	
3.3	.2 Armazenamento de hidrogênio em ligas de alta entropia	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	Avaliação de hidretos por meio de métodos MCDA	38
4.2	Síntese e caracterização de ligas promissoras	
5	RESULTADOS	40
5.1	Métodos Multicritério e Análise de Sensibilidade	40
5.2	Síntese, Caracterização e Propriedades de duas novas ligas	51
6	CONCLUSÕES	66
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
ANEX	XO I	78
ANEX	со II	82

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento tecnológico, diariamente cresce a importância e a demanda por energia renovável e de baixo custo [1-2]. O uso do hidrogênio como vetor energético é visto como uma alternativa promissora, embora sua aplicação em larga escala ainda dependa da superação de alguns desafios científicos e tecnológicos. Dentre eles, um dos mais complexos é encontrar uma maneira segura, efetiva e economicamente viável de armazenagem do hidrogênio para posterior utilização em célula a combustível [2-3]. O hidrogênio pode ser armazenado em três estados diferentes: gás, líquido ou no estado sólido. Os métodos de armazenagem de hidrogênio utilizando hidrogênio gasoso armazenado sob alta pressão (70 MPa) ou hidrogênio líquido em temperaturas criogênicas (20 K) não atendem de forma satisfatória as demandas de segurança e efetividade de armazenagem [4] considerados fundamentais nas aplicações móveis. O primeiro método requer que o hidrogênio seja confinado em tanques altamente pressurizados e o material usado na construção deste tanque precisa ser extremamente tenaz, leve e altamente resistente a explosões no caso de uma eventual colisão do veículo. Além disso, essa forma de armazenamento possui baixa densidade volumétrica de hidrogênio. O armazenamento no estado líquido, por sua vez, aumenta a densidade volumétrica mas requer que o hidrogênio seja resfriado e mantido a uma temperatura de 20 K (-253,15 °C) para que permaneça na forma líquida – temperatura demasiadamente baixa para ser mantida a longo prazo com custos razoáveis.

É por essas razões que a forma de armazenamento de hidrogênio em estado sólido na forma de hidretos metálicos aparece como uma alternativa promissora, devido à maior segurança e às maiores capacidades gravimétrica e volumétrica de armazenamento de hidrogênio [4-7]. Hidretos metálicos representam a forma mais eficiente e segura de armazenamento de hidrogênio, já que podem operar em temperaturas relativamente próximas à ambiente e em pressões tipicamente utilizadas em células a combustível usadas em aplicações móveis. Além disso, a liberação de hidrogênio do material ocorre através de um processo endotérmico em que o hidrogênio (de altíssima pureza) é liberado do material através do aumento da temperatura ou da diminuição da pressão do sistema.

Diversas classes de materiais vêm sendo estudadas para o uso como armazenadores de hidrogênio na forma de hidretos metálicos. Visando às aplicações móveis, esses materiais devem aliar as seguintes características: baixa temperatura de absorção/dessorção; cinética

rápida de absorção/dessorção de hidrogênio; boa reversibilidade, densidades volumétrica e gravimétrica de armazenamento de hidrogênio elevada, além do custo reduzido do material. O Departamento de Energia Americano (*U.S. Department of Energy - DOE*) em parceria com agências de pesquisa e grandes companhias do setor automotivo estipularam algumas metas técnicas que os materiais candidatos à armazenagem de hidrogênio devem satisfazer para que o uso desta tecnologia em sistemas móveis (veículos leves) seja sustentável e economicamente viável do ponto de vista comercial [4]. Essas metas têm por objetivo orientar pesquisadores do mundo todo a direcionarem suas pesquisas em hidretos metálicos na tentativa de satisfazê-los e criar estratégias para o pleno atendimento das exigências e normas estipuladas pelo DOE. A Tabela 1 resume algumas das principais exigências, atualizada em maio de 2017, com as metas que devem ser alcançadas até o ano de 2025 para hidretos metálicos candidatos às aplicações móveis veiculares.

móveis até 2025 [4]					
Parâmetro	Unidade	2025	Ultimato		
Capacidade gravimétrica	ka Ha/ka	0.055	0.065		
(sistema)	к <u>д</u> 112/к <u>д</u>	0.035			
Capacidade Volumétrica	ka Ha/ I	0.040	0.050		
(sistema)	Kg 112/ L	0.040			
Temperatura de operação	°C	-40/60	-40/60		
Ciclos	Ciclos	1500	1500		
Tempo de recarga (5 Kg)	min	5	5		
Custo	\$/kg H ₂	300	266		

 Tabela 1 - Resumo das principais metas do DOE para os hidretos metálicos visando aplicações

 móveis até 2025 [4]

Mesmo levando em conta os esforços consideráveis das pesquisas em hidretos metálicos nas últimas décadas, nenhum dos materiais estudados até o presente momento é capaz de satisfazer de maneira integral aos valores estabelecidos pelo DOE, restringindo em grande parte as aplicações móveis. As principais limitações referem-se à baixa capacidade gravimétrica e volumétrica de armazenagem de H₂, elevadas temperaturas de operação e lenta cinética de absorção/dessorção de H₂.

Dentre os materiais mais pesquisados, podemos citar os compostos intermetálicos com estruturas do tipo AB₅ (LaNi₅: capacidade de ~1,3 % peso de H₂), estruturas do tipo AB₂, que são as fases de Laves à base de Zr e de Ti (V-7,4% Zr-7,4% Ti-7,4%; Ni: capacidade de ~2 %

peso de H₂), estruturas do tipo AB (TiFe: capacidade de ~1.9 % peso de H₂), e compostos de estrutura CCC à base de Ti (ligas Ti-V-Cr-Mn: capacidade de ~3% peso de H₂). Entretanto, o uso dos materiais intermetálicos está limitado às aplicações móveis, já que apresentam baixas capacidades gravimétrica e volumétrica de contenção de hidrogênio e cinética lenta, além de um complexo processo de ativação do material. Com esses materiais não é possível atingir capacidades acima de 3% em peso de H₂ [8-11].

Os hidretos complexos a base de elementos leves tais como: Alanatos (Sódio, Boro, Lítio, Cálcio e Potássio) e Borohidretos (Lítio, Zinco, Sódio, Cálcio) têm demonstrado serem candidatos fortíssimos às aplicações móveis pois combinam peso reduzido com elevadas capacidades e densidades de armazenagem de hidrogênio e exigindo pressões moderadas na dessorção. Mesmo considerando suas altas capacidades de armazenagem de H₂, a manipulação destes materiais é muito difícil, oferece risco de ignição e, além disso, tendem a se decompor em substâncias altamente estáveis, tornando-se um desafio a recarga deste material dentro do tanque de um veículo. Outro fator importante é que uma grande parte destes hidretos complexos não satisfazem as exigências do DOE, pois possuem alta estabilidade termodinâmica e cinética lenta durante os ciclos de absorção e dessorção de H₂ [12-16].

Diferente dos hidretos metálicos convencionais, os hidretos químicos são compostos, em sua essência, apenas por materiais leves e podem existir tanto na forma sólida ou na forma líquida (um exemplo é o Boreto de Amônia - NH_3BH_3). Por essa razão, elevadas capacidades gravimétricas de H₂ são observadas em torno de 19,3% em peso de H₂. Porém, os hidretos químicos são irreversíveis e liberam todo o hidrogênio de uma só vez, não sendo possível, portanto, efetuar a recarga por ciclos. Além disso, após liberação do H₂, é necessária a extração dos subprodutos da sua decomposição. Outro fator negativo está na dificuldade de síntese do material. Tais características não atendem os requisitos do DOE, e, portanto, mais pesquisas devem ser realizadas para superar esses obstáculos [17-18].

Já as ligas a base de Magnésio tem sido objeto de muitas investigações durante os últimos 30 anos, e por esse motivo, também é considerado como um material muito promissor para a armazenagem de hidrogênio. Isto se deve ao fato destas ligas possuirem propriedades de absorção/dessorção de H₂ muito favoráveis. Especificadamente, o hidreto de magnésio (MgH₂) possui capacidade gravimétrica em torno de 7,6% em peso, boa reversibilidade (~7%) e boa estabilidade cíclica. A sua densidade volumétrica também é elevada, de 101 kg de H₂/m³, além de ser um elemento leve com densidade de 1,7 g/cm³. Em relação ao custo, o Mg é um metal relativamente barato e abundante [19-22]. Entretanto, alguns fatores têm inviabilizado a aplicação das ligas a base de Mg, tais como: a necessidade de altas temperaturas para absorção/dessorção de H₂, lenta cinética de formação e decomposição da fase hidreto MgH₂ (microcristalino). Além disso, a alta reatividade do Mg com o ar requer processos de ativação extremamente complicados e custosos. Muitas alternativas têm sido intensamente estudadas na tentativa de modificar essas características: (a) redução do tamanho de grão ou tamanho dos cristalitos para desestabilizar a fase MgH₂ e diminuir as distâncias de difusão; (b) presença de aditivos (chamados "catalisadores"), como por exemplo, os metais de transição na forma de óxidos ou de fluoretos, que favorecem a dissociação e recombinação do hidrogênio; (c) proteção de superfície para evitar contaminação e formação de camadas de óxidos e hidróxidos e (d) o uso de elementos de liga no MgH₂ para enfraquecer as ligações Mg–H.

Muito embora várias classes diferentes de hidretos metálicos tenham sido estudadas até então, nenhum hidreto metálico satisfaz de maneira integral a maioria dos requisitos técnicos impostos pelo DOE, considerando neste caso, as aplicações móveis comercialmente competitivas. É notável que, num futuro próximo, muitas pesquisas ainda devem ser feitas no sentido de aperfeiçoar, resolver e propor soluções aos obstáculos apontados para cada um dos sistemas citados neste projeto. Frente aos resultados já atingidos para cada sistema estudado, cada qual com as suas particularidades intrínsecas, fica extremamente difícil ordenar, selecionar ou escolher qual classe de materiais está mais próxima de atingir os requisitos técnicos impostos pelo DOE considerando as aplicações móveis e tornando-se, de fato, uma tecnologia viável tecnicamente e economicamente.

Portanto, uma avaliação mais consistente do uso desta tecnologia e do seu nível de maturidade torna-se bastante necessária e oportuna, pois pode indicar o caminho em que as pesquisas na área de hidretos metálicos devem ser direcionadas. Para tanto, o conjunto de critérios/atributos técnicos apontados pelo DOE precisa ser avaliado e investigado de maneira cuidadosa. Os métodos MCDA (*Multiple Criteria Decision Aid – Auxílio à Decisão por Múltiplos Critérios*) podem ser úteis nesta investigação, pois já são aplicados em situações em que se necessita da análise de diversos critérios e características próprias de cada alternativa de solução [23].

Neste projeto, é proposta a aplicação de dois métodos MCDA na investigação de sistemas de armazenamento de hidrogênio no estado sólido visando aplicações automotivas, tendo como referência alguns dos critérios e atributos técnicos impostos pelo DOE. Os métodos MCDA aqui tratados são o Promethee II (*Preference Ranking Organization Method for Enrichment Evaluations*) e o VIKOR (*VIseKriterijumska Optimizacija I Kompromisno*

Rješenje). Estes métodos visam analisar o desempenho dos sistemas estudados através da elaboração de um ordenamento (*ranking*) decrescente formado por materiais amplamente pesquisados na área de armazenamento de hidrogênio. A realização de uma análise de sensibilidade possibilita destacar a importância relativa (ou "peso") de cada critério na composição dos ordenamentos, e também revela de que forma variações nos pesos influenciam no resultado final.

Em adição aos modelos MCDA utilizados no estudo de materiais tradicionalmente explorados para armazenamento de hidrogênio, é realizada também a investigação experimental de duas ligas ainda inexploradas na literatura: MgVCr é uma liga cuja estrutura é do tipo cúbica de corpo centrado, cujo interesse é justificado pelo fato de algumas dessas ligas exibirem propriedades atrativas para as aplicações desejadas. A outra liga trata-se de MgTiVCrFe que, a princípio, acredita-se pertencer ao grupo das Ligas de Alta Entropia, uma classe de materiais recente e alvo de pesquisa em diversas aplicações, inclusive para o armazenamento de hidrogênio.

O trabalho está estruturado de forma a cobrir as duas propostas de estudo. Inicialmente, iremos apresentar a aplicação dos métodos MCDA em hidretos metálicos amplamente reconhecidos e reportados na literatura e, em um segundo momento, apresentaremos a análise experimental realizada em materiais promissores. O Capítulo 2 apresenta brevemente os objetivos do estudo. O Capítulo 3 trata da revisão de artigos destacados da literatura sobre os temas desta pesquisa e encontra-se dividido em seções de acordo com o tópico abordado. Na Seção 3.1, o leitor encontra uma revisão da literatura acerca dos resultados reportados para algumas das principais classes de hidretos metálicos utilizados no armazenamento de hidrogênio. De forma similar, a Seção 3.2 apresenta os métodos Promethee II e VIKOR, seguidos de aplicações encontradas na literatura. Já a Seção 3.3 introduz os conceitos de ligas de estrutura cúbica de corpo centrado e de ligas de alta entropia no contexto do armazenamento de hidrogênio. O Capítulo 4 descreve os materiais e métodos utilizados na pesquisa, enquanto o Capítulo 5 apresenta, em suas seções, os resultados alcançados. Os ordenamentos de materiais para várias combinações de pesos, análise de sensibilidade e a comparação entre os métodos MCDA estão concentrados na Seção 5.1. Já os resultados da síntese, caracterização e armazenamento de hidrogênio das ligas MgVCr e MgTiVCrFe são apresentados na Seção 5.2 Finalmente, o Capítulo 6 contém as conclusões do trabalho, bem como as perspectivas e sugestões para continuidade da pesquisa em trabalhos futuros. Os trabalhos publicados que serviram como referência para esse estudo são vistos no Capítulo 7.

2 **OBJETIVOS**

O objetivo principal deste trabalho é a avaliação de materiais utilizados no armazenamento de hidrogênio em estado sólido. Coletivamente chamados de hidretos metálicos, esses materiais têm sido amplamente estudados e visam estabelecer meios eficientes e seguros de armazenagem de hidrogênio tanto em aplicações estacionárias quanto móveis. O estudo divide-se em dois objetivos específicos:

Aplicar métodos multicritério de apoio à decisão (MCDA) em hidretos metálicos amplamente reconhecidos na literatura. Os métodos utilizados serão o Promethee II e VIKOR. Utilizando alguns critérios e metas definidos pelo DOE como requisitos de viabilidade técnica e econômica para as aplicações móveis/automotivas, investigaremos quais materiais demonstram vantagens competitivas em cenários construídos a partir da variação da importância relativa dos critérios e de que forma a alteração desses pesos é capaz de influenciar na comparação do desempenho dos materiais. A partir desses resultados, espera-se traçar comparações entre os métodos MCDA e avaliar suas potencialidades e limitações no contexto dos hidretos metálicos. O sucesso da aplicação de métodos MCDA tem sido vastamente reportado na literatura. Entretanto, poucos são os trabalhos que exploram sua utilização no problema de armazenamento de hidrogênio e, neste aspecto, nenhuma pesquisa foi relatada na literatura abordando especificamente aplicações em hidretos metálicos. Temos aqui, portanto, a originalidade deste trabalho.

• Avaliar as propriedades de armazenamento de hidrogênio de duas ligas promissoras: *MgVCr* e *MgTiVCrFe*, preparadas por moagem reativa sob atmosfera de hidrogênio em temperatura próximas à ambiente. O primeiro sistema é considerado do tipo BCC (*Body Centered Cubic* – Cúbica de corpo centrado), enquanto o segundo, ainda não reportado na literatura, acredita-se pertencer ao grupo das ligas de alta entropia, sendo que ambos não foram considerados na primeira parte do trabalho. Estudos publicados recentemente trazem resultados que justificam o interesse em ligas com estrutura cúbica de corpo centrado e de alta entropia. Neste contexto, busca-se contribuir com as pesquisas em desenvolvimento nestes dois sistemas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO EM HIDRETOS METÁLICOS

Um dos principais tópicos de pesquisa em armazenamento de hidrogênio, os hidretos metálicos ganham destaque principalmente por sua reversibilidade e segurança. As características de absorção desses materiais permitem o armazenamento em condições de temperatura e pressão moderadas e mais seguras quando comparadas às utilizadas nos métodos de armazenamento no estado gasoso ou líquido [24]. Os hidretos metálicos podem ser compostos intermetálicos com formulação química do tipo *AB*, *AB*₅, *AB*₂ (e outras), soluções sólidas como as ligas baseadas em Vanádio (V) ou Titânio (Ti) com estrutura cúbica de corpo centrado (BCC, do inglês *Body Centered Cubic*), ligas nanoestruturadas à base de Magnésio contendo aditivos (metais de transição, óxidos e seus fluoretos) e, mais recentemente, as ligas de alta entropia [25].

Os hidretos intermetálicos são frequentemente obtidos pela combinação em diferentes proporções de dois elementos químicos, um formador de um hidreto estável e outro que gera um hidreto instável. Dentre os hidretos da forma AB_5 , o $LaNi_5$ foi extensamente pesquisado devido à sua capacidade de armazenamento de hidrogênio de 1,37% em peso em temperatura ambiente. Devido ao custo elevado deste material, no entanto, surgiram pesquisas no sentido de substituição por elementos mais baratos, como Al, Co e Mn, levando à melhorias na dessorção e facilidade no processo de ativação [26-27]. Além disso, a adição de V reduz o efeito indesejado de pulverização e melhora as propriedades de cinética de absorção e capacidade de armazenamento [28]. Outro problema comum neste material é a degradação após poucos ciclos de absorção/dessorção, sendo mostrado que a substituição parcial de Ni por Sn reduz esse efeito, além de baixar a pressão de equilíbrio e melhorar a cinética de absorção [10]. Para os hidretos intermetálicos do tipo AB, destaca-se o TiFe, com capacidade de armazenamento de 1,9% em peso, superior à capacidade do $LaNi_5$ e produzido com metais de menor custo [25]. Sua principal deficiência está relacionada ao complicado processo de ativação. A substituição parcial de ferro por níquel favorece a cinética e reduz a pressão de equilíbrio, porém a capacidade de armazenamento também é reduzida [29]. Edalati *et al.* obteve *TiFe* ativado por meio de processamento por deformação plástica severa, como HPT (H*igh-Pressure Torsion* – torção sob altas pressões) [30] e BM (*Ball Milling* – moinho de bolas), gerando amostras que mantem-se ativadas mesmo após longos períodos expostas ao ar, o que não ocorre quando o processo de ativação térmico é empregado. A técnica de moagem foi ainda capaz de reduzir a pressão do platô de absorção para 10 bar, devido principalmente à densidade elevada de defeitos na rede cristalina e às dimensões nanométricas dos grãos resultantes da moagem de alta energia [31].

O Magnésio, suas ligas e hidretos, por sua vez, apresentam-se continuamente como alternativas interessantes de pesquisa em materiais que possam armazenar hidrogênio no estado sólido, já que se trata de um elemento leve, abundante, barato e que possui capacidade reversível de armazenamento de hidrogênio elevada. Os principais desafios em seu estudo estão relacionados com a melhoria de suas propriedades cinéticas, especialmente quando operado em temperaturas próximas à ambiente [18]. A dopagem com catalisadores mostra-se eficiente na redução dos tempos de absorção e dessorção. No trabalho de Zaluski et al., o uso de pequenas quantidades de paládio promove ação benéfica na superfície de ligas como Mg_2Ni , facilitando a passagem do H_2 e melhorando a cinética da reação mesmo em baixas temperaturas [32]. A adição de Nb_2O_5 produz efeito catalítico e foi reportada com sucesso em diversos trabalhos, como mostrado por Fujii et al. [33] e Barkhordarian et al. [34], permitindo considerável absorção de hidrogênio em intervalos de minutos e em temperaturas menores que na análise sem o uso de catalisadores. Recentemente, Cermak et al. testou antimônio (Sb) como catalisador com diferentes proporções em peso e obteve resultados promissores para a absorção/dessorção, que ocorreu em escala de minutos, promovendo melhorias consideráveis na cinética para todas as proporções testadas. Entretanto, o aumento da fração mássica de Sb diminui a capacidade máxima de absorção da liga, já que o antimônio não forma hidretos e a proporção de magnésio é reduzida. Pode-se observar também que o antimônio produz fraca desestabilização do MgH₂, gerando pouca vantagem em termos de temperatura de operação [35].

Como característica em comum, os trabalhos [53-35] aliam o uso dos catalisadores à síntese de material em escala nanométrica, já que partículas com tamanhos diminutos favorecem a reação ao diminuir a barreira energética existente na liberação do hidrogênio. Esse efeito é associado à redução da magnitude da entalpia de formação do hidreto metálico ($\Delta H'$),

como mostrado pela relação de van't Hoff na Eq. (1), em que $P_{H_2}^{eq}$ é a pressão de equilíbrio da formação do hidreto, ΔS é a variação de entropia, T é a temperatura e R a constante termodinâmica. Tratando-se de partículas pequenas, o termo da energia de superfície torna-se relevante para a entalpia conforme a Eq.(2), em que V_M representa o volume molar (considerando as variações durante a absorção/dessorção) e $E_{M\to MH}(\gamma, r)$ é a diferença de energia de superfície como função da energia livre de superfície γ e do raio r da partícula. Vale ressaltar que a entalpia da reação de formação (ΔH_0) em questão é negativa, já que estamos tratando de uma reação exotérmica e a expansão durante a absorção gera um valor positivo para $E_{M\to MH}$, diminuindo o caráter exotérmico da reação e desestabilizando o hidreto, facilitando, portanto, a subsequente saída do hidrogênio [36]

$$\Delta H' = \Delta H_0 + \frac{3V_M E_{M \to MH}(\gamma, r)}{r} \qquad \qquad Eq. (2).$$

Em materiais policristalinos, a redução do tamanho das partículas vem acompanhada do aumento do número de contornos de grão, promovendo também à redução da entalpia. A presença de fases metaestáveis é outro fator que deve ser considerado, como ocorre com a fase $\gamma - MgH_2$.O quarto mecanismo responsável pela redução da entalpia é relacionado com o excesso de volume observado nas regiões com grandes deformações de partículas que passaram por processamentos mecânicos de alta energia. Para explicar os resultados experimentais que apontam para a redução de entalpia observado por Varin et al. em hidretos processados por moagem reativa de alta energia [37], Berube et al. modelou os aspectos de energia superficial, contornos de grão, presença de fases metaestáveis e excesso de volume que, agindo conjuntamente, são capazes de explicar os resultados experimentais para diferentes distribuições de tamanho de partículas [38]. A Fig. 1 permite compreender a influência de cada um desses fatores. Para todas as amostras, nota-se que os contornos de grão são responsáveis por boa parte da redução na entalpia de formação. Contribuição significativa também é produzida pelo excesso de volume, especialmente nas amostras compostas de partículas com raios médios maiores. Nestes casos, os resultados de Berube et al. mostram que, para o MgH_2 , um excesso de volume de 20% ($V_{ex} = v_{real}/v_{eq} = 1,20$), aliado aos demais mecanismos, foi capaz de reduzir a entalpia em 24%. Entretanto, nem todos os materiais se beneficiam com o processamento de alta energia. Para o TiH_2 , por exemplo, o mesmo estudo mostra que ocorre aumento da entalpia de formação a partir da introdução de regiões deformadas com excesso de volume, levando à maior estabilização da fase hidreto [38].

Outros trabalhos mostram benefícios da produção de nanoestruturas para o MgH_2 por meio de técnicas de alta energia, especialmente via BM. Essa rota mostra-se eficiente na preparação de nanopartículas com composições de boa homogeneidade, tanto para os componentes da liga quanto na distribuição de eventuais catalisadores, já que durante a moagem as partículas são continuamente soldadas e fraturadas por meio de intensos choques entre o material, as bolas de moagem e as paredes do recipiente [39]. Imamura *et al.* observou uma redução do tamanho de cristalito de 35 nm no MgH_2 de partida para 15 nm (com adição de benzeno) e 23 nm (sem nenhum aditivo) após uma hora de moagem, além de melhorias na capacidade de absorção mesmo em temperaturas e pressões moderadas [40]. De modo semelhante, resultados de Pourabdoli *et al.* mostram que a moagem de MgH_2 por 20 horas foi capaz de reduzir em 100 vezes o tamanho da partícula e em 2 vezes o tamanho do cristalito e provocam aumento significativo na área superficial [41].



Figura 1 – Contribuição dos fatores contorno de grão (preto), energia de superfície (branco), fases metaestáveis (cinza escuro) e excesso de volume (cinza claro) na redução da entalpia de formação observada experimentalmente. No eixo horizontal, notam-se os efeitos para amostras de partículas com raio médio de 393 nm (1), 374 nm (2) e 338 nm (3). Adaptado de [38].

3.2 MÉTODOS MULTICRITÉRIO DE APOIO À DECISÃO

As mais diversas classes de materiais têm sido exploradas para o armazenamento de hidrogênio. Entretanto, mesmo após décadas de pesquisas na área, não foi encontrado nenhum hidreto metálico capaz de cumprir todas as metas determinadas pelo DOE, tratadas como requisitos técnicos mínimos para a viabilidade do hidrogênio como combustível em aplicações móveis comercialmente competitivas. É comum, no estudo de hidretos metálicos, que propostas de melhoria no desempenho de um requisito tenham como efeito colateral um prejuízo em outro critério. Por exemplo, hidretos metálicos que operam em temperaturas próximas à ambiente exibem capacidades de armazenamento relativamente baixas. Essa relação complexa entre as propriedades dificulta uma comparação consistente entre diferentes materiais e não permitem a verificação de sua maturidade frente aos desempenhos técnicos e econômicos necessários para futura aplicação.

O uso de métodos MCDA é frequente em situações nas quais um conjunto de alternativas precisa ser investigado sob diversos critérios de modo a obter, como resultado, uma indicação de qual caminho seguir. O conjunto de métodos MCDA tem sido aplicado com sucesso em diversos setores [42-52] e pode trazer à superfície questões até então pouco exploradas no contexto de hidretos metálicos para armazenamento de hidrogênio. Neste trabalho, propomos a aplicação de dois métodos MCDA na investigação de hidretos metálicos para aplicações móveis, tendo como referência os critérios impostos pelo DOE como fundamentais para a tecnologia. Nas Seções 3.2.1 e 3.2.2 são apresentadas descrições do funcionamento dos métodos Promethee e VIKOR, respectivamente. Na Seção 3.2.3 encontrase uma breve revisão da literatura contendo alguns trabalhos que justifiquem a importância dos métodos MCDA.

Os problemas tratados em decisão multicritério podem tipicamente ser divididos em três categorias: seleção, ordenamento e classificação. Em problemas de seleção, deseja-se escolher uma alternativa – ou um conjunto delas – capazes de suprir determinadas necessidades formuladas por uma série de critérios de avaliação. Nos problemas de ordenamento, por sua vez, necessita-se estabelecer uma lista de alternativas elencadas da melhor para a pior opção. Já em problemas de classificação, o objetivo é distribuir as alternativas em grupos pré-definidos segundo certas características comuns aos elementos alocados em cada grupo. Por exemplo, um treinador de futebol pode fazer uso de métodos MCDA como ferramenta de auxílio na

determinação de quais atletas podem ser selecionados para a formação de uma equipe, ou então classificar seus jogadores em grupos que devem cumprir treinamentos específicos para o desenvolvimento de certas características desejáveis. Pode, ainda, optar por ordenar seus atletas, a partir das condições da partida, de forma a indicar quais jogadores devem ter prioridade nas substituições.

3.2.1 Os métodos PROMETHEE

A família de métodos PROMETHEE (*Preference Ranking Organization Method for Enrichment Evaluations*) surgiu em 1982 através do trabalho de Brans [42] e era composto pelo Promethee I, voltado para ordenamento parcial, e Promethee II, capaz de realizar ordenamento total das alternativas. Nos anos seguintes, foram desenvolvidas adaptações dos métodos iniciais que permitiram o aumento do campo de aplicações do Promethee. Trata-se de um método *outranking* (em português, conhecidos como métodos de sobreclassificação), típico da escola europeia, baseado em relações binárias concordantes ou discordantes no conjunto das alternativas [43]. Promethee também é um método não-compensatório, ou seja, um desempenho amplamente superior em um critério não é capaz de anular um desempenho fraco da mesma alternativa em outro critério. Nesse sistema, as comparações são realizadas para cada par de alternativas dentro de cada critério antes de serem ponderadas.

Para implementação dos métodos Promethee, deve-se adotar – a depender da variação escolhida - pequenas alterações em uma estrutura básica bem estabelecida e comum para toda a família. Além disso, o método assume que o tomador de decisão consiga atribuir pesos para os critérios, determinando assim a importância relativa a cada quesito para o ranking final. É comum que outros métodos multicritério como o AHP (*Analytic Hierarchy Process*) sejam utilizados para a determinação dos pesos [53]. O ponto central do Promethee consiste em aplicar uma função de preferência P_j capaz de traduzir numericamente a intensidade da preferência de uma alternativa sobre outra, quando avaliadas sob o mesmo critério *j*. A função P_j é definida para todos os pares de alternativas (*a*, *b*) e sua imagem deve refletir em que medida o desempenho de *a* é preferível em relação ao de *b* numa escala que vai de 0 (representando indiferença na escolha entre as alternativas *a* e *b*) até 1 (ou seja, preferência extrema na escolha de *a* quando comparada a *b*). A depender do tomador de decisão, diferentes funções de preferência podem ser adotadas e a Fig. 2 exibe algumas opções frequentemente utilizadas. As linhas vermelhas marcam as regiões de indiferença na escolha de *a* ou de *b*, seja porque a

diferença de desempenho entre tais alternativas é nulo (isto é, idênticas sob o ponto de vista do critério j) ou tão pequeno que é desprezado por ser menor que o parâmetro de relevância q. As linhas verdes, por sua vez, indicam os casos de preferência total de uma alternativa em relação a outra. Ainda é possível adotar funções em que há níveis intermediários de preferência, indicados na Fig. 2 pela cor amarela.



Figura 2 – Algumas funções de preferência comumente utilizadas nos métodos da família PROMETHEE. Adaptado de [43].

Após a escolha e aplicação de P_j , define-se o valor global de preferência $\pi(a, b)$ de *a* sobre *b*, considerando desta vez todos os *k* critérios, como a soma do valor das funções de preferência ponderados pelo peso w_j atribuído pelo tomador de decisão para cada critério, da seguinte maneira

$$\pi(a,b) = \sum_{j=1}^{k} P_j(a,b) w_j . \qquad Eq. (3).$$

Os valores de $\pi(a, b)$ são então organizados em uma matriz de preferência com dimensões $n \times n$ (para n alternativas). O próximo passo corresponde ao cálculo do fluxo positivo ϕ^+ e do fluxo negativo ϕ^- , como mostrado pelas Eq. 4 e Eq. 5, respectivamente. O fluxo positivo ϕ^+ pode ser entendido como uma média de dominação da alternativa sobre as demais. De modo similar, o fluxo negativo ϕ^- mede o quanto certa alternativa é menos atrativa em relação às outras. Tais medidas são dadas por:

$$\phi^+(a) = \frac{1}{n-1} \sum_{x \in A} \pi(x, a)$$
, Eq.(4)

$$\phi^{-}(a) = \frac{1}{n-1} \sum_{x \in A} \pi(a, x) \qquad \qquad Eq. (5).$$

A partir da determinação dos fluxos, é possível determinar um ordenamento parcial com estrutura de preferência <P, I, J>, permitindo ao tomador de decisão estabelecer se o par de alternativas (a, b) possui uma relação de preferência bem definida (aPb), se há indiferença na escolha (alb) ou se as alternativas são incomparáveis (aJb), característica final do método Promethee I. Essas relações são determinadas pelo conjunto das Eq. 6, 7 e 8 a seguir:

$$(aPb) \Leftrightarrow \begin{cases} \phi^{+}(a) > \phi^{+}(b) \ e \ \phi^{-}(a) < \phi^{-}(b); \ ou \\ \phi^{+}(a) = \phi^{+}(b) \ e \ \phi^{-}(a) < \phi^{-}(b); \ ou \\ \phi^{+}(a) > \phi^{+}(b) \ e \ \phi^{-}(a) = \phi^{-}(b); \end{cases} Eq. (6)$$

$$(aIb) \Leftrightarrow \phi^+(a) = \phi^+(b) \ e \ \phi^-(a) = \phi^-(b); \qquad \qquad Eq. (7)$$

$$(aJb) \Leftrightarrow \begin{cases} \phi^+(a) > \phi^+(b) \ e \ \phi^-(a) > \phi^-(b); \ ou \\ \phi^+(a) < \phi^+(b) \ e \ \phi^-(a) < \phi^-(b); \end{cases} Eq.(8).$$

Caso necessário, pode-se prosseguir a análise para obtenção do ordenamento total das alternativas através do fluxo global, criando um ranking decrescente dos valores de ϕ no conjunto dos números reais. Este passo adicional simplifica a estrutura de preferência, transformando-a em <P,I>, caracterizando o PROMETHEE II e é dado pela Eq. 9 a seguir:

$$\phi(a) = \phi^+(a) - \phi^-(a)$$
. Eq. (9).

3.2.2 O método VIKOR

VIKOR (do sérvio: *VIseKriterijumska Optimizacija I Kompromisno Rješenje*, em tradução livre para o português: Otimização Multicritério e Solução de Compromisso) foi proposto por Duckstein e Opricovic em 1980 [54] como um método que fornece a solução viável mais próxima a uma solução que é ideal, mas nem sempre factível. A sistemática permite lidar com problemas cujos critérios são conflitantes e desproporcionais, fornecendo a solução

factível que mais se aproxima de uma meta e que representa um compromisso advindo de concessões mútuas [55]. Para tratar com o problema de desproporcionalidade, comumente exemplificado por unidades de medida diferentes nas avaliações dos critérios, o método originalmente proposto por Duckstein e Opricovic [54] baseia-se numa normalização linear e, na sequência, utiliza esses dados no cálculo de dois parâmetros fundamentais. O primeiro deles é chamado de utilidade máxima em grupo, denotado por *S*, e o segundo é conhecido por arrependimento mínimo individual, dado por *R*, sendo que a solução proposta pelo método surge de um compromisso entre esses dois parâmetros. Huang *et al.* [56], entretanto, identificou casos em que ocorre uma reversão de ordem no ranking devido ao modo de cálculo dos parâmetros e sugere uma nova abordagem que elimina esse problema.

Neste trabalho, adotamos a proposta de Jahan *et al.* [57], caracterizada por uma etapa de normalização não-linear, que não conta com o ponto fraco identificado no VIKOR tradicional, é mais abrangente e foi desenvolvida especificamente para casos de seleção de materiais. Após a coleta e tabulação dos dados, o primeiro passo consiste na identificação do valor T_j , correspondente ao valor mais desejável entre as alternativas para cada um dos critérios ou, caso exista, ao valor da meta de cada critério, ainda que esta seja inviável. A seguir, calcula-se para cada critério o valor A_j , onde $A_j = 1$ caso os elementos de *j* estejam normalizados entre 0 e 1 ou, caso contrário, conforme a Eq. 10, onde r_{ij}^{max} e r_{ij}^{min} correspondem, respectivamente, ao valor máximo e ao valor mínimo das alternativas no *j*-ésimo critério.

$$A_j = \max\{r_{ij}^{max}, T_j\} - \min\{r_{ij}^{min}, T_j\} \qquad \qquad Eq. (10)$$

A próxima etapa consiste no cálculo dos parâmetros $S_i \, e \, R_i$, seguido de Q_i , conforme as Eq. 11, 12 e 13, respectivamente. O termo w_j corresponde ao peso atribuído ao critério j, enquanto $S^- = \min S_i$, $S^+ = \max S_i$, $R^- = \min R_i e R^+ = \max R_i$. Já ν é introduzido como um fator de compromisso entre $S_i e R_i$, sendo definido no intervalo [0, 1] e, para este trabalho, adotado como $\nu = 0,5$.

$$S_{i} = \sum_{j=1}^{n} w_{j} \left(1 - e^{\frac{|r_{ij} - T_{j}|}{-A_{j}}} \right) \qquad Eq. (11)$$

$$R_{i} = max_{j} \left[w_{j} \left(1 - e^{\frac{|r_{ij} - T_{j}|}{-A_{j}}} \right) \right] \qquad \qquad Eq. (12)$$

$$Q_{i} = \begin{cases} \frac{R_{i} - R^{-}}{R^{+} - R^{-}} & se \ S^{+} = S^{-} \\ \frac{S_{i} - S^{-}}{S^{+} - S^{-}} & se \ R^{+} = R^{-} \\ \left(\frac{S_{i} - S^{-}}{S^{+} - S^{-}}\right) v + \left(\frac{R_{i} - R^{-}}{R^{+} - R^{-}}\right) (1 - v) & caso \ contrário \end{cases} Eq. (13)$$

Finalmente, obtêm-se três rankings ao ordenar Q_i , S_i e R_i de modo decrescente. A solução é dada pelo ordenamento de Q_i , desde que satisfeitas a condição de vantagem aceitável, dada pela Eq. 14, e a condição de estabilidade de escolha, que pode ser testada verificando-se se o ranking dado por Q_i é o mesmo obtido na ordenação decrescente de S_i e/ou R_i . Na Eq. 14, $A^{(i)}$ indica que a alternativa ocupa a i –ésima posição no ranking e DQ = 1/(N - 1), sendo N o número de alternativas.

$$Q(A^{(i+1)}) - Q(A^{(i)}) \ge DQ \qquad \qquad Eq. (14)$$

3.2.3 Algumas aplicações dos métodos PROMETHEE e VIKOR

Com a crescente complexidade atingida pelos temas de estudo nas diversas áreas científicas, torna-se fundamental a compreensão do problema de forma a abordar suas características e impactos de forma integrada. Nesse sentido, os métodos de apoio à decisão multicritério mostram-se bastante pertinentes e permitem ao pesquisador escolher a abordagem mais adequada ao seu estudo.

A família de métodos Promethee foi utilizada – isoladamente ou com apoio de outros métodos – em problemas de negócios e finanças [58-59], impactos no meio-ambiente [60-62], sistemas de manufatura e logística [53, 63], medicina [64], dentre outros. Há também muitos trabalhos na área química, especialmente quimiometria [64-68] e desenvolvimento de processos [69-70]. Da mesma forma, há aplicações em estudos de alternativas de energias renováveis [71-72] e seleção de materiais [73-74].

Em Dagdeviren [53], os métodos Promethee, associado ao AHP, são utilizados para seleção de equipamentos industriais. A análise multicritério mostra-se adequada visto que a

27

escolha precipitada do maquinário tem efeitos prejudiciais de longo prazo na produtividade e qualidade. Como resultado, os autores exploram os ordenamentos obtidos para a preferência dos equipamentos e destacam a grande relevância da atribuição dos pesos aos cinco critérios do problema, já que foram observados casos de reversão do ordenamento original a partir de pequenas modificações nas ponderações. Uma análise de sensibilidade executada a partir do Promethee permitiu também a identificação do critério mais efetivo, isto é, aquele com maior poder de discriminação na priorização dos equipamentos.

Em Madlener [72], o método Promethee é utilizado para ordenar tecnologias geradoras de energia a partir de fontes renováveis baseando-se em uma série de critérios biofísicos (como impacto no microclima, uso da água e/ou solo, geração de resíduos sólidos) e socioeconômicos (viabilidade econômica em longo prazo, segurança no suprimento de energia, entre outros). O conjunto de catorze alternativas energéticas foi avaliado segundo dados da análise de ciclo de vida disponibilizados através do GEMIS – Global Emission Model for Integrated Systems. Novamente é evidenciada a importância e dificuldade da determinação dos pesos utilizados no método multicritério.

Na área de seleção de materiais, Chatterjee e Chakraborty [73] aplicam quatro métodos multicritério, entre eles uma versão estendida do Promethee, na escolha do material adequado para a confecção de engrenagens. Seus resultados estabeleceram rankings ordenados de forma decrescente para a prioridade de escolha, exibindo boa concordância entre os métodos implementados e os reportados na literatura [74].

Por sua vez, o método VIKOR também é amplamente utilizado em diversas aplicações [75], desde logística [76-78], engenharia civil [79-80], gerenciamento de energia [81-82] e engenharia mecânica e manufatura [57, 83-86]. Em [57], Jahan et al. propõe alterações na formulação do método e o aplica em cinco casos de seleção de materiais, sendo um deles a escolha de material de uso biomédico (prótese total de joelho) cujos parâmetros devem ser o mais próximo possível dos valores característicos dos tecidos humanos, o que justifica o uso do VIKOR. Outras aplicações exploradas pelo trabalho envolvem a seleção de materiais para placas de células a combustível automotivas e de mastros para embarcações. Em outro trabalho [86], os autores adaptam o método para ser usado quando os atributos não são numéricos ou a meta de cada critério está contida em um intervalo, situação comum em situações nas quais os dados estão incompletos ou apresentam incerteza.

Cavallini *et al.* propõem um método que integre VIKOR e QFD (*Quality Function Deployment* – Desdobramento da Função Qualidade), ferramenta bastante conhecida por engenheiros que lidam com desenvolvimento de produtos e tem como função incorporar as necessidades dos clientes ao projeto. É apresentado um estudo de caso cujo objetivo é escolher um revestimento cerâmico antiabrasivo a ser aplicado em uma liga de alumínio. Os resultados mostraram-se promissores, embora os autores apontem que a efetividade do método é limitada pela escassez de dados disponíveis para avaliação dos materiais [85]. Já no trabalho de Vats e Vaish [83], trata-se o problema de escolha de cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo. Os autores realizam uma comparação dos resultados fornecidos pelo método VIKOR e pelo TOPSIS, reportando um coeficiente de correlação de 0,875 (Z=3,5) e indicando boa compatibilidade entre os ordenamentos.

Apesar das aplicações diversas, poucos trabalhos publicados exploram o campo de uso do hidrogênio como fonte de energia sob o ponto de vista de métodos multicritério de apoio à decisão [87, 89-91]. Destaca-se o trabalho de Montignac et al. [87] que realiza um ordenamento baseado nas performances de três diferentes tecnologias de armazenagem de hidrogênio para aplicações móveis: gás comprimido a 70 MPa, líquido armazenado em cilindros de aço e armazenagem no estado sólido por meio de hidretos. Os desempenhos de cada tecnologia foram avaliados de acordo com os critérios estabelecidos pelo projeto STORHY, composto por representantes da indústria automotiva, fornecedores de hidrogênio e pesquisadores de toda a União Europeia que buscam viabilizar a aplicação futura do hidrogênio como combustível para automóveis. A abordagem multicritério neste problema foi baseada no método MACBETH (Measuring Attractiveness by a Category Based Evaluation Technique - Medida de Atratividade por uma Técnica Baseada em Categorias) [88] e, segundo os autores, propiciou uma alternativa interessante de comparação das tecnologias com os parâmetros determinados pelo DOE. A abordagem orientada à aplicação do método multicritério permitiu uma visão clara do estado da arte e, principalmente, dos desafios que ainda devem ser superados por cada tecnologia. Desse modo, é possível estabelecer prioridades de pesquisa e desenvolvimento para a evolução dos métodos de armazenamento.

Adicionalmente, Gim [89] utiliza o método *fuzzy AHP* como apoio para ordenar cinco alternativas de armazenamento de hidrogênio para automóveis sob avaliação de oito critérios. A infraestrutura disponível ou em planejamento de execução na Coreia do Sul é um dos critérios considerados e o desempenho das alternativas nesse quesito está, portanto, intimamente ligado ao desenvolvimento do país onde o estudo foi realizado e reflete as expectativas dos

especialistas entrevistados. O *fuzzy AHP* permite o estabelecimento de hierarquias de preferência tanto dos critérios quanto das alternativas a partir de uma escala verbal-numérica. O armazenamento de hidrogênio no estado gasoso e pressurizado a 35 MPa recebeu as melhores avaliações. Entretanto, os autores notaram a pequena discrepância entre as pontuações calculadas para as alternativas, mostrando que não há uma grande diferença de desempenho entre as tecnologias avaliadas.

O trabalho de Ozaki *et al.* [90] avalia comparativamente cinco alternativas para o armazenamento de hidrogênio, com foco desta vez voltado para aplicações estacionárias e de larga escala. Os critérios de avaliação levaram em conta principalmente aspectos de custo, como o capital necessário para construção da planta, custos de operação, manutenção e depreciação dos equipamentos. Os autores consideraram também a área do terreno necessária para a instalação da planta, incluindo possíveis áreas de preservação ambientais exigidas em lei. As alternativas analisadas incluem os métodos de armazenamento no estado gasoso em baixa pressão (0,95 MPa) e alta pressão (35 MPa), armazenamento como líquido criogênico, além de armazenamento por meio de hidretos metálicos e clatratos, sendo este último considerado o mais adequado segundo os critérios estudados – destaca-se que, devido à pouca experiência com seu uso comercial, os custos associados aos hidretos foram baseados em designs conceituais de sistemas de armazenamento e possivelmente há espaço para melhoria nas estimativas. Apesar disso, os autores acreditam que as vantagens alcançadas pelos hidretos continuem inalteradas não importando o quão acurado seja o método de estimativa de custos.

Em Di Profio *et al.* [91], objetiva-se determinar a alternativa tecnológica mais adequada para o desenvolvimento do hidrogênio como fonte energética. Os critérios utilizados abordam aspectos termodinâmicos, tais como a capacidade de armazenamento energético (tanto em relação ao peso quanto ao volume) e os gastos de energia necessários para a armazenagem e posterior liberação do hidrogênio, além de aspectos ambientais como a quantidade de CO₂ gerada quando é preciso atingir altas temperaturas para possibilitar o armazenamento. O conjunto de alternativas é composto pelos métodos tradicionais de compressão e liquefação, além de métodos em estudo como hidretos metálicos, nanotubos de carbono e amônia. Essas análises possibilitaram ao autor concluir que os hidretos metálicos apresentam desempenho promissor, embora esteja clara a necessidade de continuidade nas pesquisas.

3.3 ARMAZENAMENTO DE H_2 EM LIGAS BCC E DE ALTA ENTROPIA

3.3.1 Armazenamento de hidrogênio em ligas BCC

Ligas cujas estruturas cristalizam na forma BCC são de especial interesse quando se estuda o armazenamento de hidrogênio no estado sólido [92]. Comparada aos arranjos cristalinos compactos, estruturas do tipo BCC são dotadas de baixa densidade de empacotamento atômico – há, portanto, maiores interstícios octaédricos e tetraédricos capazes de abrigar o hidrogênio absorvido [93]. Zhang et al. estudou ligas Mg-Co em diferentes proporções e preparadas por BM em períodos de 100 horas e 200 horas de moagem. Seus resultados mostram que a estrutura cúbica de corpo centrada foi formada para ligas com proporções atômicas de Co variando entre 37% e 80%. Quanto à absorção/dessorção, a composição $Mg_{50}Co_{50}$ moída por 100h absorveu 2,1% em massa de hidrogênio a 373 K. Quando processada por 200h, no entanto, a capacidade de absorção cai para 1,1% em massa para a mesma temperatura. Na mesma condição, a maior capacidade gravimétrica obtida foi de 2,7% em massa para a liga $Mg_{60}Co_{40}$ ocorrendo em duas etapas, uma no platô de 0,01 MPa e outra em 1,5 MPa. Nenhuma das amostras foi capaz de dessorver o hidrogênio na temperatura de 373K [94]. Para as ligas Mg-Ni obtidas por moagem, Shao et al. encontrou estruturas do tipo BCC para as composições $Mg_{33}Ni_{67}$, $Mg_{40}Ni_{60}$, $Mg_{50}Ni_{50}e Mg_{60}Ni_{40}$, todas apresentando microestrutura bastante refinada. Nos padrões de difração de elétrons das amostras é possível notar anéis com um halo, indicando a coexistência da fase BCC cristalina com uma fase amorfa de estrutura semelhante. Após moagem por 100 horas e sem nenhum processo de ativação, a liga $Mg_{50}Ni_{50}$ foi capaz de absorver 1,85% de hidrogênio em massa à 373K, enquanto $Mg_{33}Ni_{67}$ e $Mg_{40}Ni_{60}$ absorvem, respectivamente, apenas 0,31% e 0,38% em massa nas mesmas condições. Entretanto, nada é mencionado sobre a dessorção dessas amostras [93].

Os sistemas baseados em solução sólida de Ti - V com estrutura cúbica de corpo centrado possuem bom compromisso entre capacidade gravimétrica e temperatura de operação. No entanto, boa parte do hidrogênio absorvido não pode ser liberado pois a hidrogenação deste material ocorre em duas etapas, sendo que em uma delas surge um mono-hidreto estável e com pressão de equilíbrio de dessorção demasiadamente baixa. Para lidar com essa questão, Santos

e Huot [95] investigaram ligas Ti - Mn - V substituindo o Vanádio V por ferrovanádio FeV. Considerando a microestrutura, os resultados mostram que a substituição promove o surgimento de uma fase Laves C14 rica em Ti e Fe. Obteve-se ainda melhoria nas propriedades cinéticas de absorção e, embora a quantidade total de hidrogênio armazenado nos materiais contendo FeV seja menor em comparação com as ligas sem a substituição, os autores notaram que a modificação aumenta a fração de hidrogênio que pode ser dessorvida, melhorando a reversibilidade do material [95]. Trabalhos como os de Yu et al [96] e Yoo et al. [97] também notaram a melhoria na reversibilidade devido à elevação no platô da pressão de equilíbrio e creditam a redução na capacidade gravimétrica total à adição de Fe e consequente formação da fase Laves C14. Pequenas quantidades de Ce foram adicionadas e tiveram seu efeito investigado por Liu et al. [98]. As isotermas de pressão-composição exibidas na Fig. 3 expõem que a adição de pequenas quantidades de Cério (entre 0,4% e 1,1% atômico) permite capacidades de armazenamento muito próximas às esperadas para $Ti_{0,267}Cr_{0,333}V_{0,400}$, mesmo com a substituição parcial do Vanádio por Ferro. Neste trabalho, o *Ce* tem como efeito homogeneizar a composição da fase BCC, impedindo a segregação do Titânio para a fase Ti_2FeO_x .



Figura 3 – Isotermas de pressão-composição tomadas a 298K para amostras $(Ti_{0.267}Cr_{0.333}V_{0.400})Fe_7 - Ce_x \operatorname{com} x = 0,4, 1,1 e 2,0 at. \%$. Adaptado de [98].

Outro foco de melhoria nas ligas Ti - V é o processo de ativação, costumeiramente executado por meio da exposição a altas pressões de hidrogênio ou tratamento a altas temperaturas sob vácuo. Edalati et al. explora a técnica de HPT como forma de aumentar a fração de contornos de grão e discordâncias no material. Nesta técnica, as amostras em pó são colocadas em matrizes circulares e uma prensa é responsável por aplicar elevadas compressões. Uma das matrizes então gira, provocando cisalhamento severo. Os resultados mostram uma microestrutura formada por nanogrãos e composição bastante homogênea após 100 rotações da matriz. O material foi ativado em temperatura ambiente após dois ciclos de hidrogenação [99]. Yu *et al.* obteve bons resultados ao explorar ligas hidrogenadas de Ti - V com estrutura BCC como catalisador de MgH_2 . Os pesquisadores estudaram o comportamento do material variando a proporção de Ti - V adicionado e o tempo de moagem [100]. Tanto a temperatura de dessorção quanto a capacidade de liberação de hidrogênio diminuem com o aumento da fração de Ti - V com estrutura BCC adicionado na mistura. Comportamento semelhante foi notado com relação ao tempo de moagem. Como indicado na Fig. 4, o aumento no tempo de moagem promove diminuição na temperatura de dessorção e redução na capacidade.



Figura 4 – Picos de dessorçãode H_2 para diferentes tempos de moagem. O inserto mostra a variação da massa durante a análise termogravimétrica. Adaptado de [100].

Fujiwara *et al.* [101] obteve sucesso ao sintetizar MgVCr por HPT e BM. Ambos os métodos foram capazes de produzir uma única fase com estrutura do tipo BCC e boa mistura entre os elementos no nível micrométrico, embora para isto tenham sido necessário elevados tempos de moagem e vários ciclos de torção dada a imiscibilidade dos componentes. Os nanogrãos apresentam dimensões inferiores a 20 nm e a difração de elétrons confirma a estrutura BCC. Também foi verificado a ocorrência de numerosas discordâncias e defeitos cristalinos. As curvas de pressão-composição-temperatura mostram capacidade de absorção de hidrogênio reversível de 0,4% em massa à temperatura ambiente. Os autores atribuem a baixa capacidade gravimétrica aos defeitos introduzidos na rede cristalina que, embora sejam reconhecidos por melhorar a cinética de ligas baseadas em Magnésio, também são capazes de reduzir a capacidade de armazenamento em ligas Ti - V com estrutura BCC [100, 102]. Outra questão abordada é a necessidade de um processo de ativação consideravelmente mais complexo que o usual e ainda em desenvolvimento pelos pesquisadores.

3.3.2 Armazenamento de hidrogênio em ligas de alta entropia

As ligas de alta entropia (HEA – *High Entropy Alloys*) foram propostas por Yeh *et al.* [103] e Cantor *et al.* [104] em 2004. Esta nova abordagem baseia-se em ligas multicomponentes com seus elementos constituintes em frações equimolares ou quase equimolares. Devido à sua descoberta recente, a definição precisa do que é uma liga de alta entropia ainda é alvo de controvérsias. Em seu trabalho de revisão, Miracle e Senkov [105] apontam definições baseadas na composição (com concentrações dos elementos no intervalo 5-35 at.%) ou em entropia configuracional da solução sólida (S > 1,61R) e ponderam que materiais podem ser considerados HEA por uma definição e não por outra. A elevada entropia parece favorecer a formação de uma única fase em solução sólida desordenada em detrimento de compostos intermetálicos [106-107], frequentemente cristalizando na estrutura BCC ou FCC (*Face-Centered Cubic* – Cúbica de face centrada). Zhang *et al.* [108] e Miracle e Senkov [105] abordam quatro efeitos principais observados em HEA, a saber:

• Efeito de alta entropia: Efeito responsável pela estabilização de uma fase em solução sólida, embora a composição equimolar dificulte a identificação precisa do solvente/soluto. Observa-se frequentemente a presença de fases em número muito menor do que o permitido pela Regra de Fases de Gibbs [109]. Yang e Zhang [110] propõe o cálculo dos parâmetros $\delta \in \Omega$ como forma de prever a formação de solução sólida em ligas multicomponentes. A Eq. 15 é utilizada para obter o parâmetro δ , que representa o efeito correspondente à diferença entre os raios atômicos r dos N elementos, ponderados pela fração molar c de cada componente da liga. A Eq. 16, por sua vez, fornece o parâmetro Ω dependente da temperatura de fusão média T_m , da entropia de mistura ΔS_{mix} e da entalpia de mistura ΔH_{mix} . Neste caso, $\Omega > 1$ mostra predomínio da entropia, favorecendo a solução sólida, enquanto $\Omega \leq 1$ sugere que a maior parte da energia livre é composta pela entalpia de mistura, priorizando a formação de compostos intermetálicos. Após calcular ambos os parâmetros para diversas HEA

obtidas por fundição e comparar os resultados com as fases observadas experimentalmente, os autores notaram que as soluções sólidas eram encontradas em regiões com diferenças de raios atômicos relativamente pequenas ($\delta < 6,6\%$) e valores de $\Omega \ge 1,1$. Essa relação é claramente visível numa representação gráfica conforme a Fig. 5, onde as ligas exclusivamente compostas por solução sólida ficam definidas na área limitada por S.

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \qquad Eq. (15)$$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \qquad \qquad Eq. (16)$$

- Efeito de distorção de rede: A diferença entre o tamanho dos átomos constituintes da liga gera uma rede cristalina com distorções mais severas quando comparadas às encontradas nas ligas comuns [108]. Com distorções acentuadas, a movimentação de discordâncias é prejudicada em HEA, o que parcialmente explica as propriedades mecânicas superiores desses materiais [111]. Wang *et al.* modelou a influência da fração de *Hf* na liga *TiNbTaZrHf_x*, formada por uma única fase BCC em solução sólida. Considerando o tamanho do grão e a formação de solução sólida induzida pela distorção na rede cristalina como mecanismos de endurecimento, os autores conseguiram resultados analíticos compatíveis com os observados experimentalmente [112].
- Efeito de difusão lenta: A presença de material nanoestruturado ou amorfo nas HEA tem dado origem às hipóteses de baixos coeficientes de difusão [105]. Entretanto, devese destacar a dificuldade de se obter medidas de difusividade, ainda mais em materiais com composição complexa como as ligas aqui tratadas. Há poucos resultados disponíveis e suas conclusões apontam para a necessidade de novos trabalhos para elucidar o tópico [113-114].
- Efeito "coquetel": Termo utilizado por Ranganathan [115] para se referir às propriedades inesperadas obtidas em HEA e outros materiais promissores, como metais superelásticos e superplásticos [116]. O fator surpresa reside no fato das características da liga produzida não serem facilmente previstas pelas propriedades dos materiais de partida, sendo dependentes de uma sinergia delicada entre os elementos da mistura.

As propriedades de armazenamento de hidrogênio nas ligas de alta entropia ainda foram pouco exploradas por pesquisadores. Kunce et al. avaliou a liga ZrTiVCrFeNi preparada por deposição direta à laser a partir dos materiais metálicos em pó, obtendo um material com composições bastante próximas às nominais. As investigações mostraram um material composto por uma matriz na fase Laves C14 hexagonal e uma pequena porção de $\alpha - Ti$ em solução sólida. Um tratamento térmico a 1000°C por 24h foi conduzido e resultou em melhorias na homogeneidade da liga, embora regiões ricas em Ti continuaram presentes. Análises das isotermas pressão-composição tomadas a 50°C e após ativação térmica por 2h a 500°C sob vácuo mostram capacidades de absorção de hidrogênio de 1,81% em peso para o material sem tratamento térmico e 1,56% em peso para a amostra tratada. Os autores creditam a diferença à menor expansão volumétrica do material tratado durante a hidrogenação. A pressão de equilíbrio de dessorção é baixa e impediu a observação de dessorção completa da amostra [117].



Figura 5 – Relação entre os parâmetros $\delta \in \Omega$. As ligas formadas unicamente por soluções sólidas ficam restritas à região S. Adaptado de [110].

Em outro trabalho, Kunce *et al.* analisa a liga *TiZrNbMoV* também produzida por deposição direta à laser. Ao utilizar laser de alta potência para refundir a liga por três vezes visando uma microestrutura mais homogênea, foi observada uma solução sólida com estrutura BCC. Essa fase é rica em todos os elementos da liga, exceto o zircônio, já que este último tende a formar pequenos precipitados na matriz BCC. No tocante à absorção de hidrogênio, o material
absorveu 0,59% em peso a 50°C e apresentou baixa cinética de dessorção devido à baixa pressão de equilíbrio. Os pesquisadores não encontraram alterações estruturais ao comparar os difratogramas de raios-X obtidos antes e depois da hidrogenação, o que sugere uma estrutura bastante estável. Adicionalmente, os autores creditam o fraco desempenho no armazenamento de hidrogênio ao efeito de distorção da rede, diminuindo a quantidade de interstícios disponíveis. Nesse sentido, o armazenamento de hidrogênio fica prejudicado caso o parâmetro de rede seja muito pequeno [118]. A liga TiVZrNbHf foi estudada por Sahlberg et al. e exibiu uma única fase solução sólida BCC com parâmetro de rede calculado a = 3,3659(2) Å antes da hidrogenação. Foi observada a 299°C uma capacidade de armazenamento de 2,7% em peso, equivalente a uma razão entre átomos de hidrogênio e átomos de metal (H/M) de 2,5. Este valor é bastante elevado quando comparado aos materiais tipicamente reportados na literatura, sendo um bom indício do potencial de armazenamento de hidrogênio desses materiais. A elevada proporção H/M também sugere um comportamento incomum do material durante as alterações estruturais causadas pela inserção do hidrogênio. Surpreendentemente, após a absorção, a liga exibe estrutura distorcida BCT (Body-Centered Tetragonal – Tetragonal de Corpo Centrado) na simetria $I\frac{4}{m}mm$, semelhante à encontrada em materiais baseados em terras raras, indicando que o hidrogênio ocupa tanto os interstícios tetraédricos quanto octaédricos [119]. O recente trabalho de Karlsson et al. na mesma liga obteve resultados compatíveis com os reportados por Sahlberg et al. Além disso, a investigação por difração de nêutrons in situ confirma a ocupação dos interstícios tetraédricos e octaédricos em proporções semelhantes a 500°C e pressão de 50 bar, sugerindo, segundo os autores, que a ocupação ocorre simultaneamente [120].

Zepon *et al.* [121] estudou a liga $MgZrTiFe_{0.5}Co_{0.5}Ni_{0.5}$ produzida por moagem de alta energia durante 24h sob atmosfera inerte de argônio e reativa de hidrogênio. A liga preparada sob argônio apresentou estrutura do tipo BCC e capacidade de absorção de hidrogênio de 1,2% em peso. Medidas tomadas *in-situ* revelam uma transição de fase acompanhada de transformação da estrutura BCC em FCC durante a hidrogenação. A reação inversa pode ser verificada durante o processo de liberação do hidrogênio. A amostra preparada sob atmosfera de hidrogênio revelou que o hidreto com estrutura FCC pode ser sintetizado via BM, exibindo nanoestrutura favorável ao armazenamento de hidrogênio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AVALIAÇÃO DE HIDRETOS POR MEIO DE MÉTODOS MCDA

Dois métodos MCDA foram utilizados neste trabalho: PROMETHEE II e VIKOR. Ambos foram programados com auxílio do software MATLAB versão R2017a e seguem a formulação matemática exposta na Seção 3.2.1 para o PROMETHEE II e na Seção 3.2.2 para o VIKOR. O computador utilizado para execução dos programas possui processador Intel Core i3 2,30 GHz e 6 GB de memória RAM. O sistema operacional é o Microsoft Windows 10 64 bits. Os diagramas foram construídos por meio do software OriginPro 2017.

Ambos os métodos MCDA foram executado 5151 vezes, cada uma delas utilizando uma composição de pesos diferentes para os critérios. Os resultados foram organizados no formato de diagramas de modo a facilitar a visualização e a compreensão do comportamento dos métodos, possibilitando também a comparação entre PROMETHEE II e VIKOR.

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS PROMISSORAS

Amostras de estudo de composição equimolar MgVCr e MgTiVCrFe foram processadas por moagem reativa em atmosfera de hidrogênio. Os materiais metálicos de partida utilizados na elaboração das amostras foram adquiridos de fontes comerciais na forma de pó com as seguintes purezas: MgH_2 (98%), V (99,5%), Cr (99+%), Ti (99,99%) e Fe (98%), todos adquiridos comercialmente da empresa Alfa Aesar.

Cada amostra foi preparada de forma a totalizar 3g e inseridas em cubas de aço inoxidável (volume interno de 250 cm^3) previamente higienizadas e que já continham bolas de aço ao cromo de diâmetros 8 mm e 10 mm de modo que a razão entre a massa de bolas e massa de material (poder de moagem) seja de 40:1. As cubas foram fechadas ainda dentro da *glovebox* e em seguida submetidas a três ciclos de limpeza, consistindo em ciclos de vácuo/argônio antes de serem finalmente abastecidas com 30 bar de gás hidrogênio de alta pureza. A moagem reativa foi realizada durante 72 horas em moinho planetário da marca Fritsch modelo P6 e velocidade rotacional de 600 rpm. Visando evitar contaminação e oxidação, os materiais foram armazenados, pesados e manipulados em atmosfera inerte (0,4 ppm O_2 , 0,1 ppm H_2O e 2,3 mbar) no interior de uma *glove-box* modelo MBRAUM Unilab.

Após a moagem reativa, as amostras foram submetidas às técnicas de caracterização microestrutural tradicionais. A estrutura cristalográfica foi investigada por difração de raios-X conduzida em um difratômetro da marca PANalytical operando na geometria Bragg-Brentano e com radiação $Cu K\alpha$ de comprimento de onda $\lambda_{Cu K\alpha} = 1,542$ Å varrendo o intervalo $2\theta = 20^{\circ}$ até $2\theta = 90^{\circ}$. A análise morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar em São Carlos/SP. As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio de varredura FEG modelo Philips XL30 utilizando o sinal de elétrons retroespalhados (*Back Scattered Electron – BSE*) operando em tensão de 15kV nos aumentos de 500x, 1000x, 5000x e 10000x. O microscópio é acoplado a um sistema de espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDS), permitindo, assim, analisar a composição química local e a homogeneidade na distribuição dos elementos metálicos. Já as imagens de MET foram capturadas em microscópio de alta resolução FEI TECNAI G² F20 configurado para operar em 200 kV.

As propriedades térmicas, por sua vez, foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) usando-se um calorímetro Netzsch DSC 404 com taxa de aquecimento de 10°C/min partindo da temperatura ambiente até atingir 500°C. Simultaneamente também foram coletados dados termogravimétricos das amostras. Propriedades de armazenamento de hidrogênio foram investigadas através das medidas de curvas cinéticas de absorção e dessorção de hidrogênio. Para tanto, fez-se uso de um equipamento comercial modelo SETARAM PCTPro operando no modo volumétrico, localizado no Laboratório de Hidrogênio em Metais do Departamento de Engenharia de Materiais (LH₂M/DEMa) da UFSCar, também em São Carlos.

5 **RESULTADOS**

5.1 MÉTODOS MULTICRITÉRIO E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Os métodos Promethee e Vikor serviram de ferramenta de análise de treze materiais a partir do desempenho em três critérios, conforme a Tabela 2. Os materiais analisados foram escolhidos segundo a disponibilidade de informações na literatura [123-127] e visando incluir no estudo alternativas apresentadas originalmente como tentativas de melhoria no aspecto econômico, exemplificado na substituição de La e Ni por Mm (mischmetal: composto principalmente de Ce, La e Nd, é uma mistura de terras-raras menos processada que seus elementos constituintes considerados individualmente) e Al, respectivamente. Os critérios utilizados na análise abordam as principais metas estabelecidas pelo DOE [4]. Entretanto, devese destacar a dificuldade em lidar com esses valores, já que todas as metas se referem ao sistema de armazenamento completo, incluindo todos os componentes necessários para seu funcionamento. Devido às infinitas possibilidades de combinação de tanques, válvulas, tubulações e outros componentes, torna-se complicado para os pesquisadores que trabalham com os materiais de armazenamento estabelecerem a posição de seus objetos de pesquisa diante das metas propostas pelo DOE. A critério de simplicidade, estabelecemos os cálculos para a capacidade gravimétrica neste trabalho considerando que 50% da massa total do sistema é oriunda do material de armazenamento, enquanto o restante deve-se aos demais componentes [122]. No critério custo, por sua vez, os valores considerados são obtidos a partir dos preços dos componentes metálicos praticados no mercado internacional em Maio de 2018 e estão, portanto, sujeito às variações econômicas. A análise completa de todos os custos envolvidos no processamento industrial das matérias-primas até o estágio final do material de armazenamento é complexa e envolve questões fora do escopo deste trabalho e, portanto, não são levadas em conta nas estimativas.

Para avaliar a influência dos pesos atribuídos aos critérios no ordenamento fornecido pelos métodos, foram avaliadas diferentes combinações geradas a partir da variação de 1% no peso de cada critério. Por exemplo, o vetor [100 0 0] representa a atribuição de 100% de importância para o primeiro critério enquanto os demais são desconsiderados. Os dois vetores analisados na sequência foram [99 1 0] e [99 0 1], onde o primeiro critério (no caso, a

capacidade gravimétrica) detêm 99% da relevância para o tomador de decisão, enquanto o segundo (temperatura) e terceiro (custo do material) critérios possuem 1% e 0%, alternadamente. Dessa forma, foram gerados 5151 vetores-

Tabela 2 - Matriz de Decisão para a seleção de Hidretos [123-127]							
Número	Matarial	Cap. Gravimétrica	Temperatura	Custo do Material			
	Wateria	(% em peso)	(°C)	$(\$/kg H_2)$			
1	MgH ₂	7,66	350	60			
2	Mg_2NiH_4	3,65	300	164			
3	Mg_2CoH_5	4,56	430	665			
4	LaNi ₅	1,50	30	583			
5	Mg_2FeH_6	5,50	450	56			
6	TiFe	1,90	30	128			
7	$LaNi_{4.5}Al_{0.5}$	1,35	50	605			
8	$MmNi_{4.5}Al_{0.5}$	1,30	30	608			
9	MmNi ₅	1,30	30	654			
10	NaAlH ₄	3,70	170	161			
11	LiAlH ₄	7,90	250	116			
12	LiBH ₄	6,50	600	242			
13	TiVCr	4,00	300	125			

peso que proporcionam uma ampla exploração dos ordenamentos obtidos a partir de diferentes pesos. A Fig. 6 foi construída a partir dos rankings gerados por todos os vetores-peso analisados e ilustra as regiões de decisão, de modo a revelar a influência dos pesos nos ordenamentos. Cada um dos lados do triângulo equilátero representa um dos critérios estudados e é formado por uma escala no intervalo 0 a 100. Assim, o valor lido nesta escala representa o peso atribuído ao critério representado, de modo que cada ponto no diagrama é definido por três coordenadas de valores iguais ao vetor-peso representado. A grande área ocupada pela alternativa $LiAlH_4$ na Fig. 6 (a) mostra que este alanato ocupa a primeira posição nos rankings para a maioria dos pesos quando analisados pelo Promethee II. A opção pelo $LiAlH_4$ destaca-se quando a capacidade gravimétrica é priorizada, visto que ocupa o primeiro lugar no ranking nas situações onde o tomador de decisão estipula mais de 50% de peso para o primeiro critério. O TiFe, por sua vez, tem a prioridade na escolha quando o peso da temperatura é maior que 65%,

independente da fração atribuída aos demais critérios. Quando mais de 70% do peso é alocado para o custo, a primeira opção de escolha é ocupada pelo Mg_2FeH_6 . Nas vizinhanças do vetorpeso [35 05 60] há ainda uma região onde prevalece o MgH_2 . Dessa forma, a depender da composição dos pesos, quatro alternativas podem ocupar a primeira posição no ordenamento obtido pelo Promethee II, indicando que a determinação dos pesos deve ser feita de modo rigoroso. No diagrama para a segunda posição, exibido na Fig. 6 (b), estão visíveis as mesmas alternativas encontradas no topo do ranking, desta vez com predomínio do MgH₂. O LaNi₅ aparece nas situações onde o peso para o critério temperatura é elevado, contrastando com o custo do material que, para a viabilidade desta alternativa, deve ter pouca relevância. Os diagramas passam a exibir padrões bastante intrincados para as posições intermediárias do ranking e, para manter a legibilidade do texto, optamos por apresenta-los no Anexo I. Destacamos, porém, a penúltima e última posições do ordenamento na Fig. 6 (c) e (d), respectivamente. Para a décima-segunda colocação, percebe-se sete alternativas diferentes ocupando a posição, a depender da combinação de pesos escolhida. Dentre elas o Mg_2FeH_6 , que lidera o ranking em situações onde o custo é muito importante, aparece como uma das alternativas menos indicadas para casos onde o custo não é primordial (menor que 5% do peso) e deseja-se operar em baixas temperaturas (logo, considera-se um peso elevado para este critério). A última posição do ranking é majoritariamente ocupada por Mg_2CoH_5 devido ao elevado custo do cobalto. Também destacam-se negativamente as alternativas MmNi₅ e $LaNi_{4.5}Al_{0.5}$ que, embora tenham a proposta de serem alternativas mais baratas ao $LaNi_5$, não mostram-se vantajosas já que a redução no custo é superado pela queda de desempenho nos demais critérios.

Visando analisar as posições intermediárias do ranking sem recorrer aos diagramas do Anexo I, foram selecionados alguns vetores-peso como representantes do comportamento dos resultados quando: (i) um dos critérios é amplamente predominante, como nos casos [70 15 15], [15 70 15] e [15 15 70]; (ii) um dos critérios tem certa predominância, como em [43 43 14], [43 14 43] e [14 43 43]; e (iii) há equilíbrio entre os critérios, em [33 33 34]. A Tabela 3 mostra os ordenamentos completos fornecidos pelo método Promethee II para os sete vetores-peso selecionados. Para consultá-la, o leitor deve ter em mente que a primeira linha da Tabela 3 refere-se à primeira posição no ranking, a segunda linha à segunda posição e assim sucessivamente. Assim, para os pesos da primeira coluna, a primeira posição é ocupada pela alternativa 11 (na Tabela 2, corresponde ao $LiAlH_4$) enquanto a alternativa 1 (MgH_2) ocupa a segunda posição. A inspeção da Tabela 3 mostra que o topo do ranking só não é ocupado pelo hidreto 11 $(LiAlH_4)$ nas ocasiões onde é dada ampla preferência para o segundo ou terceiro critérios (temperatura e custo do material, respectivamente). Os pesos parecem não exercer grande influência na segunda e sexta posições do ordenamento, visto que são majoritariamente ocupadas pelas alternativas 1 (MgH_2) e 10 $(NaAlH_4)$, respectivamente.



Figura 6 – Regiões de decisão para a (a) primeira, (b) segunda, (c) penúltima e (d) última posições ordenadas pelo método Promethee II.

Para assegurar uma comparação consistente entre os ordenamentos, empregaremos como métrica a distância de Kendall-tau, simbolizada por K_{τ} , e determinada pelo número de pares discordantes entre dois ordenamentos. Conta-se um par discordante quando seus elementos estão em ordens diferentes em cada um dos rankings. Frequentemente a distância de Kendall-tau é apresentada na forma normalizada, tendo o valor 0 quando os ordenamentos são idênticos e 1 quando todos os pares estão em ordem reversa. A Tabela 4 mostra a distância de

Kendall-tau normalizada para os rankings da Tabela 3. A máxima discordância entre os pesos selecionados é encontrada para os ordenamentos obtidos com os pesos [70 15 15] e [15 70 15], com $K_{\tau} = 0,6026$ indicando que 60,26% das alternativas apresentam reversão de preferência caso o tomador de decisão analise a situação em que o primeiro ou segundo critérios (capacidade gravimétrica e temperatura, respectivamente) concentrem grande importância em relação aos demais. Conforme esperado, fica evidente que vetores-peso que foquem em apenas um critério são capazes de modificar consideravelmente os ordenamentos.

Tabela 3 - Ordenamentos completos obtidos pelo método Promethee II para alguns pesos selecionados							
	VETOR-PESO						
Ranking	[70 15 15]	[15 70 15]	[15 15 70]	[43 43 14]	[43 14 43]	[14 43 43]	[33 33 34]
#1	11	6	5	11	11	11	11
#2	1	4	1	1	1	6	1
#3	5	8	11	6	5	1	6
#4	12	9	13	10	13	10	5
#5	13	11	6	4	6	5	13
#6	10	10	10	13	10	13	10
#7	3	7	2	5	12	4	4
#8	6	13	12	8	2	8	2
#9	2	1	4	12	4	2	12
#10	4	2	7	2	3	9	7
#11	7	5	8	9	7	7	8
#12	8	3	9	7	8	12	9
#13	9	12	3	3	9	3	3

Tabela 4 - Distância de Kendall-tau normalizada para ordenamentos produzidos pelo Promethee II.							
VETOR-PESO	[70 15 15	[15 70 15]	[15 15 70]	[43 43 14]	[43 14 43]	[14 43 43]	[33 33 34]
[70 15 15]	0	0,6026	0,2692	0,3077	0,2051	0,3462	0,2564
[15 70 15]		0	0,5385	0,3462	0,5513	0,3333	0,4487
[15 15 70]			0	0,2179	0,0897	0,2051	0,0897
[43 43 14]				0	0,2051	0,0897	0,1282
[43 14 43]					0	0,2179	0,1026
$[14\ 43\ 43]$						0	0,1154
[33 33 34]							0

45

Os resultados produzidos pelo VIKOR, segundo método multicritério estudado, podem ser analisados de modo similar. Os diagramas da Fig. 7 mostram, para cada composição de pesos, as regiões de decisão nas quais determinadas alternativas ocupma a primeira (a), segunda (b), penúltima (c) e última (d) posições do ranking. Dependendo dos pesos atribuídos a cada critério, cinco alternativas são capazes de liderar os ordenamentos simulados através do VIKOR, sendo que apenas o $TiFe \ LiAlH_4$ também podem ser encontrados no diagrama visto na Fig. 6 (a), em que ocupam a primeira posição nos ordenamentos fornecidos pelo Promethee II. As áreas ocupadas por essas duas alternativas foram reduzidas, especialmente para o TiFe. O $LiAlH_4$, no método VIKOR, ocupa a primeira posição em todas as situações onde a capacidade gravimétrica é um critério consideravelmente importante, com peso superior a 50%, enquanto o TiFe já não domina os casos com peso elevado para a temperatura, ficando restrito à região formada pelo custo do material com peso entre 22% e 35% e limitada pela capacidade gravimétrica inferior a 15% e temperatura entre 58% e 78%.



Figura 7 –Regiões de decisão para a (a) primeira, (b) segunda, (c) penúltima e (d) última posições ordenadas pelo método VIKOR.

Significativa parte da área da Fig. 7 (a) é ocupada pelo $LiAlH_4$, sugerindo que esta é a alternativa com maior número de lideranças quando todas as combinações de pesos são analisadas. O $LaNi_{4.5}Al_{0.5}$ deve ter sua escolha considerada nos casos em que o critério custo do material é menor que 20%. O $LiBH_4$ por sua vez apresenta comportamento intrigante e exibe grande variação no seu posicionamento no ranking. Lidera em parte dos casos nos quais a temperatura recebe pouca importância (peso inferior a 25% para este critério), e também vence em todos os cenários em que é atribuído peso superior a 75% ao critério custo do material. Por outro lado, a mesma alternativa é a menos desejável em fração considerável das situações analisadas, ocupando parte do diagrama da Fig. 7 (d) e, principalmente, nos casos em que o critério associado à temperatura tem relevância superior a 50%. Destaca-se que essas três alternativas não foram, em geral, bem avaliadas pelo método Promethee II, sendo que, na

média, a melhor posicionada é o $NaAlH_4$, ocupando a sexta posição na ampla maioria dos casos.

As posições intermediárias indicadas pelo VIKOR apresentam padrão bastante intrincado, como pode ser visto na Fig. 7 (b) e (c) e em detalhes no Anexo II. Nos mesmos diagramas é notável a não-linearidade das fronteiras de escolha estabelecidas por esse método, firmando importante ponto de contraste com o obtido pelo PROMETHEE II. A análise da Fig. 7 (d) indica quais que três alternativas podem ocupar a última posição do ranking, sendo estas o $LiBH_4$, Mg_2FeH_6 e $MmNi_5$, com predomínio deste ultimo. A comparação com a Fig. 6 (d) permite observarmos que todas as alternativas elencadas pelo método VIKOR para a última posição também estão presentes no resultado obtido pelo PROMETHEE II, ocupando aproximadamente as mesmas regiões de decisão. Afim de facilitar a interpretação dos resultados, a Tabela 5 mostra o ordenamento completo obtido para alguns vetores-peso representativos. Sua análise confirma a instabilidade da avaliação do LiBH₄ ao mostrar que essa alternativa ocupa somente as primeiras ou as últimas posições no ranking, raramente ocupando posições intermediárias. O TiFe, apesar de liderar o ranking em um número limitado de casos, não apresenta-se nas últimas posições do ordenamento. O MgH_2 , por sua vez, ocupa posições favoráveis no ordenamento sempre que o critério capacidade gravimétrica tem elevada importância. Já as alternativas Mg_2CoH_5 , Mg_2FeH_6 e $MmNi_5$ raramente figuram nas primeiras posições do ranking, sendo o Mg_2FeH_6 responsável pela melhor posição neste grupo ao ocupar a quarta posição no ordenamento associado aos vetores-peso [701515] e [43 14 43], situações com pequena valorização do critério temperatura.

Ranking	VETOR-PESO								
	[70 15 15]	[15 70 15]	[15 15 70]	[43 43 14]	[43 14 43]	[14 43 43]	[33 33 34]		
#1	11	7	12	11	11	10	11		
#2	1	6	10	1	12	6	1		
#3	12	4	2	10	1	11	10		
#4	5	10	11	13	5	4	13		
#5	3	8	6	2	10	7	2		
#6	10	9	13	5	13	2	5		
#7	13	11	4	6	2	8	6		
#8	2	2	1	3	3	13	12		
#9	6	13	7	7	6	9	3		
#10	4	1	8	4	4	1	4		
#11	7	3	5	8	7	5	7		
#12	8	5	9	9	8	12	8		
#13	9	12	3	12	9	3	9		

Tabela 5 - Ordenamentos completos obtidos pelo método VIKOR para alguns pesos selecionados

A Tabela 6 exibe as Distâncias de Kendall-tau para a amostra de rankings. No método VIKOR, a maior diferença entre os ordenamentos ocorre para o par [70 15 15] e [15 70 15], indicando que os pesos dos critérios capacidade gravimétrica e temperatura devem ser determinados com cautela, visto que a imprecisão nesses valores gera grandes alterações no resultado. Ao compararmos o maior valor da distância de Kendall-tau entre os dois métodos avaliados, notamos sua ocorrência para o par [70 15 15] e [15 70 15], sendo 30% maior para o ordenamento obtido pelo VIKOR ocorrem mudanças em cerca de 18% dos pares, contrastando com os mais de 60% observados no método Promethee II. Esse resultado enfatiza o caráter compensatório do método VIKOR pois, para os dados estudados, o critério capacidade gravimétrica é o que possui menor variância e, por consequência, as diferenças de desempenho

(ou a vantagem competitiva) entre as alternativas é pequena. Assim, uma pequena vantagem competitiva neste critério pode ser anulada frente à possibilidade de ampla desvantagem na análise da temperatura e custo do material que, com maiores variâncias nos desempenhos, tornam pouco relevante a análise da capacidade gravimétrica mesmo nas situações onde são atribuídos pesos elevados para este critério. Já no método Promethee II, a magnitude da vantagem de uma alternativa sobre outra na avaliação de determinado critério não é levada em conta na elaboração do ordenamento, especialmente em casos como o deste trabalho, onde a função de preferência utilizada é a usual e tanto pequenas quanto grandes diferenças de desempenho são interpretadas da mesma maneira.

Tabela 6 - Distância de Kendall-tau normalizada para os ordenamentos produzidos pelo método VIKOR.							
VETOR-PESO	[70 15 1	5 [15 70 15]	[15 15 70]	[43 43 14]	[43 14 43]	[14 43 43]	[33 33 34]
[70 15 15]	0	0,7308	0,3333	0,2308	0,0513	0,5513	0,1538
[15 70 15]		0	0,4744	0,5000	0,7051	0,1795	0,5769
[15 15 70]			0	0,3846	0,2821	0,2949	0,3077
[43 43 14]				0	0,2051	0,3718	0,0769
[43 14 43]					0	0,5256	0,1282
$[14\ 43\ 43]$						0	0,3974
[33 33 34]							0

Para complementar a comparação entre os dois métodos estudados, a Fig. 8 exibe, para cada combinação de pesos, o valor da distância de Kendall-tau entre o ranking fornecido pelo Promethee II e o resultante do VIKOR. Do exame da figura, nota-se que não há situação onde a Distância de Kendall-tau é de 100%, não existindo, portanto, reversão completa do ordenamento e discordância total entre os métodos. A diferença máxima encontrada entre os ordenamentos é de 47,4% para o vetor-peso [0 25 75]. Na vizinhança deste ponto há uma região formada pelos pesos do critério de custo compreendidos no intervalo entre 70% e 80% e peso para o critério de capacidade gravimétrica inferiores a 5% onde a distância de Kendall-tau é maior que 40%. Ou seja, nas condições onde o tomador de decisão estabelece critérios com importância elevada para o custo e baixa para a capacidade gravimétrica, torna-se relevante

analisar qual método multicritério deve ser utilizado, visto que os rankings obtidos como resultado podem ser significativamente diferentes. Ao avançarmos no sentido do aumento do peso da capacidade gravimétrica e da redução da importância do critério de custo do material, nota-se a diminuição da distância de Kendall-tau. Para 82,6% das situações analisados, a diferença entre os métodos é menor que 30%. De fato, uma análise estatística dos resultados mostra que a distância de Kendall-tau média é de 18,6% com desvio-padrão de 11,1%. As menores diferenças quando o peso atribuído ao critério temperatura é superior a 80% ou superior a 60% para a capacidade gravimétrica. A diferença entre Promethee II e VIKOR é nula e os rankings são idênticos em 2,2% das análises, limitado aos casos onde a capacidade gravimétrica possui peso superior a 84%, com o restante dividido entre os outros dois critérios.



Figura 8 – Distância de Kendall-tau entre os ordenamentos resultantes de Promethee II e VIKOR para os pesos analisados.

5.2 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE DUAS NOVAS LIGAS

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos no processamento e caracterização das ligas de composição MgVCr e MgTiVCrFe obtidas em diferentes tempos de moagem reativa (MR). A relevância destes resultados reside no crescente interesse em ligas do tipo BCC e de alta entropia para armazenamento de H_2 . Tratando-se de materiais de recente investigação na aplicação em vista neste trabalho, poucos são os dados disponíveis na literatura. Sendo assim, uma vez que esses materiais não foram considerados no estudo que se utiliza dos métodos MCDA, e em busca de adquirir conhecimento técnico-experimental na preparação e caracterização de sistemas armazenadores de hidrogênio, propusemos a realização desse estudo.

A Fig. 9 exibe o difratograma de raios-X dos materiais de partida utilizados na preparação das amostras de estudo. Nestes difratogramas, observa-se somente a presença das fases cristalográficas majoritárias previstas no material de partida, revelando ainda que os materiais estão livres de contaminação e impurezas.



Figura 9 – Difratograma de raios-X dos materiais de partida.

Os difratogramas de raios-X da amostra MgVCr obtida por MR em diferentes tempos de moagem são apresentados na Fig. 10. Os difratogramas indicam a possível formação de solução sólida do tipo CCC (cúbica de corpo centrado) no material devido a mistura equimolar entre os elementos Mg, Cr e V. A análise dos picos de difração de raios-X em conjunto com a aplicação das equações fundamentais da lei de Bragg para uma estrutura do tipo CCC permite o cálculo do parâmetro de rede, sendo igual à a = 0,295 nm para a amostra. Nota-se que o aumento no tempo de moagem não provoca alterações significativas no padrão de difração. Está presente também uma pequena fração da fase $\beta - MgH_2$ advindo do material de partida, que possivelmente não foi incorporada à solução sólida. A presença dessa fase deve-se provavelmente à natureza extremamente fina do MgH_2 no pó utilizado como material de partida, que pode ter aderido à superfície da cuba de moagem e impedido a mistura completa com os outros elementos durante o processamento. Comparando-se os difratogramas de raios-X das Fig. 9 e 10 fica evidente o alargamento dos picos de difração de raios-X dos materiais após o processamento, sugerindo intensa deformação plástica na rede e redução do tamanho de cristalito induzidos pela MR.



Figura 10 – Difratogramas de raios-X da amostra MgVCr processada por moagem reativa em tempos de moagem de 24 h e 72 h.

A Fig. 11 apresenta os difratogramas de raios-X da amostra *MgTiVCrFe* obtida por MR após 24 h e 72 h. Nestes difratogramas pode-se observar um intenso alargamento dos picos de

difração em relação ao encontrado na amostra MgVCr, indicando assim um elevado grau de amorfização deste material, que é intensificada com o incremento do tempo de moagem de 24h para 72h. Deve-se destacar ainda que o fator que contribui para o alargamento dos picos de difração está relacionado com o número de elementos presentes no material MgTiVCrFe que, distribuídos em solução sólida, promovem deformação na rede cristalina devido aos diferentes raios atômicos. O processamento por maior período de tempo causa diminuição da intensidade do pico principal e o alargamento do pico na região entre $2\theta = 38^{\circ}$ e $2\theta = 48^{\circ}$, que acaba por se sobrepor aos picos dos materiais de partida, dificultando a identificação de possíveis fases presentes e induzindo a acreditarmos na formação de solução sólida. Por consequência, esperase encontrar na amostra uma elevada concentração de defeitos e grande área superficial, características consideradas positivas para a absorção de hidrogênio. Novamente observa-se a presença de resquícios da fase $\beta - MgH_2$ advinda do material de partida. O resultado do cálculo dos parâmetros adimensionais $\delta \in \Omega$ através das Eq. 15 e 16, respectivamente, fornecem os valores $\delta = 10,08\%$ e $\Omega = 1,68$. Segundo Yang e Zhang [110], fica estabelecida a solução sólida em ligas de alta entropia para $\delta \leq 6,6\%$ e $\Omega \ge 1,1$.



Figura 11 – Difratograma de raios-X para as amostras *MgTiVCrFe* processada por moagem reativa com tempos de moagem de 24 h e 72 h.

As amostras foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) para caracterização microestrutural. As Fig. 12, 13, 14 e 15 exibem as imagens obtidas por MEV para as amostras *MgVCr* e *MgTiVCrFe* em diferentes tempos de

moagem acompanhadas do mapeamento dos elementos e da análise por espectroscopia por dispersão de energia (EDS). As imagens de MEV foram obtidas utilizando o sinal de elétrons retroespalhados, proporcionando a análise da composição do material através da relação com o número atômico Z dos elementos na amostra. Ou seja, quanto maior o número atômico do elemento, maior será o brilho observado na imagem. As imagens mostradas na Fig. 12 (a) e (b) referem-se a moagem reativa por 24h para a amostra MgVCr. Estas imagens revelam uma distribuição de tamanho de partículas bastante ampla, com dimensões de 0,8 µm até 5 µm. Observa-se que as partículas maiores encontram-se cercadas pelos fragmentos menores de coloração mais clara, indicando que tratam-se de regiões ricas nos elementos V e Cr, já que estes elementos possuem número atômico Z maior do que o Mg, que deve ser predominante nas partículas maiores. O mapeamento de composição química exibido na Fig. 12 (c) a (f) mostram uma boa homogeneidade na distribuição dos elementos Mg, $V \in Cr$. Pode se notar ainda que há uma certa similaridade entre os mapas dos elementos V e Cr indicando uma tendência maior de mistura entre esses dois elementos. O resultado do EDS mostrado na Fig. 12 (g), medido a partir das partículas exibidas na Fig. 12 (a), demonstram certo equilíbrio na composição atômica das amostras em comparação à composição nominal, com leve predomínio de Mg.

Ao aumentarmos o tempo de moagem para 72 horas para a amostra de composição MgVCr, as imagens de MEV mostradas nas Fig. 13 (a) e (b) mostram uma discreta diminuição no tamanho das partículas em comparação a amostra de mesma composição obtidas após 24 horas, com as partículas abrangendo dimensões da ordem de 0,5 µm até 4 µm. Nota-se claramente o aumento na fração volumétrica de partículas de menores dimensões distribuídas sobre as partículas grandes. Este efeito pode ser explicado pelo mecanismo da moagem de alta energia, onde as partículas são continuamente fraturadas e aleatoriamente soldadas umas às outras novamente. O mapeamento atômico indica boa homogeneidade na distribuição dos elementos na amostra e o espectro obtido pela análise de EDS mostra que o aumento no tempo de moagem melhorou o balanço estequiométrico da composição, com quantidades atômicas quase equivalentes entre Mg, $V \in Cr$. Estes resultados corroboram a expectativa de formação de uma fase em solução sólida de composição equiatômica.

MgVCr 24h



Figura 12 – Imagens de MEV (a-b) para a amostra *MgVCr* processada por 24 h em diferentes aumentos; Mapeamento de composições (c-d-e-f) e espectro e análise de EDS (g).

MgVCr 72h





		cps/eV
EDS (at	t.%)	20
Magnésio	23,53	16
Vanádio	22,84	
Cromo	20,94	6
Oxigênio	32,69	
		Energy [keV]

Figura 13 - Imagens de MEV (a-b) para a amostra *MgVCr* processada por 72 h em diferentes aumentos; Mapeamento de composições (c-d-e-f) e espectro e análise de EDS (g).

A Fig. 14 (a) e (b) apresenta as imagens de MEV para a amostra MgTiVCrFe processada por 24 h. Essas imagens exibem a presença de partículas de formatos variados e bastante deformadas, como pode ser notado no detalhe dentro do círculo tracejado na Fig. 14 (b). Quanto ao tamanho, percebe-se um elevado número de partículas de pequenas dimensões da ordem de 0,5µm distribuídas sobre a superfície das partículas maiores. O mapeamento atômico mostra uma boa distribuição entre os elementos, embora a solubilidade do magnésio ainda pareça limitada. A composição geral das partículas exibidas na Fig. 14 (a) foi analisada via EDS e mostra-se muito próxima à mistura planejada inicialmente. A mesma análise revela que não há diferenças significativas de composição entre as partículas grandes e pequenas. Considerando o tamanho das partículas, o aumento do tempo de moagem não proporciona nenhuma redução expressiva nas dimensões, já que os menores fragmentos observados na Fig. 15 (a) e (b) continuam medindo em torno de 0,5 µm. Do mesmo modo, os elementos mostramse bem distribuídos no mapeamento visto na Fig. 15 (c) a (g). Já o espectro de EDS produzido na análise geral da amostra exibe teor elevado de ferro. A origem do aumento pode ser explicada pela fragilização provocada pelo hidrogênio nas paredes da cuba de aço durante o longo período de moagem reativa, transferindo parte deste material para a amostra. Esta contaminação por Fe é comumente observada em experimentos de moagem de alta energia após longos períodos de tempo.





Figura 14 – Imagens de MEV (a-b) para a amostra MgTiVCrFe processada por 24h em diferentes aumentos. Mapeamento de composição (c-d-e-f-g-h) e espectro e análise de EDS (i).

59



Figura 15 – Imagens de MEV (a-b) para a amostra MgTiVCrFe processada por 72h em diferentes aumentos. Mapeamento de composição (c-d-e-f-g-h) e espectro e análise de EDS (i).

24,93

Oxigênio

6 Energy [keV]

4

2

10

8

As Fig. 16 e 17 apresentam imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as amostras MgVCr e MgTiVCrFe, respectivamente, obtidas após 72 horas de moagem reativa. De modo geral, pode-se observar nessas imagens uma estrutura bastante refinada com tamanho de cristalitos em escala nanométrica. O padrão de difração visto na Fig. 16 (c) para o MgVCr apresenta anéis contínuos e alguns pontilhados indicando a presença de uma nanoestrutura. Os anéis da difração de elétrons foram indexados como sendo de uma estrutura cúbica de corpo centrado, em conformidade com o observado a partir do difratograma de raios-X da Fig. 10. As imagens na Fig. 16 (d) e (e), extraídas, respectivamente, do primeiro e do segundo anel de difração, revelam a presença de cristalitos com dimensões entre 7 nm e 12 nm.



Figura 16 – Imagens de MET para a amostra MgVCr: (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) padrão de difração; (d) região do primeiro anel de difração; (e) região do segundo anel de difração.

As imagens de MET para a amostra *MgTiVCrFe*, por sua vez, revelam aspectos interessantes da microestrutura do material. Podemos notar na Fig. 17 (c) que o padrão de difração de elétrons é parcialmente composto por anéis difusos, indicando a ocorrência de uma estrutura desorganizada característica de materiais amorfos, de modo a confirmar as evidências obtidas no difratograma de raios-X na Fig. 11. Além disso, estão presentes alguns pontos que demonstram a coexistência de uma estrutura cristalina de ordem nanométrica remanescente no material. Neste sentido, a imagem Fig. 17 (d) confirma a presença de cristalitos com dimensões da ordem de 3 nm à 6 nm.



Figura 17 – Imagens de MET para *MgTiVCrFe*: (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) padrão de difração de elétrons; (d) região do primeiro anel de difração.

Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TG) e espectroscopia de massa de quadrupolo (QMS) foram realizadas para as amostras MgVCr e MgTiVCrFe moídas por 72 horas afim de investigar os fenômenos térmicos envolvidos na dessorção do material. A Fig. 18 (a) mostra as curvas de DSC e TG para a amostra MgVCr. Observa-se na curva do DSC a ocorrência de um evento endotérmico iniciado em 337°C e atingindo o pico em 376°C. Este pico endotérmico está associado com a dessorção de hidrogênio da amostra na proporção de 0,2% em massa, como indicado pela curva de perda de massa TG. A análise da curva de DSC juntamente com o sinal de QMS, mostrado na Fig. 18 (b), confirma que o evento endotérmico refere-se a dessorção do hidrogênio. As temperaturas de início da reação e a de pico obsevadas são coerentes com as reportadas na literatura para o $\beta - MgH_2$ [37-40] e a dessorção em uma única etapa sugere que o hidrogênio liberado neste evento é proveniente deste hidreto de magnésio residual, indicando também a necessidade de uma etapa de ativação prévia para que se revele toda a capacidade gravimétrica disponível do material.



Figura 18 – Curvas de DSC e TG (a) e curvas de DSC e QMS (b) para a amostra MgVCr moída por 72 h

Já para a amostra MgTiVCrFe, notamos na Fig. 19 (a) a ocorrência de dois eventos endotérmicos na curva de DSC. O primeiro pico com temperatura de início em torno de 210°C e temperatura de pico em torno de 247°C, e o segundo pico com temperatura de 360°C. Os dados de QMS confirmam a ocorrência da dessorção do hidrogênio nesse intervalo de temperaturas, conforme mostra a Fig. 19 (b), sendo observado a liberação de 0,5% em massa de H_2 . As duas etapas de dessorção observadas na curva de DSC podem ser explicadas pela distribuição bimodal no tamanho das partículas como observado nas imagens de MEV da Fig. 15 (a) e (b), e/ou pela existência de duas fases hidrogenadas com temperaturas de dessorção diferentes, porém proximas, sendo uma delas a $\beta - MgH_2$ e uma segunda fase com temperatura de dessorção menor e próxima ao valor encontrado para o primeiro evento (ainda em análise). Novamente, torna-se necessária a execução de uma etapa de ativação para que possamos compreender o comportamento global do material. Tanto para o MgVCr quanto para o MgTiVCrFe, a ativação foi realizada a 350°C sob vácuo durante 2 horas antes do estudo de comportamento cinético.



Figura 19 – Curvas de DSC e TG (a) e curvas de DSC e QMS (b) para a amostra MgTiVCrFe moída por 72 h.

As propriedades cinéticas dos materiais foram inicialmente analisadas em temperatura ambiente (30°C) e em temperatura elevada (350°C) por um período de uma hora e pressão de hidrogênio de 20 bar para a absorção. A Fig. 20 (a) exibe as curvas cinéticas de absorção de hidrogênio para as amostras MgVCr e MgTiVCrFe a 30°C, enquanto a Fig. 20 (b) exibe as medidas tomadas a 350°C. Nota-se que a cinética de absorção do MgVCr é muito mais rápida que a observada no MgTiVCrFe para ambas as temperaturas. Além disso, observa-se uma capacidade de absorção de hidrogênio na amostra MgVCr pelo menos duas vezes superior à exibida pelo MgTiVCrFe. Conforme a Fig 20 (b), o MgVCr absorve 0,5% em massa de hidrogênio são absorvidos no mesmo intervalo de tempo, embora a absorção continue a ocorrer até atingir cerca de 0,7% em massa após uma hora de experimento. Já a liga MgTiVCrFe exibe cinética lenta, absorvendo no máximo 0,25% em massa após sessenta minutos, independentemente da temperatura analisada.



Figura 20 – Gráficos de absorção medidos a (a) 30°C e (b) 350°C e pressão de hidrogênio igual a 20 bar. Para ambos os gráficos, os insertos mostram em detalhes o comportamento da amostra durante os primeiros dez minutos do teste.

Foi possível observar a dessorção para a liga MgVCr, conforme mostrado na Fig. 21. Quando avaliado sob temperatura ambiente, após a absorção a 30°C, o material foi capaz de liberar 0,1% em massa de hidrogênio, estando a dessorção finalizada em aproximadamente dois minutos. Elevando a temperatura para 350°C, nota-se a liberação de 0,2% em massa de hidrogênio no mesmo tempo de análise. Para a temperatura elevada, no entanto, a amostra continua a dessorção por duas horas, totalizando 0,25% em massa de hidrogênio liberado. A liga *MgTiVCrFe*, por sua vez, apresenta pressão de equílibrio muito baixa, inviabilizando a medição do fenômeno de dessorção neste material.

Frente aos resultados do estudo da cinética, torna-se evidente que o processo de ativação realizado termicamente a 350°C por duas horas foi insuficiente. Esse resultado está de acordo com o obtido por Fujiwara et al. [101]. É possível hipotetizar que a grande quantidade de defeitos cristalinos introduzida durante a moagem e reportada como benéfica para as propriedades de absorção de hidrogênio em ligas a base de Magnésio [128-130], quando associadas à adição de elevadas proporções de Vanádio e Titânio como nos materiais aqui tratados, acaba por promover a queda da capacidade gravimétrica do material. Para as ligas de alta entropia, Kunce et al. [66] também reportam resultados semelhantes. Para estes pesquisadores, a intensa deformação na rede cristalina e o diminuto parâmetro de rede encontrado parecem não favorecer a ocupação dos interstícios tetraédricos e octaédricos pelos átomos de hidrogênio em algumas circunstâncias. Os trabalhos publicados até o momento, entretanto, ainda não esclarecem em quais situações a capacidade de armazenamento fica prejudicada.



Figura 21 – Curvas de dessorção de hidrogênio para o MgVCr a 30°C e a 350°C. Em detalhe, o comportamento durante os primeiros dez minutos do experimento.

Visando buscar outras alternativas para a ativação, as amostras foram submetidas à uma técnica de deformação plástica severa: torção sob alta pressão (*High-Pressure Torsion* – HPT), utilizada por Edalati et al. [30, 49] e aplicada com êxito em materiais de base Ti - Fe e Ti - V. Este método de ativação mecânica consiste na aplicação de elevadas tensões de cisalhamento no material através do processo HPT, em que vários ciclos de torção sob pressão induzem

grandes deformações no material e aumentam a área superficial dos nanogrãos. A Fig. 22 exibe as isotermas de pressão-composição obtidas a 350° C para os dois primeiros ciclos de absorção e dessorção para o *MgVCr* e para o *MgTiVCrFe* após 100 e 200 revoluções de HPT, respectivamente. Para o *MgVCr*, a Fig. 22 (a) exibe uma histerese bem definida e semelhante para os dois primeiros ciclos de absorção e dessorção de hidrogênio. O conteúdo máximo de hidrogênio armazenado é de 0,85% em peso, sendo que 0,70% são reversíveis. Tais valores são ligeiramente superiores aos encontrados na análise cinética para este material, no qual as amostras passaram por ativação térmica. Os platôs têm baixa inclinação, sendo que a dessorção ocorre sob pressão de 0,2 MPa. Já para a liga *MgTiVCrFe*, por sua vez, a curva de PCT mostrada na Fig. 22 (b), não é possível identificar o padrão de histerese bem formado. A capacidade máxima de absorção fica em torno de 0,27% em massa, inferior ao identificado para o *MgVCr*.



Figura 22 – Isotermas de pressão-composição para (a) MgVCr e (b) MgTiVCrFe tomadas a 350°C após ativação por HPT.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou o uso de hidretos metálicos como materiais armazenadores de hidrogênio segundo duas perspectivas: a primeira baseou-se na aplicação de dois métodos multicritério de apoio à decisão como ferramentas de avaliação de alguns materiais frequentemente abordados pela literatura especializada; a segunda abordagem, por sua vez, consistiu na síntese através de moagem reativa de duas novas ligas ainda não reportadas na literatura, além de sua caracterização e avaliação das propriedades armazenadoras de hidrogênio. Os principais resultados e conclusões oriundas da pesquisa são expostos a seguir:

Métodos Multicritério de Apoio à Decisão aplicados no contexto dos hidretos metálicos

- Os métodos MCDA são ferramentas de análise que podem ser aplicados ao complexo problema de avaliação de hidretos metálicos, os quais apresentam características e propriedades de interesse frequentemente conflitantes. O tomador de decisão deve, no entanto, procurar compreender as características de cada método para encontrar aquele com maior potencial para modelar suas preferências. Os métodos Promethee II e VIKOR, utilizados neste trabalho, são bons exemplos de como tais ferramentas são capazes de produzir resultados que por vezes tem pouco em comum.
- A escolha das importâncias relativas (chamadas de pesos) entre os critérios analisados é um ponto crítico da análise. É interessante que o tomador de decisão realize uma análise de sensibilidade desses parâmetros, especialmente nos casos onde sua determinação possui elevado grau de incerteza, visto que pesos ligeiramente distintos podem alterar significativamente o resultado obtido.
- O método Promethee II aponta a alternativa $LiAlH_4$ na liderança do ranking para boa parte das situações analisadas devido à sua capacidade gravimétrica elevada e temperatura de operação e custos moderados. Deve-se considerar, aqui, algumas limitações do modelo. Esse material libera hidrogênio em três etapas, que ocorrem em temperaturas diferentes. Para os cálculos, adotamos uma temperatura que representa as duas primeiras etapas de dessorção, já que a última ocorre em temperaturas demasiadamente elevadas. Além disso, destaca-se que a decomposição do $LiAlH_4$ em

geral é irreversível e, embora este seja um parâmetro importante na avaliação do DOE, a reversibilidade não foi um critério considerado na formulação adotada nesta pesquisa.

- O método VIKOR busca uma solução de compromisso em torno das metas definidas pelo DOE para cada critério. Por exemplo, se a meta para a capacidade gravimétrica é de 0,055 kg H₂/kg sistema, o hidreto "A" (0,070 kg H₂/kg sistema) e o hidreto "B" (0,040 kg H₂/kg sistema) são tratados de modo semelhante por terem a mesma "distância" até o valor alvo. O método Promethee II, por sua vez, trata esse critério como uma maximização (melhor quanto maior for o desempenho) e, na comparação intracritério entre os hidretos fictícios "A" e "B", o material "A" venceria.
- A distância de Kendall-tau mostra que os métodos se comportam de forma semelhante quando quase a totalidade do peso é alocado em um único critério. No entanto, nessas situações, praticamente apenas um critério importa e torna-se desnecessária uma abordagem mais complexa como a utilizada nos métodos MCDA. Para casos onde os pesos são distribuídos entre os critérios, os resultados revelam discordância de até 47,4% entre os métodos Promethee II e VIKOR. Diferenças elevadas como essa, porém, ocorrem em torno de pesos específicos e não são tão comuns, já que discordâncias inferiores a 30% entre dois ordenamentos foram encontradas em 82,6% das análises.
- Os critérios e metas estabelecidos pelo DOE são de difícil interpretação. Os desempenhos requeridos são baseados no peso e no volume do sistema de armazenamento completo. A tarefa de estimar esses valores para todos os demais componentes do sistema é complexa, dificultando a compreensão do posicionamento do hidreto em desenvolvimento frente aos demais. Outra dificuldade encontrada está relacionada com a inexistência de um banco de dados de acesso aberto e atualizado constantemente conforme as propriedades de armazenamento são elucidadas.
- Neste trabalho, baseamos os métodos Promethee II e VIKOR em três dos critérios propostos pelo DOE. Para trabalhos futuros, sugere-se elaborar estudos com número maior de critérios e que, valendo-se de métodos multicritério para decisões em grupo, incluam a participação de pesquisadores da área de hidretos metálicos.

Síntese e propriedades de novas ligas BCC e de alta entropia

 As ligas MgVCr e MgVCrTiFe foram produzidas através de moagem de alta energia em atmosfera reativa de hidrogênio a 30 bar. Elevar o tempo de moagem de 24h para 72h não promoveu alterações significativas na estrutura cúbica de corpo centrado encontrada para o *MgVCr*, enquanto, para o *MgTiVCrFe*, produz alargamento do pico de difração de raios-X devido ao tamanho de grão bastante reduzido e à intensa deformação na rede cristalina produzida por elementos de diferentes raios atômicos distribuídos em solução sólida.

- Os resultados de mapeamento atômico e EDS indicam distribuição relativamente uniforme dos elementos e com composição próxima à nominal. Dados de difração de elétrons e do microscópio eletrônico de transmissão para o MgVCr confirmam a estrutura cúbida de corpo centrado e tamanho de cristalito entre 7 nm e 12 nm. Para o MgTiVCrFe, a difração de elétrons exibe halos difusos, indicando o elevado teor amorfo do material. O tamanho de cristalito, para esta amostra, varia entre 3 nm e 6 nm.
- As investigação das propriedades térmicas após o processamento do material revelam eventos endotérmicos relacionados aos materiais. Para o MgVCr, ocorre liberação de hidrogênio em uma única etapa com pico de temperatura em 376°C. Já para a amostra de MgTiVCrFe, a liberação de hidrogênio ocorre em duas etapas, com picos em 247°C e 360°C. Antes da realização dos estudos de cinética de absorção/dessorção de hidrogênio, os materiais foram submetidos à ativação térmica a 350°C sob vácuo durante 2h. Os resultados mostram capacidade de absorção de 0,4% em massa de hidrogênio para MgVCr obtidos em temperatura ambiente, valor alcançado após menos de 2 minutos. A dessorção observada para o material atingiu 0,25% em massa para 350°C. Já o MgTiVCrFe exibiu cinética lenta e baixa absorção.
- Amostras submetidas ao processo de ativação por HPT exibem resultados ligeiramente melhores. No entanto, as ligas testadas parecem ter ativação bastante complexa, restando, para os próximos trabalhos, pesquisar novas estratégias para ativá-las. Ainda é pequeno o número de publicações que explorem as propriedades armazenadoras de hidrogênio das ligas de alta entropia, como no caso do *MgTiVCrFe*. Novos estudos neste tópico são necessários para a compreensão minuciosa dos fenômenos envolvidos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 S. Dunn. *Hydrogen futures: toward a sustainable energy system*. Int. J. Hydrogen Energy, 27 (2002), 235–264.
- 2 L. Barreto et al. *The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario.* Int. J. Hydrogen Energy, 28 (2003), 267–284.
- J. Huot. *Metal hydrides*. In: M. Hirscher, editor. Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage, (2010), 81-116.
- 4 Techinical Systems Targets: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cells
 Vehicles. US Department of Energy, Disponível em:
 ">https://www.energy.gov/eere/fuelcells/downloads/doe-targets-onboard-hydrogen-storage-systems-light-duty-vehicles>. Acesso em: Julho de 2017.
- 5 A. Zaluska et al. *Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage*. J. Alloys Compd., 288 (1999), 217–225.
- 6 W-C. Lu et al. Hydrogen absorption/desorption performance of Mg-Al alloys synthesized by reactive mechanical milling and hydrogen pulverization. J. Alloys Compd., 682 (2016), 318-325.
- 7 M. Ismail et al. *Hydrogen storage properties of a destabilized MgH*₂-Sn system with *TiF*₃ addition. J. Alloys Compd., 678 (2016), 297-303.
- H. Falahati, D. P. J. Barz. Evaluation of hydrogen sorption models for AB₅-type metal alloys by employing a gravimetric technique. Int. J. Hydrogen Energy, 38-21 (2013), 8838-8851.
- 9 M. Okada et al. Role of intermetallics in hydrogen storage materials. Mat. Sci. Eng.
 A, (2002), 305-312.
- 10 E. M. Borzone et al. *Dynamic measurements of hydrogen reaction with LaNi_{5x}Sn_x alloys.* Int. J. Hydrogen Energy, 38-18 (2013), 7335-7343.
- W. Tiandong et al. Role of Ni addition on hydrogen storage characteristics of ZrV₂
 Laves phase compounds. Int. J. Hydrogen Energy, 41-24 (2016), 10391-10404.
- 12 A. Zuttel et al. *LiBH*₄ *a new hydrogen storage material*. **J. Power Sources**, 118-1-2 (2003), 1-7.
- M. B. Ley et al. Complex hydrides for hydrogen storage: new perspectives. Mater. Today, 17-3 (2014), 122-128.

- 14 W. Ruyan et al. *Remarkably improved hydrogen storage properties of NaAlH*₄ *doped with 2D titanium carbide.* **J. Power Sources**, 327 (2016), 519-525.
- 15 O. V. Netskina et al. *NaBH*⁴ generator integrated with energy conversion device based on hydrogen combustion. J. Power Sources, 273 (2015), 278-281.
- 16 N. C. Smythe, J. C. Gordon. *Ammonia borane as a hydrogen carrier: dehydrogenation and regeneration*. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 4 (2010), 509-521.
- 17 X.-D. Kang et al. Efficient and higly rapid hydrogen release from ball-milled 3NH₃BH₃/MMgH₃ (M 1/4Na, K, Rb) mistures at low temperatures. Int. J. Hydrogen Energy, 37-5 (2012), 4259-4266.
- 18 J. C. Crivello et al. *Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation.* Appl. Phys. A, (2016), 122-197.
- Y. Fu et al. *The cycle stability of Mg-based nanostructured materials*. J. Alloys Compd., 464 (2008), 374-376.
- 20 Z. Dehouche et al. *Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride*. J. Alloys Compd., 305 (2000), 264-27.
- 21 J. F. R. de Castro et al. Improving sorption in MgH₂ powders by addition of nanoparticles of transition metal fluoride catalysts and mechanical alloying. J. Alloys Compd., 385 (2005), 270-274.
- D. R. Leiva et al. Nanostructured MgH₂ prepared by cold rolling and cold forging. J.
 Alloys Compd., 509 (2011), 444-448.
- S. Greco et al, editors. *Multiple Criteria Decision Analysis: State of the Art Surveys.*Spinger (2016).
- 24 J. M. Pasini et al. *Metal hydride material requirements for automotive hydrogen storage systems.* Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013), 9755–9765.
- N. A. A. Rusman et al. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications, Int. J. Hydrogen Energy, 41-28 (2016), 12108–12126.
- 26 V. K. Sharma et al. *Effect of measurement parameters on thermodynamic properties of La-based metal hydrides.* Int J Hydrogen Energy, 39-11 (2014).
- L. Shcherbakova et al. Effects of particle size and type of conductive additive on the electrode performances of gas atomized AB5-type hydrogen storage alloy. Int J Hydrogen Energy, 38-27 (2013), 12133-12139.
- S. Kumar et al. Hydrogen absortion kinetics in powered V + 80wt.% LaNi5 composit.
 J. Alloys Compd., 580-S.1 (2013), S179-S182.

- K.D Ciric et al. A study on crystal structure, bonding and hydriding properties of TiFeNi intermetallics: Behind substitution of iron by nickel. Int J Hydrogen Energy, 37-10 (2012), 8408-8417.
- 30 K. Edalati et al. *Mechanism of activation of TiFe intermetallics for hydrogen storage* by severe plastic deformation using high- pressure torsion, **Appl. Phys. Lett.** 103 (2013), 143902.
- 31 H. Emami et al. *Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling*, *Acta Mater.*, 88 (2015), 190–195.
- L. Zaluski *et al. Nanocrystalline metal hydrides*. J. Alloys Compd. 253-254 (1997), 70-79.
- H. Fujii et al. *Cooperative hydriding properties in a nanostructured Mg2NieH system*.
 J Alloys Compd., 253-254 (1997), 80-83.
- 34 G. Barkhordarian *et al. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb2O5 as catalyst.* Scripta Materialia, 49 (2003), 213 – 217.
- 35 J. Cermak et al. *Improvement of hydrogen storage kinetics in ball-milled magnesium doped with antimony*. Int. J. Hydrogen Energy, 42 (2017), 6144–6151.
- Y. Jia et al. Combination of nanosizing and interfacial effect: Future perspective for designing Mg-based nanomaterials for hydrogen storage. Renew. Sustain. Energy Rev., 44 (2015), 289–303.
- R. A. Varin et al. Particle size effects on the desorption properties of nanostructured magnesium dihydride (MgH2) synthesized by controlled reactive mechanical milling.
 J. Alloys Compd, 424:1–2 (2006), 356–364.
- 38 V. Berube et al. *Impact of nanostructuring on the enthalpy of formation of metal hydrides*, **Int. J. Hydrogen Energy**, 33-15 (2008), 4122–4131.
- 39 T. Sadhasivam et al. *Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH2for hydrogen storage applications: A review.* **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 72 (2017), 523–534.
- 40 H. Imamura et al. *High hydrogen storage capacity of nanosized magnesium synthesized by high energy ball-milling*, **J. Alloys Compd.**, 386 (2005), 211–216.
- M. Pourabdoli et al. Determination of kinetic parameters and hydrogen desorption characteristics of MgH2-10wt%(9Ni-2Mg-Y) nano-composite. Int J Hydrog Energy, 38 (2013), 11910–11919.
- J. P. Brans. L'ingénierie de la decision. Elaboration d'instruments d'aide a la decision. Methode PROMETHEE. In: R. Nadeau, M. Landry. L'aide a la Decision: Nature, Instruments et Perspectives d'avenir. (1982), 183-214.

- 43 S. Greco et al, editors. *Multiple Criteria Decision Analysis: State of the Art Surveys.*Spinger (2016).
- L. Duckstein, S. Opricovic. *Multiobjective optimization in river basin development*.
 Water Resour. Res., vol. 16, no. 1, pp. 14-20, 1980.
- 45 S. Opricovic e G. H. Tzeng, *Extended VIKOR method in comparison with outranking methods*, **Eur. J. Oper. Res.**, 178-2 (2007), 514–529.
- JJ. Huang et al., A Revised VIKOR Model for Multiple Criteria Decision Making The Perspective of Regret Theory. In: Shi Y., Wang S., Peng Y., Li J., Zeng Y. (eds)
 Cutting-Edge Research Topics on Multiple Criteria Decision Making.
 Communications in Computer and Information Science, 35, Springer (2009).
- 47 A. Jahan et al., A comprehensive VIKOR method for material selection, Mater. Des.,
 32 (2011), 1215–1221.
- N. Halouani et al. *PROMETHEE-MD-2T method for project selection*. Eur. J. Oper.
 Res., 195 (2009), 841-895.
- 49 V. Mitkova et al. *A performance and risk analysis on the Slovak private pension funds market.* Ekon. Cas., 55-3 (2007), 232-249.
- D. Queiruga et al. *Evaluation of sites for the location of WEEE recycling plants in Spain*.
 Waste Manag., 28-1(2008), 181-190.
- 51 G. A. Ayoko et al. *A multicriteria ranking of organotin (IV) compounds with fungicidal properties*. **Appl. Organomet. Chem.**, 17 (2003), 749-758.
- 52 T. Spengler et al. Development of a multiple criteria based decision support system for environmental assessment of recycling measures in the iron and steel making industry.,
 J. Clean. Prod., 6 (1998), 37-52.
- 53 M. Dagdeviren. *Decision makin in equipment selection: An integrated approach with AHP and PROMETHEE*, J. Intell. Manuf., 19 (2008), 397-406.
- 54 L. Duckstein, S. Opricovic. *Multiobjective optimization in river basin development*.
 Water Resour. Res., vol. 16, no. 1, pp. 14-20, 1980.
- 55 S. Opricovic e G. H. Tzeng, *Extended VIKOR method in comparison with outranking methods*, **Eur. J. Oper. Res.**, 178-2 (2007), 514–529.
- JJ. Huang et al., A Revised VIKOR Model for Multiple Criteria Decision Making The Perspective of Regret Theory. In: Shi Y., Wang S., Peng Y., Li J., Zeng Y. (eds)
 Cutting-Edge Research Topics on Multiple Criteria Decision Making.
 Communications in Computer and Information Science, 35, Springer (2009).
- A. Jahan et al., A comprehensive VIKOR method for material selection, Mater. Des.,
 32 (2011), 1215–1221.
- 58 N. Halouani et al. PROMETHEE-MD-2T method for project selection. Eur. J. Oper. Res., 195 (2009), 841-895.
- 59 V. Mitkova et al. *A performance and risk analysis on the Slovak private pension funds market.* Ekon. Cas., 55-3 (2007), 232-249.
- D. Queiruga et al. *Evaluation of sites for the location of WEEE recycling plants in Spain*.
 Waste Manag., 28-1(2008), 181-190.
- 61 G. A. Ayoko et al. *A multicriteria ranking of organotin (IV) compounds with fungicidal properties*. **Appl. Organomet. Chem.**, 17 (2003), 749-758.
- T. Spengler et al. Development of a multiple criteria based decision support system for environmental assessment of recycling measures in the iron and steel making industry.
 J. Clean. Prod., 6 (1998), 37-52.
- 63 T. Jugovic et al. *Multi-criteria optimization of the Pan-European corridor VB competitiveness*, **Promet-Zagreb**, 18-3 (2006), 189-195.
- F. Mussen et al. A quantitative approach to benefit-risk assessment of medicines part
 1: the development of a new model using multi-criteria decision analysis,
 Pharmacoepidem. Drug Safe., 16 (2007), S2-S15.
- D. E. Purcell et al. Role of chemometrics for at-field application of NIR spectroscopy to predict sugarcane clonal performance, Chemometr. Intell. Lab. Syst., 87 (2007), 113-124.
- 66 M. C. H. Lim et al. *The effects of fuel characteristics and engine operating conditions* on the elemental composition of emissions from heavy duty diesel buses, **Fuel**, 86 (2007), 1831-1839.
- 67 Y. Ni et al. Application of high performance liquid chromatography for the profiling of complex chemical mixtures with the aid of chemometrics, **Talanta**, 72 (2007), 1533-1539.
- 68 O. Carmody et al. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays implications for oil spill remediation, J. Colloid Interface Sci., 305 (2007), 17-24.
- W. A. Kahlil et al. Selection of hydrothermal pre-treatment conditions of waste sludge destruction using multicriteria decision-making, J. Environ. Manag., 75 (2005), 53-64.
- 70 J. Serna et al. *Multi-criteria decision analysis for the selection of sustainable chemical process routes during early design stages*, **Chem. Eng. Res. Des.**, 113 (2016), 28–49.

- 71 H. Polatidis e H. Haralambopoulos. *Renewable energy systems: A societal and technological platform*, **Renew. Energy**, 32 (2005), 329-341.
- 72 R. Madlener e S. Stagl. *Sustainability-guided promotion of renewable electricity generation*, Ecol. Econ., 53 (2007), 147-167.
- P. Chatterjee e S. Chakraborty, *Material selection using preferential ranking methods*, Mater. Des., 35 (2012), 384–393.
- A.S. Milani et al. The effect of normalization norms in multiple attribute decision making methods: a case study in gear material selection, Struct. Multidisc. Optim., 29 (2005), 312-318.
- 75 M. Gul et al. A state of the art literature review of VIKOR and its fuzzy extensions on applications, Appl. Soft Comput., 46 (2016), 60–89.
- 76 M. Bashiri et al. *Modeling fuzzy capacitated p-hub center problem and a genetic algorithm solution*, **Appl. Math. Model.**, 37 (2013), 3513–3525.
- S. Mishra et al. Multi-attribute group decision-making (MAGDM) for supplier selection using fuzzy linguistic modelling integrated with VIKOR method, Int. J. Serv. Oper. Manag., 12 (2012), 67–89.
- A. Sanayei et al. *Group decision making process for supplier selection with VIKOR under fuzzy environment*, **Expert Syst. Appl.**, 37(2010), 24-30.
- 79 N. Tosíc et al., *Multicriteria optimization of natural and recycled aggregate concrete for structural use*, **J. Clean. Prod.**, 87 (2015), 766–776.
- 80 R. Ginevicius et al., *Evaluating the alternative solutions of wall insulation by multicriteria methods*, J. Civ. Eng. Manag., 14 (2008), 217–226.
- R. Quijano et al., MODERGIS application: Integrated simulation platform to promote and develop renewable sustainable energy plans, Colombian case study, Renew.
 Sustain. Energy Rev., 16 (2012), 5176–5187.
- 82 A. Civic e B. Vucijak, *Multi-criteria optimization of insulation options for warmth of buildings to increase energy efficiency*, **Procedia Eng.**, 69 (2014), 911–920.
- G. Vats e R. Vaish, Selection of lead-free piezoelectric ceramics, Intern. J. Appl. Ceram. Technol., 11 (2014), 883–893.
- Y. Wang et al. Selection of low-temperature phase change materials for thermal energy storage based on the VIKOR method, Energy Technol., 3 (2015), 84–89.
- C. Cavallini et al., Integral aided method for material selection based on quality function deployment and comprehensive VIKOR algorithm, Mater. Des., 47 (2013), 27–34.

- 86 A. Jahan e K. L. Edwards, *VIKOR method for material selection problems with interval numbers and target-based criteria*, **Mater. Des.**, 47 (2013), 759–765.
- 87 F. Montignac et al. *Multi-criteria evaluation of on-board hydrogen storage technologies* using the MACBETH approach. Int. J. Hydrogen Energy, 34-10 (2009), 4561-4568.
- C. A. Bana e Costa et al. *MACBETH*. Int. J. Inf. Technol. Decis. Mak., 11-2 (2012), 359-387.
- 89 B. Gim, J. W. Kim. Multi-criteria evaluation of hydrogen storage systems for automobiles in Korea using the fuzzy analytic hierarchy process. Int. J. Hydrogen Energy, 39-15 (2014), 7852-7858.
- 90 M. Ozaki et al. Comparative study of large-scale hydrogen storage technologies: Is hydrate-based storage at advantage over existing technologies? Int. J. Hydrogen Energy, 39-7 (2014), 3327-3341.
- 91 P. Di Profio et al. Comparison of hydrogen hydrates with existing hydrogen storage technologies: Energetic and economic evaluations. Int. J. Hydrogen Energy, 34-22 (2009), 9173-9180.
- 92 A. Kamble et al. Effect of doping and particle size on hydrogen absorption properties of BCC solid solution 52Ti-12V-36Cr, Int. J. Hydrogen Energy, 42-16 (2017), 11523–11527.
- H. Shao et al. Preparation and hydrogen storage properties of nanostructured Mg-Ni BCC alloys, J. Alloys Compd., 477:1–2 (2009), 301–306.
- 94 Y. Zhang et al. *The study on binary Mg-Co hydrogen storage alloys with BCC phase,*J. Alloys Compd., 393:1–2 (2005), 147–153.
- S. F. Santos, J. Huot, *Hydrogen storage in Ti-Mn-(FeV) BCC alloys*, J. Alloys Compd., 480-1 (2009), 5–8.
- 96 X.B. Yu et al. *Influence of Fe addition on hydrogen storage characteristics of Ti-Vbased alloy*, **Int. J. Hydrogen Energy**, 31 (2006), 1176–1181.
- J.H. Yoo et al. Effects of desorption temperature and substituition of Fe for Cr on hydrogen storage properties of Ti0.32Cr0.43V0.25 alloy, Int. J. Hydrogen Energy, 32 (2007), 2977–2981.
- 98 X. P. Liu et al. Improvement of the hydrogen storage properties of Ti-Cr-V-Fe BCC alloy by Ce addition, J. Alloys Compd., 476:1–2 (2009), 403–407.
- K. Edalati et al. Activation of titanium-vanadium alloy for hydrogen storage by introduction of nanograins and edge dislocations using high-pressure torsion, Int. J. Hydrogen Energy, 41-21 (2016), 8917–8924.

- 100 X. B. Yu et al. *The effect of a Ti-V-based BCC alloy as a catalyst on the hydrogen storage properties of MgH2*, **Int. J. Hydrogen Energy**, 35-12 (2010), 6338–6344.
- 101 K. Fujiwara et al. *New Mg-V-Cr BCC alloys synthesized by High-Pressure Torsion and Ball Milling*, Mater. Tran., 59-5 (2018), 741-746.
- 102 J. Matsuda, E. Akiba. Lattice defects in Ti-V BCC alloys before and after hydrogenation, J. Alloys Compd., 581 (2013), 369-372.
- 103 J. W. Yeh et al. *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes*, **Adv. Eng. Mater.**, 6-5 (2004), 299–303.
- B. Cantor et al. *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*, Mat. Sci. Eng. A-Struct., 375 (2004), 213–218.
- 105 D. B. Miracle, O. N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, Acta Mater., 122 (2017), 448–511.
- 106 J.-W. Yeh et al. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements, Metall. Mater. Trans., A 35A (2004), 2533-2536.
- 107 J.-W. Yeh et al. *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes*, **Adv. Eng. Mater.**, 6 (2004), 299-303.
- Y. Zhang et al., Microstructures and properties of high-entropy alloys, Prog. Mater.
 Sci., 61 (2014), 1–93.
- Y. Zhang et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys, Adv.
 Eng. Mater., 10-6 (2008), 534–538.
- 110 X. Yang, Y. Zhang, *Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multicomponent alloys*, Mater. Chem. Phys., 132 (2011), 233–238.
- J. W. Yeh, *Physical metallurgy of High-Entropy Alloys*, J. Min. Met. & Mater. Soc.,
 67 (2015), 2254-2261.
- 112 Z. Wang et al., *Effect of lattice distortion on solid solution strengthening of BCC highentropy alloys*, J. Mater. Sci. Technol., 2017.
- 113 Q. Li et al., On sluggish diffusion in FCC Al-Co-Cr-Fe-Ni High-Entropy Alloys: An Experimental and Numerical Study, Metals, 8-16, 2017.
- 114 W. Kucza et al., Studies on 'sluggish diffusion' effect on Co-Cr-Fe-Mn-Ni, Co-Cr-Fe-Ni and Co-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys: determination of tracer diffusivities by combinatorial approach, J. Alloys Compd., 731 (2018), 920-928.
- S. Ranganathan, Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails, Curr. Sci., 85 (2003), 1404-1406.

- 116 S. Ranganathan, Comunicado Pessoal, 2015.
- I. Kunce et al., Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS), Int. J. Hydrogen Energy, 38-27 (2013), 12180–12189.
- I. Kunce et al., Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS), Int. J. Hydrogen Energy, 39-18 (2014), 9904–9910.
- 119 M. Sahlberg et al., *Superior hydrogen storage in high entropy alloys*, Sci. Rep., 6-1 (2016), 36770.
- 120 D. Karlsson et al., *Structure and Hydrogenation Properties of a HfNbTiVZr High-Entropy Alloy*, **Inorg. Chem.**, 57 (2018), 2103-2110.
- 121 G. Zepon et al., *Hydrogen-induced phase transition of MgZrTiFe0.5Co0.5Ni0.5 high entropy alloy*, **Int. J. Hydrogen Energy**, 43 (2018), 1702-1708.
- 122 R. K. Ahluwalia et al., Bounding material properties for automotive storage of hydrogen in metal hydrides for low-temperature fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy, 39-27 (2014), 14874-14886.
- 123 G. Mazzolai et al., *Hydrogen-storage capacities and H diffusion in BCC TiVCr alloys*, J. Alloys Compd., 466 (2008), 133-139.
- P. Muthukumar et al., *Tests on mechanically alloyed Mg2Ni for hydrogen storage*, J.
 Alloys Compd., 452 (2008), 456-461.
- L. Li et al., Sodium alanate system for efficient hydrogen storage, Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013), 8798-8812.
- 126 R. A. Varin et al., *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. Nova York: Springer, 2009.
- M. Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage: New materials for future* energy, 1 ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- T. Hongo et al., Significance of grain boundaries and stacking faults on hydrogen storage properties of Mg2Ni intermetallics processed by high-pressure torsion, Acta. Mater., 92 (2015), 46-54.
- 129 A. Grill et al., Long-term hydrogen storage in Mg and ZK60 after severe plastic deformation, Int. J. Hydrogen Energy, 40 (2015), 17144-17152.
- D. R. Leiva et al., Nanoscale grain refinement and H-sorption properties of MgH2 processed by high-pressure torsion and other mechanical routes, Adv. Eng. Mater., 12 (2010), 786-792.

ANEXO I

Regiões de decisão obtidas pelo método Promethee II















ANEXO II

Regiões de decisão obtidas pelo método VIKOR













