



VOLUME 4

## Aspectos sobre o armazenamento e transporte de hidrogênio

JULIAN DAVID HUNT, NEWTON PIMENTA NEVES JR, BRUNO CÉSAR BARROSO SALGADO,  
JÚLIA TEIXEIRA FERNANDES, AURÉLIO LAMARE SOARES MURTA

## A Transição Energética para o Carbono Zero (H2 Pt- X)

### Projeto H2Brasil – Expansão do Hidrogênio Verde

#### Cooperação Brasil-Alemanha para o Desenvolvimento Sustentável (Componente 03 – Capacitação)

**Implementação:** Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ)

- Diretor: Markus Francke
- Coordenador: Martin Studte

**Coordenação Geral:** INTEGRATION / GOPA\_INTEC

- Coordenação: Klaus-Peter Albrechtsen
- Especialista: Lothar Hoppe
- Especialista: Rosana Z. Domingues
- Tradução: Francisco Polatscheck
- Revisão: Victor N. Bistritzki

**Coordenação dos Cursos e Livros:** Quali-A Conforto Ambiental e Eficiência Energética

- Coordenação Geral dos cursos: Júlia Teixeira Fernandes
- Coordenação Acadêmica: Aurélio Lamare Soares Murta
- Coordenação Operacional: Roney Ramaiano de Souza Silva
- Coordenação Pedagógica: Ariane Louzada Sasso Ferrão
- Tutoria acadêmica e pedagógica: Bianca Zorzetto Carniel Furquim
- Tutoria acadêmica e pedagógica: Isabelle Freire Sousa

## Aspectos sobre o armazenamento e transporte de hidrogênio

### Ficha catalográfica

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Aspectos sobre o armazenamento e transporte de hidrogênio [livro eletrônico]:volume 4/  
Julian David Hun...[et al.]. -- Brasília, DF : LaSUS FAU,2023.(Coleção 1:conceitos do H2 power-to-x)  
PDF

Outros autores: Newton Pimenta Neves Jr, Bruno César Barroso Salgado, Júlia Teixeira Fernandes, Aurélio Lamares Soares Murta.  
Bibliografia.

ISBN 978-65-84854-29-1

1.Carbono 2.Energia - Fontes alternativas  
3.Armazenamento 4. Transporte 5.Hidrogênio Verde

I. Série.

23-178237

CDD-333. 794

#### Índices para catálogo sistemático:

1. Brasil : Energias renováveis : Desenvolvimento sustentável : Economia 333. 794

Tábata Alves da Silva - Bibliotecária - CRB-8/9253

### Dados editoriais:

**Editora:** LaSUS FAU UnB

**Equipe editorial:**

- Professor Dr. Caio Frederico e Silva (ed)
- Professora Dra. Marta Bustos Romero(ed)
- Coordenador Técnico: Valmor Cerqueira Pazos



UnB Estante digital: <https://livros.unb.br/>

## Aspectos sobre o armazenamento e transporte de hidrogênio\*



### Volume 1

A Transição Energética para o Carbono Zero (H<sub>2</sub> Pt-X)



### Volume 2

Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores



### Volume 3

Energias renováveis e sua integração no H<sub>2</sub> Verde



### Volume 4

Aspectos sobre o armazenamento e transporte hidrogênio



### Volume 5

Economia do Hidrogênio e os significados dos termos Pt-X



### Volume 6

Princípios básicos de segurança do hidrogênio

*\*Esse livro tem como referência a transcrição e adaptação das aulas do Curso 1-Modulo 4, H<sub>2</sub>Brasil, 2023.*

### Conteúdo das aulas:

JULIAN DAVID HUNT

NEWTON PIMENTA NEVES JR

BRUNO CÉSAR BARROSO SALGADO

### Adaptação para livro:

JÚLIA TEIXEIRA FERNANDES

AURÉLIO LAMARE SOARES MURTA

### Organização do livro:

KLAUS-PETER ALBRECHTSEN

LOTHAR HOPPE

ROSANA ZACARIAS DOMINGUES

# Aspectos sobre o armazenamento e transporte de hidrogênio

## Dr. Julian David Hunt

*King Abdullah University of Science and Technology (KAUST)* | [julian.hunt@kaust.edu.sa](mailto:julian.hunt@kaust.edu.sa)

Graduado em engenharia química na Universidade de Nottingham e doutorado na Universidade de Oxford (Inglaterra). Pós-doutorado no PPE/UFRJ, CNEN, em de Planejamento Energético com pesquisas de sistema de suporte à tomada de decisão de tecnologias de geração elétrica e hídrica para o Reino Unido e estudos para aumentar a capacidade de armazenamento do sistema interligado nacional; PPGQUI/UFES e foi pesquisador no *International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA)*, Áustria. Atual pesquisador em KAUST em invenções tecnológicas em hidrogênio, armazenamento energético, gestão hídrica e energias renováveis.

## Dr. Newton Pimenta Neves Jr

**H2 Análises Técnicas e Perícia** | UNICAMP | [newton@h2analises tecnicas.com.br](mailto:newton@h2analises tecnicas.com.br)

Doutor em Química Analítica e Mestre em Física pela UNICAMP, Bacharel em Física pela USP-São Paulo; Cooperação sobre hidrogênio energético com MCTI, MME; Finep; ABNT; International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy – IPHE. Atuou no Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio; no LH2-UNICAMP, coordenou diversos projetos de produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol e do gás natural, eletrólise alcalina da água, hidrogênio de fontes renováveis de energia, aplicações de células a combustível, análise de gases e segurança do hidrogênio.

## Dr. Bruno César Barroso Salgado

**Instituto Federal do Ceará (IFCE)** | [brunocesar@ifce.edu.br](mailto:brunocesar@ifce.edu.br)

Graduação em Tecnologia em Processos Químicos pelo CEFET-CE; Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo IFCE; Doutorado em Química pela UFC. Professor do Eixo de Química e Meio Ambiente do IFCE; Coordena o Laboratório de Tecnologia em Processos Ambientais (LTPA), a Pós-Graduação em Energias Renováveis (PPGER) e o grupo de Pesquisa em Química Ambiental (GPQAmb), sendo membro do Comitê Técnico Científico do Parque Tecnológico Itaipu. Experiência: processos oxidativos avançados, conversão fotocatalítica seletiva de biomassa, produção fotocatalítica de hidrogênio (H2).

## Dra. Júlia Teixeira Fernandes

**Universidade de Brasília (UnB) e Quali-A Conforto Ambiental e Eficiência Energética** | [julia@quali-a.com](mailto:julia@quali-a.com)

Arquiteta e Urbanista; Doutora pela FAU-UnB, pesquisadora no LaSUS, LACAM e SiCAC, nas áreas de Sustentabilidade, Bioclimatismo, Conforto Ambiental, Desempenho Térmico e Lumínio, Eficiência Energética, Qualidade Ambiental e Simulação Computacional. Realiza consultorias e capacitações especializadas, em especial, de Etiquetagem de Eficiência Energética das Edificações (PROCEL-EDIFICA/MME), Normas, Certificações, Neroarquitetura e Biofilia. Professora de pós do IPOG e sócia da Quali-A, implantada no Impact Hub-Brasília. Fundadora do IDB (Instituto Design Biofílico).

## Dr. Aurélio Lamare Soares Murta

**Universidade Federal Fluminense (UFF)** | [aureliomurta@id.uff.br](mailto:aureliomurta@id.uff.br)

Graduado em Engenharia Civil, Mestrado em Transportes (IME), Doutorado e Pós-doutorado em transporte e Planejamento Energético e Ambiental UFRJ. É Professor da UFF no Mestrado e Graduação em Administração, Coordenador do MBA em Logística Empresarial, além de Pesquisador do Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais/UFRJ. Membro Imortal da Academia Brasileira de Ciências, Artes, História e Literatura (ABRASCI). Áreas de atuação incluem Engenharia de Transportes, Planejamento e Operação Logística, Gerenciamento de Projetos, Pesquisa Operacional e Simulação.

# Aspectos sobre o armazenamento e transporte de hidrogênio

## Me. Klaus-Peter Albrechtsen

Integration – International Management Consultants GmbH / GIZ | [klausalbrechtsen@yahoo.de](mailto:klausalbrechtsen@yahoo.de)

Mestrado em Eletrotécnica de Potência e em Educação Profissional pela Universidade de Hamburgo/Alemanha. Especialista nas áreas de energias renováveis, eficiência energética, gestão de projetos, desenvolvimento organizacional, gestão e desenvolvimento de recursos humanos. Mais de 30 anos de experiência na prestação de respectivos serviços de consultoria em mais de 20 países.

## Esp. Lothar Hoppe

Integration / Gopa\_Intec / GIZ | [lotharhoppe@outlook.com](mailto:lotharhoppe@outlook.com)

Engenheiro eletricitista com pós-graduação em eficiência energética e gestão de energia pela PUCRS. Com vasta experiência em: consultoria e auditoria nas áreas de eficiência energética, gerenciamento de energia, economia de energia e sistemas de energia renovável, instrutor e professor em energia renovável em empresas e instituições de ensino com SENAI, PUCRS e outras. Atua nas áreas de Solar térmica, fotovoltaica, eólica, biomassa e hidrogênio.

## Dra. Rosana Zacarias Domingues

Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Integration/GIZ | [dominguesrz@gmail.com](mailto:dominguesrz@gmail.com)

Doutorado pelo *Institut National Polytechnique de Grenoble*-França- INPG; Bacharel, Licenciada e Mestre em Química pela UFMG. Especialista no projeto H2Brasil BR-AL (GIZ-MME) de cursos de capacitação, coordena projetos para criação de ação de novos produtos e serviços com equipes multidisciplinares em empresas (CEMIG, EMBRAER, Magnesita etc.) nas áreas de células a combustível, biomateriais e eletroquímica. Participa dos programas de Pós-Graduação -PPGIT/UFMG.

## Dr. Victor Nikolaus Bistrizki

Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) | [bistrizki@ufmg.br](mailto:bistrizki@ufmg.br)

Possui mestrado e doutorado em Inovação Tecnológica e Biofarmacêutica pela Universidade Federal de Minas Gerais (2021). Tem experiência atuando principalmente nos seguintes temas: energia renovável, inovação de biotecnologias, tecnologias de hidrogênio, panorama de patentes.



Por meio da:



# Armazenamento e transporte de hidrogênio

JULIAN DAVID HUNT, NEWTON PIMENTA NEVES JR,  
BRUNO CÉSAR BARROSO SALGADO, JÚLIA TEIXEIRA FERNANDES,  
AURÉLIO LAMARE SOARES MURTA

---

Brasília-DF, 2023

## Objetivo do livro e proteção aos direitos autorais

Ressaltamos que o conteúdo do livro, segue uma estrutura textual de transcrição de aulas online, com formato didático e informal. A linguagem é acessível, para todos os profissionais, que estão tendo a primeira aproximação com o tema Hidrogênio Verde por meio dos cursos.

Como foram inúmeras solicitações para novas turmas, a coordenação geral dos cursos, avaliou a relevância de todo o conteúdo gerado no projeto, encarando a confecção dos 10 livros como uma oportunidade de democratizar esse conhecimento no Brasil.

Assim, a leitura desse livro, também deve ser feita com esse propósito: uma oportunidade de “ler/ouvir” esses grandes especialistas, durante uma aula sobre H<sub>2</sub>Verde. Por isso, o objetivo do livro é ter um caráter técnico, com uma abordagem didática das informações, conteúdos e exemplos ilustrativos, de fácil compreensão, com o propósito de garantir a aprendizagem.

O livro não substitui as publicações e referências acadêmicas sobre o assunto. Para isso, sugerimos conhecer o currículo lattes, a biografia, as publicações (livros e artigos), pesquisas e trabalhos técnicos (de universidades, laboratórios e empresas), desenvolvidos pelos professores conteudistas e especialistas, que são grandes referências no tema no Brasil e mundo.

Lembramos que todo o conteúdo reunido foi fruto de uma iniciativa inédita no país. Reforçamos que todo criador de uma obra intelectual tem seu direito autoral garantido sobre a sua criação. Esse direito é exclusivo dos autores (art. 5.º, XXVII, da Constituição Federal), constitui-se de um direito moral (criação) e um direito patrimonial (pecuniário). Segundo a Lei nº 9.610, de 19 de fevereiro de 1998, este material está protegido pela lei de direito autoral.

Solicitamos que qualquer reprodução, parcial ou integral, seja referenciada com a devida autoria e solicitada uma autorização dos autores.

Quanto às imagens utilizadas, suas fontes estão especificadas, e alertamos que o livro não é, e não pode, ser comercializado. O conteúdo é fruto da transcrição das aulas dos professores no Projeto H<sub>2</sub>Brasil, que tem o intuito de disseminar o conhecimento no Brasil. Seu uso é exclusivamente didático, utilizando as imagens para fins de estudo ou crítica sobre o assunto em questão.

## Apresentação

O contexto mundial de transição energética para uma economia com zero emissões de carbono prioriza o uso de energias renováveis como a solar, a eólica e a hídrica em oposição as oriundas de fontes fósseis. Entretanto, um dos desafios do uso de tais fontes surge pelo fato delas serem intermitentes e não armazenáveis e, portanto, devem ser utilizados localmente ou enviadas para uma rede de distribuição.

No Brasil, a capacidade de produção de energia a partir das fontes renováveis é enorme, podendo gerar, em certos momentos, um excedente de energia. O hidrogênio,  $H_2$ , surge então como uma forma de armazenar estas energias. O  $H_2$ , que é um vetor energético, pode ser obtido através de diferentes rotas, com baixa ou nula emissão de carbono. Caso, a energia usada seja renovável, o  $H_2$  produzido via eletrólise é denominado  $H_2$  Verde.

Em uma de suas ações, o **Projeto  $H_2$  Brasil Power-to-X** previu a capacitação dos futuros profissionais brasileiros que atuarão na cadeia do  $H_2$  Verde. Como foco da “**Componente 3 do Projeto**” (**Educação Profissional e Superior para o Hidrogênio Verde**), foram desenvolvidos cursos teóricos e práticos, desde a produção de  $H_2$  até seu uso final.

O objetivo dos cursos foi abordar desde o conhecimento básico fundamental até detalhar temas mais relevantes para contexto brasileiro. O intuito é a formação de um grande grupo capacitado, que será o futuro corpo docente do tema  $H_2$  Verde no Brasil. (Rede  $H_2$  Brasil). O público-alvo era professores (mestres e doutores) e instrutores nas áreas correlatas ao  $H_2$  Verde, tais como engenharia elétrica, civil, eletrotécnica, mecânica, mecatrônica, química, economia, gestão, TI, economia ou direito com experiência e conhecimento em energias renováveis ou afins.

Foram 1.176 participantes que tiveram a oportunidade de se capacitar, divididos em 11 turmas, num total de 120h de carga horária. As etapas EAD (online) abordaram desde a introdução até a aplicabilidade do  $H_2$  Verde no mercado. Já a etapa presencial focou nos cenários regionais para implantação de tecnologias relacionadas ao  $H_2$  Verde, por meio de visitas técnicas orientadas. Também foram ministrados 8 cursos, denominados *masterclasses*, com mais de 495 inscritos, com carga horária de 20h a 30h, no formato EAD (online).

Esse livro é produto dessas capacitações, que reuniu 23 professores doutores, em temas relacionados ao  $H_2$  Verde. Foi uma ação, inovadora e colaborativa, na criação de conteúdos, do Brasil e Alemanha. Assim todo o material didático dos cursos (transcrição de aulas, slides e apostilas) foi compilado, resultando no desenvolvimento de 2 coleções, com total de 10 livros didáticos do projeto  $H_2$  Brasil Power-to-X.

Expressamos nosso reconhecimento aos autores e toda equipe envolvida, pelo trabalho árduo e inédito. Esperamos que os livros possam contribuir e ampliar ações efetivas para o crescimento do  $H_2$  Power-to-X no Brasil.

### Klaus P. Albrechtsen

$H_2$ Brasil Power to X - Programa de Parceria Alemã-Brasileira  
Componente: Formação Profissional e Superior para Hidrogênio Verde

## Sumário

1. Sistema Internacional de Unidade.....	9
1.1. Gás Ideal vs Gases Reais: conceitos e equações.....	14
2. Características físicas do H <sub>2</sub> : estados gasoso e líquido.....	21
3. Disponibilidade do Hidrogênio .....	25
4. Tecnologias de armazenamento do H <sub>2</sub> Gasoso .....	30
5. Armazenamento de Hidrogênio Líquido .....	37
6. Liquefação de hidrogênio: ORTO e PARA hidrogênio.....	41
7. Sistemas de estocagem de LH <sub>2</sub> .....	43
7.1. Hidretos Metálicos.....	53
7.2. Hidretos Binários.....	56
7.3. Hidretos Intermetálicos.....	58
7.4. Hidretos Complexos.....	60
7.5. Hidretos Químicos.....	66
8. Armazenamento e Transporte de H <sub>2</sub> .....	73
9. Transporte de hidrogênio.....	83
9.1. Transporte por Gasoduto.....	84
9.2. Transporte por Navios.....	91
9.3. Transporte por Caminhões.....	93
9.4. Transporte por Ferrovias e Hidrovias.....	95
9.5. Transporte por Balões e Dirigíveis.....	97
9.6. Comparação de custos de transporte de H <sub>2</sub> .....	97
10. Líquidos carreadores de H <sub>2</sub> .....	108
10.1. Mistura de H <sub>2</sub> e Gás natural .....	108
10.2. Separação do H <sub>2</sub> do gás natural .....	112
10.3. Utilização do gás natural com H <sub>2</sub> .....	115
11. Experiências práticas no Brasil e no mundo.....	117
12. Armazenamento de H <sub>2</sub> : vantagens e desafios.....	127
13. Cenário atual e tendências do H <sub>2</sub> .....	130
14. Considerações Finais.....	133
15. Referências .....	134

## 1. Sistema Internacional de Unidade

Primeiramente, precisamos entender por que é importante discutir o Sistema Internacional de Unidades (SI), dentro dos estudos sobre hidrogênio verde.

Vamos conhecer bem as unidades de pressão, volume, temperatura e concentração, essenciais para garantir a segurança e a precisão no manuseio de gases. E como estamos formando especialistas que vão trabalhar na indústria do hidrogênio no Brasil, é importante que todos usem as mesmas unidades padronizadas.

O Sistema Internacional de Unidades, conhecido como SI, é uma opção proposta para padronização das unidades. O conteúdo completo pode ser encontrado na 9ª edição do BIPM de 2021, publicado pelo Bureau Internacional de Pesos e Medidas. É importante ressaltar que existem padrões já estabelecidos, mas o foco será nas unidades utilizadas atualmente.

Portanto, é fundamental que os profissionais da indústria do hidrogênio no Brasil estejam familiarizados com as unidades do SI, para garantir a segurança e a precisão em todos os processos de trabalho. Para mais informações sobre o Sistema Internacional de Unidades, pode-se buscar pela publicação "Sistema Internacional de Unidades INMETRO".

Vamos iniciar nossa discussão com a Unidade de Pressão. A mais utilizada é o *Pascal*, representado pelo símbolo Pa, definido como a pressão exercida por uma força de um newton sobre uma área de um metro quadrado. O *Newton*, por sua vez, é definido como quilograma metro por segundo ao quadrado.

Outra unidade de pressão comum é o bar, muito semelhante à pressão atmosférica: 1 bar é equivalente a aproximadamente 1 atmosfera e pode ser expresso em outras unidades de pressão, conforme mostrado na tabela a seguir.

Unidades de pressão				
Unidades derivadas possuidoras de nomes próprios				
GRANDEZA	NOME	SÍMBOLO	EXPRESSÃO	EXPRESSÃO
pressão	Pascal	Pa	$N \cdot m^{-2}$ $N/m^2$	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$ $kg/(m \cdot s^2)$
Unidade de pressão admitida temporariamente				
UNIDADE SÍMBOLO	PRESSÃO	VALOR EM UNIDADE SI		
bar	1 bar	$10^5$ Pa 100 000 Pa	1 000 hPa	100 kPa 0,1 MPa

Figura 1: Tabela de Unidades. Fonte: Notas de aula, 2023.

É importante que os especialistas em hidrogênio verde tenham conhecimento sobre essas unidades de pressão para garantir a segurança e a precisão em seus trabalhos.

Existem unidades de pressão que não são aconselhadas para uso na indústria do hidrogênio verde, como: a atmosfera, libras por polegada quadrada, quilograma força por centímetro quadrado e o Torricelli.

Isso ocorre porque elas podem levar a confusões e erros de medição.

Unidades de pressão			
UNIDADES DESACONSELHADAS ✘		UNIDADES SI ✔	
NOME	SÍMBOLO	bar	Pa
atmosfera	atm	1,013 250	101 325 Pa
pounds per square inch	psi psig, psia	1/14,50	6 894,74
quilograma força por centímetro quadrado	kgf/cm <sup>2</sup>	0,980 7	98 066
Torricelli (mm Hg)	torr	1,33 mbar	133

Figura 2: Tabela de Unidades. Fonte: Notas de aula, 2023.

As unidades recomendadas para uso são o bar e o pascal.

O bar é uma unidade de pressão equivalente a 100.000 Pa, e é muito utilizada na Europa. Já o pascal (Pa) é a unidade de pressão padrão do Sistema Internacional de Unidades (SI).

Unidades de concentração				
UNIDADES DESACONSELHADAS		UNIDADES SI		
NOME	SÍMBOLO	NOME	SÍMBOLO	fator multiplicativo
volume por volume	v/v	fração molar	mol/mol	1
volume por cento	%v/v	por cento mol/mol	% mol/mol	% ou 10 <sup>-2</sup>
partes por milhão	ppm ppmv, ppv	micromol por mol	μmol/mol	10 <sup>-6</sup>
partes por bilhão	ppb	nanomol por mol	nmol/mol	10 <sup>-9</sup>

Figura 3: Tabela de Unidades. Fonte: Notas de aula, 2023.

É importante utilizar as unidades corretas para garantir a precisão e a segurança nas operações com hidrogênio verde.

Para as unidades de concentração, é sugerido o uso da fração molar, que é a unidade ideal a ser utilizada. No entanto, é comum a utilização de partes por milhão.

Por exemplo, a quantidade de CO<sub>2</sub> na atmosfera é medida em partes por milhão. Alguns gráficos de apresentação volumétrica também usam volume em porcentagem.

No entanto, o volume tem compressibilidade e fator de compressão, o que torna seu uso um pouco complicado. A forma mais correta de medir a concentração, é através da relação mol por mol, como mol de hidrogênio por mol de metano. Embora não seja a unidade mais utilizada, sugerimos o uso dessas unidades para maior precisão e padronização.

Para expressar concentrações gasosas em uma ampla faixa, a seguinte notação é bastante conveniente:

**0,0000% mol/mol**

- Facilidade em visualizar concentrações em % mol/mol
- Facilidade em visualizar concentrações em mol/mol

No que se refere às unidades de volume, é importante lembrar que os símbolos do Sistema Internacional são exclusivos para cada unidade de medida. O símbolo "N" é utilizado para representar o Newton, que é a unidade de medida de força, e não deve ser utilizado para indicar o estado normal de temperatura e pressão dos gases.

Uma alternativa interessante é expressar a quantidade de um gás em unidades de massa, como gramas, quilogramas ou toneladas, caso seja necessário informar a temperatura e pressão do gás.

É importante destacar que o uso do "N" na frente do volume do gás é desaconselhado, pois pode causar confusão. Caso você não tenha nenhuma informação sobre temperatura e pressão, é implícito que o "N" que está na frente é da medida de gases.

## Unidades de volume

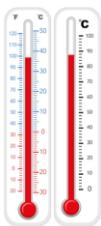
UNIDADES DESACONSELHADAS ❌		UNIDADES SI ✅	
NOME	SÍMBOLO	NOME	SÍMBOLO
Normal metro cúbico	Nm <sup>3</sup>	metro cúbico	m <sup>3</sup>
Normal litro	Nl ou NL	litro	L

- Os símbolos do SI são exclusivos;
- “N” é símbolo de newton, unidade de força;
- Se necessário, informar TEMPERATURA e PRESSÃO do gás;
- Alternativa interessante é expressar a QUANTIDADE de um gás em unidades de MASSA: g, kg, t.

Figura 4: Tabela de Unidades. Fonte: Notas de aula, 2023.

Portanto, no Sistema Internacional de Medidas, não é utilizado o símbolo "N" para indicar o estado normal de temperatura e pressão dos gases. A temperatura é uma grandeza física que está relacionada à energia cinética das moléculas e átomos de um corpo. No Sistema Internacional de Unidades (SI), a unidade padrão para temperatura é o kelvin (K).

Essa escala é conhecida como temperatura termodinâmica ou temperatura absoluta. É definida em termos da energia térmica dos corpos, e não em relação a outras grandezas, como o ponto de congelamento ou de ebulição da água.



A temperatura termodinâmica é importante para a compreensão de diversos processos físicos e químicos, incluindo a produção e utilização do hidrogênio verde.

Historicamente, essa escala foi definida com base no ponto triplo da água, que corresponde a 0,01°C, o ponto em que água coexiste nos estados sólido, líquido e gasoso.

Figura 5: Referências: <https://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/temperatura-calor.htm>  
<https://brasilescola.uol.com.br/fisica/termodinamica.htm>

Desde 2019, a unidade Kelvin foi redefinida em termos da constante de Boltzmann. Cada incremento de 1 K corresponde a um aumento de energia térmica de  $1,38 \times 10^{-23}$  J, o que é fundamentado na Física ou Mecânica Estatística.

É importante notar que, em relação à temperatura, a unidade mais adequada é o Kelvin e não o grau Celsius. Embora utilizemos tanto o Celsius quanto o Kelvin em gráficos, a unidade sugerida é o Kelvin. O Celsius é utilizado apenas como referência em certas ocasiões, mas a unidade oficial para temperatura é o Kelvin.

Vamos analisar comparativamente as escalas de Kelvin, Celsius e Fahrenheit.

## Escalas de Kelvin, Celsius, Fahrenheit

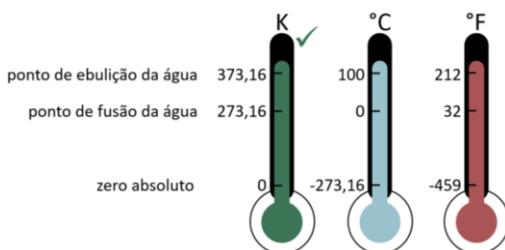


Figura 6: Escalas de Temperatura. Fonte: Notas de aula, 2023.

A escala Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) foi a primeira unidade de medida utilizada para medir temperaturas por causa de uma peculiaridade da água.

A  $0^{\circ}\text{C}$ , a água pode existir nos três estados: vapor, líquido e sólido quando a pressão atmosférica é reduzida.

Na imagem anterior, vemos que esse “*trip point*” está em uma temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$ . Por isso, o ponto de congelamento ou fusão da água é definido como  $0^{\circ}\text{C}$  e o ponto de ebulição é  $100^{\circ}\text{C}$ .

Essa unidade se tornou muito popular. Posteriormente, Lord Kelvin concluiu que o zero absoluto era de  $-273,16^{\circ}\text{C}$ , e assim foi estabelecida a unidade de medida Kelvin (K). Esta unidade é mais técnica do que o Celsius.

As condições normais de temperatura e pressão são definidas como uma temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$ , que é igual a  $273,16\text{ K}$ , e uma pressão absoluta de  $10^5\text{ Pa}$ , equivalente a  $1\text{ bar}$ . No entanto, essas condições podem variar muito. Embora muitas pessoas acreditem que a condição normal de temperatura e pressão seja de  $1\text{ atmosfera}$ , o sistema internacional de medidas mudou, e agora é de  $1\text{ bar}$ .

### Condições Normais de Temperatura e Pressão:

- Standard Temperature and Pressure
- Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP)
- TEMPERATURA:  $273,16\text{ K}$  ( $0^{\circ}\text{C}$ )
- PRESSÃO ABSOLUTA:  $10^5\text{ Pa}$
- Standard Temperature and Pressure (STP)
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

Sempre é bom destacar quais as condições padrão desaconselhadas:

Condições padrão desaconselhadas		
OUTRAS CONDIÇÕES PADRÃO (não recomendadas para gases pressurizados)		
NOME	TEMPERATURA	PRESSÃO (abs)
STP (Imperial and USA) (15.6°C; 1 atm)	60 °F	14,696 psia
ISA – International Standard Atmosphere (aircraft performance)	15 °C	101 325 Pa 0% humidity
Condições padrão	15 °C	101 325 Pa
NTP – Normal Temperature and Pressure	20 °C	1 atm
Condições de referência	25 °C	101 325 Pa
SATP – Standard Ambient Temperature and Pressure	25 °C	101 325 Pa

Figura 7: Condições desaconselhadas. Fonte: Notas de aula, 2023.

## 1.1. Gás Ideal vs Gases Reais: conceitos e equações

### a) Equação do gás ideal (Leis de Boyle e Charles – Gay Lussac)

Na física, o gás ideal é um modelo matemático que descreve como os gases se comportam em condições ideais, ou seja, em que não há interações entre as moléculas do gás.

A equação de estado do gás ideal leva em consideração as leis de Boyle e Charles. Estas mostram que a pressão de um gás é inversamente proporcional ao seu volume, e que o volume é diretamente proporcional à temperatura, respectivamente.

Essas relações foram observadas experimentalmente, e os cientistas perceberam que, ao variar a pressão e o volume, a multiplicação dos dois resultava em uma constante. Além disso, ao subtrair o volume pela temperatura, também se obtinha uma constante.

As leis foram obtidas a partir de experimentos em que se observou que:

- A pressão vezes o volume de um gás é constante ( $k_1$ );
- O volume do gás dividido pela temperatura é constante ( $k_2$ );
- Posteriormente as leis foram combinadas em uma.

Então, foi criada a Lei dos Gases, que relaciona pressão, volume e temperatura, representada pela equação  $pV/T = nR$ , onde  $n$  é o número de mols do gás e  $R$  é a constante dos gases ideais.

$$\left. \begin{array}{l} pV = k_1 \\ \frac{V}{T} = k_2 \end{array} \right\} \frac{pV}{T} = k_3 = nR$$

Onde:

$p$  = pressão absoluta =  $p_{\text{man}} + p_{\text{atm}}$

$V$  = volume do gás

$n$  = número mols do gás

$R$  = constante universal dos gases

$T$  = temperatura termodinâmica (kelvin, K)

A equação para medir a quantidade de gás natural é:

$$pV = nRT$$

A pressão absoluta do gás deve ser adicionada à pressão medida no manômetro, bem como a pressão atmosférica no local em que você está.

É importante lembrar sempre de incluir a pressão atmosférica local e do nanômetro na medida da pressão absoluta do gás natural.

O volume, assumindo as condições normais de temperatura e pressão. O volume de qualquer gás ideal é de 22,4l à temperatura de 0°C e pressão de 1 bar.

### b) Unidades de pressão diferentes requerem cuidado!

Os manômetros são instrumentos utilizados para medir a pressão de fluidos em sistemas. Existem dois tipos principais de manômetros: analógicos e digitais.

Os manômetros analógicos possuem duas ou mais escalas diferentes, o que pode causar dificuldades na leitura e resultar em erros com implicações para a qualidade e a segurança.

#### Manômetros analógicos



Figura 8: Manômetros analógicos. Fonte: Notas de aula, 2023.

Já os manômetros digitais podem ter a escala fixada e, portanto, causam menos erros de leitura.

É importante lembrar que a maioria dos manômetros apresenta a pressão manométrica, ou seja, a pressão acima da pressão atmosférica local. Para

calcular a pressão absoluta, é necessário somar a pressão atmosférica local à pressão manométrica.

É preciso ter cuidado ao realizar essa soma, pois a pressão atmosférica pode variar de acordo com a altitude e as condições climáticas locais.

O mol é uma unidade muito utilizada no estudo da química e corresponde a uma quantidade específica de matéria, que é determinada pelo número de Avogadro, que é igual a  $6,02 \times 10^{23}$ .

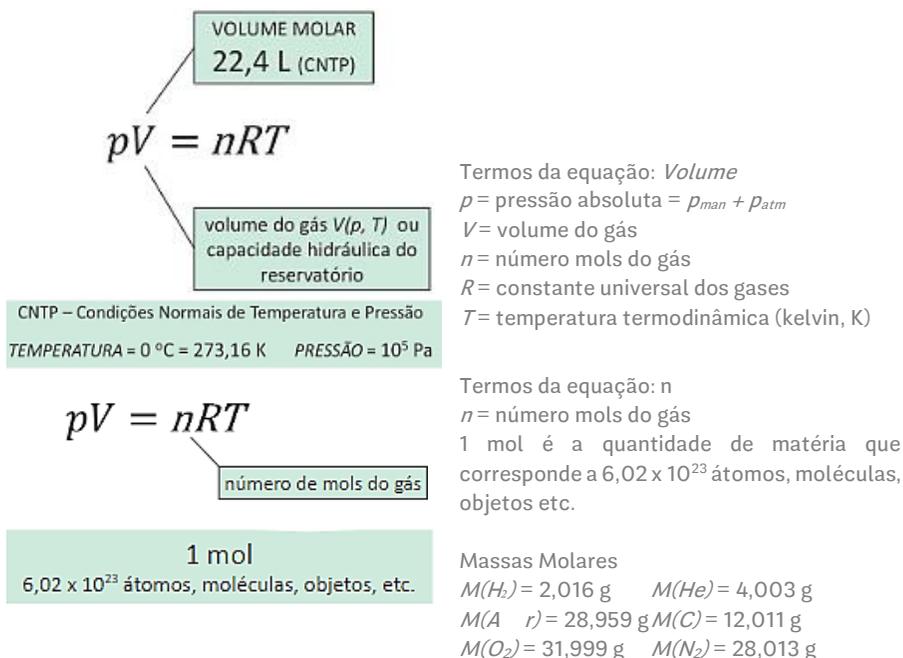


Figura 9: Equação de gases ideais. Fonte: Notas de aula, 2023.

Essa é uma das constantes físicas universais que foram descobertas ao longo do avanço científico na física e química. Para entender a relação entre o número de mols, a massa e a massa molar, é importante saber que um mol de um gás corresponde a  $6,02 \times 10^{23}$  moléculas ou átomos, dependendo da substância.

Por exemplo, no caso do hidrogênio, 1 mol corresponde a uma molécula com 2 átomos de hidrogênio.

A massa molar é a massa de uma substância, medida em gramas, que contém 1 mol de átomos ou moléculas. Por exemplo, a massa molar do hidrogênio é de 2g, pois possui 2 prótons em sua estrutura. Já o hélio possui 4g, devido aos seus 2 prótons e 2 nêutrons.

No caso do ar, sua massa molar é uma fração entre a massa do oxigênio, que é de 32g, e a massa do nitrogênio, que é de 28g, resultando em uma massa molar de aproximadamente 29g.

A constante R é uma importante constante na Física e na Química. Ela é conhecida como a constante universal dos gases, pois aparece na equação que relaciona a pressão, o volume e a temperatura dos gases ideais.

$$pV = nRT$$

constante universal dos gases

### Termos da equação: R

Valores de R em diferentes unidades	
UNIDADES	SÍMBOLO
bar.L/(mol.K)	0,083 144 598
J/(mol.K)	8,314 459 8
kJ/(kmol.K)	8,314 4598
Pa.m <sup>3</sup> /(mol.K)	8,314 459 8
Pa.L/(mol.K)	8 314,459 8

Figura 10: Constante universal dos gases. Fonte: Notas de aula, 2023.

Além disso, a constante R também é utilizada em cálculos da Física Estatística ou Mecânica Estatística. Dentre todos os termos dessa equação, R é a única constante invariável, ou seja, seu valor não depende das propriedades específicas de uma substância, sendo o mesmo para todos os gases ideais.

$$pV = nRT$$

temperatura absoluta, K  
 $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,16$

TEMPERATURAS	
zero absoluto = 0 K = -273,16 °C	0 °C = 273,16 K
$T_{amb} \approx 25 \text{ °C} \approx 298 \text{ K}$	100 °C = 373,16 K

### Termos da equação: Temperatura

$p$  = pressão absoluta =  $p_{man} + p_{atm}$

$V$  = volume do gás

$n$  = número mols do gás

$R$  = constante universal dos gases

$T$  = temperatura termodinâmica (kelvin, K)

Figura 11: Temperatura na equação de gases ideais. Fonte: Notas de aula, 2023.

### c) Desvio do comportamento ideal: efeito da pressão

O comportamento de um gás real pode se aproximar do comportamento do gás ideal apenas em determinadas condições, como em temperaturas próximas à temperatura ambiente e baixa pressão.

No entanto, à medida que a temperatura diminui ou a pressão do gás aumenta, o comportamento do gás real se distancia cada vez mais do gás ideal.

Na prática, é importante destacar que é necessário um maior trabalho mecânico para comprimir um gás real, o que significa que é gasto mais energia em comparação com o gás ideal.

Além disso, é importante lembrar que a densidade de pressão de um gás ideal varia de acordo com a reta verde na Figura 12, enquanto gases reais podem divergir dessa reta, especialmente em altas pressões.

Ao trabalharmos com hidrogênio em altas pressões, como no seu armazenamento, é necessário pressurizá-lo devido à sua baixa densidade volumétrica.

O hidrogênio é um combustível com grande potencial energético, mas requer cuidados especiais. A densidade volumétrica ideal para transporte e armazenamento de hidrogênio é alcançada através da compressão em altas pressões.

Quando a pressão é inferior a 100 bar, o hidrogênio se comporta de forma similar a um gás ideal, mas acima dessa pressão, é necessária mais energia para comprimir o hidrogênio do que para um gás ideal.

Ao compararmos com o oxigênio, podemos notar que ele possui uma densidade molar um pouco maior a pressões de 100 bar, mas em pressões mais elevadas, a densidade diminui em relação ao gás ideal.

Isso significa que, a compressão do oxigênio requer menos energia do que o gás ideal em pressões mais baixas. Mas em pressões mais altas, é necessária mais energia para comprimir o oxigênio do que o gás ideal.

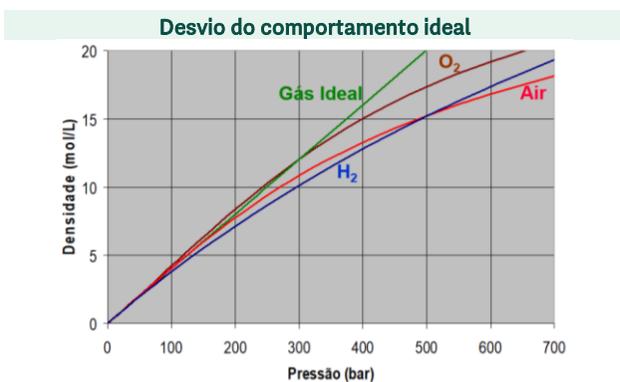


Figura 12: Desvio do comportamento ideal em gases- Efeito da pressão. Fonte: Notas de aula, 2023.

Portanto, para armazenar e transportar hidrogênio em altas pressões, é necessário comprimi-lo a uma densidade suficientemente alta. E isso requer mais energia do que comprimir um gás ideal ou outros gases.

No contexto do hidrogênio verde, é importante entender como a compressibilidade de um gás pode afetar o seu armazenamento e transporte. Comparando o hidrogênio com o oxigênio, por exemplo, observa-se que no início a compressibilidade do hidrogênio é sempre negativa, enquanto a do oxigênio é positiva e depois passa a ser negativa.

A uma pressão de 700 bar, ao aplicar a equação de gases ideais para prever o volume de hidrogênio, é possível notar que o volume é cerca de 31% menor do que se aplicar a equação de gás real.

### Desvio do comportamento ideal: efeito da pressão

GÁS	10	50	100	200	700
HÉLIO	-7,6%	-8,3%	-11%	-14%	*
HIDROGÊNIO	-0,6%	-2,9%	-6%	-11%	-31%
NITROGÊNIO	0,2%	0,3%	-0,5%	-5%	-38%
AIR	0,3%	1,0%	0,0%	-3%	-35%
OXIGÊNIO	0,6%	2,8%	5%	5%	-26%

T = 27°C = 300 K

Figura 13: Desvio do comportamento ideal em gases - Efeito da pressão. Fonte: Notas de aula, 2023.

Isso acontece porque o gás real possui um volume maior do que o gás ideal. Portanto, é necessário comprimir mais o hidrogênio para alcançar altas pressões, gastando mais energia do que seria necessário para comprimir um gás ideal.

E para levar em consideração essa variação, utilizamos o fator de compressibilidade. Ele vai variar de acordo com a temperatura e pressão. Para pressões baixas, esse fator é muito pequeno e para pressões altas, esse valor aumenta.

$$pV = nZRT$$

fator de compressibilidade  
 $Z = Z(p,T)$

Fator de compressibilidade é adimensional  
Calculado em função da pressão e temperatura  
Há tabelas de Z em função da pressão e temperatura

### Termos da equação: Z

$p$  = pressão absoluta =  $p_{man} + p_{atm}$

$V$  = volume do gás

$n$  = número mols do gás

$Z$  = fator de compressibilidade

$R$  = constante universal dos gases

$T$  = temperatura termodinâmica (Kelvin, K)

Figura 14: Fator de compressibilidade na equação de gases reais. Fonte: Notas de aula, 2023.

Ao lidar com o hidrogênio em aplicações cotidianas, medir sua massa pode ser uma tarefa difícil, por isso, muitas vezes, é mais fácil associar a quantidade de gás à pressão. No entanto, para calcular a quantidade de gás com maior precisão, é recomendado utilizar a densidade, que leva em consideração a pressão e a temperatura.

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l}
 D = D(p,T) \\
 \text{g/L, kg/m}^3
 \end{array} \right\} \\
 \text{Densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{m}{V} = D \left( \frac{\text{g}}{\text{L}} \right) \\
 m(\text{g}) = DV \\
 \text{Massa Molar} = M \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \\
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} D = D(p,T) \\ \text{g/L, kg/m}^3 \end{array}} \right\} \\
 \boxed{n(\text{mol}) = \frac{m}{M} = \frac{D \times V}{M}}
 \end{array}$$

Figura 15: Equações da densidade de gases.

Fonte: Notas de aula, 2023.

Em altas pressões e baixas temperaturas, o comportamento do hidrogênio se distancia do comportamento do gás ideal, o que significa que a compressibilidade do gás não pode ser desconsiderada.

Porém, para facilitar o trabalho, podemos utilizar a densidade como uma alternativa mais prática. É possível obter a densidade do hidrogênio e de outros gases por meio de mapas e gráficos de densidade, o que torna o cálculo da quantidade de gás mais fácil e rápido.

Como vimos, as altas pressões e baixas temperaturas o comportamento do hidrogênio (gás) se distancia do comportamento do gás ideal. Lembrando que, em geral, utilizamos o termo DENSIDADE para gases e líquidos, e MASSA ESPECÍFICA para sólidos. Essas são as equações de densidade e como ela se comporta com a densidade molar, temperatura e pressão.

Em condições de temperatura ambiente e baixas pressões, a equação do gás ideal,  $pV = nRT$ , é uma boa aproximação para o comportamento do hidrogênio.

$$pV = nRT \quad (\text{gás ideal})$$

$$pV = nZRT, \quad Z = Z(p, T)$$

$$pM = DRT, \quad D = D(p, T)$$

Figura 16: Diferentes equações de gases ideais. Fonte: Notas de aula, 2023.

No entanto, para cálculos precisos, é necessário levar em consideração o fator de compressibilidade, representado pela letra Z, e a densidade, representada pela letra D.

$$Z = Z(p, T) \text{ e } D = D(p, T)$$

Existem muitas equações na literatura que podem ser utilizadas para o cálculo de gases reais. Atualmente, há diversos sites disponíveis na internet que oferecem ferramentas para cálculos com gases.

Para o hidrogênio, uma opção recomendada é o site: <https://cmb.tech/hydrogen-tools>

## 2. Características físicas do H<sub>2</sub>: estados gasoso e líquido

Outro aspecto relevante é a razão entre o calor específico a pressão constante e o volume constante, que é positiva para o hidrogênio. Entretanto, o problema do hidrogênio é que sua densidade é bastante baixa. Em comparação com o metano, a densidade é praticamente 10 vezes menor, e ainda menor do que a densidade do nitrogênio.

Ao liquefazer o hidrogênio, ou seja, passá-lo do estado gasoso para o líquido, ocorre uma redução de volume de 785 vezes, o que é maior do que ocorre com o metano e o nitrogênio. É importante ressaltar que o nitrogênio é um componente do ar.

Propriedades físicas do H <sub>2</sub>				
PARÂMETROS (273,16 K; 1,013 bar)	UND	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
Fator de compressibilidade, Z	*	1,0006	0,99761	0,99954
Razão Cp/Cv, γ	*	1,4098	1,3164	1,4019
Densidade do gás (ebulição)	kg/m <sup>3</sup>	1,438	1,816	4,611
Densidade do gás	kg/m <sup>3</sup>	0,0899	0,7173	1,2501
Equivalência Gás/Líquido (ebulição)	vol/vol	785,24	588,82	644,84
Capacidade térmica, Cp	kJ/(kg.K)	14,1976	2,181	1,0414
Capacidade térmica, Cv	kJ/(kg.K)	10,0704	1,6567	0,74291
Solubilidade em água (298,16 K)	mol/mol	1,411E-05	2,552E-05	1,183E-05
Gravidade específica	*	0,07	0,56	0,97
Volume específico	m <sup>3</sup> /kg	11,128	1,3942	0,80
Condutividade térmica	mW/(m.K)	172,58	30,57	24,001
Viscosidade	Po	8,3969E-05	1,02E-04	1,6629E-04

Figura 17: Propriedades físicas do H<sub>2</sub>. Fonte: Notas de aula, 2023.

Além disso, a relação entre o calor específico, a pressão constante e a variação de volume é positiva. O que indica que o hidrogênio tem uma alta capacidade térmica, com um valor de 14, enquanto o da água é 4,2. Ele também possui alta

condutividade térmica, sendo muito utilizado em sistemas de refrigeração criogênica com baixas temperaturas.

Já o metano e o nitrogênio possuem baixa capacidade térmica e condutividade térmica. É importante ressaltar que a escolha entre o calor específico a volume constante e a pressão constante vai depender da aplicação em questão.

No que diz respeito à solubilidade na água, o hidrogênio, assim como o metano e o nitrogênio, apresenta baixa solubilidade na água.

Propriedades físicas do H <sub>2</sub>				
PARÂMETROS	UND	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
Massa molecular	g/mol	2,016	16,043	28,013
Concentração no ar	mol/mol	*	1,84E-06	78,084%
<b>GÁS (1,013 bar)</b>				
Densidade (ebulição)	kg/m <sup>3</sup>	1,438	1,816	4,611
Densidade (273 K)	kg/m <sup>3</sup>	0,08872	0,7076	1,2333
Densidade (298 K)	kg/m <sup>3</sup>	0,08122	0,6483	1,1304
<b>LÍQUIDO (1,013 bar)</b>				
Calor latente vaporização (no ponto ebulição)	kJ/kg	448,69	510,83	199,18
Ponto de ebulição	K	20,38	111,68	77,36
Densidade do líquido (no ponto de ebulição)	kg/m <sup>3</sup>	70,516	422,36	806,11
<b>SÓLIDO (1,013 bar)</b>				
Calor latente de fusão (no ponto de fusão)	kJ/kg	58,089	58,682	25,702
Ponto de fusão	K	13,96	90,7	63,16

Figura 18: Propriedades físicas do H<sub>2</sub>. Fonte: Notas de aula, 2023.

No estado líquido, o hidrogênio tem uma densidade de 70 kg/m<sup>3</sup>. Apesar de aumentar em relação ao estado gasoso, ainda é baixa, se comparada à do metano líquido, no ponto de ebulição, e do nitrogênio líquido, sendo quase 8 vezes menor.

A densidade do nitrogênio líquido no ponto de ebulição é próxima à da gasolina e da água, sendo de aproximadamente 800 kg/m<sup>3</sup>. O ponto de fusão do hidrogênio no estado líquido é muito baixo, de apenas 20 K, próximo de 0 K.

Em comparação, o ponto de fusão do metano é de 111 K e do nitrogênio é de 77 K. Os calores latentes de vaporização do hidrogênio são relativamente altos.

No estado sólido, o hidrogênio tem um calor de fusão baixo e a temperatura de fusão é de 13 K. Isso significa que, há apenas cerca de 13° de temperatura em que o hidrogênio é líquido. Isso torna o processo de liquefação mais desafiador, pois há pouca diferença de temperatura para realizar o processo.

Em relação ao armazenamento de hidrogênio, não é comum solidificá-lo, pois não há grande ganho na densidade volumétrica nesse estado.

O hidrogênio líquido é mais prático para o armazenamento, enquanto o sólido demanda muita energia para ser solidificado.

Além disso, o calor latente da fusão do hidrogênio não é tão alto, portanto, os ganhos com esse processo não são significativos.

- **PONTO CRÍTICO:** são as pressões e temperaturas críticas que impõem um determinado estado: gás, líquido ou sólido;
- **PONTO TRIPLO:** é o ponto onde a matéria se encontra nos três estados: gasoso, líquido e sólido;

Analisando as questões de segurança no uso do hidrogênio, na Europa, a temperatura de autoignição é de 560°C, o que significa que o hidrogênio pode inflamar-se com facilidade.

Principais perigos			
			
Temperatura de Autoignição, Limites de Inflamabilidade e Ponto de Fulgor			
Europa	EN 1839 – Limites EN 14522 – Autoignição	EUA	ASTM E681 – Limites ASTM E659 – Autoignição
Temperatura de Autoignição (Chemsafe)	560 °C	Temperatura de Autoignição (NFPA 325)	500°C
Limite Inferior de Inflamabilidade (IEC 80079-20-1)	4% vol	Limite Inferior de Inflamabilidade (NFPA 325)	4% vol
Limite Superior de Inflamabilidade (IEC 80079-20-1)	77% vol	Limite Superior de Inflamabilidade (NFPA325)	75% vol
Odor: nenhum		<a href="https://encyclopedia.airliquide.com/hydrogen#safety-compatibility">https://encyclopedia.airliquide.com/hydrogen#safety-compatibility</a>	

Figura 19: Principais perigos.

Fonte: <https://encyclopedia.airliquide.com/hydrogen#safety-compatibility>

O limite inferior de inflamabilidade é de 4% e o limite superior é de 77% no ar, ou seja, uma pequena quantidade de hidrogênio pode causar combustão. Esse limite aumenta caso esteja misturado com oxigênio.

O hidrogênio é um gás muito inflamável. O símbolo GHS02 é usado para representar gases inflamáveis, e para gases sob pressão, o símbolo é o GHS04.

Já nos Estados Unidos, a temperatura de autoignição é de 500°C. Isso significa que, se houver oxigênio suficiente, o hidrogênio vai inflamar-se a uma temperatura de 500°C ou 600°C, explodindo em seguida. O limite superior de inflamabilidade é menor do que na Europa.

É importante lembrar que o hidrogênio precisa de oxigênio para inflamar-se e, sem oxigênio, não há ignição. Por isso, é fundamental manipular o hidrogênio com muito cuidado e atenção aos símbolos de segurança.

O hidrogênio é uma substância altamente inflamável, o que faz com que a segurança no manuseio e armazenamento seja de extrema importância. Para garantir essa segurança, é utilizada a ABNT (Associação Brasileira de Normas

Técnicas), que segue as diretrizes globais de classificação e rotulagem de produtos químicos.

Principais perigos	
<b>Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS)</b>	
 <p>GHS02 Inflamável</p>	ABNT-NBR 14725:2009 Parte 1 - Terminologia
	ABNT-NBR 14725:2009 Parte 2 – Sistema de classificação de perigo
 <p>GHS04 Gás sob pressão</p>	ABNT-NBR 14725:2017 Parte 3 – Rotulagem
	ABNT-NBR 14725:2014 Parte 4 – Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ)

Purple Book -

Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), United Nations

Figura 20: Sistema globalmente harmonizado de classificação e rotulagem de produtos químicos – United Nations. Fonte: Purple Book - Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), United Nations.

Ao trabalhar com hidrogênio, é necessário seguir os cuidados estabelecidos na ficha de informações de segurança de produtos químicos, como a disponibilizada pela *MESSER Gases for Life* (FISPQ – Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos).

**Nesta ficha, são apresentadas informações como:**

- **identificação do produto e da empresa;**
- **identificação de perigos;**
- **medidas de primeiros-socorros;**
- **medidas de combate a incêndio;**
- **controle de exposição e proteção individual;**
- **propriedades físicas e químicas;**
- **estabilidade e reatividade;**
- **informações toxicológicas;**
- **considerações sobre destinação final e outras informações.**

É importante ressaltar que, devido à alta inflamabilidade do hidrogênio, é necessário ter muito cuidado no manuseio e armazenamento, seguindo todas as medidas de segurança recomendadas na ficha de informações de segurança de produtos químicos.

### 3. Disponibilidade do Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais leve e, se não fosse pelos seres humanos, sua concentração na atmosfera seria muito pequena, apenas 0,00005% em termos molares.

Disponibilidade de hidrogênio	
Componente	Concentração (%)
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	78%
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	21%
Argônio (Ar)	0,93%
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	0,04%
Metano (CH <sub>4</sub> )	0,00018%
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	0,000055%

Figura 21: Disponibilidade de hidrogênio.

Fonte: Notas de aula, 2023.

Quando o hidrogênio é liberado da crosta terrestre, ele é atraído para a estratosfera e termosfera, onde se transforma em moléculas de hidrogênio. Essas moléculas se quebram em átomos de hidrogênio, que são tão leves que muitos deles são expulsos da atmosfera pela radiação solar.

Consequentemente, a quantidade de hidrogênio na atmosfera é muito baixa, enquanto o oxigênio é predominante. À medida que a água é quebrada em hidrogênio e oxigênio, um pouco de hidrogênio é perdido na atmosfera, mas isso tem pouco impacto na concentração de água nos oceanos e na concentração de oxigênio na atmosfera.

Vamos entender agora onde está presente a maior parte do hidrogênio e suas formas naturais. A maior parte do hidrogênio encontra-se na água, nos oceanos e nos hidrocarbonetos.

Outra forma de hidrogênio é o natural, que pode ser encontrado quando se extrai gás natural. Em alguns poços de gás natural, 4% e 10% de hidrogênio no gás natural extraído do solo. O hidrogênio pode ser separado do gás natural e o gás natural restante pode ser reinjetado no reservatório.

Além disso, há outras formas de hidrogênio natural, como em formações rochosas onde ocorre oxidação e formação de hidrogênio. No Nordeste do Brasil, ocorrem ciclos naturais com grandes fluxos de hidrogênio saindo do solo de forma natural. Esse são chamados de “*fairy circles*” (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919302514>).

Vamos falar sobre algumas curiosidades sobre o hidrogênio.

Uma publicação mostra que existem 10 vezes mais hidrogênio no solo do que gás natural, o que tem dado origem a uma nova indústria de extração de hidrogênio natural, com diferentes metodologias para a extração .

Além disso, o hidrogênio possui propriedades químicas interessantes, como uma densidade energética muito alta, que se traduz em um poder calorífico superior e inferior de cerca de 120 MJ/kg.

Esse valor é significativamente maior do que o do metano e da gasolina, tornando o hidrogênio uma escolha popular para uso no espaço, como em satélites, e para colocar objetos em órbita.

É comum o uso do hidrogênio líquido com o oxigênio líquido em veículos espaciais, devido à sua alta densidade energética. Apesar do hidrogênio ter uma alta densidade energética, ele possui uma densidade volumétrica baixa, o que torna difícil armazená-lo em grandes quantidades em espaços reduzidos, como em um avião ou navio.

A utilização do hidrogênio líquido para aviação e navegação é uma opção viável devido à sua alta densidade energética. Para a aviação, o hidrogênio pode ser usado como combustível em aviões de grande porte, que possuem maior volume para armazenamento.

### Propriedades químicas e físicas do hidrogênio

Propriedades	Hidrogênio	Metano	Gasolina	Unidade
Peso molecular	2,016	16,043	107	g/mol
Densidade energética gravimétrica	143	55,6	46,4	MJ/kg
Densidade energética volumétrica	10,1	22,2	34,2	MJ/L
Temperatura de flashpoint	-231	-188	-45	°C
Temperatura da chama	2.045	1.875	2.200	°C
Propagação da chama	2,65	0,4	0,4	m/s
Coefficiente de difusão	0,61	0,16	0,05	cm <sup>2</sup> /s
Faixa de inflamabilidade	4-75	5,3-15	1-7,6	%
Energia térmica radiante	17-25	23-32	30-42	%
Visibilidade da chama	Não	+/-	Alta	-
Toxicidade	Não	Não	Alta	-

Figura 22. Propriedades químicas e físicas do hidrogênio.

Fonte: J. Chem. Eng. Adv. 8 (2021) 100172 Nature 414 (2001) 353

No entanto, é importante ressaltar que a densidade volumétrica do hidrogênio é muito baixa em relação a outros combustíveis, como o metano e a gasolina. Em condições normais de temperatura e pressão, o hidrogênio ocupa metade do volume do metano e um terço do volume da gasolina.

O hidrogênio é uma fonte de energia com propriedades químicas interessantes. A temperatura de sua chama é de 2.000°C, maior do que a temperatura da chama do metano e da gasolina.

Além disso, a propagação da chama do hidrogênio é muito rápida, com uma velocidade de 2,65 m/s, o que é mais rápido do que o metano e a gasolina.

No entanto, o coeficiente de difusão do hidrogênio é maior do que o do metano e da gasolina, o que significa que, em caso de vazamento, o hidrogênio irá se dispersar mais rapidamente no ar. Isso pode ser uma vantagem em termos de segurança, pois diminui o risco de explosão. A faixa de inflamabilidade do hidrogênio é mais alta do que a do metano e da gasolina, o que significa que é mais inflamável.

No entanto, o hidrogênio é mais leve que o ar, o que diminui os riscos em caso de vazamento, pois ele vai para a atmosfera rapidamente e não fica concentrado no solo, como acontece com a gasolina.

Porém, é importante estar em um local arejado, pois em ambientes fechados, o hidrogênio pode se concentrar no teto da sala.

Os três principais fatores que devem ser levados em conta ao considerar o uso do hidrogênio são a propagação da chama, o coeficiente de difusão e a faixa de inflamabilidade. Esses fatores tornam o controle da chama do hidrogênio muito difícil. Se houver um vazamento em uma tubulação de hidrogênio e houver um incêndio, será muito difícil apagar o fogo.

Existem técnicas específicas para fazer isso, mas não são simples. A chama do hidrogênio é muito pouco visível, o que significa que é difícil vê-la durante o dia. Já o metano tem uma visibilidade média e a gasolina tem alta visibilidade.

O hidrogênio e o metano não são tóxicos, ou seja, você pode respirá-los sem sofrer intoxicação. No entanto, é importante tomar cuidado ao lidar com o hidrogênio, pois em um ambiente com grande concentração de hidrogênio é possível que a falta de oxigênio o deixe sem respiração, sem que você perceba.

Por outro lado, a gasolina é altamente tóxica e não deve ser inalada sob nenhuma circunstância.

O hidrogênio verde é uma das possibilidades mais promissoras para a transição energética, e um dos maiores desafios é encontrar um método de armazenamento seguro e eficiente.

Comparando diferentes formas de armazenamento, observa-se que um volume de hidrogênio contém menos energia do que um volume equivalente de qualquer combustível em condições normais de temperatura e pressão.

O hidrogênio verde é uma das possibilidades mais promissoras para a transição energética, e um dos maiores desafios é encontrar um método de armazenamento seguro e eficiente.

Se considerarmos um percurso de 400 km, para abastecer um carro a gasolina, será necessário 26,3 kg para fazer esse percurso, assumindo um consumo de 12 km/L.



Figura 23: Volume de hidrogênio necessário para o uso em veículos leves.

Fonte: Nature 414 (2001) 353

**“Um certo volume de hidrogênio contém menos energia que o mesmo volume de outros combustíveis em condições normais de temperatura e pressão.”**

Emílio Hoffmann. Brasil H<sub>2</sub> Fuel Cell Energy

Já se você tiver um carro a combustão de hidrogênio, consegue chegar nesses 400 km com 8,7 kg. Usando uma célula combustível, você precisará de ainda menos hidrogênio, pois a eficiência é quase o dobro, quando comparado com um carro de combustão interna.

No entanto, é importante lembrar que o tanque para armazenar hidrogênio é muito pesado. O carro Toyota Prius é mais pesado que um Tesla porque o tanque para armazenar o hidrogênio é 20 vezes mais pesado que o próprio hidrogênio. Considerando também a baixa densidade volumétrica do hidrogênio, o volume do tanque necessário para armazenar o hidrogênio é grande.

Por exemplo, se considerarmos uma temperatura de 25°C e pressão de 1 bar, 1 kg de hidrogênio ocuparia um volume de 52,5 m<sup>3</sup>. Isso é um volume enorme! Um tanque de hidrogênio de 200 bar não caberia na mala do carro. É três vezes maior do que um tanque de metano. Pode até caber no porta-malas, mas não será possível colocar mais nada.

Hidrogênio líquido necessita de um tanque menor, mas o hidrogênio líquido evaporaria. Ou seja, não é prático para um carro.

Encontrar um método seguro e eficiente de armazenamento é fundamental para tornar o hidrogênio verde uma alternativa viável para a mobilidade e a geração de energia limpa.

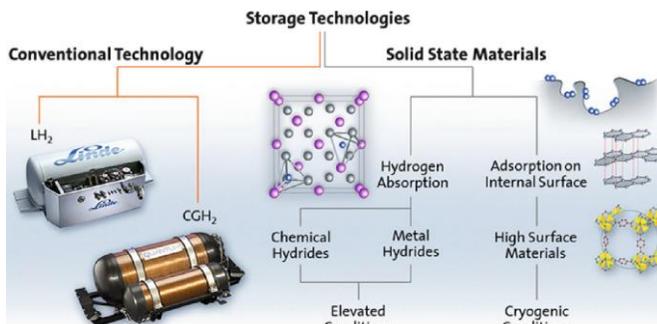


Figura 24: Diferentes tipos de armazenamento de hidrogênio.  
Fonte: Encyclopedia of Applied Electrochemistry, 245-253

O hidrogênio pode ser armazenado de diferentes formas, além das tecnologias convencionais de liquefação e compressão. Existem outras opções como materiais sólidos, hidretos metálicos, hidretos químicos e materiais com sulfatos, que permitem a adsorção e absorção do hidrogênio, armazenando-o na forma líquida.

Estado físico	Aplicações
<b>Gasoso</b>	Larga escala
	Sistemas estacionários e móveis
	Peso e volume ocupado não impactam
	Custo reduzido
<b>Líquido</b>	Peso e tamanho dos reservatórios são relevantes
	Sistemas móveis
	Maiores capacidades volumétricas e gravimétricas que o H <sub>2</sub> gasoso comprimido
	Demanda alta energia para liquefação em temperaturas criogênicas

A vantagem de armazenar o hidrogênio no estado gasoso é que podemos armazená-lo em larga escala em reservatórios grandes em sistemas estacionários, onde o peso não é muito importante e o custo de armazenamento é baixo.

Isso significa que não há necessidade de liquefação do hidrogênio.

Por outro lado, o armazenamento do hidrogênio no estado líquido exige uma demanda enorme para liquefação. No entanto, o hidrogênio líquido possui maior densidade e é mais adequado para sistemas móveis como aviões e navios, onde o peso e tamanho dos reservatórios são relevantes.

*“A escolha do tipo de armazenamento de  $H_2$  é dependente da sua aplicação quando convertido em energia, tendo cada forma suas vantagens e desvantagens.”*

B.C. Tashie-Lewis & S.G. Nnabuife.

Existem outras soluções de armazenamento, cada uma com suas vantagens e desvantagens. Alguns exemplos de armazenamento de  $H_2$  gasoso, são:

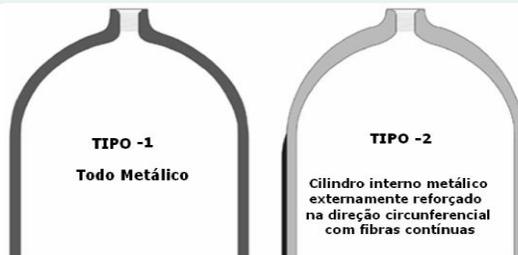
- Compressão em cilindros;
- Caverna de sal;
- Microesferas de vidro;
- Hidretos metálicos;
- Nanotubos de carbono.

## 4. Tecnologias de armazenamento do $H_2$ Gasoso

Os tanques de armazenamento de hidrogênio gasoso são classificados em quatro tipos: I, II, III e IV.

Os tipos I e II são utilizados para aplicações estáticas, como transporte de hidrogênio de uma usina de produção para um posto de armazenamento.

### Tanques de $H_2$ gasoso comprimido tipo I e II



### Aço inox e alumínio

- Geralmente fornecido em cilindros de até 18 MPa (180 bar);
- Tecnologia consolidada para cilindros de 70 MPa (avanço para 100 MPa);
- Tipos de cilindros disponíveis.

Figura 25: Tanques de  $H_2$  comprimido tipos I e II. Fonte: Notas de aula, 2023.

O tanque do tipo I é feito de aço inoxidável ou alumínio e suporta pressão de 15 a 30 MPa (ou 150 a 300 bar).

Já o tipo II é composto por um vaso de alumínio com uma camada de fibra de carbono na parte cilíndrica, semelhante ao tipo I, porém suportando pressão de até 300 bar. É utilizado no armazenamento de gás industrial ou para transporte de hidrogênio. O tipo III é constituído por um vaso metálico envolvido em resina de fibra, ou seja, um vaso de alumínio envolvido em fibra de carbono, capaz de suportar pressões de até 700 bar.

Esse tipo de tanque é utilizado em carros como o Toyota Mirai, por exemplo, que é um veículo movido a hidrogênio.

O tipo IV é bem interessante, pois ele não é composto de metal, mas sim de polietileno de alta densidade. Apesar disso, sua permeabilidade é baixa, impedindo a passagem de hidrogênio.

No entanto, a resistência do tanque é menor do que a do tipo I, por exemplo. Para aumentar sua resistência e conseguir armazenar gás em altas pressões, o tanque tipo IV é envolto por uma composição de fibra de carbono ou aramida.



- Revestimento interno inerte ao H<sub>2</sub>;
- Mais leve que o cilindro metálico;
- Mais resistente a choques mecânicos e corrosão do meio externo.

Figura 26: Tanques de H<sub>2</sub> gasoso comprimido tipos III e I. Fonte: Notas de aula, 2023.

Esse tipo de tanque pode chegar a suportar pressões de até 1.000 bar e é aplicado em modais de transporte, como em carros. O gargalo do tanque é de metal, aumentando a resistência do tanque.

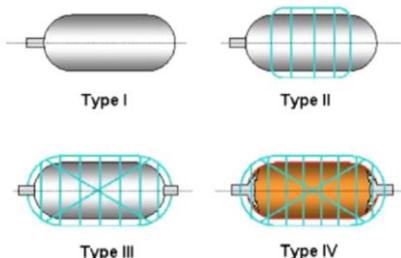
É importante ter em mente que esses tanques podem sofrer uma variação de pressão muito grande, de 30 bar a 700 bar, que pode gerar fraturas, tornando

fundamental a realização de inspeções periódicas para garantir a segurança do tanque e dos usuários.

É recomendado realizar estudos a cada 5 ou 6 anos para evitar explosões, que podem causar danos irreparáveis, como a destruição de uma estação de gasolina. É importante também ter cuidado ao abastecer esses tanques, já que isso também pode gerar riscos. O tanque do tipo IV é especialmente interessante, pois é composto de polietileno de alta densidade e revestimento interno inerte hidrogênio, o que o torna mais leve e resistente a choques mecânicos e corrosão do meio externo.

Em resumo, os tanques de armazenamento de hidrogênio são fundamentais para a utilização dessa fonte de energia renovável.

### Tipos de cilindros de H<sub>2</sub> comprimido



Tipo de cilindro	Composição	Pressão (MPa)	Aplicação
I	Aço inox (316, 304, 316L e 304L) Alumínio (6061 ou 7060)	15-30	Estocagem de gás industrial para uso estacionário
II	Vaso de alumínio revestido com fibra de carbono ou aramida	30	Mais leve que o Tipo I Estocagem de gás industrial para uso estacionário
III	Vaso metálico envolto com resina de fibra	70	Mobilidade (células a combustível)
IV	Vaso de material polimérico (polietileno, poliamida) envolto com compósito de fibra (carbono ou aramida)	100	Mobilidade (células a combustível) 70% mais leve que o Tipo I

Figura 27: Tipos de cilindros de H<sub>2</sub> comprimido. Fonte: Notas de aula, 2023.

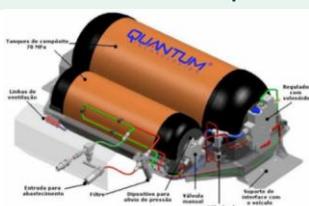
É importante escolher o tipo de tanque adequado para cada aplicação, realizar inspeções e estudos periódicos, e tomar cuidado durante o abastecimento. Dessa forma, é possível aproveitar todos os benefícios do hidrogênio verde de forma segura e eficiente.

Para armazenar hidrogênio de maneira otimizada, a forma ideal é a esférica, pois ela minimiza o peso total do tanque de acordo com a quantidade de hidrogênio

que pode ser armazenada. No entanto, essa forma não é otimizada para carros. Para solucionar esse problema, existem tanques híbridos que combinam as formas esférica e cilíndrica, para otimizar o espaço disponível no carro.

Um exemplo é o tanque da Quantum, usado pela GM, que possui uma pressão de 700 bar. Ele é equipado com linhas de ventilação, que são importantes para manter o tanque frio. Uma entrada para abastecimento, um filtro de hidrogênio, um dispositivo de alívio de pressão e uma válvula de verificação. O suporte para o veículo e um regulador de pressão também estão presentes.

### Tanque de hidrogênio da Quantum e GM



Cilindro desenvolvido pela Quantum Technologies em parceria com a GM.

Apesar do menor peso, a geometria esférica de tanques representa limitação de espaço em veículos. O formato cilíndrico é mais apropriado para carros.

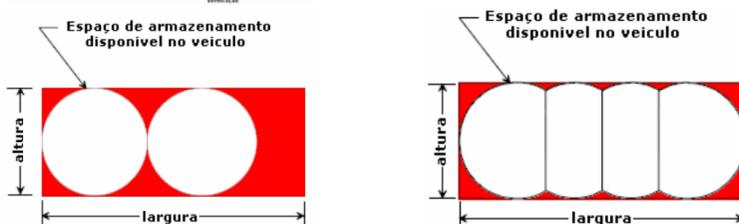


Figura 28: Tanque de hidrogênio da Quantum e GM. Fonte: Notas de aula, 2023.

É importante ressaltar que o dispositivo de alívio de pressão é uma exigência para qualquer tanque de hidrogênio, pois caso a pressão passe de um valor seguro, ele será acionado.

Esse dispositivo é fundamental em situações extremas, como incêndios, quando a temperatura do tanque pode chegar a 2.000°C e a pressão aumenta. Nesses casos, o dispositivo de alívio de pressão esvazia o tanque de forma segura e controlada, evitando explosões.

Vamos falar agora sobre o armazenamento em larga escala de hidrogênio verde. Uma tecnologia bastante utilizada nos Estados Unidos e Europa para o armazenamento de gás natural são as cavernas de sal. O Brasil possui um grande potencial na camada de pré-sal para construir essas cavernas.

Vale ressaltar que elas não são uma formação natural e precisam ser construídas. É necessário encontrar uma camada de sal na estrutura geológica para a sua construção, fazendo uma perfuração, assim como em uma

exploração de petróleo, e diluiu parte do sal da camada de sal para formar a caverna, onde será armazenado o  $H_2$ .

### Caverna de sal para armazenamento de $H_2$ em larga escala

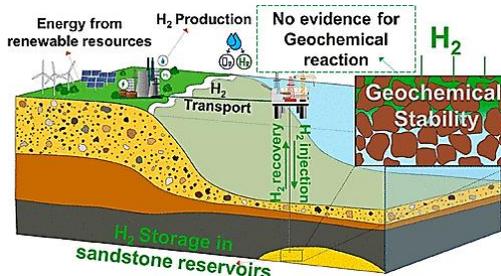


Figura 29: Caverna de sal para armazenamento de  $H_2$  em larga escala.

Fonte: ACS Energy Lett. 7 (2022), 7, 2203.

Essas cavernas são uma opção segura e eficiente para o armazenamento de grandes quantidades de hidrogênio verde.



Segue uma dica de vídeo sobre Cavernas de Sal:

<https://youtu.be/7E4xZh6wLuU>

A construção de uma caverna de sal consiste em bombear água até a parte inferior na camada de sal. A água diluirá o sal e a salmoura é retirada. As partes insolúveis, como pedras, vão depositando no fundo do reservatório.

Após a caverna de sal atinge o seu tamanho planejado, o hidrogênio é injetado e a salmoura é retirada, deixando a caverna pronta para armazenar hidrogênio, metano, ou uma mistura dos dois gases.

O reservatório pode ser utilizado de duas formas: (i) aumentando e reduzindo a pressão do hidrogênio na caverna de sal ou (ii) trocando o hidrogênio na caverna de sal por salmoura. O reservatório não pode ser esvaziado completamente, pois a pressão diminuiria muito, o que poderia resultar no colapso da caverna. Isso ocorreu recentemente na cidade de Maceió, Alagoas.

É importante observar a faixa de operação, dependendo da sensibilidade da caverna. Caso seja necessário armazenar a salmoura em outro local, é preciso garantir que não haja impacto ambiental.

### Construção de uma caverna de sal

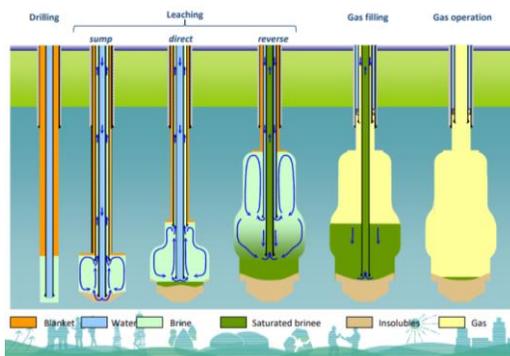
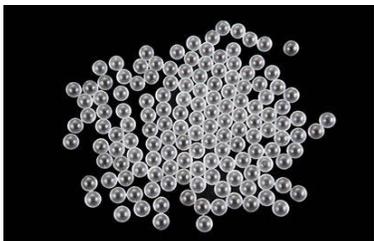


Figura 30: Construção de uma caverna de sal. Fonte: <https://energnet.eu/wp-content/uploads/2021/02/3-Hevin-Underground-Storage-H<sub>2</sub>-in-Salt.pdf>

Essa água estará saturada e não vai continuar dissolvendo o sal da caverna de sal, permitindo que todo o metano ou hidrogênio armazenado seja extraído. A profundidade e disponibilidade de outro reservatório são fatores a serem considerados na hora de armazenar essa água salgada.

As microesferas de vidro são uma tecnologia de armazenamento promissora para o hidrogênio verde.

### Armazenamento de H<sub>2</sub> gasoso em microesferas de vidro



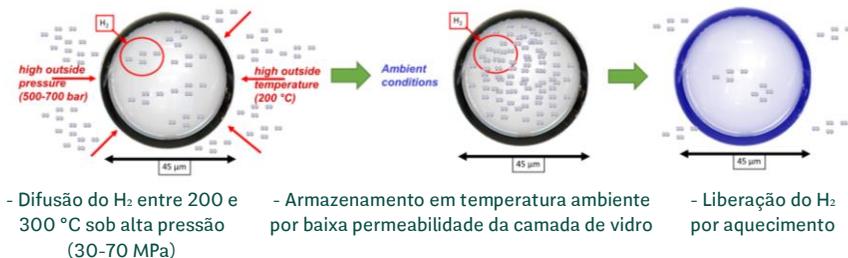
Essas pequenas esferas possuem menos de 100  $\mu\text{m}$  e podem atingir densidade gravimétrica de 5,4%, o que representa um alto percentual de hidrogênio, em torno de 5% do peso, em relação ao peso total. Na

Figura, observamos microesferas de vidro ocas ( $d < 100 \mu\text{m}$ ).

Figura 31: Armazenamento de H<sub>2</sub> gasoso em microesferas de vidro. Fonte: <http://www.ieahia.org/pdfs/HIA>

A armazenagem do hidrogênio é feita a altas pressões, e temperaturas acima de 200°C, e a liberação ocorre quando a pressão é reduzida. No entanto, um dos desafios desta tecnologia é a fratura das esferas e o consumo energético de compressão. Apesar disso, as microesferas são facilmente adaptáveis a espaços disponíveis e são mais leves do que os tanques convencionais de armazenamento, sendo uma alternativa promissora para o armazenamento de hidrogênio.

### Armazenamento de H<sub>2</sub> gasoso em microesferas de vidro



- As microesferas podem atingir densidade gravimétrica de 5,4%;
- Adaptam-se facilmente ao espaço disponível;
- A fratura das esferas e o consumo energético de compressão ainda são obstáculos a serem superados.

Figura 32: Armazenamento de H<sub>2</sub> gasoso em microesferas de vidro. Fonte: Notas de aula, 2023.

Uma das estratégias de armazenamento de H<sub>2</sub> é o uso de estruturas carbonáceas porosas de morfologia tubular (Nanotubos de Carbono), que possuem diâmetro interno de 1 a 50 nm.

Nessas estruturas, o hidrogênio é armazenado nos poros por adsorção química ou física, o que oferece capacidades de armazenamento de 3,3% em peso à temperatura ambiente (ou 4,2% com aquecimento leve). Essa é uma abordagem promissora para o armazenamento de hidrogênio em aplicações móveis, como em veículos movidos à célula de combustível.

### Armazenamento de H<sub>2</sub> em nanotubos de Carbono

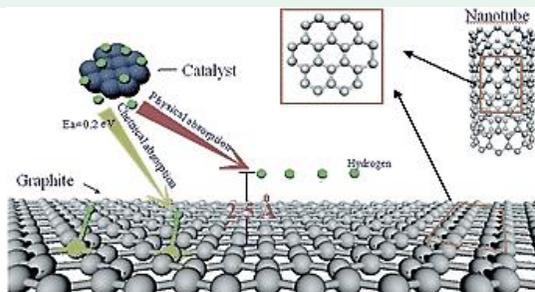


Figura 33: Armazenamento de H<sub>2</sub> em Nanotubos de Carbono. Fonte: Energy Environ. Sci., 1 (2008) 338

O hidrogênio é armazenado nos poros por adsorção química ou física. A adsorção física necessita de menos energia, enquanto a química necessita de mais energia. Ter as duas é vantajoso.

Esses nanotubos fornecem densidade gravimétrica de 3,3% à temperatura ambiente. Com um aquecimento leve, é possível aumentar a densidade gravimétrica para 5,2%. É possível armazenar hidrogênio em nanotubos de carbono sem a necessidade de alta pressão.

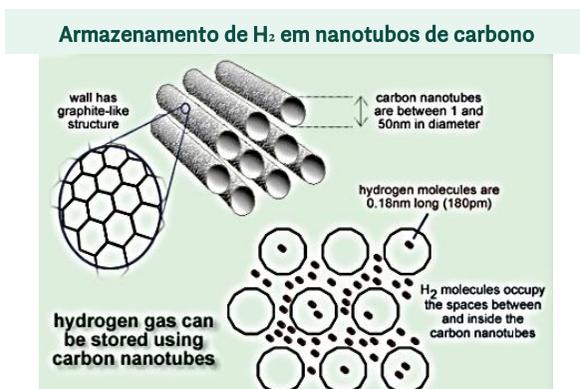


Figura 34: Armazenamento de  $H_2$  em nanotubos de carbono.

Fonte: [http://www.greener-industry.org.uk/pages/greener\\_cars/5\\_greener\\_cars\\_PM2.htm](http://www.greener-industry.org.uk/pages/greener_cars/5_greener_cars_PM2.htm)

## 5. Armazenamento de Hidrogênio Líquido

Iniciando a discussão sobre as propriedades físicas do hidrogênio, é importante retomar alguns pontos, principalmente sobre a transição de estado físico. Já abordamos o armazenamento do hidrogênio em estado gasoso, mas agora é preciso considerar o que acontece quando o hidrogênio é liquefeito.

Para isso, é necessário levar em consideração algumas características e propriedades, como o ponto crítico e o ponto triplo. O ponto crítico é aquele a partir do qual a matéria vai existir exclusivamente em estado gasoso.

Para o hidrogênio, por exemplo, a temperatura do seu ponto crítico é de 33,2 K. Isso significa que, se quisermos liquefazer o hidrogênio, precisamos trabalhar com uma estrutura que ofereça temperaturas inferiores a essa temperatura crítica.

## Propriedades físicas do H<sub>2</sub>

PARÂMETROS	UND	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
<b>PONTO CRÍTICO</b>				
Temperatura	K	33,2	187,57	126,21
Pressão	bar	13,13	45,99	34
Densidade	kg/m <sup>3</sup>	31,43	162,7	314,02
<b>PONTO TRIPLO</b>				
Temperatura	K	13,97	90,7	63,16
Pressão	bar	0,077	0,11696	0,1252

Figura 35: Fonte: Notas de aula, 2023.

É importante mencionar que cada matéria possui seus próprios diagramas de fases, que descrevem como ela se comporta em diferentes condições de temperatura e pressão. No caso do hidrogênio, sua temperatura de ponto crítico é baixíssima, comparada a outras moléculas como o gás metano e o gás nitrogênio, que possuem temperatura de ponto crítico superior, devido ao tamanho das moléculas e seus respectivos pesos.

Portanto, é fundamental considerar essas propriedades e características físicas do hidrogênio na hora de decidir qual técnica de armazenamento utilizar, seja ela no estado gasoso ou líquido.

Na tabela acima, podemos observar um valor de temperatura associado a uma pressão de 13,13 bar, que é importante quando se trata da liquefação do hidrogênio. Para converter o gás em líquido, é necessário resfriá-lo a uma temperatura abaixo de 33,2K, enquanto o meio é pressurizado a 13,13 bar.

No entanto, há um limite de temperatura a partir do qual o hidrogênio que está em estado gasoso começará a se liquefazer e pode até mesmo se solidificar. Esse limite é conhecido como Ponto Triplo.

Nesse momento, discutiremos o conceito do Ponto Triplo do hidrogênio.

**O Ponto Triplo é uma condição de temperatura e pressão em que as três fases do hidrogênio, líquido, sólido e gasoso, coexistem simultaneamente.**

No caso do hidrogênio, esse limite é de 13,97 K, considerando a pressão de 0,077 bar. É importante ressaltar que a região de existência do hidrogênio líquido está presente nesse intervalo tanto de pressão quanto de temperatura. Para liquefazer o hidrogênio, seria necessário resfriá-lo a uma temperatura inferior a 33,2 K, pressurizando-o a um valor de 13,13 bar.

A seguir, podemos visualizar graficamente as informações apresentadas por meio de um diagrama de fases. Neste diagrama, podemos observar a temperatura do ponto crítico, que é a temperatura na qual o hidrogênio existe

exclusivamente em fase gasosa considerando uma pressão de 13 bar, e a temperatura do ponto triplo, que é o ponto de congruência das três fases: sólido, vapor e líquido.

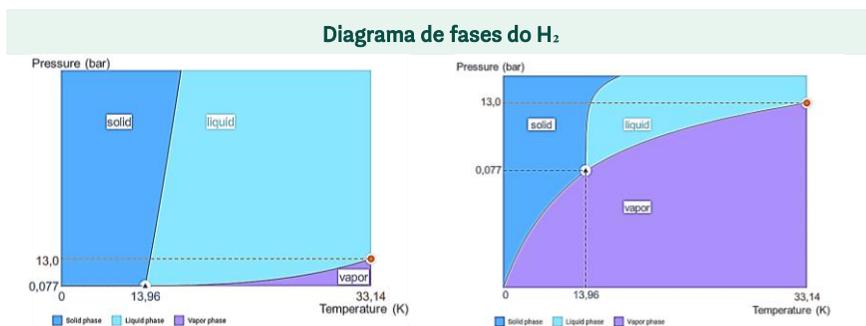


Figura 36: Fonte: Notas de aula, 2023.

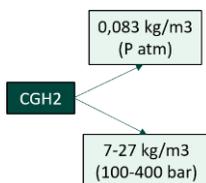
Esse ponto existe numa temperatura de 14K e uma pressão de 0,077 bar. Para liquefazer o hidrogênio, podemos simplesmente resfriá-lo até uma temperatura inferior a 14 K, na qual ele estaria em fase líquida.

No entanto, é necessário fornecer certa pressão para que isso ocorra. Por conveniência, é mais comum trabalhar com uma pressão atmosférica, que é próxima a 1 bar ou 1 atm. Para isso, é necessário refrigerar o meio a uma temperatura de 20 K.

Em resumo, a condição estabelecida como referência para os processos de liquefação de hidrogênio é refrigerar o sistema a uma temperatura de 20 K, mantendo a pressão do meio a uma pressão atmosférica. Assim, o hidrogênio será liquefeito e poderá ser utilizado como combustível de forma mais eficiente.

O hidrogênio líquido é armazenado em uma condição de temperatura de 20 K (-253°C) e pressão atmosférica. Isso significa que você não precisa comprimir excessivamente o gás para armazená-lo. Embora a temperatura seja muito baixa (-253°C), a pressão é muito menor do que a necessária para armazenar hidrogênio gasoso. A grande vantagem de liquefazer o hidrogênio é que a densidade volumétrica, de 70,8 kg/m<sup>3</sup>, é maior do que a do gás.

Quando você comprime o hidrogênio gasoso, ele ocupa um volume maior e a densidade diminui. Liquefazer o hidrogênio aumenta sua densidade e, portanto, o armazenamento se torna mais eficiente. É importante ressaltar que o hidrogênio liquefeito é conhecido como LH<sub>2</sub>, enquanto o hidrogênio comprimido é conhecido como CGH<sub>2</sub>.



Além disso, os tanques de armazenamento para hidrogênio liquefeito são mais compactos e leves do que os usados para armazenar hidrogênio comprimido. No entanto, é importante destacar que o processo de liquefação é cerca de três vezes mais caro do que a compressão a gás.

O hidrogênio pode ser armazenado de diferentes formas, e uma delas é na forma de gás comprimido. Quando ele é comprimido em pressão atmosférica, sua densidade é muito baixa, o que o torna menos eficiente para o armazenamento. No entanto, quando o hidrogênio é comprimido em pressões mais altas, ele pode alcançar uma densidade maior, embora ainda não chegue perto da densidade oferecida pelo hidrogênio líquido, que é de cerca de 70,8 kg/m<sup>3</sup>.

Essa é uma das principais vantagens do hidrogênio liquefeito, pois permite armazenar uma grande quantidade de hidrogênio em um espaço menor, facilitando seu transporte e manuseio.

O armazenamento do hidrogênio líquido é uma opção mais leve e compacta quando comparada ao armazenamento do hidrogênio gasoso comprimido. Entretanto, a técnica de armazenamento escolhida varia de acordo com a aplicação. Por exemplo, a NASA utiliza um grande reservatório de hidrogênio liquefeito como propelente para seus foguetes, devido à necessidade de otimização do espaço e peso nas aeronaves.

Armazenar o hidrogênio na fase líquida permite ganhar espaço no componente. Porém, a liquefação requer um alto consumo energético.



Figura 37: Tanque de hidrogênio líquido no Centro Espacial Kennedy da NASA. Fonte: [https://commons.m.wikimedia.org/wiki/File:Liquid\\_Hydrogen\\_Tank\\_at\\_NASA%27s\\_Kennedy\\_Space\\_Center.png](https://commons.m.wikimedia.org/wiki/File:Liquid_Hydrogen_Tank_at_NASA%27s_Kennedy_Space_Center.png)

Em qualquer conversão de estado físico, é necessário energia, seja em perda ou ganho no processo endotérmico ou exotérmico.

É necessário destacar as características do hidrogênio líquido, suas vantagens e desafios. Os principais desafios são o alto custo de investimento e energético. Outro grande desafio está relacionado à perda de hidrogênio por evaporação. É importante levar isso em consideração ao optar por uma técnica ou outra.

## 6. Liquefação de hidrogênio: ORTO e PARA hidrogênio

O hidrogênio é uma molécula composta por dois átomos de hidrogênio ligados por uma ligação covalente. Quando os elétrons dos dois átomos de hidrogênio giram em um mesmo sentido, como na figura a seguir, o hidrogênio assume uma configuração denominada ORTO.

### Armazenamento de H<sub>2</sub> líquido (LH<sub>2</sub>)

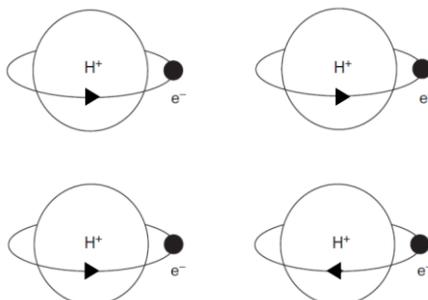


Figura 38: Hidrogênio ORTO (acima) e PARA (abaixo).

Fonte: Notas de aula, 2023.

Quando os átomos de hidrogênio assumem rotações inversas, com um átomo girando em um sentido, e o outro em sentido inverso, essa conformação é designada PARA. Essa diferença de rotação atribui diferentes energias ao hidrogênio, o que terá um impacto no processo de liquefação.

Em um primeiro momento, é importante ter em mente que, em temperatura ambiente, 75% do hidrogênio está presente em sua forma ORTO.

Porém, em temperaturas mais baixas, como a temperatura de liquefação (20 K), os átomos de hidrogênio assumem principalmente a forma PARA, na qual os átomos rotacionam em sentido inverso.

Essa mudança de configuração ocorre durante o processo de liquefação e resulta em transferência de energia entre as formas ORTO e PARA, que possuem níveis energéticos distintos. Essa transferência de energia pode resultar em ganho ou perda energética, dependendo do contexto.

Durante a conversão ORTO-PARA, há uma transformação na qual o hidrogênio muda sua forma predominante em temperatura ambiente para uma forma oposta em temperaturas criogênicas.

Esse processo é altamente exotérmico e produz uma quantidade significativa de energia, gerando 525 kJ/kg de calor, o que é 15% maior do que o calor latente de vaporização, um valor bastante expressivo.

Essa conversão é vantajosa porque inibe a perda de hidrogênio por evaporação, já que a energia térmica é utilizada na transformação de hidrogênio PARA em ORTO, ao invés de evaporar o H<sub>2</sub>.

Para que o hidrogênio possa ser armazenado ou transportado com menor perdas de *boil-off*, é necessário que a concentração de PARA hidrogênio na mistura seja de 99,8%, que a forma mais estável. Assim, é importante realizar a liquefação do hidrogênio com cuidado para garantir que ele atinja a concentração de PARA hidrogênio adequada antes do armazenamento ou transporte.

### Liquefação de hidrogênio: Orto e Para hidrogênio

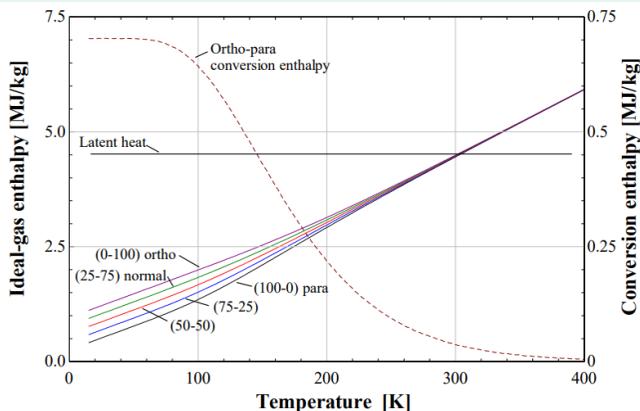


Figura 39: Liquefação de hidrogênio: Orto e Para hidrogênio. Fonte: Aiziz, M. *Liquid Hydrogen: A Review on Liquefaction, Storage, Transportation, and Safety. Energies. Vol. 14, 5917, 2021.*

Para garantir a eficiência do processo de produção de Hidrogênio Verde, a engenharia de processo deve levar em consideração a possível perda de hidrogênio ao longo do tempo, principalmente em processos mais demorados.

Além disso, para que o hidrogênio possa ser armazenado ou transportado com segurança, é necessário que a sua liquefação seja realizada de forma que a concentração de para-hidrogênio seja de 99,8%. Isso é importante porque a predominância dessa forma é obtida em temperaturas próximas a 20 K.

No entanto, em temperaturas mais altas, como 100 K, por exemplo, a forma ORTO do hidrogênio é menos estável e apresenta uma entalpia maior do que a forma PARA, que é mais estável e apresenta menor energia. Por isso, é importante converter a forma ORTO em PARA, de modo que se possa garantir a estabilidade do hidrogênio.

## 7. Sistemas de estocagem de LH<sub>2</sub>

A estocagem de hidrogênio é um importante processo para o uso do hidrogênio verde. É importante que a estocagem tenha alta densidade, baixo custo (considerando as comparações) e seja termicamente resistente e de baixa permeação do hidrogênio líquido.

Características da estocagem de LH<sub>2</sub>:

- Alta densidade, baixo custo, termicamente resistente e baixa permeação ao LH<sub>2</sub>;
- Disponível em formas esféricas ou cilíndricas (vertical ou horizontal);
- Ligas de Al-Ni oferecem boa resistência ao ataque dos átomos de hidrogênio.

Ao contrário do hidrogênio gasoso, que pode fragilizar o aço, o hidrogênio líquido não apresenta esse problema. O principal desafio da estocagem é a liquefação do hidrogênio. Existem diferentes formas geométricas de reservatórios para armazenamento de hidrogênio, como esféricos, cilíndricos (verticais ou horizontais) e a liga alumínio-níquel é resistente ao hidrogênio líquido.



NASA, 3.800 m<sup>3</sup>, 270 ton

### Sistema de estocagem de LH<sub>2</sub> em tanques esféricos

Na imagem ao lado, podemos ver o reservatório de hidrogênio da NASA, que armazena até 3.800 m<sup>3</sup> de hidrogênio líquido, equivalente a 270 toneladas.

Esse reservatório é utilizado para armazenar hidrogênio para seus foguetes.

Figura 40: Sistemas de estocagem de LH<sub>2</sub> em tanques esféricos.

[https://www.nasa.gov/images/content/540052main\\_launchpad-hydrogenstoragetank.jpg](https://www.nasa.gov/images/content/540052main_launchpad-hydrogenstoragetank.jpg)

Outra forma de transporte de hidrogênio líquido é em caminhões, através de cilindros de 5,5 m de comprimento e 0,5 m de diâmetro interno, capazes de transportar até 540 l de hidrogênio.

### Sistemas de estocagem de LH<sub>2</sub> em tanques cilíndricos



5,5m x 0,5m, 540 L H<sub>2</sub>

Figura 41: em tanques cilíndricos. Fonte: <https://fuelcellworks.com/news/hygear-expands-its-hydrogen-trailer-fleet-in-europe/>

Na imagem seguinte, podemos ver uma planta de produção de hidrogênio da Linde, com um grande reservatório cilíndrico horizontal, que também é utilizado para armazenamento de hidrogênio líquido.

### Sistemas de estocagem de LH<sub>2</sub> em tanques cilíndricos



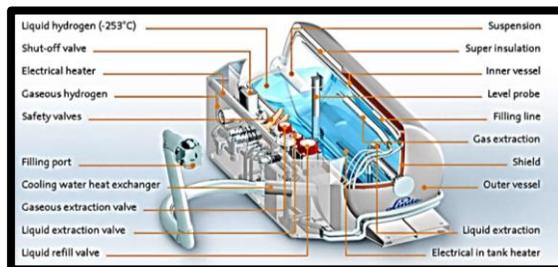
Figura 42: Sistemas de estocagem de LH<sub>2</sub> em tanques cilíndricos. Fonte: <https://www.linde-engineering.com/en/about-linde-engineering/success-stories/H2-mobility.html>

Apesar dos avanços da tecnologia, a perda de hidrogênio por evaporação em períodos de inatividade ainda é um desafio. Essa perda, conhecida como *boil-off*, pode ser mais pronunciada quando o cilindro de armazenamento fica inativo por um período de 1 a 3 dias.

A taxa de *boil-off* pode variar de 0.3 a 5% por dia, dependendo do tipo de tanque utilizado. Para minimizar essa perda, é importante considerar a geometria do tanque. Os tanques esféricos, por exemplo, possuem menor taxa de *boil-off*, pois garantem a menor energia possível.

Além disso, a tecnologia tem avançado na criação de sistemas isolantes para os tanques de LH<sub>2</sub>, evitando a formação de partículas de ar congelado e suportando o extremo ciclo térmico.

### Boil-off (evaporação) de LH<sub>2</sub>



Tanque de LH<sub>2</sub> – Linde: Isolamento à vácuo por multicamadas

Figura 43: Boil-off (evaporação) de LH<sub>2</sub>. Fonte: Notas de aula, 2023.  
*Journal of Power Sources* 165 (2007) 833

Outros fatores importantes na escolha do tanque de armazenamento são a densidade de massa e a condutividade térmica.

É fundamental que o tanque seja o mais leve possível e tenha baixa condutividade térmica para garantir a menor evaporação, ou consumo de energia no processo refrigeração.

É importante destacar que é preciso ter muita atenção com o isolamento desse reservatório. Isso porque, qualquer contato com temperaturas mais elevadas pode fazer com que o ar atmosférico se condense e se solidifique na superfície do cilindro. Isso ocorre porque o hidrogênio está em uma temperatura criogênica, cerca de 20 K (-253°C).

Portanto, esses reservatórios precisam:

- evitar a formação de partículas de ar congelado;
- suportar o extremo ciclo térmico;
- ser o mais leve possível;
- possuir baixas condutividades térmicas e densidades de massa, para que o processo de troca térmica seja evitado.

Isso é importante para que a temperatura do hidrogênio seja mantida e para evitar a solidificação de partículas de ar na superfície do cilindro. O hidrogênio é um gás que precisa ser liquefeito para ser armazenado em grandes quantidades e transportado. Existem dois principais métodos de liquefação: o mecânico e o magnético.

O processo mecânico é semelhante ao dos refrigeradores e consiste em comprimir o gás, resfriá-lo, expandi-lo através de uma válvula de expansão (processo Linde) ou por uma turbina (processo Claude), liquefazendo parte do gás e reciclando o restante no processo.

A figura abaixo, apresenta as transições desse processo de liquefação mecânica do hidrogênio. A partir da compreensão dessas etapas, é possível entender o mecanismo de conversão energética que ocorre durante a liquefação mecânica do hidrogênio, um processo tecnológico importante para o desenvolvimento do hidrogênio verde.

### Processo de liquefação mecânica de gases

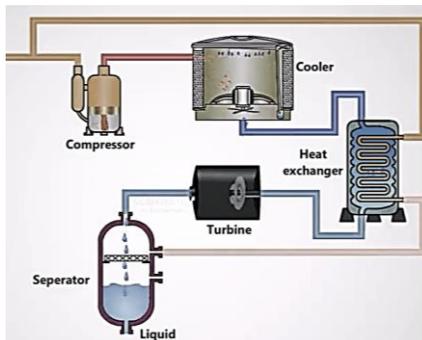


Figura 44: Processos de liquefação mecânica de gases. Fonte: Abdi, A., *State of the art in hydrogen liquefaction*. ISES Solar World Congress, 2019.

Diferentemente de outros gases, o hidrogênio não se resfria ao ser expandido. Isso ocorre devido à constante termodinâmica chamada Joule-Thompson, que pode ser positiva ou negativa, dependendo da temperatura, pressão e do gás.

### Processos de liquefação mecânica de gases

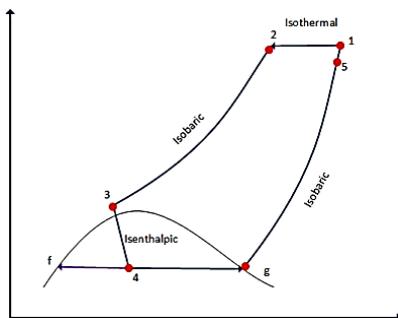


Figura 45: Fonte: Abdi, A., *State of the art in hydrogen liquefaction*. ISES Solar World Congress, 2019.

Em temperatura ambiente, 300 K, o hidrogênio apresenta a constante de *Joule-Thompson* negativa, o que significa que ele se aquece ao ser expandido. Portanto, para que seja possível a refrigeração do hidrogênio pela expansão de seu gás, é necessário realizar uma etapa prévia de resfriamento, a liquefação do nitrogênio.

O nitrogênio líquido é utilizado para diminuir a temperatura do hidrogênio a  $-196^{\circ}\text{C}$ . Aos  $196^{\circ}\text{C}$ , a constante de Joule-Thomson é positiva e o hidrogênio resfria e liquefaz ao ser expandido.

### Processos de liquefação mecânico: Constante de Joule-Thomson

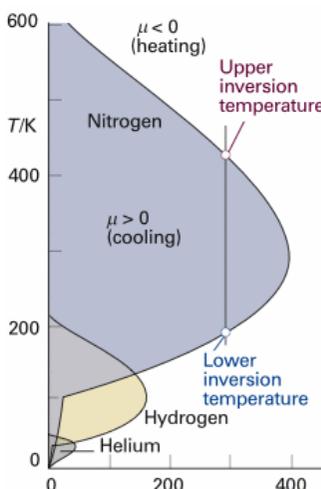


Figura 46: Constante de Joule-Thomson. Fonte: Aiziz, M. *Liquid Hydrogen: A Review on Liquefaction, Storage, Transportation, and Safety*. *Energies*. Vol. 14, 5917, 2021. Post, Matthew. *Turboexpander: Alternative Fueling Concept for Fuel Cell Electric Vehicle Fast Fill*. NREL. 2019

O princípio básico da liquefação magnética é atribuir um campo magnético a uma liga metálica, que se aquece na presença desse campo e se resfria quando o campo é removido. Esse resfriamento permite que o metal roube calor do hidrogênio, contribuindo para o resfriamento e liquefação do gás.

### Processo de liquefação magnético

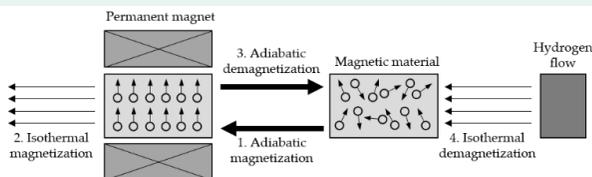


Figura 47: Processo de liquefação magnético. Fonte: Aiziz, M. *Liquid Hydrogen: A Review on Liquefaction, Storage, Transportation, and Safety*. *Energies*. Vol. 14, 5917, 2021.

O sistema de refrigeração magnética tem uma eficiência teórica de Carnot de cerca de 50%, que é maior do que a eficiência teórica de Carnot de 38% do sistema de refrigeração mecânica. No entanto, ainda é necessário realizar mais pesquisas e desenvolver a tecnologia para aplicação em larga escala.

### Conversão catalítica ORTO-PARA

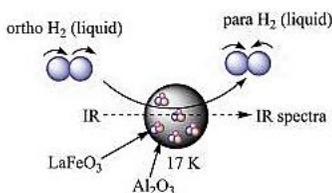


Figura 48: Conversão catalítica ORTO-PARA. Fonte: Aiziz, M. *Liquid Hydrogen: A Review on Liquefaction, Storage, Transportation, and Safety. Energies. Vol. 14, 5917, 2021.*

A conversão do hidrogênio ORTO para PARA-Hidrogênio, importante para o processo de liquefação do hidrogênio, envolve seis etapas consecutivas, desde a difusão do hidrogênio ORTO do líquido para a superfície do catalisador, até a difusão do PARA-hidrogênio de volta para o líquido. Para aumentar a eficiência desse processo, uma alternativa é o uso de catalisadores, como os à base de ferro e lantânio suportados em alumínio, que aceleram a conversão do hidrogênio ORTO para PARA-hidrogênio de forma significativa. A aceleração dessa conversão é importante porque, se o processo for muito lento, a perda por evaporação (*boil-off*) é elevada e pode sobrecarregar o sistema.

- difusão de ORTO-hidrogênio do líquido para a superfície do catalisador;
- difusão do ORTO-hidrogênio no poro do catalisador, atingindo o sítio ativo;
- adsorção de ORTO-hidrogênio;
- reação de superfície de ORTO e PARA-hidrogênio (ORTO-hidrogênio ↔ PARA-hidrogênio);
- dessorção de PARA-hidrogênio;
- difusão de PARA-hidrogênio no poro do catalisador para a superfície do catalisador, difusão de PARA-hidrogênio para o líquido.

A etapa de resfriamento criogênico é a que demanda maior consumo energético e tem um grande custo relativo. Esse custo varia em função da pressão trabalhada, mas é nessa etapa que se atinge uma temperatura próxima da condição de liquefação do hidrogênio.

### Processo de liquefação do hidrogênio

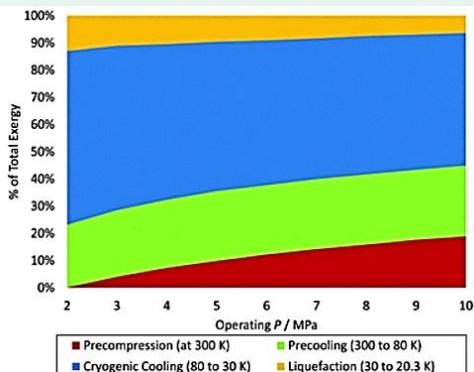


Figura 49: Fonte: Ghafri, S. Hydrogen liquefaction: a review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities. Energy Environ. Sci., 2022, 15, 2690-2731

Além da refrigeração criogênica, outras etapas também demandam consumo energético, como o pré-cooling, que utiliza nitrogênio líquido para pré-resfriar o hidrogênio, e a pré-compressão, utilizada para comprimir o H<sub>2</sub>.

A liquefação do H<sub>2</sub>, que é um processo que demanda muita energia. Em média, as plantas de liquefação de hidrogênio existentes consomem 14 kWh/kg de hidrogênio, o que representa cerca de 30% da energia gerada pela queima do hidrogênio gasoso.

### Consumo energético em diferentes processos de liquefação de H<sub>2</sub>

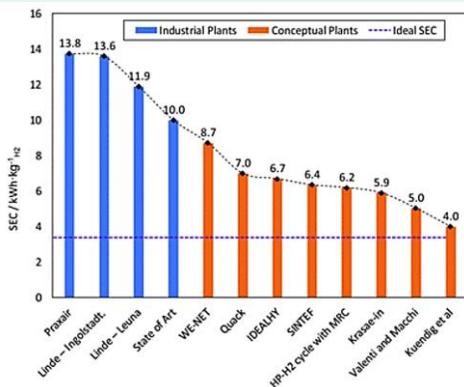


Figura 50: Fonte: Ghafri, S. Hydrogen liquefaction: a review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities. Energy Environ. Sci., 2022, 15, 2690-2731

Alguns estudos já mostram uma diminuição gradual do consumo energético, buscando alcançar uma demanda de aproximadamente 3,7 kWh/kg de hidrogênio, o que representaria apenas 9,3% da energia no hidrogênio.

A redução desse gap de consumo energético de 30% para 9,3% é um dos desafios a serem enfrentados na liquefação de hidrogênio.

### Energia necessária para o armazenamento de hidrogênio em diferentes estados.

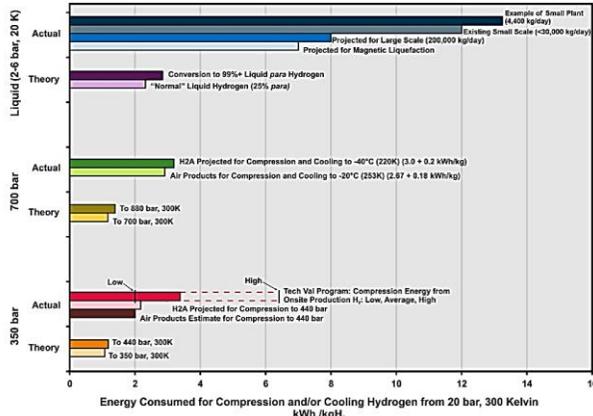


Figura 51: Fonte: DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record. 2009

Em grande escala, a demanda energética para a liquefação do hidrogênio é reduzida. O processo de liquefação magnética pode ajudar a diminuir ainda mais o consumo de energia. Mas, mesmo com essa abordagem otimista, o consumo energético na compressão de H<sub>2</sub> é mais vantajosa.

A seguir, apresentamos uma análise de custos em diferentes projetos de liquefação de hidrogênio.

### Distribuição de custos de projetos de liquefação

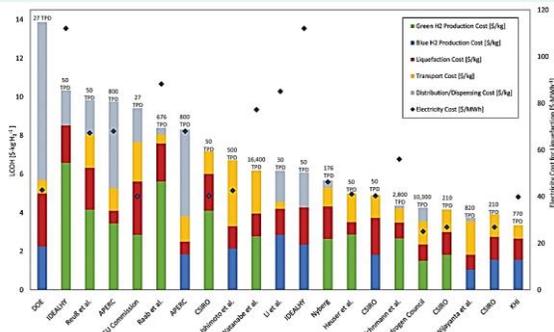


Figura 52: Fonte: Ghafri, S. Hydrogen liquefaction: a review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities. Energy Environ. Sci., 2022, 15, 2690–2731

Independentemente da forma de produção do hidrogênio, seja em larga ou pequena escala, o processo de liquefação implica em um custo considerável.

### Custo de liquefação de hidrogênio O custo da liquefação reduz significativamente com a volume de produção.

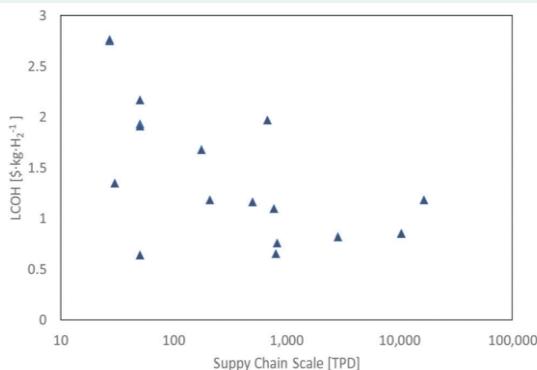


Figura 53: Fonte: Ghafri, S. Hydrogen liquefaction: a review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities. *Energy Environ. Sci.*, 2022, 15, 2690–2731

Em projetos de pequena escala, com produção diária de 50 a 100 toneladas, o custo é maior em comparação com a produção em larga escala. É importante ressaltar que o aumento da escala de produção reduz significativamente o custo da liquefação.

Durante o processo de regaseificação do hidrogênio líquido, o hidrogênio líquido pode ser utilizado para solidificar o ar e obter nitrogênio ou oxigênio sólido. Com isso, a quantidade de nitrogênio ou oxigênio sólido produzido seria suficiente para preencher metade do volume do cargueiro. O ar sólido então seria transportado de volta a planta de liquefação de hidrogênio e o ar sólido seria utilizado para refrigerar o hidrogênio. Desta forma, recuperando o frio do processo de liquefação.

Para reduzir o consumo energético na liquefação do hidrogênio, é possível reciclar o frio com ar sólido, o que pode reduzir o consumo energético da liquefação de  $\text{H}_2$  em 25% a 50%.

### Processo de liquefação

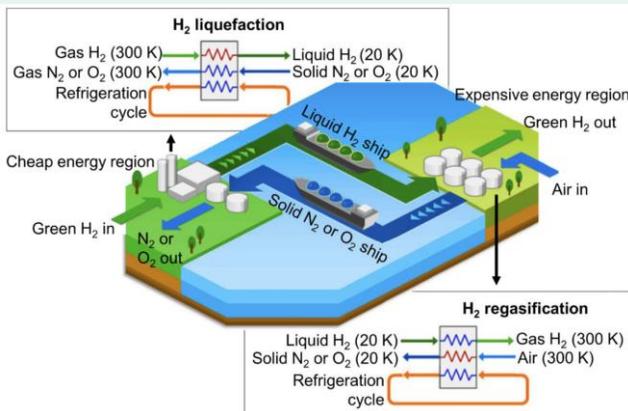


Figura 54: Fonte: Hunt, J. et al, Solid air hydrogen liquefaction, the missing link of the hydrogen economy. International Journal of Hydropower Energy. vol. 48, 75, 29198-29208, 2023.

### Processo de liquefação

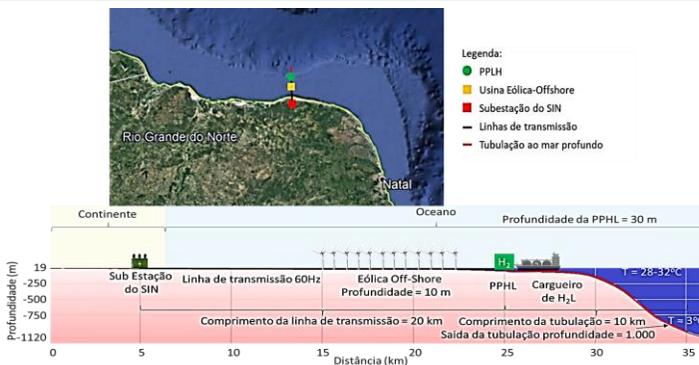


Figura 55: Fonte: Hunt, J. Possible pathways for oil and gas companies in a sustainable future: From the perspective of a hydrogen economy. RSER. 160, 1. 2022.

Outra estratégia é utilizar a água do mar a profundidades de 1.000m, com temperatura de 3 a 5°C, em vez de usar a temperatura ambiente (25 a 30°C) no processo de liquefação. Com isso, é possível reduzir o consumo de energia em 5% a 10%. Essas são estratégias importantes para tornar a liquefação de hidrogênio mais eficiente e sustentável.

## Hidretos Metálicos

O uso de cilindros de hidrogênio comprimido e a liquefação do hidrogênio são técnicas amplamente utilizadas. No entanto, essas técnicas apresentam algumas desvantagens, como o tamanho e peso dos cilindros de CGH<sub>2</sub> e perdas por evaporação e alto consumo energético no abastecimento de LH<sub>2</sub>.

Para sistemas móveis, o armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos apresenta-se como uma metodologia atrativa. Esses compostos são sólidos que absorvem e liberam hidrogênio de maneira segura e eficiente. Além disso, esses sistemas não sofrem perda de pressão ao longo do tempo, o que permite uma maior autonomia no armazenamento de hidrogênio.

É importante lembrar que a escolha do método de armazenamento de hidrogênio depende do tipo de aplicação e das limitações estruturais. Para aplicações em larga escala, o processo de liquefação pode ser o mais indicado quando são considerados relevantes aspectos como peso e espaço. Entretanto, todo processo apresenta desvantagens.

No caso da compressão, a principal desvantagem é o peso e o volume ocupado pelas estruturas que retêm o gás. Isso pode não ser uma preocupação em aplicações estacionárias em larga escala, mas em aplicações móveis a compressão do gás é um desafio que tem sido objeto de estudo e pesquisa, e que tem sido superado ao longo do tempo.

Vamos falar um pouco sobre as desvantagens do processo de liquefação de hidrogênio. Um dos principais problemas envolvidos nesse processo é a perda por evaporação. Quando o hidrogênio passa de um estado atômico ORTO para um estado PARA, ocorre uma transição energética que consome energia no processo de abastecimento. Isso significa que cerca de 30% da energia gasta nesse processo é perdida na forma de calor. No entanto, há uma alternativa para vencer esses obstáculos: o uso de hidretos metálicos.

Essas substâncias sólidas permitem que o hidrogênio fique quimicamente ligado a um metal, possibilitando o transporte do hidrogênio de um local para outro em capacidades gravimétricas extremamente atrativas quando comparadas ao armazenamento do tipo CGH<sub>2</sub> e LH<sub>2</sub>.

O armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos mostra-se como uma metodologia atraente para sistemas móveis. Um exemplo desse processo é mostrado na imagem a seguir: um recheio metálico onde o hidrogênio é impregnado e quimicamente ligado.

### Armazenamento de H<sub>2</sub> em estado sólido: Hidretos Metálicos

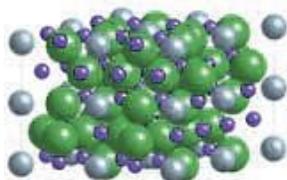


Figura 56: Fonte: <https://sergiomf.tripod.com/luisa3.htm>

Apesar das vantagens inerentes à compressão em fase gasosa para aplicações estacionárias em larga escala, sua utilização nesta forma de armazenamento confere preocupações para aplicações móveis, levando-se em consideração o grande peso envolvido e o elevado volume ocupado pelos cilindros.

Os hidretos metálicos são substâncias sólidas onde o hidrogênio fica quimicamente ligado a um metal. Quando expostos a condições de temperatura e pressão adequadas, o hidrogênio gasoso se converte em um produto sólido dentro da matriz do hidreto metálico. Isso difere da simples transição de estado físico, como ocorre na solidificação. O processo é reversível e requer energia tanto para armazenar quanto para liberar o hidrogênio.

Uma grande vantagem dos hidretos metálicos é sua adaptabilidade aos reservatórios, permitindo que o hidrogênio seja facilmente transportado e armazenado em estruturas de geometrias diferentes.

Além disso, essa técnica oferece alta eficiência energética, segurança e capacidades gravimétricas e volumétricas significativas. Um exemplo impressionante é a imagem de um recheio metálico onde quase 1.000 l de hidrogênio são armazenados em uma estrutura com apenas 30cm de altura por 11cm de diâmetro. O grau de compactação atingido pelos hidretos metálicos é realmente notável.

O armazenamento de H<sub>2</sub> na forma de hidreto metálico ocorre a partir de uma reação, entre o hidrogênio e um metal (M), sob condições adequadas de temperatura e pressão, conforme apresentado abaixo. A matriz metálica sólida é capaz de absorver o gás hidrogênio, fazendo com que ele fique quimicamente ligado ao metal. É importante destacar que essa reação é exotérmica, ou seja, há liberação de calor durante o processo.

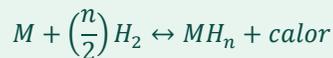
## Cilindro de armazenamento de H<sub>2</sub> na forma de hidreto metálico



910 litros de H<sub>2</sub>  
Peso do cilindro: 6,7 kg

<https://www.fuelcellstore.com/cl-910-metal-hydride>

**Hidrogênio é quimicamente ligado a uma fase sólida (metal ou composto intermetálico) por meio de reação exotérmica reversível com H<sub>2</sub> gasoso.**



A fim de que o hidrogênio fique disponível para ser utilizado como fonte de energia, é necessário que ele seja liberado da matriz sólida. Para isso, é preciso fornecer energia, geralmente por meio de aquecimento (termólise), fazendo o hidrogênio voltar ao estado gasoso e ser utilizado em aplicações energéticas, como em células combustíveis. Em outra rota, a liberação de hidrogênio ocorre por meio da reação entre o hidreto e água (hidrólise), sendo esse mecanismo específico ao material borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>). Abaixo são apresentadas as características dos processos de liberação de hidrogênio a partir de hidretos metálicos por termólise e hidrólise.

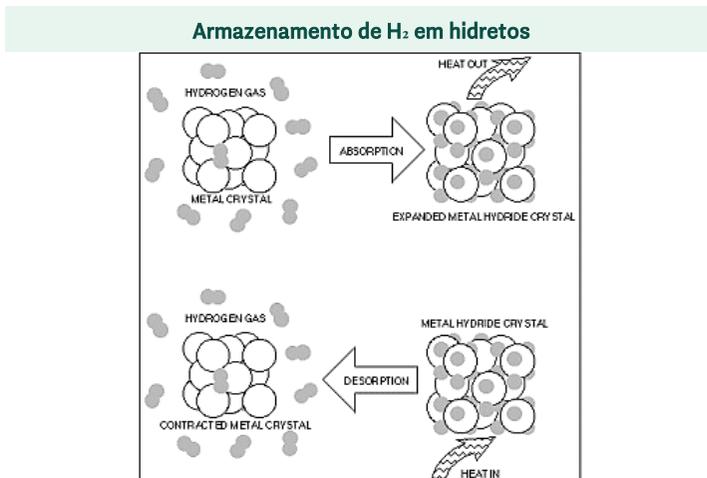
Rotas de liberação de H <sub>2</sub>	
Termólise	Hidrólise
Aquecimento	Reação com água
Endotérmica	Exotérmica
Demanda elevada temperatura	Temperatura ambiente
Reversível	Irreversível
Fase sólida	Solução

Uma das vantagens desse processo de armazenamento de hidrogênio é a alta capacidade gravimétrica e volumétrica de armazenamento. Além disso, o hidrogênio fica preso em uma matriz sólida, o que possibilita seu transporte de forma segura e eficiente para diferentes locais.

No entanto, é importante considerar que o processo é reversível e exige um processo de ida e vinda do abastecimento e lançamento do hidrogênio, que ocorre em fase sólida. Algumas rotas de liberação do hidrogênio, como a

hidrólise, podem ocorrer em temperatura ambiente, mas são irreversíveis, ou seja, o hidreto só pode ser utilizado uma única vez.

Existem alguns hidretos altamente capazes de absorver hidrogênio, mas só podem ser utilizados uma única vez. Cada rota de liberação do hidrogênio apresenta suas vantagens e desvantagens, e é importante considerar esses fatores ao escolher a rota mais adequada para cada aplicação.



<https://www.fuelcellstore.com/chemistry-metal-hydrides-fuel-cells>

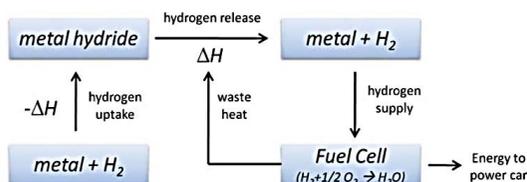


Figura 57: Fonte: Adelhelm e Jongh (2011)

## 7.2. Hidretos Binários

Os hidretos são compostos formados por metais e hidrogênio, e existem aqueles chamados de hidretos binários, que possuem apenas esses dois elementos em sua composição. Os metais presentes nestes hidretos apresentam alta afinidade pelo hidrogênio, o que confere a eles uma grande capacidade de armazenamento deste gás.



## Hidretos Binários

- Composição do tipo MHn;
- Possuem grande capacidade de armazenamento de H<sub>2</sub> em larga escala;
- Apresentam lenta cinética de hidrogenação e desidrogenação.

Figura 58: Fonte:

<https://www.ifam.fraunhofer.de/en/Aboutus/Locations/Dresden/HydrogenTechnology/hydrides/hydrides-for-H2-storage.html>

O hidreto de magnésio, por exemplo, tem uma capacidade de armazenamento de até 7,6% em peso do hidrogênio, enquanto o de alumínio é superior, com valor de 10,1%.

## Hidretos Binários

Propriedades	MgH <sub>2</sub> (hidreto de magnésio)	AlH <sub>3</sub> (hidreto de alumínio)
Capacidade de armazenamento (% em peso)	7,6	10,1
Densidade volumétrica (kg/m <sup>3</sup> )	86	148
Temperatura de desidrogenação (°C)	300	<100
Entalpia de desidrogenação (kJ/mol)	75	7,0

Figura 59: Fonte: Notas de aula, 2023.

Além disso, esses hidretos possuem densidades volumétricas bastante consideráveis, maiores até do que a do processo de liquefação do hidrogênio.

Enquanto na liquefação conseguimos uma densidade de cerca de 70 kg/m<sup>3</sup>, com os hidretos podemos atingir mais do que o dobro, como é o caso do alumínio. Isso significa que é possível compactar muito bem esses hidretos, diminuindo o volume ocupado por eles.

Um interessante dado relativo aos hidretos é a temperatura requerida de liberação de hidrogênio, como, por exemplo, o hidreto de alumínio, com uma temperatura de desidrogenação inferior a 100°C, tornando-o um hidreto ideal para o armazenamento de hidrogênio. Em contrapartida, o MgH<sub>2</sub> demanda aquecimento da ordem de 300°C para liberação do hidrogênio.

No entanto, é importante lembrar que o alumínio precisa ser regenerado para que seja reutilizado no armazenamento de hidrogênio. Isso requer uma temperatura elevada de cerca de 400°C e alta pressão para que o hidrogênio seja incorporado à sua estrutura novamente.

Esse processo é energético é relativamente lento, o que deve ser levado em consideração para tornar a produção de hidrogênio verde uma opção viável e sustentável.

É importante desenvolver mecanismos eficientes para viabilizar em larga escala o uso de hidretos metálicos como alternativa de armazenamento de hidrogênio.

### 7.3. Hidretos Intermetálicos

A seguir apresentamos os compostos chamados hidretos intermetálicos, que apresentam promissoras possibilidades de manipulação de sua composição estequiométrica visando melhoria de performance de armazenamento de hidrogênio, representada pela fórmula



Onde:

- o elemento A representa um metal com alta afinidade pelo hidrogênio, como os metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição;
- o elemento B representa um metal com pouca afinidade ao hidrogênio, geralmente da família dos metais de transição como Cr, Ni e Fe.

Esses hidretos apresentam propriedades de absorção e dessorção de hidrogênio à temperatura ambiente, o que os torna ainda mais promissores para o armazenamento de hidrogênio. A capacidade de manipulação da composição desses hidretos abre diversas possibilidades para sua utilização e os torna objetos de interesse no desenvolvimento de tecnologias de hidrogênio verde.

Nesse contexto de hidrogênio verde, existem composições de hidretos intermetálicos que oferecem versatilidade em termos de proporção estequiométrica entre os elementos que constituem aquele hidreto. Isso possibilita trabalhar com diferentes composições estequiométricas para otimizar a capacidade gravimétrica de absorção de hidrogênio.

Hidretos Intermetálicos			
Composto intermetálico	Precursor	Hidreto	Densidade gravimétrica (MJ/kg)
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1,2
AB <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> , ZrMn <sub>2</sub> , TiMn <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5,5</sub>	1,9
AB	TiFe, ZrNi	TiFeH <sub>2</sub>	1,9
AB <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> , YFe <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1,2
A <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , Th <sub>2</sub> Fe <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> H <sub>3</sub>	0,5

Figura 60: Fonte: Notas de aula, 2023.

Esses hidretos são compostos por dois metais em conjunto com o hidrogênio, sendo um deles um metal, “A”, com alta afinidade ao hidrogênio, como sódio,

lítio, potássio, magnésio e cálcio, ou alguns metais de transição como ferro e cério.

3 <b>Li</b> 6,94				
11 <b>Na</b> 22,99	12 <b>Mg</b> 24,31			
19 <b>K</b> 39,10	20 <b>Ca</b> 40,08	21 <b>Sc</b> 44,96	22 <b>Ti</b> 47,88	23 <b>V</b> 50,94
37 <b>Rb</b> 85,47	38 <b>Sr</b> 87,62	39 <b>Y</b> 88,91	40 <b>Zr</b> 91,22	41 <b>Nb</b> 92,91
55 <b>Cs</b> 132,9	56 <b>Ba</b> 137,3	57 <b>La</b> 138,9	72 <b>Hf</b> 178,5	73 <b>Ta</b> 180,9
Alcalinos				
Alcalino-terrosos			58 <b>Ce</b> 140,1	60 <b>Nd</b> 144,2
	Transição			
	Terras raras			

### Metais com alta afinidade ao hidrogênio

- Limitação para aplicações automotivas com uso de H<sub>2</sub> como combustível;
- Opção atrativa para armazenamento em larga escala e pequenos sistemas portáteis.

Figura 61: Fonte: Poveda (2007).

Já o outro metal, "B", tem pouca afinidade com o hidrogênio, incluindo alguns metais de transição como cromo e níquel. Com essa composição, é possível manipular a proporção entre os metais para obter a melhor capacidade de absorção de hidrogênio possível.

As ligas metálicas formadas por diferentes proporções estequiométricas também são objeto frequente de estudo para encontrar uma composição que proporcione o máximo de capacidade gravimétrica e volumétrica em um tempo menor de hidrogenação e desidrogenação sob menor demanda energética em termos de temperatura.

Por exemplo, na proporção de 1 para 5, na liga de lantânio-níquel, é gerado um hidreto com densidade gravimétrica de 1,2 MJ/kg. Já na proporção de 1 para 2, nas ligas de zircônio-vanádio, zircônio-manganês e titânio-manganês, é gerado outro hidreto com densidade gravimétrica de 1,9.

A liga de titânio-ferro é um importante composto intermetálico relatado na literatura. Essa liga tem sido considerada uma promissora opção para armazenar hidrogênio, com uma densidade gravimétrica de 1,9 MJ/kg.

No entanto, essas ligas e outros hidretos metálicos são mais adequados para aplicações em pequena escala, como laboratórios, estudos em escalas-piloto e até mesmo em automóveis.

Um problema é que a cinética de hidrogenação e desidrogenação é relativamente lenta, o que exige mais estudos para viabilizar seu uso.

A liga de titânio-ferro tem se mostrado promissora no armazenamento de hidrogênio, com uma boa velocidade nas etapas de hidrogenação e desidrogenação. Vários estudos estão sendo realizados nesse sentido.

Além disso, ligas de magnésio-hidrogênio dopadas com certos elementos, como o nióbio, têm se mostrado importantes materiais para esse fim.

Quando a liga de titânio-ferro é dopada com nióbio em uma determinada porcentagem, a temperatura de desidrogenação diminui e o sistema se torna mais viável. Esses são campos de pesquisa frequentes na busca pela composição ideal de um hidreto.

## 7.4. Hidretos Complexos

Atualmente, os Hidretos Complexos apresentam-se como tema central de pesquisas atuais para atendimento à demanda gravimétrica de armazenamento de hidrogênio.

O termo "complexo" vem da química de coordenação, que se refere a uma ligação química entre um metal e um composto que possui pares de elétrons disponíveis.

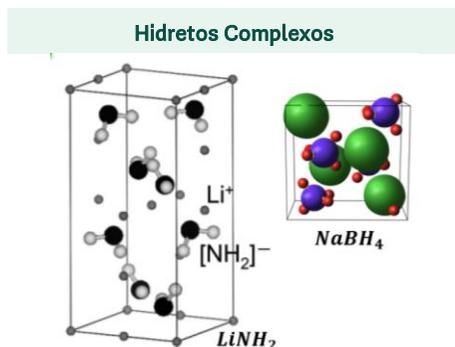


Figura 62: Fonte: Notas de aula, 2023.

Nos hidretos complexos o  $H_2$  é ligado covalentemente ao átomo central em um ânion complexo e estabilizado por um cátion (metal).

Por exemplo, a série de alanatos é composta por um ânion que tem o alumínio como átomo central, cercado por uma série de 6 ou 4 hidrogênios.

É importante ressaltar que isso não é o composto em si, mas sim o **ânion**. Como é um ânion, ele precisa estar eletricamente equilibrado, então há a participação de um contraíon, que é um cátion e, obviamente, deve ser um metal.

Pode ser um metal alcalino, como o lítio, um metal alcalino terroso, como o magnésio, ou um metal de transição, como o zinco.

## Armazenamento de H<sub>2</sub> em estado sólido: Hidretos Complexos

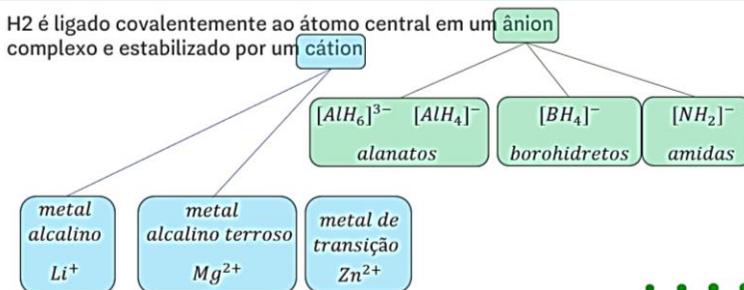


Figura 63: Fonte: Notas de aula, 2023.

Todos os ânions complexos têm essa mesma composição. Eles são ânions negativamente carregados, ligados a um metal que assume carga positiva. Existem outras séries de hidretos complexos, como a série dos borohidretos, em que o boro é o elemento central, e a série das amidas, em que o nitrogênio é o elemento central.

Dentre os Hidretos complexos, temos os Alanatos ( $M_a(AlH_b)_c$ ). Os alanatos são hidretos complexos que têm recebido bastante atenção na comunidade científica que trabalha com armazenamento de hidrogênio, por apresentar alta viabilidade dos processos de hidrogenação e desidrogenação em condições favoráveis.

Essas condições geralmente envolvem baixa pressão e baixa temperatura, o que permite um alto percentual em peso de hidrogênio em sua composição.

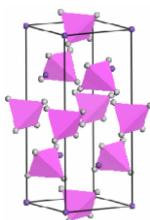
O principal representante dessa série é o alanato de sódio ( $NaAlH_4$ ). Esse composto é um exemplo de hidreto complexo e que pode ser dopado com outros elementos para incrementar sua capacidade de armazenamento.

O processo de desidrogenação do alanato de sódio, as reações ocorrem em etapas e cada uma delas assume uma porcentagem em peso de hidrogênio com condições específicas.

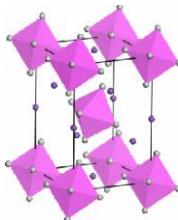
O mecanismo que envolve essas reações pode ser demonstrado através da representação do composto, onde o alumínio é a esfera central, as esferas em preto são hidrogênio e a esfera solta positivamente carregada é o sódio.

Os catalisadores de titânio são essenciais para o processo de desidrogenação dos alanatos. Na primeira etapa, em presença do catalisador, ocorre a liberação do hidrogênio do alanato de sódio com quatro hidrogênios, formando uma espécie intermediária chamada  $AlH_3$ .

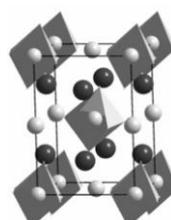
## Hidretos Complexos: Alanatos ( $M_a(AlH_b)_c$ )



$NaAlH_4$



$Na_3AlH_6$



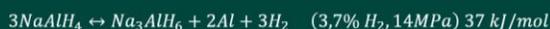
$Na_2LiAlH_6$

Figura 64: Fonte: Løvvik e Swang (2004).

Posteriormente, na segunda etapa, essa espécie sofre mais uma desidrogenação, liberando o hidreto de sódio, o hidreto de alumínio e mais hidrogênio. Vários compostos químicos podem ser usados no processo, como substituir um dos átomos de sódio do último hidreto por lítio, aumentando a eficiência do processo para 3,5% em peso. É uma possibilidade de se obter um incremento na quantidade liberada de hidrogênio, mantendo a pressão do sistema equivalente.

### Grupo dos hidretos complexos

- Principal representante: alanato de sódio ( $NaAlH_4$ )
- Dopagem com catalisador ( $TiCl_3$ , 2-4% mol) possibilita a rehidrogenação dos produtos de desidrogenação em  $T < 100$  °C.



A substituição de Na por Li favorece a redução da pressão de equilíbrio com uma capacidade teórica de 3,5% em peso

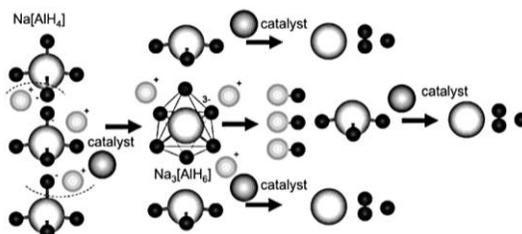


Figura 65: Fonte: Chen et al. (2016).

Um importante catalisador que pode ser adicionado aos hidretos complexos é o titânio, em uma proporção de 2 a 4% em base molar. Isso traz uma grande vantagem ao alanato de sódio, possibilitando sua rehidrogenação em temperatura inferior a 100 °C.

Outro tipo de Hidretos complexos, são os Borohidretos. Os Borohidretos ( $M(BH_4)_x$ ) são compostos químicos que possuem a maior capacidade gravimétrica teórica de armazenamento de hidrogênio, com destaque para o  $LiBH_4$  que apresenta uma capacidade de armazenamento de 18,5% em peso.

No entanto, durante o processo de desidrogenação, há uma tendência de formação de hidretos elementares estáveis, como o  $LiH$ , o que reduz a viabilidade da capacidade de armazenamento.

### Mecanismo de dessorção de $H_2$ de borohidretos

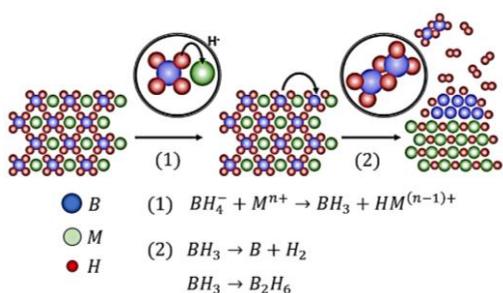


Figura 66: Fonte: *Europhysics Letters*, 67 (2004) 607

Em comparação com os alanatos, os borohidretos apresentam uma ligação mais forte com o hidrogênio, o que demanda uma maior temperatura para a desidrogenação ocorrer.

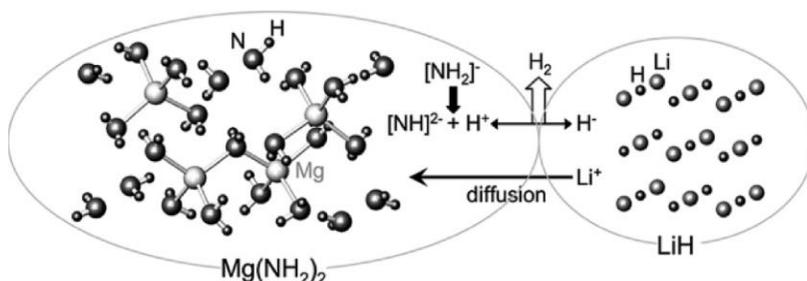


Diante disso, diversos esforços têm sido realizados para reduzir as temperaturas de absorção e dessorção do hidrogênio, como a dopagem com  $SiO_2$  como catalisador. Essas medidas são importantes para tornar o processo mais eficiente e viável economicamente.

Adicionalmente à série de hidretos complexos, há os Hidreto-Amidas ( $M(NH_2)_x$ ).

Os hidreto-amidas são compostos formados por uma amida metálica ( $M[NH_2]_x$ ,  $M=Li, Na$  ou  $Mg$ ) e um hidreto metálico elementar.

### Mecanismo de dessorção de H<sub>2</sub> da amida Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> em presença de LiH



1. Li<sup>+</sup> se difunde do LiH para Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
2. Decomposição do [NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> em [NH]<sub>2</sub><sup>-</sup> e H<sup>+</sup>
3. Ligação do H<sup>+</sup> (Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ao H<sup>-</sup> (LiH), formando H<sub>2</sub>

Figura 67: Fonte: Chem. Rev. 107 (2007), 4111. <https://doi.org/10.1002/9783527674268.ch31>

É importante que o hidreto elementar esteja presente, pois a amida liberaria amônia (NH<sub>3</sub>) em vez de hidrogênio (H<sub>2</sub>), impossibilitando o funcionamento de células combustíveis pelo envenenamento da amônia.



A substituição do LiNH<sub>2</sub> por MgNH<sub>2</sub> diminui a energia requerida para desidrogenação.



Portanto, é necessário que os processos de armazenamento e liberação de hidrogênio sejam cuidadosamente controlados para garantir o bom funcionamento dos sistemas que utilizam hidrogênio como fonte de energia.

A tabela a seguir apresenta as informações energéticas acerca dos hidretos. Existem materiais de diferentes composições, como é o caso dos dois primeiros da série dos alantatos, um dos representantes das amidas e um dos representantes dos borohidretos, com diferentes densidades e capacidades gravimétricas.



A densidade gravimétrica de tanques de H<sub>2</sub> comprimido de aço (Tanques tipo I e II) varia de 2.5% a baixas pressões par 1% a 800 bar. Para tanques com material compósito, i.e. tipo IV, a densidade gravimétrica pode atingir 16% a baixas pressões e 10% a 800 bar. Tanques de H<sub>2</sub> liquefeito podem tem densidades gravimétricas acima de 25%. Porém, quanto mais leve o tanque, menor será o seu isolamento térmico e maior será a evaporação de H<sub>2</sub>.

Hidrocarbonetos e amônia têm alta densidade gravimétrica e volumétrica. As opções de armazenamento com a maior densidade volumétrica dos hidretos, devido à sua maior capacidade de compactação.

## 7.5. Hidretos Químicos

Após explorar a série de hidretos metálicos, é fundamental direcionarmos nossa discussão para os hidretos químicos.

Esses compostos são utilizados como transportadores de hidrogênio, principalmente em longas distâncias. É possível realizar o transporte do hidrogênio em distâncias intercontinentais.

Isso se dá incorporando-o em componentes líquidos, como a amônia, o metanol ou os LOHCs, que são líquidos orgânicos transportadores de hidrogênio.

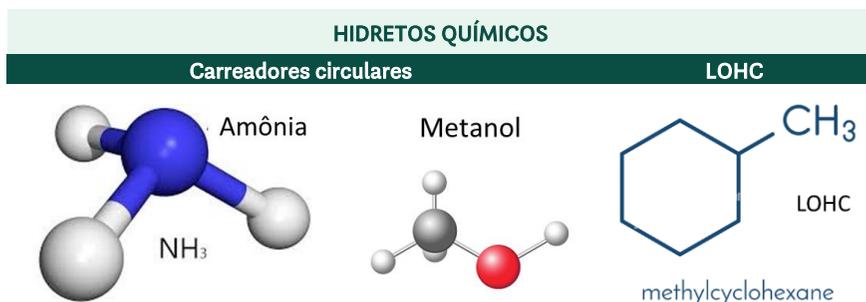


Figura 70: Fonte: Notas de aula, 2023.

Em seguida, vamos detalhar cada um desses componentes:

## 7.6. Hidretos Químicos: Amônia (NH<sub>3</sub>)

A amônia é uma importante molécula capaz de carregar hidrogênio de forma eficiente, sendo uma das opções mais promissoras para o transporte intercontinental de hidrogênio.

Ela apresenta alta densidade de armazenamento de hidrogênio, com capacidade gravimétrica de 17,7% e capacidade volumétrica de 123 kg/m<sup>3</sup> (a 10 bar).

O processo de produção da amônia, chamado de processo Haber-Bosch, é plenamente estabelecido. Ele consiste na reação de nitrogênio (N<sub>2</sub>) com hidrogênio (H<sub>2</sub>) em alta pressão e temperatura, com a ajuda de catalisadores, para produzir amônia e calor:  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 + \text{calor}$ .

### Produção da Amônia Haber-Bosch:

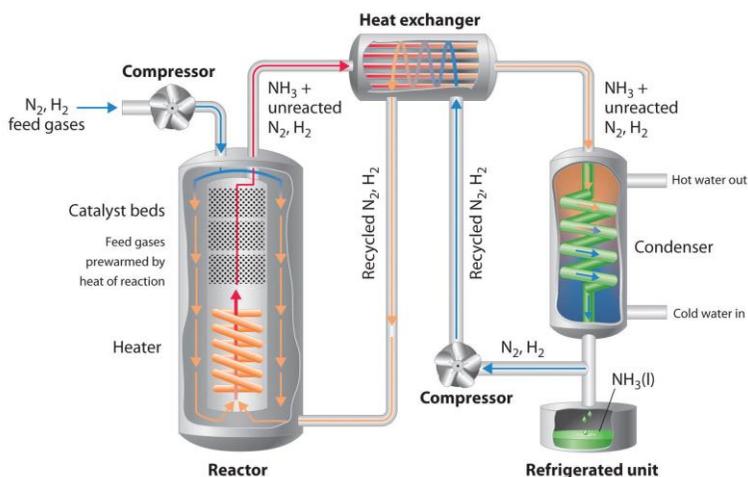


Figura 71: Fonte: [https://saylordotorg.github.io/text\\_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s19-06-controlling-the-products-of-re.html](https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s19-06-controlling-the-products-of-re.html).

Nesse processo, os gases hidrogênio e nitrogênio são submetidos à troca térmica em presença de catalisadores sólidos, em alta temperatura. Dessa forma, ocorre a produção de amônia líquida e o gás que não foi transformado completamente é recirculado no processo.

A utilização de catalisadores à base de paládio, por exemplo, permite temperaturas mais brandas na produção de amônia, em torno de 400°C a 500°C. Porém, o Paládio é um metal nobre e caro, o que encarece o processo.

A desidrogenação da amônia ocorre sob alta temperatura na presença de catalisadores sólidos, que ajudam a liberar o hidrogênio. Apesar de onerosos, catalisadores nobres, como o rutênio (Ru), conseguem diminuir a temperatura de desidrogenação. Por isso, alguns estudos têm sido direcionados para o desenvolvimento de catalisadores alternativos, como os à base de níquel, que já conseguem trabalhar em temperaturas menores, da ordem de 600°C a 650°C, com conversão próxima a 100%.

Desidrogenação da amônia ocorre sob alta temperatura na presença de catalisadores sólidos:



O transporte de hidrogênio na forma de amônia apresenta uma série de vantagens, especialmente em termos de segurança e facilidade de transporte intercontinental, uma vez que é mais viável transportar um líquido do que um gás.

### Desidrogenação catalítica da amônia

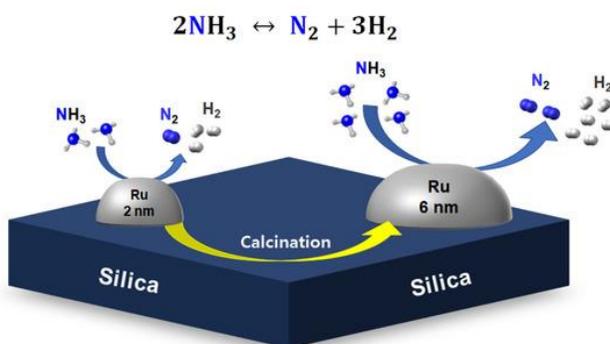


Figura 72: Fonte: Lee e Park (2022).

Vale ressaltar que a amônia não é utilizada somente para o transporte de hidrogênio, mas também na produção de fertilizantes, por exemplo. Nesse sentido, a amônia pode ser produzida para diversos fins, seja para aplicação direta como fertilizante, ou para o transporte de hidrogênio de um ponto a outro, sendo denominada nesse caso de amônia verde (quando produzida a partir do hidrogênio verde).

Apesar dos desafios, o campo de estudo da produção de hidrogênio verde e sua aplicação na produção de amônia é muito fértil e pode trazer avanços significativos para a produção de energia limpa e sustentável.

## 7.7. Hidretos Químicos: Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )

O metanol é um dos álcoois mais simples e apresenta menor densidade de armazenamento de  $\text{H}_2$  em comparação à amônia. Sua capacidade gravimétrica é de 12,5% e sua capacidade volumétrica é de  $99 \text{ kg/m}^3$ .

Ele pode ser produzido a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub> (captura de carbono) na presença de catalisadores sólidos.

**A reação para produzir metanol a partir do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> é:**



**T = 220 – 280°C, P = 10 – 80 bar**

Essa reação ocorre em temperaturas entre 220-280°C e pressões de 10 a 80 bar. É um processo importante para produzir hidrogênio verde e reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera.

Assim como a amônia, ele não é usado diretamente para transportar hidrogênio, mas pode ser produzido a partir da hidrogenação do gás carbônico, um processo de captura de carbono atmosférico.

O processo de produção de metanol a partir do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> é esquematizado a seguir:

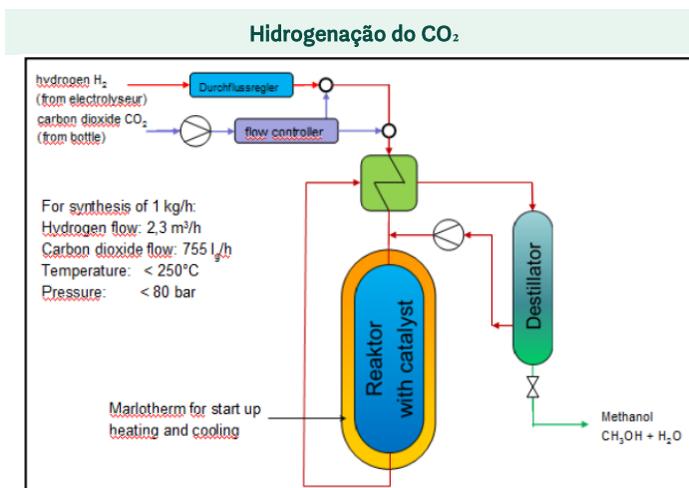


Figura 73: Fonte: Gulden, J.; Sklarow, A.; Lushtinetz, T (2018).

Ao entrar no sistema, os gases passam pelo catalisador e se transformam em metanol líquido na saída. É importante destacar que o metanol tem uma menor densidade de armazenamento de H<sub>2</sub> do que a amônia.

O metanol tem uma considerável capacidade gravimétrica de 12,5% e uma capacidade volumétrica próxima a 100 kg/m<sup>3</sup>. O hidrogênio pode ser transportado através do metanol, que se transforma em um líquido no processo de hidrogenação.

Para isso, é necessário um sistema de leito fixo com catalisadores e condições adequadas de temperatura e pressão. Porém, assim como a amônia, é necessário desidrogenizar o metanol para devolver o hidrogênio, o que requer energia.

Para devolver o hidrogênio ao processo, o metanol pode ser desidrogenado por duas técnicas: a reforma a vapor com água e a oxidação parcial, ambas liberam hidrogênio.

### Rotas de desidrogenação do metanol:



### Reforma a vapor do metanol

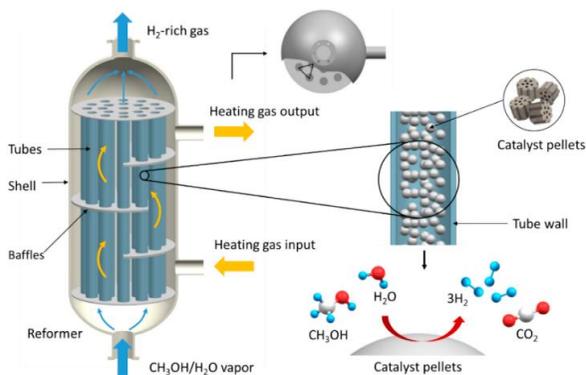


Figura 74: Fonte: Zhu et al. (2020).

Os carreadores circulares são denominados assim porque seus gases de origem, gás carbônico e nitrogênio, são utilizados na produção do líquido. Quando aquecido para ser hidrogenado, o líquido volta a liberar os mesmos gases de origem, CO<sub>2</sub> e nitrogênio. São chamados de carreadores cíclicos para o transporte de hidrogênio.

## 7.8. Hidretos Químicos: Líquidos Orgânicos Carreadores de H<sub>2</sub> (LOHC)

Os líquidos orgânicos carreadores de hidrogênio (LOHCs) são compostos orgânicos insaturados que permanecem líquidos durante o processo de hidrogenação/deshidrogenação.

A reversibilidade desse processo ocorre por meio da saturação/insaturação das ligações carbono-carbono. Para serem utilizados como carreadores de hidrogênio, os LOHCs devem ser estáveis, apresentar baixa toxicidade e possuir alto ponto de ebulição e baixo ponto de fusão.

A hidrogenação é realizada em pressões de 10-50 bar e temperatura de 130-200 °C sob a presença de catalisadores, como o Pt.

Esse método de armazenamento de hidrogênio permite o transporte de grandes quantidades de hidrogênio em um volume relativamente pequeno. Além disso, é um processo seguro e com menor risco de vazamentos ou explosões.

O hidrogênio pode ser incorporado em compostos orgânicos líquidos, como hidrocarbonetos. Alguns desses hidrocarbonetos possuem insaturações na ligação carbono-carbono, representadas pelas duplas ligações. Isso lhes permite absorver hidrogênio em sua estrutura molecular, sendo o tolueno um exemplo desse tipo de hidrocarboneto.

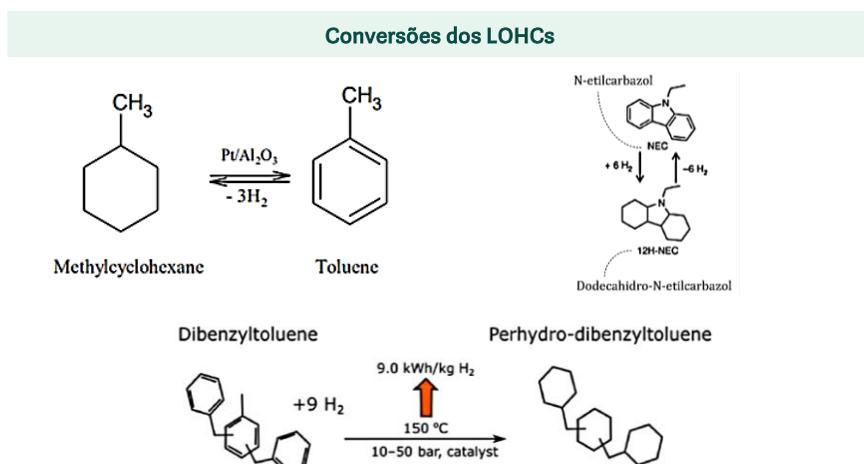


Figura 75: Fonte: Forberg et al. (2016). Andersson (2021) Boufaden et al. (2016)

Quando o hidrogênio é saturado, a dupla ligação é substituída por duas ligações simples carbono-hidrogênio, transformando o tolueno em outra espécie química chamada metilciclohexano.

### HIDRETOS QUÍMICOS: Líquidos Orgânicos Carreadores de Hidrogênio (LOHC)

LOHC	$\rho_{grv}(\%)$	$\rho_{vol}(kg/m^3)$	$T_{desH}(^{\circ}C)$
MCH-TOL	6,1	47	350
DBT-PDBT	6,2	64	320
NEC-DNEC	5,8	54	230

Figura 76: Fonte: Notas de aula, 2023.

O hidrogênio é incorporado na molécula do hidrocarboneto, aumentando a quantidade de hidrogênio ligada a cada carbono na estrutura, o que pode ter aplicações no armazenamento e transporte do hidrogênio.

Na desidrogenização, o hidrogênio incorporado é liberado no meio, e o composto volta ao seu estado original. As vantagens dos LOHCs são a sua baixa toxicidade, que deve ser considerada durante a escolha do composto. O tolueno, por exemplo, é tóxico e seu uso requer medidas de segurança bem definidas.

Além disso, os LOHCs devem possuir um alto ponto de fusão e um baixo ponto de ebulição para evitar que congelem em regiões muito frias, o que poderia dificultar o bombeamento desses componentes no processo.

Os LOHCs têm a vantagem de exigir menos energia para seu processo de hidrogenação e desidrogenação do que outras opções, como o metanol e a amônia. Por exemplo, o tolueno e o metilcicloexano podem ser convertidos em um processo de hidrogenação a uma temperatura de 350°C. Enquanto o DBT (dibenziltolueno) e o perhidro-dibenziltolueno podem ser trabalhados a 150°C com a presença de um catalisador.

Isso representa uma redução significativa de temperatura e, conseqüentemente, de energia necessária para a conversão.

Essas são apenas algumas possibilidades de incorporar o hidrogênio em compostos químicos, sejam eles sólidos, como os hidretos, ou líquidos, como os LOHCs.

O importante é encontrar formas eficientes e seguras de armazenar e transportar o hidrogênio verde, uma das principais alternativas para a produção de energia limpa e sustentável.

## 8. Armazenamento e Transporte de H<sub>2</sub>

O armazenamento e transporte do hidrogênio são etapas importantes no processo de produção e utilização do H<sub>2</sub>, com diferentes métodos: como a fragilização do aço e a adsorção de H<sub>2</sub> em hidretos metálicos.

Para entendê-los melhor, é importante compreender as forças que atuam nos materiais. Todos os materiais estão sujeitos a diferentes tipos de esforços, como tração, compressão, cisalhamento, flexão e torção.

A engenharia busca sempre utilizar materiais que possam resistir aos esforços externos sem se fraturar ou se deformar de forma descontrolada.

Porém, diversos procedimentos podem gerar tensões internas no material, que se não forem aliviadas, poderão levar à fragilização e à quebra prematura do serviço.

Por isso, é necessário ter cuidado na escolha dos materiais utilizados no armazenamento e transporte de H<sub>2</sub>, a fim de garantir a segurança e eficiência dessas etapas.

Vamos relembrar as forças que atuam em um material. Todos os materiais e estruturas estão sujeitos a algum tipo de esforço, tais como: tração, compressão, cisalhamento, torção e flexão.

No caso dos cilindros, por exemplo, quando estão sendo enchidos com hidrogênio, estão sujeitos à flexão e tração no sentido longitudinal e circunferencial, o que pode levar à sua ruptura.

Já nos tanques criogênicos, que são compostos por dois tanques, um dentro do outro, a parte interna é sujeita a cisalhamento na conexão entre os dois tanques.

A engenharia sempre busca utilizar materiais que possam resistir aos esforços externos sem se fraturar ou se deformar de forma descontrolada.

## Forças que atuam num material

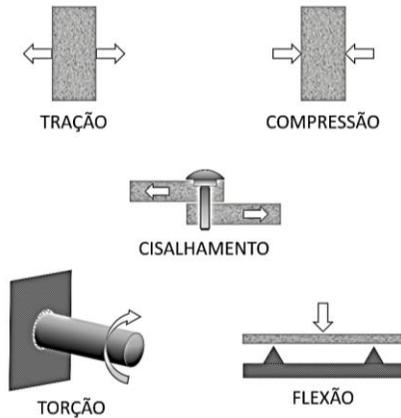


Figura 77: Fonte: Notas de aula, 2023.

**ELASTICIDADE** / comportamento elástico, capacidade do material retornar a sua forma original quando o esforço externo é retirado.

**PLASTICIDADE** / comportamento plástico, quando um esforço externo ultrapassa o "limite elástico" as tensões provocam deformações permanentes no material (mesmo sem se romper).

**DUCTIBILIDADE** / comportamento dúctil, capacidade do material de se deformar plasticamente até sua ruptura. Um material é considerado **FRÁGIL** quando se rompe com uma carga relativamente baixa no regime plástico.

**RESISTÊNCIA À TRAÇÃO** é a força necessária para quebrar um material por estiramento (ou tração).

**TENACIDADE À FRATURA** resistência à propagação de trincas.

Alguna deformação no regime elástico é possível, ou seja, o material pode se deformar temporariamente e depois retornar à sua posição original.

No entanto, vários procedimentos podem gerar tensões internas no material que, se não forem aliviadas, poderão levar à fragilização e à quebra prematura do serviço.

O hidrogênio pode colaborar bastante, em alguns casos, para essa fragilização e para a elevação das tensões internas, o que pode ser um problema para o armazenamento e transporte seguro do H<sub>2</sub>.

Vamos ver agora como isso acontece.

A fragilização é um fenômeno no qual átomos e moléculas de hidrogênio são absorvidos e interagem com os átomos e grãos do metal.

Quando ocorre essa interação, as moléculas de hidrogênio acabam promovendo alterações na composição da estrutura, e a rede metálica sofre alterações de dimensão.

Essa interação pode gerar tensões internas, reduzir a sensibilidade e a resistência à tração, e provocar o surgimento de rachaduras que comprometem a integridade do material.

## Hydrogen Embrittlement (Fragilização por Hidrogênio)

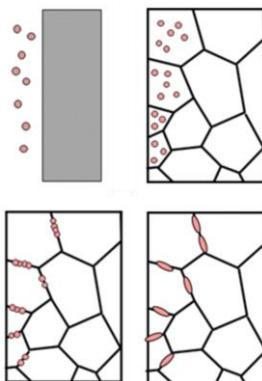


Figura 78: Fonte: <https://www.imetllc.com/hydrogen-embrittlement-steel/>

O hidrogênio é capaz de se difundir facilmente através do metal, e a fragilização pode ocorrer em diversos tipos de metais, como o aço e o alumínio.

### Fragilização por Hidrogênio

Normalmente são esses aqui alguns dos passos:



A fragilização por  $H_2$  é um fenômeno no qual átomos e moléculas de  $H_2$  são absorvidos e interagem com os átomos e grãos do metal, promovendo alterações em sua composição e estrutura, criando tensões internas, reduzindo a ductibilidade e a resistência à tração, e provocando o surgimento de rachaduras que comprometem a integridade do material.

É fundamental levar em consideração esse fenômeno durante o armazenamento e transporte de hidrogênio, para evitar possíveis danos nos materiais utilizados. No campo da metalurgia, é importante compreender como o hidrogênio pode afetar os materiais utilizados.

É possível notar a presença dos grãos cristalinos, que formam uma rede no material. O hidrogênio pode se acumular na região intergranular, uma região propícia para esse tipo de absorção. Caso isso ocorra, o hidrogênio pode se unir formando um grupo grande de moléculas e aumentando a pressão interna do material.

Além disso, ele pode causar a formação de um hidreto, o que pode comprometer a integridade do material. É importante levar em consideração esses fatores ao utilizar o hidrogênio em aplicações relacionadas à metalurgia.

A fragilização por hidrogênio é um fenômeno que pode ocorrer em metais. Esse processo pode ser dividido em duas categorias didáticas:

- **Reversível:** quando os átomos de hidrogênio migram e se acumulam em algumas regiões propícias, evoluindo lentamente para uma fratura.
- **Irreversível:** quando os átomos se combinam formando moléculas de hidrogênio que se acumulam em locais e defeitos, gerando alta pressão de gás e rachaduras.

Para entender como isso acontece, é preciso conhecer a estrutura dos metais, que é formada por grãos cristalinos. Para visualizar isso, é possível fazer um estudo metalográfico, no qual o metal é cortado, polido e tratado com um corante para revelar os grãos da rede cristalina.

Em uma rede cristalina, o hidrogênio pode se acumular em regiões intergranulares, o que pode levar à formação de rachaduras.

Quando isso ocorre, a trinca se torna mais intensa e pode provocar a ruptura do material. Por isso, é importante entender a fragilização por hidrogênio e tomar medidas para evitar que ela ocorra.

### Fragilização por Hidrogênio Trincas por fadiga em aço exposto ao Air e H<sub>2</sub>

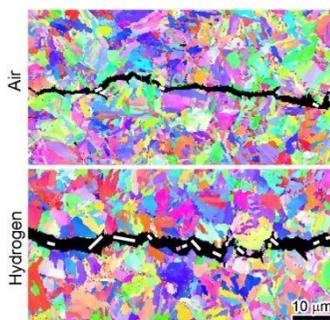


Figura 79: Fonte: <https://www.aps.anl.gov/APS-Science-Highlight/2020-06-02/unraveling-the-mechanisms-responsible-for-hydrogen-embrittlement>. Figures adapted from M. Connolly et al., *Acta Mater.* 180, 272 (2019). Copyright ©2019 Elsevier B.V. or its licensors or contributors.

É apresentado um exemplo de como a exposição ao hidrogênio pode acelerar o crescimento de trincas em um material metálico.

O painel inferior mostra uma imagem da fratura intergranular, ou seja, onde ocorre a ruptura entre os diferentes grãos do aço, identificados por diferentes cores. As pequenas barras brancas destacam os locais onde a trinca se formou.

No caso do hidrogênio, percebe-se que houve uma aceleração significativa na trinca, indicando os efeitos negativos que a fragilização por hidrogênio pode causar nos materiais.

Esse fenômeno é muito estudado na metalurgia e em estudos metalográficos, que utilizam diferentes técnicas para revelar os grãos da rede cristalina e analisar suas propriedades mecânicas.

O hidrogênio verde surge como uma alternativa promissora para evitar esse tipo de problema em materiais metálicos, pois é produzido a partir de fontes renováveis e não gera emissões de gases de efeito estufa, além de não causar os efeitos negativos da fragilização por hidrogênio.

Podemos entender como ocorre o fenômeno de armadilhamento de hidrogênio na rede cristalina do metal. Esses locais são chamados de *traps* e podem ser superficiais, intersticiais, intergranulares ou de vacância.

### Armadilhas (*traps*) de H<sub>2</sub> na rede cristalina de aços

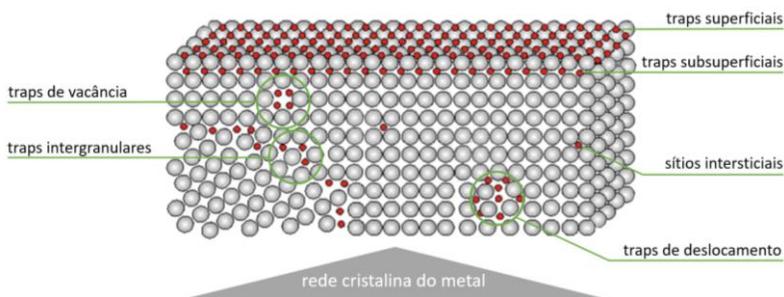


Figura 80: Fonte: S. Lynch, Published in 2012. *Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms*. Adaptado de: *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* (2020) 33:759–773 <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01039-7>

Os *traps* superficiais são relacionados ao fenômeno de adsorção, que ocorre na superfície do material. Já os *traps* intersticiais são aqueles localizados entre os átomos da rede cristalina.

Os *traps* de deslocamento são locais onde ocorrem defeitos que propiciam a entrada de uma maior pressão de hidrogênio nesse local. Os *traps* intergranulares são os locais situados entre os grãos do metal.

Já os *traps* de vacância são pontos onde falta um componente da rede metálica, criando um espaço vazio onde o hidrogênio pode se acumular.

Essa compreensão é importante para entender como ocorre a fragilização por hidrogênio nos metais e como podemos evitar esse problema no contexto da produção de hidrogênio verde.

### a) Mecanismos de fragilização por H<sub>2</sub>:

Vamos falar sobre alguns mecanismos de fragilização causados pelo hidrogênio. Esses mecanismos são muito importantes para o desenvolvimento de materiais mais resistentes e duráveis. Por isso, os metalúrgicos precisam entender eles funcionam.

Na figura a seguir, podemos ver um exemplo de transformação de fase induzida pelo hidrogênio. Nesse caso, temos um ponto de hidreto frágil e uma trinca que é capturada pelo hidreto.

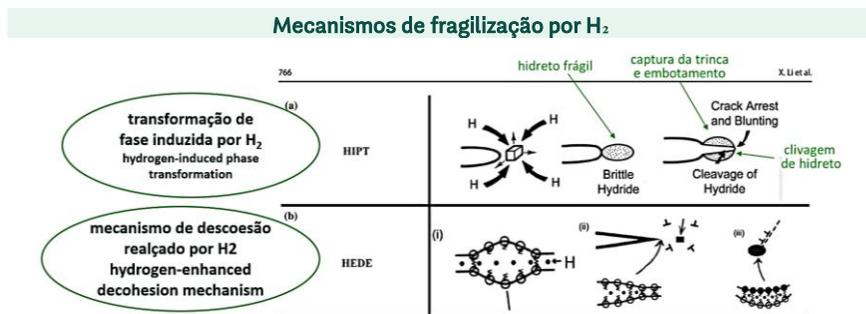


Figura 81: Fonte: Adaptado de: *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* (2020) 33:759–773  
<https://doi.org/10.1007/s40195-020-01039-7>

Esse processo é conhecido como captura da trinca pelo hidreto, que faz a ponta da trinca ficar arredondada. Esse processo pode evoluir para a clivagem do hidreto, o que pode levar à fragilização do material.

Outro mecanismo é o de descoesão realçado pelo hidrogênio, que acontece quando as moléculas de gás evoluem para uma trinca e geram uma pressão muito alta no material. Essa pressão pode levar à formação de fissuras no material.

É importante que os metalúrgicos conheçam esses mecanismos para evitar a fragilização do material e desenvolver materiais mais resistentes.

A seguir, temos um outro mecanismo de plasticidade localizada. Observe, temos uma zona plástica onde o material já sofreu uma deformação e temos alguns vazios no material, que vão acabar capturando as trincas.

### Mecanismos de fragilização por H<sub>2</sub>

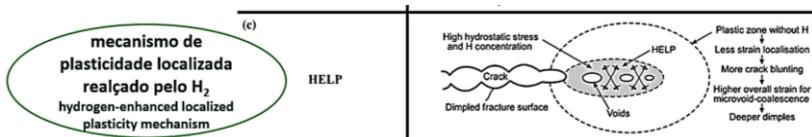


Figura 82: Fonte: Adaptado de: Acta Metallurgica Sinica (English Letters) (2020) 33:759–773 <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01039-7>

Falaremos agora sobre alguns mecanismos de fragilização em metais.

É importante que os metalúrgicos entendam bem esses mecanismos para desenvolverem materiais mais resistentes. Em geral, esses mecanismos levam à formação de trincas ou fragilização do material.

A seguir, temos uma imagem do mecanismo de coalescência de nano vazios na região plástica. Na etapa II, uma trinca e espaços vazios, conhecidos como vacâncias, são criados. Essas vacâncias se acumulam e se unem para formar e crescer os nano vazios, o que faz com que a trinca continue a se propagar.

O mecanismo de descoesão realçado por hidrogênio (que vimos na página anterior) é praticamente o mesmo, mas com uma forma ligeiramente diferente. Aqui, temos uma coalescência de montes e vales, mas o efeito final é o mesmo: aumento da trinca.

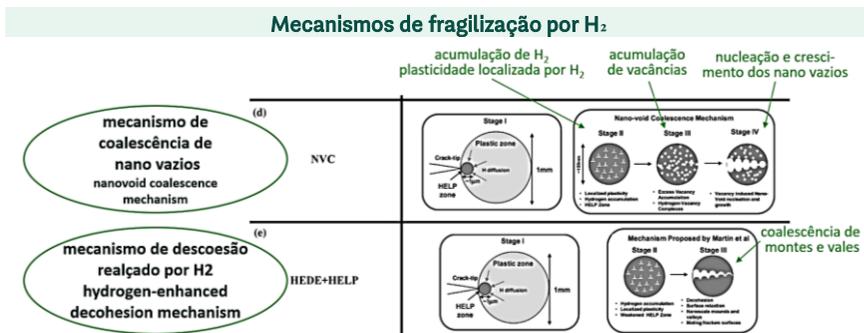


Figura 83: Fonte: Adaptado de: Acta Metallurgica Sinica (English Letters) (2020) 33:759–773 <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01039-7>

Além disso, é importante mencionar as reações de carregamento eletroquímico de H<sub>2</sub> em metais para estudos de absorção e fragilização.

Esses estudos ajudam a entender como o hidrogênio pode afetar a resistência do material e, assim, desenvolver materiais mais resistentes e duráveis.

b) Métodos utilizados no estudo de absorção e fragilização por H<sub>2</sub>

Quando falamos sobre o estudo de absorção e fragilização por hidrogênio em metais, existem diversos métodos utilizados para esse propósito. Entre eles, podemos citar os métodos em meio gasoso, nos quais expomos um corpo de prova a uma alta pressão de hidrogênio.

Para calcular a concentração de hidrogênio no metal, utilizamos a lei de Sievert, que leva em consideração a constante do material e da temperatura, além da raiz quadrada da pressão parcial do hidrogênio.

E o que seria a pressão parcial do hidrogênio?

É a pressão da concentração de hidrogênio em relação à pressão total. Porém, também existem métodos eletroquímicos de carregamento de hidrogênio em metais. Estes são muito úteis e utilizados nos estudos de absorção e fragilização por hidrogênio, pois proporcionam resultados mais rápidos.

Enquanto no armazenamento de hidrogênio a alta pressão, estamos falando em torno de 70 MP, com o método eletroquímico podemos chegar a milhares de megapascals de pressão dentro do corpo de prova, acelerando o efeito e sendo muito útil para o estudo.

No estudo de absorção e fragilização do hidrogênio em metais, são utilizadas reações de carregamento elétrico-químico do hidrogênio. Existem diferentes reações, como a reação de Volume, onde o cátion  $H_3O^+$  reage com o metal e o hidrogênio adsorvido, formando uma molécula.

Em solução alcalina, ocorre uma reação similar, com o metal e o hidrogênio adsorvido reagindo com um elétron.

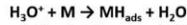
Outra reação é a de Heyrovsky, onde o metal adsorvido reage com o íon  $H_3O^+$  e um elétron, voltando a ser metal. Em solução alcalina, a água e um elétron são responsáveis pela reação.

Essas mudanças causam alterações nas dimensões da rede cristalina e fragilizam o material.

Quando o metal passa do estado de hidrogênio adsorvido para o hidrogênio dissolvido ou absorvido, as mudanças na rede são ainda maiores e os efeitos são mais pronunciados.

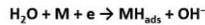
## Reações para carregamento eletroquímico de H<sub>2</sub> em metais para estudos de absorção e de fragilização

Reações para carregamento eletroquímico de H<sub>2</sub> em metais para estudos de absorção e de fragilização

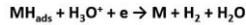


reação de Volmer (solução ácida)

meio líquido



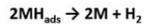
reação de Volmer (solução alcalina ou neutra)



reação de Heyrovsky (solução ácida)



reação de Heyrovsky (solução alcalina ou neutra)



reação de Tafel

M: metal surface

MH<sub>ads</sub>: H<sub>2</sub> adsorvido na superfície

MH<sub>abs</sub>: H<sub>2</sub> dissolvido no material

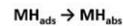


Figura 84: Fonte: Notas de aula, 2023.

## Para estudo de absorção e fragilização de metais em regime gasoso, utiliza-se a Lei de Sievert

$$C_{\text{H}_2} = S \times \sqrt{P_{\text{H}_2}}$$

meio gasoso

$C_{\text{H}_2}$  = concentração de H<sub>2</sub> no metal

$S$  = constante de Sievert, função do material e temperatura

$P_{\text{H}_2}$  = pressão parcial H<sub>2</sub>

- Métodos eletroquímicos de carregamento de H<sub>2</sub> em metais são muito úteis e muito utilizados nos estudos de absorção e fragilização por H<sub>2</sub>; proporcionam resultados rápidos
- Métodos metalográficos

Figura 85: Fonte: Notas de aula, 2023.

### c) Cuidados para evitar fragilização por H<sub>2</sub>

O uso de hidrogênio em processos industriais pode ser benéfico, mas é importante tomar precauções para evitar a fragilização dos materiais.

Para isso, é necessário escolher materiais e serviços de fabricantes homologados que ofereçam todas as informações pertinentes para as aplicações com H<sub>2</sub>, incluindo temperaturas e pressões adequadas.

Além disso, é preciso evitar choques mecânicos e operações que resultem em deformações na estrutura do material, bem como proceder à desidrogenação por métodos validados, quando necessário.

Em processos eletrolíticos, como na niquelação e cromeação, pode ocorrer a absorção de hidrogênio pelo material, levando à fragilização.

Por isso, é importante realizar testes e aprovar processos de solda e tratamentos térmicos para o serviço com H<sub>2</sub> gasoso ou líquido, conforme o caso. Condições criogênicas também exigem materiais aprovados para essas condições.

Nas figuras a seguir, podemos ver um exemplo de um parafuso que sofreu fragilização por hidrogênio após ter sido submetido a um processo eletrolítico para melhoria da sua superfície.

### Exemplos de materiais fragilizados por H<sub>2</sub>

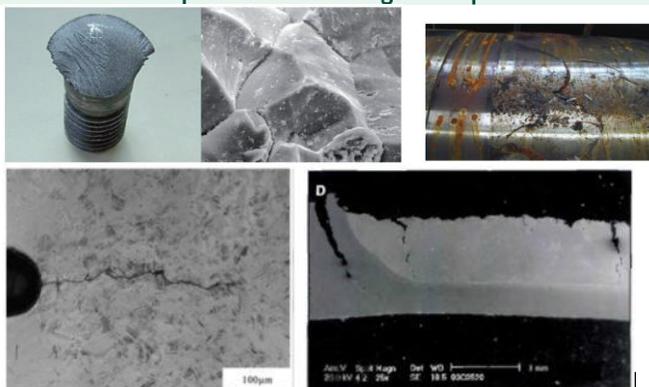


Figura 86: Fonte: <https://www.imetllc.com/hydrogen-embrittlement-steel/>  
<https://www.researchgate.net/publication/260096148>  
<https://ahssinsights.org/joining/resistance-welding-processes>

É importante lembrar que a fragilização do material pode resultar em falhas em serviço, comprometendo a segurança e eficiência dos processos industriais. Um exemplo disso é um parafuso que sofreu uma fragilização por hidrogênio após ter sido submetido a um processo eletrolítico para melhoria de sua superfície.

Isso também pode ocorrer em processos de niquelação e cromeação, que são realizados para dar características melhores e mais resistentes às superfícies.

Ao trabalhar com processos de soldagem, é importante tomar cuidado para evitar a introdução de novos materiais e gases que possam levar ao efeito de trinca.

Outros cuidados importantes incluem:

- Proceder à desidrogenação do material por métodos validados, quando necessário, antes de processos eletrolíticos;
- Testar e aprovar as operações de solda e tratamentos térmicos para o serviço com hidrogênio gasoso ou líquido;
- Garantir que o material utilizado seja aprovado para condições criogênicas, caso sejam necessárias.

Portanto, é importante escolher materiais adequados para aplicações com hidrogênio e evitar operações que possam causar deformações estruturais, especialmente em operações de conformação.

Para entendermos como evitar a fragilização por hidrogênio, precisamos saber que processos eletrolíticos, como a decapagem eletroquímica, podem favorecer a absorção de hidrogênio pelo material.

Por isso, é importante realizar uma desidrogenação do material por métodos validados, principalmente em setores como a indústria automobilística. Esses utilizam muitos componentes e peças que precisam ser testados para verificar a quantidade de hidrogênio presente no material.

Outro ponto importante é a realização de testes e aprovações para operações de solda e tratamentos térmicos, que devem ser adequados para o serviço com hidrogênio gasoso e líquido.

Além disso, é preciso levar em consideração as condições criogênicas, que exigem materiais aprovados para essas condições, já que a redução de temperatura pode causar fragilização em muitos materiais.

Com esses cuidados, é possível garantir a segurança e a eficiência de materiais e componentes utilizados em processos com hidrogênio.

## 9. Transporte de hidrogênio

No transporte de hidrogênio, existem diferentes meios de transporte adequados para diferentes quantidades e distâncias percorridas.

Métodos	Usos gerais
Gasoduto	Grandes quantidades de H <sub>2</sub> Longas distâncias por terra
Líquido	Grandes quantidades de H <sub>2</sub> Longas distâncias por água
Gás comprimido	Pequenas quantidades Curtas distâncias por terra e água

### 1.1. Transporte por Gasoduto

Um deles é o gasoduto, utilizado para grandes quantidades de hidrogênio e longas distâncias, seja por terra ou água.



Figura 91: Fonte: Notas de aula, 2023.

É possível transportar o hidrogênio por navios, caminhões com armazenamento criogênico ou até mesmo por trem.

Já o gás comprimido é adequado para pequenas quantidades e curtas distâncias, podendo ser transportado por terra, via fluvial ou marinha e até mesmo por trem.

Os gasodutos são tubulações por onde o hidrogênio é transportado sob alta pressão, comprimido próximo à fonte de abastecimento e entregue em estações para os clientes.



Figura 87: Fonte: Notas de aula, 2023.

Durante o percurso, a pressão da linha é reduzida. A perda de carga é provocada pelo consumo de gás ao longo da tubulação e pelo atrito do gás na tubulação provoca uma queda de pressão, o que exige a instalação de compressores ao

longo do gasoduto. A perda de pressão por atrito resulta no aumento da velocidade do gás na tubulação e um atrito ainda maior. Por isso é importante ter compressores de 100 a 200 km ao longo da tubulação.

### Transporte de H<sub>2</sub>: Gasodutos

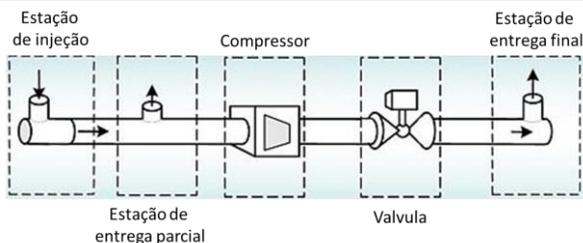


Figura 88: Fonte: <https://lektsii.net/4-69008.html>

Os principais componentes de gasodutos são:

1. Estação de injeção de hidrogênio
2. Estação de entrega parcial
3. Compressor
4. Válvulas
5. Estação final de entrega

O transporte de hidrogênio por gasoduto é uma opção viável, especialmente porque ele tem uma densidade volumétrica baixa, sendo a melhor tecnologia para transportar grandes volumes de gases. O custo do transporte de hidrogênio por gasodutos diminui exponencialmente à medida que o volume de gás transportado aumenta.

### A pressão máxima usual dos gasodutos é de 90 bar

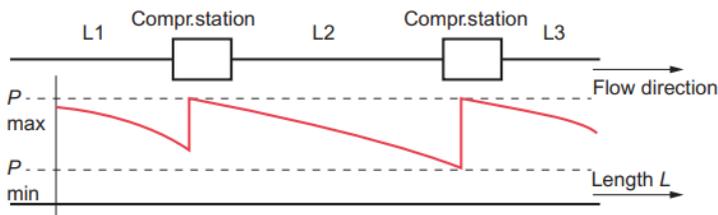


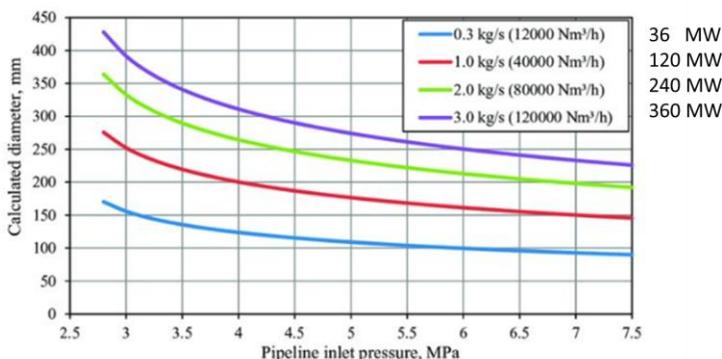
Figura 89: Fonte: I.A.Gondal. 12 - Hydrogen transportation by pipelines. Compendium of Hydrogen Energy Volume 2: Hydrogen Storage, Transportation and Infrastructure. 2016.

Os gasodutos são sistemas de transporte de gás que podem ser construídos tanto em terra quanto no fundo do mar. Eles são usados para transportar hidrogênio a longas distâncias e são especialmente úteis para grandes volumes de hidrogênio.

A vantagem desse método é que ele é uma tecnologia bem estabelecida e confiável, que oferece um transporte seguro e eficiente. No entanto, ele pode apresentar alguns desafios, como a corrosão interna das tubulações devido à alta reatividade do hidrogênio.

Portanto, o material utilizado nas tubulações deve ser resistente à corrosão e deve ser escolhido com cuidado. Na figura a seguir, temos uma comparação interessante entre diâmetro e pressão do gás de entrada na pipeline.

### Transporte de Hidrogênio: Gasodutos



Quanto maior o volume transportado mais viável é utilizar gasoduto.

Figura 90: Fonte: Tomasz Wlodek. *Thermodynamic and Technical Issues of Hydrogen and Methane-Hydrogen Mixtures Pipeline Transmission*. *Energies* 12(3). 2019.

As pressões estão em MPa, onde 1 MPa é equivalente a 10 bar. Essas linhas correspondem a diversas vazões mássicas, indo desde 0,3 kg/s até a última (roxinha) que são 3 Km/s, equivalente a 120.000 m<sup>3</sup>/h.

É interessante notar que, quando o diâmetro do gasoduto é em torno de 175 mm, podemos manter uma vazão de 0,3 kg/s com uma pressão de apenas 2,8 MPa. Porém, se reduzirmos o diâmetro para 80 mm, precisaremos de uma pressão de 75 bar (7,6 MPa) para manter essa vazão.

O mesmo ocorre nos demais casos. Quando o gasoduto tem um diâmetro maior, como 425 mm, uma pressão de 2,8 MPa seria suficiente para manter a vazão. Porém, se reduzirmos o diâmetro para 225 mm, será necessário trabalhar com uma pressão de 7,6 MPa.

Conclui-se que, quanto maior o volume transportado, mais viável é o transporte por gasoduto. Por outro lado, o transporte de menor volume requer que o gás esteja pressurizado.

A construção de um gasoduto é um processo complexo que envolve diversas etapas, citadas a seguir\*:

### Transporte de Hidrogênio: Gasodutos

- Permissões junto a órgãos governamentais e ambientais;
- Levantamento e estaqueamento;
- Limpeza do terreno e nivelamento;
- Abertura de valas;
- Amarração, Curvatura e Soldagem de Tubos;
- Abaixamento e Reabastecimento;
- Teste Hidrostático;
- Ligação Final;
- Comissionamento;
- Limpeza e Restauração.

Figura 91: Fonte: Gillette, J L, and Kolpa, R L. Overview of interstate hydrogen pipeline systems. United States: N. p., 2008.

É importante ressaltar que as sondagens devem ser feitas por empresas especializadas e testadas para garantir a segurança e eficiência do gasoduto.



Figura 92: Fonte: Notas de aula, 2023.

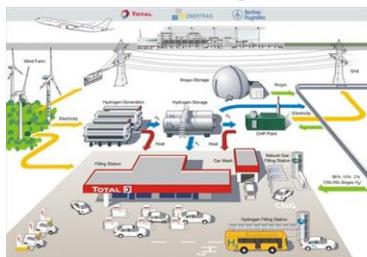
No entanto, a indústria de hidrogênio verde pode aproveitar a vasta infraestrutura de gasodutos da indústria de óleo e gás já existentes em diversos países. Isso é vantajoso porque se a indústria de hidrogênio não se consolidar, essa infraestrutura terá que ser descomissionada devido à transição energética em curso.

## Transporte de Hidrogênio



Infraestrutura de H<sub>2</sub>

Infraestrutura de baterias



Indústria de óleo e gás

Setor elétrico

## MAIORES BENEFICIÁRIOS

Figura 93: Fonte: Tomasz Wlodek. Thermodynamic and Technical Issues of Hydrogen and Methane-Hydrogen Mixtures Pipeline Transmission. Energies 12(3). 2019.

É importante notar que o diâmetro do tubo e a pressão do gás de entrada na pipeline influenciam diretamente na eficiência e viabilidade do transporte por gasoduto. Por isso, é fundamental considerar esses fatores ao construir e operar um gasoduto de hidrogênio verde.

A indústria de óleo e gás está se preparando para se beneficiar da indústria de hidrogênio verde na produção de energia limpa. Uma planta de hidrogênio verde inclui eletrolisadores que convertem energia renovável, como a energia eólica em hidrogênio.

Esse hidrogênio pode ser utilizado como combustível para veículos e para gerar calor e eletricidade, que pode ser enviada de volta para a rede elétrica em momentos de pico de demanda.

Além disso, a indústria de óleo e gás está investindo fortemente em pesquisa e desenvolvimento de hidrogênio. O investimento de P&D no hidrogênio foi a que mais cresceu em 2020 na indústria de óleo e gás global.

Aqui há uma comparação entre os investimentos de pesquisa e desenvolvimento de várias tecnologias pela indústria de óleo e gás. Observa-se que o hidrogênio teve um aumento de 108% em 2020 nos investimentos em pesquisa e desenvolvimento.

As outras energias renováveis também tiveram investimentos em pesquisas e desenvolvimentos:

**O investimento de P&D no hidrogênio foi a que mais cresceu em 2020 na indústria de óleo e gás global.**

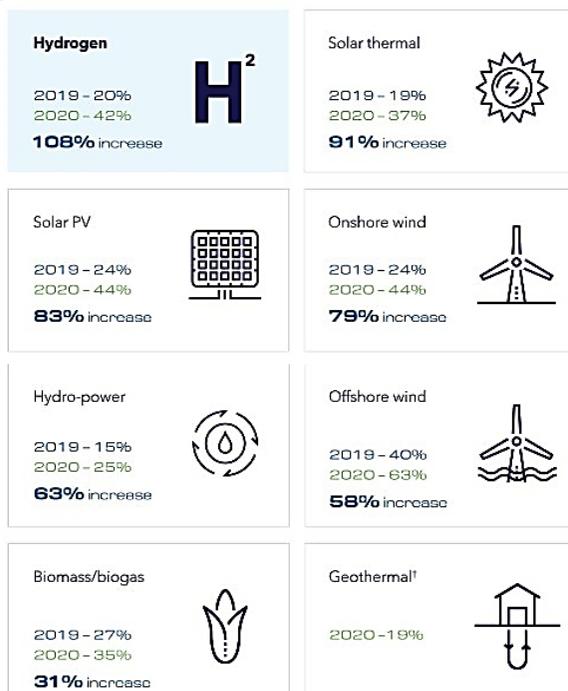


Figura 94: Fonte: Offshore-Energy, 2021

O hidrogênio verde é um combustível produzido através da eletrólise da água, utilizando energia elétrica de fontes renováveis. Essa tecnologia é fundamental para a transição energética, pois oferece uma alternativa limpa e sustentável aos combustíveis fósseis.

É importante destacar que a indústria de óleo e gás europeia criou um plano extenso para investir em hidrogênio azul após a pandemia de covid-19.

No entanto, essa tecnologia não é tão interessante quanto o hidrogênio verde, pois é produzida a partir do gás natural, exigindo a captura e o sequestro do CO<sub>2</sub>, que consome mais energia e combustível fóssil.

Após a guerra entre Rússia e Ucrânia, o preço do gás natural aumentou consideravelmente, tornando o hidrogênio verde mais competitivo do que o hidrogênio azul na Europa.

### Gasodutos

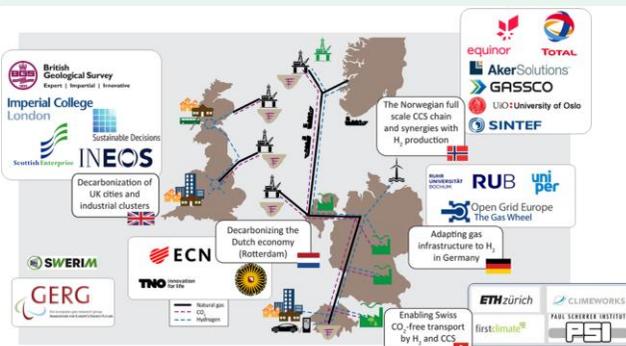


Figura 95: Fonte: Notas de aula, 2023.

Tubulações de hidrogênio podem ser construídas com HDPE baratos em água profundas. Isso pode ser feito porque a tubulação flutua de acordo com a pressão na tubulação e a pressão em altas profundidades, que deve ser a mesma.

### Gasodutos

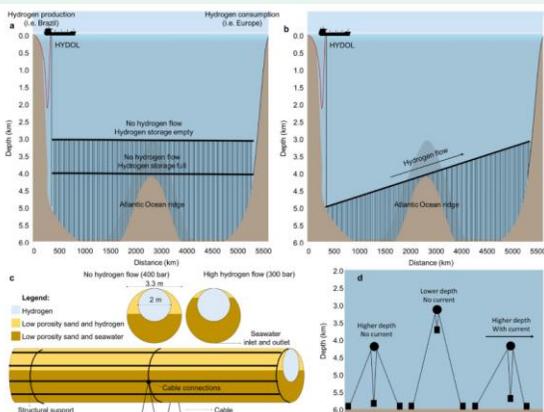


Figura 96: Fonte: Hunt, J. Hydrogen Deep Ocean Link: a global sustainable interconnected energy grid. 249, Energy, 2022.

Esse tipo de gasoduto em águas profundas é a forma mais barata de transporte de grandes quantidades de hidrogênio e pode ser utilizada para criar uma rede de distribuição de hidrogênio global.

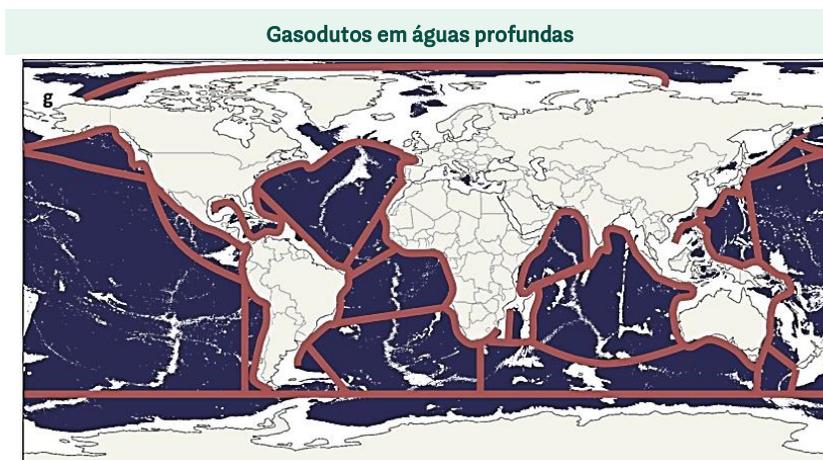


Figura 97: Fonte: Hunt, J. *Hydrogen Deep Ocean Link: a global sustainable interconnected energy grid*. 249, Energy, 2022.

## 1.2. Transporte por Navios

O transporte de hidrogênio por meio de navio pode ser feito comprimido ou liquefeito. É possível observar que, para transportar a mesma quantidade de energia do gás natural liquefeito em um navio, seria necessário utilizar três navios com hidrogênio líquido.

Além disso, para transportar hidrogênio comprimido a 200 bar de pressão, seria necessário utilizar até 15 navios, o que representa um grande inconveniente devido ao peso dos cilindros necessários para armazenar o hidrogênio.

No entanto, os cilindros do tipo 4, que possuem uma parte interna de polímero e reforço em fibra de carbono, apresentam uma relação mais favorável. Isso porque a pressão do gás aumenta e a densidade é maior, possibilitando a utilização de apenas 4 ou 5 navios.

Apesar disso, é importante destacar que ainda existem desafios para o transporte de hidrogênio por navios. Podemos destacar a falta de clientes e fornecedores, o que pode dificultar a criação de infraestrutura para esse tipo de transporte.

## Transporte de Hidrogênio: Navios

Hidrogênio comprimido (200 bar)	Hidrogênio líquido	Gás natural liquefeito
Pequenas distâncias Temperatura: 30°C Navios: 15	Longas distâncias Temperatura: -253°C Navios: 3	Longas distâncias Temperatura: -162°C Navios: 1
		
		

Figura 98: Fonte: Tomasz Wlodek. *Thermodynamic and Technical Issues of Hydrogen and Methane-Hydrogen Mixtures Pipeline Transmission*. *Energies* 12(3). 2019.

É importante notar que, no caso do transporte por gasodutos, existe um risco maior de investimento devido a problemas geológicos ou políticos. Já no transporte por navio, a flexibilidade de rotas e clientes permite uma maior segurança nesse sentido.

## Tanque de hidrogênio líquido

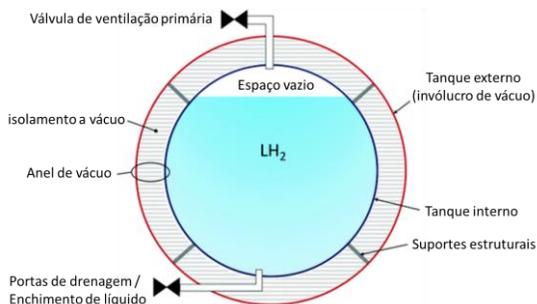


Figura 99: Fonte: Ghafri, S. *Hydrogen liquefaction: a review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities*. *Energy Environ. Sci.*, 2022, 15, 2690-2731

É comum enfrentar dificuldades quando se introduz uma nova tecnologia, uma vez que a falta de consumidores desestimula a criação de infraestrutura. Essa ausência de infraestrutura, por sua vez, dificulta a atração de clientes. Esse dilema é conhecido como "o ovo da galinha", e é uma dificuldade encontrada em todas as tecnologias que são introduzidas.

Em resumo, esse tipo de transporte apresenta uma maior flexibilidade de rotas e clientes, o que pode ser uma vantagem em relação ao transporte por gasodutos. No entanto, é necessário considerar os altos custos relacionados a liquefação do hidrogênio.

## Transporte de Hidrogênio: Navios

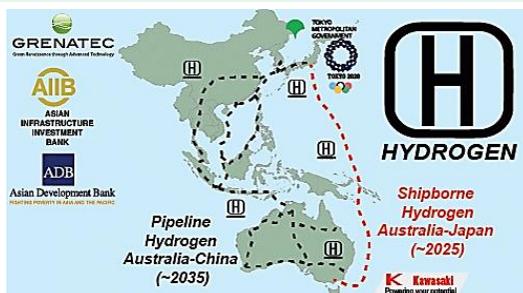


Figura 100: Fonte: Ghafri, S. Hydrogen liquefaction: a review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities. Energy Environ. Sci., 2022, 15, 2690-2731

### 1.3. Transporte por Caminhões

O hidrogênio comprimido pode ser transportado por caminhões com pressões entre 200 e 300 bar. Um reboque tubular com cilindros de aço pode armazenar até 25 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> comprimido a 200 bar, o que equivale a cerca de 420 kg de hidrogênio.

No entanto, os cilindros de aço são pesados e limitam a quantidade de hidrogênio que pode ser transportada.

Por isso, foram desenvolvidos materiais de cilindro superleves que consistem em fibra de carbono sobre forros de polietileno de alta densidade. Eles podem transportar até 39.600 l de hidrogênio com um nível de pressão de 200 bar, o que equivale a cerca de 666 kg de hidrogênio. Esses cilindros mais leves permitem o transporte de maior quantidade de hidrogênio por caminhão, tornando o processo mais eficiente e econômico.

#### Comparação entre número de caminhões para transportar a mesma energia

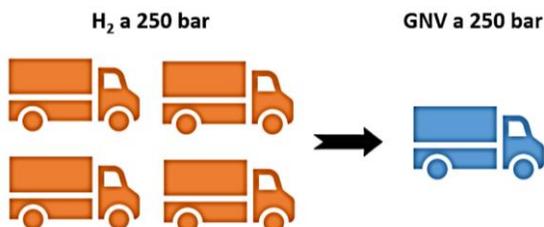


Figura 101: Fonte: Tomasz Wlodek. Thermodynamic and Technical Issues of Hydrogen and Methane-Hydrogen Mixtures Pipeline Transmission. Energies 12(3). 2019.

Percebemos anteriormente a comparação entre a quantidade de energia carregada por um veículo que utiliza gás natural a 250 bar e a quantidade de energia que seria necessária para quatro caminhões de hidrogênio a 250 bar, a fim de obter uma energia equivalente. Isso se deve à baixa densidade de energia do hidrogênio, ou seja, ao baixo poder calorífico em termos de volume.

Entretanto, é importante destacar que a utilização de tanques do tipo 4 pode equilibrar essa questão. Esses tanques possuem volume relativamente pequeno, e já existem disponíveis no mercado tanques de 500 l.

Contudo, para atender às necessidades de transporte de maior escala, será necessário o desenvolvimento de tanques de maior porte.

O transporte de hidrogênio em caminhões também pode ser feito no estado líquido a  $-253^{\circ}\text{C}$ . Esse tipo de armazenamento possui uma capacidade volumétrica 30% maior do que os tanques que armazenam hidrogênio a 700 bar.

É importante destacar que a evaporação do hidrogênio líquido varia de 0,3 a 5% ao dia e, além disso, ocorre uma ebulição adicional quando o hidrogênio líquido é transferido para outro tanque.

Os tanques de hidrogênio líquido possuem vida útil de cerca de 30 anos.

### Transporte de Hidrogênio: Caminhões

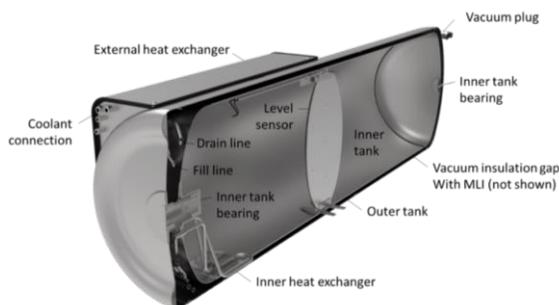


Figura 102: Fonte: SAG.  $H_2$  - fuel of the future. 2022

Podemos observar na figura acima, um tanque de hidrogênio líquido que geralmente possui algumas separações internas para evitar o movimento do líquido.

### Densidade do hidrogênio líquido

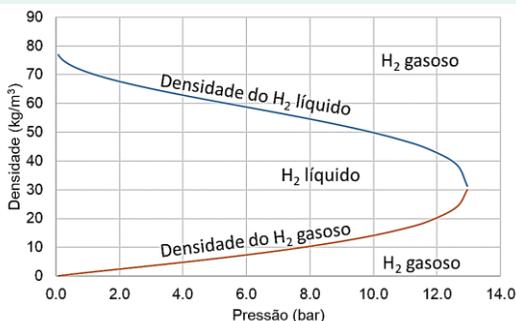


Figura 103: Fonte: Air Liquide, *Physical Properties. Gas Encyclopedia*, 2022.

Vale ressaltar que a densidade do hidrogênio líquido reduz com o aumento da pressão na temperatura de ebulição, o que pode reduzir o vazamento de hidrogênio líquido em tanques. Por isso, é recomendado que o hidrogênio seja transportado em pressões próximas à atmosférica. É importante tomar cuidado para evitar a entrada de ar no reservatório, pois isso pode levar à condensação de água e à formação de misturas explosivas dentro do tanque. Por isso, todo cuidado é necessário, mesmo que as pressões sejam baixas.

#### 1.4. Transporte por Ferrovias e Hidrovias

O transporte por ferrovias é uma opção vantajosa para o transporte de hidrogênio, assim como o transporte hidroviário. Isso porque consomem menos combustível do que o transporte rodoviário, possibilitando o transporte de uma maior quantidade de gás.

No Brasil, temos diversas hidrovias operacionais que podem ser utilizadas para otimizar o transporte de hidrogênio. Essa estratégia funciona também para o transporte de biomassa em reservatórios de hidrelétricas ou na bacia Amazônica.

É possível subir o rio vazio e descer o rio carregado de madeira, por exemplo. A biomassa pode então ser utilizada para produzir hidrogênio. Essa estratégia reduz o custo do transporte da biomassa e já é utilizada na indústria de papel e celulose.

Por exemplo, podemos transportar hidrogênio através de rios, visto que temos muitas conexões. Para isso, seriam necessários alguns investimentos para ter uma ligação adequada e desassorear alguns rios.

### Transporte de Hidrogênio: Ferrovias e hidrovias



Figura 104: Fonte: Air Liquide, Physical Properties. Gas Encyclopedia, 2022.

É importante destacar que precisamos fazer alguns investimentos em infraestrutura, mas temos ótimas condições para transporte fluvial e marítimo de cabotagem.

### Transporte de Hidrogênio: Ferrovias e Hidrovias



Figura 105: Fonte: Tomasz Wlodek. Thermodynamic and Technical Issues of Hydrogen and Methane-Hydrogen Mixtures Pipeline Transmission. Energies 12(3). 2019.

Vejam o mapa de hidrovias operacionais no Brasil:

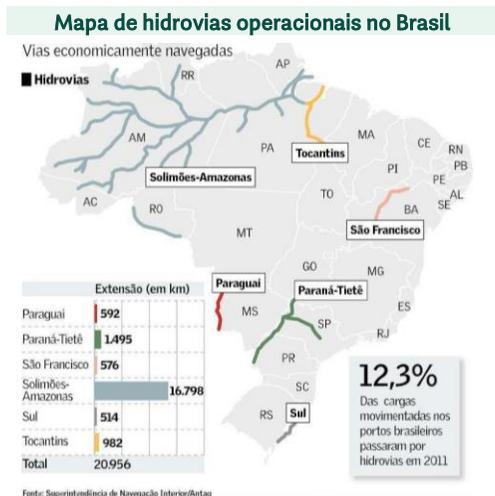


Figura 106: Fonte: Wang, A. European Hydrogen Backbone: Analysing future demand, supply, and transport of hydrogen. 2021.

Nosso litoral é bem adequado para isso, bem como as nossas hidrelétricas, também podem ser utilizadas para o deslocamento de hidrogênio.

### 1.5. Transporte por Balões e Dirigíveis

Outra opção é transportar hidrogênio em balões e utilizar as correntes a jato na estratosfera. As correntes a jato sopram de Oeste para Leste, ou seja, dos EUA para a Europa, ou do Brasil para a África.

#### Transporte de Hidrogênio: Balões e Dirigíveis

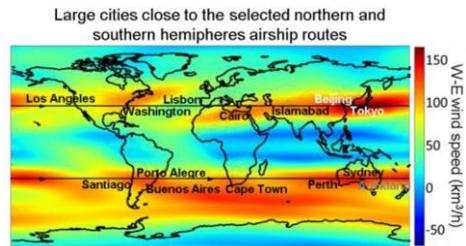


Figura 107: Fonte: Notas de aula, 2023.

A velocidade da corrente a jato a latitudes de 30 e -30° é de 150 km/h em média.

#### Transportar hidrogênios em balões e utilizar as correntes a jato na estratosfera.



Figura 108: Fonte: Hunt, J. Using the jet stream for sustainable airship and balloon transportation of cargo and hydrogen. *Energy Conversion and Management*, 3, 2019.

Um balão demoraria 14 dias para dar a volta ao mundo no hemisfério norte e 11 dias no hemisfério sul.

### 1.6. Comparação de custos de transporte de H<sub>2</sub>

Em um livro sobre hidrogênio verde, é importante discutir as opções de transporte de hidrogênio, especialmente entre o marítimo e por gasodutos.

Para comparar os custos, podemos observar um gráfico que mostra os custos de hidrogênio no eixo Y e a distância em quilômetros no eixo X.

### Comparação de custo de transporte marítimo e gasoduto por kg de hidrogênio

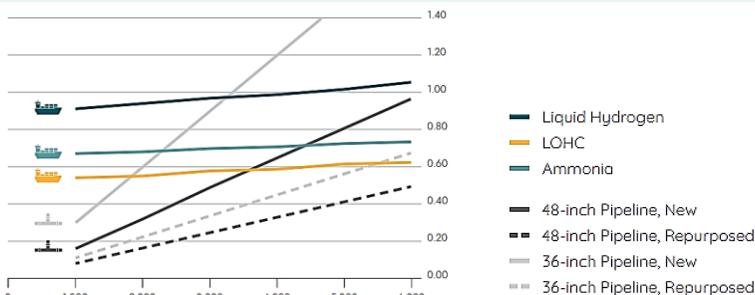


Figura 109: Fonte: Wang, A. *European Hydrogen Backbone: Analysing future demand, supply, and transport of hydrogen. 2021.*

No gráfico acima, podemos ver gasodutos novos e reutilizados, bem como navios. Os gasodutos de metano reutilizados com 48 inch de diâmetro são as opções mais baratas, enquanto os novos com 36 inch de diâmetro são mais caros. Com o aumento da distância, diminua a vantagem de usar gasodutos, comparado com navios.

No gráfico a seguir, podemos comparar o custo de transporte de eletricidade com o custo do transporte por gasoduto. A produção de hidrogênio pode acontecer na origem da fonte energética e ser transportado para o destino com gasodutos ou a eletricidade gerada pode ser transmitida para o destino e transformada em hidrogênio no destino final.

Os gasodutos reutilizados ainda são as opções mais baratas para distâncias de 250 a 2.500 km. Porém, se a linha de transmissão já existe e pode ser utilizada, é muito mais vantajoso transmitir eletricidade e produzir o H<sub>2</sub> próximo da demanda.

### Comparação de custo de transporte de eletricidade por MWh de energia

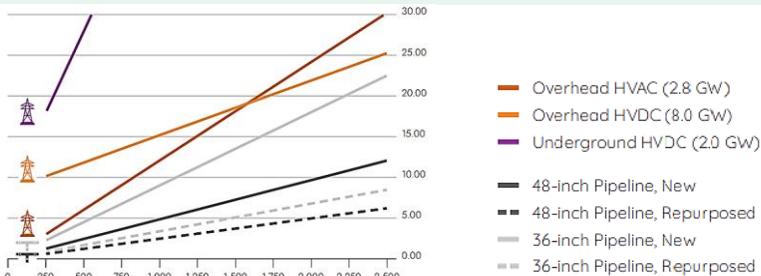


Figura 110: Fonte: Wang, A. *European Hydrogen Backbone: Analysing future demand, supply, and transport of hydrogen. 2021.*

Em resumo, a escolha do método de transporte de hidrogênio depende da distância e do volume de hidrogênio a ser transportado, além da possibilidade de produção distribuída de hidrogênio a partir da eletricidade.

Por exemplo, podemos comparar duas rotas diferentes. Na primeira rota (A e B), o hidrogênio é transportado por gasoduto de Marrakesh até Casablanca e, em seguida, por rota marítima de 2.800 km até Rotterdam. Depois, há mais uma rota de 200 km de gasoduto até Colônia.

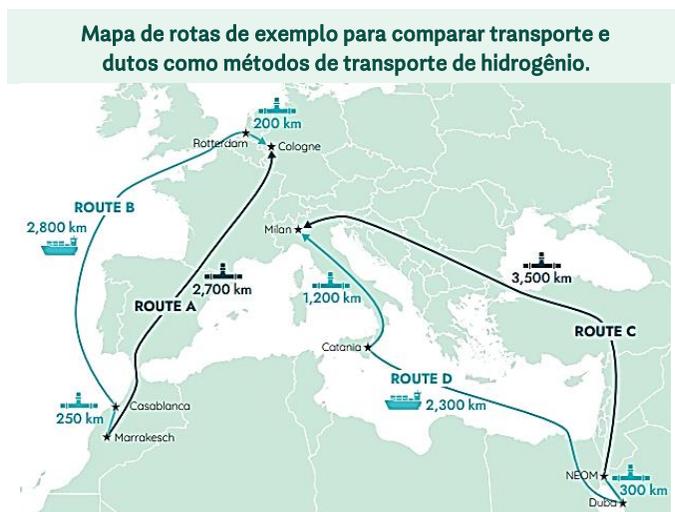


Figura 111: Fonte: Wang, A. *European Hydrogen Backbone: Analysing future demand, supply, and transport of hydrogen. 2021.*

Na segunda rota (C e D), o hidrogênio sai de Dubai por gasoduto até Neom, depois percorre 3.500 km até Milão, na Itália.

Um gasoduto reutilizado de 48 polegadas ou 1,22 diâmetro apresentaria o menor custo, cerca de 15 centavos de Euro por kg de hidrogênio transportado. No entanto, se for necessário construir um gasoduto novo, os custos serão mais altos, incluindo o investimento em capital e outros fatores.

A rota da amônia exigiria gasodutos menores do que a outra rota, cerca de 2.700 km em comparação com 450 km. No entanto, a conversão da amônia é cara, então é importante pensar cuidadosamente antes de investir em sua produção.

### Comparação de custos de transporte da Rota (A e B) Norte da África para o Noroeste da Europa.

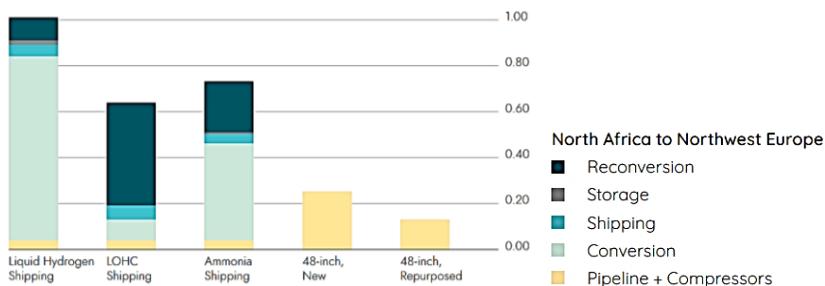


Figura 112: Fonte: Wang, A. *European Hydrogen Backbone: Analysing future demand, supply, and transport of hydrogen*. 2021.

No caso da amônia, o custo de reconvenção é muito alto, então é mais vantajoso utilizar a amônia, ao invés de reconverter a amônia em hidrogênio. Já os líquidos orgânicos carreadores de hidrogênio, o custo de conversão é menor, mas o custo de reconversão é muito alto.

### Comparação de custos de transporte da Rota (C e D) Arábia Saudita para o Sudeste da Europa.

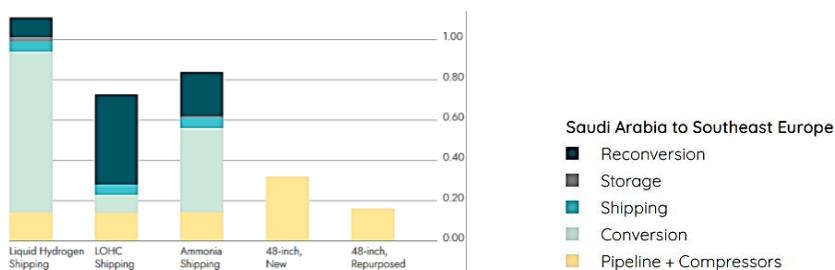


Figura 113: Fonte: Wang, A. *European Hydrogen Backbone: Analysing future demand, supply, and transport of hydrogen*. 2021.

Por fim, no caso do hidrogênio líquido, o custo de produção é o maior.

Em resumo, a escolha da rota de transporte certa é crucial para tornar o hidrogênio verde uma opção viável e sustentável para a transição energética. É necessário avaliar cuidadosamente os custos e o consumo de energia em cada rota, levando em consideração os diversos tipos de transporte disponíveis.

### Detalhamento nivelado do custo de transporte para hidrogênio líquido, LOHC e amônia em mais de 10.000 km.

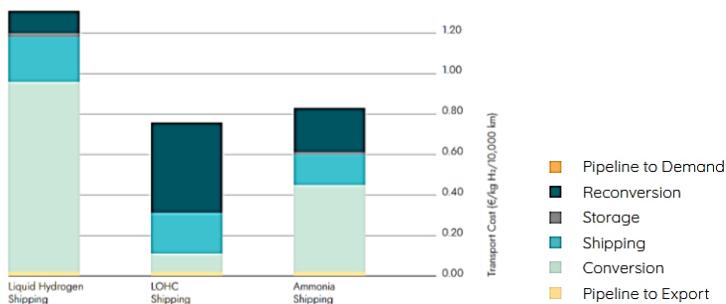


Figura 114: Fonte: Wang, A. *European Hydrogen Backbone: Analysing future demand, supply, and transport of hydrogen*. 2021.

A figura abaixo representa os custos de transporte de H<sub>2</sub> em função da vazão e da distância.

### Custos mínimos de transmissão hidrelétrica em função da vazão de H<sub>2</sub> e da distância de transporte.

G - Gás comprimido, L - Líquido, P - Gás pipeline

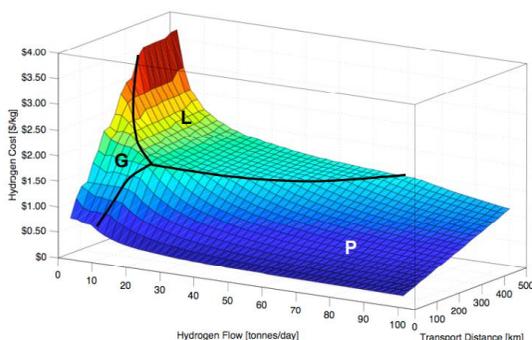


Figura 115: Fonte: Yang, C. *Determining the lowest-cost hydrogen delivery mode*. University of California. 2010.

O gás em gasoduto se mostra competitivo em distâncias acima de 100km para grandes quantidades de hidrogênio, enquanto o gás comprimido é a melhor opção para pequenas quantidades.

A viabilidade do hidrogênio líquido aumenta principalmente com o aumento da distância.

A tabela a seguir, apresenta as mesmas informações, mas com a representação "G" para o hidrogênio gasoso, pois transportar hidrogênio comprimido a grandes

distâncias se torna inviável. Em geral, a linha de corte para o transporte de hidrogênio comprimido é de 200km.

### Comparação entre diferentes tipos de transporte

Mapa de modo que descreve as opções de entrega de hidrogênio de menor custo em função do fluxo de hidrogênio e da distância de transporte.

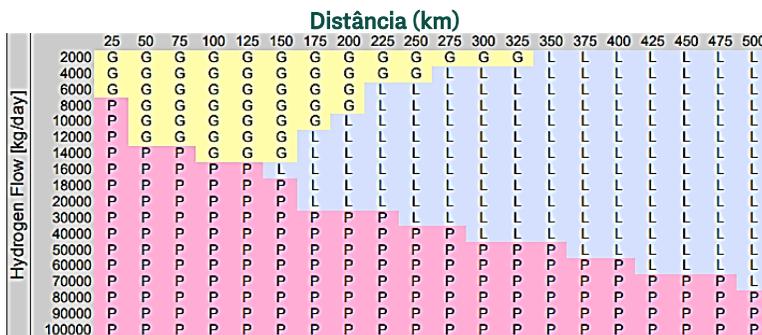


Figura 116.: Fonte: Yang, C. Determining the lowest-cost hydrogen delivery mode. University of California. 2010.

O hidrogênio líquido passa a ser uma opção interessante a partir de certa distância e vazão diária, mas não é viável para quantidades pequenas. Outra alternativa deles é a eletrólise realizada localmente, que permite a produção distribuída de hidrogênio. Para quantidades pequenas, menos de 80 kg/dia, essa opção pode ser interessante.

### Comparação entre diferentes tipos de transporte

Distribution option	HRS size				
	Very small ≤ 80 kg/day	Small ~ 200 kg/day	Medium ~ 400 kg day	Large ~1000 kg/day	Very large ≥ 1000 kg/day
On-site electrolysis	On-site power requirement may become an issue: 400 kg/day ≈ 1 MW				
On-site reforming	Difficult to capture CO <sub>2</sub>		Required footprint for production facility is an issue		
CGH2 truck	Delivery of 300 kg up to potential maximum of 1000 kg per truck				
LH2 truck	Relatively large boil-off for demand levels in early markets				
CGH2 pipeline	Due to high investments pipelines are not likely in early markets unless already available				

Color coding:  Very likely  Possible  Less likely

Figura 117: Fonte: Danebergs, J. Techno-economic Study of Hydrogen as a Heavy-duty Truck Fuel. Department of Energy Technology. 2019.

Para quantidades um pouco maiores, pode ser mais viável comprar o gás comprimido em cilindros em vez de ter uma planta de produção de hidrogênio. Já para quantidades ainda maiores, o transporte de hidrogênio em caminhões ou gasodutos pode ser a opção mais adequada.

No entanto, a reforma de gás natural, que é outro método de produção de hidrogênio, não é uma opção que será amplamente utilizada no futuro, pois ela necessita fazer captura e sequestro de CO<sub>2</sub>.

O Sistema Interligado Nacional é uma rede ampla que pode ser utilizada para a produção de hidrogênio verde em pontos estratégicos. A opção mais barata para o transporte energético é transmitir eletricidade em linhas de transmissão existentes e produzir o H<sub>2</sub> próximo da demanda.

### Comparação entre diferentes tipos de transporte

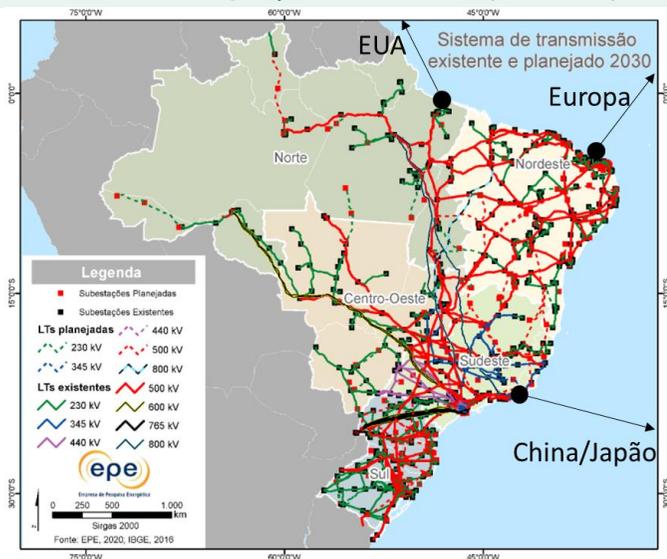


Figura 118: Fonte: Notas de aula, 2023.

Para exportar hidrogênio para os Estados Unidos, o hidrogênio deve ser gerado em Belém do Para. Já para a Europa, as cidades de Fortaleza e Recife são interessantes para exportação, uma vez que possuem portos que já têm intercâmbio com Porto de Roterdã.

Para exportar para China e Japão, é necessário ter a infraestrutura adequada no Sudeste. Quanto à distribuição de hidrogênio, temos de dois tipos: centralizado e descentralizado.

## Diferentes casos de distribuição de hidrogênio



Figura 119: Fonte: Danebergs, J. *Techno-economic Study of Hydrogen as a Heavy-duty Truck Fuel*. Department of Energy Technology. 2019.

A seguir, apresentamos um diagrama esquemático de uma típica estação de reabastecimento de hidrogênio com entrega de H<sub>2</sub> líquido.

## Distribuição de hidrogênio

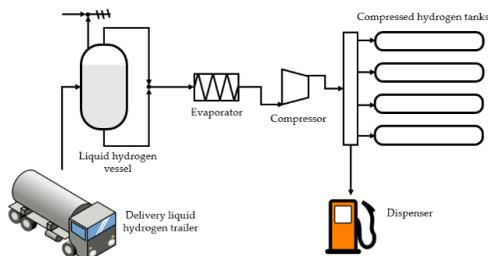


Figura 120: Fonte: Danebergs, J. *Techno-economic Study of Hydrogen as a Heavy-duty Truck Fuel*. Department of Energy Technology. 2019.

Existem duas configurações de estações de abastecimento de H<sub>2</sub> comprimido. A primeira utiliza um compressor que aproveita o armazenamento de 50 a 350 bar e depois aumenta a pressão para permitir o abastecimento até 900 bar.

Essa configuração é conhecida como configuração em cascata e é utilizada para economizar energia na compressão do gás. Se um caminhão chegar com baixa pressão, a configuração em cascata permite utilizar cilindros com pressão baixa inicialmente e então trocar para cilindros com pressões mais altas, e assim economizar energia.

O diagrama em cascata mostra que o custo do hidrogênio é menor nessa configuração, em torno de 4 US\$/kg.

## Distribuição de hidrogênio: As diferentes configurações de análises HRS no modelo.

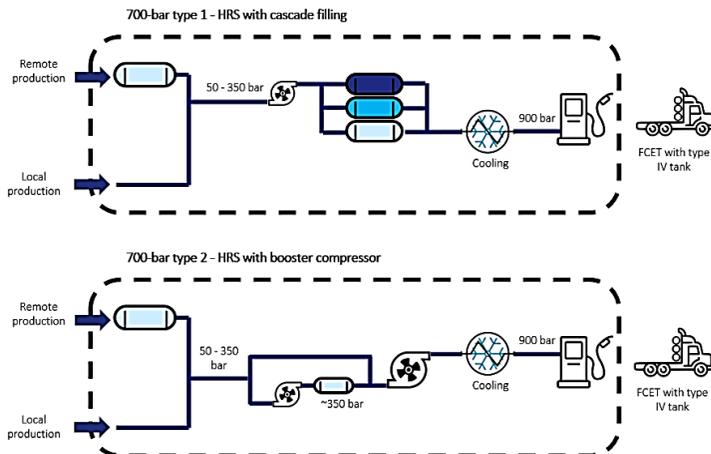


Figura 121: Fonte: Danebergs, J. *Techno-economic Study of Hydrogen as a Heavy-duty Truck Fuel*. Department of Energy Technology. 2019.

Por outro lado, a segunda configuração exigiria um compressor grande e caro que comprimiria o gás a 900 bar, o que aumentaria o custo do hidrogênio para 6,50 US\$/kg.

## 50 LCOH de diferentes configurações de HRS Distribuição de hidrogênio

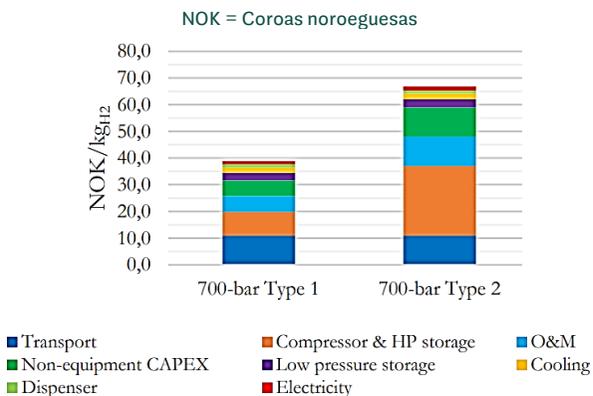


Figura 122: Fonte: Danebergs, J. *Techno-economic Study of Hydrogen as a Heavy-duty Truck Fuel*. Department of Energy Technology. 2019.

O hidrogênio verde é uma fonte de energia limpa e renovável que tem atraído a atenção de diversos países do mundo. No entanto, a infraestrutura para sua distribuição ainda é limitada.

Nos Estados Unidos, por exemplo, houve um aumento significativo no número de postos de hidrogênio entre 2002 e 2009, principalmente na Califórnia e na costa leste. Apesar disso, o lançamento de veículos movidos a hidrogênio não aconteceu conforme o esperado, o que acabou atrapalhando o avanço da tecnologia.

### Distribuição de hidrogênio: Postos de distribuição de hidrogênio nos EUA

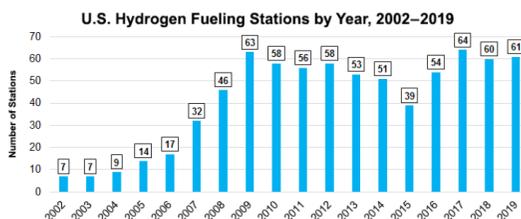


Figura 123: Fonte: <https://www.H2stations.org/stations-map/>

Na Europa, Austrália, Japão e China também existem postos de hidrogênio disponíveis.

### Postos de distribuição de hidrogênio no mundo

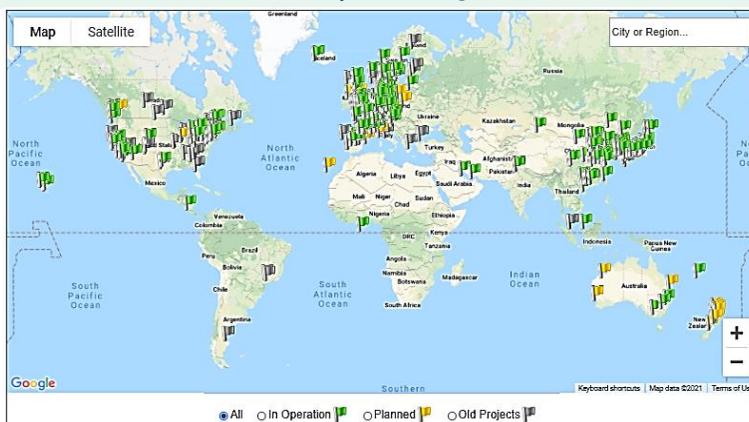


Figura 124: Fonte: <https://www.H2stations.org/stations-map/>

Houve um excesso de otimismo inicial em relação à infraestrutura e tecnologias que acabou não se concretizando. Isso gerou uma onda de entusiasmo que foi refreada com o tempo.

Atualmente, a forma mais prática de transportar hidrogênio é com biocombustíveis (etanol ou biodiesel) e transformá-los em hidrogênio e eletricidade através de um processo de reforma a vapor e SOFC.

Apresentamos a seguir, um projeto da Unicamp em parceria com a Nissan para o uso de uma célula combustível de alta temperatura em veículos.

Essa célula funciona a partir da reforma do etanol, gerando hidrogênio e CO, que são utilizados na produção de energia em uma célula de óxido sólido.

### Ethanol Fuel Cell SOFC (NISSAN)



*"Nissan is the first company in the global auto industry to develop a prototype vehicle that is powered by a solid oxide fuel cell (SOFC) using bioethanol as a fuel. By combining this with two other technologies (motor and electric batteries), the Nissan SOFC achieves autonomy over 600 km. As it has a large supply network for bioethanol - and is one of the main ethanol producers in the world."*

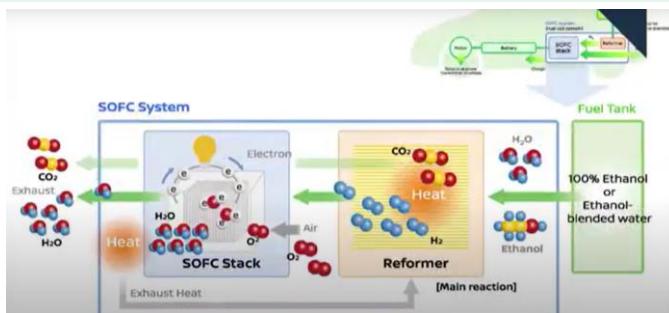
Figura 125: Assista o vídeo:

<https://www.youtube.com/watch?v=9DZPzbpVLEM>

Embora essa célula seja eficiente na produção de eletricidade e calor, ela é construída com materiais cerâmicos e é extremamente sensível a choques mecânicos, o que pode causar problemas de fragilidade.

Essa tecnologia apresenta uma eficiência de 70%, que é mais do que o dobro, quando comparado com veículos de combustão interna.

### Transporte de Hidrogênio: Distribuição



Ainda existem desafios para o uso dessa tecnologia em veículos.

É importante ressaltar que existem outras formas de produção de hidrogênio verde que podem ser mais adequadas para essa finalidade.

## 10. Líquidos carreadores de H<sub>2</sub>

### 10.1. Mistura de H<sub>2</sub> e Gás natural

Vamos falar sobre a mistura de gás natural e hidrogênio, bem como algumas experiências práticas com hidrogênio pelo mundo.

Por que misturar hidrogênio ao gás natural?

Existem dois fatores principais que impulsionam o interesse em misturar H<sub>2</sub> em gasodutos de gás natural:

- (i) demanda por hidrogênio e
- (ii) uso da infraestrutura existente.

Para incentivar a economia do hidrogênio, é importante haver demanda por esse gás, mas ainda não há muita procura por soluções energéticas com hidrogênio.

#### Criação de demanda por H<sub>2</sub>

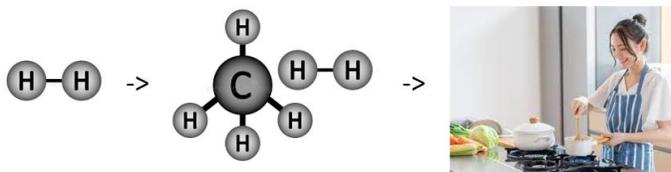


Figura 126: Fonte: Notas de aula, 2023.

Ao misturar hidrogênio ao gás natural e usar ambos os combustíveis juntos, é possível criar demanda por hidrogênio com baixo investimento.

Com o crescimento da geração de eletricidade por fontes renováveis e a eletrificação do setor de transporte e aquecimento, a demanda por gás natural e seu transporte diminuirão significativamente.

Isso permitirá que, em vez de transportar gás natural pelos gasodutos, o hidrogênio possa ser transportado. Como essa transição não ocorrerá de um dia para o outro, há a possibilidade de misturar os dois gases.

Isso criaria demanda e incentivaria a produção de hidrogênio verde. Como o consumo de gás natural é muito grande (como em uso domiciliar e industrial), um pequeno aumento na concentração de hidrogênio nesse gás não teria consequências para os clientes nem para os equipamentos. Essa seria uma ótima forma de incentivar a produção de hidrogênio verde.

### Uso de infraestrutura existente

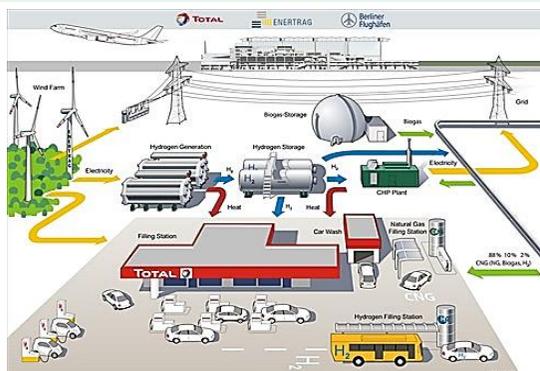


Figura 127: Fonte: Notas de aula, 2023.

Devemos ter em mente que haverá uma eletrificação do setor de transporte, assim como já ocorreu em São Paulo no passado. Houve uma época em que tínhamos energia elétrica excedente, e a SESPE financiou vários projetos para eletrificar diversos ramos industriais que usavam combustíveis fósseis para aquecimento.

Com os problemas enfrentados pelo gás, e com a crescente produção de energias renováveis como a eletricidade, teremos maior uso de eletricidade para eletrotermia e maior disponibilidade de gasodutos para transportar hidrogênio em vez de gás natural.

No processo de produção de hidrogênio verde, muitas vezes se mistura o hidrogênio com o gás natural para criar uma demanda por hidrogênio. No entanto, é importante lembrar que, à medida que aumentamos a concentração de hidrogênio, o poder calorífico diminui.

### Variação da densidade energética volumétrica da mistura de gás natural e hidrogênio.

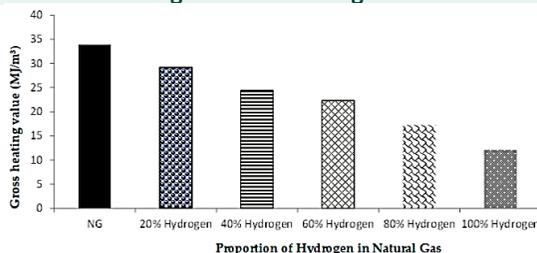


Figura 128: Fonte: <https://www.mdpi.com/2673-5628/1/4/13>

Em termos de capacidade térmica, o gás natural tem um poder calorífico por volume de gás maior do que o hidrogênio. Uma vez misturados, os gases são distribuídos para as estações de gás e podem ser usados para diversos fins, desde o uso residencial até o uso industrial. É necessário garantir que a mistura seja adequada para o devido uso energético para evitar quaisquer problemas.

### Estações de mistura do H<sub>2</sub> com gás natural

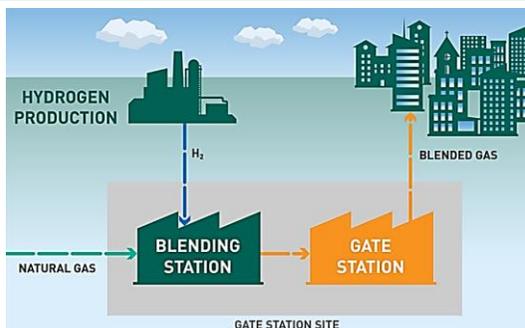


Figura 129: Fonte: Notas de aula, 2023.

Nem todos os países permitem a mistura de hidrogênio no gás natural e as proporções permitidas variam bastante.

No Reino Unido e na Bélgica, não é permitido misturar hidrogênio com gás natural. Já na Suécia, é permitido até 0,5%, enquanto na União Europeia, em veículos a gás natural comprimido, a proporção permitida é em torno de 2%.

### Variações entre os países da UE, no nível máximo de mistura de hidrogênio na rede de gás natural

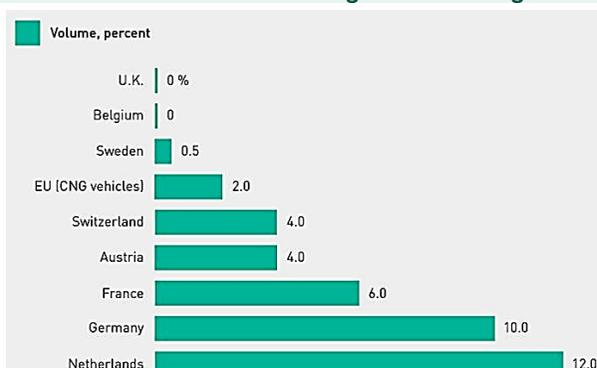


Figura 130: Fonte: <https://www.flexim.com/en/oil-gas/hydrogen-blending>.

A Suíça e a Áustria permitem até 4%, enquanto a França permite até 6%. A Alemanha e a Holanda já estão bem mais avançados e permitem até 10% e 12%, respectivamente.

É importante salientar que a adição de hidrogênio ao gás natural pode afetar a infraestrutura existente. O hidrogênio só pode ser misturado com o metano caso toda a demanda energética a juzante está certificada que pode usar a mistura de hidrogênio e gás natural.

Por isso, foram realizados estudos de sensibilidade da infraestrutura de gás natural para a mistura com hidrogênio.

Os resultados mostram que, na maioria dos casos, é possível utilizar até 50% de hidrogênio com pequenas modificações. Nos casos mais fáceis, como regulação de pressão e medidores de vazão, a utilização de até 50% de hidrogênio não apresenta problemas.

Já em instalações residenciais, selamentos em válvulas e linhas de transmissão gasoduto, é necessário fazer alguns ajustes para utilizar até 50% de hidrogênio. Em fogões, até 10% de hidrogênio não apresenta problemas, enquanto até 50% seria necessário fazer alguns ajustes nos queimadores.

### Sensibilidade da infraestrutura de gás natural à mistura de hidrogênio

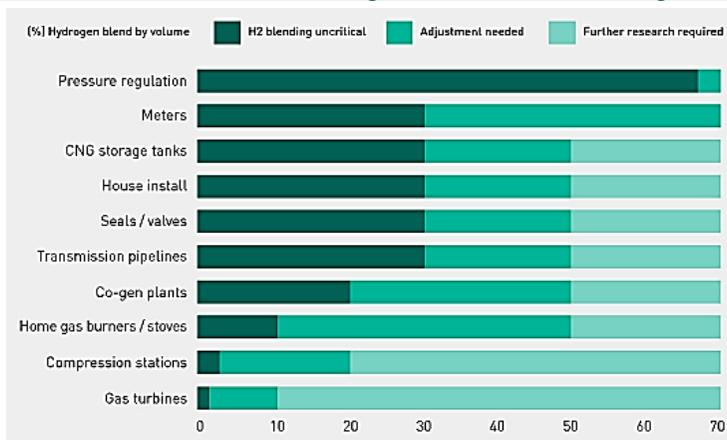


Figura 131: Fonte: <https://www.flexim.com/en/oil-gas/hydrogen-blending>.

É importante lembrar que a utilização de hidrogênio no passado já foi comum em algumas cidades, como a cidade do Rio de Janeiro na década de 1950. Nesse momento, o gás d'água era produzido a partir de carvão e continha uma mistura rica de hidrogênio e CO.

Nesses casos, os queimadores do fogão eram apropriados para o uso desse gás. A utilização de hidrogênio atualmente seria possível com algumas alterações nos queimadores.

Por fim, é importante salientar que a utilização de hidrogênio em turbinas a gás é uma das que mais sofrem com a mistura, sendo necessárias alterações significativas para utilização acima de 20%.

## 10.2. Separação do H<sub>2</sub> do gás natural

A utilização do hidrogênio como combustível pode ser feita em mistura com outros gases, como o gás natural. Para separar o hidrogênio do metano presente na mistura, existem duas tecnologias bem estabelecidas: a Adsorção por Oscilação de Pressão (PSA) e a Separação por Membrana.

### Separção do H<sub>2</sub> e metano: Adsorção por oscilação de pressão – Pressure Swing Adsorption (PSA)

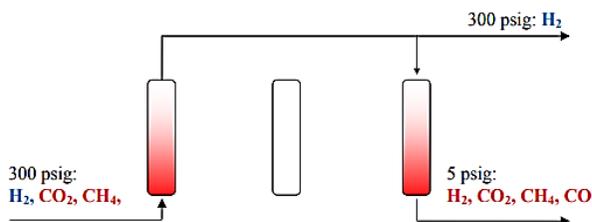


Figura 132: Fonte: <https://www.nrel.gov/docs/fy13osti/51995.pdf>

A tecnologia PSA é indicada para gases com baixas concentrações de hidrogênio. Ela consiste na separação dos gases através da diferença de adsorção em um adsorvente sólido.

O processo é realizado em ciclos de oscilação de pressão, onde o adsorvente é alternadamente submetido à alta e baixa pressão. Isso permite a adsorção seletiva do hidrogênio. Essa tecnologia é bem estabelecida e sistemas PSA podem ser produzidos em tamanhos que variam de 50 Nm<sup>3</sup>/h a 200.000 Nm<sup>3</sup>/h.

Já a Separação por Membrana é indicada para tubulações com alta pressão e alta concentração de hidrogênio.

As membranas são capazes de separar os gases por diferença de permeabilidade, permitindo a obtenção de altas purzas de hidrogênio. Essa tecnologia é eficiente, mas seu custo ainda é elevado em relação à tecnologia PSA.

### Separação do H<sub>2</sub> e metano por membrana

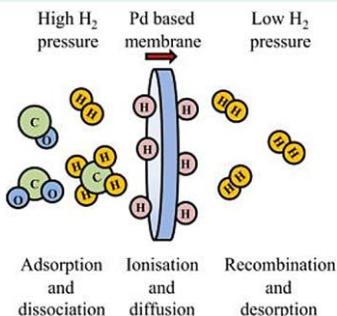


Figura 133: Fonte: <https://www.nrel.gov/docs/fy13osti/51995.pdf>

A Separação Eletroquímica de Hidrogênio (EHS) utiliza princípios semelhantes aos das células de combustível. O processo envolve passar o gás de processo, através de uma pilha de células de combustível e aplicar uma corrente elétrica. Esta, dissociará automaticamente o hidrogênio do gás de processo, transformando-o em hidrogênio puro no lado do produto.

No entanto, outras tecnologias são mais comumente utilizadas, como a Adsorção por Oscilação de Pressão (PSA) e a Separação por Membrana. No contexto da produção de hidrogênio verde, é importante avaliar os custos de extração em relação ao gás natural.

Quando a quantidade de hidrogênio presente no processo de extração é de 20%, o custo é menor. Para grandes quantidades, o custo pode chegar a 2 US\$/kg, valor que o Departamento de Energia havia estabelecido como meta para o preço do hidrogênio. Mas atualmente o valor aumentou um pouco.

### Estimativa de custo de extração de hidrogênio por unidade PSA de gasoduto de distribuição de gás natural de 300 psi.

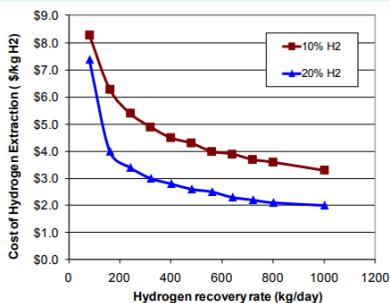


Figura 134: Fonte: <https://www.nrel.gov/docs/fy13osti/51995.pdf>

Embora seja factível que o custo do hidrogênio seja de 2 ou 3 US\$, não é razoável acrescentar mais 2 US\$ a esse custo. Isso se torna ainda mais inviável para menores vazões, onde o menor custo que se pode conseguir é de 3,50 US\$.

### Detalhamento do custo de extração de hidrogênio

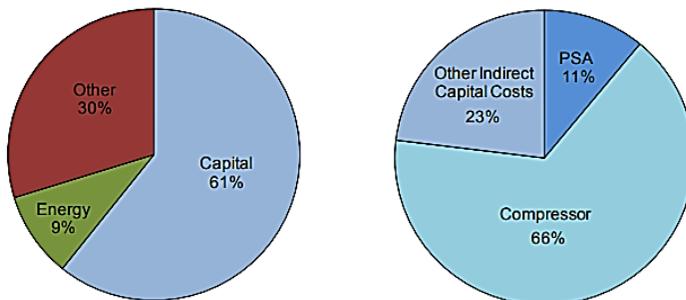


Figura 135: Fonte: Notas de aula, 2023.

Por exemplo, se considerarmos uma planta grande de 1 MW, que produz 200 kg de hidrogênio por dia, o custo de separação se torna exorbitante.

Nesse caso, não é uma boa ideia investir nessa separação. Para implementar as novas tecnologias relacionadas ao hidrogênio, é preciso avaliar cuidadosamente cada possibilidade e considerar se é viável ou não. O custo é um fator importante a ser levado em conta.

### Utilização do gás natural com H<sub>2</sub>: limitações para taxas de mistura de H<sub>2</sub> de componentes selecionados de infraestrutura de gás e opções de utilização.

	[%]	2	5	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
TS Pipeline (steel, > 16 bar)	10%													
TS Compressors	5%													
ST Storage (cavern)	100%													
ST Storage (porous)														
ST Dryer	5%													
TS/DS Valves	10%													
TS/DS Process gas chromatographs														
TS/DS Volume converters	10%													
TS/DS Volume measurement	10%													
DS Pipeline (plastics, < 16 bar)	100%													
DS Pipeline (steel, < 16 bar)	25%													
DS House installation	30%													
U Gas engines	10%													
U Gas cooker	10%													
U Atmospheric gas burner	10%													
U Condensing boiler	10%													
U CNG-vehicles	2%													
U Gas turbines	1%													
U Feedstock														

Figura 136: Fonte: [https://www.iee.fraunhofer.de/content/dam/iee/energiesystemtechnik/en/documents/Studies-Reports/FINAL\\_FraunhoferIEE\\_ShortStudy\\_H2\\_Blending\\_EU\\_ECF\\_Jan22.pdf](https://www.iee.fraunhofer.de/content/dam/iee/energiesystemtechnik/en/documents/Studies-Reports/FINAL_FraunhoferIEE_ShortStudy_H2_Blending_EU_ECF_Jan22.pdf)

Em relação à concentração permitida, é possível armazenar o hidrogênio em cavernas de sal. Os compressores podem ser utilizados até uma concentração de 10% e com algumas alterações, até 40 ou 50%. É importante lembrar que, qualquer alteração no projeto, deve ser avaliada cuidadosamente, considerando a ficha de segurança dos componentes envolvidos, como os vasos de pressão e os compressores.

Tubos plásticos de polietileno de alta densidade são completamente compatíveis com compressões de até 16 bar, e motores à combustão podem funcionar com até 10% de hidrogênio, sem problemas. Com alguns ajustes, é possível utilizar concentrações de até 30%. Os maiores desafios estão relacionados a veículos e turbinas.

Um estudo feito em 2022 é uma boa referência para se manter atualizado sobre as melhores práticas e tecnologias disponíveis para o uso do hidrogênio verde. Em resumo, é preciso avaliar cuidadosamente cada situação e os componentes envolvidos para garantir a segurança e a viabilidade do uso do hidrogênio verde.

### 10.3. Utilização do gás natural com H<sub>2</sub>

Quando utilizamos o gás natural com H<sub>2</sub>, precisamos entender como essa porcentagem de adição interfere.

#### Características com adição de H<sub>2</sub> nas chamas de um fogão.

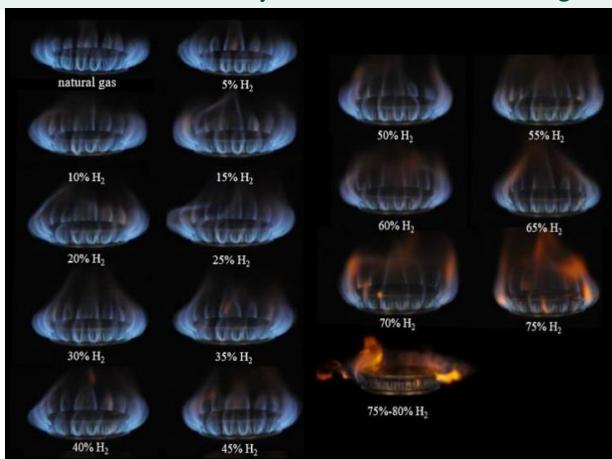


Figura 137: Fonte: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319919311061?via%3Dihub>

À medida que a proporção de hidrogênio na mistura de combustível aumenta, a chama apresenta uma instabilidade crescente. Quando a proporção de hidrogênio ultrapassa 75%, a chama apresenta uma tendência a piscar de volta para a cabeça do queimador.

Esse comportamento pode ser perigoso e precisa ser levado em consideração ao projetar sistemas de combustão que utilizam hidrogênio como combustível. Por isso, é importante realizar estudos e testes para determinar as proporções seguras de hidrogênio para cada aplicação.

Para entender melhor como o hidrogênio pode ser utilizado em diferentes aplicações, é importante observar alguns gráficos que mostram a relação entre a quantidade de hidrogênio e a eficiência de combustão e de cocção.

### Mistura de H<sub>2</sub> e Gás Natural: Utilização do gás natural com H<sub>2</sub>

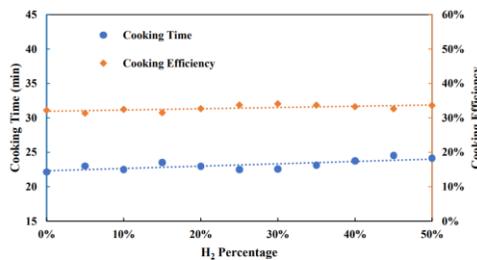
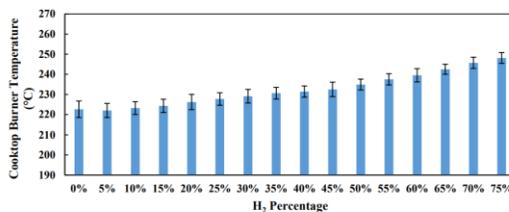


Fig.8 Cooking time and efficiency of different hydrogen/natural gas mixtures



(b) cooktop burner temperature  
Fig.10 Cooktop burner temperature of different hydrogen/natural gas mixtures

Figura 138: Fonte: Notas de aula, 2023.

Em geral, a adição de hidrogênio pode aumentar a eficiência de combustão em aplicações como Gás Natural Veicular, mas é importante respeitar um limite de 30% para evitar a pré-ignição.

Em microturbinas, concentrações baixas de hidrogênio podem aumentar a temperatura da queima e a eficiência, além de diminuir as emissões de NOx.

Porém, concentrações altas podem diminuir a temperatura e impedir a geração de eletricidade, a menos que a turbina seja especialmente projetada para lidar com o hidrogênio.

### Mistura de H<sub>2</sub> e Gás Natural: Utilização do gás natural com H<sub>2</sub> End-Use Applications of Methane-Hydrogen Mixtures

#### GNV

Adição de H<sub>2</sub> aumenta a eficiência de combustão. Limite de hidrogênio é 30% se não o motor com “Knocking”, porque a combustão ocorre antes da centelha acontecer.

#### Micro Turbina

Com baixar concentrações de H<sub>2</sub>, a temperatura da queima aumenta, aumenta a eficiência e as emissões de NOx. Com altas concentrações a temperatura baixa e a turbina não consegue gerar eletricidade.

#### Boilers e fogões

O impacto da adição de 0 – 30% de hidrogênio no metano não tem impacto significativo na eficiência e nos gases de admissão. Outro estudo mostrou um aumento de temperatura de 442 K a 548 K com concentrações de 10% de H<sub>2</sub>.

No caso de boilers e fogões, concentrações de hidrogênio de até 30% não têm impacto significativo na eficiência ou nas emissões. No entanto, um estudo mostrou que o aumento da concentração de hidrogênio pode levar a um aumento na temperatura da queima.

Em resumo, é importante considerar as particularidades de cada aplicação ao utilizar o hidrogênio verde como: combustível (incluindo o projeto dos equipamentos) e os limites de concentração (para evitar problemas como instabilidades na chama ou pré-ignição).

## 11. Experiências práticas no Brasil e no mundo

Vamos apresentar como estudo prático, os tanques criogênicos da NASA utilizados para armazenar hidrogênio para as missões espaciais. A NASA também tem tanques de oxigênio líquido estacionários e embarcados nos foguetes, mas os tanques de hidrogênio líquido são de maior interesse para nós.

O tanque de hidrogênio construído em 1965 para o projeto Appolo tem uma capacidade hidráulica de 3.218 m<sup>3</sup> de hidrogênio líquido e um diâmetro externo de 21 m. Os tanques esféricos são utilizados porque apresentam vantagens sobre os tanques cilíndricos com relação à resistência mecânica e uma menor razão entre área e volume.

## DOE/NASA Advances in Liquid Hydrogen

### 1965 CRYO STORAGE TANK SPECIFICATIONS



#### Liquid Oxygen (2 ea.)

- 900,000 gal (3,407 m<sup>3</sup>) useable volume
- ~69 ft. (21 m) outer diameter; MAWP = 12 psig (0.83 bar)
- Double-walled w/perlite bulk-fill insulation (~4 ft. thick), purged with nitrogen gas (**no-vacuum**)
- Normal Evaporation Rate = 0.1% (900 gal/day)



#### Liquid Hydrogen (2 ea.)

- 850,000 gal (3,218 m<sup>3</sup>) useable volume
- ~69 ft. (21 m) outer diameter; MAWP = 90 psig (6.2 bar)
- **Evacuated** perlite bulk-fill insulation (~4 ft. thick)
- Normal Evaporation Rate = 0.0625% (530 gal/day)
- ★ Largest active LH<sub>2</sub> tanks in the world...for now!

Figura 139: Fonte: new-lh<sub>2</sub>-sphere.pdf

A razão entre área e volume também é menor quanto maior é o volume do tanque. Isso significa que nos tanques maiores haverá menor área para troca térmica por unidade de massa, diminuindo a taxa percentual de evaporação do líquido criogênico armazenado.

O isolamento dos tanques de hidrogênio e oxigênio construídos em 1965 é feito com perlita, com espessura de quatro pés, cerca de 1,2m. É uma parede larga e, embora a taxa percentual de evaporação do hidrogênio seja de apenas 0,0625%, a perda diária de hidrogênio líquido é significativa: 530 galões ou 2 m<sup>3</sup> de hidrogênio líquido por dia. Isso corresponde a 142 kg de hidrogênio, ou a cerca de 218 cilindros com 7,2m<sup>3</sup> de hidrogênio gasoso comprimido.

Para diminuir esse problema, para o projeto Artemis, foi construído um novo tanque de hidrogênio maior e com novas tecnologias desenvolvidas.

### Armazenamento de H<sub>2</sub> líquido

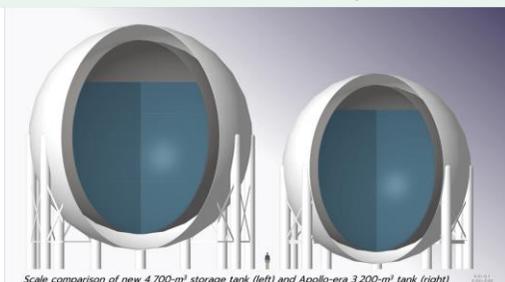


Figura 140: Fonte: Notas de aula, 2023.

A figura ao lado faz uma comparação entre os dois tanques, o de 1965 com diâmetro de 21 m e capacidade útil de cerca de 3.208 m<sup>3</sup>, e o novo tanque com diâmetro de 25 m e capacidade de volume útil em torno de 4.700 m<sup>3</sup>, 48% maior.

Algumas novas tecnologias incorporadas neste tanque simplificam as operações e proporcionam economia de energia, tornando-o apto para ser utilizado em cadeias de fornecimento de logística global de armazenamento e transferência de hidrogênio líquido (LH<sub>2</sub>). Essa concepção do tanque é útil para aplicações de grande escala, podendo chegar até 10.000 m<sup>3</sup> de capacidade, e para megaestruturas, com capacidade de até 100.000 m<sup>3</sup>.

As informações apresentadas mostram a evolução dos tanques de hidrogênio líquido ao longo dos anos, indicando que eles estão se tornando cada vez mais eficientes e com maior capacidade de armazenamento, o que é fundamental para o desenvolvimento da indústria de hidrogênio verde.

### Armazenamento de H<sub>2</sub> líquido



Tank Testing & Commissioning

Figura 141: Fonte: Notas de aula, 2023.

Podemos observar a seguir, uma imagem com a estrutura interna do novo tanque.

### Armazenamento de H<sub>2</sub> líquido

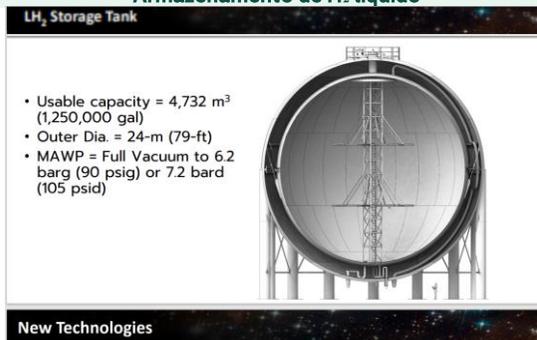


Figura 142: Fonte: Notas de aula, 2023.

Uma das tecnologias incorporadas é o controle térmico passivo, em que a perlita foi substituída por bolhas de vidro evacuadas, que minimizam a condutividade térmica do material e tornam o tanque mais leve.

A perlita é uma mistura de óxido de silício, areia, óxido de alumínio, óxido de magnésio e óxido de ferro, material que vinha sendo utilizado como isolante térmico em tanques de grande escala há cerca de 100 anos.

Além disso, o tanque conta com controle térmico ativo, que consiste em um trocador de calor interno para a futura instalação do sistema integrado de refrigeração e armazenamento.

A pressão de operação desse tanque pode chegar a 6,2 bar. No caso de armazenamento de hidrogênio para uso espacial, é possível utilizar uma mistura de hidrogênio líquido e hidrogênio sólido, que permite o armazenamento a pressões mais altas. Quando ocorre a perda de calor, há liberação de energia pela fusão do hidrogênio que passa do estado sólido para o líquido. Isso possibilita a manutenção do hidrogênio líquido a baixas temperaturas e uma menor perda por evaporação.

Com relação à densidade do hidrogênio armazenado, o gráfico a seguir apresenta os valores da densidade em diferentes condições de temperatura e pressão. As linhas traçadas no gráfico são isobáricas (mesma pressão) e correspondem a: 1, 5, 10, 30, 50 e 100 MPa (1 000 bar).

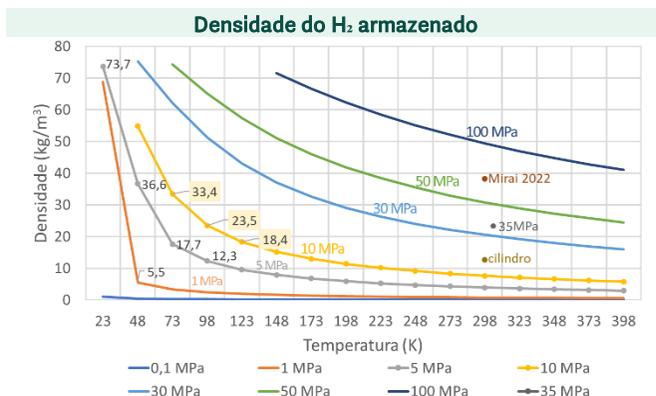


Figura 143: Fonte: Adaptado de: <https://H2.tools.org/hyarc/hydrogen-data/hydrogen-density-different-temperatures-and-pressures>

O gráfico permite comparar as densidades do hidrogênio gasoso comprimido e do hidrogênio líquido. Essa comparação é importante porque a seleção do método de armazenamento deve ser feita criteriosamente para cada tipo de aplicação. No caso do hidrogênio gasoso, altas densidades são obtidas para

pressões entre 350 a 700 bar, o que envolve aspectos de segurança e percepção de risco pelos usuários de veículos, por exemplo. No caso do hidrogênio líquido deve-se considerar que o processo de liquefação consome bastante energia; além disso, os tanques também são volumosos, há constantes perdas por evaporação e há desafios tecnológicos relacionados à baixa temperatura.

Assim sendo, observa-se que no atual estágio de desenvolvimento tecnológico o hidrogênio gasoso a altas pressões (350 a 700 bar) já vem sendo utilizado para aplicações móveis. Uma interessante comparação prática pode ser feita entre diferentes tecnologias veiculares e para isso foram escolhidos os seguintes veículos: Toyota Mirai, Corola Altis Híbrido e o Chevrolet Bolt.

É importante ter cautela ao realizar comparações que envolvam tecnologias em diferentes estágios de desenvolvimento ou de maturidade comercial. É difícil fazer uma comparação “justa” entre protótipos com produtos já estabelecidos no mercado, ou veículos conceituais com veículos produzidos em larga escala, principalmente no quesito preço. Dessa forma, foram selecionados veículos que já estão sendo comercializados e sobre os quais havia informações disponíveis para realizar uma avaliação técnica preliminar.

Embora já venha sendo comercializado, o Toyota Mirai pode ser considerado um veículo conceitual, com muita tecnologia embarcada e movido a células a combustível a hidrogênio. O Corola Altis, é um veículo híbrido que pode ser abastecido com etanol ou gasolina e o terceiro modelo é o Chevrolet Bolt, veículo exclusivamente elétrico à bateria.

Os três modelos correspondem a diferentes tipos de carros elétricos, comportam até cinco passageiros e suas principais características são apresentadas na tabela a seguir.



Figura 144: Fonte: Adaptado de: Adaptado de: [https://www.toyota.com/mirai/features/hydrogen\\_tank/3002/3003](https://www.toyota.com/mirai/features/hydrogen_tank/3002/3003) e sites comerciais

Observa-se que o *Corola Altis Hybrid* é o veículo mais leve, seguido do Chevrolet Bolt (+14%) e pelo Toyota Mirai (+34%). O peso é um parâmetro importante porque impacta diretamente na eficiência energética. No entanto, a diferença observada pode estar relacionada a itens de conforto e segurança e não necessariamente aos diferentes sistemas de tração dos veículos (*powertrain* ou trem de força). Esses aspectos estão além dos objetivos deste capítulo.

### Comparação entre algumas tecnologias veiculares

PARÂMETRO	TOYTA MIRAI 2022	COROLA ALTIS HYBRID	CHEVROLET BOLT
Tecnologia	veículo com célula a combustível a H <sub>2</sub>	etanol gasolina elétrico	veículo elétrico a bateria
Estágio da tecnologia	comercial	comercial	comercial
Nº assentos	5	5	5
Peso do veículo (kg)	1 930	1 445	1 641
Porta malas (L)	272	470	478
Tanque	5,6 kg H <sub>2</sub>	486*	bateria ion-Li 66 kWh
Autonomia (km)	647	486*	416
Tempo abastecimento	5 min	5 min*	78 min*

Figura 145: Fonte: Adaptado de: [Adaptado de: https://www.toyota.com/mirai/features/hydrogen\\_tank/3002/3003](https://www.toyota.com/mirai/features/hydrogen_tank/3002/3003) e sites comerciais

De qualquer forma, é preciso entender que a tecnologia dos veículos a células a combustível está em evolução e que provavelmente o peso será reduzido de forma similar ao que vem sendo observado para os veículos elétricos a baterias.

Uma comparação interessante pode ser feita entre os tamanhos dos porta-malas, pois é essa é uma característica de utilidade importante dos veículos e um indicador indireto do volume ocupado pelos demais componentes. Nesse quesito, o veículo híbrido e a baterias estão praticamente empatados, enquanto o veículo a célula a combustível apresenta um porta-malas significativamente menor (-43%).

O espaço no porta-malas em veículos a gás ou baterias é sempre um desafio. Afinal, esses dois tipos de armazenamento de energia ocupam mais espaço do que os tanques de combustível líquido. Um exemplo típico, comum nas grandes cidades brasileiras, são os táxis movidos a gás natural veicular, nos quais o cilindro de gás natural veicular comprimido é instalado no porta-malas, deixando pouco espaço para bagagens.

Considerando os dados de autonomia informados pelos fabricantes, o Toyota Mirai se saiu bem melhor, com um tanque que armazena 5,6 kg de hidrogênio a

autonomia foi de 647 km. Ele foi seguido pelo Corola Hybrid, 486 km (-28%), com um tanque de 47 L de etanol, e pelo Chevrolet Bolt, 416 km (-38%), com uma bateria de íon-Li de 66 kWh.

Com relação ao tempo de abastecimento o veículo a hidrogênio se saiu muito bem, empatando como o veículo a etanol/gasolina. Esse fato não chega a surpreender, uma vez que o tempo de abastecimento era uma das premissas desde o início do desenvolvimento dos veículos a hidrogênio. Já o abastecimento do veículo elétrico demanda em torno de 8 a 10 h, ou seja, 16 vezes mais do que o requerido nos outros casos.

### Toyota Mirai 2022

TOYOTA MIRAI 2022 - TANQUE DE HIDROGÊNIO	
Número de tanques	3
Tipo de tanque	Type-4
Volume de cada tanque	~48 L (calculado)
Pressão máx de enchimento	87,5 MPa
Pressão normal de operação	70 MPa
Quantidade total de H <sub>2</sub>	5,6 kg
Tempo de reabastecimento	5 min
MATERIAL	
Camada interna (inner layer)	polymer liner
Camada intermediária (middle)	carbon-fiber-reinforced
Camada externa (surface)	fiberglass-reinforced



Figura 146: Fonte: Adaptado de:  
[https://www.toyota.com/mirai/features/hydrogen\\_tank/3002/3003](https://www.toyota.com/mirai/features/hydrogen_tank/3002/3003)

Ele possui três tanques do tipo IV, que juntos apresentam uma capacidade hidráulica total de 143 L. A pressão máxima de enchimento é de 87,5 MPa e a pressão normal de operação é de 70 MPa, resultando numa quantidade total de hidrogênio de 5,6 kg.

Os tanques são compostos por uma camada interna de polímero, chamada de alma do cilindro em português. Em seguida, há uma camada intermediária de fibra de carbono e uma camada externa de fibra reforçada. Os tanques ficam posicionados na parte inferior do veículo e possuem diferentes tamanhos para melhor aproveitamento do espaço no veículo.

No site da Toyota, é possível encontrar todas as especificações do veículo, incluindo os desenhos técnicos.

Embora o hidrogênio líquido seja especialmente indicado para armazenamento de grandes quantidades de energia, há interesse no desenvolvimento de tanques menores. Um exemplo é o tanque de armazenamento de hidrogênio líquido desenvolvido pela empresa GTL.

O objetivo da empresa é desenvolver um tanque mais leve do que os existentes, a fim de tornar a utilização de hidrogênio líquido mais eficiente e econômica. De acordo com as informações do fabricante, a redução de massa desse tanque pode chegar a 75%, se comparado com os melhores tanques metálicos ou de compósitos utilizados em aplicações aeroespaciais. O estágio de desenvolvimento desse protótipo já alcançou o nível TRL 6+ (*Technical Readiness Level*), o que significa que ele está próximo de ser comercializado.

O tanque apresenta dimensões de 2,4 m de comprimento e 1,2 m de diâmetro. A massa do tanque interno é de 12 kg, enquanto a massa total, incluindo isolamento e vácuo, é de 67 kg. A massa de hidrogênio que pode ser armazenada nesse tanque é de 150 kg, o que representa uma fração mássica de hidrogênio de 69% com relação à massa total do sistema.

### Armazenamento de LH. em tanques leves



Figura 147: Fonte: [newatlas.com/aircraft/hypoint-gtl-lightweight-liquid-hydrogen-tank/](http://newatlas.com/aircraft/hypoint-gtl-lightweight-liquid-hydrogen-tank/)

Com base nos dados informados, foi feito um cálculo para estimar a espessura do isolamento térmico do tanque, e o resultado foi 36 mm.

Essa espessura é bem menor do que a utilizada em tanques de nitrogênio líquido comerciais de pequeno porte, estimadas em 100 a 150 mm.

Assim sendo, o isolamento térmico muito delgado pode indicar maiores taxas de evaporação.

Portanto, é muito provável que esse tanque precise passar por etapas adicionais de desenvolvimento para que possa ser utilizado em aplicações comerciais de forma segura e com reduzida perda de hidrogênio por evaporação.

No que se refere a tanques para armazenamento de hidrogênio em hidretos, verificou-se que existem poucas aplicações comerciais disponíveis no mercado.

## Armazenamento de H<sub>2</sub> em hidretos



Figura 148: Fonte:

<https://bjhaoyun.en.alibaba.com/>

MODEL	HYM-5M	HYM-10M	HYM-50M	HYM-80M
Capability of H <sub>2</sub> storage	≥ 5 m <sup>3</sup>	≥ 10 m <sup>3</sup>	≥ 50 m <sup>3</sup>	≥ 80 m <sup>3</sup>
Dimensions, DIA x L (mm)	300 x 800	410 x 900	630 x 1 680	550 x 2 100
Gross Weight (kg)	≤ 120	≤ 230	≤ 950	≤ 1 000
Material of Pot	steel	steel	steel	steel
Pressure of H <sub>2</sub> storage	≤ 3 MPa	≤ 3 MPa	≤ 3 MPa	≤ 3 MPa
Time of H <sub>2</sub> charging (25°C)	≤ 60 min	≤ 60 min	≤ 150 min	≤ 150 min
Released speed of H <sub>2</sub> (25°C)	≥20 L/min	≥35 L/min	≥90 L/min	≥200 L/min

Alguns exemplos são os sistemas de tanques de hidretos para uso estacionário apresentados na Figura 152, com capacidades de 5, 10, 50 e 80m<sup>3</sup>. As dimensões dos conjuntos de tanques variam de 300 mm por 800 mm (diâmetro x largura), para 5 m<sup>3</sup> de hidrogênio, até 550 por 2100 mm, para 80m<sup>3</sup>.

Embora as dimensões não sejam tão grandes, o peso é significativamente maior quando comparado ao cilindro comercial de hidrogênio comprimido, que contém 7,2 m<sup>3</sup> de hidrogênio e pesa cerca de 50 kg. Para fins de comparação, o tanque HYM 5M com 5 m<sup>3</sup> pesa 120 kg e o tanque HYM 10M com 10 m<sup>3</sup> pesa 230kg, o que resulta em um peso cerca de 3,5 vezes maior para a mesma quantidade de hidrogênio armazenado.

A pressão máxima dos tanques é de 3 MPa, ou 30 bar, e o tempo de recarga pode variar entre 60 e 150 min, dependendo do tamanho do tanque. Deve-se observar que a vazão máxima é limitada em função da troca de calor com o meio ambiente. A reação de absorção é exotérmica e durante essa etapa os tanques precisam ser resfriados trocando calor com o meio ambiente. Caso isso não ocorra, o processo de absorção será interrompido ou será muito lento. Durante a reação de dessorção ocorre o contrário.

Na tabela estão indicados os tempos de absorção (recarga) e dessorção (liberação) de hidrogênio para a temperatura de 25°C. Temperaturas menores irão facilitar a absorção e temperaturas maiores, a dessorção.

Algumas aplicações de hidretos requerem o uso de um trocador de calor externo e em outras a troca de calor é realizada entre o próprio tanque com o meio ambiente. Em ambas as situações, a troca de calor com o meio ambiente simplifica o sistema e proporciona economia de energia.

Nas aplicações industriais de grandes quantidades de hidrogênio no Brasil, o fornecimento é feito com o gás comprimido, armazenado em tubulões

transportados em carretas rodoviárias. Em alguns países existe a disponibilidade de fornecimento de hidrogênio líquido, em caminhões com tanques criogênicos (*tanker trucks*).

O exemplo a seguir visa comparar o armazenamento e transporte rodoviário do hidrogênio em quatro situações distintas: i) hidrogênio gasoso armazenado em tubulões de aço convencionais, com pressão de 175 bar; ii) hidrogênio gasoso, cilindros tipo 4, 350 bar; iii) hidrogênio gasoso, cilindros tipo 4, 700 bar; iv) hidrogênio líquido. A tabela da Figura 153 resume os dados utilizados e os resultados do cálculo.

Após obter informações em sites de fornecedores de caminhões e cilindros, foram realizadas algumas estimativas para massa da carreta (caminhão, reboque e cilindros) e massa de hidrogênio transportado. Finalmente, foram calculadas as frações mássicas de hidrogênio em cada caso (razão entre a massa de hidrogênio e a massa total).

#### Comparação de armazenamento e transporte em carretas rodoviárias\*

PARÂMETRO	UND	TUBULÕES DE AÇO (CONVENCIONAL) "baixa pressão"	CILINDROS TIPO 4 "média pressão"	CILINDROS TIPO 4 "alta pressão"	RESERVATÓRIO LH <sub>2</sub>
Pressão	bar	175	350	700	6,92
Temperatura	K	298	298	298	20
Densidade H <sub>2</sub>	kg/m <sup>3</sup>	12,626	23,351	38,256	71
Capac. hidráulica	m <sup>3</sup>	30,0	30,0	30,0	30,0
Massa H <sub>2</sub>	kg	380	700	1 150	2 130
Massa carreta+H <sub>2</sub>	kg	45 250	25 850	28 600	42 000
Razão m <sub>H<sub>2</sub></sub> /m <sub>total</sub>	fração mássica	0,84%	2,7%	4,0%	5,1%

\*Estimativa realizada pelos professores autores, com base em dados de vários fabricantes de cilindros para H<sub>2</sub> gasoso, carretas e tanques de LH<sub>2</sub>.

Figura 149: Fonte: Notas de aula, 2023.

No caso dos tubulões de aço convencional, o peso do conjunto é maior e a quantidade de hidrogênio é menor, resultando numa fração mássica de hidrogênio de apenas 0,84%. Utilizando cilindros do tipo 4 (mais leves) com pressão de 350 bar, a fração mássica de hidrogênio foi estimada em 2,7%, podendo atingir 4% com uma pressão de 700 bar. Esses cilindros já vêm sendo utilizados comercialmente, mas ainda não no Brasil.

No caso do transporte rodoviário de hidrogênio líquido, a fração mássica de hidrogênio foi estimada em 5,1%, ou seja, 27,5% a mais do que no melhor caso do hidrogênio gasoso comprimido.

É interessante notar que, à medida em que forem desenvolvidos tanques do tipo 4 com maior capacidade, o transporte de hidrogênio pressurizado poderá se tornar cada vez mais competitivo comparado ao hidrogênio líquido.

Por outro lado, há a expectativa de que o processo magnético venha a apresentar uma redução significativa da energia necessária para a liquefação do hidrogênio. Adicionalmente, há outros fatores a serem considerados para escolher a forma mais apropriada de transporte do hidrogênio, uma vez que eles terão influência nos custos e na eficiência energética global.

Dentre outros, os seguintes fatores podem ser mencionados: custos de capital (caminhão, carreta, tanques); infraestrutura e custos de compressão e liquefação; energia consumida na liquefação do hidrogênio; perdas associadas a transferência de líquidos criogênicos e distância a ser percorrida. Portanto, pode-se concluir que ambos os meios de armazenamento, gasoso e líquido, deverão coexistir e que a melhor escolha deverá ser feita caso a caso, levando em conta todas as condições de contorno.

## 12. Armazenamento de H<sub>2</sub>: vantagens e desafios

Devido à infraestrutura já instalada no Brasil, para pequenos usuários a curto e médio prazos, o armazenamento e transporte de hidrogênio a pressão de 180 bar ainda continuará a ser feita em cilindros de 50 L de capacidade hidráulica ou cestas com esses cilindros. Usuários industriais com maiores demandas serão abastecidos por carretas rodoviárias com tubulões aço à mesma pressão.

As vantagens nesses casos são a utilização da infraestrutura já instalada e a economia de energia, uma vez que a energia para compressão do hidrogênio a essa pressão foi estimada em apenas 13% da energia necessária para a liquefação. Para o abastecimento de veículos a 700 bar, a energia consumida é estimada em cerca de 25% da energia de liquefação, considerando que o hidrogênio deverá ser comprimido por volta de 880 bar e refrigerado para atender os requisitos de tempo de abastecimento e para limitar a temperatura do tanque do veículo em até 85°C.

Num cenário de médio e longo prazos, as aplicações para uso energético do hidrogênio irão demandar grandes quantidades e o armazenamento do gás a pressões mais elevadas, entre 350 e 700 bar. Para tanto, os cilindros do tipo 4 – feitos de polímeros, compósitos e fibras de carbono ou aramida – deverão ser utilizados, pois são bem mais leves que os cilindros de aço e alumínio, além de suportarem pressões elevadas.

Os desafios, nesse caso, são o desenvolvimento de cilindros tipo 4 com maior capacidade hidráulica (450 L, por exemplo), a redução de custos dos cilindros e a adequação da infraestrutura para pressões elevadas, notadamente compressores com vários estágios e válvulas e componentes mecânicos.

Outro desafio está relacionado à percepção de risco dos usuários de veículos em relação ao uso de hidrogênio comprimido, o que contrasta com o fato do gás natural veicular ser amplamente difundido no Brasil e em vários países. É interessante notar que muitos incidentes envolvendo GNV em veículos ocorrem devido à falta de inspeção periódica ou a modificações não autorizadas no circuito de gás.

Há vários casos reportados em que os incidentes ocorreram devido à instalação de botijões de GLP no veículo visando aumentar a autonomia. Ocorre que a pressão máxima de trabalho desses botijões é de 17 bar, enquanto a pressão do gás natural veicular é 200 bar. Nesses casos certamente ocorrerá uma explosão (rompimento mecânico) do botijão durante o abastecimento com GNV, com grandes prejuízos para o veículo e infraestrutura do posto de abastecimento. Portanto, é importante educar os consumidores sobre a importância da inspeção periódica, manutenção preventiva e o correto uso dos sistemas que utilizam gás comprimido.

Quanto ao hidrogênio líquido, a maior taxa de evaporação em tanques pequenos dificulta as aplicações veiculares. Mas, no caso de veículos maiores, essa forma de armazenamento se torna bastante viável.

Em alguns países o armazenamento e transporte rodoviário do hidrogênio líquido já é realizado rotineiramente. No entanto, permanecem os desafios com relação à implantação da infraestrutura de liquefação, armazenamento e transporte, principalmente para longas distâncias.

Considerando que o isolamento térmico do tanque não é perfeito, a evaporação do hidrogênio líquido ocorre continuamente. Uma parte do produto em sua fase gasosa será perdida para aliviar a pressão do tanque ou poderá ser novamente liquefeita, o que exigiria mais investimentos em equipamentos embarcados e maior consumo de energia.

Já o hidrogênio sólido apresenta uma maior densidade do que o gás e o líquido, mas sua solidificação requer maior consumo de energia e materiais apropriados para operar a temperaturas ainda mais baixas. Por isso, é uma opção que pode ser utilizada em alguns casos, como uso aeroespacial, mas ainda enfrenta dificuldades em outras aplicações.

## Armazenamento: vantagens e desafios

ESTADO	P e T	VANTAGENS	DESAFIOS
Gás (convencional)	180 bar	a compressão consome menos energia do que a liquefação o sistema para GH2 requer menores investimentos em termos de material e infraestrutura comparado ao LH2	redução de custo: cilindros Tipo 4 são bem mais leves, mas mais caros que os cilindros de aço e alumínio; cilindros maiores (> 450 L)
Gás	350 bar e 700 bar	maiores pressões implicam em maior densidade energética por volume, maior autonomia veicular e melhor relação da fração mássica de H2 no transporte	as indústrias de gases terão que se adaptar para entregar o H <sub>2</sub> a alta pressão percepção de risco do consumidor pode ser maior com o aumento da pressão
Líquido (veicular)	6,9 bar 20 K	o LH2 tem maior densidade energética por volume do que o H <sub>2</sub> gasoso, implicando em maior autonomia	a taxa de evaporação do LH2 em tanques pequenos pode inviabilizar aplicações veiculares
Líquido (larga escala)	6,9 bar 20 K	maior densidade energética por volume do LH2 é especialmente indicado para aplicações em larga escala e uso aeronáutico	criação de infraestrutura para armazenamento e transporte de LH2 em larga escala o transporte a longas distâncias requer tratamento adequado do H <sub>2</sub> evaporado, implicando em consumo de energia
Sólido	14 K	maior densidade de energia por volume do que o gás e o líquido	a temperatura extremamente baixa e o consumo energético necessário para liquefação dificultam a utilização do H <sub>2</sub> no estado sólido

Figura 150: Fonte: Notas de aula, 2023.

Dentre outras opções para o armazenamento e transporte do hidrogênio, os hidretos metálicos continuam a ser estudados, tendo em vista o aumento consistente do número de publicações sobre o tema nas últimas décadas. Na internet são encontrados tanques de hidretos metálicos para armazenamento de hidrogênio, com capacidades que vão de litros a centenas de metros cúbicos.

No entanto, observa-se que há poucas empresas e pouca diversidade de produtos. Os hidretos apresentam boa densidade volumétrica, mas são muito pesados e exigem trocadores de calor, o que impacta no tempo de absorção e dessorção, limitando a utilização dessa tecnologia em larga escala.

Já a amônia tem uma tecnologia bem estabelecida, mas há desafios para que ela possa vir a desempenhar um papel relevante no armazenamento e transporte do hidrogênio como, por exemplo, o desenvolvimento de catalisadores mais baratos e que sejam ativos em menor temperatura e a diminuição do custo de desidrogenação.

Outra opção são os líquidos orgânicos carreadores de hidrogênio, que também precisam de catalisadores mais eficientes e ativos a menor temperatura, além de uma diminuição na temperatura de desidrogenação e na cinética de absorção e dessorção.

Uma proposta interessante e promissora para o armazenamento de hidrogênio são os tanques submersos no oceano, em que se poderia utilizar a própria pressão do mar para minimizar o diferencial de pressão a que o tanque fica submetido, permitindo a utilização de tubulações e tanques de materiais poliméricos, mais baratos.

Para isso, é necessário preencher parte do tanque com areia para garantir que ele fique no fundo do mar.

### Armazenamento: vantagens e desafios

ESTADO	P e T	VANTAGENS	DESAFIOS
Hidretos	P amb 100-400 °C	maior densidade de energia por volume comparado ao H <sub>2</sub> comprimido e baterias	uso de trocadores de calor impacta no tempo de absorção e dessorção do H <sub>2</sub> ; requer resfriamento na absorção e aquecimento na dessorção em função da vazão necessária
Amônia	20 MPa 500°C	Tecnologia estabelecida (Haber-Bosch) Adequado ao transporte intercontinental	Síntese de catalisadores de menor custo ativos em menor temperatura; Diminuição da temperatura de desidrogenação (600-900°C) Aumento da cinética de absorção/dessorção de H <sub>2</sub>
LOHC	1-5 MPa 230-350 °C	Baixas pressão e temperatura de hidrogenação (130-200 °C) Temperatura relativamente menor de desidrogenação (~300°C)	Síntese de catalisadores de menor custo ativos em menor temperatura; Diminuição da temperatura de desidrogenação (600-900°C) Aumento da cinética de absorção/dessorção de H <sub>2</sub>

Figura 151: Fonte: Notas de aula, 2023.

O armazenamento de hidrogênio verde é uma questão importante a ser resolvida para que essa fonte de energia limpa e renovável possa ser amplamente utilizada. Os desafios apresentados e discutidos só serão vencidos se forem realizados os investimentos necessários no desenvolvimento de recursos humanos e na pesquisa, desenvolvimento e inovação.

## 13. Cenário atual e tendências do H<sub>2</sub>

De forma sucinta, podemos considerar que estamos vivenciando a 3<sup>a</sup> onda do hidrogênio, desta vez com um apelo fortemente ambiental, visando à redução de emissões relacionadas ao uso de combustíveis fósseis.

A 1<sup>a</sup> onda do hidrogênio teve início na década de 1970, por motivos financeiros. Aconteceu em razão do embargo da OPEP e da forte elevação dos preços do petróleo nos 10 anos seguintes.

A utilização do hidrogênio como vetor energético, que podia competir com a eletricidade para o armazenamento, transporte e uso final da energia em diversas aplicações, começou a ser seriamente considerada. Vários eventos importantes nas próximas décadas acentuaram a percepção das mudanças climáticas e a necessidade de adoção de fontes de energia não poluentes:

- Rio 92
- Protocolo de Kyoto 1997
- Warsaw Convention 2013
- Lima Convention 2014
- Paris Climate Treaty 2015 (entrou em efeito em 2020).

Mas, em 28/Jan/2003, um incisivo pronunciamento oficial do Presidente George W. Bush deu um forte estímulo ao desenvolvimento das tecnologias do hidrogênio e células a combustível, especialmente para uso veicular.

Os investimentos em P&D&I nas tecnologias do hidrogênio pelo governo norte-americano receberam sucessivos aumentos, com ápice entre os anos de 2005 e 2010. Podemos considerar essa a 2ª onda do hidrogênio.

A 3ª onda tem início com forte posicionamento da Europa, em especial da Alemanha, na busca por alternativas para substituir o gás natural e os demais combustíveis fósseis na matriz energética.

Assim, amadurece a ideia do hidrogênio verde, produzido exclusivamente a partir de energias renováveis, tais como a hidroeletricidade, a eólica e a solar fotovoltaica, cuja implantação está em andamento.

Esse breve resumo indica que as tecnologias do hidrogênio vêm sendo pesquisadas há muitos anos em diversas frentes, como novos materiais, processos, rotas tecnológicas, eficiência energética e aspectos econômicos.

Muitas soluções tecnológicas já se encontram bem mapeadas em todos os aspectos mencionados e podem ser implementadas de imediato.

Com relação ao armazenamento do hidrogênio, por exemplo, os cilindros Tipo 4, construídos com material polimérico, são leves, seguros, tem pressão máxima de operação de 70 MPa, podendo ser utilizados em aplicações móveis e veiculares. No caso dos veículos, a autonomia já é similar à dos veículos convencionais.

Para armazenar o gás à pressão de 70 Mpa, já existe toda uma cadeia de equipamentos e dispositivos tecnologicamente bem desenvolvidos. Visa à compressão, controle e segurança na utilização. Essas tecnologias já se encontram embarcadas nos veículos à célula combustível a hidrogênio e nos postos de abastecimento.

Outras soluções promissoras ainda necessitam passar por etapas adicionais de desenvolvimento tecnológico para que possam ser utilizadas comercialmente em larga escala, tais como: os hidretos metálicos, as microsferas de vidro e os nanotubos de carbono.

Para grandes quantidades de hidrogênio gasoso, as cavernas de sal constituem uma solução factível, uma vez que se encontram bem testadas para o armazenamento de gás natural.

Com relação ao hidrogênio líquido, este têm alcançado outro patamar, por alguns motivos como:

- as possibilidades de sua utilização para o transporte de grandes quantidades de hidrogênio por via terrestre e marítima;
- a evolução das tecnologias de liquefação do hidrogênio;
- as soluções tecnológicas para redução da evaporação da fase líquida;
- e o desenvolvimento de tanques criogênicos significativamente mais leves.

É importante considerar que outras tecnologias também irão contribuir para o armazenamento e transporte do hidrogênio, como, por exemplo: os carreadores circulares (amônia e o metanol) e os líquidos orgânicos portadores de hidrogênio (LOHC), como o metilciclohexano.

A tecnologia a ser escolhida depende de fatores tais como as condições locais, a forma como o hidrogênio é utilizado nas diversas cadeias produtivas e o uso final do gás.

Com relação ao transporte do hidrogênio ou de misturas de hidrogênio e gás natural por meio da infraestrutura já existente de gás natural, estudos estão sendo realizados há décadas e os resultados indicam que boa parte da infraestrutura já pode ser utilizada para o transporte de misturas contendo 20% ou 30% de hidrogênio.

Uma possibilidade muito promissora, diz respeito à utilização de tubos poliméricos de alta densidade e com baixa taxa de permeação de hidrogênio. Isso irá viabilizar a construção de gasodutos para transporte terrestre, de médias e longas distâncias e até mesmo entre continentes.

O futuro ao hidrogênio pertence!

## 14. Considerações Finais

Espera-se que este livro tenha proporcionado uma introdução abrangente ao universo do hidrogênio, com um enfoque particular no "*Armazenamento e transporte de hidrogênio*".

Em resumo, buscamos apresentar e discutir os principais aspectos relacionados a essas áreas críticas e como os avanços nelas podem desempenhar um papel crucial na redução das emissões de gases de efeito estufa provenientes do uso de combustíveis fósseis, contribuindo para a mitigação dos impactos das mudanças climáticas globais.

Dentre os tópicos explorados, abordamos o armazenamento de hidrogênio em estados gasosos e líquidos, bem como a adsorção de H<sub>2</sub> em hidretos metálicos. Discutimos os processos de fragilização do aço e também os novos materiais que estão sendo testados e empregados em reservatórios de armazenamento de hidrogênio.

Além disso, investigamos as diversas formas de transporte de hidrogênio, incluindo caminhões, navios, gasodutos e outras modalidades, bem como as possíveis misturas de hidrogênio com outros gases em gasodutos já existentes. Exploramos experiências práticas de transporte de hidrogênio tanto no Brasil quanto em âmbito global e discutimos os princípios fundamentais da criogenia.

Para aqueles que desejam aprofundar ainda mais seu conhecimento sobre o hidrogênio verde e suas implicações, recomendamos a leitura dos próximos volumes desta série, que oferecerão uma análise detalhada de todos os aspectos envolvidos na implementação eficaz e eficiente dessa tecnologia.

## 15. Referências

ABDI, A., State of the art in hydrogen liquefaction. ISES Solar World Congress, 2019.

ADELHELM, P.; JONGH, P. The impact of carbon materials on the hydrogen storage properties of light metal hydrides. *Journal of Materials Chemistry.*, 21 (2011) 2417

AIZIZ, M. Liquid Hydrogen: A Review on Liquefaction, Storage, Transportation, and Safety. *Energies*. Vol. 14, 5917, 2021. Post, Matthew. Turboexpander: Alternative Fueling Concept for Fuel Cell Electric Vehicle Fast Fill. NREL. 2019

ANSERSSON, J. Application of Liquid Hydrogen Carriers in Hydrogen Steelmaking. *Energies* 2021, 14(5), 1392

APLICAÇÕES DOS HIDRETOS METÁLICOS. Acesso em:  
<https://sergiomf.tripod.com/luisa3.htm>

A QUÍMICA POR TRÁS DOS HIDRETOS METÁLICOS PARA CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL. Acesso em: <https://www.fuelcellstore.com/chemistry-metal-hydrides-fuel-cells>

BOUFADEN, N.; AKKARI, R.; PAWELEC, B.; FIERRO, J.; ZINA, M.; GHORBEL, A. Dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene over partially reduced silica-supported Pt-Mo catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* Volume 420, 2016.

CHEN, P.; AKIBA, A.; ORIMO, S.; ZUETTEL, A.; SCHLAPBACH, L. Hydrogen Storage by Reversible Metal Hydride Formation. In: *Hydrogen Science and Engineering : Materials, Processes, Systems and Technology*. Wiley, 2016.  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527674268.ch31>

DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record. 2009

Encyclopedia of Applied Electrochemistry, 245-253  
[http://www.greener-industry.org.uk/pages/greener\\_cars/5\\_greener\\_cars\\_PM2.htm](http://www.greener-industry.org.uk/pages/greener_cars/5_greener_cars_PM2.htm)

FORBERG, D.; ZAHEER, M.; FRIEDRICH, M.; MIYAJIMA, N.; KEMPE, R. Single-catalyst high-weight% hydrogen storage in an N-heterocycle synthesized from lignin hydrogenolysis products and ammonia. *Nature Communications* volume 7, 2016

FUEL CELL STORE. Acesso em: <https://www.fuelcellstore.com/cl-910-metal-hydride>

GHAfri, S. Hydrogen liquefaction: a review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities. *Energy Environ. Sci.*, 2022, 15, 2690-2731

GULDEN, J.; SKLAROW, A.; LUSCHTINETZ, T. New means of hydrogen storage – the potentials of methanol as energy storage for excessive windpower in North Germany. *E3S Web of Conferences* 70, 0100 (2018)

HUNT, J. Possible pathways for oil and gas companies in a sustainable future: From the perspective of a hydrogen economy. *RSER*. 160, 1. 2022.  
<https://www.fuelcellstore.com/cl-910-metal-hydride>

HUNT, J. et. al, Solid air hydrogen liquefaction, the missing link of the hydrogen economy. International Journal of Hydropower Energy. vol. 48, 75, 29198-29208, 2023

J. CHEM. Eng. Adv. 8 (2021) 100172 Nature 414 (2001) 353

LEE, H.J.; PARK, E.D. AMMONIA DECOMPOSITION OVER RU/SIO<sub>2</sub> Catalysts. Catalysts 2022, 12(10), 1203.

LØVVIK, O.M.; SWANG, O. STRUCTURE AND STABILITY OF POSSIBLE NEW ALANATES. EUROPHYSICS LETTERS, Volume 67, Number 4, 2004.

POVEDA, G.I.D. (2007). Armazenamento de hidrogênio em ligas metálicas à base de magnésio. Tese de doutorado.  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919302514>

PURPLE BOOK - Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), United Nations.

ZHU, J.; ARAYA, S.; CUI, X.; SAHLIN, L.; KAER, S. Modeling and Design of a Multi-Tubular Packed-Bed Reactor for Methanol Steam Reforming over a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. Energies 2020, 13, 610.

<https://cmb.tech/hydrogen-tools>

<https://encyclopedia.airliquide.com/hydrogen#safety-compatibility>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919302514>

<https://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/temperatura-calor.htm>

<https://brasilecola.uol.com.br/fisica/termodinamica.htm>

<https://cmb.tech/hydrogen-tools>

<https://encyclopedia.airliquide.com/hydrogen#safety-compatibility>

[https://commons.m.wikimedia.org/wiki/File:Liquid\\_Hydrogen\\_Tank\\_at\\_NASA%27s\\_Kennedy\\_Space\\_Center.png](https://commons.m.wikimedia.org/wiki/File:Liquid_Hydrogen_Tank_at_NASA%27s_Kennedy_Space_Center.png)

<https://www.linde-engineering.com/en/about-linde-engineering/success-stories/H--mobility.html>

<https://www.fuelcellstore.com/chemistry-metal-hydrides-fuel-cells>

<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20210020920/downloads/New%20LH2%20Sphere%20Presentat ion%2017Aug2021.pdf>

<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20210020920/downloads/New%20LH2%20Sphere%20Presentat ion%2017Aug2021.pdf>

<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20210020920/downloads/New%20LH2%20Sphere%20Presentat ion%2017Aug2021.pdf>

# H2BRASIL



[www.quali-a.com/h2brasil](http://www.quali-a.com/h2brasil)



Por meio da:



Apoio:



Organização:

