



## Hidrogênio e o Futuro Energético Sustentável do Estado do Ceará

Universidade Estadual do Ceará

# Novas tecnologias para o uso energético do hidrogênio

**Paulo Emílio Valadão de Miranda | COPPE | PEMM**  
**Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
**[pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br](mailto:pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br)**

**Fortaleza, 16 de março de 2011**



**Laboratório de Hidrogênio**  
COPPE| UFRJ  
PEMM



**Laboratório de Hidrogênio**  
COPPE| UFRJ  
PEMM

A Universidade Federal do Rio de Janeiro tem 55.000 alunos, 4.000



Maior centro de pós-graduação e pesquisa em engenharia da América Latina



- 12 programas de pós-graduação
- 12 mil mestres e doutores formados

**CAPE**

**S**

**CONCEITO  
MÁXIMO EM**

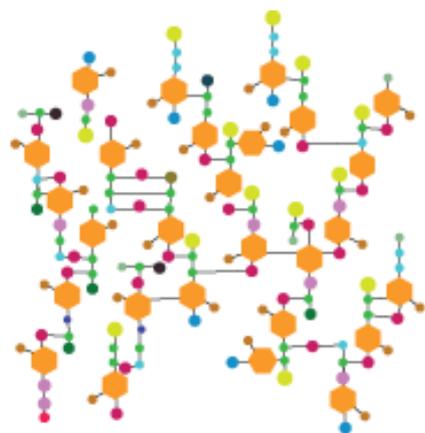
- 700 projetos de P&D em desenvolvimento
- Faturamento em 2010 de R\$390 Milhões





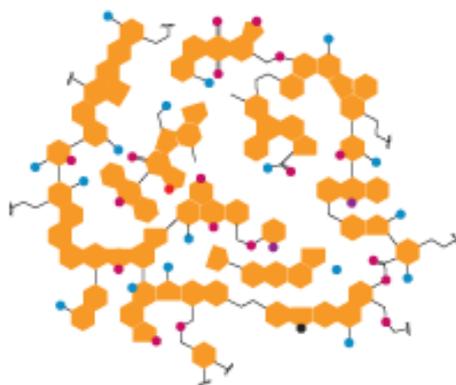
# Descarbonização dos Combustíveis

Progressão no conteúdo em hidrogênio dos combustíveis



Madeira

1850



Carvão

1930



Petróleo

2000



Metano

2050 (Previsão)

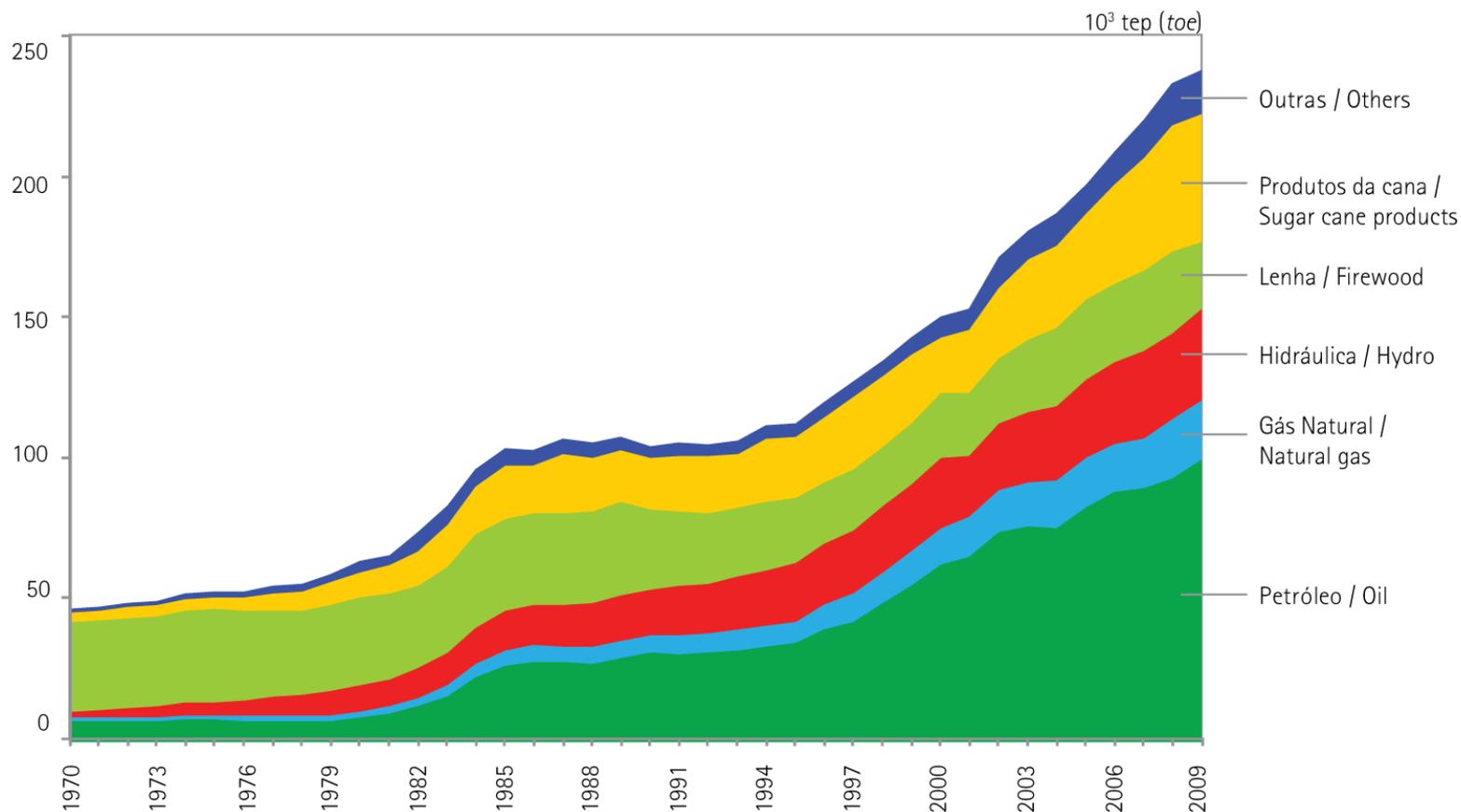


Hidrogênio





# Brasil: Produção de Energia Primária



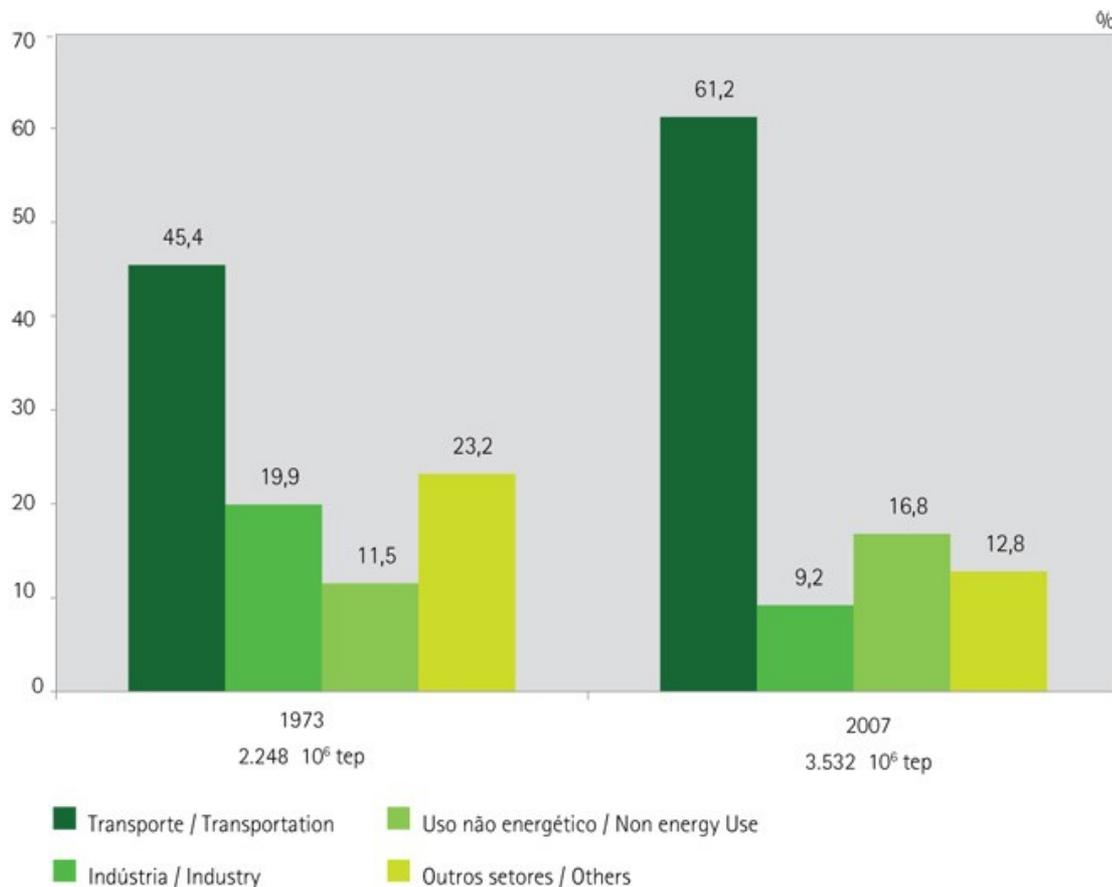
Balanco Energético Nacional 2010:

Ano base 2009 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro : EPE, 2010.



# Brasil: Consumo de petróleo

## Consumo Setorial de Derivados de Petróleo



Dmitri Ivanovich  
Mendeleyev:

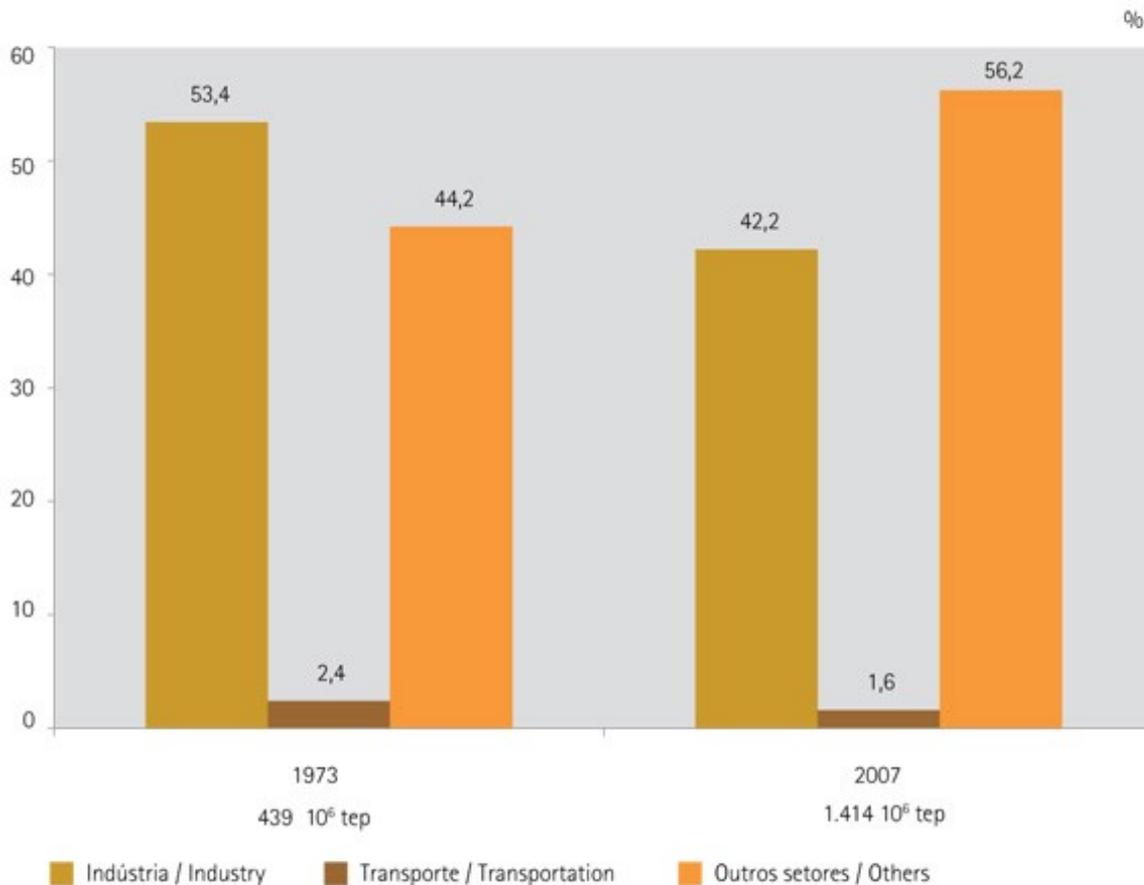
“O petróleo é muito  
precioso para ser  
queimado.”

Balanco Energético Nacional 2010:  
Ano base 2009 / Empresa de  
Pesquisa Energética. – Rio de  
Janeiro : EPE, 2010.



# Brasil: Consumo de eletricidade

## Consumo Setorial de Eletricidade



Balanco Energético Nacional 2010:  
Ano base 2009 / Empresa de  
Pesquisa Energética. – Rio de  
Janeiro : EPE, 2010.

Tecnologia 1

# Ônibus Híbrido Elétrico com Pilha a Combustível Alimentada com Hidrogênio



# Ônibus Híbrido Elétrico

1999

O Labh2 da Coppe/UFRJ realiza desenvolvimentos incrementais de partes e sistemas. Um sistema de tração elétrico-híbrido com predominância de baterias começou a ser concebido;

2005

Iniciou-se o projeto executivo de um ônibus urbano, piso baixo, de 12 m, com conexão à rede elétrica, utilizando uma pilha a combustível de baixa potência operando em regime estacionário, com um eficiente sistema de freios regenerativos;

Todos os subsistemas foram projetados e testados em bancada antes de serem embarcados;

2009

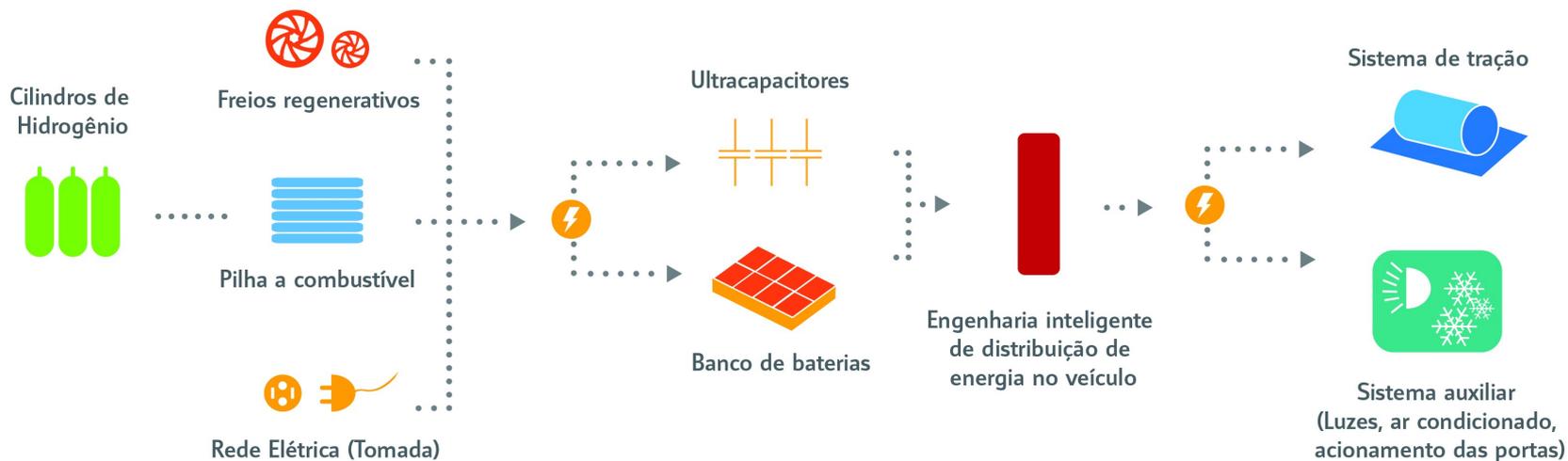
O sistema de tração elétrico do veículo tornou-se operacional; Plano de Negócios para industrialização e comercialização está sendo feito para aplicação na Copa do Mundo de 2014 e nas Olimpíadas de 2016

2010

**O lançamento do ônibus ocorreu em 26 de Maio de 2010 no Rio de Janeiro.**



# Ônibus Híbrido Elétrico





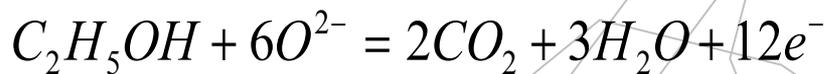
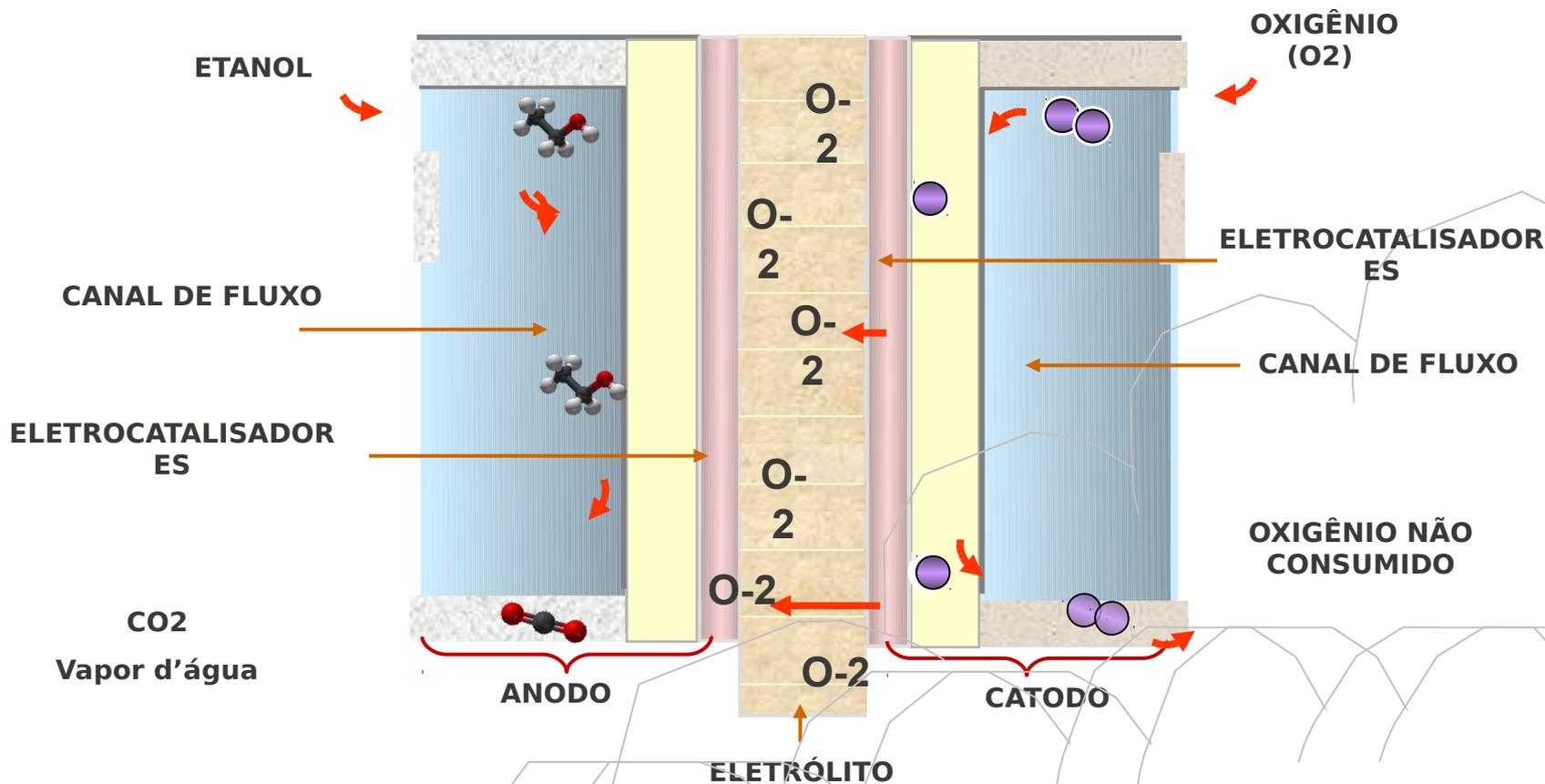
## Tecnologia 2

PaCOS Etanol – Pilha a Combustível de Óxido Sólido com Anodo Multifuncional para Geração Distribuída de Energia Elétrica



# PaCOS: modo de funcionamento

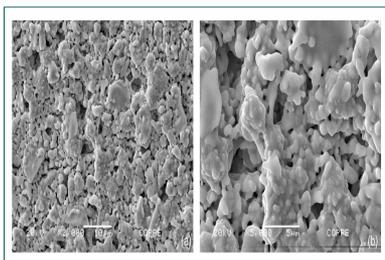
## PaCOS alimentada com C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH





## Alimentação de Anodos PaCOS convencionais baseados em NiO-8 ZEI com etanol

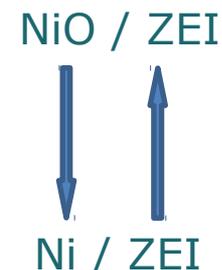
**NiO-8 ZEI** : reversibilidade metálico-cerâmico, condutividade eletrônica



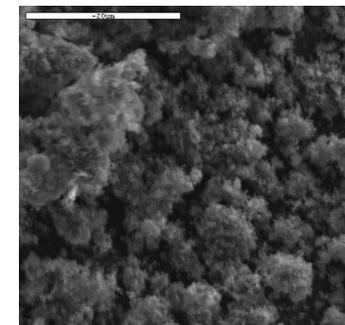
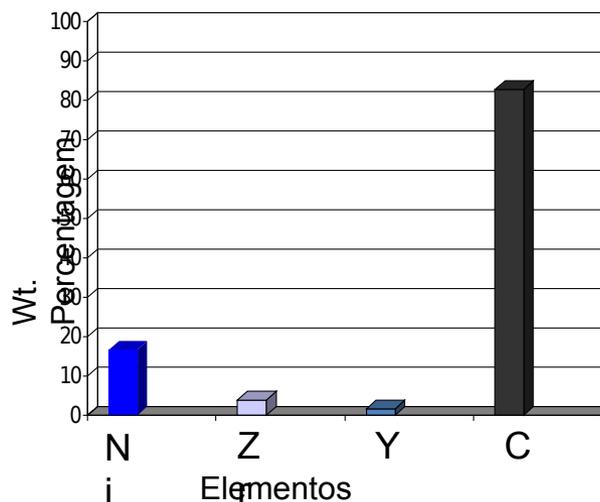
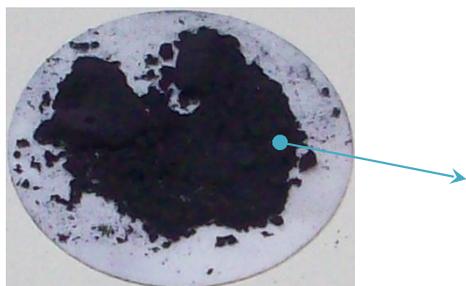
Fases que estão presentes em

TA

Condições operacionais



Desvantagem: deposição de carbono com a inativação de sítios eletrocatalíticos





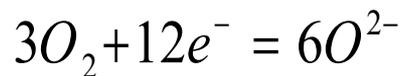
## Utilização direta de etanol em uma PaCOS – Oxidação Direta de Etanol / Reforma direta

Elimina pré-reforma e purificação de hidrogênio, simplificando os dispositivos

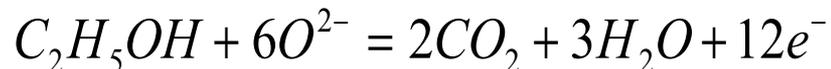
Oxidação  
direta



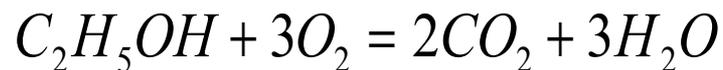
Catodo



Anodo



Total



•Miranda, P.E.V.de; Venâncio, S.A.; Miranda, H.V.  
Patente INPI no. PI0901921-9, 17/06/2009.

•Miranda, P. E. V.; Venâncio, S. A.; Gutierrez, T. E. F.;  
Schmal, M.; Baldanza, M. A. S.; Leocadio, I. C. I.; Sá, L.  
G.; Vicentini, V. P. Patente Nacional no. PI0803895-3,  
03/07/2008.

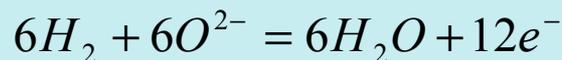
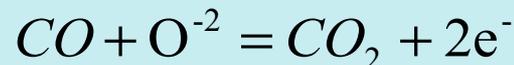
Reforma  
direta



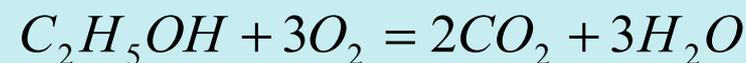
Catodo



Anodo



Total





# Porque Etanol?

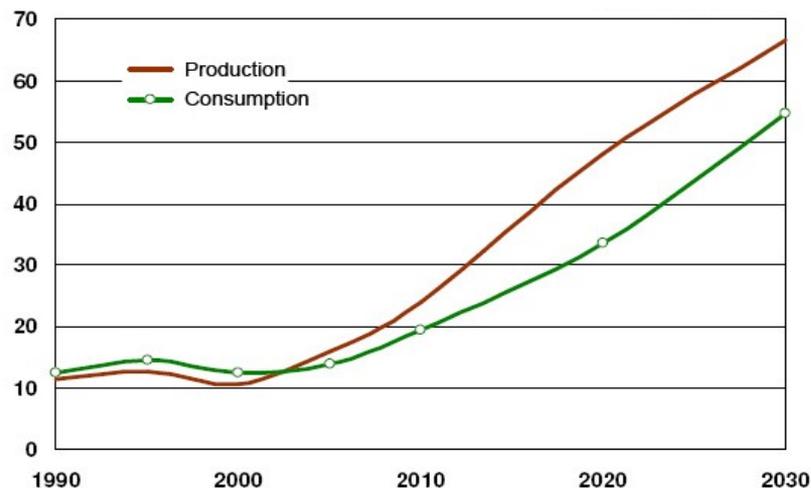
- Líquido, combustível não tóxico: fácil de armazenar e transportar
- Combustível Renovável
- Muito utilizado nos automóveis no Brasil
  - **90% dos veículos leves usam Etanol**
  - **Os carros flex utilizam indistintamente gasolina ou álcool em qualquer proporção**
  - **A gasolina brasileira contém 25% de etanol**
- Etanol pode ser consumido por PaCOS puro ou misturado com diferentes quantidades de água



# Porque Etanol?

## Produção Brasileira de Etanol

Bilhões de litros por ano



Fonte: Plano Nacional 2030 - EPE, 2007.

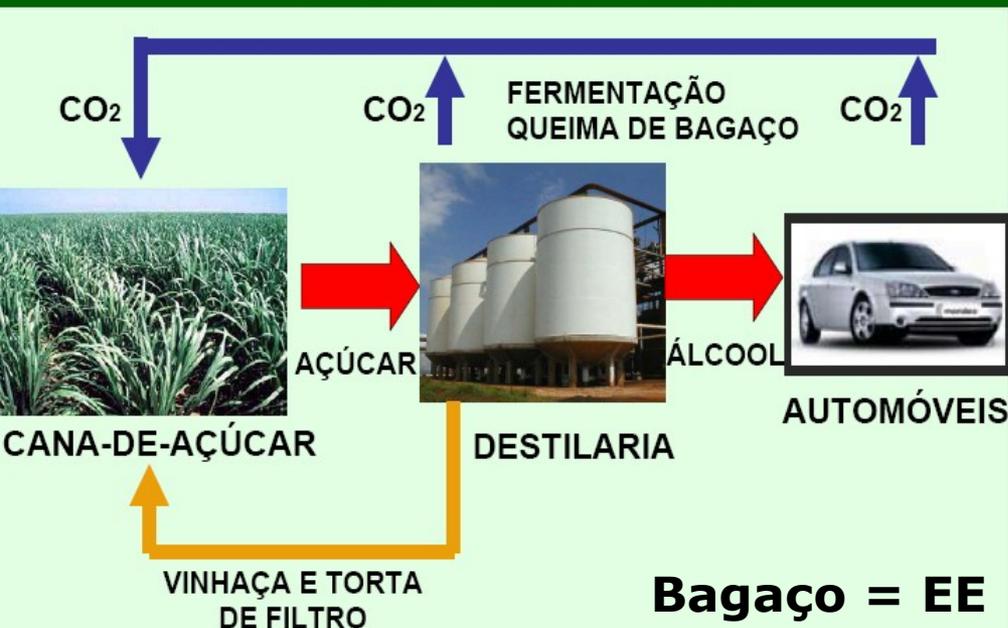
## REGIÕES PRODUTORAS DE CANA-DE-AÇÚCAR





# Porque Etanol?

## CANA-DE-AÇÚCAR, ETANOL E CO<sub>2</sub>



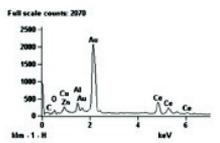
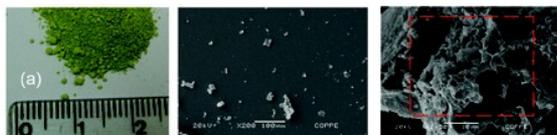
<b>Matéria Prima</b>	<b>Fração de Energia Renovável pela Energia Fóssil utilizada</b>
Etanol de milho (Estados Unidos)	1,3
Etanol de beterraba (Alemanha)	2,0
Etanol de trigo (Europa)	3,0
Etanol de sorgo sacarino (África)	4,0
Etanol de cana de açúcar (Brasil)	8,9



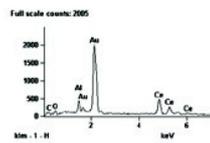
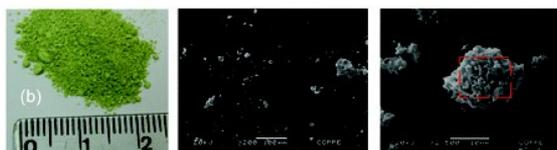
# A solução: síntese de um novo material

## Calцинаção

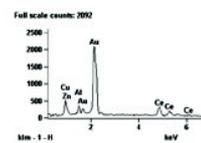
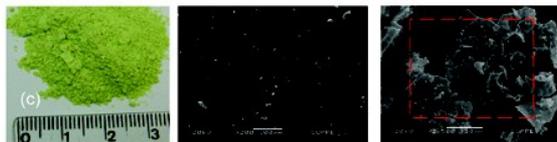
300oC



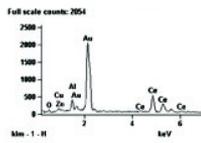
400oC



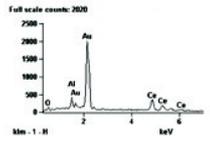
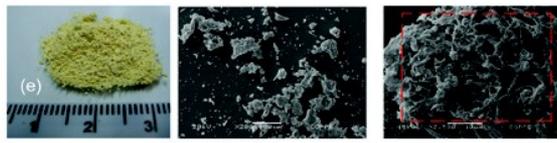
600oC



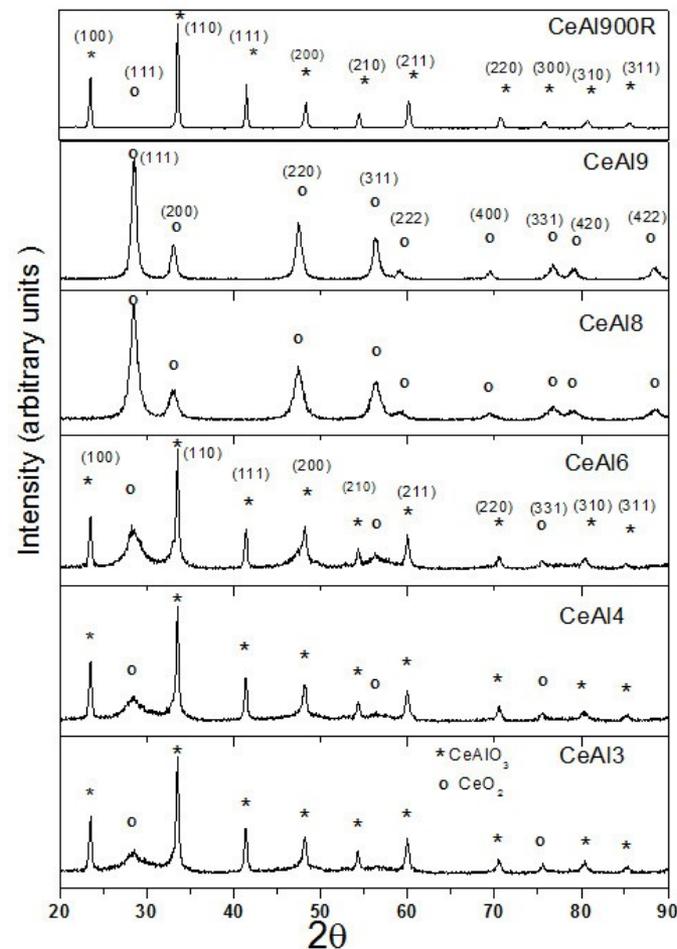
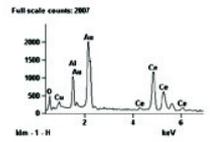
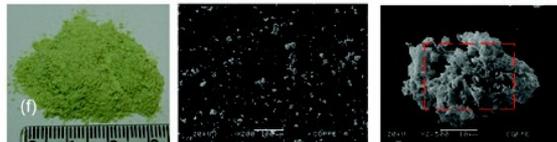
800oC



900oC



900 oC  
Red.H2

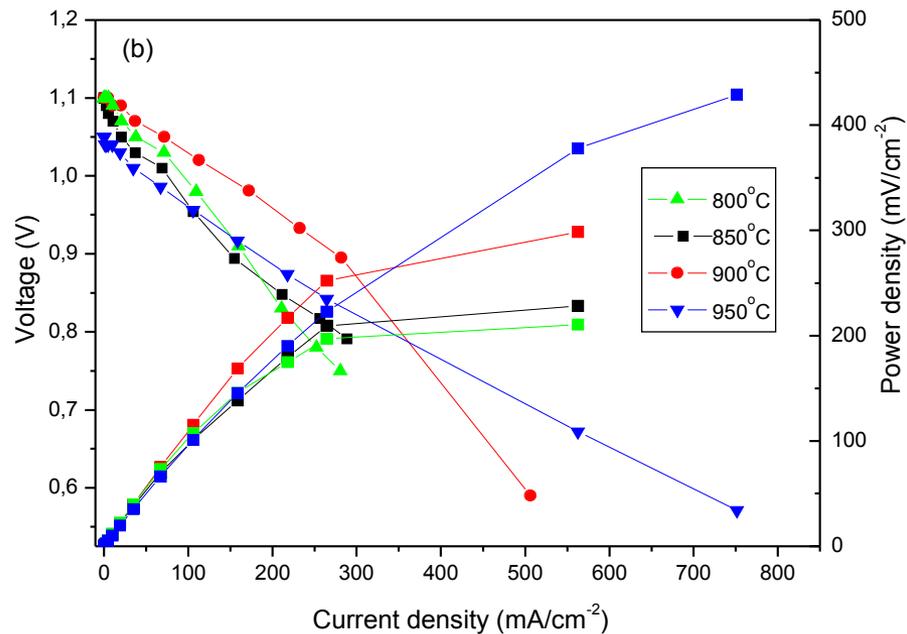
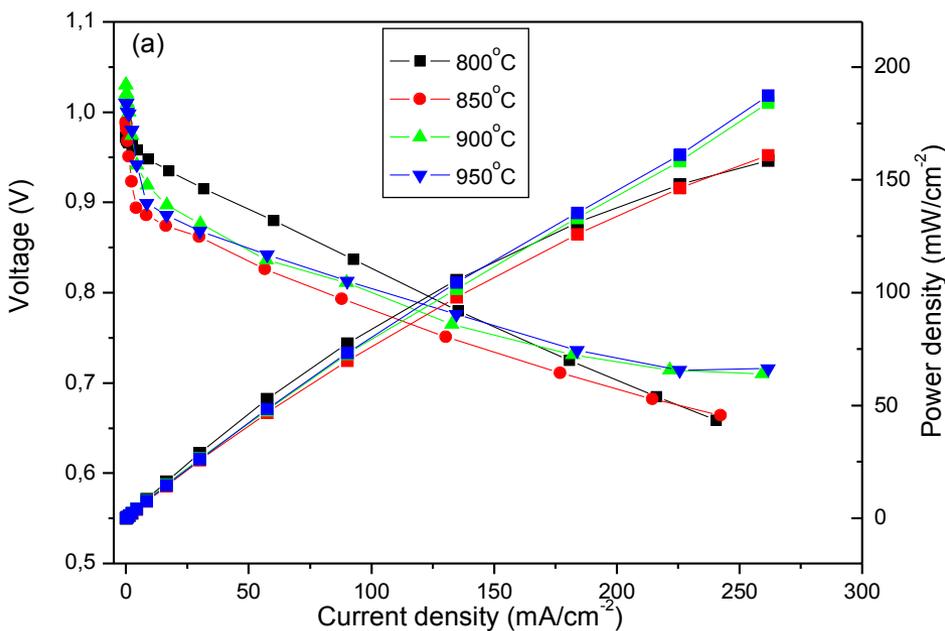




# Desempenho PaCOS

## Etanol

## Hidrogênio



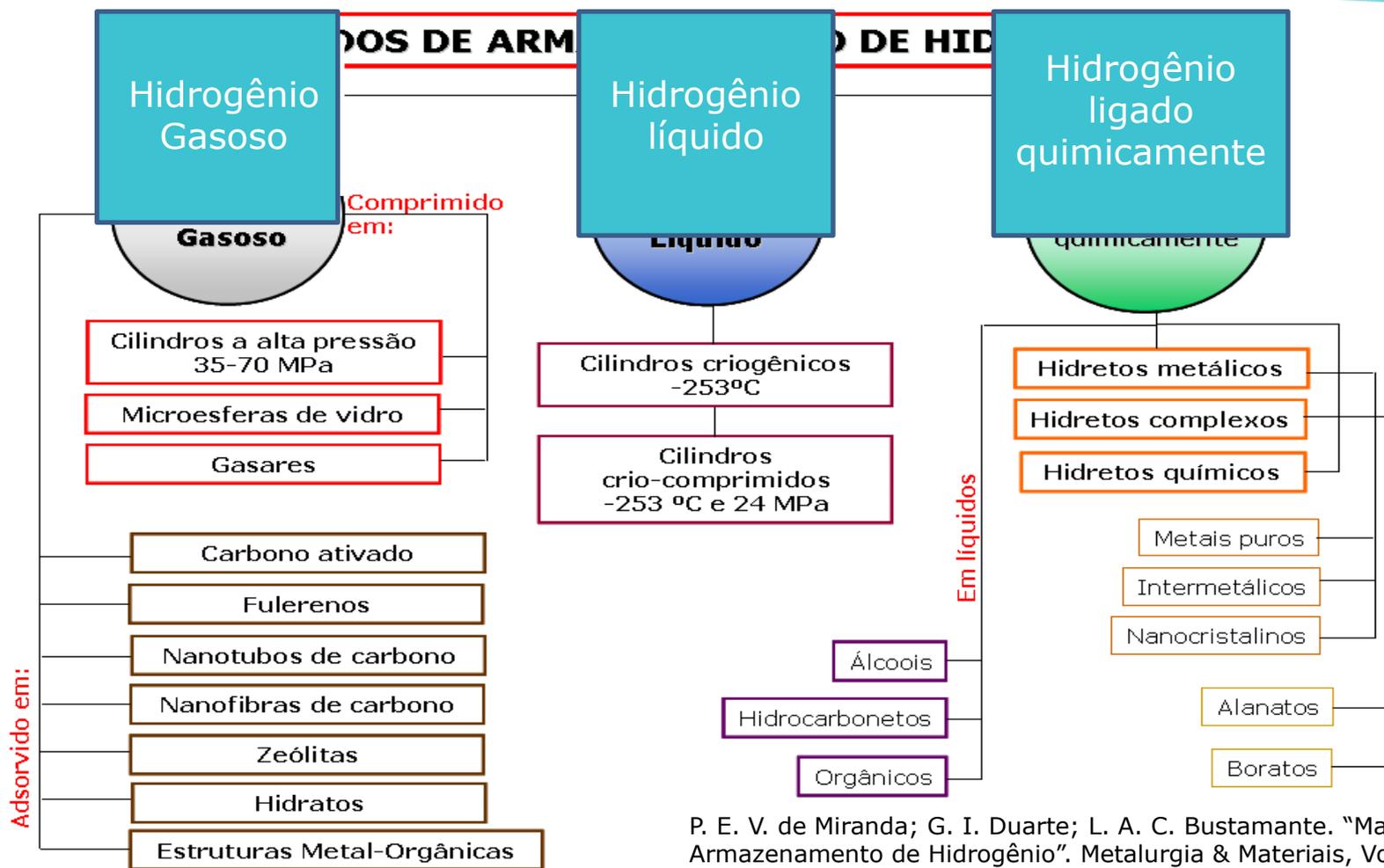
Tecnologia 3

# Armazenamento Seguro do Hidrogênio



# O Hidrogênio e seu armazenamento

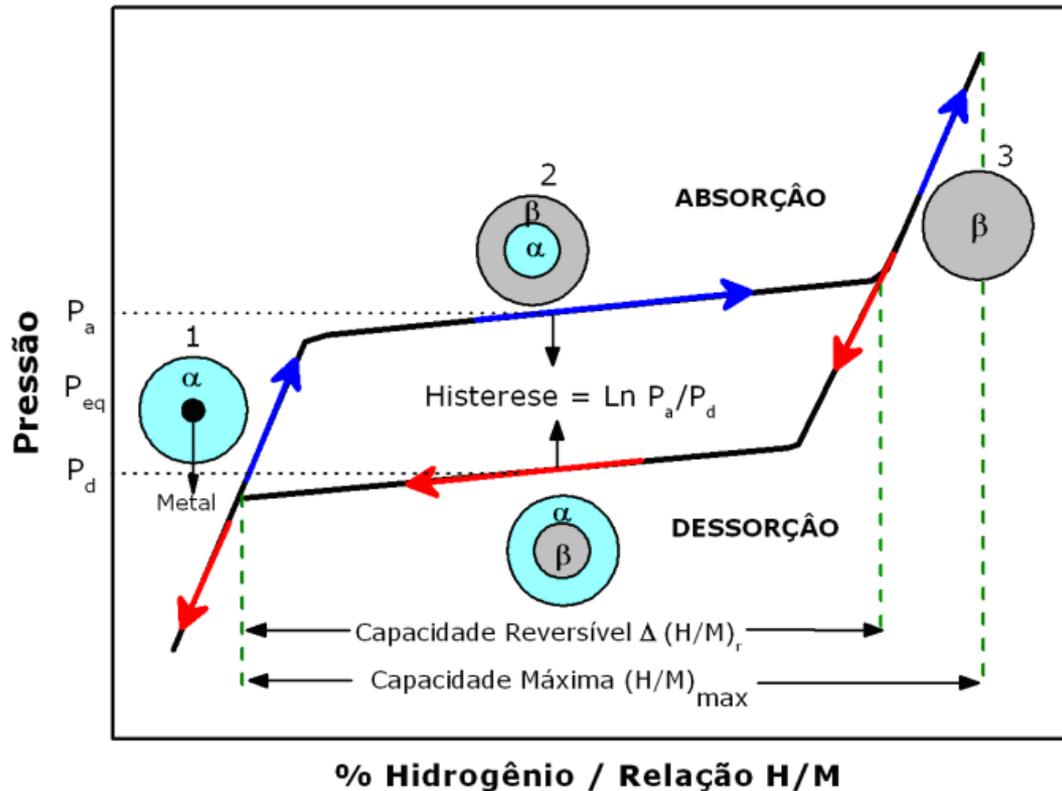
## Métodos de armazenamento de hidrogênio



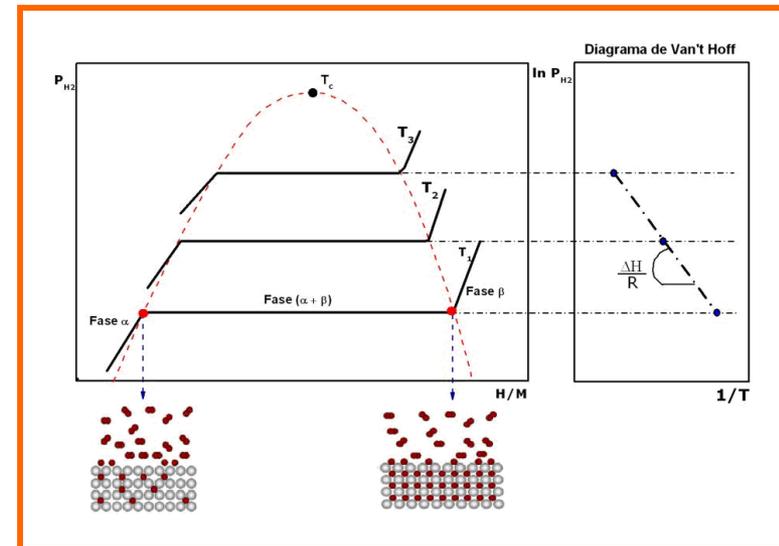


# Termodinâmica dos Hidretos Metálicos

Curva P-C-T de absorção e de dessorção de hidrogênio:



## Diagrama de Van't Hoff



(Adaptado de SANDROCK, G., 1999, Journal of Alloys and Compounds, v.293-295, pp.877-888)



# Termodinâmica dos Hidretos Metálicos

## Outras propriedades dos Hidretos:

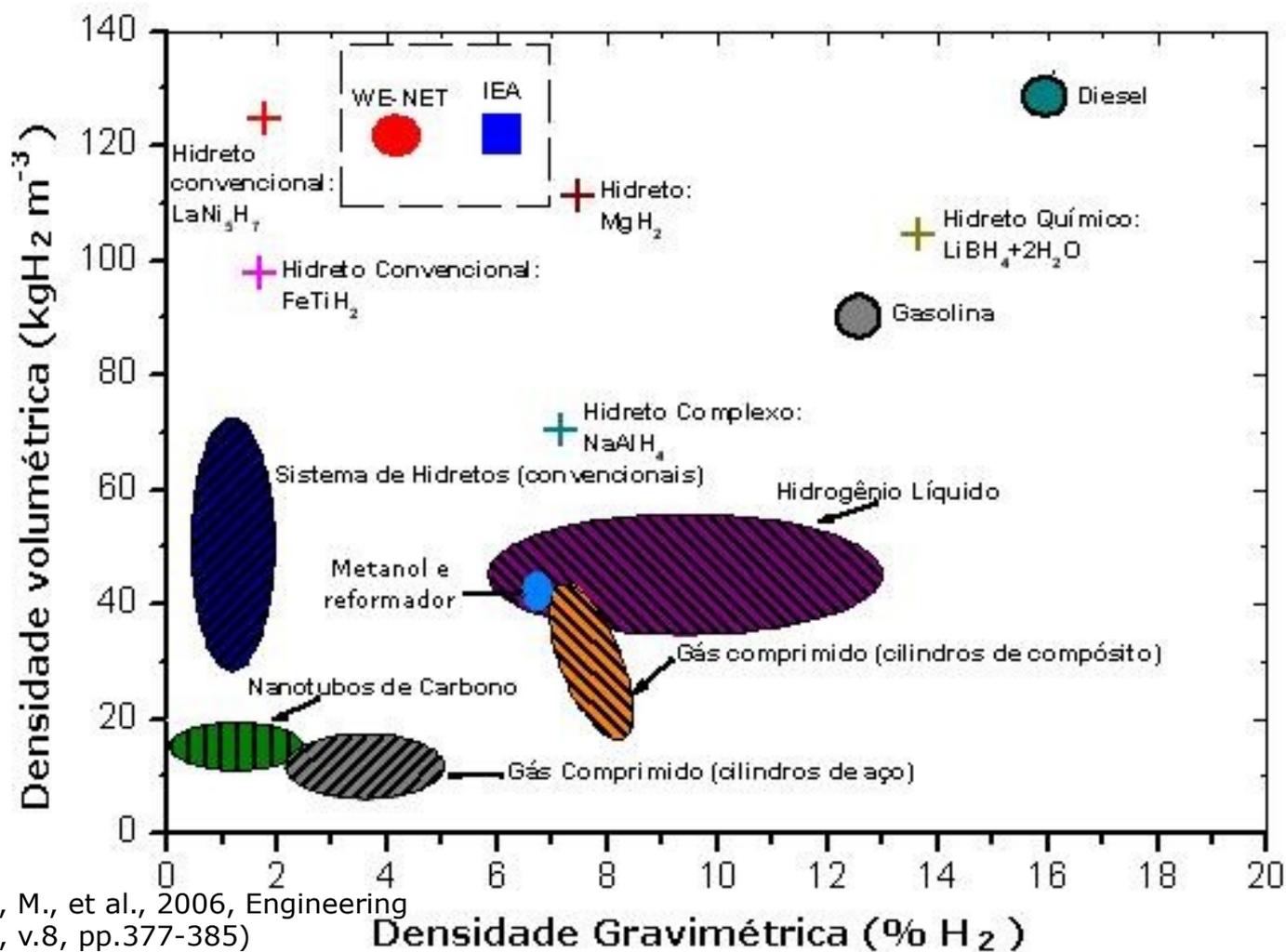
- **Armazenamento reversível.**
- **Ajuste da pressão de equilíbrio.**
- **Decrepitação.**
- **Ativação.**
- **Estabilidade cíclica.**
- **Resistência às impurezas.**
- **Segurança.**
- **Custos.**

## Metas requeridas para os Hidretos:

- **Alta densidade gravimétrica e volumétrica.**
- **Cinética favorável.**
- **Resistência à decrepitação.**
- **Baixa histerese.**
- **Baixa entalpia.**
- **Massa leve.**
- **Custo viável.**
- **Reciclagem.**



# Comparação dos métodos de armazenamento de hidrogênio





# O Magnésio e seus hidretos

## Comparação das propriedades dos hidretos de magnésio:

Propriedades	Hidreto, MgH <sub>2</sub>	Hidreto Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>
Composição	100 % Mg	45,3 % Mg 54,7 % Ni
Pressão de decomposição T: 298 K (25 °C)	1x10 <sup>-7</sup> MPa (1x10 <sup>-6</sup> atm)	1x10 <sup>-6</sup> MPa (1x10 <sup>-5</sup> atm)
Temperatura de decomposição P: 0,1 MPa (1 atm)	552 K (279 °C)	528 K (255 °C)
Capacidade máxima de armazenamento	7,66 % em peso 2,0 H/M	3,6 % em peso 1,33 H/M
Entalpia (-ΔH <sub>f</sub> )	74,5 kJmol <sup>-1</sup>	64,5 kJmol <sup>-1</sup>
Entropia (-ΔS <sub>f</sub> )	135 Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	122 Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>



# O Magnésio e seus hidretos

## **Limitações para aplicação prática**

**Longos períodos de ativação**

**Alta temperatura decomposição do hidreto**

**Capacidade limitada dissociação H<sub>2</sub>**

**Cinética absorção/dessorção desfavorável**

## **Alternativas propostas**

**Adição/substituição elementos de liga ao magnésio**

**Adição de catalisadores e/ou compostos catalíticos**

**Forma de produção da liga**

**Modificação superficial**



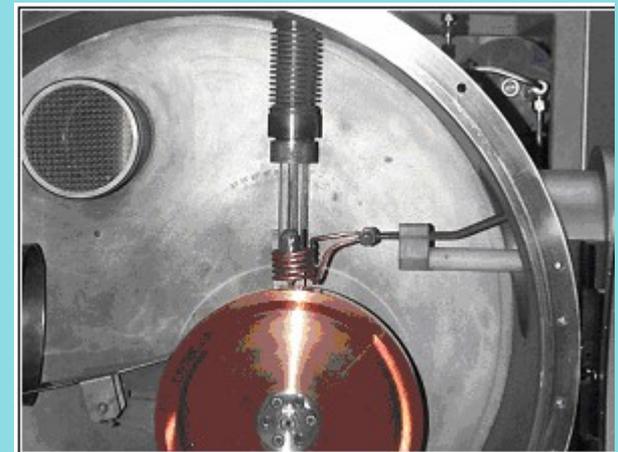
# Produção das ligas de magnésio



Fusão por plasma



Melt-Spinner



Detalhe da câmara de fusão



# Caracterização das propriedades relativas ao hidrogênio

## Equipamento de Sievert



### Condições de Operação:

**Temperatura: ambiente – 673 K.**

**Pressão: 0 – 70 MPa.**

**Hidrogênio ultrapuro.**

**Ativação das amostras  
Cinética de absorção  
Cinética de dessorção  
P-C-T de absorção  
P-C-T de dessorção**

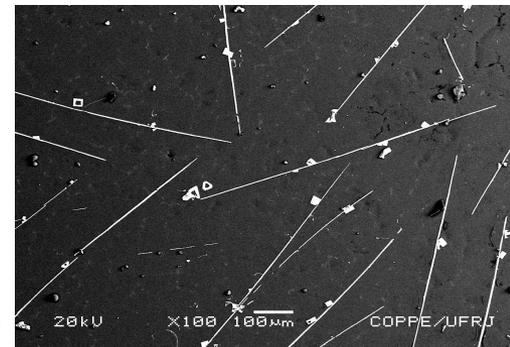
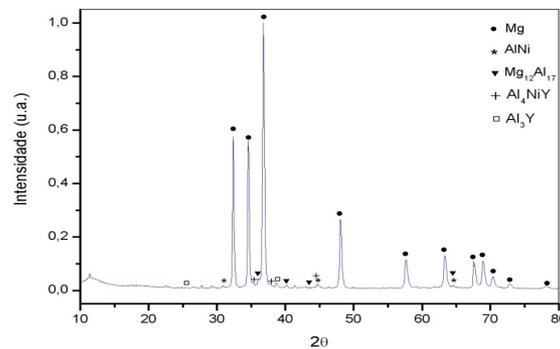
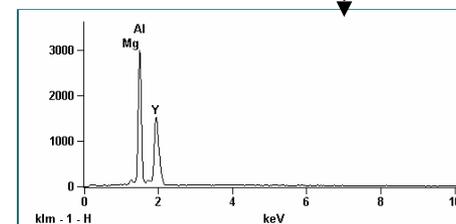
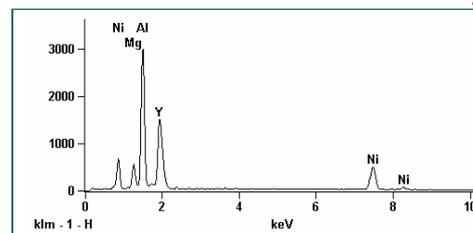
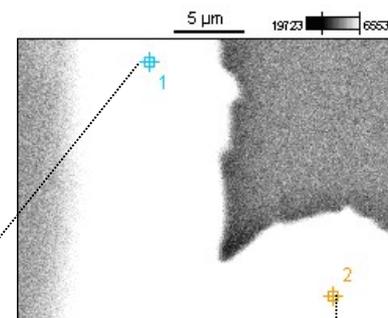
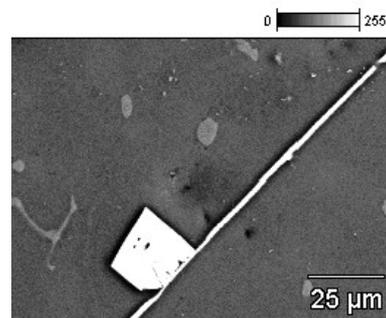
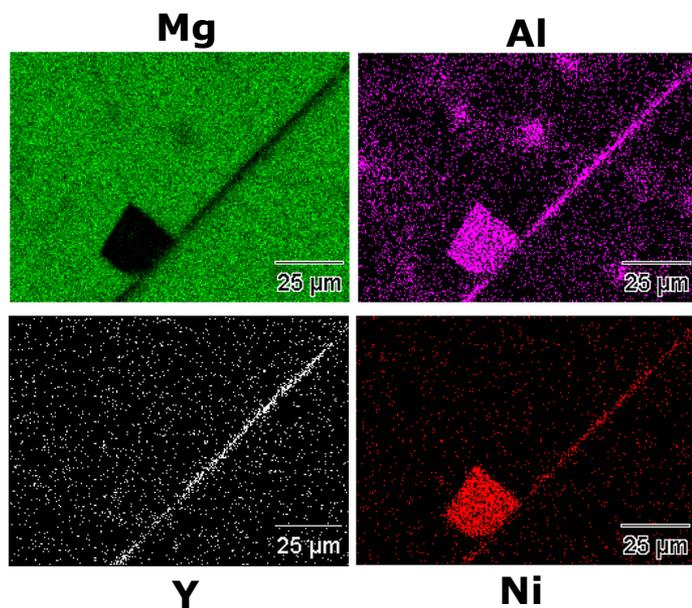
(BUSTAMANTE, L.A.C, 2005, Tese de Doutorado, Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, RJ, Brasil).

(DUARTE, G., 2007, Tese de Doutorado, Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFRJ, RJ, Brasil).



# Liga de Magnésio Mg-5Al-5Y-5Ni

## Detalhes da microestrutura

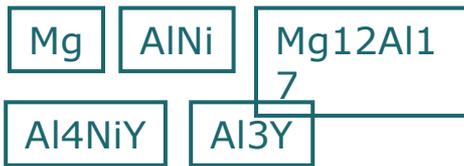


Duarte, G., Bustamante, L.A.C., Miranda, P.E.V. 2007, "Hydriding properties of a Mg-Al-Ni-Nd hydrogen storage alloy". Scripta Materialia, v. 56, pp. 789-792.



# Liga de Magnésio Mg-5Al-5Y-5Ni

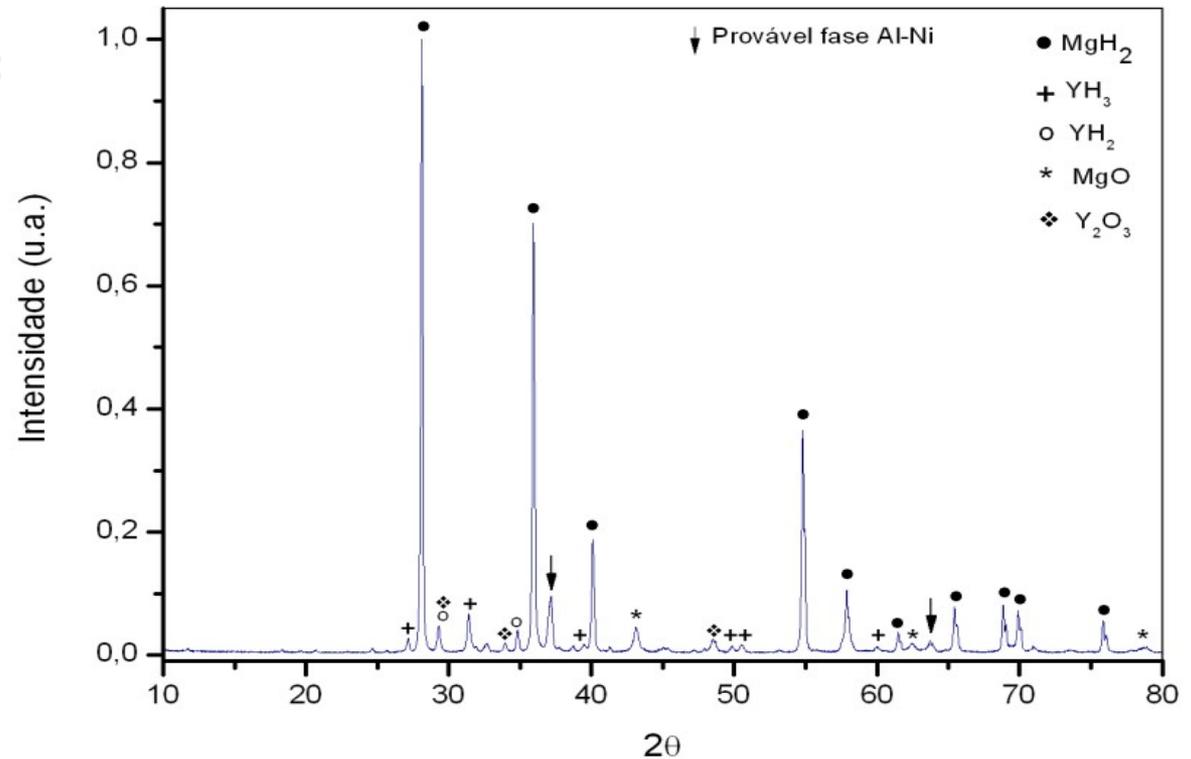
- Fases da liga como fundida:



- Fases da liga hidrogenada:



## DRX da liga hidrogenada

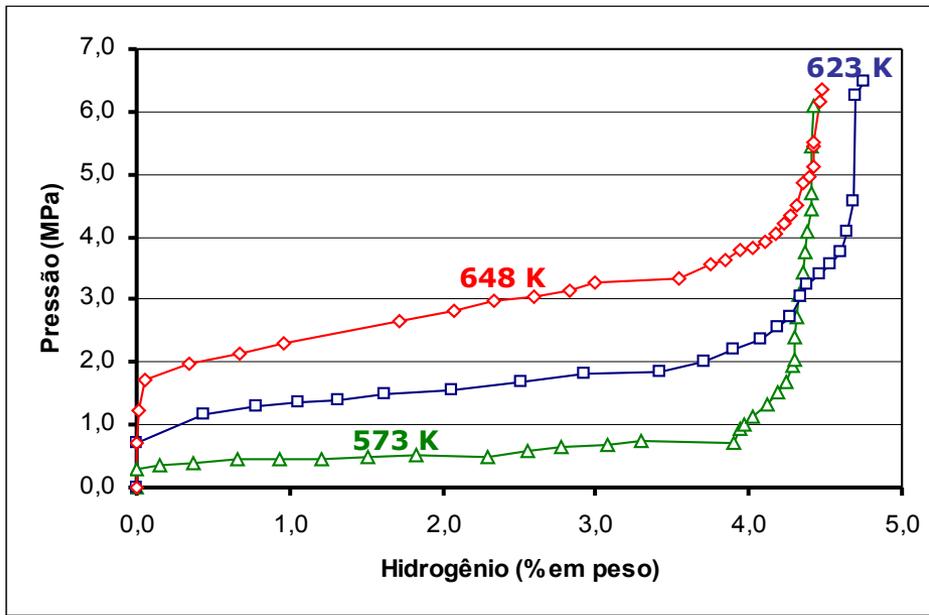




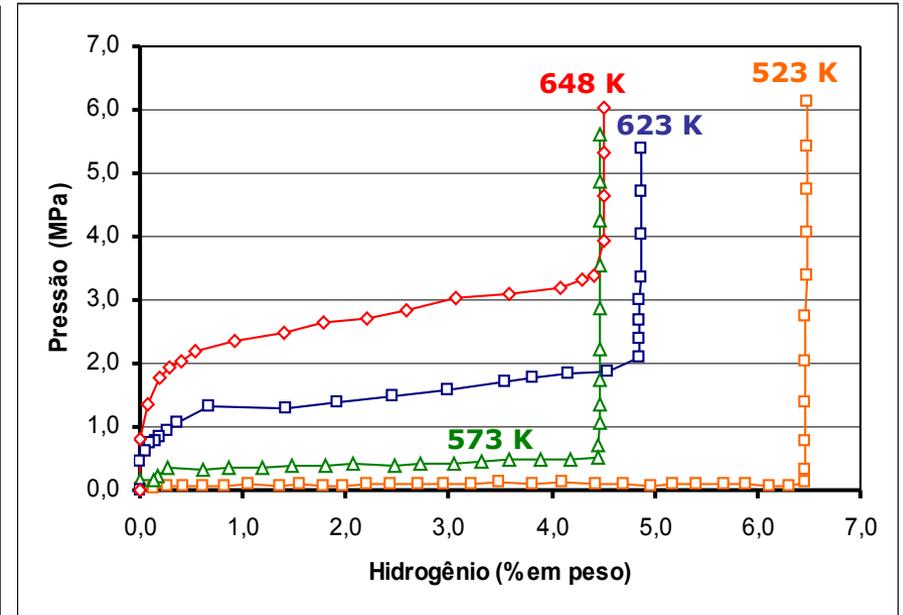
# Liga de Magnésio Mg-5Al-5Y-5Ni

## Curvas P-C-T de Absorção e de Dessorção de hidrogênio

### Absorção



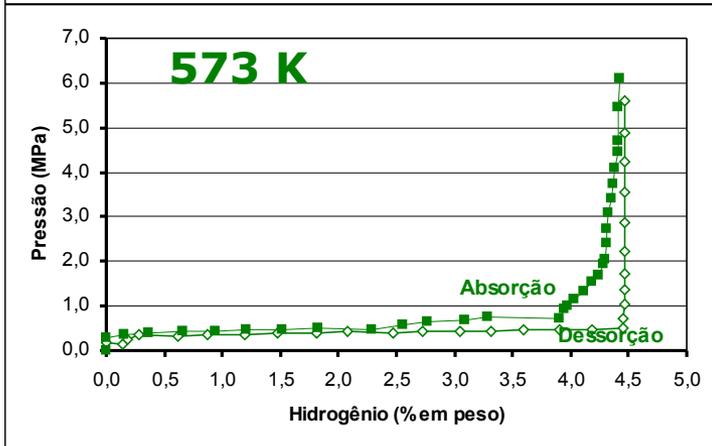
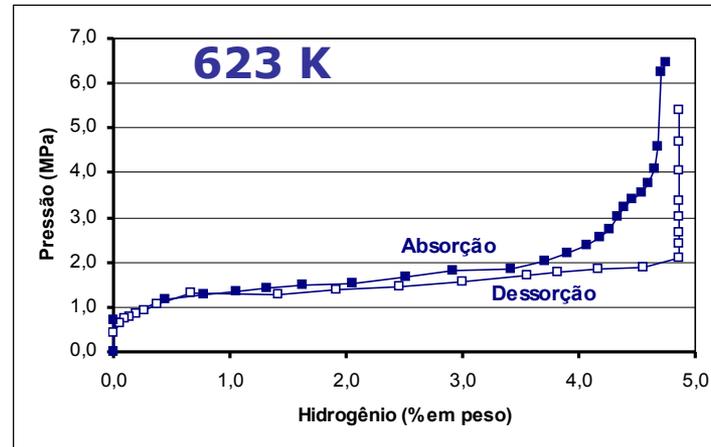
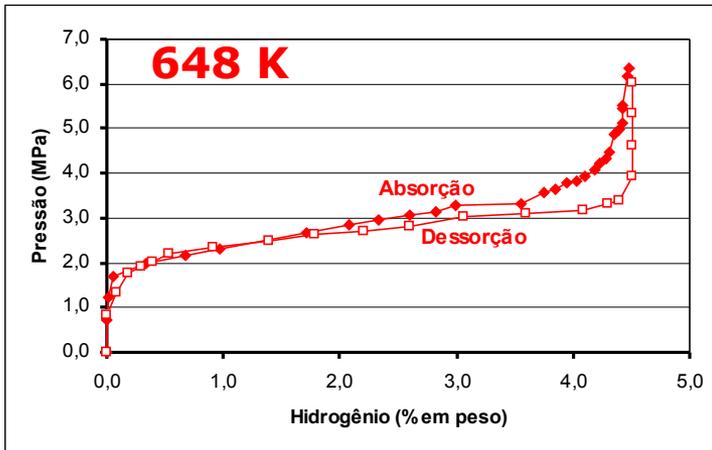
### Dessorção





# Liga de Magnésio Mg-5Al-5Y-5Ni

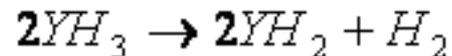
## Curvas P-C-T de Absorção e de Dessorção de hidrogênio



P-C-T de absorção:  
2 patamares (MgH<sub>2</sub> e possível YH<sub>3</sub>)

P-C-T de dessorção:  
1 patamar (MgH<sub>2</sub>)

Decomposição parcial do YH<sub>3</sub>:





## Conclusão

O uso energético do hidrogênio possui vantagens ambientais, tecnológicas e prognóstico de boas perspectivas econômicas.

Requer o desenvolvimento de novas tecnologias e materiais:

- transporte coletivo urbano em ônibus híbrido elétrico com pilha a combustível;
- geração distribuída de energia elétrica com pilha a combustível de óxido sólido alimentada com etanol;
- hidretos metálicos para o armazenamento seguro do hidrogênio.

O Brasil é campo para experimentação precoce devido as suas práticas multicomcombustível, ao seu grande potencial hidráulico e para o uso de energias renováveis, assim como à grande disponibilidade de biomassas de diferentes origens.



## Hidrogênio e o Futuro Energético Sustentável do Estado do Ceará

Universidade Estadual do Ceará

# Novas tecnologias para o uso energético do hidrogênio

**Paulo Emílio Valadão de Miranda | COPPE | PEMM**  
**Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
**[pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br](mailto:pmiranda@labh2.coppe.ufrj.br)**

**Fortaleza, 16 de março de 2011**



**Laboratório de Hidrogênio**  
COPPE| UFRJ  
PEMM