

O COMBUSTÍVEL “HIDROGÉNIO”

FERNANDO MIGUEL SOARES MAMEDE DOS SANTOS*
FERNANDO ANTÓNIO CASTILHO MAMEDE DOS SANTOS**

Resumo

A partir da primeira crise petrolífera, na década de 70, passou-se a considerar o hidrogénio como uma possível fonte de energia, através da conversão electroquímica, usando células de combustível, que até então tinham como grande aplicação prática a utilização em missões espaciais.

O hidrogénio pode ser considerado como uma fonte de energia intermédia, sendo necessário produzi-lo, transportá-lo e armazená-lo antes de o usar. É ainda preciso encontrar soluções tecnologicamente eficientes, económicas e seguras para o seu manuseamento. O hidrogénio é um combustível leve, mas com baixa densidade de massa por m^3 . No entanto, sendo o combustível de utilização mais eficiente, na prática, a relação de volume entre o hidrogénio e os combustíveis convencionais não lhe é assim tão desfavorável.

1. Introdução

Todo o combustível pode libertar uma porção fixa de energia quando reage com o oxigénio para formar água. Esta quantidade de energia é medida experimentalmente e quantificada através do que é designado por poder calorífico superior e poder calorífico inferior. A diferença entre o poder calorífico superior (HHV) e o poder calorífico inferior (LHV) é o “calor de vaporização” e representa a quantidade

* Mestre em Engenharia Electrotécnica e de Computadores na Especialização de Energia, docente na Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Superior Politécnico de Viseu e Encarregado de Trabalhos da Escola Superior de Tecnologia do Instituto Superior Politécnico de Viseu.

** Professor Coordenador de Nomeação Definitiva do Departamento de Engenharia Electrotécnica da Escola Superior de Tecnologia do Instituto Superior Politécnico de Viseu.

de energia necessária para vaporizar o combustível de líquido para combustível gasoso, assim como a energia necessária para converter a água em vapor.

Tabela 1 - Poder calorífico de diferentes combustíveis

Combustível:	Valor do Poder Calorífico Superior (a 25° C e 1 atm)	Valor do Poder Calorífico Inferior (a 25° C e 1 atm)
Hidrogénio	141,86 KJ/g	119,93 KJ/g
Metano	55,53 KJ/g	50,02 KJ/g
Propano	50,36 KJ/g	45,6 KJ/g
Gasolina	47,5 KJ/g	44,5 KJ/g
Gasóleo	44,8 KJ/g	42,5 KJ/g
Metanol	19,96 KJ/g	18,05 KJ/g

O hidrogénio tem a mais alta energia por unidade de peso comparativamente com qualquer combustível, uma vez que o hidrogénio é o elemento mais leve e não tem os pesados átomos do carbono. É por esta razão que o hidrogénio tem sido usado intensamente nos programas espaciais onde o peso é crucial. Especificamente a quantidade de energia libertada durante a reacção do hidrogénio é cerca de 2,5 vezes do poder de combustão de um hidrocarboneto (gasolina, gasóleo, metano, propano, etc...). Assim, para satisfazer um consumo energético, a massa de hidrogénio necessária é apenas aproximadamente uma terça parte da massa de um hidrocarboneto (ver Tabela 1). A alta energia contida no hidrogénio também implica que a energia de explosão do gás hidrogénio seja aproximadamente 2,5 vezes a dos hidrocarbonetos normais. Logo, para a mesma massa as explosões do gás hidrogénio são mais destrutivas e mais rápidas.

Embora o hidrogénio seja o combustível ideal para a maioria das pilhas de células de combustível, existem actualmente poucas infra-estruturas a hidrogénio e este tem que ser produzido a partir de fontes de energia primárias. O tipo de combustível primário usado e o processamento do combustível, feito no local (no caso de produção de energia estacionária) ou a bordo de (no caso de transporte) dependerá da aplicação, da disponibilidade do combustível certo no local e do tipo exacto de pilha de célula de combustível.

Os vários tipos de pilhas de células usam o hidrogénio (ou um composto rico neste) como o combustível preferido, por causa da sua alta reactividade para a reacção electroquímica no ânodo, e porque a oxidação do hidrogénio produz água que é

ambientalmente benigna.

Embora o hidrogénio seja frequentemente produzido no local de consumo com processadores de combustível, por vezes é produzido em grandes fábricas, e é transportado e armazenado para um posterior uso nas pilhas de células de combustível. Já existem algumas infra-estruturas para produção e abastecimento do hidrogénio, pois é usado pela indústria química.

Há quem veja o hidrogénio como um vector de energia (um método de armazenar e transportar energia) do futuro para a substituição dos combustíveis fósseis, sendo este produzido a partir de fontes renováveis de energia.

2. Tecnologias de Produção do Hidrogénio

O hidrogénio é o elemento mais abundante no Universo e o mais leve, sendo também o mais simples da tabela periódica de Mendeleiev. É conhecido desde há centenas de anos como um gás que se obtém quando ácido sulfúrico diluído é posto em contacto com o ferro, sendo inflamável no ar. Henry Cavendish mostrou que o gás hidrogénio se forma pela acção de ácidos como o clorídrico ou o ácido sulfúrico em contacto com metais como zinco e o ferro. Ele também fez explodir misturas deste gás em contacto com o ar com faíscas eléctricas (1784), e encontrou um produto que parecia “água pura”. Mais tarde Antoine Lavoisier explicou os resultados de Cavendish, e deu ao gás o nome de “hidrogénio”, proveniente do grego “formar-água”. Esta decomposição da água nos seus componentes fez cair a ideia, já há algum longo tempo estabelecida de que a água seria apenas formada por um elemento.

Na terra não existe o hidrogénio livre, estando sempre associado a outros elementos e para ser obtido “puro” é necessário gastar energia na dissociação de uma fonte primária. Sendo assim, o hidrogénio não é uma fonte primária de energia mas sim, uma fonte intermediária, por isso não deve ser referido como uma fonte energética, pois é apenas um vector energético, isto é, uma moeda de troca.

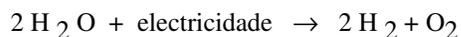
A escolha do melhor método de produção do hidrogénio depende da quantidade que queremos produzir e do seu grau de pureza.

As tecnologias de produção do hidrogénio necessitam de energia sobre alguma forma como calor, luz ou electricidade de forma a que se inicie o processo. São bastante diversificadas, sendo de salientar as seguintes.

2.1 Electrólise da água

Este método baseia-se na utilização da energia eléctrica, para separar os

componentes da água (hidrogénio e oxigénio), sendo o rendimento global do processo da ordem dos 95%.



Um bom método inventado e estudado no final dos anos 80 e nos anos 90, recentemente patenteado (1999), altamente prometededor, não agressivo para o meio ambiente é a obtenção do hidrogénio por electrólise da água usando um electrolisador com uma(s) membrana(s) de troca de protões (PEM – Próton Exchange Membrane).

A energia eléctrica poderá vir de fontes renováveis, como a energia solar, eólica, hídrica, maremotriz, geotérmica, etc ...

Com este tipo de fontes renováveis o uso da electrólise tem como vantagem ser uma forma de produzir hidrogénio perfeitamente limpa. Mas também tem aspectos negativos, como serem necessárias grandes quantidades de energia, sendo que em geral as fontes de energia usadas são não renováveis e conseqüentemente poluidoras.

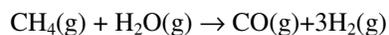


Figura 1 – Electrolisador portátil com tecnologia PEM comercializado pela Protonenergy

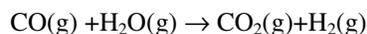
2.2 Vapor reformando o gás natural ou outros hidrocarbonetos

Esta técnica consiste em expor o gás natural ou outros hidrocarbonetos a vapor a altas temperaturas para produzir o hidrogénio, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

Esta tecnologia é usada pela indústria, sendo a maioria do hidrogénio obtido pelo ‘processamento do vapor’ de gás natural (metano):



O passo seguinte é converter o monóxido de carbono com vapor para produzir hidrogénio e dióxido de carbono adicional, resultando maior obtenção de hidrogénio do processo.



O hidrogénio que é possível aproveitar do gás natural através deste processo andará na casa dos 70 a 90%.

Com estes combustíveis fósseis como o metano (CH_4), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e octano (C_8H_{18}) que contêm hidrogénio na sua constituição, têm-se uma forma económica de se obter o gás hidrogénio.



Figura 2 – Fotografia do Processador de Combustível HALIAS™ da Chevron Texaco, na Feira de Hannover em Abril de 2003. Este obtém o hidrogénio a partir do gás natural ou propano, tendo uma capacidade de produção de 120 litros / minuto, sendo a sua potência máxima de 7,5 kW e o rendimento da conversão em hidrogénio de 75%.

Porém este método tem três desvantagens. A primeira é que a produção de hidrogénio com este método, para responder a um consumo posterior fica mais cara por unidade energética, do que se o combustível primário for simplesmente usado por combustão. A segunda é que este método só se aplica aos combustíveis fósseis que são uma fonte não renovável de energia e um dia irão deixar de ser usados como fonte de energia. A terceira é o dióxido de carbono que se liberta para o meio ambiente.

Todos os dias a indústria produz 2831684,66 m³ (100 000 000 ft³) de hidrogénio dos quais 99 % é produzido com este método chamado de vapor reformando

os hidrocarbonetos.

A gaseificação do carvão, seguida de processos de separação, é também uma das técnicas de como se pode obter o hidrogénio a partir do carvão, havendo no presente momento alguns trabalhos de pesquisa nesta área.

2.3 Fotobiológico

Com esta tecnologia alguns micróbios fotossintéticos produzem H_2 nas suas actividades metabólicas usando a energia luminosa. Com o recurso de sistemas catalíticos e de engenharia o grau de produção de hidrogénio pode atingir os 24% de rendimento.

Tem como vantagem ser um método de produção de H_2 limpo e eventualmente poderá ser barato.

A desvantagem deste método é que ainda se precisa de fazer trabalho de pesquisa de forma a que o processo seja melhorado.

2.4 Gaseificação de biomassa e pirólises

Em 1996, investigadores americanos acharam enzimas de duas formas de bactérias resistentes ao calor - uma descoberta em montes de escória de carvão queimando sem chama, a outra em aberturas vulcânicas profundas no Pacífico - onde o gás hidrogénio é libertado a partir de moléculas de glicose. Porque ambas as enzimas são resistentes ao calor, poderão ser usadas com este, o que fará com que as reacções se dêem mais rapidamente.

A madeira e o papel são constituídos por celulose, que é um polímero da glicose, sendo eventualmente possível, o uso destas enzimas para produzir hidrogénio de pedaços de madeira e aparas e de papel usado.

A produção de hidrogénio com este método pode ser o resultado da alta temperatura que o gaseifica, bem como das pirólises de baixa temperatura resultantes da biomassa (resíduos de aglomerados, madeira, mato da limpeza das florestas, resíduos agrícolas, etc...) tendo como catalisador estas bactérias resistentes ao calor. Esta tecnologia está actualmente também disponível para combustíveis fósseis.

2.5 Outras formas de produzir o hidrogénio

Na reunião anual da Associação Americana para o Avanço da Ciência (*American Association for the Advancement of Science*) em Fevereiro de 2000 foi anunciado que tinha sido descoberto um tipo de algas que pode produzir hidrogénio sob

condições cuidadosamente controladas. Um litro da cultura de algas poderá fornecer aproximadamente 3 cm^3 de hidrogénio por hora. A equipa de investigação espera poder vir a aumentar este rendimento para umas 10 vezes.

O Hidrogénio pode ser obtido pela reacção de metais muito reactivos (como cálcio ou sódio) com água, ou, como já mencionado acima, pela acção de ácidos sulfúrico ou clorídrico com metais moderadamente reactivos como o ferro ou zinco.

Algun do hidrogénio que é produzido na indústria usa o processo de Haber quando se fabrica a amónia. Outros métodos incluem processos durante a refinação do crude, durante a fabricação da margarina e do metanol.

O Hidrogénio ganha de dia para dia importância como “o combustível do futuro”, quer para a produção de energia eléctrica, quer para o transporte e no aquecimento da casa.

Cada vez mais hidrogénio será usado para estes propósitos.

3. Distribuição do Hidrogénio

O hidrogénio pode ser produzido em grandes quantidades em fábricas especializadas, ou em pequenas quantidades no local onde é necessário. A produção em grandes quantidades beneficia da economia de escala e a fábrica pode ser localizada perto de uma grande massa de água, indispensável à grande parte dos métodos de produção de hidrogénio. Alguns métodos de produção como a partir do carvão ou da biomassa só podem ter lugar em larga escala.

Alternativamente a produção em pequenas quantidades pode reduzir os problemas relacionados com o transporte, com a energia, que pode ser facilmente obtida da electricidade, do gás natural, solar, etc... Com a produção local, devido a existência não de uma grande unidade produtora, mas várias dispersas, a quantidade de equipamento utilizado na produção de hidrogénio é significativamente maior, aumentando os custos de manutenção em relação à produção em larga escala. Se for necessária uma quantidade bastante pequena, os combustíveis fósseis poderão ser processados a bordo por exemplo de um carro “movido” a células de combustível, embora estes sistemas sejam complexos e caros.

Uma infra-estrutura de energia com base no hidrogénio inclui a produção, o armazenamento, as estruturas e métodos de transporte, estações de abastecimento para instalações de potências, as várias tecnologias que convertem o combustível hidrogénio em energia para edifícios, veículos e aplicações portáteis.

Hoje em dia 83% do hidrogénio é produzido fundamentalmente de forma descentralizada no próprio local de consumo. Fabricando-se o hidrogénio onde é

necessário, são evitados o alto custo e a ineficiência do transporte de energia e pode ser tirado o proveito da alta eficiência do transporte de outras formas de energia.

Os outros 17% do hidrogénio usado são fundamentalmente distribuídos e transportados por “pipelines”, garrafas e tanques.

O transporte do hidrogénio gasoso efectuado por “pipelines” é semelhante ao usado para a distribuição do gás natural. Um “pipeline” é uma rede de tubagens que permitem a circulação do hidrogénio sob a forma gasosa das instalações de produção deste gás para as indústrias em áreas fortemente industrializadas, bem como, em ligações mais curtas entre a produção local e os locais de consumo. As redes dos E.U.A. de gás hidrogénio têm um comprimento total de aproximadamente 752 Km, tendo os tubos de gás hidrogénio 30,48 cm (12 polegadas) de diâmetro e não os 91,44 cm (36 polegadas) usados nas redes de gás natural. Encontram-se em funcionamento no Texas, Louisiana, Califórnia e Indiana sendo operadas por multinacionais especializadas nomeadamente: *Air Liquide Group*, *Air Products and Chemicals Inc* e *Praxair Inc*.

Devido às diferenças de densidade energética entre os dois combustíveis (Hidrogénio e Gás Natural) em termos de volume, debaixo de condições idênticas deve ser bombeado três vezes mais volume de hidrogénio para se conseguirem idênticas quantidades de energia.

Nos “pipelines” de hidrogénio é preciso ter presente que pequenas aberturas, juntas ou soldaduras mal feitas podem dar origem a fugas, devido às moléculas do gás hidrogénio serem muito pequenas. Um outro problema com a distribuição do hidrogénio é este poder reagir com as paredes de metal do “pipeline”, desgastando-as com o tempo e até mesmo poderem vir a aparecer fugas. Para se evitarem estes problemas recorrem-se a métodos que incluem a mistura do gás hidrogénio com outros gases ou o uso de cimento comprimido, plásticos ou vários aços na construção do pipeline ou à adição de inibidores desta reacção no próprio tubo.

A deslocação do gás hidrogénio rege-se pelas leis dos gases, sendo que o armazenamento quer em depósitos ou “pipelines” deve ter sempre em conta o comportamento dos gases no que diz respeito à pressão, temperatura e volume.

O hidrogénio também pode ser distribuído sob a forma gasosa em cilindros e reboques com tanques próprios para o efeito, com pressões normalizadas da ordem dos 150 a 400 bar (200 e 300 bar são as pressões normalizadas no nosso país), embora sejam possíveis pressões mais elevadas, bem como, o transporte em camiões, vagões e barcos.

Para distribuições a grandes distâncias superiores a 1000 milhas (1609,344 Km) o hidrogénio é transportado normalmente sob a forma líquida evaporando-se no local de uso.

Relativamente ao transporte de hidrogénio na forma líquida também pode ser

feito por camiões, barcos e vagões. Estes devem possuir tanques refrigerados com bons isolamentos de forma a que o hidrogénio se mantenha frio e se evite a passagem das moléculas do estado líquido para o gasoso.

Na actualidade, um grande consumidor de hidrogénio líquido é a NASA, com os seus projectos de exploração espacial. Nos E.U.A. apenas existem actualmente 6 instalações de produção do hidrogénio liquefeito, correspondendo estas a apenas 2% da produção total do hidrogénio produzido nesse país.

4. Formas de Armazenamento do Hidrogénio

Em qualquer veículo em que não é fornecida a potência através de baterias ou por uma provisão externa de energia eléctrica, a energia é armazenada a bordo na forma de combustível que pode ser consumido e convertido em outras formas de energia. Aspectos importantes como a segurança, o espaço necessário para armazenar o combustível suficiente, para assegurar um bom abastecimento, e as condições que são precisas para o armazenamento devem ser tidos em consideração.

Relativamente aos aspectos da segurança há uma percepção pública difundida que o hidrogénio é perigoso. Mas durante quase um século e meio, muitas cidades foram iluminadas por gás de carvão, e durante mais de um século foi usado por milhões de pessoas para cozinharem. Tipicamente, 50% do volume de gás de carvão era hidrogénio.

Vários estudos aprofundados, inclusive um recente pela Agência Nacional Norte-Americana de Padrões (*U.S. National Bureau of Standards*), estabeleceram que os perigos de usar hidrogénio como um combustível são diferentes do petróleo/gasolina ou gásóleo, mas nenhum é maior do que o destes. O hidrogénio é certamente inflamável e explosivo no ar, tendo valores comparáveis ou melhores que os combustíveis. Qualquer fuga de hidrogénio dispersar-se-á rapidamente subindo no ar por causa da sua baixa densidade, bem como, uma chama de hidrogénio também subirá em lugar de espalhar horizontalmente.

Quanto à questão do espaço este depende do método de armazenamento que seja usado.

O processamento dos hidrocarbonetos ou metanol poderá ser bem uma fase intermédia para a transição para uma economia do hidrogénio em larga escala.

Se a combustão é eficiente a 100%, a energia libertada num dm^3 de petróleo é aproximadamente igual àquela que a combustão de 30 dm^3 de hidrogénio liberta à pressão de 100 atmosferas.

Onde existe mais espaço disponível o hidrogénio pode ser armazenado na

forma gasosa, sendo comprimido. Este método de armazenamento é usado por exemplo nos tectos dos autocarros com pilhas de células de combustível PEMFC das frotas de Chicago e Vancouver (que têm uma autonomia de cerca de 550 km), e em unidades de pilha de células de combustível usadas nas habitações.

As condições de armazenamento têm a ver com certas formas de armazenamento que requerem condições específicas, sendo o caso do armazenamento do hidrogénio no estado líquido. O hidrogénio líquido tem a desvantagem de ter que estar a uma temperatura muito baixa, pois evapora-se a -253°C , de forma que quando está debaixo de pressão, precisa de muita energia para se liquefazer e manter frio, o que torna o processo bastante caro, e menos eficiente energeticamente.

O armazenamento por absorção em um metal ou por formação de um hidreto de metal é muito caro, e depois do seu armazenamento é preciso aquecimento a 300°C antes do hidrogénio ser libertado.

Postos estes aspectos em consideração resta pois fazer uma breve descrição de cada um dos métodos possíveis para o armazenamento do combustível hidrogénio.

4.1 Hidrogénio Líquido

O hidrogénio é um gás à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, com uma forte diminuição da temperatura pode condensar-se, passando para o estado líquido. Consegue-se armazenar uma quantidade maior de hidrogénio por unidade de volume, bem como, facilitar o seu transporte (fornecimento em maiores quantidades). A conversão do hidrogénio do estado gasoso para o estado líquido requer uma grande quantidade de energia sendo um processo caro (cerca de 40% da energia contida no hidrogénio pode ser perdida), pois como já foi referido só se mantém líquido a temperaturas inferiores a -253°C . Isto pode ser uma desvantagem, mas em contrapartida precisam-se de pequenos espaços para guardar grandes quantidades de energia, o que torna este método ideal para a aplicação em automóveis e aviões pois os tanques podem ser pequenos e leves. O hidrogénio líquido é consideravelmente mais denso que o gasoso mas ainda é muito mais volumoso que a gasolina. Sistemas com iguais quantidades de energia podem ser 4 a 10 vezes mais pesados do que um tanque a gasolina equivalente.

Os perigos do hidrogénio liquefeito são menores que o comprimido, pois se existir uma fuga o combustível vai ter de aquecer de forma a ir evaporando-se e vai libertando-se sobre a forma gasosa mais lentamente para a atmosfera. O uso, manipulação e conhecimentos do hidrogénio líquido estão muito avançados e mesmo com aplicações práticas, nomeadamente na indústria automóvel com as pilhas de células de combustível.

4.2 Armazenamento do hidrogénio sob a forma de gás comprimido

Esta tecnologia está actualmente disponível nomeadamente sob a forma de cilindros (botijas) ou tanques sobre pressão, sendo um método de armazenamento directo amplamente usado quando são necessárias pequenas quantidades de gás.

O hidrogénio armazenado deste modo pode ser fornecido à indústria, estabelecimentos de investigação e de ensino podendo estes cilindros (botijas) ou tanques serem facilmente obtidos em vários tamanhos, logo também para pequenos equipamentos com pequenas pilhas de células de combustível.

Pode ser usada a mesma tecnologia que é desenvolvida para armazenamento de gás natural para o hidrogénio, podendo ser os cilindros (botijas) ou tanques de variados materiais, nomeadamente: aço, alumínio ou plástico.

Este método é bom para utilizações onde o espaço disponível não é problema, podendo o hidrogénio ser comprimido em tanques ou outro tipo de recipiente próprio.

A pressão de compressão do hidrogénio pode andar entre 200 e 250 bar para tanques de armazenamento de 50 litros, normalmente de alumínio ou carbono (grafite), podendo ser usados em pequenos projectos industriais ou nos transportes.

Se for comprimido o hidrogénio para utilização em larga escala as pressões podem atingir os 500-600 bar, aumentando a densidade do armazenamento à medida que a pressão aumenta.

Relativamente ao custo da compressão do hidrogénio para uma pressão de 350 bar poderá ser exigida uma energia de aproximadamente 5% do valor energético total do hidrogénio a comprimir, variando este valor com a capacidade do fluxo e a eficiência dos compressores usados.

As vantagens principais de se armazenar o hidrogénio como gás comprimido são: simplicidade e a inexistência de perdas energéticas com o passar do tempo (após a compressão do H₂).

Este método de armazenamento é amplamente usado em aplicações onde a solicitação de hidrogénio é variável e não é muito alta, nomeadamente em unidades de pilha de células de combustível, nos autocarros, automóveis, em habitações, em estabelecimentos comerciais e industriais.



Figura 3 – Fotografia de um depósito feito de material com compostos de carbono, de armazenamento do hidrogénio sob a forma comprimida aplicado numa bicicleta eléctrica. Fotografia tirada na Feira de Hannover em Abril de 2003.

4.3 Absorção do gás em sólido

Este é um método pouco conhecido sabendo-se apenas que as técnicas de absorção de carbono consistem na ligação do carbono com átomos de hidrogénio.

É introduzido o hidrogénio num recipiente com um substrato de partículas finas de carbono, onde este é seguro por forças moleculares.

O carbono absorve o hidrogénio de -185 a -85°C e de 21 a 48 bar, aumentando a quantidade absorvida a temperaturas mais baixas. Aquecendo a 150°C o hidrogénio é libertado.

Este método de absorção do gás em sólido (carbono) pode aproximar-se à densidade do armazenamento do hidrogénio líquido e é também uma forma muito segura de armazenamento tal como no armazenamento com hidretos em alta e baixa temperatura.

A vantagem do carbono é que pode ser produzido de forma económica em grandes quantidades. Este sistema para armazenamento de hidrogénio não foi ainda completamente desenvolvido, mas os investigadores dizem que esta tecnologia será comercialmente viável dentro de três anos.

4.4 Microesferas

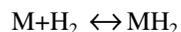
Sendo uma tecnologia em desenvolvimento, as esferas de vidro muito pequenas podem guardar o hidrogénio a altas pressões. As esferas são carregadas com o gás hidrogénio a altas temperaturas, deixando-o passar através das paredes de vidro. Com o abaixamento da temperatura o hidrogénio é guardado dentro destas paredes.

Uma vez armazenado, as bolas podem ser guardadas a condições ambientes sem perda de hidrogénio. Com o fornecimento de algum calor o hidrogénio pode ser

libertado. Actualmente estão a ser feitas experiências para se conseguir aumentar a taxa de libertação do hidrogénio quebrando-se as esferas.

4.5 Hidretos químicos (metálicos) em alta e baixa temperatura

Os vários tipos de metais com alguma percentagem de pureza ou puros podem combinar-se com o hidrogénio (sob alguma pressão). A equação geral é:



Estes decompõem-se quando aquecidos havendo uma libertação de hidrogénio (pode ser aproveitado o calor libertado da pilha de células de combustível). O hidrogénio pode assim ser armazenado em metais com densidades mais elevadas do que pela compressão simples.

É um sistema seguro (considerado muito mais seguro que um tanque de gasolina líquida) pois o hidrogénio é armazenado a uma pressão insignificante e assim a fuga não se dá de modo rápido e perigoso. Além disso a temperatura do recipiente cai com a libertação do hidrogénio inibindo a libertação deste. Estes tipos de sistemas de armazenamento são eficientes, sendo necessário utilizar um metal com boa capacidade de absorção a temperaturas apropriadas.

A curva da figura abaixo mostra que a pressão no recipiente aumenta com temperaturas mais elevadas e decresce com o decréscimo da temperatura.

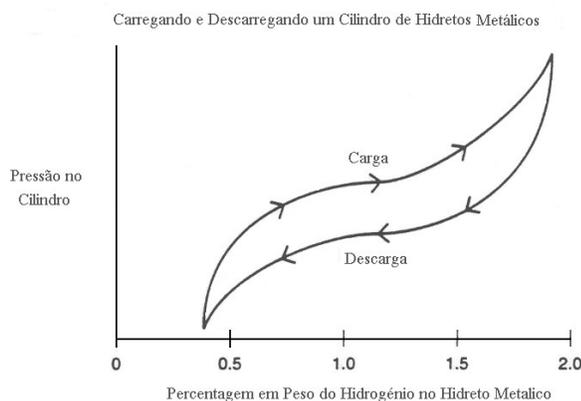


Figura 4 – Variação da pressão e da percentagem em peso do hidrogénio durante a carga e descarga dum cilindro de hidretos metálicos

Quando as moléculas do hidrogénio chegam à superfície dos hidretos químicos

(metálicos) livres são separadas em dois átomos de hidrogénio. Estes átomos são tão pequenos que conseguem entrar dentro da estrutura de liga de metais e vão ocupar os espaços entre os átomos metálicos.

Este tipo de absorção num metal ou por formação de um hidreto de metal é dispendiosa, pois depois do armazenamento do hidrogénio em alguns (metais ou hidretos) é preciso gastar energia de forma a contrariar o esfriar resultante da libertação do hidrogénio, evitando-se a diminuição do ritmo da libertação.

As desvantagens são particularmente notáveis quando são armazenadas quantidades maiores de hidrogénio, por exemplo em veículos devido à energia específica ser pobre (relação energia armazenada por peso). Estes podem ser até 30 vezes mais pesados e 10 vezes maiores que um tanque de gasolina com o mesmo conteúdo de energia.

Existe também a desvantagem do problema do aquecimento durante o enchimento e o esfriar durante a libertação do hidrogénio, o que é um problema grave, pois estas variações de temperatura podem degradar o tempo de vida dos hidretos químicos.

Um aspecto importante a ter em consideração é que o hidrogénio armazenado deve ter um grau de pureza muito elevado de forma a que não existam impurezas que reajam com o recipiente e o danifiquem, especialmente no que diz respeito a resíduos de monóxido de carbono, oxigénio e água.

Esta forma de armazenamento a baixa pressão é indicada para aplicações portáteis que usem as pilhas de células de combustível, simplificando os sistemas de fornecimento do combustível.



Figura 5 – Tanque de hidretos químicos fabricado pela empresa Hera com uma capacidade de 20 m³. Fotografia tirada na Feira de Hannover em Abril de 2003.

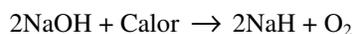
4.6 Hidretos alcalinos

Este método de armazenamento do hidrogénio é uma variação recente dos hidretos, oferecendo mais algumas vantagens do que os métodos anteriores.

Envolve a utilização do hidróxido de sódio, potássio ou componentes de lítio. Estes compostos de hidretos reagem com a água e libertam hidrogénio sem a adição externa de calor.

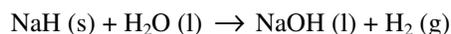
Actualmente o processo comercialmente mais desenvolvido envolve o uso do hidróxido de sódio (NaOH) que está disponível abundantemente como um material desperdiçado da indústria do papel, dos tecidos, do plástico, do petróleo e de outras indústrias.

O hidróxido de sódio (NaOH) é convertido em hidreto de sódio (NaH) pela separação do oxigénio com a adição de calor. A reacção que se dá é a seguinte:



O hidreto de sódio é assim petrificado, podendo ser guardado coberto com um plástico ou transportado facilmente.

Para produzir o hidrogénio as pedras são cortadas consoante o tamanho necessário sendo depois mergulhadas na água. A reacção que se dá é a seguinte:



Esta é uma reacção que se dá rapidamente libertando-se hidrogénio sob pressão. Além do hidrogénio é também libertado hidróxido de sódio que pode ser recuperado e permitir que o processo original seja novamente repetido.

As vantagens deste processo são as mesmas dos outros hidretos metálicos, de não requererem pressões altas ou temperaturas criogénicas para o funcionamento. Podem ainda ser somadas outras vantagens em relação aos hidretos metálicos, nomeadamente não exigirem calor para a libertação do hidrogénio, acabam os problemas de contaminação e os requerimentos a nível de estruturas de armazenamento. O processo de produção do hidrogénio pode ser controlado com alguma facilidade através das quantidades dos reagentes intervenientes na reacção.

Como os sistemas de hidretos metálicos, os de sódio são pesados e têm uma

densidade de energia comparável aos outros hidretos. Uma outra desvantagem dos hidretos de sódio tem a ver com a sua elevada dureza que dificulta o corte das pedras de sódio.

Este processo é interessante como uma combinação de produção e armazenamento de forma conjunta.

4.7 Nanotubos de carbono

Investigadores da Universidade Nordeste Boston (*Northeastern University Boston*), afirmaram em Dezembro de 1996 que fizeram um sólido cristalino, constituído por tubos muito pequenos de carbono ('nanotubes') que podem armazenar hidrogénio debaixo de pressão até 300% da sua própria massa. Segundo os investigadores, com um volume de 'nanotubes' igual ao tamanho de tanque de gasolina dum automóvel, permite a este uma autonomia de cerca de 8000 Km. Outros investigadores não têm atingido estes valores, alguns informaram que o material de nanotube pode armazenar 8% de hidrogénio da sua massa. Até mesmo estes resultados são bons, e se forem confirmados aumentos, existe a possibilidade de simplesmente se trocar um recipiente pequeno de hidrogénio por um completamente carregado nos supermercados ou de o encher nas estações de combustíveis.

4.8 Metanol

O metanol tem sido avaliado como um combustível aceitável para os automóveis, pois é um líquido que tem na sua constituição um alto conteúdo de hidrogénio.

O hidrogénio armazenado no metanol é extraído, embora a perda de energia nestes processos seja alta e a eficiência do sistema é por isso muito baixa. Esta situação pode ser melhorada através da construção de uma pilha de células de combustível que trabalhe directamente com metanol de alta eficiência.

O metanol tem a desvantagem de ser um fluido extremamente venenoso, com muitas semelhanças do etanol., pode com este ser acidentalmente confundido.

Tem-se por vezes assistido a certas afirmações de que o metanol pode ser transportado e pode ser "controlado" do mesmo modo que a gasolina, mas isto não é assim. O metanol é muito corrosivo, e uma fuga descontrolada de metanol poderia causar graves danos no ambiente.

Caso seja implementada em larga escala a distribuição de metanol, poderá resultar na libertação de substâncias venenosas para os humanos e animais.

Um armazenamento de metanol de forma segura poderá ser uma solução cara.

4.9 Gasolina e outros hidrocarbonetos

A gasolina e a nafta são uma forma de armazenamento de hidrogénio, pois são constituídas por este gás, que poderá ser retirado destes hidrocarbonetos. Muita pesquisa e desenvolvimento tem sido efectuado nesta área, muitas vezes com o apoio de grandes companhias petrolíferas. Estas investiram somas enormes numa infra-estrutura de gasolina e outros combustíveis fósseis, e estão a ficar preocupadas com o futuro. Estas soluções, tal como com o metanol, oferecem uma atractividade menor que as baseadas em hidrogénio ‘puro’, e são também tecnicamente muito mais complicadas. Um processador que transforme a gasolina em hidrogénio precisa de aproximadamente 30 minutos para aquecer antes de poder ser usado. Este processo levaria também à libertação de gases nocivos em particular CO e NO_x.

Sendo assim o armazenamento do hidrogénio sob a forma de combustível fóssil (num hidrocarboneto), numa economia futura baseada no hidrogénio parece ser uma solução pouco aceitável actualmente e no futuro, quer por questões técnicas, quer pelo cada vez maior cuidado com o meio ambiente.

5 Conclusões

Os combustíveis fósseis são um bem escasso, na posse de apenas alguns países, que cada vez se vão tornando mais caros e cuja utilização liberta poluentes.

Neste contexto, procura-se uma forma alternativa e competitiva de produzir energia que possa vir a substituir os combustíveis fósseis. Esta pode estar nos combustíveis hidrogenados.

Uma possibilidade que se põe actualmente e é tecnicamente possível é a substituição das infra-estruturas de armazenamento dos combustíveis fósseis por hidrogénio, ou até mesmo através de metanol (processamento a bordo do equipamento), o que significaria custos volumosos a conversão das estações de abastecimento.

Foi calculado que uma infra-estrutura deste tipo para o hidrogénio puro para os Estados Unidos da América, tem um custo aproximado de \$300 bilhões e para o metanol de cerca de \$100 bilhões. Porém este custo vai depender, ainda e de modo considerável, do método usado para armazenar o hidrogénio.

Para que se dê uma transformação do mercado actualmente dominado pelos combustíveis fósseis para os combustíveis hidrogenados há que continuar o desenvolvimento da tecnologia do hidrogénio (a nível da segurança, produção, distribuição, armazenamento e utilização) de forma a que esta ganhe cada vez mais competitividade.

Bibliografia

1. Fernando Miguel Soares Mamede dos Santos, Células de Combustível: Uma Tecnologia para a Geração Distribuída, Dissertação de Mestrado apresentada na Universidade de Coimbra, orientada pelo Professor Doutor Humberto Manuel Matos Jorge, do Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores, 2003.
2. Fernando Miguel Soares Mamede dos Santos, A Geração Distribuída e as Células de Combustível, trabalho da disciplina de Seminário de Sistemas de Energia do MEEC da FCTUC, orientado pelo Professor Doutor Humberto Manuel Matos Jorge, do Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores, Setembro de 2002.
3. Fernando Miguel Soares Mamede dos Santos, Estudo da tecnologia PEM aplicada à produção de energia eléctrica, trabalho da disciplina de Laboratório de Sistemas de Energia do MEEC da FCTUC, orientado pelo Professor Doutor Humberto Manuel Matos Jorge, do Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores, Setembro de 2002.
4. Artigo: ‘Células de Combustível: Uma Tecnologia Para a Geração Distribuída ’ da Aatoria de Fernando Miguel Soares Mamede dos Santos, Humberto Manuel Matos Jorge e Fernando António Castilho Mamede dos Santos apresentado num Simpósio sobre energias renováveis em Portugal na Figueira da Foz de 6 a 7 de Maio de 2004 e publicado no Livro: ‘O Estado Actual das Tecnologias Energéticas, Estratégias e Políticas Económico-Financeiras’ da Associação Portuguesa para a Promoção e Desenvolvimento da Engenharia Electrotécnica.
5. Artigo ‘Células de Combustível’ da Aatoria de Fernando António Castilho Mamede dos Santos e Fernando Miguel Soares Mamede dos Santos publicado em *Spectrum, Millenium* (Revista do Instituto Superior Politécnico de Viseu), página 146 em Dezembro de 2004.
6. ‘HYDROGEN The Fuel for the Future’, U.S. Department of Energy (DOE), Março 95.
7. Eleventh Edition, Michael A. Peavey, Fuel From Water: Energy Independence With Hydrogen, manhattanproject, Louisville, 2004.

8. “A National Vision of America`s Transition to a Hydrogen Economy – To 2030 and Beyond”, United States Department of Energy, Washington, Novembro de 2001.

9. Martyn Berry e Averil Macdonald, ‘Science through Hydrogen Clean Energy for the Future’, Berlin-Germany, 2000.

10. Averil Macdonald, ‘Physics through Hydrogen Clean Energy for the Future’, Berlin-Germany 2000.



Carro de marca OPEL (modelo Zafira) da General Motors apresentado na Feira de Hannover (2003) que usa como combustível o hidrogénio.