

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

INDICADORES DO PATENTEAMENTO DE MATERIAIS ARMAZENADORES
DE HIDROGÊNIO VOLTADOS PARA O MONITORAMENTO TECNOLÓGICO

Sergio Manuel Oviedo Díaz

São Carlos
2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

INDICADORES DO PATENTEAMENTO DE MATERIAIS ARMAZENADORES
DE HIDROGÊNIO VOLTADOS PARA O MONITORAMENTO TECNOLÓGICO

Sergio Manuel Oviedo Díaz

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Daniel Rodrigo Leiva
Coorientador: Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)O

O96i Oviedo Díaz, Sergio Manuel
Indicadores do patenteamento de materiais
armazenadores de hidrogênio voltados para o
monitoramento tecnológico / Sergio Manuel Oviedo
Díaz. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
73 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2016.

1. Armazenamento de hidrogênio. 2. Materiais
armazenadores de Hidrogênio. 3. Bibliometria. 4.
Indicadores de patentes. 5. Monitoramento tecnológico.
I. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais ***Manuel Oviedo e Dalida Díaz.***

E ao povo Brasileiro.

CURRICULUM VITAE

Químico pela *Universidad de Córdoba* (Colômbia, 2013)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Sergio Manuel Oviedo Diaz, realizada em 13/05/2016:

Prof. Dr. Daniel Rodrigo Leiva
UFSCar

Prof. Dr. José Angelo Rodrigues Gregolin
UFSCar

Prof. Dr. Ricardo Mendes Leal Neto
IPEN

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer imensamente a Deus por ser o melhor químico, e minha fonte exotérmica de espiritualidade.

Agradeço à minha família, meus pais Manuel Oviedo e Dalida diaz, meus irmãos Janny, Ana, Manolo e Hayder, e a Fiore. Não chegaria tão longe sem vocês ao meu lado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, a CAPES, pelo financiamento desta pesquisa, ao pessoal da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em especial ao Marcelo Cavallaro.

Ao NIT/Materiais por me incluir como membro ativo, e pelo ambiente proporcionado para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço especialmente a Lucas Chanchetti por todo o seu apoio.

Aos membros da banca, professores José Angelo Rodrigues Gregolin e Ricardo Mendes Leal Neto, pelas suas valiosas contribuições. Também aos meus orientadores Daniel Leiva e Tomaz Ishikawa pela paciência e esforço.

À Cintia Bertazzi por tudo, Aldair Alvarez, Antonio Conserva, Bráulio Oliveira, Davila Martins, Douglas Milanez, Guillermo Cuadrado, Iris Giovanneli, Isaac Sanchez, Jonathan de la Veja, Juan Diaz, Leandro Faria, Luis Romero, Marcela Torres, Micherlangela Rocha, Monica Guerrero, Ramon Salinas, Regiane Oliveira, Robson Monteiro, Thais França, Vera Lui, Yurani Peña. Enfim, gostaria de agradecer a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

O hidrogênio é considerado o vetor energético do futuro, devido ao seu alto teor energético e possibilidade de produção sustentável. No entanto, sua implementação mais ampla depende da superação de desafios tecnológicos, especialmente para o seu armazenamento em um sistema seguro, compacto, de baixo peso e alta capacidade gravimétrica. Nas últimas décadas, diferentes materiais armazenadores de hidrogênio (MAH) tem sido investigados, tais como hidretos simples, borohidretos, redes metalorgânicas (MOFs), alanatos, ligas intermetálicas AB_5 , amônia borano, e compostos baseados em carbono. Os avanços tecnológicos em MAH podem ser monitorados a partir de análise de documentos de patentes aplicando bibliometria e auxiliados por mineração de textos. Neste trabalho, foi avaliado o estágio do ciclo de vida tecnológico, os MAH mais proeminentes e o papel dos diferentes países patenteadores neste assunto. Os documentos de patentes foram recuperados da base de dados *Derwent Innovations Index* (DII), processados no software bibliométrico VantagePoint® e serviram para a elaboração dos indicadores tecnológicos. As patentes em MAH diminuíram após 2007, exceto na China. Os principais territórios patenteadores foram os EUA, Japão, China e a União Europeia. Os hidretos simples e borohidretos foram as classes principais nas patentes triádicas dos EUA e União Europeia, enquanto o Japão teve uma alta participação em ligas de solução sólida. Apesar do alto pedido de patentes, a China não tem patentes triádicas em MAH, levantando dúvidas sobre o valor tecnológico de seu patenteamento doméstico. A análise do ciclo de vida parece mostrar que o estágio atual se encontra entre as primeiras experiências de protótipos no mercado e implantação mais ampla; entretanto, a continuidade do monitoramento é necessária para uma análise mais precisa.

PATENT INDICATORS ON HYDROGEN STORAGE MATERIALS FOR TECHNOLOGY MONITORING

ABSTRACT

Hydrogen is considered the energy carrier of the future, due to its high energy content and the possibility of its sustainable production. However, its broader implementation depends on overcoming of several technological challenges, which includes the development of safe and effective storage solutions. In the recent decades, different hydrogen storage materials (HSM) have been investigated for hydrogen storage in the solid state, such as simple hydrides, borohydrides, metalorganic frameworks (MOFs), alanates, intermetallic alloys, ammonia borane, and carbon-based compounds. Technological advances in HSM can be monitored from the patent document analysis applying bibliometrics coupled with text mining. In this study, the stage of the technology life cycle was evaluated, as well as the most prominent HSM and the role of different countries on this subject. Patent data were recovered from the Derwent Innovations Index database (DII), processed in bibliometric software VantagePoint® and used for the preparation of technical indicators. Patents in HSM decreased after 2007, except in China. The territories with more expressive patenting activity were the US, Japan, China and the European Union. Simple hydrides and borohydrides were the main classes for triadic patents in the US and EU, while Japan had a high participation in solid solution alloys. Despite its high number of patent applications, China has no triadic patents on HSM, raising doubts about the technological value of its domestic patents. The life-cycle assessment seems to show that the current stage is between the first prototype experiments in the market and a more spread use of the technologies; however, continued monitoring on the subject is necessary for a more accurate analysis.

PUBLICAÇÕES

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

- CHANCHETTI, LUCAS FACCIONI ; OVIEDO DIAZ, SERGIO MANUEL ; et. al. Technological forecasting of hydrogen storage materials using patent indicators. International Journal of Hydrogen Energy, v. 41, p. 18301-18310, 2016.

RESUMOS PUBLICADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS INTERNACIONAIS

- Oviedo Diaz, S. M.; Chanchetti, L. F. et al. Elaboration and Analysis of Patent Indicators about 'Hydrogen Storage Materials'. In: Hy-SEA 2014 INTERNATIONAL CONFERENCE ON HYDROGEN STORAGE EMBRITTLEMENT AND APPLICATIONS, Outubro de 2014, Rio de Janeiro, Brasil.

SUMARIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE QUADROS E TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Energia do hidrogênio.....	5
2.2 Aplicações do hidrogênio.....	7
2.3 Armazenamento de hidrogênio.....	8
2.3.1 Materiais armazenadores de hidrogênio.....	10
2.4 Monitoramento tecnológico dos materiais armazenadores de hidrogênio.....	18
2.4.1 Indicadores para o monitoramento tecnológico dos materiais armazenadores de hidrogênio.....	21
2.4.2 Protótipos de sistemas de MAH.....	25
3 MÉTODO.....	27
3.1 Procedimento geral.....	27
3.2 Detalhamento da obtenção de informação sobre patentes em materiais armazenadores de hidrogênio.....	29
3.3 Detalhamento dos processamentos e tratamentos realizados.....	33
3.3.1 Processamento geral dos dados.....	33

3.3.2	Identificação dos principais titulares das patentes	33
3.3.3	Análise das patentes triádicas	34
3.3.4	Equações para cálculos estatísticos.....	34
3.3.5	Softwares, equipamentos e infraestrutura utilizados	34
3.4	Outras fontes de informação	35
4	RESULTADOS.....	37
4.1	Tendências globais no patenteamento de materiais armazenadores de hidrogênio.....	37
4.1.1	Evolução temporal, distribuição geográfica e análise de titulares das patentes em materiais armazenadores de hidrogênio.....	37
4.1.2	Ciclo de vida tecnológico.....	41
4.2	Desenvolvimento tecnológico dos materiais armazenadores de hidrogênio.....	43
4.2.1	Famílias de materiais identificados.....	43
4.2.2	Indicador de convergência tecnológica	47
4.3	Análise de patentes triádicas	48
5	CONCLUSÕES	51
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	53
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
	ANEXO A.....	63
	Expressões Regulares No Software Vantagepoint®	63
	APÊNDICE A.....	65
	Thesaurus De Expressões Sobre Materiais Armazenadores De Hidrogênio ...	65

ÍNDICE DE QUADROS E TABELAS

Quadro 3.1 Detalhamento da base Derwent Innovations Index.....	29
Tabela 3.1 Expressão de busca utilizada para o armazenamento de hidrogênio em documentos de patentes.....	31
Tabela 3.2 Análise de co-ocorrência entre as subexpressões de busca final..	32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Comparação das densidades gravimétricas de vários combustíveis	6
Figura 2.2 Célula a combustível do tipo membrana de troca de prótons.	8
Figura 2.3 Densidades gravimétrica e volumétrica de hidrogênio para materiais candidatos a seu armazenamento.	11
Figura 2.4-Classificação dos materiais Armazenadores de hidrogênio neste trabalho.	12
Figura 2.5 - Formação geral de um hidreto metálico.....	13
Figura 2.6 Linhas de dessorção de van't Hoff para diferentes hidretos simples.	14
Figura 2.7-Atividade patentaria sobre métodos de armazenamento de hidrogênio das duas principais montadoras.....	19
Figura 2.8 Fases estabelecidas pelo DOE para o desenvolvimento de uma economia de hidrogênio.....	20
Figura 2.9 Estágios de ciclo de vida tecnológico – abordagem de Ernst.....	22
Figura 2.10 Estágios de ciclo de vida de uma tecnologia – abordagem de Mogege.....	23
Figura 2.11 Tendências da curva de entropia e seus significados.....	24
Figura 3.1 Fluxograma geral do tratamento bibliométrico sobre informações em documentos de patentes.....	27
Figura 4.1 Evolução temporal do patenteamento em materiais armazenadores de hidrogênio no período 1994-2013.....	37
Figura 4.2 Distribuição geográfica com número de patentes e porcentagem de patenteamento triádico em materiais armazenadores de hidrogênio por região.	38
Figura 4.3 Evolução temporal do número de patentes de diversos territórios patenteadores em materiais armazenadores de hidrogênio.....	39
Figura 4.4 Evolução temporal do número de patentes em materiais armazenadores de hidrogênio para os diferentes tipos de titulares.....	40
Figura 4.5 Evolução anual do número de patentes em materiais armazenadores de hidrogênio para as principais empresas titulares.	40

Figura 4.6 Estágio do ciclo de vida tecnológico dos MAH – abordagem de Moge.	42
Figura 4.7 Rede de co-ocorrência das famílias de materiais armazenadores de hidrogênio identificados.....	43
Figura 4.8 Número de patentes para cada família de MAH.....	44
Figura 4.9 Evolução anual do patenteamento de diferentes categorias de materiais armazenadores de hidrogênio	45
Figura 4.10 Distribuição geográfica do patenteamento das famílias de MAH – Metais.....	46
Figura 4.11 Distribuição geográfica do patenteamento das famílias de MAH – Complexos/Compostos	46
Figura 4.12 Distribuição geográfica do patenteamento das famílias de MAH – Adsorventes.....	47
Figura 4.13 - variação de opções tecnológicas anual de famílias de materiais armazenadores de hidrogênio - Medida de Entropia.....	48
Figura 4.14 Patenteamento triádico por regiões selecionadas.....	49
Figura 4.15 - Distribuição geográfica do patenteamento triádico das famílias de MAH.	49
Figura 4.16 Evolução anual do patenteamento triádico das famílias de MAH..	50

1 INTRODUÇÃO

A produção de energia em nível global é realizada principalmente das fontes primárias. Dentre elas, os combustíveis fósseis como petróleo, carvão, gás natural são amplamente utilizados, produzindo emissões de gases de efeito estufa, consumindo recursos naturais de forma irreversível, e, conseqüentemente, deteriorando o meio ambiente e contribuindo para o aumento do aquecimento global. Por outro lado, as fontes renováveis, sejam elas hídricas, geotérmica, solar, eólica ou biomassa, já possuem tecnologias relativamente maduras e oferecem opções mais limpas para a obtenção de energia de maneira mais sustentável [1].

No caso de energia elétrica, que é produzida para uso imediato, pode-se observar durante um dia, que existem curvas de consumo e produção com comportamentos distintos: nas horas de baixo consumo, há um excesso de produção, e nas horas de alta demanda há uma deficiência no abastecimento.

Uma das formas de armazenamento de energia nos períodos de maior demanda é por meio de vetores energéticos, que são substâncias ou dispositivos que armazenam certa quantidade de energia que poderá ser utilizada posteriormente de forma controlada. Dentre os vetores energéticos, o hidrogênio apresenta-se como uma alternativa potencialmente sustentável para fornecer soluções para essas necessidades. O H_2 possui uma alta energia específica [2], superior a qualquer outro combustível, porém, sua baixa densidade energética (volumétrica) impõe desafios tecnológicos para seu armazenamento.

O hidrogênio é geralmente distribuído na forma de gás em tanques de alta pressão e na forma líquida, em tanques criogênicos [3,4]. Ainda que sejam mais usadas, tais formas apresentam desvantagens, devido às questões associadas à segurança, em razão das altas pressões envolvidas no caso do hidrogênio gasoso, ou às altas quantidades de energia necessárias para liquefazer o hidrogênio, além das perdas por liberação de pressão de vapor, no caso do hidrogênio líquido.

Existem materiais que podem reagir, adsorver e/ou absorver o hidrogênio e são classificados em diferentes grupos de materiais armazenadores, como os hidretos metálicos, hidretos complexos, compostos baseados em carbono e compostos de inclusão [5–8].

Esses grupos de materiais foram identificados em publicações científicas [9], sendo que o número de publicações aumentou anualmente no período entre 2000 a 2013, com as redes metalorgânicas dominando amplamente a produção científica mundial.

O desenvolvimento de uma economia do hidrogênio obviamente exige a execução de atividades de ciência e tecnologia, incluindo a armazenagem de hidrogênio em materiais. Uma maneira de avaliar tais avanços é através do monitoramento tecnológico desse tema, conforme aqui apresentado, tomando como referência o procedimento geral de elaboração e análise de indicadores tecnológicos [10], e a seleção de dados para materiais armazenadores de hidrogênio [9].

Este trabalho busca identificar o desenvolvimento mais recente dos materiais armazenadores de hidrogênio mediante elaboração de indicadores de patentes. O uso da informação contida em patentes pode gerar indicadores satisfatórios, inclusive tendo em vista que atualmente existem poucos produtos no mercado referentes a materiais armazenadores de hidrogênio [10].

Através da avaliação da produção científica e tecnológica [11], pode-se acompanhar o desenvolvimento dos materiais armazenadores de hidrogênio para ter um ponto de partida para a definição de novos projetos, assim como identificar tendências sobre seus avanços. Com esse monitoramento, é possível desenvolver indicadores referentes ao estado atual das tecnologias mapeadas, incluindo sua maturidade tecnológica, regionalização, evolução temporal, entre outras tendências [12]. Tais indicadores podem ser elaborados aplicando conceitos, ferramentas e procedimentos da bibliometria, principalmente por mineração de textos, por meio do qual extraem-se termos

específicos e relevantes que podem ser usados na elaboração de indicadores orientados para o conteúdo [13].

1.1 OBJETIVOS

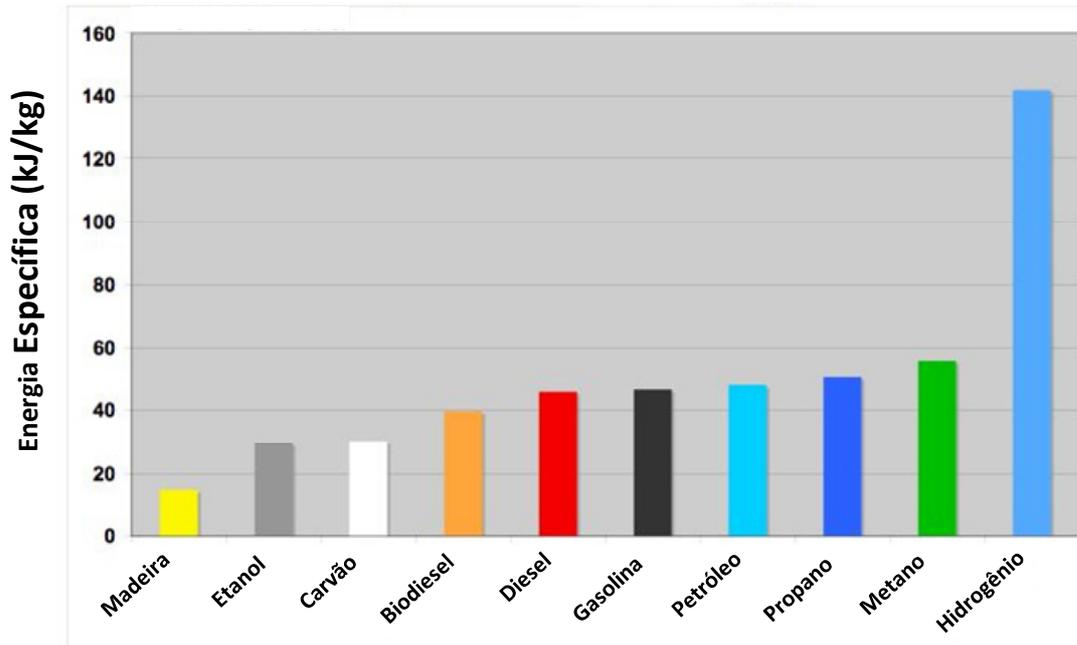
- Propor um procedimento para a obtenção de informação potencialmente relevante das famílias de materiais armazenadores de hidrogênio contido em documentos de patente;Elaborar indicadores tecnológicos das principais famílias de materiais armazenadores de hidrogênio e analisar sua evolução temporal, maturidade e convergência tecnológica, regionalização e valor comercial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Energia do hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo, e o terceiro na crosta terrestre, porém encontra-se ligado com outros elementos em compostos químicos [14]. Portanto, não é uma fonte de energia primária e sim um vetor de energia, que deve ser produzido ou obtido a partir do uso de energia de outras fontes, as quais podem ser renováveis ou não-renováveis [15,16].

O hidrogênio e a própria energia elétrica são considerados fontes de energia secundária, já que são intercambiáveis, isto é, usando a energia elétrica, pode-se obter hidrogênio através da dissociação da água por eletrólise, e utilizando células combustíveis, é possível obter eletricidade a partir da reação de hidrogênio com o oxigênio [17]. O hidrogênio tem a maior densidade energética por unidade de massa quando comparado com outras fontes, por exemplo, a gasolina, mas a densidade energética por unidade de volume é extremamente baixa [2]. Uma economia sustentável do hidrogênio deve considerar os processos de produção, armazenamento, distribuição e uso final deste como combustível ou vetor energético [16,18]

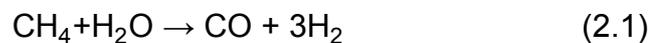


Fonte: adaptado de [2]

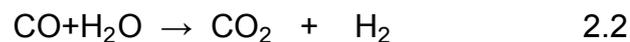
Figura 2.1 Comparação das densidades gravimétricas de vários combustíveis

O hidrogênio é produzido atualmente utilizando combustíveis fósseis como matéria-prima (cerca de 90%), através de processos como a oxidação parcial de hidrocarbonetos, gaseificação do carvão, craqueamento térmico e reforma catalítica do gás natural, sendo estas as alternativas mais baratas e eficientes [14].

Hidrocarbonetos leves podem ser reformados quando reagem com água a altas temperaturas [16].



Para aplicações em células combustíveis, os níveis de CO devem ser diminuídos e a reação de reforma de metano pode ser seguida por uma de troca gás-água (*water-gas shift*) [14].



A grande desvantagem do processo de reforma do metano é a emissão de dióxido de carbono (CO_2) já que deve ser separado e armazenado a fim de garantir uma produção mais viável nos quesitos econômicos e ambientais [14,15,17].

O hidrogênio obtido a partir da biomassa pela utilização de organismos biológicos é atraente para as áreas rurais, já que os custos podem ser menores do que os outros processos, com técnicas menos industrializadas. O chamado 'hidrogênio biológico' ou 'biohidrogênio' pode ser obtido por pelo menos duas maneiras; a primeira por foto-fermentação com microrganismos capazes de usar a energia solar para separar o oxigênio da água, e a segunda, por aplicação de biotecnologias com organismos produtores de hidrogênio [14]. A quebra da molécula de água pode gerar hidrogênio, seja por eletrólise, fotocatalise e mecanismo fotobiológico (já mencionado). Entretanto os custos de produção são muito maiores do que a partir de combustíveis fósseis [16].

2.2 Aplicações do hidrogênio

O hidrogênio pode ser usado tanto para o aproveitamento energético como em diferentes processos industriais, entre eles, a produção de amônia para fertilizantes, tratamento de derivados do petróleo, processos metalúrgicos, etc. [14]. Para fins energéticos, pode ser utilizado em motores a combustão, ou para obtenção de energia elétrica através de células a combustível [16].

A combustão do hidrogênio é semelhante a de outros combustíveis, em que este reage com o oxigênio segundo a reação (Eq. 2.3). A entalpia de reação corresponde à máxima energia que pode ser gerada, entretanto seu rendimento é altamente dependente da temperatura, pressão, catalisador e composição da mistura de gases dentro do reator [14].

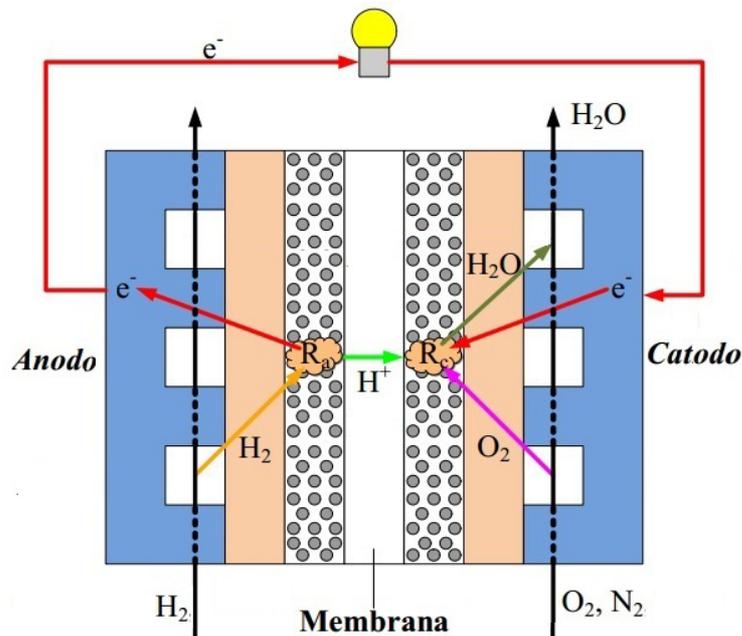


O uso do hidrogênio em motores a combustão possui baixo rendimento, da ordem de 25%, pode emitir poluentes como óxidos de nitrogênio (NO_x) e possui alta tendência a combustão anormal (ex.: *backfire*, *knock*). Por isto, é mais interessante sua utilização em células a combustível.

Células a combustível de hidrogênio são dispositivos que conseguem produzir água, a partir do oxigênio do ar e o hidrogênio. Nesse processo é gerada energia elétrica da conversão de energia química pela reação de

oxidorredução. Existem também versões alimentadas por compostos orgânicos, como o metanol [19].

Atualmente, o tipo mais promissor para aplicações móveis, tais como automóveis, é baseado em uma membrana polimérica de troca de prótons (*proton exchange membrane fuel cell* - PEMFC). Em ambos os lados da célula, existem camadas de difusão gasosa e de catálise, que propiciam as reações de dissociação e oxidação do hidrogênio e de redução do oxigênio. Separando o ânodo do cátodo, localiza-se uma membrana polimérica de troca de prótons, que permite a passagem de íons H^+ , mas não de elétrons livres, sendo que assim os elétrons livres passam por um circuito de fios onde pode ser conectado qualquer dispositivo elétrico [20]. A figura 2.2 traz a visão esquemática de uma célula a combustível do tipo PEMFC:



Fonte: adaptado de [20]

Figura 2.2 Célula a combustível do tipo membrana de troca de prótons.

2.3 Armazenamento de hidrogênio

O hidrogênio possui aplicações energéticas tanto móveis quanto estacionárias, cada qual com requisitos particulares para os sistemas de armazenamento, sendo as aplicações de transporte em geral mais exigentes

do que as demais, devido à necessidade de baixo peso. [15]. Entre os requisitos operacionais exigidos em sistemas de armazenagem de H₂ para aplicações de transporte incluem-se [15,21]:

- Boa reversibilidade, isto é, altos números de ciclos de carga e descarga (não inferior a 500 ciclos);
- Condições de operação entre 0 – 10 bar de pressão, e temperatura de funcionamento entre 50 – 100°C. Garantindo uma rápida cinética de absorção/dessorção de hidrogênio;
- Altas densidades gravimétricas e volumétricas de hidrogênio (maiores ou iguais a 9% em massa e 70 g/L em volume de H₂ no sistema).

Os sistemas estacionários exigem menos restrições do que os necessários para aplicações móveis, isto é, podem ocupar grandes espaços, operar a altas temperaturas e pressões, além de possuir capacidade extra em compensação à cinética lenta [15].

Como mencionado anteriormente, os cilindros de H₂ comprimido e os tanques criogênicos de hidrogênio líquido são as duas formas de armazenamento atualmente utilizadas industrialmente. Os cilindros metálicos de gás convencionais trabalham a uma pressão máxima de 20 MPa. Recentemente têm sido desenvolvidos novos cilindros de material compósito à base de fibra de carbono capazes de resistir a uma pressão de 80 MPa. Desta forma, o armazenamento do hidrogênio alcança uma densidade volumétrica de 36 Kg H₂/m³, a metade da alcançada pelo hidrogênio líquido. A densidade gravimétrica de hidrogênio também é maior em função da redução da espessura da parede do cilindro e da menor densidade do material [3,4,15,16].

O armazenamento do hidrogênio na fase líquida é feito através de um sistema criogênico, oferecendo uma densidade volumétrica significativamente mais elevada do que o hidrogênio gasoso. Por outro lado, os recipientes requerem isolamento térmico muito eficiente, e, mesmo com o melhor isolamento disponível, as taxas de evaporação alcançam 1% ao dia em pequenos tanques para uso em transporte [3,15].

Os sistemas de armazenagem de hidrogênio líquido ou gasoso não satisfazem plenamente todos os requisitos necessários. No caso do hidrogênio gasoso, embora as soluções empregadas sejam simples e tecnologicamente maduras, a alta pressão envolvida no processo aumenta a preocupação em relação à segurança, além de apresentar baixa densidade volumétrica. Já o tanque de hidrogênio líquido, apesar de oferecer uma capacidade maior, traz preocupações de segurança associadas com a manipulação de líquido criogênico, o problema de perda por evaporação, o custo elevado e o alto consumo energético para liquefação do gás [22].

Uma alternativa promissora a essas limitações é o uso de materiais sólidos, que armazenam hidrogênio química ou fisicamente e podem proporcionar altas capacidades de armazenagem. Sob condições específicas de temperatura e pressão, ocorre a decomposição dos hidretos e o hidrogênio é liberado na forma gasosa. Devido às baixas pressões de hidrogênio envolvidas no processo e pelo fato de que a liberação do hidrogênio (decomposição do hidreto) é normalmente endotérmica, a armazenagem do hidrogênio na forma de hidretos é um meio bastante seguro. Além disso, o hidrogênio liberado desses materiais possui alta pureza, podendo ser utilizado diretamente em células a combustível [23].

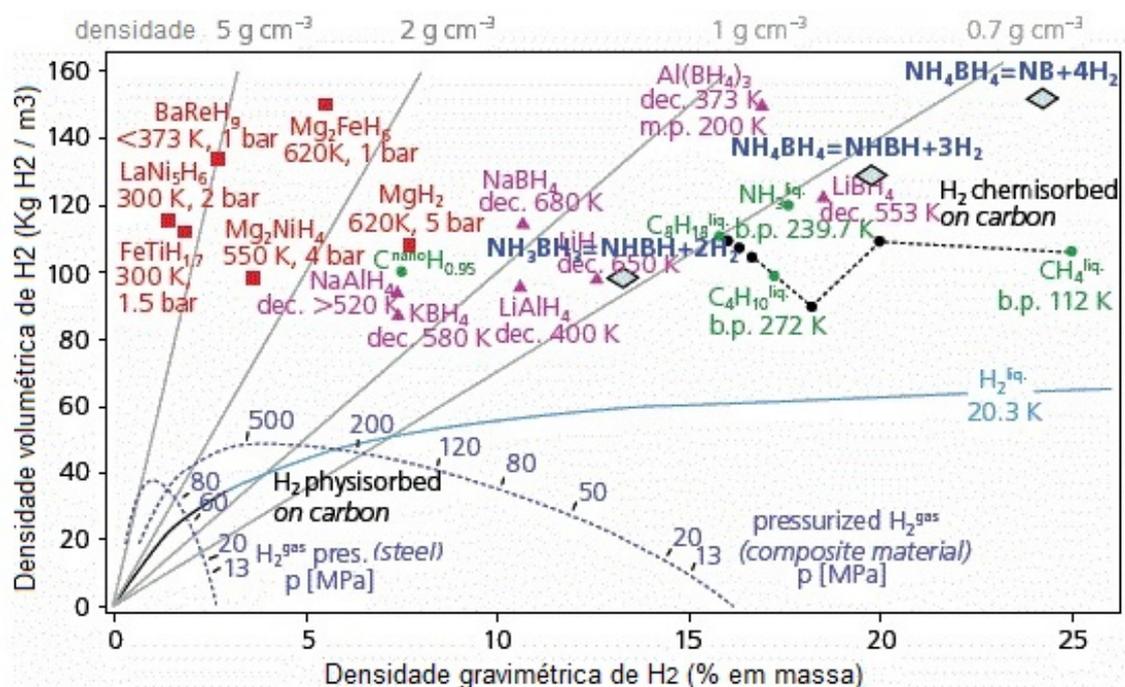
A absorção do hidrogênio pelos materiais metálicos para seu armazenamento depende da interação da matriz metálica com a molécula do hidrogênio e ocorre em várias etapas [14–16]:

- A adsorção física de moléculas de H_2 na superfície (exterior) do material;
- A dissociação da molécula de hidrogênio na superfície e a absorção do mesmo para o interior;
- A difusão do hidrogênio para o interior e a formação do hidreto.

2.3.1 Materiais armazenadores de hidrogênio

A figura 1.3 mostra as densidades volumétricas e gravimétricas de alguns materiais candidatos ao armazenamento de hidrogênio no estado

sólido. Também está incluído para comparação o armazenamento em cilindros de alta pressão e no estado líquido a 21 K. Na figura 2.3, o eixo das ordenadas traz a quantidade de hidrogênio armazenada por volume de material, ou seja, sua densidade volumétrica de hidrogênio. Por exemplo, o hidreto simples de magnésio (MgH_2) armazena por volta de 110 Kg de H_2 por m^3 de material. O eixo das abscissas traz o teor de hidrogênio em massa do material, ou seja, sua densidade gravimétrica de hidrogênio. Por exemplo, a massa de hidrogênio no hidreto MgH_2 é 7,6% da massa total do material.



Fonte: tomada de [21]

Figura 2.3 Densidades gravimétrica e volumétrica de hidrogênio para materiais candidatos a seu armazenamento.

Os materiais armazenadores de hidrogênio podem ser agrupados em famílias ou classes, de acordo com sua natureza química e sua interação com o hidrogênio, considerando três grandes categorias ou grupos. A figura 2.4 traz a classificação adotada neste trabalho. Em seguida incluímos uma breve descrição de cada classe.

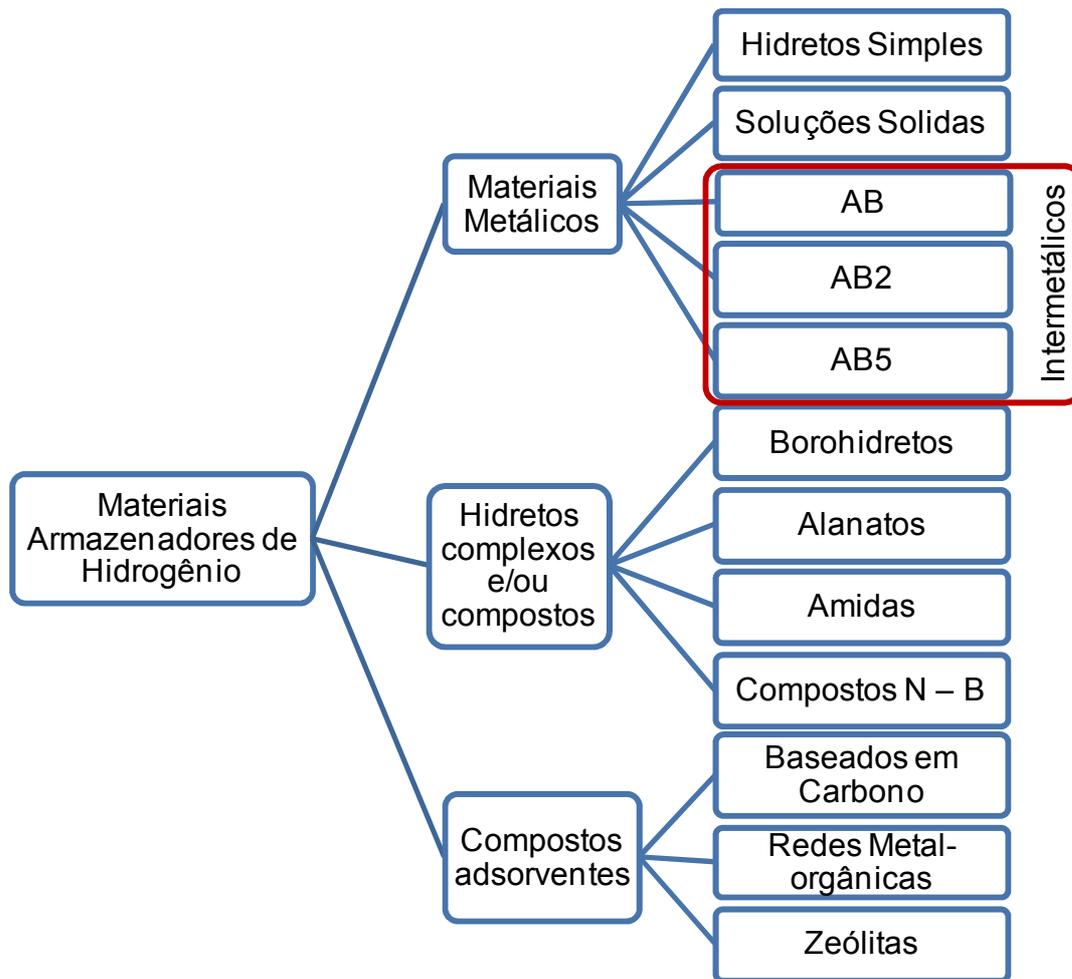
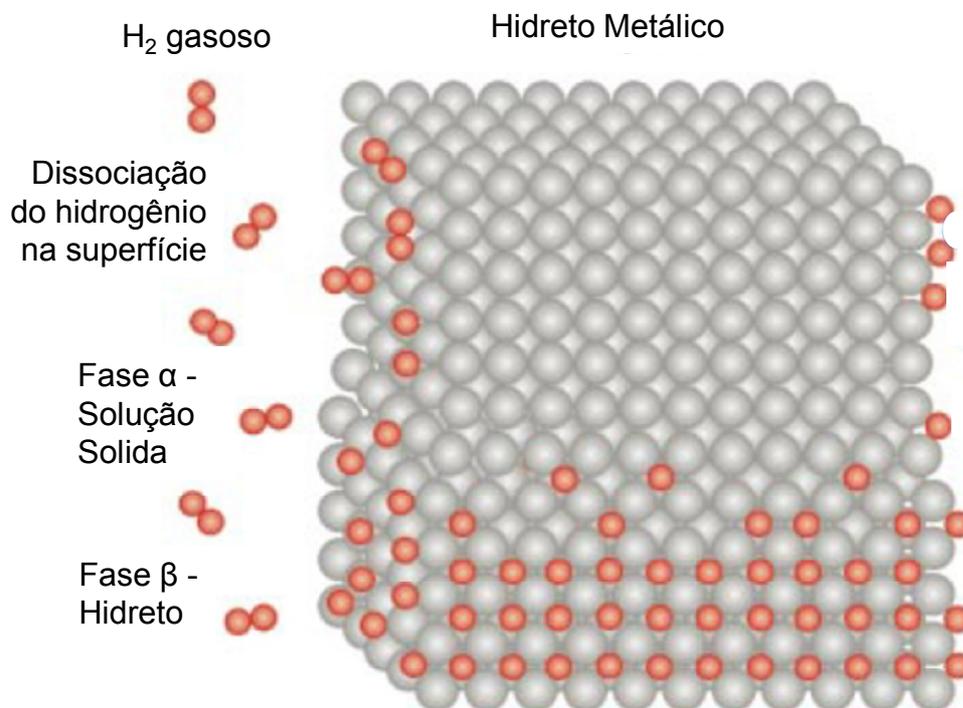


Figura 2.4-Classificação dos materiais Armazenadores de hidrogênio neste trabalho.

2.3.1.1 Hidretos metálicos

Hidretos metálicos são formados por reação química entre hidrogênio e metais, incluindo os de transição e a série de terras raras, ligas destes e suas composições intermetálicas. Geralmente os átomos metálicos formam redes com espaços intersticiais que serão ocupados pelos átomos de H, que após dissociação do H_2 , pode ser difundido para o interior do material; na formação desses hidretos, se produz uma fase α , em que o hidrogênio está em solução sólida na estrutura cristalina da liga pura e uma fase β que corresponde ao hidreto totalmente formado (Fig. 2.5) [24,25].



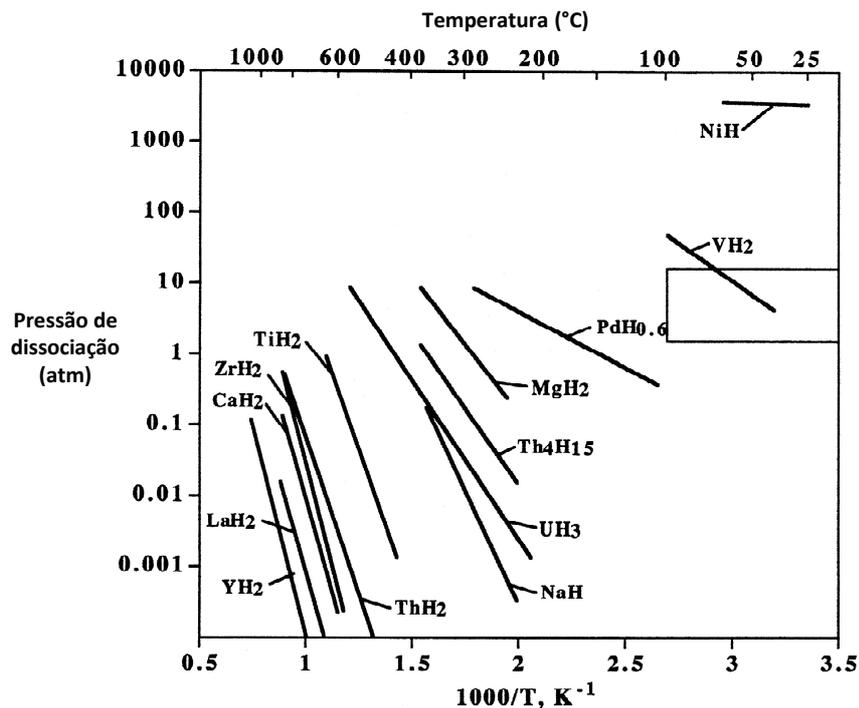
Fonte: adaptado de [21]

Figura 2.5 - Formação geral de um hidreto metálico

- **Hidretos Simples**

Conhecidos também como hidretos elementares, são a família de materiais armazenadores mais pesquisados na última década [9]. Sua fórmula química geral é M_xH_y em que M é o metal formador do hidreto. A figura 2.6 mostra as linhas de dessorção de hidrogênio a partir de vários hidretos simples, mostrando nesse caso que o vanádio é o único que cumpre com as condições de baixas temperaturas e pressões [5].

Desta família, o MgH_2 é o hidreto mais atraente pela sua relativamente alta capacidade gravimétrica de armazenamento. Entretanto, devido a sua elevada energia de ligação, requer temperaturas para dessorção do hidrogênio em torno de $400\text{ }^\circ\text{C}$ [26]. Nos últimos anos, foram desenvolvidos nanocompósitos à base de Mg, aumentando a densidade dos defeitos cristalinos e diminuindo a temperatura de dessorção para até cerca de $320\text{ }^\circ\text{C}$ [27,28].



Fonte: Referência [5]

Figura 2.6 Linhas de dessorção de van't Hoff para diferentes hidretos simples.

- **Materiais Intermetálicos**

Outros tipos de hidretos metálicos são formados por famílias de compostos intermetálicos que se caracterizam por suas estruturas típicas. Essas ligas são bem conhecidas por suas capacidades de armazenamento de hidrogênio, algumas chegando até 5 % em massa. Geralmente os hidretos dos compostos intermetálicos são obtidos pela combinação de elementos formadores de hidretos estáveis A com elementos que formam hidretos instáveis B [25]. Entre esses compostos temos:

- **Soluções Sólidas**

Compostos com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Um exemplo deste tipo de material é a liga $V_x-(Ti-Cr-Fe)_{100-x}$ [29] que absorve até 3,6 % de hidrogênio em massa a uma temperatura de 25 °C; com uma dessorção de até 2 %. Também foi mostrado que um aumento do teor de Vanádio produz um aumento nas capacidades; para $x = 40$ % at., as capacidades são de 3,82 % e 2,30 %, respectivamente. Para a solução sólida $Ti_{2-x}CrVM_x$, em que M pode ser Fe, Co e Ni, foi encontrado que a adição dos

metais de transição ocasiona uma diminuição da temperatura de dessorção, sendo que o uso de $x=0,2$ para o Ni produz o melhor resultado [30].

- **Ligas AB**

São ligas intermetálicas geralmente formadas por dois metais com mesmas proporções atômicas, sendo a mais representativa desta família a liga titânio-ferro ($Ti_{50}Fe_{50}$ ou TiFe) [31]. Essas ligas alcançam capacidades de armazenagem de até 1,9 % em massa, mas os inconvenientes são devido à necessidade de um procedimento de ativação inicial para absorção de hidrogênio, que comumente consiste em aquecer o material para formar trincas e gerar caminhos de difusão do H pelo interior do material. Técnicas de deformação plástica severa aplicadas ao material melhoram a sua capacidade de absorver hidrogênio sem precisar da ativação [32].

- **Ligas AB₂**

Os compostos do tipo AB₂ são conhecidos por formar fases de Laves. Essas ligas são geralmente formadas por Ti e/ou Zr como o elemento 'A', e diferentes combinações de metais de transição como elemento 'B' [25]. O $TiCr_{1,8}$ é considerado membro desta família, e consegue armazenar 2,4 % em massa de hidrogênio a uma temperatura de 25 °C sob altas pressões.

Quando as quantidades relativas dos componentes são modificadas, as propriedades de armazenagem são por consequência alteradas significativamente. Por exemplo, a liga $Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}$, a capacidade diminui para 1,9 %, para a mesma temperatura, porém a pressão de trabalho diminui até 11 atmosferas [5].

- **Ligas AB₅**

Esse tipo de composto é geralmente formado na posição A por lantânio ou misturas de terras raras [25]. A principal referência deste tipo de material é o $LaNi_5$, com uma capacidade gravimétrica de ~ 1,49 %, sendo operacional a baixas pressões de hidrogênio e à temperatura ambiente [5]. A substituição parcial do Ni pode melhorar a cinética de absorção/dessorção de hidrogênio.

Uma das vantagens desta classe de material para aplicações está ligada ao grande número de ciclos de carga/ descarga de hidrogênio suportado (estabilidade cíclica).

Além destes intermetálicos armazenadores de hidrogênio, existem ainda vários outros [5], podendo-se destacar as famílias AB_3 , A_2B , A_2B_7 , A_6B_{23} , A_3B .

2.3.1.2 Hidretos complexos e/ou compostos

Os hidretos complexos são formados por ligação covalente do hidrogênio com os átomos centrais do ânion, formando uma estrutura de íons complexos. Sua fórmula geral é $A_xMe_yH_z$, em que A é preferencialmente ocupado por metais alcalinos e alcalino terrosos; Me pode ser boro ou alumínio. Esses tipos de hidretos também podem ser construídos com metais de transição formando os hidretos complexos de magnésio [24]. Também são membros deste grupo as amidas.

- **Alanatos**

Alanato é o termo utilizado para designar hidretos de alumínio, podendo conter ainda outros elementos. O alanato de sódio ($NaAlH_4$) é o material mais conhecido desta família, e contém 7,4 % em massa de hidrogênio. Suas aplicações móveis são limitadas, dado que a reação de decomposição ocorre a 450 °C. Alanatos de magnésio podem ser facilmente sintetizados a partir de MgH_2 e alanato de sódio através de reações de dupla troca (metástese) [6].

- **Borohidretos**

É a designação de um grupo de hidretos complexos, em que o hidrogênio está ligado de forma covalente ao átomo central do ânion complexo $[BH_4]^-$. Por sua grandes capacidades volumétrica e gravimétrica, estes complexos são considerados materiais promissores para o armazenamento de hidrogênio [6].

A obtenção de hidrogênio a partir de um borohidreto metálico se dá pela decomposição do $M\text{-BH}_4$ em $M\text{H}_x$, B e H_2 . Como exemplo podemos listar o LiBH_4 , que libera 13,8 % em massa de hidrogênio [33].

- **Compostos N-B**

Os compostos de amônia-borano são considerados candidatos promissores para armazenamento de H_2 , já que conseguem armazenar um teor de hidrogênio de 19,6 % em massa com baixo peso molecular. O H_2 pode ser extraído do NH_3BH_3 , pelo aquecimento e quebra da ligação, ou diretamente pela reação com água [6].

- **Amidas**

Sob o ponto de vista econômico, as amidas são materiais que poderiam ser considerados de grande interesse, mas a sua cinética lenta de absorção dificulta as aplicações tecnológicas. As amidas armazenam grandes quantidades de hidrogênio - 10,4 % em massa a partir do Li_3N que ao reagir com H_2 forma Li_2NH , sendo que este composto tem a temperatura de operação de 200°C - mas esse valor de temperatura pode ser reduzido através da mistura com outros hidretos simples [6,34].

2.3.1.3 Materiais Adsorventes

Alguns compostos armazenam hidrogênio na forma diatômica por meio de adsorção física do gás nas superfícies internas dos poros. A adsorção física é um processo reversível, possibilitando vários ciclos de carga/descarga de hidrogênio. Além disso, esses tipos de materiais possuem cinéticas rápidas de adsorção e dessorção, permitindo considerá-los como sistemas interessantes de armazenamento de H_2 [24].

- **Materiais Baseados em carbono**

Estes materiais são amplamente usados nas técnicas de adsorção de gases (por exemplo, em sistemas de purificação). O carvão ativado armazena

4,5 % em massa de hidrogênio a uma temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão de 10 MPa, fato que o torna de difícil aplicação prática [7,15].

Os processos cinéticos dependem muito das propriedades estruturais de cada material. Aqueles que formam tubos com grandes diâmetros e amplas distâncias entre as camadas e fibras exibem melhores propriedades. Para os nanotubos de carbono, o diâmetro exigido para uma boa difusão é de 5 angstroms. Por outro lado, o hidrogênio a ser armazenado deve estar livre de impurezas, uma vez que estas poderiam diminuir as capacidades de adsorção por meio da modificação e contaminação das superfícies [7].

- **Redes Metalorgânicas (MOFs)**

As redes metalorgânicas (em inglês *Metal-Organic Frameworks* ou MOFs) têm sido usadas no armazenamento de hidrogênio. As propriedades armazenadoras são atraentes: estas redes podem armazenar até 7,7 % em massa, porém em pressões maiores de 50 bar e à temperatura de 77 K, o que representa um desafio para as suas aplicações tecnológicas. À temperatura ambiente, sua capacidade típica é de 1% em massa [8,35]. Algumas tentativas foram realizadas combinando-as com outros tipos de materiais para obter melhores propriedades [8].

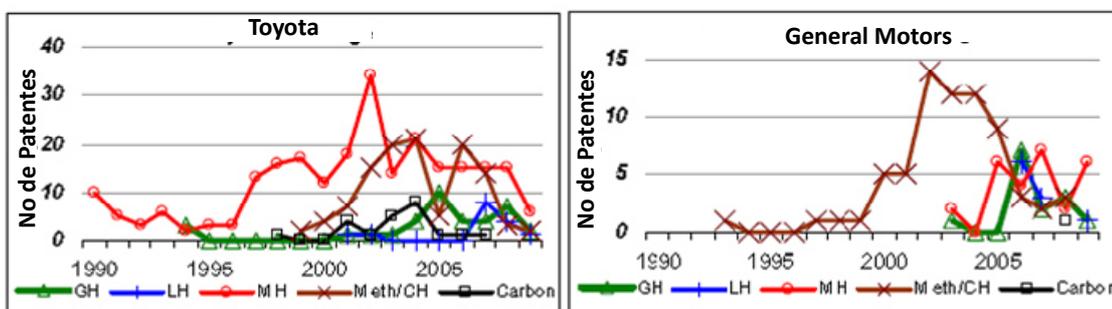
- **Zeólitas**

As zeólitas são aluminossilicatos com grande área superficial interna e estrutura 3D rígida. Apareceram no mercado como materiais adsorventes de gases, que foram posteriormente usados para armazenamento de hidrogênio; nessa aplicação elas possuem as mesmas propriedades dos MOFs, suas condições de operação são temperaturas e pressões baixas. A capacidade gravimétrica máxima é de 2 % [35].

2.4 Monitoramento tecnológico dos materiais armazenadores de hidrogênio

Chanchetti [9] propôs um procedimento de obtenção de informação potencialmente relevante sobre materiais armazenadores de hidrogênio,

encontrando no caso de publicações científicas um crescimento anual no período compreendido entre 2000 a 2013, classificando os MAH em classes (grupos). Neste trabalho, mostrou-se que as redes metalorgânicas lideram o número de pesquisas, superando os tradicionais hidretos metálicos, além de outras famílias conhecidas baseadas em carbono, hidretos complexos, nitrogênio, entre outros. Também evidenciou-se que a distribuição geográfica estava liderada pela China, superando inclusive os Estados Unidos, a União Europeia e o Japão.



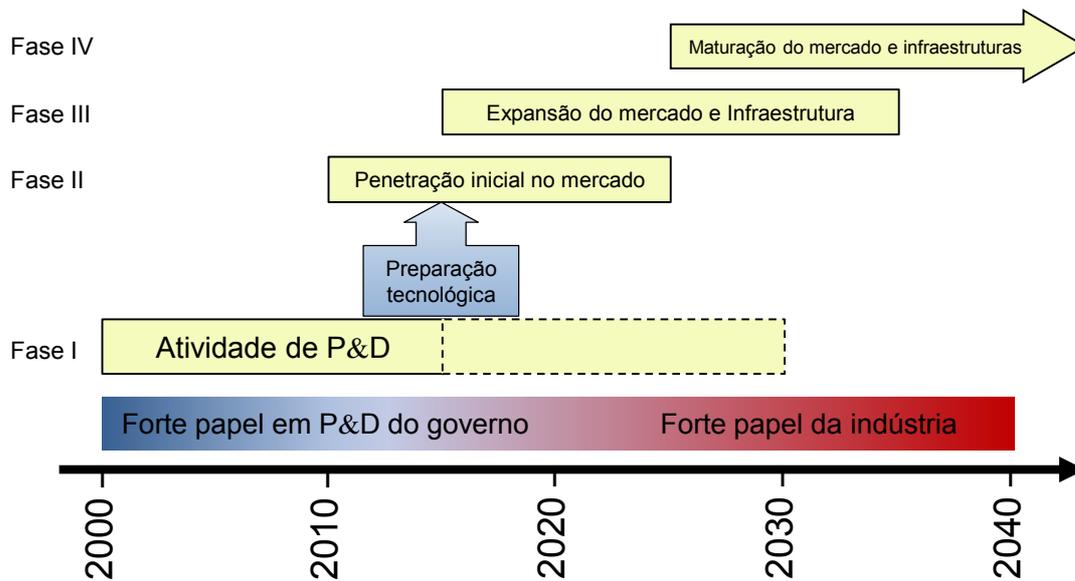
Fonte: adaptado de [36]

Figura 2.7-Atividade patentaria sobre métodos de armazenamento de hidrogênio das duas principais montadoras.

Bakker [36] encontrou que a indústria automobilística tem atividade de patenteamento tanto no sistema de conversão de energia do H_2 como para sistemas de armazenamento. Quanto às tecnologias de armazenagem, mostrou que os hidretos metálicos (sem especificar as famílias), e compostos à base de carbono foram os materiais mais patenteados. Os picos máximos de patenteamento ocorreram nos primeiros anos da década de 2000. As montadoras japonesas empenharam-se em todas as formas de armazenagem, enquanto as outras mostraram interesse direcionado, com posterior participação em outras formas (Fig. 2.7).

O Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE), em parceria com o Departamento de Transportes, estabeleceram possíveis cenários para uma transição entre o desenvolvimento de tecnologias de hidrogênio e sua penetração no mercado. As atividades de pesquisa e desenvolvimento no tema devem continuar até 2030, incluindo uma “preparação tecnológica”, a qual

poderá levar a uma penetração inicial no mercado [37], conforme ilustra a Figura 2.8.



Fonte: adaptado de [37]

Figura 2.8 Fases estabelecidas pelo DOE para o desenvolvimento de uma economia de hidrogênio

A Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) define as patentes como o meio de proteção de invenções de empresas, instituições e indivíduos [38]. Assim elas podem ser consideradas indicadores de invenções, usados para avaliar atividades tecnológicas [38–40]. As informações obtidas de documentos de patentes fornecem conteúdos das invenções e a localização geográfica do processo inventivo [38]. Estas informações são categorizadas e normalmente acessíveis em muitos países [39]. Assim, podem ser usadas para monitoramento. Este processo proporciona acesso a conhecimentos estratégicos, uma vez que se faz um acompanhamento do desenvolvimento de produtos e processos das organizações [41], e envolve os seguintes aspectos [12]:

- Procurar no ambiente pelos sinais que podem ser precursores da mudança tecnológica significativa;

- Identificar as possíveis consequências para a organização;
- Escolher os parâmetros, políticas, eventos e decisões que devem ser observados e seguidos, para avaliar a direção de tecnologia, sua velocidade de implantação e os efeitos envolvidos ao empregá-la;
- Preparar a apresentação dos dados dos passos anteriores, de forma adequada para uso oportuno da administração nas tomadas de decisão.

Esses sinais mencionados podem ser representados por indicadores tecnológicos, os quais podem representar um apoio tanto para inteligência competitiva como para a prospecção tecnológica [41]. Os indicadores podem ser construídos com base na bibliometria, definida como o estudo quantitativo da comunicação registrada [39], podendo ser aplicada à quantificação da comunicação científica e tecnológica por meio de artigos e documentos de patentes para a medição das atividades de pesquisa e desenvolvimento [42].

Uma das maiores contribuições que a bibliometria traz é a identificação de “padrões ocultos” os quais podem servir de apoio para a tomada de decisões [9, 39, 42–44].

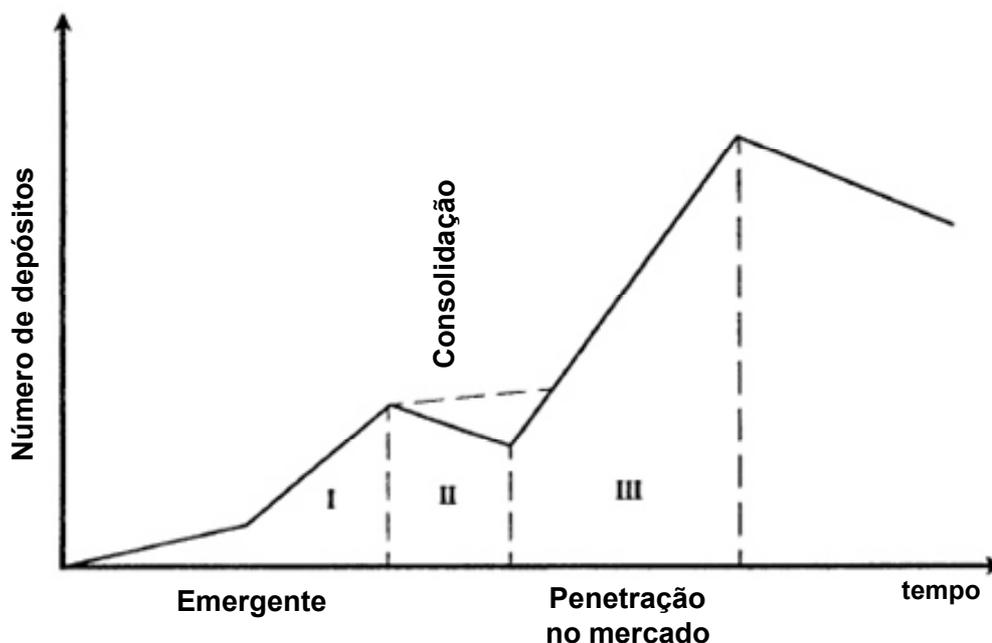
2.4.1 Indicadores para o monitoramento tecnológico dos materiais armazenadores de hidrogênio

São diversos os indicadores que podem representar sinais para monitorar tecnologias. Nesta pesquisa foram elaborados alguns que podem ser úteis para o monitoramento deste tipo de tecnologia. Tradicionalmente são descritos os indicadores de evolução temporal, regionalização, famílias de patentes triádicas, principais titulares [10,12], entre outros.

Nos níveis de investimentos das organizações, é muito importante ter em conta no momento de destinar recursos para desenvolver uma tecnologia, monitorar a maturidade da tecnologia que em geral é feita por análise do ciclo de vida [12].

Ernst [46] propôs uma abordagem para estabelecer o estágio de vida de uma tecnologia usando a curva de evolução temporal das invenções, diferenciando três estágios de desenvolvimento (Fig. 2.9), que são:

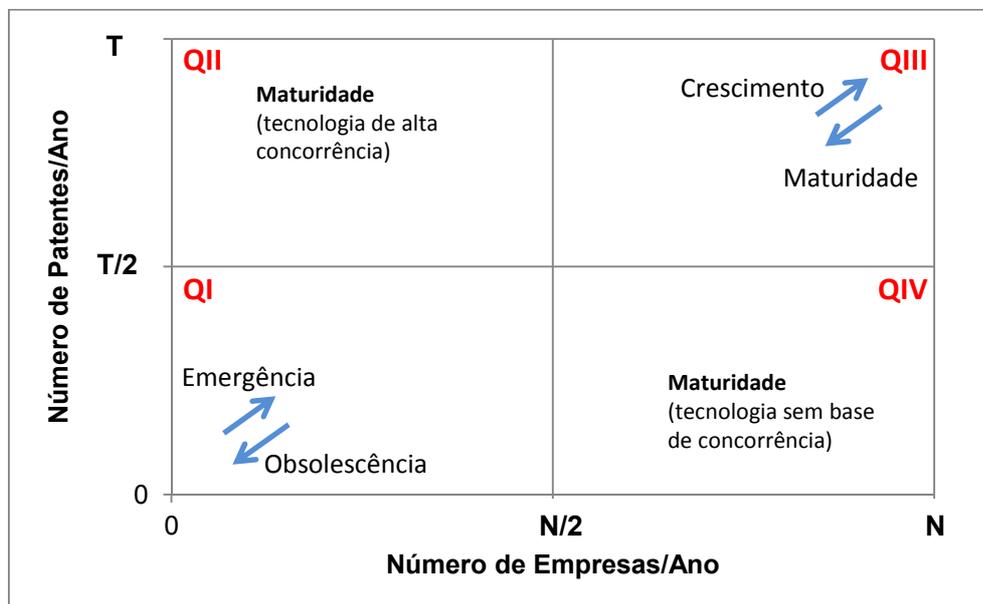
- Fase I: Emergente, trata-se de uma nova tecnologia começando com uma atividade de patenteamento estável, alterada abruptamente por aumento substancial, resultando em um primeiro pico na curva que representaria a introdução dos primeiros produtos no mercado;
- Fase II, conhecida como estágio de consolidação, é caracterizada por ter uma menor atividade de patenteamento do que a fase anterior. Essa queda é dada por um novo direcionamento dos esforços em P&D, de acordo com as primeiras experiências da nova tecnologia no mercado.
- Fase III, de penetração no mercado, é estimada por ampla concorrência, na qual as empresas com os mesmos interesses tecnológicos unem-se às já atuantes, aumentando o número de depósitos, indicando o progresso final da tecnologia.



Fonte: adaptado de [46]

Figura 2.9 Estágios de ciclo de vida tecnológico – abordagem de Ernst

Por outro lado, os estágios do ciclo de vida de uma tecnologia podem ser avaliados de acordo com o processo descrito por Mogee [47]



Fonte adaptado de [47]

Figura 2.10 Estágios de ciclo de vida de uma tecnologia – abordagem de Mogee

Na figura 2.10 podem ser observados quatro quadrantes, separados pelos valores médios do número total de empresas e do número de patentes. A localização nos quadrantes poderá indicar:

No QI, situam-se baixos números de empresas e patentes, mostrando o surgimento e obsolescência de uma tecnologia. No QIII, ao contrário do anterior, encontra-se um grande número de empresas e de famílias de patentes. Este quadrante é característico por representar estágios de crescimento e maturidade. Por outro lado, o QII representa um baixo número de empresas com alto número de patentes, o que faz deste quadrante ser associado a “alta concorrência tecnológica”. Entretanto, o QIV contém uma alta participação das empresas, com baixo número de patentes, fazendo este quadrante ser caracterizado como de “baixa concorrência”.

- **Variedade tecnológica – Entropia (H)**

Uma maneira de medir a variedade tecnológica é por meio de um parâmetro denominado entropia (H), com o fim de monitorar a convergência dos dados, além dos focos de tendência mostrados para as opções [9,12,48]. O valor da entropia mede o grau de incerteza ou variedade em uma distribuição de produto.

As principais informações que são tiradas do gráfico de entropia *versus* tempo são tendências, isto é, quando H tende para zero as opções tecnológicas são reduzidas, e ao chegar a 0, apenas uma opção tecnológica está sendo patenteada. Por outro lado, quando H aumenta até um valor máximo, todas as opções são patenteadas. No caso de alcançar um patamar, seria um grupo de opções que teriam um mesmo “valor”.

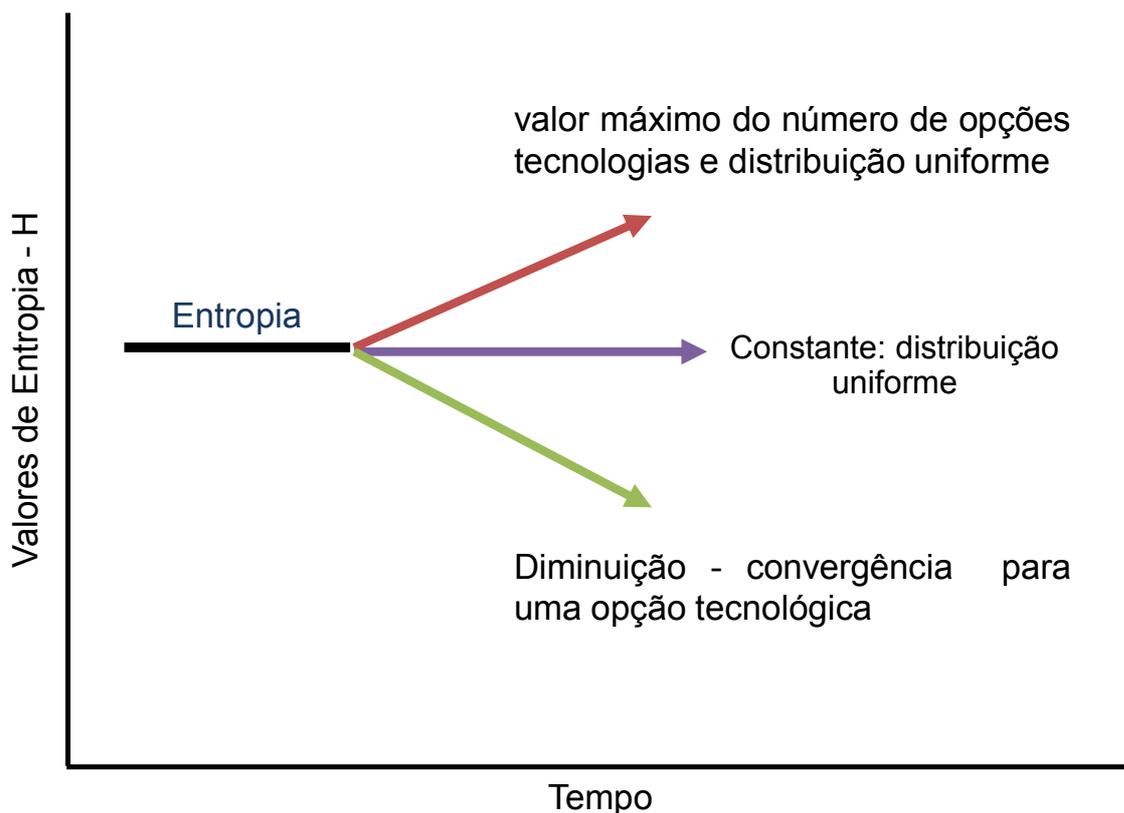


Figura 2.11 Tendências da curva de entropia e seus significados

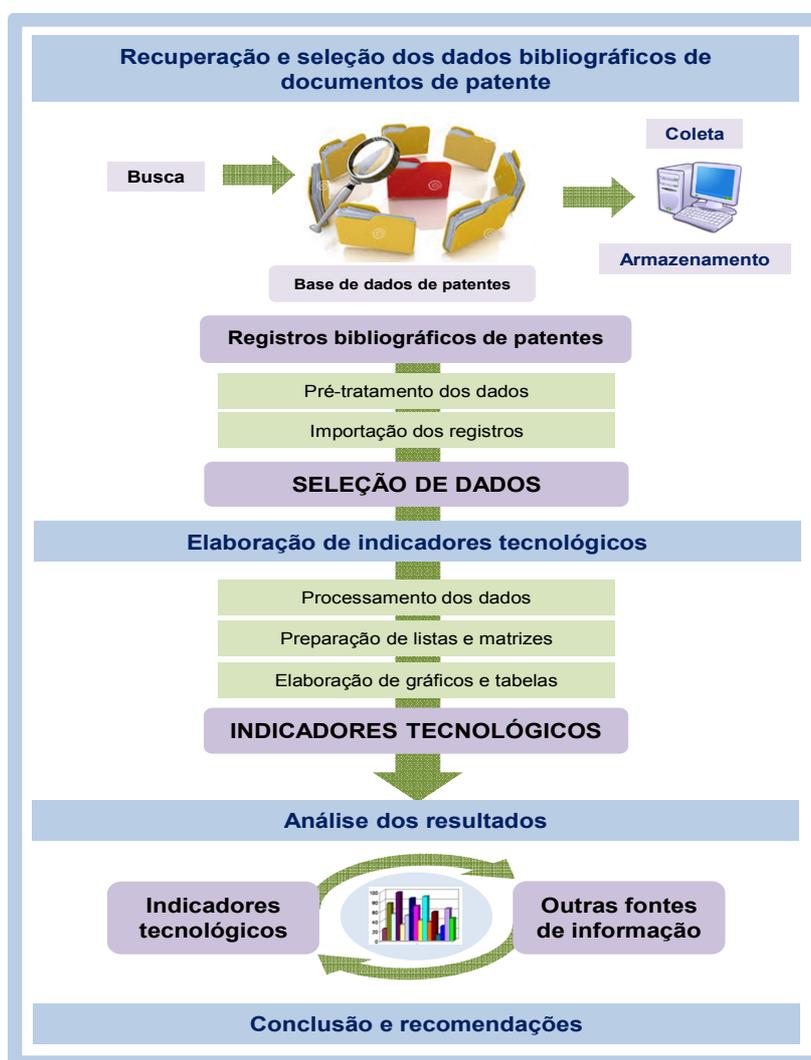
2.4.2 Protótipos de sistemas de MAH

Lemos [49] analisou as tendências em projetos para produtos armazenadores de hidrogênio, descobrindo que geralmente os protótipos no mercado estão dirigidos ao setor de transporte para aplicações móveis. Várias empresas tem tido interesse em desenvolver sistemas de armazenamento de hidrogênio utilizando MAH, para isso utilizam-se de diversas classes de materiais, principalmente hidretos metálicos e complexos. No primeiro caso, o MgH_2 é o mais utilizado, devido a sua alta capacidade de armazenamento, mas a sua principal dificuldade vem da cinética lenta de dessorção. No caso de utilização de ligas formadoras de soluções sólidas, como as à base de Ti-Cr-V, essas dificuldades são superadas, mas a capacidade de hidrogênio é menor.

3 MÉTODO

3.1 Procedimento geral

O procedimento geral para a elaboração de indicadores tecnológicos a partir de informações de documentos de patentes seguiu conforme o esquema descrito na figura 3.1 [10], que pode ser sistematizado com os processos de recuperação de registros e seus tratamentos, elaboração e análise de indicadores tecnológicos, conclusões e recomendações.



Fonte: Adaptado de [10]

Figura 3.1 Fluxograma geral do tratamento bibliométrico sobre informações em documentos de patentes.

A informação dos dados bibliográficos de documentos de patentes foi recuperada com a aplicação de uma expressão de busca sobre armazenamento de hidrogênio em geral, em uma base de dados já previamente selecionada. Os dados foram coletados e armazenados em um computador local. Nesses registros aplicou-se um pré-tratamento utilizando a ferramenta *Earliest Priority Selector*, cujo objetivo é obter a prioridade mais antiga dos depósitos de patente e viabilizar a elaboração de indicadores temporais, conforme recomendações do Manual de Estatísticas em Patentes [38]. O passo seguinte foi a importação da informação dos dados¹ ao software VantagePoint®.

A seleção de dados referentes a materiais armazenadores de hidrogênio conseguiu-se juntando as frases de processamento de linguagem natural dos campos foco tecnológico, resumo e título no software de análise bibliométrica aplicando aos dados gerais o *thesauri* proposto por Chanchetti [9] e ampliado neste trabalho; assim foi possível identificar e classificar tais materiais. Seguiu-se então ao processamento dos dados, criação de listas e matrizes e elaboração de gráficos e tabelas para a visualização dos indicadores tecnológicos.

A etapa de análise dos indicadores contou com o cruzamento dos resultados obtidos com vistas a estabelecer um panorama tecnológico sobre armazenamento de hidrogênio em geral e materiais para armazenamento via adsorção. Esta etapa de análise incluiu a consulta a especialistas, contribuindo para o estabelecimento de recomendações e a conclusão da pesquisa, última etapa do procedimento.

¹Para o processo de importação dos dados bibliográficos no software de análise bibliométrica (VantagePoint®) foram utilizados filtros de importação previamente estabelecidos em outras pesquisas desenvolvidas no NIT/Materiais [10]. Esses filtros indicam para o software o significado de cada campo estruturado dos registros. Entre esses campos, destacaram-se: o ano do primeiro depósito da patente, titulares, códigos da Classificação Internacional de Patentes, títulos e resumos, país do primeiro depósito da patente e países em que a patente foi depositada. Essas informações foram empregadas na construção dos indicadores tecnológicos.

3.2 Detalhamento da obtenção de informação sobre patentes em materiais armazenadores de hidrogênio

A presente pesquisa utilizou-se da base de dados *Derwent Innovations Index* (DII), disponível no Portal de Periódicos Capes (citação). A DII foi selecionada por indexar os dados bibliográficos de documentos de patentes de 40 escritórios mundiais, incluindo o escritório brasileiro – o Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), somando um total de mais de 28,5 milhões de famílias de patente [50,51]. O Quadro 3.1 apresenta outros detalhes pertinentes à DII que justificaram a sua escolha.

Quadro 3.1 Detalhamento da base Derwent Innovations Index

A Derwent Innovations Index contém informação dos 40 principais escritórios de patentes no mundo, categorizados nos setores de eletricidade e eletrônica, engenharia e química. Expressões de busca complexas podem ser desenvolvidas utilizando operadores booleanos (OR, AND, NOT e SAME) e caracteres de truncamento (*, \$ e ?). É possível realizar as buscas em diferentes partes dos registros bibliográficos, destacando-se o campo tópico (que procura pelos termos de busca fornecido no título e resumo dos registros), inventor, número da patente, código de classificação internacional da patente, titular da patente, entre outros. A DII também modifica os títulos e resumos originais das patentes utilizando o conteúdo de outras partes do documento com o intuito de ampliar a capacidade de recuperação de registros. Outro ponto importante é o agrupamento em listas de autoridade de titulares jurídicas com certa constância de patenteamento, o que representa uma vantagem em buscas envolvendo depositantes de patente.

Fonte: Derwent Innovations Index [51]

Os registros bibliográficos de documentos de patentes sobre armazenamento de hidrogênio em geral foram recuperados mediante aplicação da expressão de busca mostrada na tabela 3.1. Por meio dessa expressão de busca, foram procuradas tecnologias gerais de armazenagem de H₂, e também acrescentados termos correspondentes ao armazenamento em materiais sólidos mostrados entre as etapas dois e quatro. A quinta etapa buscou registros

utilizando um código da Classificação Internacional de Patentes (CIP) específico para armazenagem de hidrogênio via adsorção². Bakker [52] considerou o processo de busca em bases de dados de patentes desafiador, pois não havia código CIP bem definidos para armazenagem de hidrogênio até a data da sua publicação. Inclusive, o autor associou esse fato como indício de que as tecnologias estariam longe da comercialização.

A somatória parcial dos registros das etapas anteriores foi feita na etapa seis. Nas etapas sete e oito foram feitas a exclusão de documentos de patente que tratassem de baterias, mas que não considerasse hidrogênio como combustível, e de tecnologias que envolvessem preparações médicas, hospitalares e odontológicas (código CIP A61K), que tem o hidrogênio como resultado de processos de fabricação de tais preparações. O total de registros bibliográficos sobre documentos de patente recuperado foi de 11260. A coleta dos registros foi realizada no dia 28 de julho de 2015.

²O Código C01B-006 refere-se à Hidretos de metais, monoborano ou diborano e complexos de adição dos mesmos.

Tabela 3.1 Expressão de busca utilizada para o armazenamento de hidrogênio em documentos de patentes

Etapa s	Subexpressões	Registros
#1	TS=(hydrogen-stor* OR stor*-of-hydrogen OR h2-stor* OR stor*-of-h2)	9.008
#2	TS=(hydrogen-absor* OR absor*-of-hydrogen OR absor*-hydrogen OR h2-absor* OR absor*-of-h2 OR "absor* of h(2)")	4.487
#3	TS=(hydrogen-adsor* OR adsor*-of-hydrogen OR adsor*-hydrogen OR h2-adsor* OR adsor*-of-h2 OR "adsor* of h(2)")	923
#4	TS=(hydrogen-sorption OR sorption-of-hydrogen OR h2-sorption OR sorption-of-h2)	69
#5	IP=C01B-006*	1.662
#6	#1 OR #2 OR #3 OR #4 OR #5	14.603
#7	TS=(batter* NOT fuel*) OR ip=A61K*	>100.000
#8	#6 NOT #7	11.449

Observação: TS refere-se à busca no campo “Tópico” da base, procurando pelos termos nos títulos e resumos, enquanto que IP refere-se à busca no campo da CIP.

O estabelecimento da expressão de busca foi baseada nas diferentes expressões usadas para referir-se ao armazenamento de hidrogênio. Da tabela 3.1, tomando as subexpressões, podemos perceber que ao tentar recuperar a informação que incluía todas essas subexpressões, não se recupera nenhum registro. Na tabela 3.2, pode-se observar que no caso da subexpressão #1, por ser a mais geralmente usada, recuperaria os maiores números de registros quando unida com outras.

Tabela 3.2 Análise de co-ocorrência entre as subexpressões de busca.

Junções	Registros
#1 AND #2	799
#1 AND #3	151
#1 AND #4	21
#1 AND #5	459
#2 AND #3	106
#2 AND #4	10
#2 AND #5	138
#3 AND #4	7
#3 AND #5	27
#4 AND #5	14
#1 AND #2 AND #3 AND #4 AND #5	0

O desafio, no entanto, foi separar os registros bibliográficos que tratassem de armazenamento de hidrogênio em materiais. Deve-se considerar que no registro bibliográfico, pode haver referência a armazenagem de hidrogênio ou sugerir que esta possa ser feita, sem mencionar a forma como o armazenamento ocorreu. Neste caso, adotou-se um procedimento diferenciado. Os dados bibliográficos recuperados pela expressão de busca geral foram coletados e importados ao software VantagePoint[®], depois juntaram-se as frases de processamento de linguagem natural dos campos foco tecnológico, resumo e título. Sob esse novo campo foi aplicado um thesaurus, o qual contém classificações sobre materiais armazenadores de hidrogênio. Essa lista de materiais formou um conjunto separado com 2351

registros. A lista com os detalhes encontra-se no Apêndice A. O interesse de analisar tendência leva a desconsiderar algumas famílias pelo número de registros encontrados, porém consideramos aqueles que superaram mais de 40 registros no período. Por isso algumas famílias mesmo citadas no apêndice A não foram apresentadas nos resultados.

3.3 Detalhamento dos processamentos e tratamentos realizados

3.3.1 Processamento geral dos dados

Temporalmente os dados coletados correspondiam a 20 anos compreendidos entre 1994-2013³, e na análise do presente trabalho foi feito com evolução temporal ano a ano. A distribuição geográfica compreende os principais escritórios incluídos Japão, Estados Unidos, União Europeia, China, Coreia e outros países⁴ correspondentes a um grupo daqueles que individualmente não tinham mais de 40 registros, e que somados representavam aproximadamente 100.

3.3.2 Identificação dos principais titulares das patentes

A base DII fornece códigos para os titulares dos documentos de patente [10,50,51], dividindo-os em:

a) Padronizados, que são códigos designados a pessoas jurídicas que depositam patentes com certa constância, e têm a vantagem de agrupar aglomerados empresariais e industriais;

b) Não padronizados, referentes a pessoas jurídicas que não possuem certa frequência de patenteamento, agrupando entidades distintas, necessitando, portanto, serem analisadas cuidadosamente;

c) Individuais, que são codificações associadas a pessoas físicas.

³ Por causa do processo de indexação na base de dados (geralmente 2 anos), contaram-se 20 anos a partir de 2013, já que a busca foi feita em 2015.

⁴ Para este trabalho, classificaram-se os países Taiwan, Rússia, Canada, Austrália, Noruega, Israel Índia, África do Sul e a Suíça.

3.3.3 Análise das patentes triádicas

O valor econômico das tecnologias sobre armazenamento de hidrogênio foi analisado a partir das chamadas patentes triádicas, que se referem às famílias de patente que possuem documento de patente cujo depósito tenha ocorrido concomitantemente nos EUA, Europa e Japão.

De acordo com o Manual de Estatística de Patentes da OECD [38], esses três escritórios estão localizados em grandes mercados consumidores, logo, assume-se que se o depositante resolveu arcar com os custos de depósito e manutenção nesses três mercados, o que significa que verificou um potencial econômico importante a ser explorado.

3.3.4 Equações para cálculos estatísticos

A entropia foi calculada a partir da Equação 3.1, em que H é a entropia em um ano, m é o número de opções tecnológicas, e p_i é a fração das patentes referentes à opção i , frente a todas as opções.

$$H = -\sum_{i=1}^m [p_i * \ln(p_i)] \quad (3.1)$$

3.3.5 Softwares, equipamentos e infraestrutura utilizados

No desenvolvimento da presente pesquisa, utilizou-se um conjunto de laboratórios com equipamentos dedicados ao armazenamento e processamento de grandes volumes de informação existentes no NIT/Materiais, localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, destacando-se um laptop Intel Pentium CPU 967 1.30 GHz, 4 GB de memória RAM e 500 GB de HD Windows 10 Home 32 bits; b) um servidor Intel Xeon CPU ES-2620 v2 2,10 GHz, 4 GB de memória RAM e 500 GB de HD, Windows Seven Enterprise 64 bits, acessível remotamente; c) sistema de visualização de alta definição para análise de indicadores redes de ligação e colaboração, composto por quatro monitores interligados, modelo LCD Samsung 460UX-3 46", resolução 1920x1080 pixels; d) sistema de e-mail e telefonia.

Os principais programas computacionais, devidamente licenciados para uso nas pesquisas desenvolvidas no NIT/Materiais e utilizados na presente pesquisa foram os seguintes:

- Vantage Point (versão 7.0), desenvolvido pela Search Technology, EUA [53], utilizado para a análise bibliométrica e elaboração de indicadores;
- Gephi (versão 0.8.2 beta), software livre [54], para elaboração de redes e indicadores de colaboração;
- Earliest Priority Selector (versão 1.0), desenvolvido no NIT/Materiais [55], utilizado para obtenção do primeiro ano e país da prioridade em registros bibliográficos de patentes com prioridades múltiplas;
- Excel (versão 2010) e eventualmente outros softwares, para cálculos estatísticos e representação gráfica de indicadores.

3.4 Outras fontes de informação

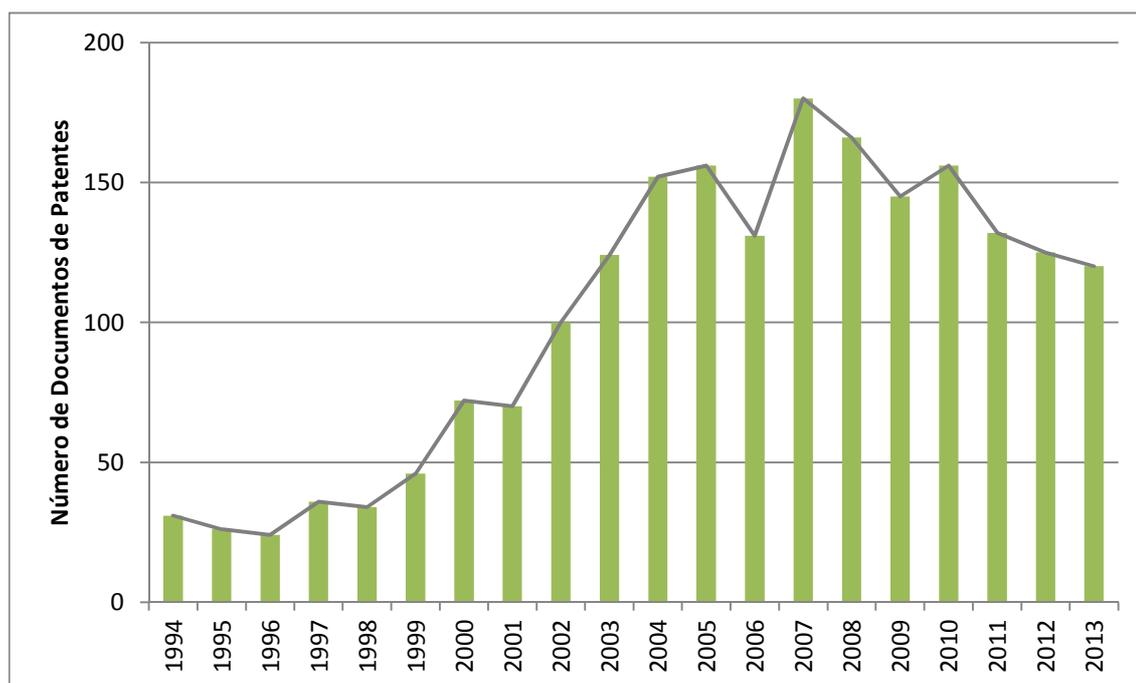
Para apoiar os resultados e sustentar a análise foi necessário consultar outras fontes de informação, além das informações contidas nos documentos de patentes. Entre elas, encontram-se as referentes a relatórios de empresas [4,56]. Consultas a especialistas, programas e parcerias internacionais [57], programas governamentais [58], planejamentos regionais [59].

4 RESULTADOS

4.1 Tendências globais no patenteamento de materiais armazenadores de hidrogênio

4.1.1 Evolução temporal, distribuição geográfica e análise de titulares das patentes em materiais armazenadores de hidrogênio

O patenteamento de materiais armazenadores de hidrogênio no período compreendido entre 1994-2013 (Fig. 4.1) apresentou uma estabilidade na segunda metade da década de 1990, seguido de aumento no início dos anos 2000 e uma queda repentina em 2006. Seu valor máximo de depósitos foi alcançado em 2007 e após 2010 sofreu nova queda.

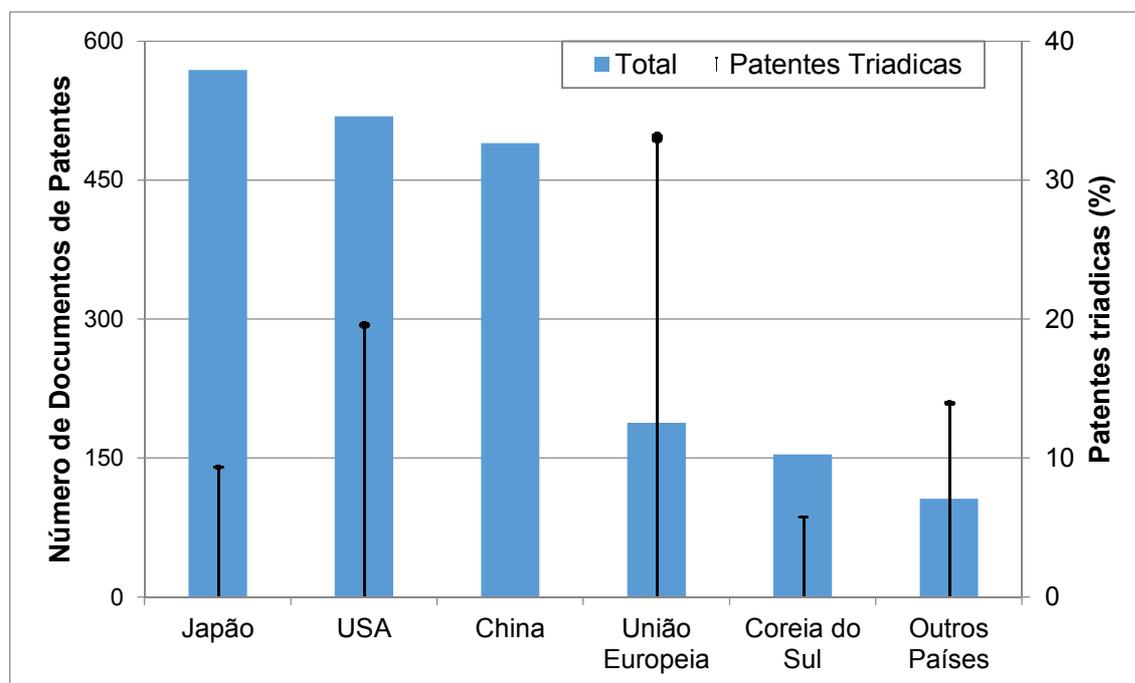


Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor

Figura 4.1 Evolução temporal do patenteamento em materiais armazenadores de hidrogênio no período 1994-2013

Para esta análise, é importante relacionar aspectos muito marcantes como a distribuição geográfica (ver Fig. 4.2) e os titulares. Porém, no caso das regiões, nota-se que o Japão, os Estados Unidos e a China são os de maior atividade patentária, superando inclusive a União Europeia (UE).

Outra informação importante que traz a figura 4.2 são os valores correspondentes para o patenteamento triádico, sendo a UE a que possui maior proporção. Na seção 4.3 será discutido esse tipo de patenteamento. Por outro lado, a evolução temporal das regiões vistas na figura 4.3 traz informações muito importantes sobre os comportamentos dos principais países patenteadores. O Japão, como país com maior número de patentes, liderou o patenteamento até 2005, como consequência do seu pioneirismo na busca de fontes de energia aplicando o “*New Sunshine Plan*” [58] no qual estimulava, entre outros, o uso da energia do hidrogênio.



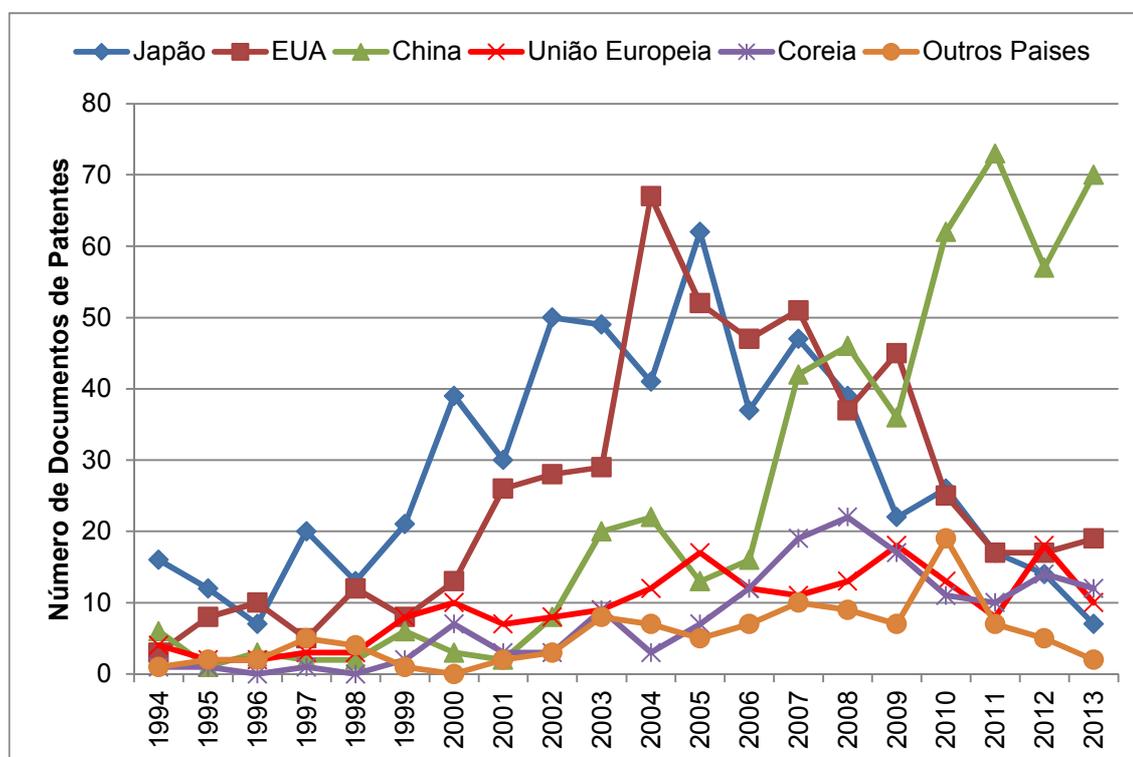
Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor

Figura 4.2 Distribuição geográfica com número de patentes e porcentagem de patenteamento triádico em materiais armazenadores de hidrogênio por região.

Os Estados Unidos demonstraram maior interesse após os anúncios governamentais de investimentos em atividades de pesquisa e desenvolvimento para a procura de soluções energéticas com base no hidrogênio [60]. Esta relevância marcou uma tendência global criando-se a parceria internacional para economia do hidrogênio IPHE (do inglês, *International Partnership for Hydrogen Economy*).

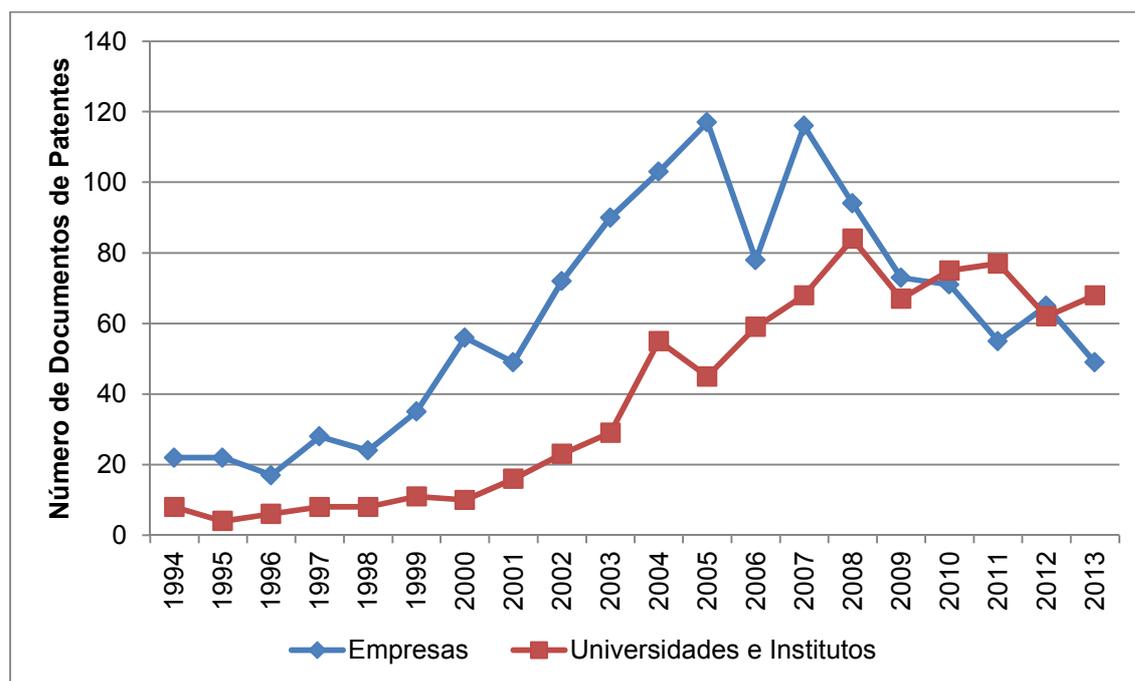
No entanto o patenteamento viu-se reduzido no ano de 2006, quando observa-se uma queda geral referente ao decrescimento que tiveram as empresas (Fig. 4.4). Algumas delas não registraram depósitos neste ano, como como é o caso da General Motors, que dirigiu esforços no desenvolvimento de outros tipos de tecnologias relacionadas com o uso de etanol como combustível [56].

Assim, dos 10 principais titulares de patentes (Fig. 4.5) na área, verificou-se que dentre empresas montadoras a Toyota e a Honda diminuíram seus depósitos no ano de 2006. Uma das hipóteses é que muitas empresas de médio e pequeno porte seguem as tendências das multinacionais ou são ainda parceiras em atividades de pesquisa e desenvolvimento, o que ocasiona uma redução geral. Por outro lado, universidades e institutos tiveram nos últimos anos do estudo aumento no patenteamento, o que coincide com o aumento apresentado em publicações científicas [9], que são primordialmente as desenvolvidas por este tipo de instituições.



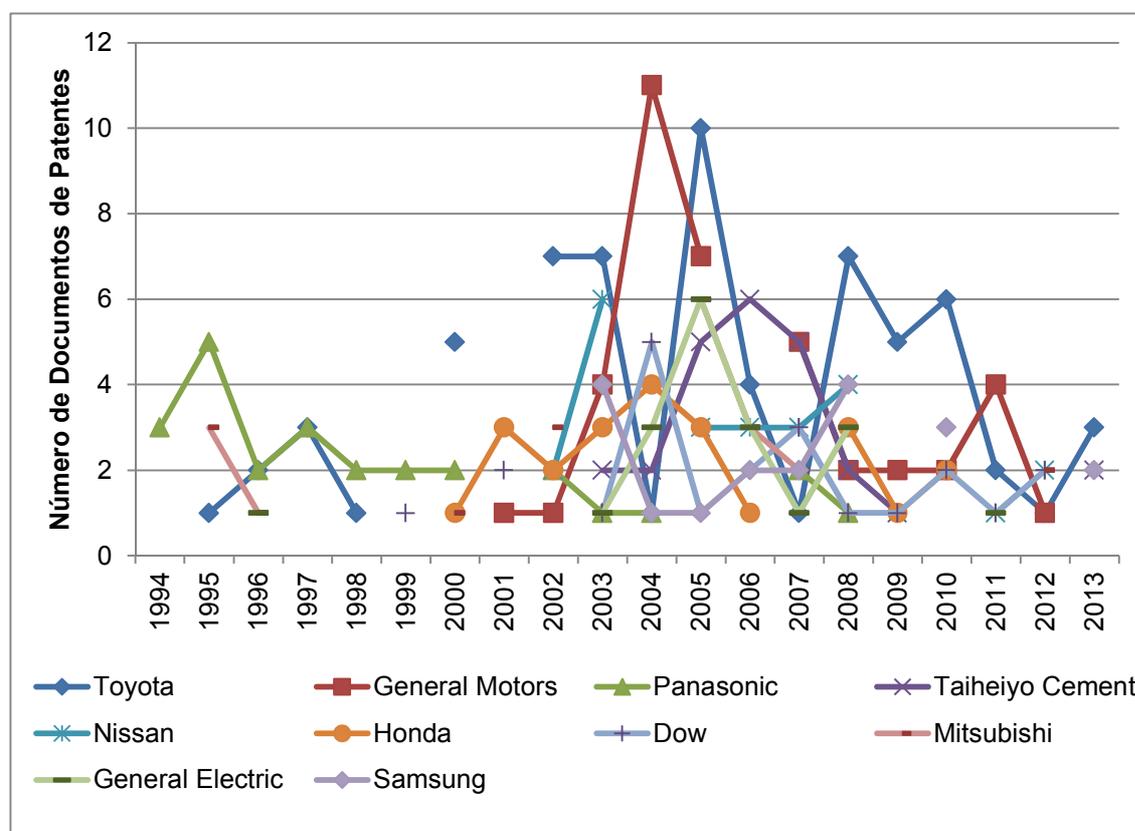
Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor

Figura 4.3 Evolução temporal do número de patentes de diversos territórios patenteadores em materiais armazenadores de hidrogênio



Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor

Figura 4.4 Evolução temporal do número de patentes em materiais armazenadores de hidrogênio para os diferentes tipos de titulares.



Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor

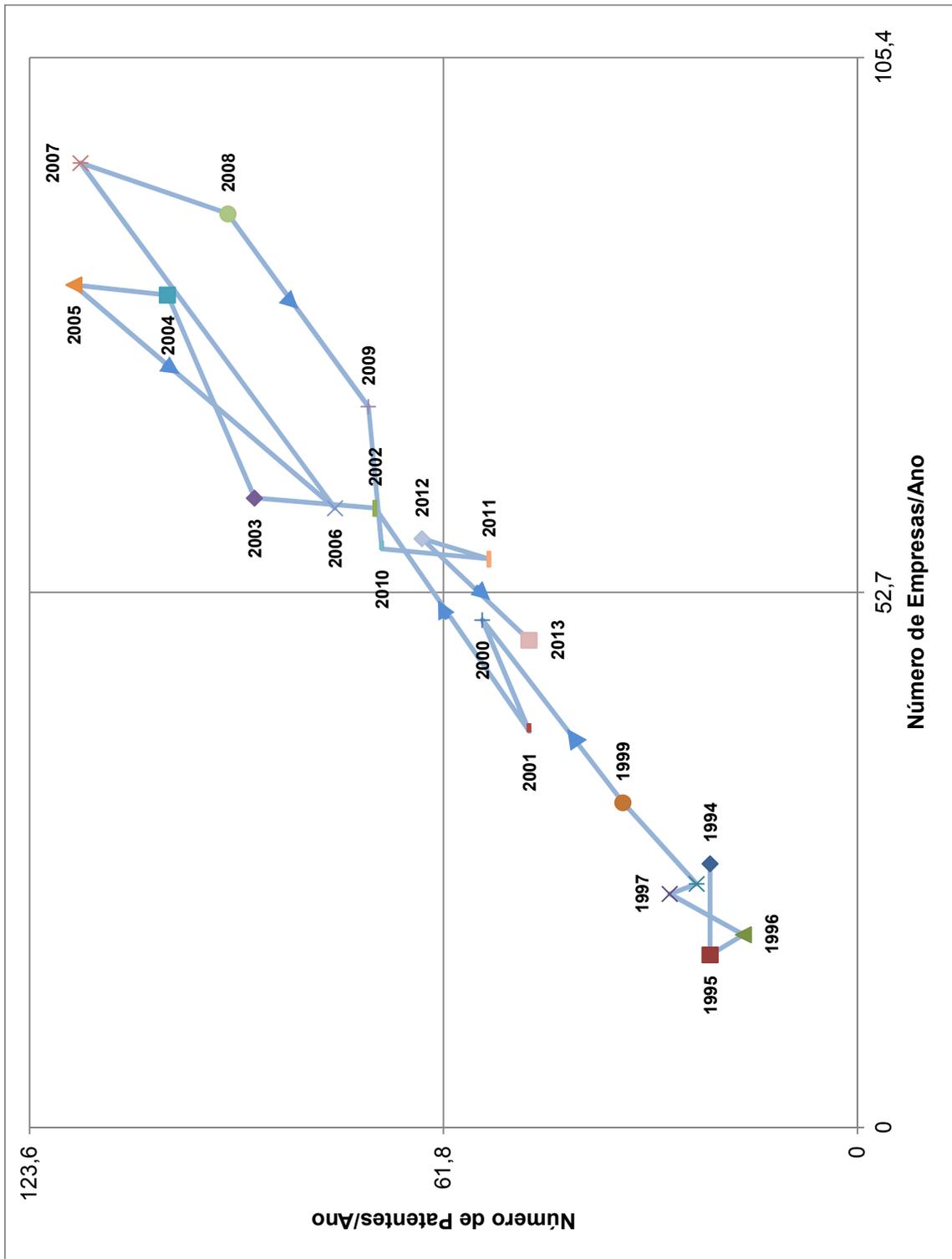
Figura 4.5 Evolução anual do número de patentes em materiais armazenadores de hidrogênio para as principais empresas titulares.

4.1.2 Ciclo de vida tecnológico

Para o presente trabalho, cabe ressaltar que o período estudado corresponde aos últimos 20 anos, com o objetivo de monitorar o estado mais atual do patenteamento em materiais armazenadores, porém não se inclui o início do patenteamento em MAH, o que traria dados com informações parciais para a estimação do estágio do ciclo de vida das tecnologias.

Conforme a linha apresentada na figura 4.1, expõem-se as tendências gerais como crescimento até 2007 e decréscimo posterior a 2010. Segundo o modelo de Ernst (seção 2.4.1), este comportamento refere-se a uma etapa de transição. A questão é que se está passando da fase de emergente para consolidação, ou de penetração no mercado para uma nova fase. Assim o modelo de Moguee (Fig 4.8) fundamentado em concorrência comercial traz informações mais precisas, no qual as tecnologias de MAH sofreram grandes mudanças passando por todos os estágios no período estudado.

No ano 2006 apresentou-se maturidade, mas para o ano anterior e o seguinte houve crescimento, mostrando que o caminho que tradicionalmente é atribuído a desenvolvimento de tecnologias, isto é, saindo de uma fase emergencial, seguida por crescimento, com posterior consolidação. Sendo imprevisível, portanto saber o estágio tecnológico atual. Uma hipótese seria estabelecida pelo baixo número de patentes estudadas. Essa baixa quantidade de registros pode mostrar que inclusive se verifica atualmente a fase de emergência, mas não um estágio de crescimento ou maturidade.



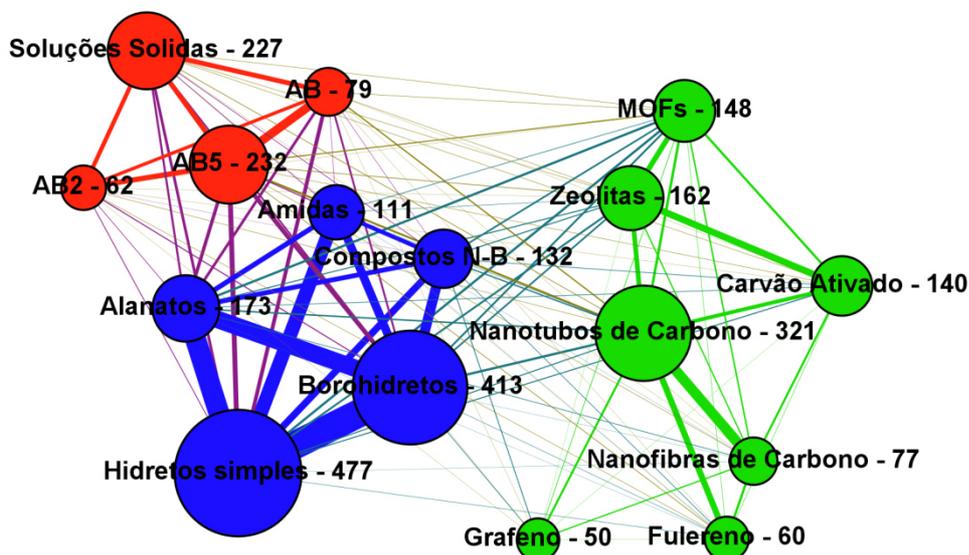
Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor
 Figura 4.6 Estágio do ciclo de vida tecnológico dos MAH – abordagem de Mogee.

4.2 Desenvolvimento tecnológico dos materiais armazenadores de hidrogênio

4.2.1 Famílias de materiais identificados

Em termos de co-ocorrência, foram encontradas conexões entre todas as famílias de MAH (figura 4.8). Essas ligações foram relacionadas pelo algoritmo de modularidade no software Gephi, através do qual puderam-se observar tendências de patenteamento por capacidade de absorção e tipos de armazenamento, como materiais adsorventes e intersticiais. O gráfico de rede dá uma informação adicional importante.

As forças de co-ocorrência podem indicar por exemplo o interesse comercial no desenvolvimento de sistemas híbridos de armazenamento. As ligações mais fortes são dadas conforme a figura 4.9. Uma primeira análise das ligações informa que a relação entre cada eixo contém uma alta força entre os membros do cluster.

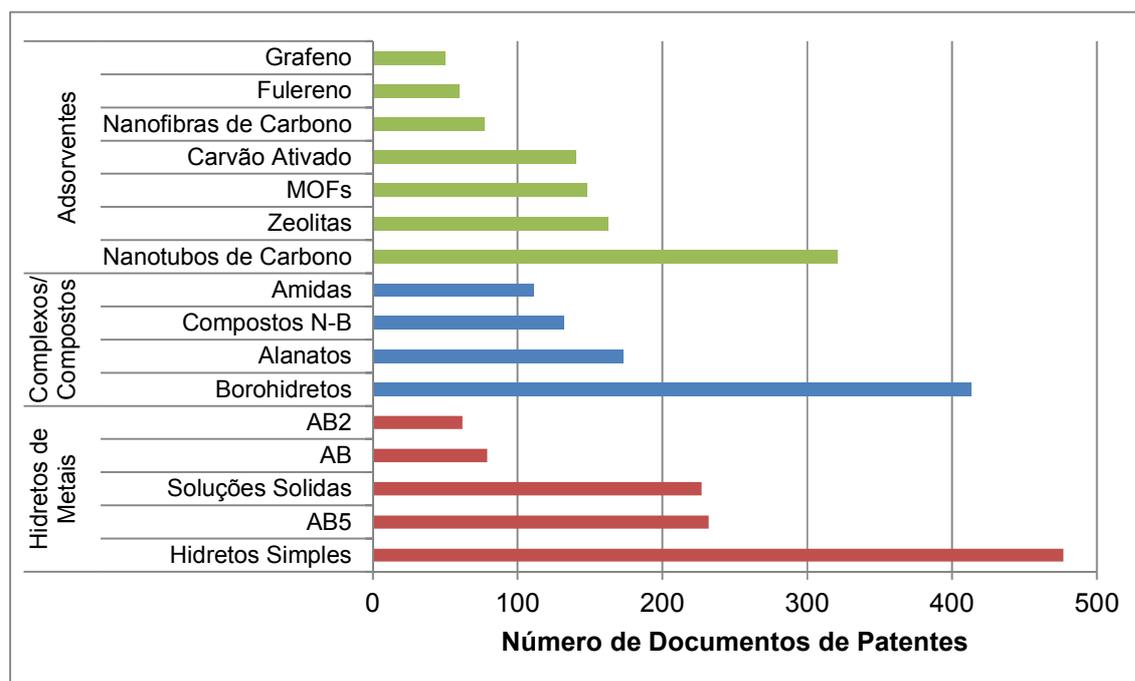


Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor
 Figura 4.7 Rede de co-ocorrência das famílias de materiais armazenadores de hidrogênio identificados.

As áreas dos círculos representam o número de patentes que citam a classe, e a espessura das conexões representa o número de patentes que

citam ambas as classes conectadas, Nota-se que nenhuma patente cita apenas uma família de MAH.

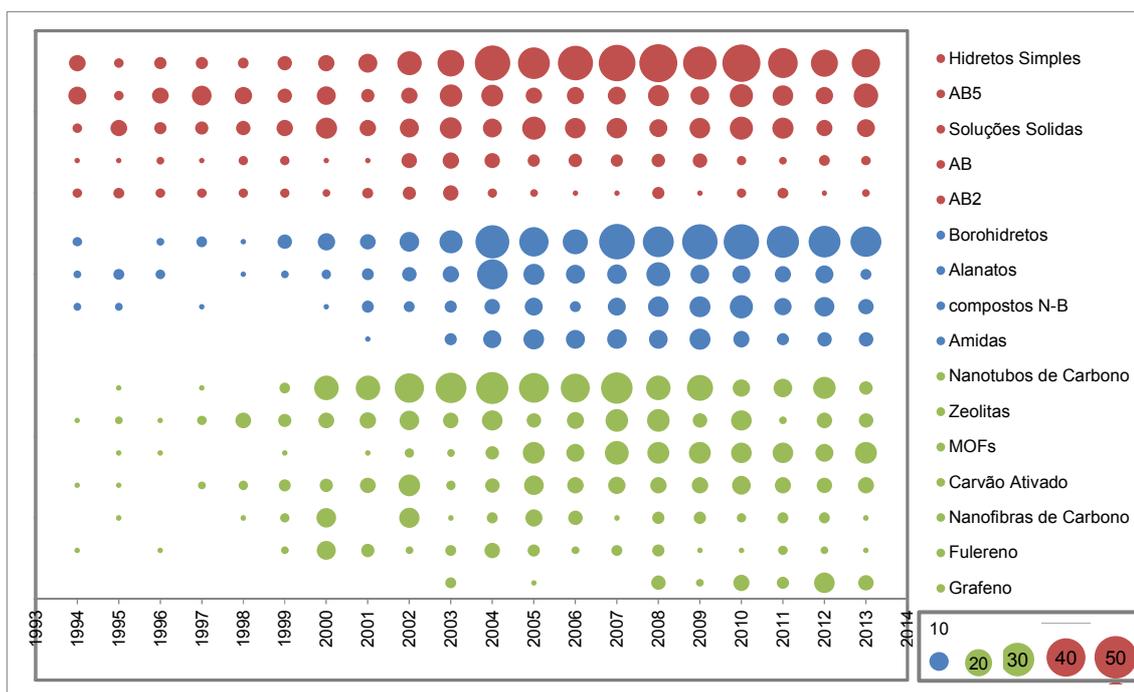
Por outro lado, de acordo com a classificação proposta na figura 2.4, foram separadas e classificadas as quantidades de patentes das famílias de MAH, sendo os hidretos simples os mais patenteados, seguidos pelos borohidretos e nanotubos de carbono. Estes três são os principais de cada grupo de famílias e para cada categoria⁵, superam em dobro o segundo colocado da mesma. É importante analisar que a co-ocorrência mais forte é dada pelos hidretos simples e borohidretos, que poderia indicar uma tendência no desenvolvimento de sistemas híbridos de armazenamento. Outras famílias foram recuperadas, mas por suas baixas quantidades não foram consideradas relevantes neste estudo.



Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor

Figura 4.8 Número de patentes para cada família de MAH

⁵ Neste caso categoria e grupo representam o mesmo, e de acordo com a figura 2.4 são três: metálicos, complexos/compostos e adsorventes.

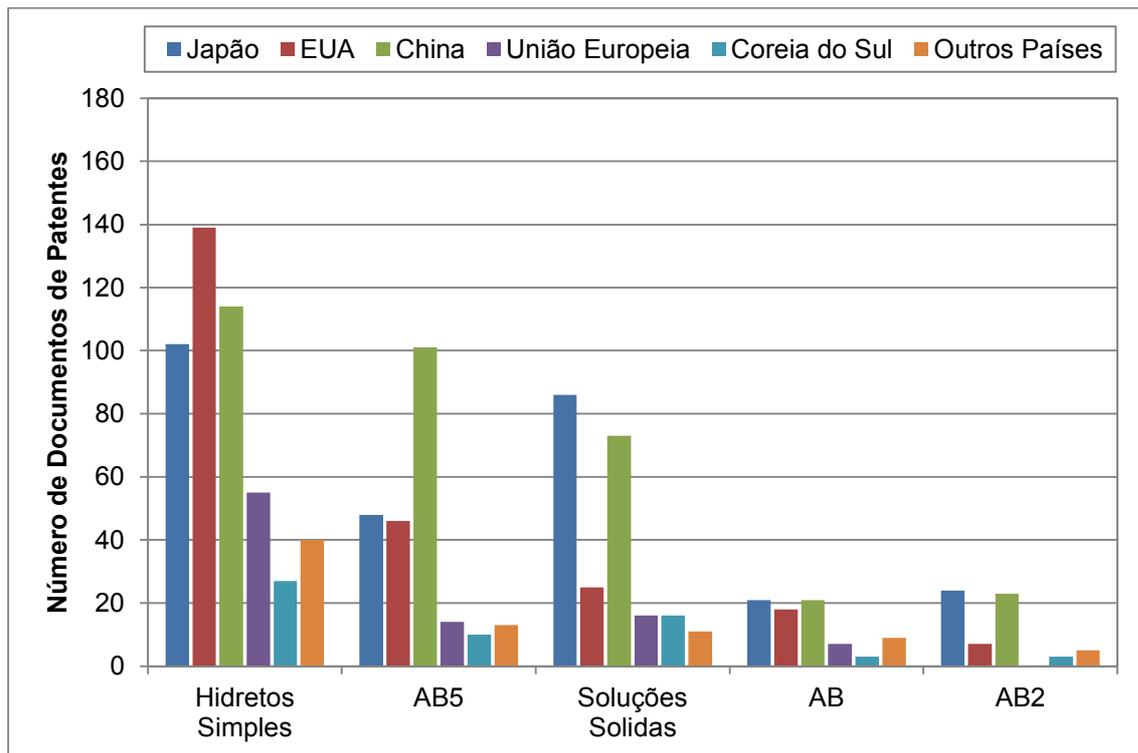


Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor

Figura 4.9 Evolução anual do patenteamento de diferentes categorias de materiais armazenadores de hidrogênio

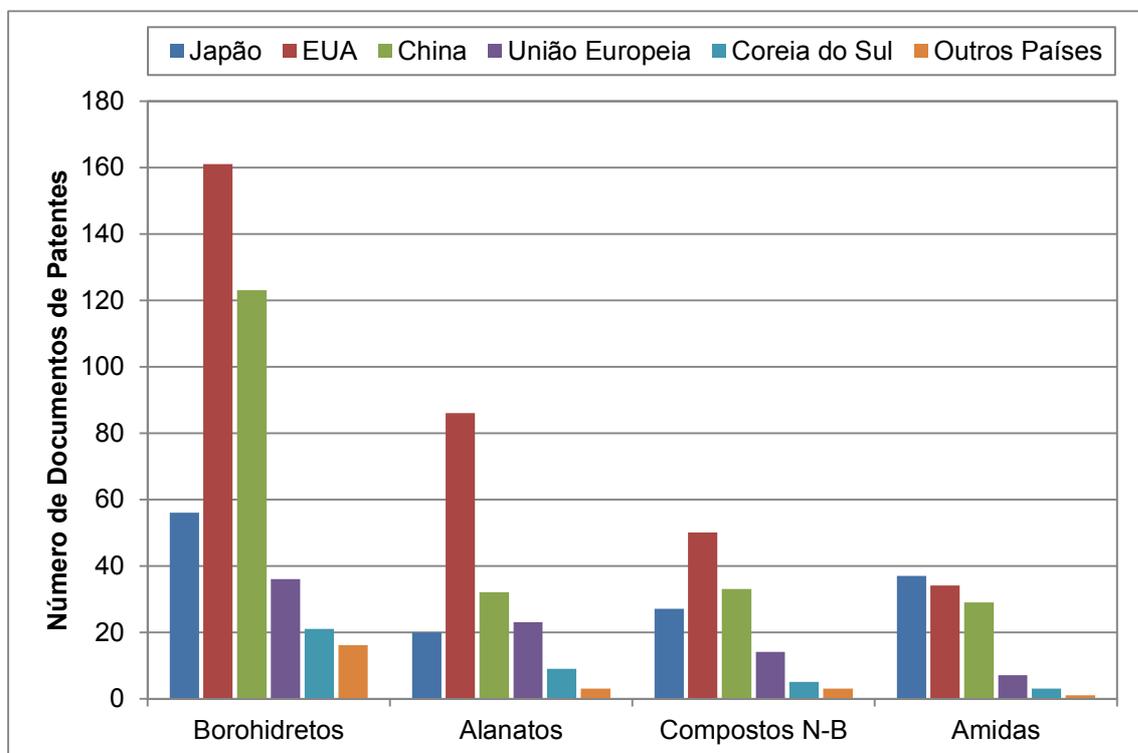
A evolução temporal do patenteamento das famílias de MAH, descrita na figura 4.11, mostra diferentes tendências para as categorias propostas que tem relação com a distribuição geográfica. Os hidretos simples são os que obtiveram o maior patenteamento, e sua distribuição geografia o qualifica como família de interesse mundial. Ainda que os EUA liderem o patenteamento em Hidretos simples, suas maiores contribuições são em borohidretos, para a qual a China apresenta seu maior valor em número de patentes.

A China sendo o principal país produtor de terras raras [61] lidera amplamente os patenteamentos em armazenamento de hidrogênio na família AB_5 , que segundo Varin [34] é a classe representativa para este tipo de elementos. O Japão contribui bastante com os nanotubos de carbono. De forma geral, os hidretos complexos são liderados por EUA, sendo uma hipótese que estes possuem altas capacidades de armazenamento, o que os torna atrativos para possíveis aplicações móveis.



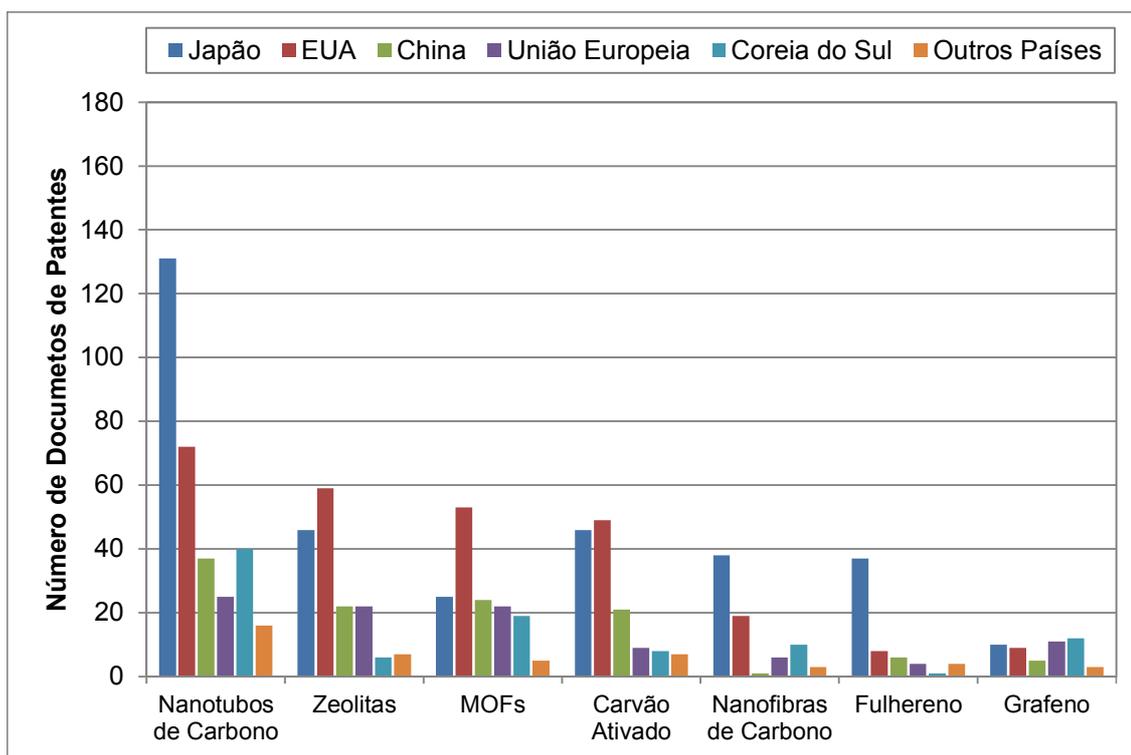
Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor

Figura 4.10 Distribuição geográfica do patenteamento das famílias de MAH – Metais



Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor

Figura 4.11 Distribuição geográfica do patenteamento das famílias de MAH – Complexos/Compostos

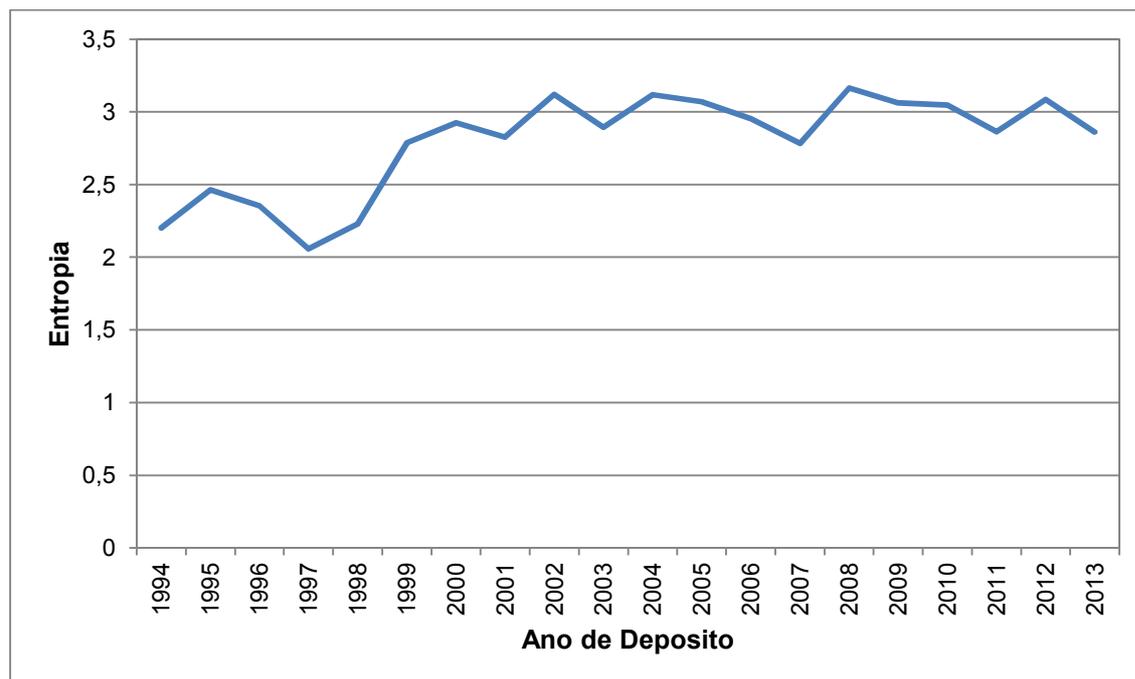


Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor

Figura 4.12 Distribuição geográfica do patenteamento das famílias de MAH – Adsorventes.

4.2.2 Indicador de convergência tecnológica

A figura 4.6 mostra a entropia ano a ano, como medida da variação do uso das opções tecnológicas. Em 1997 houve uma tendência tecnológica indicada pela diminuição do valor da entropia, o que deve corresponder ao crescimento de um tipo de material com respeito a outros, o que é comprovado pelo crescimento sofrido pelas ligas AB5 (figura 4.9). Após esse ano a entropia aumentou, seguido de oscilações de crescimento – decréscimo sem voltar ao nível alcançado em 1997 – embora após 2010 começou uma queda geral do patenteamento, supondo que iria acontecer um direcionamento para famílias de MAH específicos, no entanto esses esforços foram distribuídos.

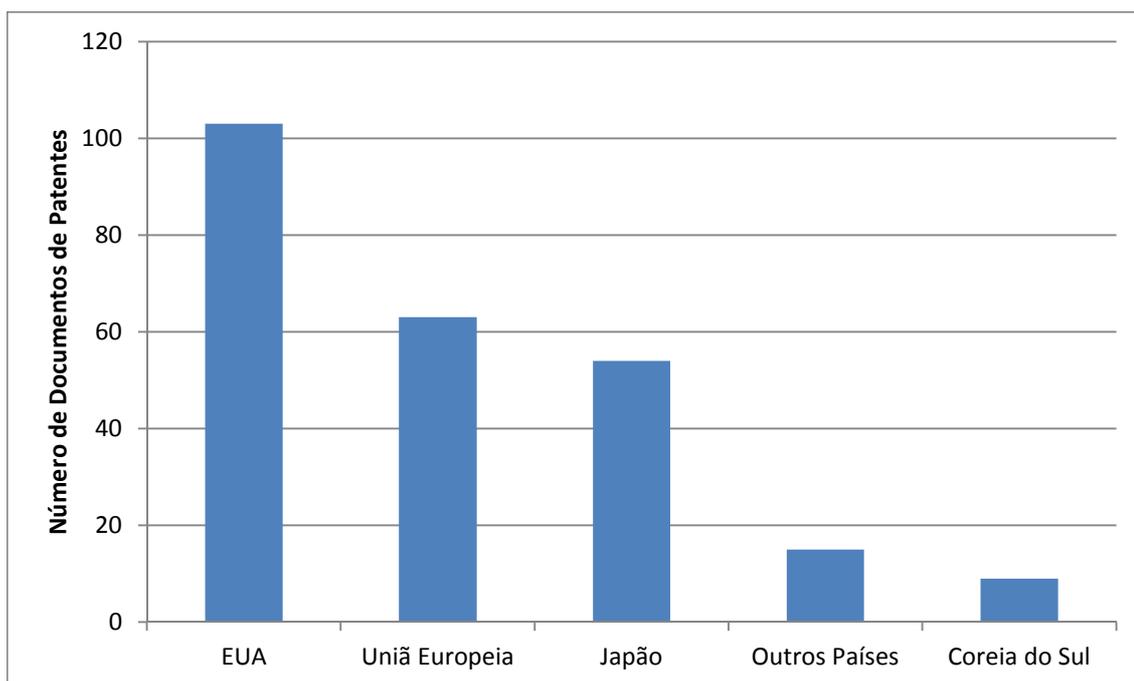


Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor

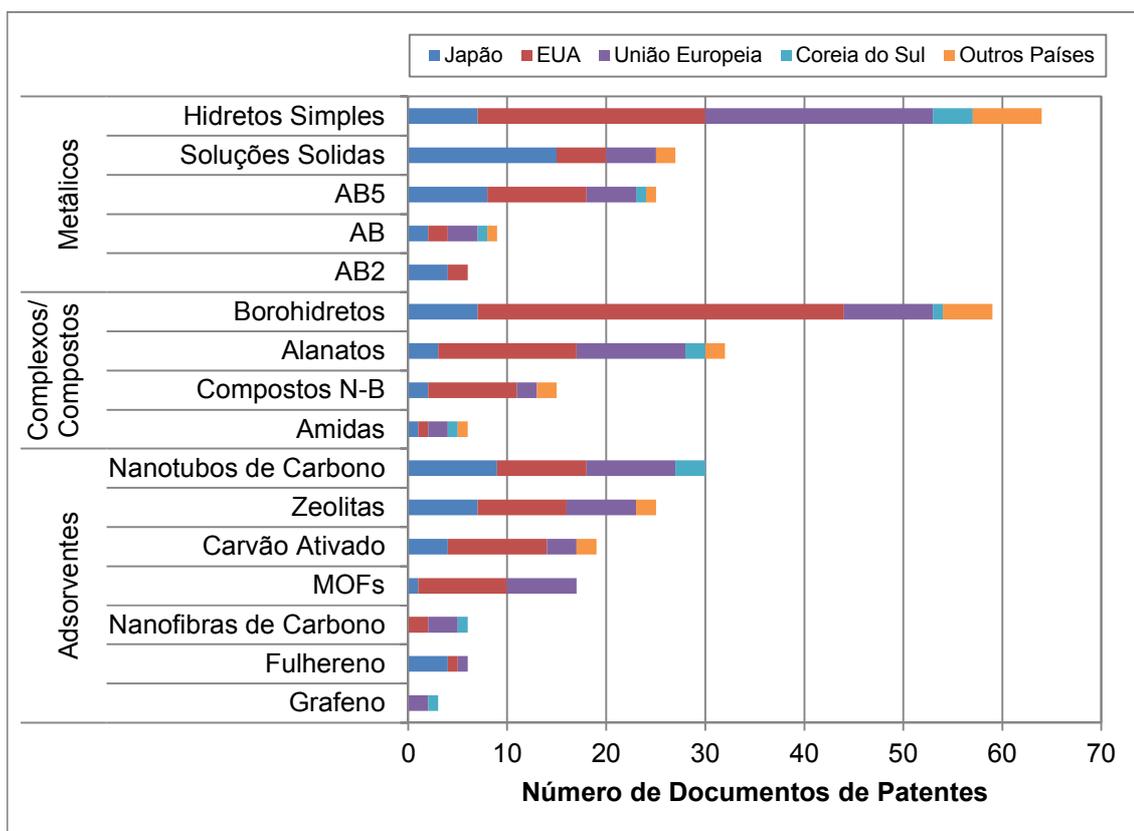
Figura 4.13 - variação de opções tecnológicas anual de famílias de materiais armazenadores de hidrogênio - Medida de Entropia.

4.3 Análise de patentes triádicas

No período estudado 244 patentes foram depositadas no Escritório Americano, Europeu e Japonês, representando 12% das patentes. Das principais informações a serem consideradas, foi notada a ausência da China no patenteamento triádico, enquanto os Estados Unidos lideram a atividade patentária nos três escritórios. Foi possível encontrar as contribuições geográficas para cada tipo de família (figura 4.16). Particularmente observou-se que os nanotubos de carbono de interesse japonês, exibiram a maior concorrência comercial. Também foi importante notar que no caso da família AB₅ foram os Estados Unidos os mais interessados no valor econômico das patentes. No caso de borohidretos, trata-se da família que mais apresentou uma tendência de regionalização e amplo domínio por parte dos Estados Unidos.



Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor
 Figura 4.14 Patenteamento triádico por regiões selecionadas.



Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor
 Figura 4.15 - Distribuição geográfica do patenteamento triádico das famílias de MAH.

Fonte: Derwent Innovations Index. Elaborado pelo autor.
 Figura 4.16 Evolução anual do patenteamento triádico das famílias de MAH.

Famílias de Materiais	Anos																			
	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Hidretos Simples	2	2		1	2	1	2	4	4	5	7	11	9	2	4	2	5	1		
Borohidretos	1		1	1	1	2	2	1	2	5	10	4	7	3	5	6	4	2	2	
Alanatos	1	1			1		2	3		3	8	1	2	4	3	1	2			
Nanotubos de Carbono						1	4	4	2	3	3	1	2	4	1	4		1		
Soluções Solidas		1	2	1	1	5	4	2	1	1	1	1	3			2	1		1	
AB5	1	1	2	2		2	5	2	1	1	1	1	3		1		1		1	
Zeólitas				2	1	2	3	2	3	3	4		1	1	2		1			
Carvão Ativo						1	1		2	2	1	3	3	1	2	1	1		1	
MOFs									2		2	4	5	1					3	
Compostos N-B		1						2			1	2		2	2	3	2			
AB			1			1		1		1	1	2	1				1			
AB2		1			1	2		1												1
Amidas										1		1		1		1	2			
Nanofibras de Carbono					1								1	1		2		1		
Fulero			1			1	1			2				1						
Grafeno															1	1				1

5 CONCLUSÕES

O método proposto na execução do estudo conseguiu evidenciar o estado atual do patenteamento em materiais armazenadores de hidrogênio, com uma seleção estratégica de informação que inclui uma expressão de busca ampla e uma classificação dos principais materiais, sendo aplicável para outras áreas da ciência.

No período estudado, observou-se um crescimento e posterior redução no patenteamento em materiais armazenadores de hidrogênio nos últimos anos, com a exceção da China, mostrando um cenário incerto e relevância atual da pesquisa acadêmica.

Em comparação com o contexto verificado para publicações científicas, neste trabalho observou-se que para documentos de patentes, após certo período houve uma diminuição geral do patenteamento. A família de materiais armazenadores com maior número de patentes são os hidretos simples, que no caso de publicações foram superados amplamente pelos MOFs.

Não há uma tecnologia dominante tanto nas publicações como nas patentes, encontraram-se tendências de abandono, crescimento e consolidação das tecnologias mapeadas e uma convergência estável deixando em aberto a possibilidade de encontrar e/ou melhorar as alternativas tecnológicas.

Considerando patentes triádicas, poderia se inferir uma regionalização das tecnologias no futuro, principalmente nos EUA e na União Europeia, com os hidretos simples e borohidretos, e o Japão com as soluções sólidas. Ainda que a China tenha aumentado o seu patenteamento nos últimos anos, contrariando a tendência geral, este país não deposita suas patentes internacionalmente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Propõe-se as seguintes recomendações para ampliação e prosseguimento desta pesquisa:

- Continuar o monitoramento para esclarecer o rumo no ciclo de vida das tecnologias;
- Explorar mais detalhadamente dentro das classes de materiais, para a que leve a identificação de tendências em materiais específicos;
- Aprimorar o tesouro por revisão contínua dos novos materiais que são incorporados ao armazenamento de hidrogênio;
- Analisar as reivindicações na classificação de domínios tecnológicos;
- Classificar e analisar as patentes de produtos e processos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] U. S. Department of Energy Renewable Energy Technology Basics | Department of Energy. disponível em: <<http://energy.gov/eere/energybasics/renewable-energy-technology-basics>>.

Acesso em: 28/04/2016

[2] With choices like Biodiesel and Ethanol, what's the best fuel for your vehicle?. Disponível em: <http://greenecon.net/with-choices-like-biodiesel-and-ethanol-what%E2%80%99s-the-best-fuel-for-your-vehicle/energy_economics.html>. Acesso em: 22/01/2016

[3] Züttel, A. Hydrogen storage methods. **Naturwissenschaften**, v. 91, n. 4, p. 157–172, 2004.

[4] Toyota Global Site | Fuel Cell Vehicle. *Toyota Global Site*. disponível em: <http://www.toyota-global.com/innovation/environmental_technology/fuelcell_vehicle/>. Acesso em: 02/01/2016

[5] Sandrock, G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. **Journal of alloys and compounds**, v. 293, p. 877–888, 1999.

[6] Jain, I.P.; Jain, P.; et al. Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 503, n. 2, p. 303–339, 2010.

[7] Ströbel, R.; Garche, J.; et al. Hydrogen storage by carbon materials. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 2, p. 781–801, 2006.

[8] Langmi, H.W.; Ren, J.; et al. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. **Electrochimica Acta**, v. 128, p. 368–392, 2014.

- [9] Chanchetti, L.F. **Cientometria Aplicada a Materiais para Armazenamento de Hidrogênio**. 2014. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- [10] Milanez, D.H. **Nanotecnologia: Indicadores Tecnológicos sobre os Avanços em Materiais a partir da Análise de Documentos de Patentes**. 2011, 176 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [11] Moed et al. **Handbook of quantitative science and technology research: the use of publication and patent statistics in studies of S&T systems**. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ, 2004.
- [12] Nyberg, A.; Palmgren, S. Using Indicators for Technology Monitoring. Steps toward a proposed framework. 2011.
- [13] Milanez, D.H.; Amaral, R.M. do; et al. Technological indicators of nanocellulose advances obtained from data and text mining applied to patent documents. **Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1513–1522, 2014.
- [14] Zhang, J.Z.; Li, J.; et al. **Hydrogen Generation, Storage, and Utilization**. Estados Unidos: WILEY, 2014.
- [15] Edwards, P.; Kuznetsov, V.; et al. Hydrogen energy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 365, n. 1853, p. 1043–1056, 2007.
- [16] Rand, D.A.J.; Dell, R. **Hydrogen energy: challenges and prospects**. Royal Society of Chemistry, 2008.
- [17] Winter, C.-J. Hydrogen energy — Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change☆. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 14, p. S1–S52, 2009.
- [18] Ball, M.; Wietschel, M. **The hydrogen economy: opportunities and challenges**. Cambridge University Press, 2009.

[19] Larminie, J.; Dicks, A. **Fuel cell systems explained**. Chichester, West Sussex: J. Wiley, 2003.

[20] Jiao, K. (2011). Experimental and modelling studies of cold start processes in proton exchange membrane fuel cells.

[21] Schlapbach, L.; Züttel, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 353–358, 2001.

[22] Ticianelli, E.A.; Gonzalez, E.R. **Eletroquímica**. São Paulo, Brasil: Editora da Universidade de São Paulo, 1998.

[23] Schulz, R.; Huot, J.; et al. Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies. **Materials Science and Engineering: A**, v. 267, n. 2, p. 240–245, 1999.

[24] Hirsher, M. **Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage**. Weinheim: WILEY-VCH, 2009.

[25] Sakintuna, B.; Lamaridarkrim, F.; et al. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 9, p. 1121–1140, 2007.

[26] Huot, J.; Liang, G.; et al. Mechanically alloyed metal hydride systems: **Applied Physics A Materials Science & Processing**, v. 72, n. 2, p. 187–195, 2001.

[27] Leiva, D.R. **Síntese e processamento mecânico de nanocompositos à base de magnésio para armazenagem de hidrogênio**. 2009, 134 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

[28] Floriano, R. **Armazenamento de hidrogênio em nanocompositos MgH - aditivos à base de Fe e Nb, produzidos por moagem de alta energia e laminação a frio**. 2013, 134 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

[29] Yan, Y.; Chen, Y.; et al. Hydrogen storage properties of V–Ti–Cr–Fe alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 454, n. 1–2, p. 427–431, 2008.

[30] Kumar, A.; Banejee, S.; et al. Hydrogen storage properties of Ti₂–xCrVM_x (M = Fe, Co, Ni) alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 13335–13342, 2013.

[31] Reilly, J.; Wiswall Jr, R.. Formation and properties of iron titanium hydride. v. 13, p. 218–222, 1974.

[32] Edalati, K.; Matsuda, J.; et al. Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: Similarities and differences. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 28, p. 15589–15594, 2014.

[33] Li, H.-W.; Yan, Y.; et al. Recent Progress in Metal Borohydrides for Hydrogen Storage. **Energies**, v. 4, n. 12, p. 185–214, 2011.

[34] Varin, R.A.; Czujko, T.; et al. **Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage**. Boston, MA: Springer US, 2009.

[35] Lim, K.L.; Kazemian, H.; et al. Solid-state Materials and Methods for Hydrogen Storage: A Critical Review. **Chemical Engineering & Technology**, v. 33, n. 2, p. 213–226, 2010.

[36] Bakker, S. Hydrogen patent portfolios in the automotive industry – The search for promising storage methods. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 6784–6793, 2010.

[37] U.S. Departamento Of Energy (2006). Hydrogen Posture Plan. disponivel em: <https://www.hydrogen.energy.gov/roadmaps_vision.html> Acesso em: 10/20/2015

[38] OECD **OECD Patent Statistics Manual**. Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development, 2009.

- [39] Daim, T.U.; Rueda, G.; et al. Forecasting emerging technologies: Use of bibliometrics and patent analysis. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 73, n. 8, p. 981–1012, 2006.
- [40] Martino, J.P. **Technological forecasting for decision making**. McGraw-Hill, 1993.
- [41] Milanez, D.H. **Elaboração de Indicadores de ciência e tecnologia para o monitoramento de avanços tecnológicos em nanocelulose**. 2015. 187 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- [42] Porter, A.L.; Detampel, M.J. Technology Opportunities Analysis. v. 49, n. **Technological Forecasting and Social Change**, p. 237–255, 1995.
- [43] Milanez, D.H.; Amaral, R.M. do; et al. Assessing nanocellulose developments using science and technology indicators. **Materials Research**, v. 16, n. 3, p. 635–641, 2013.
- [44] Narin, F. Patent bibliometrics. **Scientometrics**, v. 30, n. 1, p. 147–155, 1994.
- [45] Blondel, V.D.; Guillaume, J.-L.; et al. Fast unfolding of communities in large networks. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, v. 2008, n. 10, p. P10008, 2008.
- [46] Ernst, H. The use of patent data for technological forecasting: the diffusion of CNC-technology in the machine tool industry. **Small Business Economics**, v. 9, n. 4, p. 361–381, 1997.
- [47] MOGEE, M.E. Patents and technology intelligence. In: **(Eds.) Keeping abreast of science and technology: technical intelligence for business**. Columbus: Battelle Press: ASHTON, W. B.; KLAVANS, T. A., 1997,

[48] Frenken, K.; Saviotti, P.P.; et al. Variety and niche creation in aircraft, helicopters, motorcycles and microcomputers. **Research Policy**, v. 28, n. 5, p. 469–488, 1999.

[49] Lemos, T.G. **Tendências em projetos de tanques de combustível a hidrogênio**. 2015. 20 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenheiro de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

[50] Thomson Reuters Derwent Innovations Index. disponível em: <<http://thomsonreuters.com/en/products-services/scholarly-scientific-research/scholarly-search-and-discovery/derwent-innovations-index.html>> Acesso em: 17/06/2015

[51] THOMSON REUTERS DERWENT INNOVATIONS INDEX. disponível em: <http://wokinfo.com/training_support/training/derwent-innovations-index/> Acesso em: 24/06/2015.

[52] Bakker, S. Hydrogen patent portfolios in the automotive industry – The search for promising storage methods. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 6784–6793, 2010.

[53] Search Technology, Inc VantagePoint. disponível em: <<https://www.thevantagepoint.com/>> Acesso em: 28/07/2015

[54] Gephi Org Gephi. Disponível em: <<http://gephi.github.io/>> Acesso em: 28/07/2015

[55] Earliest Priority Selector. Disponível em: <<http://pesquisa.nit.ufscar.br/portal/index.php/software/154-earliest>> Acesso em: 28/04/2016

[56] General Motors Corporation General Motors Corporation 2006 Annual Report.

[57] International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy. Disponível em: <<http://www.iphe.net/>> Acesso em: 10/03/2016

[58] IEA - Japan. Disponível em: <<http://www.iea.org/policiesandmeasures/pams/japan/name-21045-en.php>>
Acesso em: 27/01/2016

[59] **European fuel cell and hydrogen projects: 2002 - 2006.** Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2006.

[61] The White House (2003). Fact Sheet: Hydrogen Fuel: a Clean and Secure Energy Future. Disponível em: <<http://georgewbush-whitehouse.archives.gov/news/releases/2003/02/20030206-2.html>> Acesso em: 10/09/2015

[62] 8 Top Rare Earth-producing Countries. *Investing News Network*. (2015) Disponível em: <<http://investingnews.com/daily/resource-investing/critical-metals-investing/rare-earth-investing/top-rare-earth-producing-countries-2013-usgs-2/>> Acesso em: 28/03/2016

ANEXO A

Expressões Regulares No Software Vantagepoint®

A linguagem usada no thesaurus foi a mesma que usa o software para a classificação e identificação de padrões por mineração de texto.

- .
- um único caractere qualquer
- x^* - zero ou mais letras x
- x^+ - uma ou mais letras x
- $x?$ - zero ou uma letra x
- $x\{n\}$ - n letras x em sequencia
- $x\{m,n\}$ - pelo menos m a no máximo n letras x
- $x\{n,\}$ - pelo mens n letras x
- $\backslash n$ - nova linha ou retorno do carro
- $\backslash t$ - tecla TAB
- () - grupo
- [] - conjunto (com “^” conjunto negado e cm “-“ uma sequencia de caracteres)
- ^ inicio de linha
- \$ - fim de linha
- | - operador booleano “OU”
- \backslash usado para indicar que o caractere seguinte não deve ser tratado como arte de expressão regular

APÊNDICE A

Thesaurus De Expressões Sobre Materiais Armazenadores De Hidrogênio

Este thesaurus mostra expressões referentes a famílias de materiais armazenadores de hidrogênio compatível para aplicação no software VantagePoint[®] desenvolvido para a seleção de informação em publicações científicas [9]

Hidretos Simples

(AlH₃|BeH₂|CaH₂|CeH₂|CeH₃|CrH|CsH|CuH|DyH₂|ErH₂|GaH₃|GdH₂|HfH₂|HoH₂|IrH₂|[^a-zA-Z]KH|LaH₂|LaH₃|LiH|LuH₂|MgH₂|NaH|NbH|NbH₂|NdH₂|NdH₃|PdH|PrH₂|PrH₃|PtH₂|RbH|RhH₂|ScH₂|SiH₄|SrH₂|TbH₂|TiH₂|UH₂|VH|VH₂|YH₂|YH₃|ZrH|ZrH₂)

PdH\({0,1}\)0.6

LaH\({0,1}\)2.48

VH\({0,1}\)0.8

VH\({0,1}\)0.68

NbH\({0,1}\)0.5

TiH\({0,1}\)1.924

CeH\({0,1}\)2.51

HfH\({0,1}\)1.[0-9]

HfH\({0,1}\)2.[0-9]

NbH\({0,1}\)0.8

NbH\({0,1}\)0.9

$\text{PrH}_{\{0,1\}2.92}$

(Lithium|Beryllium|Boron|Sodium|Magnesium|Silicon|Potassium|Calcium|Scandium|Titanium|Vanadium|Chromium|Manganese|Iron|Cobalt|Nickel|Copper|Zinc|Gallium|Germanium|Rubidium|Strontium|Yttrium|Zirconium|Niobium|Molybdenum|Ruthenium|Rhodium|Palladium|Silver|Cadmium|Indium|Tin|Cesium|Barium|Lanthanum|Cerium|Praseodymium|Neodymium|Promethium|Samarium|Europium|Gadolinium|Terbium|Dysprosium|Holmium|Erbium|Thulium|Ytterbium|Lutetium|Hafnium|Tantalum|Tungsten|Rhenium|Osmium|Iridium|Platinum|Gold|Mercury|Thallium|Lead|Bismuth|Polonium).(H|h)ydride

(lithium|beryllium|boron|sodium|magnesium|silicon|potassium|calcium|scandium|titanium|vanadium|chromium|manganese|iron|cobalt|nickel|copper|zinc|gallium|germanium|rubidium|strontium|yttrium|zirconium|niobium|molybdenum|ruthenium|rhodium|palladium|silver|cadmium|indium|tin|cesium|barium|lanthanum|cerium|praseodymium|neodymium|promethium|samarium|europium|gadolinium|terbium|dysprosium|holmium|erbium|thulium|ytterbium|lutetium|hafnium|tantalum|tungsten|rhenium|osmium|iridium|platinum|gold|mercury|thallium|lead|bismuth|polonium).(H|h)ydride

Soluções sólidas

$(\text{Ti}|\text{Cr}|\text{V}).*(\text{Ti}|\text{Cr}|\text{V}).*(\text{Ti}|\text{Cr}|\text{V})$

$(\text{Ti}|\text{V}).*(\text{V}|\text{Ti})$

$(\text{Ti}|\text{Cr}).*(\text{Cr}|\text{Ti})$

(S|s)olid.(S|s)olution

Ligas AB

$(\text{Fe}_{\{0,1\}}|\text{Ti}|\text{Ti}_{\{0,1\}}|\text{Fe})$

$(\text{Fe}_{\{0,9\}}|\text{Ti}_{\{0,9\}}|\text{Mn}_{\{0,9\}}|\text{Ti}_{\{0,9\}}|\text{Fe}_{\{0,9\}}|\text{Mn}_{\{0,9\}})$

$(\text{Fe}_{\{0,9\}}|\text{Ti}_{\{0,9\}}|\text{Ni}_{\{0,9\}}|\text{Ti}_{\{0,9\}}|\text{Fe}_{\{0,9\}}|\text{Ni}_{\{0,9\}})$

AB. $\{0,1\}$ (T|t)ype

(T|t)itanium. $\{0,1\}$ (I|i)ron

(I|i)ron. $\{0,1\}$ (T|t)itanium

Ligas AB₂

(L|l)aves

C. $\{0,1\}$ 14[^A-Za-z0-9]

C. $\{0,1\}$ 15[^A-Za-z0-9]

C. $\{0,1\}$ 15b[^A-Za-z0-9]

AB. $\{0,1\}$ 2[^A-Za-z0-9]

TiMn2[^A-Za-z0-9]

CaMg2[^A-Za-z0-9]

ZrCr2[^A-Za-z0-9]

ZrV2[^A-Za-z0-9]

CaLi2[^A-Za-z0-9]

HfV2[^A-Za-z0-9]

MgCu2[^A-Za-z0-9]

MgZn2[^A-Za-z0-9]

TiCr2[^A-Za-z0-9]

YFe2[^A-Za-z0-9]

YMn2[^A-Za-z0-9]

ZrFe2[^A-Za-z0-9]

ZrMn2[^A-Za-z0-9]

ScMn2[^A-Za-z0-9]

Ligas AB5

La.*Ni

AB\({0,1}5

A\({0,1}2\){0,1}B\({0,1}7

RE.*Ni

(lanthanum.*nickel|nickel.*lanthanum)

Ce.*Ni.*

CaCu\({0,1}5

Lm.*Ni

Mm.*Ni

PuNi3

Borohidretos

(B|b)orohydride

(B|b)oro.(H|h)ydride

BH\({0,1}4

(Li|Be|B|Na|Mg|Al|Si|K|Ca|Sc|Ti|V|Cr|Mn|Fe|Co|Ni|Cu|Zn|Ga|Ge|As|Se|R
b|Sr|Y|Zr|Nb|Mo|Tc|Ru|Rh|Pd|Ag|Cd|In|Sn|Sb|Te|Cs|Ba|La|Ce|Pr|Nd|Pm|
Sm|Eu|Gd|Tb|Dy|Ho|Er|Tm|Yb|Lu|Hf|Ta|W|Re|Os|Ir|Pt|Au|Hg|Tl|Pb|Bi|Po|
At|Ra|Ac|Th|Pa|U)[^A-Za-z0-9]{0,1}B[^A-Za-z0-9]{0,1}H

(B|b)oron.(T|t)etrahydride

(B|b)oron.(B|b)ased.[A-Z]*[a-z]*(H|h)ydride

DBFC[^A-Za-z0-9]

tetrahydroborate

$\text{Li}_{12}\text{B}_{12}\text{H}_{12}$

Alanates

(A|a)lanate

$\text{AlH}\{\{0, 1\}\}_4$

(Lithium|Beryllium|Boron|Sodium|Magnesium|Silicon|Potassium|Calcium|Scandium|Titanium|Vanadium|Chromium|Manganese|Iron|Cobalt|Nickel|Copper|Zinc|Gallium|Germanium|Rubidium|Strontium|Yttrium|Zirconium|Niobium|Molybdenum|Ruthenium|Rhodium|Palladium|Silver|Cadmium|Indium|Tin|Cesium|Barium|Lanthanum|Cerium|Praseodymium|Neodymium|Promethium|Samarium|Europium|Gadolinium|Terbium|Dysprosium|Holmium|Erbium|Thulium|Ytterbium|Lutetium|Hafnium|Tantalum|Tungsten|Rhenium|Osmium|Iridium|Platinum|Gold|Mercury|Thallium|Lead|Bismuth|Polonium).Alumin(i){0, 1}um.Hydride

(lithium|beryllium|boron|sodium|magnesium|silicon|potassium|calcium|scandium|titanium|vanadium|chromium|manganese|iron|cobalt|nickel|copper|zinc|gallium|germanium|rubidium|strontium|yttrium|zirconium|niobium|molybdenum|ruthenium|rhodium|palladium|silver|cadmium|indium|tin|cesium|barium|lanthanum|cerium|praseodymium|neodymium|promethium|samarium|europium|gadolinium|terbium|dysprosium|holmium|erbium|thulium|ytterbium|lutetium|hafnium|tantalum|tungsten|rhenium|osmium|iridium|platinum|gold|mercury|thallium|lead|bismuth|polonium).alumin(i){0, 1}um.hydride

$\text{AlH}\{\{0, 1\}\}_3\{\{0, 1\}\}_\text{.based}$

(A|a)luminohydride

Carvão Ativado

(A|a)ctivated.(C|c)arbon

Grafeno

(G|g)raphene

Fulereno

(F|f)ullerene

(C|c).{0,1}60

Nanotubos de Carbono

(C|c)arbon.{0,1}nanotube

(C|c)arbon nano.{0,1}tube

CNT

Nanofibras de Carbono

(C|c)arbon.{0,1}nanofiber

(C|c)arbonsnano.{0,1}fiber

CNF

(C|c)arbon.{0,1}nanofibre

(C|c)arbonsnano.{0,1}fibre

(G|g)raphite.{0,1}nano.{0,9}fiber

(G|g)raphite.{0,1}nanofiber

Compostos N-B

(A|a)mmonia.{0,1}(Di|di|Tri|tri)?(B|b)orane

(A|a)mi(n|d)o.{0,1}(Di|di|Tri|tri)?(B|b)orane

BN.(N|n)ano

BN.(F|f)ullerene

B.{0,1}80^[A-Za-z0-9]

BNNT

(H|h)ydrazine.(B|b)orane

B-N

(b|b)oraz.ne

(B|b)oron.(N|n)itride

NH\({0,1}[1-9]\){0,1}BH

AB.*lysis

(B|b)orazylene

(A|a)mine.(B|b)orane

(B|b)orane.(A|a)mmonia

Amidas

(Lithium|Beryllium|Boron|Sodium|Magnesium|Silicon|Potassium|Calcium|Scandium|Titanium|Vanadium|Chromium|Manganese|Iron|Cobalt|Nickel|Copper|Zinc|Gallium|Germanium|Rubidium|Strontium|Yttrium|Zirconium|Niobium|Molybdenum|Ruthenium|Rhodium|Palladium|Silver|Cadmium|Indium|Tin|Cesium|Barium|Lanthanum|Cerium|Praseodymium|Neodymium|Promethium|Samarium|Europium|Gadolinium|Terbium|Dysprosium|Holmium|Erbium|Thulium|Ytterbium|Lutetium|Hafnium|Tantalum|Tungsten|Rhenium|Osmium|Iridium|Platinum|Gold|Mercury|Thallium|Lead|Bismuth|Polonium).(A|I)mide

(lithium|beryllium|boron|sodium|magnesium|silicon|potassium|calcium|scandium|titanium|vanadium|chromium|manganese|iron|cobalt|nickel|copper|zinc|gallium|germanium|rubidium|strontium|yttrium|zirconium|niobium|molybdenum|ruthenium|rhodium|palladium|silver|cadmium|indium|tin|cesium|barium|lanthanum|cerium|praseodymium|neodymium|promethium|sam

arium|europium|gadolinium|terbium|dysprosium|holmium|erbium|thulium|ytterbium|lutetium|hafnium|tantalum|tungsten|rhenium|osmium|iridium|platinum|gold|mercury|thallium|lead|bismuth|polonium).(a|i)mide

(Li|Be|B|Na|Mg|Al|Si|K|Ca|Sc|Ti|V|Cr|Mn|Fe|Co|Ni|Cu|Zn|Ga|Ge|As|Se|Rb|Sr|Y|Zr|Nb|Mo|Tc|Ru|Rh|Pd|Ag|Cd|In|Sn|Sb|Te|Cs|Ba|La|Ce|Pr|Nd|Pm|Sm|Eu|Gd|Tb|Dy|Ho|Er|Tm|Yb|Lu|Hf|Ta|Re|Os|Ir|Pt|Au|Hg|Tl|Pb|Bi|Po|At|Ra|Ac|Th|Pa|U).(A|a||i)mide

(Li|Be|B|Na|Mg|Al|Si|K|Ca|Sc|Ti|V|Cr|Mn|Fe|Co|Ni|Cu|Zn|Ga|Ge|As|Se|Rb|Sr|Y|Zr|Nb|Mo|Tc|Ru|Rh|Pd|Ag|Cd|In|Sn|Sb|Te|Cs|Ba|La|Ce|Pr|Nd|Pm|Sm|Eu|Gd|Tb|Dy|Ho|Er|Tm|Yb|Lu|Hf|Ta|Re|Os|Ir|Pt|Au|Hg|Tl|Pb|Bi|Po|At|Ra|Ac|Th|Pa|U)\({0,1}\{1-9\}\{0,1}\)\{0,1\}NH

(M|m)etal[a-z]{0,3).(A|a||i)mide

(A|a||i)mide.(H|h)ydride

[^A-Za-z](A|a||i)mide.(B|b)ased

(A|a||i)mide.(L|l)ithium

(A|a||i)mide.Li[^A-Za-z0-9]

(A|a||i)mide.(M|m)agnesium

(A|a||i)mide.Mg[^A-Za-z0-9]

MOFs

(F|f)ramework

MOF

MIL

COF

(C|c)oordinat[a-z]{1,3}.(P|p)ol(y|i)mer

(L|l)igand.{0,1}

ZIF

Zeolitas

(Z|z)eolite

Complexos de Mg

Mg₂Ni

Mg₂(Ni|Fe|Co)

Mg₂Fe

Mg₂Co