

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

CIENTOMETRIA APLICADA A MATERIAIS PARA ARMAZENAMENTO DE  
HIDROGÊNIO

Lucas Faccioni Chanchetti

São Carlos  
2014



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

**CIENTOMETRIA APLICADA A MATERIAIS PARA ARMAZENAMENTO DE  
HIDROGÊNIO**

Lucas Faccioni Chanchetti

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: Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa

Coorientador: Prof. Dr. Leandro Innocentini Lopes de Faria

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

C454ca Chanchetti, Lucas Faccioni.  
Cientometria aplicada a materiais para armazenamento  
de hidrogênio / Lucas Faccioni Chanchetti. -- São Carlos :  
UFSCar, 2014.  
89 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2014.

1. Hidrogênio. 2. Cientometria. 3. Hidrogênio -  
armazenamento. 4. Bibliometria. 5. Hidretos metálicos. I.  
Título.

CDD: 620.16 (20ª)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a meus pais, Anesio e Márcia, a quem eu devo não só minha existência, mas também minha formação moral e intelectual, sem a qual eu jamais teria condições de realizar este trabalho, e também a meus irmãos, Tiago e Daniele.

Dedico este trabalho também às futuras gerações, em especial à Maria Clara, que acaba de dar seus primeiros passos. Que nós deixemos um futuro melhor para os que ainda vão construir suas histórias neste planeta.

## **VITAE DO CANDIDATO**

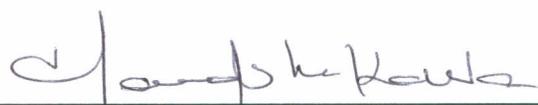
Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2010).

“L'avenir, tu n'as point à le prévoir mais à le permettre”

Antoine de Saint-Exupéry

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
LUCAS FACCIONI CHANCHETTI  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 18 DE SETEMBRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



---

Dr. TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA  
ORIENTADOR  
UFSCar



---

Dr. WALTER JOSÉ BOTTA FILHO  
UFSCar



---

Dr. LEONARDO GUIMARÃES GARCIA  
USP



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus em primeiro lugar.

À Minha Família por minha formação e pelo suporte e carinho dedicados ao longo de toda a minha vida, sem os quais eu jamais teria condições de desenvolver este trabalho.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

Ao Prof. Tomaz Ishikawa pela orientação e pela oportunidade de ingressar neste curso de mestrado.

Ao Prof. Leandro Faria pela orientação e por meu ingresso junto ao NIT-Materiais.

Ao PPG-CEM pela oportunidade e pelo auxílio financeiro concedidos, e em especial à Secretaria do programa, por serem sempre muito solícitos.

Ao Prof. José Ângelo Rodrigues Gregolin e ao Prof. Walter José Botta Filho pelas excelentes contribuições feitas durante o exame de qualificação.

Aos professores e estudantes do NIT-Materiais, principalmente pela amizade e pelo excelente ambiente de trabalho, e também pela troca de conhecimentos e ideias que enriqueceram este trabalho, bem como todos os outros por nós desenvolvidos.

A todos que de alguma forma participaram da minha graduação: Aos professores e funcionários do DEMa e aos colegas de turma, e em especial aos companheiros de república Fernando Martins, Guilherme Bollini, Rafael Rodrigues e Sullivan Vianna. As noites em claro em torno da velha mesa valeram a pena.

Aos produtores de Cafés Especiais das regiões de Sul de Minas, Alta Mogiana e Cerrado Mineiro, cujo trabalho foi essencial para o bom andamento desta dissertação.

Finalmente agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho ou para meu desenvolvimento pessoal durante estes dois anos, e que porventura eu não tenha aqui mencionado.



## RESUMO

Combustíveis fósseis vêm sendo utilizados há mais de um século como fontes de energia e vetores energéticos. Apesar das altas densidades energéticas e fáceis transporte e contenção, sua disponibilidade é limitada e ocasionam poluição local e aquecimento global, não entregando sustentabilidade. Células a Combustível a Hidrogênio são uma alternativa promissora para sua substituição. No entanto, são necessários aprimoramentos tecnológicos na produção, conversão e especialmente no armazenamento do Hidrogênio. Diversos materiais absorvem hidrogênio, armazenando-o por adsorção ou quimicamente no estado sólido. Inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas para a descoberta e a melhoria das propriedades destes materiais. O presente trabalho buscou quantificar estas pesquisas através da Cientometria, revelando sua evolução temporal, as principais classes de materiais e as estratégias de atuação de países e instituições. Partindo de publicações científicas da área, utilizamos a Mineração de Textos associada à Bibliometria, elaborando Indicadores Tecnológicos e os analisando através da Prospecção Tecnológica e da Inteligência Competitiva. Mapeamos a evolução das publicações em todo o campo, nas classes de materiais e nos principais países, a concentração de esforços por país e as principais instituições por classe de materiais. Observamos a partir de 2010 uma redução no crescimento das publicações, relacionada à frustração das expectativas exageradas da década anterior e ao redirecionamento das atenções para veículos elétricos e híbridos a bateria. Entre as classes de materiais, destacaram-se as Redes Metalorgânicas por seu surgimento recente e crescimento acelerado. Os principais países se dividiram entre os que apresentaram crescimento recente e os que apresentaram estagnação após 2010. A partir da análise geral do setor e das estratégias dos principais países e principais instituições de pesquisa, esperamos apoiar a tomada de decisões na área, por exemplo, na alocação de recursos humanos e financeiros, direcionamento de esforços, formação de parcerias e *benchmarking*.



## SCIENTOMETRICS APPLIED TO HYDROGEN STORAGE MATERIALS

### ABSTRACT

Fossil Fuels have been used for more than a century as energy sources and vectors. Albeit their high energy densities and easy transport and containment, their availability is limited and they are notorious local pollution and global warming drivers, delivering no sustainability. Hydrogen Fuel Cells are a promising alternative for its substitution. However, more technological development is necessary for the production, conversion and especially for the storage of Hydrogen. Several materials absorb hydrogen, storing it through physical or chemical bonds. Innumerable research efforts have been conducted for the discovery of new such materials and for the enhancement of their hydrogen storage properties. The present work attempted to quantify these efforts through Scientometrics, revealing their time evolution, main material classes and work strategies of countries and institutions. Scientific Publications in the field were collected and processed by Text Mining associated with Bibliometrics. Technological Indicators were elaborated and analyzed with Technological Forecasting and Competitive Intelligence tools. We mapped the time evolution of the publications in the field, in the Materials Classes and in the main countries, the concentration of efforts per Country, and the main Institutions per Materials Class. From 2010 we observed a reduction in the number of Publications, related to the frustration of the exaggerated expectancies generated in the previous decade's *Hydrogen Hype*, associated with the transfer of efforts to Battery based Electrical and Hybrid Vehicles. Among the Materials classes, *Metal Organic Frameworks* stood out for their highest number of publications and growth, although its research only recently gained momentum. The main Countries were split into those that showed a recent growth in the number of publications and those that stagnated after 2010. From the general analysis of the field and the strategies of the main countries and research institutions, we expect to support decision making in the field, concerning amongst others: the allocation of human and monetary resources, effort directing, partnership formation and benchmarking.



## PUBLICAÇÕES

### PUBLICAÇÕES EM ANAIS DE EVENTOS CIENTÍFICOS NACIONAIS

- CHANCHETTI, L. F.; LEIVA, D. R.; FARIA, L. I. L.; ISHIKAWA, T. T. Technological Forecast for Information Overload Management: Case Study in Hydrogen Storage Materials. In: ECEM-SANCAS 2013 – 1º ENCONTRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DE SÃO CARLOS: ENERGIA, SUSTENTABILIDADE E INOVAÇÃO, 1., 2013, São Carlos. **Anais Eletrônicos...** São Carlos, 2013. CD-ROM
- CHANCHETTI, L. F.; MILANEZ, D. H.; LEIVA, D. R.; ISHIKAWA, T. T.; FARIA, L. I. L. Mapeamento Dos Grupos De Pesquisa Em Nanocelulose Através Da Análise De Coautoria. In: 4º EBBC - ENCONTRO BRASILEIRO DE BIBLIOMETRIA E CIENTOMETRIA, 4., 2014, Recife. **Anais Eletrônicos...** Recife, 2014. Disponível em: <<http://www.brapci.inf.br/ebbc/article.php?dd0=14438&dd90=fbff320d57>>. Acesso em: 22 ago. 2014
- CHANCHETTI, L. F.; MILANEZ, D. H.; LEIVA, D. R.; FARIA, L. I. L.; ISHIKAWA, T. T. Prospecção Tecnológica Em Materiais À Base De Magnésio Para Armazenamento De Hidrogênio A Partir De Documentos De Patentes. In: 69º CONGRESSO ANUAL DA ABM – INTERNACIONAL, 69., 2014, São Paulo. **Anais Eletrônicos...** São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://www.abmbrasil.com.br/anais/congresso-2014/>>. Acesso em: 22 ago. 2014

- MILANEZ, D. H.; CHANCHETTI, L. F.; AMARAL, R. M.; FARIA, L. I. L.; ISHIKAWA, T. T.; GREGOLIN, J. A. R. Prospecção Tecnológica Dos Processos De Obtenção Da Nanocelulose A Partir De Indicadores Tecnológicos. In: 69° CONGRESSO ANUAL DA ABM – INTERNACIONAL, 69., 2014, São Paulo. **Anais Eletrônicos...** São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://www.abmbrasil.com.br/anais/congresso-2014/>>. Acesso em: 22 ago. 2014

#### **PUBLICAÇÕES EM ANAIS DE EVENTOS CIENTÍFICOS INTERNACIONAIS**

- LEIVA, D. R.; CHANCHETTI, L. F.; FLORIANO, R.; ISHIKAWA, T. T.; BOTTA, W. J. Exploring several different routes to produce Mg- based nanomaterials for Hydrogen storage. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 63, p. 012115, 2014. Acesso em: 22/8/2014.

#### **RESUMOS ACEITOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS INTERNACIONAIS**

- CHANCHETTI, L. F. et al. Severe Plastic Deformation as a Route for Bulk Nanostructured Hydrogen Storage Materials – a Patent Analysis. In: Hy-SEA 2014 – INTERNATIONAL CONFERENCE ON HYDROGEN STORAGE EMBRITTLEMENT AND APPLICATIONS, 1., out. 2014, Rio de Janeiro
- DIAZ, S. O.; 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, 1., out. 2014, Rio de Janeiro

#### **TRABALHOS SUBMETIDOS A PERIÓDICOS NACIONAIS**

- CHANCHETTI, L. F.; LEIVA, D. R.; FARIA, L. I. L.; ISHIKAWA, T. T. Technological Forecast for Information Overload Management: Case Study in Hydrogen Storage Materials. **Materials Research**.

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

|  |      |
|--|------|
| BANCA EXAMINADORA .....  | i    |
| AGRADECIMENTOS .....   | iii  |
| RESUMO .....   | v    |
| ABSTRACT .....   | vii  |
| PUBLICAÇÕES.....   | ix   |
| ÍNDICE DE ASSUNTOS .....   | xi   |
| ÍNDICE DE TABELAS .....  | xiii |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....  | xv   |
| SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....   | xvii |
| 1. INTRODUÇÃO.....   | 1    |
| 2. OBJETIVOS.....  | 3    |
| 3. REVISÃO DA LITERATURA.....  | 5    |
| 3.1. FONTES DE ENERGIA E VETORES ENERGÉTICOS .....                                 | 5    |
| 3.2. CONTEXTO ATUAL – O PETRÓLEO COMO FONTE DE<br>ENERGIA E VETOR ENERGÉTICO ..... | 5    |
| 3.3. SOLUÇÕES SUSTENTÁVEIS EM ENERGIA VEICULAR.....                                | 8    |
| 3.3.1. BIOCOMBUSTÍVEIS.....  | 9    |
| 3.3.2. BATERIAS .....  | 10   |
| 3.4. HIDROGÊNIO E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....                                       | 13   |
| 3.4.1. PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO .....  | 13   |
| 3.4.2. CONVERSÃO – CÉLULAS A COMBUSTÍVEL .....                                     | 14   |
| 3.4.3. ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO .....   | 16   |
| 3.5. MATERIAIS PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO.....                               | 20   |
| 3.5.1. REDES METALORGÂNICAS (MOFs) .....   | 20   |
| 3.5.2. HIDRETOS METÁLICOS CONVENCIONAIS .....                                      | 21   |
| 3.5.3. MATERIAIS BASEADOS EM CARBONO.....  | 22   |
| 3.5.4. HIDRETOS COMPLEXOS .....  | 23   |
| 3.5.5. MATERIAIS À BASE DE NITROGÊNIO .....  | 25   |
| 3.5.6. MATERIAIS ALTERNATIVOS.....   | 26   |
| 3.6. ARMAZENAMENTO ESTACIONÁRIO DE ENERGIA.....                                    | 27   |

|   |    |
|---|----|
| 3.7. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA, INTELIGÊNCIA COMPETITIVA<br>E CIENTOMETRIA .....                 | 29 |
| 3.7.1. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA .....   | 29 |
| 3.7.2. INTELIGÊNCIA COMPETITIVA .....   | 31 |
| 3.7.3. CIENTOMETRIA E ELABORAÇÃO DE INDICADORES.....  | 32 |
| 3.7.4. MINERAÇÃO DE TEXTOS.....   | 35 |
| 3.7.5. INDICADORES DE CONVERGÊNCIA TECNOLÓGICA -<br>ENTROPIA .....                            | 37 |
| 4. MÉTODOS .....  | 39 |
| 4.1. BUSCA E RECUPERAÇÃO .....  | 39 |
| 4.2. CATEGORIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....   | 39 |
| 4.3. BIBLIOMETRIA E ANÁLISE .....   | 40 |
| 4.4. PRIORIZAÇÃO DE PESQUISAS EM ARMAZENAMENTO DE<br>HIDROGÊNIO POR PAÍS.....                 | 41 |
| 4.5. CONCENTRAÇÃO DE ESFORÇOS EM MATERIAIS POR PAÍS .....                                     | 42 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....   | 43 |
| 5.1. EVOLUÇÃO TEMPORAL GERAL DO CAMPO.....  | 43 |
| 5.2. DISTRIBUIÇÃO, EVOLUÇÃO E CONVERGÊNCIA<br>TECNOLÓGICA POR CLASSES DE MATERIAIS. ....      | 44 |
| 5.3. EVOLUÇÃO TEMPORAL DOS PRINCIPAIS PAÍSES E DO<br>BRASIL.....                              | 50 |
| 5.4. PRIORIZAÇÃO DE PESQUISAS EM MATERIAIS PARA<br>ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO POR PAÍS. .... | 53 |
| 5.5. CONCENTRAÇÃO DE ESFORÇOS POR PAÍS.....   | 54 |
| 5.6. PRINCIPAIS INSTITUIÇÕES ATUANTES POR CLASSE DE<br>MATERIAIS.....                         | 57 |
| 6. CONCLUSÕES .....   | 67 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....   | 71 |
| APÊNDICE A – THESAURI DE PALAVRAS-CHAVES POR CATEGORIA .....                                  | 79 |
| ANEXO A – EXPRESSÕES REGULARES NO VANTAGEPOINT® .....   | 89 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 3.1 Fluxograma típico do ciclo de desenvolvimento tecnológico.....        | 32 |
| Tabela 5.1. Publicações por classes de materiais no período 2000-2013. ....      | 47 |
| Tabela 5.2 Índice P para os 10 principais países.....                            | 54 |
| Tabela 5.3. Percentual das publicações por classes de materiais por países. .... | 55 |
| Tabela 5.4. Índice F de concentração de esforços por países.....                 | 56 |
| Tabela 5.5. Principais forças e deficiências por país e classe de material.....  | 57 |
| Tabela 5.6. Principais instituições em Redes Metalorgânicas (MOFs). ....         | 58 |
| Tabela 5.7. Principais instituições em Carbono-outros. ....                      | 58 |
| Tabela 5.8. Principais instituições em Hidretos Metálicos Simples.....           | 59 |
| Tabela 5.9. Principais instituições em ligas do tipo AB5. ....                   | 59 |
| Tabela 5.10. Principais instituições em ligas do tipo AB2. ....                  | 60 |
| Tabela 5.11. Principais instituições em ligas Titânio-Ferro. ....                | 60 |
| Tabela 5.12. Principais instituições em Nanotubos.....                           | 61 |
| Tabela 5.13. Principais instituições em Borohidretos.....                        | 61 |
| Tabela 5.14. Principais instituições em Compostos de Nitrogênio-Boro.....        | 62 |
| Tabela 5.15. Principais instituições em Alanatos. ....                           | 62 |
| Tabela 5.16. Principais instituições em Hidretos Complexos de Magnésio. ....     | 63 |
| Tabela 5.17. Principais instituições em Amidas. ....                             | 63 |
| Tabela 5.18. Principais instituições em Grafeno. ....                            | 64 |
| Tabela 5.19. Principais instituições em Materiais Alternativos.....              | 64 |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.1. Perdas energéticas típicas em motores a combustão.....   | 6  |
| Figura 3.2. Diferença entre as descobertas e o consumo de petróleo ano a ano de 1940 a 2000 .....                  | 7  |
| Figura 3.3. Países produtores de petróleo, com destaque aos que já ultrapassaram seu pico de produção .....        | 8  |
| Figura 3.4. Densidades de energia e potência por unidade de massa para tecnologias de baterias selecionadas .....  | 11 |
| Figura 3.5. Célula a Combustível do tipo Membrana de Troca de Prótons.....   | 15 |
| Figura 3.6. Densidades gravimétrica e volumétrica de hidrogênio para materiais candidatos a seu armazenamento..... | 19 |
| Figura 3.7. Classificação hierárquica dos materiais armazenadores de hidrogênio adotada neste trabalho.....        | 20 |
| Figura 3.8. Monômeros da polianilina .....   | 27 |
| Figura 3.9. Custo de capital para diversas soluções em armazenamento de energia estacionárias .....                | 29 |
| Figura 3.10. Inserção da prospecção tecnológica no ciclo de pesquisa e desenvolvimento .....                       | 30 |
| Figura 3.11. Métodos disponíveis para prospecção tecnológica.....  | 30 |
| Figura 3.12. Exemplo de lista de contagem criada com o software bibliométrico VantagePoint® .....                  | 33 |
| Figura 3.13. Exemplo de matriz de contagem criada com o software bibliométrico VantagePoint® .....                 | 34 |
| Figura 5.1. Publicações em Materiais para Armazenamento de Hidrogênio no período 2000-2013.....                    | 43 |
| Figura 5.2. Publicações por grupos de classes de materiais no acumulado 2000-2013.....                             | 45 |
| Figura 5.3. Publicações por classes de materiais no acumulado 2000-2013.....                                       | 46 |
| Figura 5.4. Representação gráfica dos dados da Tabela 5.1.....   | 48 |
| Figura 5.5. Entropia ano a ano para as classes de materiais para armazenamento de hidrogênio.....                  | 49 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 5.6. Número de publicações por territórios no acumulado 2000-2013. ....                                       | 50 |
| Figura 5.7. Evolução do número de publicações para China, União Europeia e Estados Unidos no período 2000-2013. .... | 51 |
| Figura 5.8. Evolução do número de publicações para Japão, Canadá e Suíça no período 2000-2013. ....                  | 51 |
| Figura 5.9. Evolução do número de publicações para Coreia do Sul, Índia, e Austrália no período 2000-2013. ....      | 52 |
| Figura 5.10. Evolução do número de publicações brasileiras no período 2000-2013. ....                                | 53 |

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- %Mat\_mundo** Percentual das publicações mundiais em uma classe de materiais
- %Mat\_país** Percentual das publicações de um país em uma classe de materiais
- AB** Ligas formadoras de hidretos convencionais do tipo AB
- AB2** Ligas formadoras de hidretos convencionais do tipo AB2
- AB5** Ligas formadoras de hidretos convencionais do tipo AB5
- AE** Arabia Saudita
- AIST** National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
- AIH4** Alanatos
- AU** Austrália
- BG** Bulgária
- BH4** Borohidretos
- BNNSs** Nanorolos de Nitreto de Boro (*Boron Nitride Nanoscrolls*)
- BOVESPA** Bolsa de Valores de São Paulo
- BR** Brasil
- C** Carbono
- C&T** Ciência e Tecnologia
- CA** Canadá
- CaC** Células a Combustível
- CH** Suíça
- CISRI** China Iron & Steel Research Institute Group
- CN** China
- C-nano** Nanotubos de Carbono e Grafeno
- CNRS** Centre national de la recherche scientifique

- CNT** Nanotubos de Carbono
- CNTP** Condições Normais de Temperatura e Pressão
- C-out** Materiais à base de Carbono, que não Nanotubos e Grafeno
- C-outros** Materiais à base de Carbono, que não Nanotubos e Grafeno
- CSIC** Consejo Superior de Investigaciones Científicas
- DE** Alemanha
- DK** Dinamarca
- DOE** Departamento de Energia dos Estados Unidos (*Department of Energy*)
- E<sub>0</sub>** Potencial de Eletrodo Padrão (Reversível)
- EM** Esmeraldina
- EMPA** Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology
- ES** Espanha
- EUA** Estados Unidos da América
- F** Constante de Faraday (96.485 Coulombs por mol)
- F** Índice de forças ou deficiências
- FR** França
- GE** General Electric
- GRINM** General Research Institute for Nonferrous Metals
- Grp** Grafeno
- H** Entropia
- HEBM** Moagem de Alta Energia (*High Energy Ball Milling*)
- HS** Hidretos Simples
- IC** Inteligência Competitiva
- IN** Índia
- Inst** Instituto

**IPHE** Parceria Internacional para o Hidrogênio e Células e Combustível na Economia (*International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy*)

**IR** Irã

**JNCASR** Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research

**JP** Japão

**KAIST** Korea Advanced Institute of Science and Technology

**KIGAM** Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

**KIMM** Korea Institute of Machinery & Materials

**KIST** Korea Institute of Science and Technology

**KR** Coréia do Sul

**KTH** KTH Royal Institute of Technology

**Lab** Laboratório

**Li-ion** Baterias Lítio-íon

**Li-Polymer** Baterias Lítio-Polímero

**LM** Leucoesmeraldina

**Mg** Magnésio

**MgCH** Hidretos Complexos à base de Magnésio

**Mg-Ni** Ligas de Magnésio e Níquel

**MOF** Rede Metalorgânica (*Metal Organic Framework*)

**N** Nitrogênio

**NA** Nigranilina

**N-B** Compostos de Nitrogênio e Boro

**Ni-Cd** Baterias Níquel-Cádmio

**Ni-MH** Baterias Níquel-Hidreto Metálico

**NIT** Núcleo de Informação Tecnológica

**NL** Holanda

- NLP** Processamento de Linguagem Natural (*Natural Language Processing*)
- NO** Noruega
- ONU** Organização das Nações Unidas
- P&D** Pesquisa e Desenvolvimento
- PANI** Polianilina
- PEMFC** Célula a Combustível de Membrana de Troca de Prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)
- $p_i$  Frequência (ou probabilidade) do evento  $i$
- PL** Polônia
- PNA** Pernigranilina
- SE** Suécia
- SG** Singapura
- SWOT** Análise de Forças, Fraquezas, Oportunidade e Ameaças (*Strengths, Weaknesses, Opportunities and Threats*).
- Ti-Fe** Ligas Armazenadoras de Hidrogênio de Titânio e Ferro
- TR** Turquia
- TW** Taiwan
- UE** União Européia
- UFABC** Universidade Federal do ABC
- UFMG** Universidade Federal de Minas Gerais
- UFRJ** Universidade Federal do Rio de Janeiro
- UFSC** Universidade Federal de Santa Catarina
- UFSCar** Universidade Federal de São Carlos
- UFSM** Universidade Federal de Santa Maria
- UK** Reino Unido
- UNICAMP** Universidade Estadual de Campinas

**UNIST** Ulsan National Institute of Science and Technology

**Univ** Universidade

**US** Estados Unidos

**USP** Universidade de São Paulo

**WoS** Thomson Reuters® Web of Science®

**wt%** Percentual em massa

**ZEBRA** Zeolite Battery Research Africa Project

**$\Delta G$**  Variação da Energia Livre

**$\Delta H$**  Variação da Entalpia

**$\eta_{\max}$**  Eficiência Máxima



## 1. INTRODUÇÃO

Há mais de um século, a humanidade utiliza combustíveis fósseis como fontes e meios de armazenamento de energia. A facilidade de transporte e armazenamento, alta densidade energética, alta disponibilidade e baixo custo destes materiais possibilitam diversas facilidades, muitas delas impensáveis antes da era industrial. É possível dar a volta ao mundo em pouco mais de 24 horas, obter alimentos frescos provenientes de outros continentes, ou viver com o mesmo conforto no centésimo andar de um arranha-céu em Nova York ou no deserto em Dubai. Cada ser humano utiliza hoje em média 100 vezes mais energia do que na virada do século 18 [1].

No entanto, os depósitos de combustíveis fósseis levam eras geológicas para se formar, a partir da acumulação de matéria de origem biológica em depósitos minerais, essencialmente armazenando e condensando energia solar. Após o ano de 1986 o consumo anual de petróleo passou a ser maior que as descobertas, estimando-se que até 2030 seja atingido seu pico mundial de produção [2], sendo que, das 98 nações produtoras, 65 já ultrapassaram seus picos locais [3]. Soma-se a isto o fato do aproveitamento da energia do petróleo ser altamente ineficiente e poluente. Um automóvel utiliza efetivamente apenas 20% da energia contida na gasolina, o restante sendo dissipado no ambiente na forma de calor [4]. Os motores a combustão geram óxidos de enxofre e nitrogênio, ozônio, monóxido de carbono, material particulado e vapores de hidrocarbonetos, além do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) [5], gerando poluição urbana e contribuindo para o aquecimento global e as possíveis mudanças climáticas deste decorrentes [6]. Por estas razões, o petróleo não é uma solução sustentável em energia.

Fontes de energia sustentáveis e ambientalmente benignas, como as energias eólica, hidroelétrica, solar e geotérmica já possuem tecnologias maduras e viáveis para seu aproveitamento. Para uso veicular, no entanto, necessitam de vetores energéticos que possibilitem sua portabilidade. Estes devem ser compactos, de baixo peso, alta capacidade de armazenamento e baixo custo, possibilitando, em conjunto com a redução de peso e outros meios para aumento da eficiência veicular, alta autonomia e potência veiculares [1].

A utilização do hidrogênio em células a combustível (CaC) desponta como uma solução promissora em energia veicular, devido a sua alta densidade energética (39.720 Wh/Kg), convertida eficientemente em energética elétrica [7]. No entanto, alguns desafios tecnológicos e econômicos precisam ser vencidos para que o sistema  $H_2 + CaC$  encontre aplicação comercial, sendo o principal deles o fato de, apesar do alto conteúdo energético, o hidrogênio diatômico possuir densidade extremamente baixa:  $0,09 \text{ Kg/m}^3$  nas CNTP e  $71 \text{ Kg/m}^3$  liquefeito a 21 K, de forma que os sistemas de armazenamento de gases convencionais possuem capacidades insatisfatórias [8].

Existem diversos materiais onde o hidrogênio se liga quimicamente ou via adsorção, permitindo seu armazenamento no estado sólido. As características chave destes materiais são: as densidades gravimétrica (em massa) e volumétrica de hidrogênio, as temperaturas de operação, e a cinética e calor de absorção e dessorção de hidrogênio [8]. Nenhum material da atualidade fornece uma combinação ideal de todas estas propriedades. Desta forma, inúmeros estudos são realizados para a descoberta de novos materiais e para a melhoria de suas propriedades [9].

Dada a importância do tema e o grande volume de esforços empreendidos, faz-se necessário estudar a dinâmica do desenvolvimento destes materiais, identificando as principais classes de materiais estudadas, sua evolução temporal e tendências, os principais atores do setor e as suas políticas, buscando obter perspectivas futuras para a tomada de melhores decisões. A elaboração de indicadores a partir de métodos cientométricos, seguida de análise através de métodos de Prospecção Tecnológica e Inteligência Competitiva, possibilitam uma melhor compreensão destes aspectos [10-12]. A mineração de textos auxilia o levantamento da informação necessária, automatizando este processo, possibilitando o trabalho com grandes quantidades de dados em um tempo reduzido [13].

Neste trabalho, quantificamos os esforços científicos em materiais para armazenamento de hidrogênio, identificando tendências em sua pesquisa e desenvolvimento, buscando ampliar o conhecimento sobre a área em si.

## 2. OBJETIVOS

Dadas a relevância e a amplitude do tema estudado, o presente trabalho teve por objetivo identificar tendências e novas tecnologias nas pesquisas em materiais para armazenamento de hidrogênio no estado sólido para uso energético. Para tanto, utilizamos a mineração de textos e técnicas cientométricas, em especial a bibliometria, para elaboração de indicadores, cuja análise permitiu atingir os seguintes objetivos específicos:

- Identificar os principais materiais pesquisados, suas tendências temporais e a ocorrência de convergência tecnológica.
- Mapear os principais países atuantes em pesquisas no tema, a evolução temporal de seu número de publicações e os materiais estratégicos para os principais países.
- Comparar a situação do Brasil frente aos principais países.
- Identificar as principais instituições atuantes em cada classe de materiais, destacando também as principais instituições brasileiras.
- Fornecer informação de suporte ao direcionamento e à tomada de decisões em Pesquisa e Desenvolvimento na área, bem como à formação de parcerias e ao *benchmarking*.



### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1. FONTES DE ENERGIA E VETORES ENERGÉTICOS**

Fontes de Energia são entidades capazes de gerar diferença de energia livre entre sistemas, resultando na produção de trabalho ou na formação de diferenças de potenciais, sem necessidade de carregamento prévio. A rigor, existem somente quatro fontes primárias de energia para uso humano: A radiação solar, a energia das marés, a radioatividade e o calor contido nas camadas profundas do planeta (energia geotérmica) [14].

Vetores Energéticos são materiais ou dispositivos físicos que absorvem a energia das fontes energéticas, formando diferenças de potencial elétrico, químico, mecânico, dentre outros, permitindo a portabilidade e utilização futura da energia armazenada. Em uma analogia, são recipientes para armazenamento de energia. Consomem pelo menos a mesma quantidade de energia, e na prática sempre mais, em seu carregamento do que podem fornecer durante seu descarregamento. Um exemplo de vetor energético são as baterias dos dispositivos eletrônicos portáteis [15].

A energia contida no petróleo tem sua fonte na energia solar, utilizada na transformação do gás carbônico em matéria biológica através da fotossíntese. Esta em seguida foi soterrada e modificada a hidrocarbonetos em depósitos minerais. O petróleo é, portanto, um vetor energético, e sua combustão libera a energia solar armazenada em sua formação. Porém na escala de tempo humana podemos considerar o petróleo também como uma fonte de energia finita, uma vez que o ciclo de formação da matéria vegetal a partir do gás carbônico e da luz solar, formação de depósitos minerais e retorno a gás carbônico através da combustão leva milhões de anos para se completar [4].

#### **3.2. CONTEXTO ATUAL – O PETRÓLEO COMO FONTE DE ENERGIA E VETOR ENERGÉTICO**

Os hidrocarbonetos derivados do petróleo possuem propriedades interessantes que os configuram como excelentes vetores energéticos. O iso-octano ( $C_8H_{18}$ ), componente principal da gasolina, possui entalpia de

combustão de 13.600 Wh/Kg, e densidade de 696 Kg/m<sup>3</sup>, apresentando-se no estado líquido. Tal combinação de propriedades permite fácil transporte através de dutos ou modais, rápida recarga do tanque de combustível e uma autonomia veicular superior a 400 km.

O aproveitamento dessa energia é feita por meio de motores a combustão, onde a energia química é convertida em energia térmica, e esta em energia mecânica. Esta dupla conversão, além da limitação da temperatura de operação, faz com que apenas 20% da energia inicial contida no combustível seja transformada em energia mecânica, na saída do motor [4].

A figura 3.1 traz esquematicamente as principais perdas energéticas em motores a combustão.

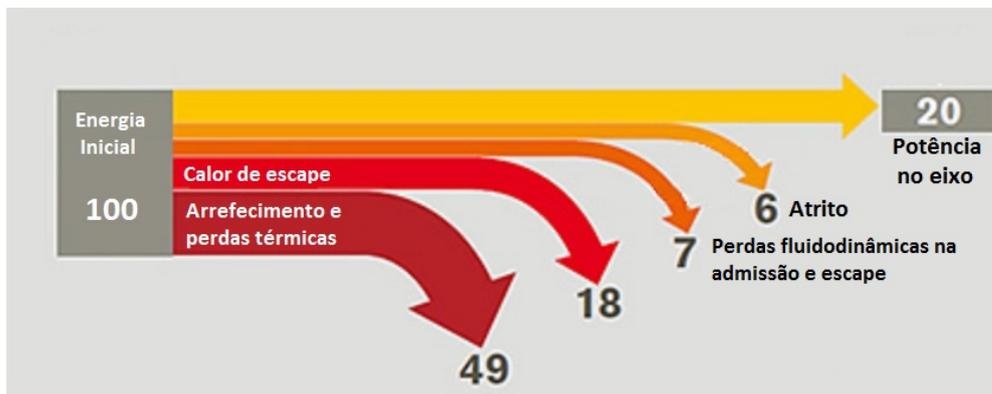


Figura 3.1. Perdas energéticas típicas em motores a combustão. Adaptado de [16].

Mais perdas energéticas resultam do atrito na transmissão, nos rolamentos e mancais, na rolagem dos pneus e no arrasto aerodinâmico. Considerando ainda que um carro pesa entre 1500 e 2000 Kg, e o motorista 70 Kg, menos de 1% da energia inicial contida na gasolina é utilizada de fato no transporte do motorista [4]

O motor a combustão é também reconhecidamente gerador de poluição, na forma de óxidos de enxofre e nitrogênio, ozônio, monóxido de carbono, material particulado e vapores de hidrocarbonetos, poluentes que contribuem para a queda na qualidade de vida, especialmente nas grandes metrópoles [5]. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) gerado pela combustão também contribui para o aquecimento global e as possíveis mudanças climáticas deste decorrentes,

dentre as quais podemos citar: Aumento do nível médio dos oceanos, com possíveis migrações populacionais associadas à inutilização de terras de baixa altitude, mudanças nos regimes de precipitações com mudanças permanentes nos climas locais, e maior probabilidade de ocorrência de eventos extremos, como secas e tempestades severas e ondas de calor nas zonas temperadas [6]. Temos também a geração de resíduos sólidos e líquidos, como óleos lubrificantes e elementos filtrantes.

Os depósitos de combustíveis fósseis levam eras geológicas para se formar, a partir da acumulação de matéria orgânica vegetal e marinha em depósitos minerais, essencialmente armazenando e condensando energia solar. Este é um processo lento e de baixa eficiência, de modo que as reservas mundiais de petróleo e sua capacidade de renovação são bastante limitadas se comparadas à atual demanda crescente [2,3].

A partir de 1986 passamos a consumir mais petróleo do que é descoberto, e esta diferença aumenta a cada ano. Estima-se que até 2030 será atingido o pico mundial de produção de petróleo, sendo que das 98 nações produtoras, 65 já ultrapassaram seus picos de produção locais [3].

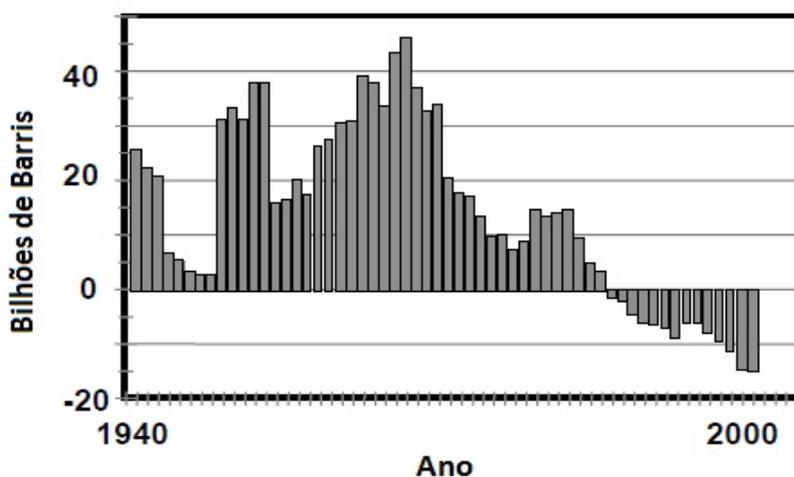


Figura 3.2. Diferença entre as descobertas e o consumo de petróleo ano a ano de 1940 a 2000 [2].

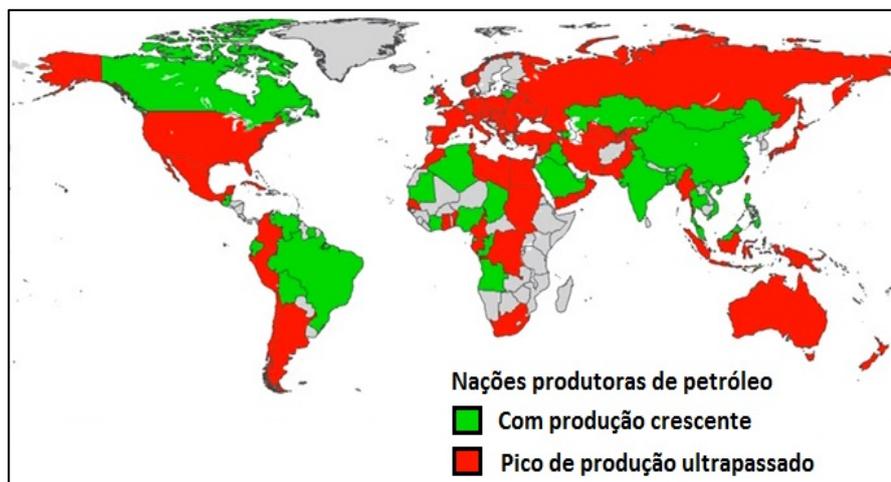


Figura 3.3. Países produtores de petróleo, com destaque aos que já ultrapassaram seu pico de produção [3].

Mesmo para o Brasil, com a descoberta das reservas de petróleo do pré-sal, estimadas em 45 bilhões de barris, estima-se que se atinja o pico de produção por volta de 2035, e após 2052 o país deverá voltar a importar petróleo, se forem mantidas as tendências atuais de consumo e nenhuma outra grande reserva for descoberta em território nacional [17].

Neste cenário, a produção do petróleo tende a se concentrar em um pequeno número de países, muitos deles com a presença de grupos terroristas e antiocidentais, governos fracos e antidemocráticos e instalações concentradas e, portanto, vulneráveis. Além de gerar transferência desproporcional de riquezas, iconizadas nas extravagâncias observadas nos países do oriente médio [1].

Por estas razões, o petróleo não pode ser considerado uma solução sustentável em energia.

### 3.3. SOLUÇÕES SUSTENTÁVEIS EM ENERGIA VEICULAR

Em 1987 a Organização das Nações Unidas (ONU), através de seu relatório *Nosso Futuro Comum*, define desenvolvimento sustentável como “O desenvolvimento que satisfaça as necessidades da geração presente, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazerem suas próprias necessidades” [18].

Soluções sustentáveis em energia veicular devem ser baseadas em recursos e fontes de energia renováveis. Neste cenário, a energia veicular é provida através de vetores energéticos, em um ciclo fechado de energia. Apesar de estes consumirem mais energia em seu carregamento do que podem fornecer, para aplicações veiculares é mais importante a quantidade de energia recuperável assim que o veículo deixa o posto de abastecimento, ou seja, sua autonomia, que a eficiência energética [15].

Independentemente dos vetores energéticos escolhidos, o grande potencial de aumento da eficiência energética e da autonomia está na reengenharia dos veículos, principalmente na redução de seu peso. Veículos mais leves, além de intrinsecamente mais econômicos, podem utilizar sistemas de propulsão e armazenamento de energia reduzidos [1].

Entre as soluções sustentáveis em energia veicular destacam-se: Biocombustíveis, Veículos elétricos a Bateria e Células a Combustível a Hidrogênio. A seguir incluímos um breve descritivo das duas primeiras. O Hidrogênio, devido à relevância para o presente trabalho, será tratado em seções separadas.

### **3.3.1. BIOCOMBUSTÍVEIS**

Biocombustíveis são compostos orgânicos inflamáveis como alcoóis, éteres, ésteres e ácidos graxos transesterificados, obtidos da fermentação, processamento químico ou mesmo utilização in-natura após purificação de compostos de origem biológica. Como exemplos merecem destaque o etanol, obtido a partir da fermentação de carboidratos de origem vegetal, e o biodiesel, obtido através da trans-esterificação de ácidos graxos de vegetais oleaginosos [19]. Os biocombustíveis são engenheirados para utilizar os mesmos motores a combustão que os derivados de petróleo, sem modificações ou com modificações mínimas. Possuem também as mesmas características de facilidade de transporte e reabastecimento. O Brasil possui destaque mundial no desenvolvimento de biocombustíveis graças ao programa Proálcool, iniciado após o primeiro choque do petróleo, ganhando impulso a partir do

desenvolvimento dos motores flexfuel, que funcionam com qualquer proporção entre etanol e gasolina [19].

Apesar de teoricamente não contribuírem para o aumento do CO<sub>2</sub> atmosférico, uma vez que esta é a própria fonte de seu carbono contido, os biocombustíveis estão sujeitos aos mesmos problemas de poluição local e baixa eficiência dos derivados de petróleo, por utilizarem os mesmos motores a combustão. Há alegações que, quando contabilizado o balanço energético do ciclo completo dos biocombustíveis, a energia utilizada na produção dos fertilizantes e insumos agrícolas, na operação do maquinário, e em seu beneficiamento e transporte pode ser próxima ou mesmo maior que a energia provida, e que a área de cultivo necessária para atender a demanda mundial seria muito extensa, levantando dúvidas sobre a disponibilidade de terras e a competição com a produção de alimentos, podendo levar a um aumento de preços destes últimos, fato que atingiria especialmente os países mais pobres [20].

### **3.3.2. BATERIAS**

A utilização de baterias implica no uso de veículos elétricos ou híbridos. Uma grande destes sistemas é a possibilidade de eliminação da caixa de câmbio e da transmissão mecânica. Neste caso, o veículo é tracionado por motores elétricos conectados diretamente às rodas, que podem funcionar também como geradores durante desacelerações ou declives, recuperando energia cinética. Nos veículos híbridos, temos um motor a combustão auxiliar [4].

O armazenamento de energia elétrica em baterias possui alta eficiência energética, podendo atingir 90%. Entre as diversas tecnologias existentes, destacamos: chumbo-ácido, níquel-hidreto metálico, baterias de sais fundidos como baterias de sódio-enxofre e baterias ZEBRA, e baterias de lítio-ion e lítio-polímero. Entre as tecnologias em desenvolvimento destacam-se as baterias metal-ar, com destaque para as baterias lítio-ar [21].

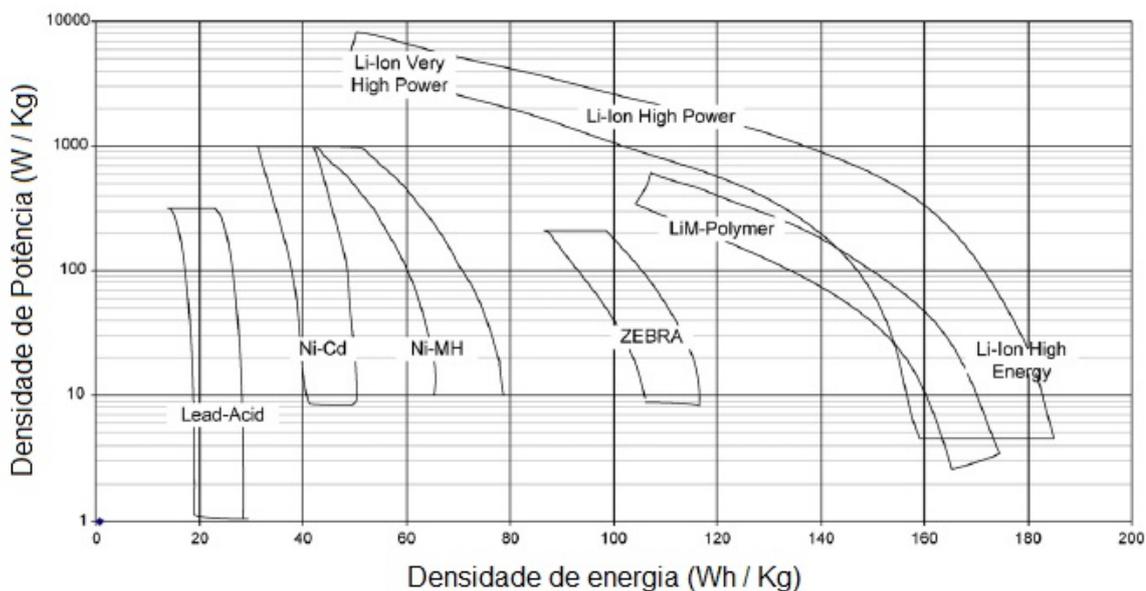


Figura 3.4. Densidades de energia e potência por unidade de massa para tecnologias de baterias selecionadas [21].

As baterias chumbo-ácido têm baixa densidade de energia tanto em massa quanto em volume, tipicamente 35 Wh/Kg e 75 Wh/L. No entanto, podem fornecer altos picos de corrente, razão pela qual foram adotadas para os motores de partida de veículos em geral, sendo amplamente difundidas. Possuem eficiência energética da ordem de 75%, e têm atualmente o menor custo por unidade de energia armazenada dentre as tecnologias de baterias secundárias (recarregáveis). Para uso veicular, ficam restritas a empilhadeiras, carros de golfe e veículos pequenos do gênero, dadas suas elevadas massa e volume por unidade de capacidade [22].

As baterias níquel-hidreto metálico surgiram como um avanço das baterias níquel-cádmio, trazendo maior capacidade de armazenamento, ausência de efeito memória e ausência do metal carcinogênico cádmio. Possuem capacidade típica de 90 Wh/Kg e 225 Wh/L. Até recentemente encontraram grande aplicação em dispositivos portáteis, sendo utilizadas também em veículos elétricos e híbridos na década de 2000. Sua tecnologia pode ser considerada madura. Possuem eficiência energética entre 60 e 70%, Sua principal desvantagem é a elevada autodescarga [23].

As baterias lítio-íon e lítio-polímero surgiram comercialmente na década de 90, tendo como principais vantagens massa e volume reduzidos para uma mesma capacidade, em relação às tecnologias existentes. Apesar do custo mais alto vêm substituindo as baterias de níquel-hidreto metálico em todas as aplicações, devido à performance superior. Sua capacidade típica é de 175 Wh/Kg e 490 Wh/L. Apesar da maturidade comercial, inúmeras pesquisas continuam sendo realizadas para melhoria de sua performance e durabilidade. Sua eficiência energética chega a 90%. Praticamente todos os eletrônicos portáteis e carros elétricos e híbridos lançados recentemente utilizam baterias de lítio, incluindo os modelos da fabricante de veículos elétricos Tesla Motors [24].

As baterias de sais fundidos utilizam sais no estado líquido como eletrólitos. As vantagens deste sistema são a alta condutividade iônica, muito maior que de soluções aquosas, e a ausência de formação de dendritas. Sua principal desvantagem é a temperatura de operação, que deve ser maior que a temperatura de fusão do eletrólito, e em caso de resfriamento deste pode levar até 12 horas para que a bateria se torne totalmente operacional [25].

Dentro desta classe de baterias merece destaque a bateria ZEBRA, baseada em um eletrólito de  $\text{NaAlCl}_4$ , cuja reação global é:



O ânodo e o cátodo são separados por um tubo de  $\beta$ -Alumina, material condutor de íons  $\text{Na}^+$  mas não de elétrons livres. Sua densidade energética típica é de 90 Wh/Kg e 160 Wh/L, e sua temperatura de operação 270 °C [25].

As baterias metal-ar prometem uma grande densidade energética, por utilizarem elementos na forma metálica no ânodo ao invés de íons, e por utilizarem oxigênio atmosférico no cátodo, reduzindo sua massa. Geralmente não são reversíveis, porém pesquisas tentam caminhar nesta direção. Entre as alternativas existentes destacam-se: zinco-ar, magnésio-ar, alumínio-ar e lítio-ar [26].

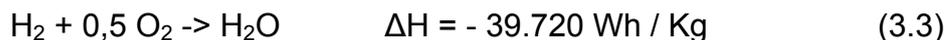
As baterias lítio-ar são ainda uma tecnologia recente, suas pesquisas tendo se iniciado na década de 1990. Baseiam-se na reação do lítio metálico com o oxigênio do ar, formando um peróxido, de acordo com a reação química:



Estas baterias possuem grande potencial de densidade energética, devido à baixa densidade do lítio metálico, sua reação altamente energética com o oxigênio, e a redução da quantidade de material dentro da bateria. A energia teórica da reação é da ordem de 12.000 Wh/Kg (excluindo a massa de oxigênio), estimando-se que possa fornecer até 1.700 Wh/Kg em energia cinética útil. No entanto, ainda está em estágio embrionário, sendo que problemas fundamentais como materiais resistentes à degradação no cátodo, o bloqueio deste pelos óxidos formados e a seleção de materiais de barreira (condutores de  $\text{Li}^+$  e isolantes de elétrons livres) ainda são problemas em aberto [27].

### 3.4. HIDROGÊNIO E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A reação de combustão do hidrogênio com o oxigênio do ar é altamente energética, gerando somente vapor de água como subproduto:



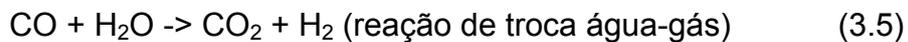
Este conteúdo energético é três vezes superior ao da gasolina por massa de combustível e 33% superior por mol de  $\text{O}_2$  consumido.

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, podendo ser obtido através da água ou de compostos orgânicos, dentre outros. Quando obtido a partir de água, empregando energias renováveis, sua combustão fecha um ciclo sustentável.

#### 3.4.1. PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO

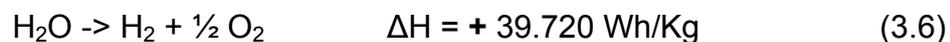
O hidrogênio diatômico não é encontrado na natureza, sendo necessária sua produção. Atualmente o principal método comercial de produção de

hidrogênio é a partir da reforma do gás natural ou de hidrocarbonetos leves [28], conforme as reações químicas abaixo:



A adição de energia externa é reduzida, uma vez que a energia contida no metano supre boa parte desta. No entanto é mantido o uso de combustíveis fósseis, à exceção da reforma de compostos de origem biológica.

O hidrogênio pode ser produzido pela eletrólise da água, na reação inversa à de combustão:



Comparada à reforma, a principal vantagem é o fechamento do ciclo sustentável da água, quando utilizadas fontes renováveis de energia. A principal desvantagem é o maior custo energético, igual à entalpia de combustão somada às perdas por ineficiência do processo. Apesar de ser um processo maduro com aplicação industrial, pesquisas buscam reduzir justamente sua ineficiência [28].

Outros meios de produção do hidrogênio incluem: Fotocatálise (fotossíntese artificial), Ciclos termoquímicos (ex: ciclo Enxofre-Iodo) e Eletrólise Microbial, dentre outros [28].

### 3.4.2. CONVERSÃO – CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

A princípio, o hidrogênio poderia ser queimado em motores a combustão convencionais. No entanto esta solução possui vários inconvenientes [29]:

- Possui eficiência energética inferior a 25%.
- Pode ser poluente, emitindo hidrocarbonetos originados dos lubrificantes e óxidos de nitrogênio, gerados pela reação química entre nitrogênio e oxigênio a altas temperaturas.
- Possui alta tendência à combustão anormal (pré-ignição, *backfire*, *knock*), o que restringe os parâmetros de operação, reduzindo ainda mais a eficiência.

Células a combustível a hidrogênio são dispositivos onde ocorre a reação inversa da eletrólise da água, análoga à reação de combustão, porém sem chama. O hidrogênio é oxidado e o oxigênio do ar é reduzido, formando água, sendo a maior parte da energia química da reação convertida diretamente em energia elétrica. O dispositivo não possui partes móveis. Existem também versões alimentadas por compostos orgânicos, como o metanol, embora sua tecnologia seja ainda incipiente [30].

O tipo mais promissor para uso veicular é baseado em uma membrana polimérica de troca de prótons (PEMFC). Em ambos os lados da célula temos 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 temos a membrana polimérica de troca de prótons, que permite a passagem de íons  $H^+$ , mas não de elétrons livres. Estes têm de percorrer um circuito externo, passando pelos terminais positivo e negativo da célula, onde são conectados os dispositivos elétricos a serem alimentados [31]. A figura 3.5 traz a visão esquemática de uma célula a combustível do tipo PEMFC.

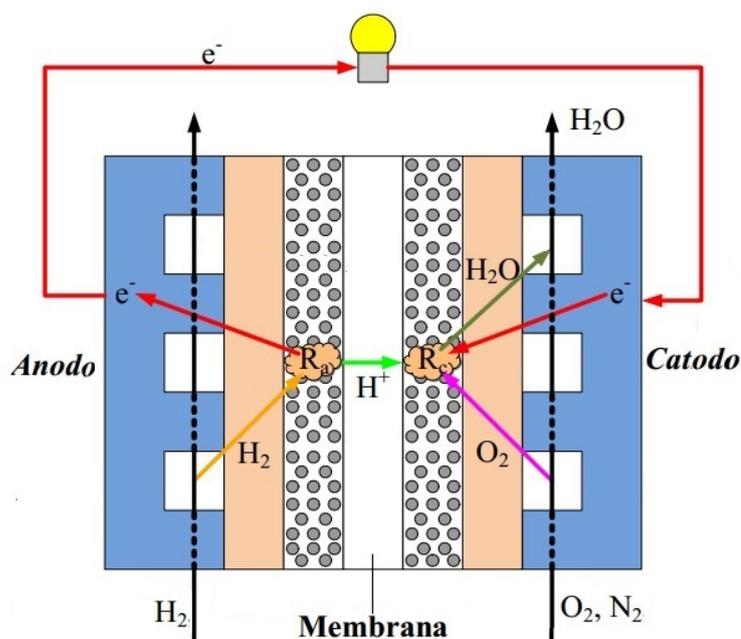


Figura 3.5. Célula a Combustível do tipo Membrana de Troca de Prótons. Adaptado de [31].

A eficiência energética máxima de uma Célula a Combustível a hidrogênio é dada pela razão entre sua energia livre e a entalpia da combustão, de acordo com a equação 3.7 [32]:

$$\eta_{max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-237,2}{-285,8} (KJ/mol) \cong 0,83 \quad (3.7)$$

A tensão elétrica máxima teórica também pode ser calculada através da energia livre de reação, conforme a equação 3.8 [32]:

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{-237.200 (KJ/mol)}{2 (96.485)(C/mol)} \cong 1,23 V \quad (3.8)$$

Onde F é a constante de Faraday, 96.485 C/mol.

A eficiência é reduzida pela polarização do cátodo, relacionada à energia de ativação da semirreação de redução do oxigênio, e por perdas ôhmicas através dos componentes, reduzindo a tensão fornecida pela célula. Podemos ter ainda perdas relacionadas ao transporte de fluidos [32].

As células a combustível do tipo PEMFC operam a uma temperatura de 90 °C e fornecem tipicamente 0,7 V de tensão por célula durante sua operação, podendo atingir uma eficiência energética de 60% em relação à entalpia de combustão do hidrogênio [31].

Do ponto de vista tecnológico, as células a combustível já estão bem estabelecidas, havendo inclusive protótipos de veículos funcionais. O grande desafio atualmente é a obtenção de catalisadores a partir de materiais mais baratos e abundantes que a platina atualmente utilizada, ou a redução do uso deste elemento, passos essenciais para trazer seus custos a patamares competitivos [33].

### 3.4.3. ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

Dada sua elevada densidade energética, bastam 5 Kg de hidrogênio para possibilitar uma autonomia da ordem de 400 km utilizando Células a Combustível em veículos do padrão atual. No entanto, o hidrogênio diatômico possui uma densidade extremamente baixa – 0,09 Kg/m<sup>3</sup> nas CNTP e 71 Kg/m<sup>3</sup> liquefeito à temperatura de 21 K - de modo que os vasos de pressão

convencionais utilizados para seu transporte e armazenamento alcançariam volumes impraticáveis para aplicações veiculares [8]. Atualmente a tecnologia mais avançada para armazenamento no estado gasoso são tanques de material compósito a base de fibra de carbono, capazes de operar à pressão de 700 bar. Porém, mesmo a esta pressão, a densidade volumétrica é da ordem de  $30 \text{ Kg H}_2/\text{m}^3$ , ou seja, 3 Kg de hidrogênio para um tanque de 100 L [34]. As altíssimas pressões envolvidas também trazem preocupações quanto à segurança destes sistemas.

Uma das alternativas propostas é a liquefação do hidrogênio e seu armazenamento em tanques criogênicos à temperatura de 21 K. Estes sistemas, no entanto apresentam desvantagens como o grande gasto energético para a liquefação e a perda contínua de hidrogênio gasoso para o ambiente, devido à condução de calor, mesmo que lenta, para dentro do tanque, uma vez que o sistema deve necessariamente possibilitar o escape para a atmosfera a fim de evitar o acúmulo de pressão [8].

Existem diversos materiais onde o hidrogênio se liga quimicamente, possibilitando seu armazenamento no estado sólido, à pressão atmosférica e temperatura ambiente. As propriedades chave destes materiais são [8]:

- As densidades gravimétrica e volumétrica de hidrogênio, que determinam a massa e o volume do sistema de armazenamento.
- A cinética de absorção e dessorção de hidrogênio, que determinam as temperaturas de operação do sistema e as velocidades com que este pode fornecer hidrogênio e ser recarregado.
- O calor de absorção e dessorção, que precisa ser removido durante a carga e fornecido durante a descarga.
- A reversibilidade, ou seja, o número de ciclos de carga e descarga possíveis.

Além destas, é importante considerar também a reatividade ao ar atmosférico e à água, uma vez que isto implica em medidas adicionais quanto à segurança e à estanqueidade necessárias [35].

Existe uma classe de materiais, denominada Hidretos Químicos, possuindo altas capacidades e ligação de natureza química com o Hidrogênio. Normalmente estes materiais são de difícil reversibilidade, devido a suas elevadas energias de ligação, cinética lenta e calores de reação elevados. Uma alternativa proposta para sua utilização é o envio do material descarregado para indústrias químicas para sua recarga. Nos postos de abastecimento, cartuchos de material descarregado seriam simplesmente substituídos por cartuchos já carregados [35].

A figura 3.6 traz um mapa de alguns materiais candidatos ao armazenamento de hidrogênio no estado sólido. Também estão incluídos para comparação o armazenamento em cilindros de alta pressão, e no estado líquido a 21 K. Neste gráfico, o eixo da 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 simples de magnésio ( $MgH_2$ ) é 7,6% da massa total do material.

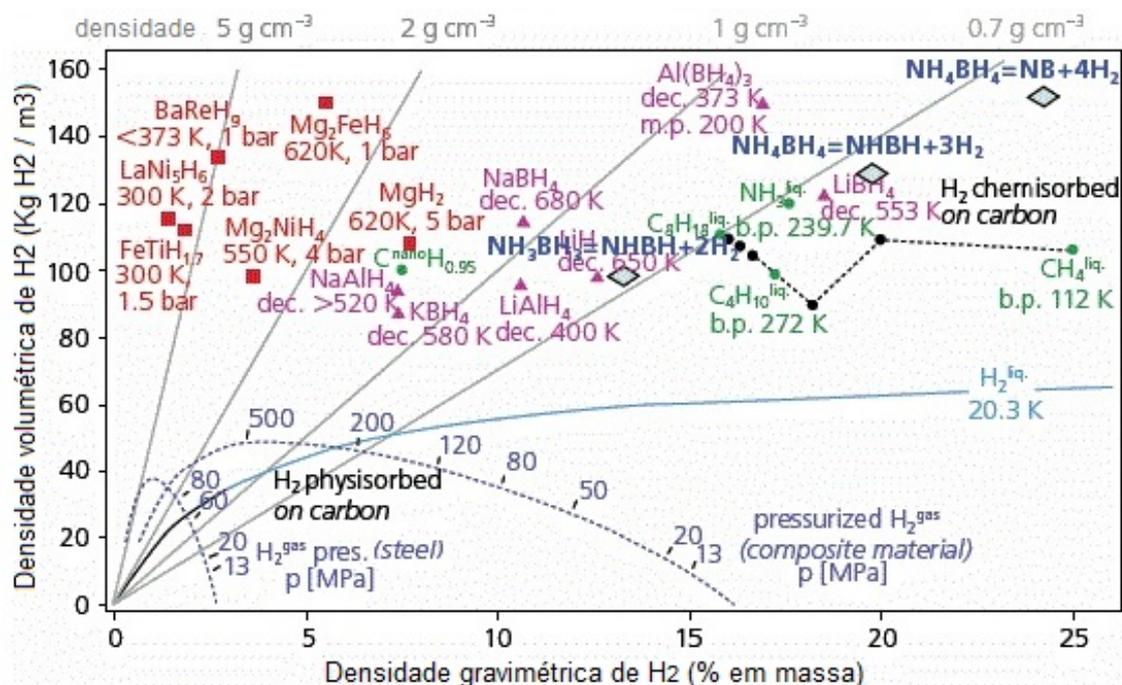


Figura 3.6. Densidades gravimétrica e volumétrica de hidrogênio para materiais candidatos a seu armazenamento [36].

Nenhum material da atualidade fornece uma combinação ideal de propriedades, sendo realizados inúmeros estudos para a descoberta de novos materiais e, principalmente, para a melhoria das propriedades dos materiais conhecidos, através da adição de catalisadores e da modificação microestrutural [9].

Os materiais para armazenamento de hidrogênio podem ser classificados de acordo com sua natureza química. A figura 3.7 traz a classificação utilizada neste trabalho, baseada na literatura [35] e nos próprios resultados obtidos. Em seguida incluímos uma breve descrição de cada classe de material.

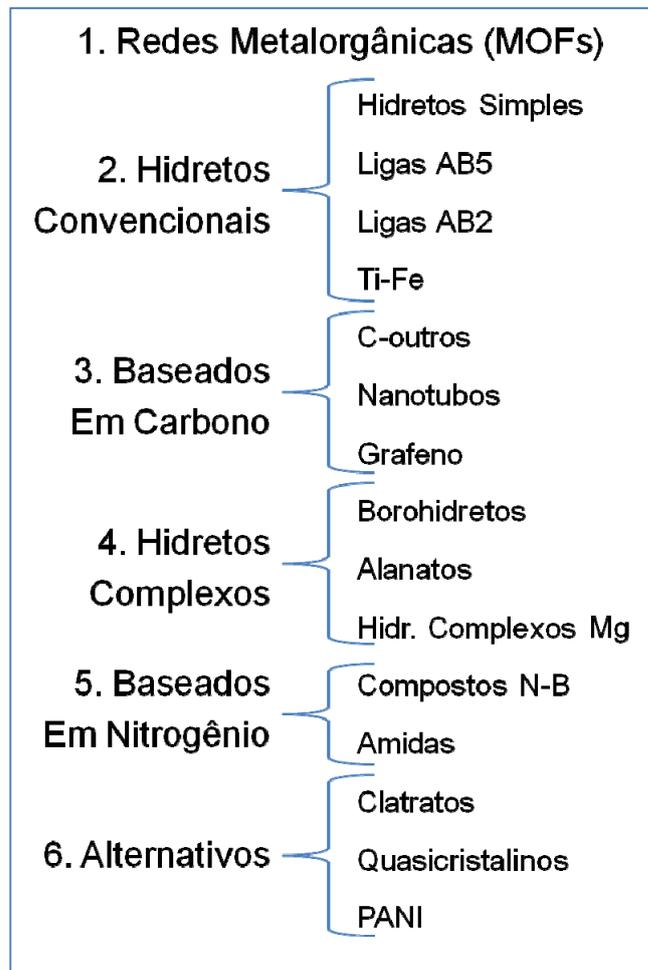


Figura 3.7. Classificação hierárquica dos materiais armazenadores de hidrogênio adotada neste trabalho.

### 3.5. MATERIAIS PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

#### 3.5.1. REDES METALORGÂNICAS (MOFs)

As redes metalorgânicas (em inglês *Metal Organic Frameworks* (MOFs)), também denominados Polímeros de Coordenação, são sólidos nanoporosos, formados a partir de íons ou *clusters* metálicos interligados por cadeias orgânicas curtas e rígidas, denominadas ligantes. Através da automontagem, forma-se uma rede com nós nos centros metálicos e hastes constituídas dos ligantes, resultando em sólido cristalino de alta porosidade e área superficial extremamente elevada [37].

As primeiras tentativas de aplicação dos MOFs para armazenamento de hidrogênio utilizaram-se da adsorção da molécula de hidrogênio nas superfícies

internas dos poros. Porém a energia de adsorção do hidrogênio molecular, da ordem de 10 KJ/mol, exige temperaturas em torno de 70 K para que uma quantidade apreciável de gás seja armazenada. Tentativas mais recentes buscam formar interações mais fortes, da ordem de 20 a 30 KJ/mol, com destaque às Interações de Kubas para armazenamento à temperatura ambiente [37,38].

### 3.5.2. HIDRETOS METÁLICOS CONVENCIONAIS

Os hidretos metálicos ditos convencionais são metais puros, ligas metálicas ou compostos intermetálicos capazes de absorver hidrogênio atômico, armazenando-o nos interstícios de sua estrutura cristalina. A ligação é de natureza química, exigindo a dissociação da molécula  $H_2$  antes que o hidrogênio atômico possa se difundir através do material.

Esta classe de materiais pode ser subdividida em:

- **Hidretos Simples [35]:** São hidretos de um único elemento metálico, de fórmula geral  $M_xH_y$ , y podendo inclusive ser fracionário. Dentro desta classe merece destaque o hidreto de magnésio ( $MgH_2$ ), com uma densidade gravimétrica de 7,6% de hidrogênio, densidade volumétrica da ordem de  $110 \text{ Kg } H_2 / \text{ m}^3$ , e total reversibilidade. No entanto a alta energia de ligação, por volta de 70 KJ/mol, implica em temperaturas de operação próximas a 400 °C e em um elevado calor de recarga. A cinética de absorção e dessorção é lenta para o material convencional, porém a adição de elementos funcionalizantes, bem como a nanoestruturação e introdução de defeitos cristalinos melhoram em muito estas propriedades [39]. Já existem aplicações comerciais, ainda que estacionárias [40,41].
- **Hidretos de ligas tipo AB<sub>5</sub> [35]:** Descobertos acidentalmente na década de 1960 nos laboratórios da Philips em Eindhoven, o metal A é uma terra-rara como Sm, Nd e La e o metal B um metal de transição como Ni, Cr, Mn e Co. Também são possíveis misturas entre estes, mantendo a proporção de metais de transição para terras raras próxima

de 5:1. Operam à temperatura ambiente e sua reversibilidade é excelente, sendo utilizados em baterias do tipo Níquel-Hidreto Metálico. Destaca-se a liga  $\text{LaNi}_5$ , que forma o hidreto  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,7}$ . Sua principal desvantagem é a baixa densidade gravimétrica, devida ao uso de elementos de elevada massa atômica e à baixa proporção átomos de hidrogênio para átomos metálicos (1,1:1 para o  $\text{LaNi}_5$ )

- **Hidretos de ligas tipo AB2 [35]:** Formadas pela combinação de dois metais de transição como Ti, V, Zr, Cr e Ni. Um exemplo é a liga  $\text{TiMn}_2$  e sua variação  $\text{TiV}_{0,9}\text{Mn}_{1,1}$ . A principal característica deste tipo de ligas é a presença de diferentes fases, tipicamente fases com estrutura cúbica de corpo centrado e fases do tipo Laves [42], possuindo grande tendência à desordem e à partição nanométrica. A presença de defeitos estruturais e alta densidade de contornos de grão são consideradas favoráveis à cinética de difusão do hidrogênio, pois funcionam como caminhos efetivos para a sua difusão.
- **Ligas Titânio-Ferro [35]:** As ligas Ti-Fe podem ser classificadas dentro de um grupo maior de ligas armazenadoras de hidrogênio do tipo AB. No entanto são as únicas ligas desta família de interesse prático. Seu desenvolvimento se iniciou na década de 1970, visando o armazenamento de energia nuclear. Sua densidade gravimétrica pode atingir 1,7%. Operam à temperatura ambiente e a baixas pressões, e sua cinética é rápida o suficiente para que o fator limitante para sua carga seja a extração do calor gerado. A baixa densidade gravimétrica praticamente exclui o uso automotivo, no entanto são muito promissoras para aplicações estacionárias.

### 3.5.3. MATERIAIS BASEADOS EM CARBONO

Materiais baseados em carbono [35], especialmente o carvão ativado, são utilizados como filtros adsorvedores de gases há bastante tempo. Nestes materiais a ligação entre hidrogênios da molécula de  $\text{H}_2$  não é rompida, o gás fica adsorvido nas superfícies internas dos poros do material. Recentemente,

com a descoberta dos novos alótropos nanotecnológicos do carbono – o fulereno, os nanotubos e mais recentemente o grafeno –, grande atenção foi dada à possibilidade de utilização destes materiais para armazenamento de hidrogênio. Alegações de densidades gravimétricas de até 40% foram feitas para estes materiais [43], sendo recebidas com alto ceticismo, uma vez que isto representaria 8 átomos de hidrogênio por átomo de carbono, e nenhum outro grupo de pesquisa conseguiu reproduzir estes resultados. Estudos mais confiáveis apontam para uma densidade gravimétrica de 0,7 a 1,5 % à temperatura ambiente e 100 bar de pressão. Capacidades maiores são possíveis a temperaturas da ordem de 70 K, mais compatíveis com a energia de adsorção do hidrogênio, da ordem de 10 KJ/mol [35] Entre as formas pesquisadas destacam-se o carvão ativado, os nanotubos de carbono, o grafeno e suas variações, e os filmes finos de carbono amorfo hidrogenado conhecidos como *Diamond-like carbon*.

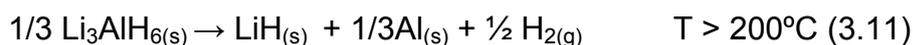
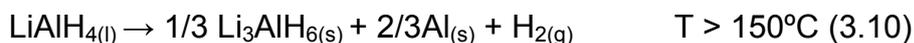
#### 3.5.4. HIDRETOS COMPLEXOS

Em contraste aos hidretos convencionais, os hidretos complexos são compostos iônicos, formados por um cátion metálico e um complexo aniônico contendo hidrogênio. Por isto sua formação e decomposição dependem da difusão não apenas do hidrogênio, mas também de seus outros elementos constituintes, através de reações químicas de desproporcionamento. Técnicas de moagem de alta energia (HEBM) são extensamente utilizadas em sua síntese. A dehidrogenação pode ocorrer através de reações consecutivas a diferentes temperaturas, de forma que muitas vezes apenas uma dehidrogenação parcial é viável na prática [35]. As principais classes de hidretos complexos são:

- **Borohidretos [35]:** Compostos formados por um cátion metálico e ânions ( $\text{BH}_4^-$ ). Possuem alta densidade gravimétrica e volumétrica de hidrogênio, atingindo 18,4 wt% (percentual em massa) para o  $\text{LiBH}_4$ . Foram inicialmente empregados como agentes redutores em química orgânica. Sua energia de ligação de hidrogênio é superior a 100 KJ/mol, caracterizando-os como Hidretos Químicos, com regeneração

necessariamente *off-board*. Um alternativa proposta para estes materiais foi a liberação do hidrogênio através da reação química de hidrólise com a água, aproveitando o hidrogênio contido em ambos os reagentes, uma vez que a água é constituída de 11% em massa de hidrogênio. No entanto o alto custo energético para regeneração do composto hidrolisado  $\text{NaBO}_2$  fez com que o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) recomendasse o encerramento (*no-go*) de seu desenvolvimento [44]. Existem também pesquisas sobre uma versão de célula a combustível que funcionaria diretamente com borohidretos, sem a liberação intermediária de hidrogênio [45]. Exemplos de materiais desta classe incluem  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ .

- **Alanatos [35]:** Compostos formados por cátions metálicos e ânions  $(\text{AlH}_4)^-$ . Possuem capacidades totais em torno de  $100 \text{ Kg H}_2/\text{m}^3$  e  $10 \text{ wt\% H}_2$ . No entanto estas só são parcialmente aproveitáveis. Como exemplo, segue a série de reações de liberação de hidrogênio a partir do  $\text{LiAlH}_4$ :



A reação 3.9 é endotérmica e sua entalpia é da ordem de  $20 \text{ KJ/mol}$ . A reação 3.10 é essencialmente irreversível, e a reação 3.12 ocorre a uma temperatura excessivamente alta para uso prático. Além disto, estes compostos, assim como os borohidretos, são pirofóricos e reagem violentamente com a água, inclusive com o vapor d'água atmosférico.

- **Hidretos Complexos de Magnésio [35]:** Formados pelos compostos  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$  e  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ , o átomo de magnésio é um cátion e o outro metal forma um complexo aniônico. A adição de Fe, Co e Ni ao  $\text{MgH}_2$  tem efeito catalítico sobre sua cinética de absorção e dessorção, sendo teorizado que este efeito seria devido à formação de hidretos

complexos nas superfícies dos grãos. O  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  destaca-se por possuir densidade volumétrica de  $150 \text{ Kg H}_2/\text{m}^3$ . No entanto apenas o níquel é capaz de formar o intermetálico do tipo  $\text{A}_2\text{B}$  (no caso  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ). A decomposição do  $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$  ocorre através da formação de  $\text{MgH}_2$  e Fe metálico, passo que controla a cinética da reação por sua difusão lenta.

### 3.5.5. MATERIAIS À BASE DE NITROGÊNIO

Existem dois grupos principais de materiais à base de nitrogênio para armazenamento de hidrogênio: Os materiais à base de nitrogênio e boro, cujo principal representante é o borano de amônia, e as amidas de metais. Uma característica indesejável comum a ambas as classes é a tendência de liberar traços de amônia junto ao hidrogênio, gás prejudicial aos ânodos das células a combustíveis.

- **Compostos de Nitrogênio e Boro [36]:** O principal composto desta família é o borano de amônia ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ). Estudou-se também a possibilidade da formação do composto  $(\text{NH}_4)^+(\text{BH}_4)^-$ , que teria a maior densidade gravimétrica (19,6 wt%) reversível de hidrogênio conhecida. No entanto mostrou-se instável à temperatura ambiente, decaindo espontaneamente a  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ . As temperaturas de operação variam de 70 a 150 °C. Uma característica peculiar destes compostos é que sua hidrogenação é endotérmica, ao contrário da maioria dos materiais armazenadores de hidrogênio. Seus principais desafios são a cinética da reação e a reversibilidade, além da liberação de amônia. Outros compostos desta família incluem os nitretos de boro em suas formas cristalina, de nanotubos e de nanofolhas (análogas ao grafeno), além dos polímeros de cadeia N-B, conhecidos como poliborazilenos.
- **Amidas [35]:** São compostos de fórmula geral  $\text{M}^{x+}(\text{NH}_2)_x$ , onde M é um átomo metálico. O principal material deste grupo, a amida de lítio ( $\text{LiNH}_2$ ) possui capacidade gravimétrica da ordem de 10% e temperaturas de operação na faixa dos 200°C. No entanto o uso mais promissor desta classe de materiais é em combinação com hidretos simples, onde os

dois materiais interagem gerando uma desestabilização mútua, reduzindo a temperatura de operação. A principal destas combinações é entre a amida de lítio e o hidreto de magnésio ( $\text{LiNH}_2$  e  $\text{MgH}_2$ ), com desenvolvimentos recentes em catalisadores reduzindo a temperatura de operação para a faixa de  $150^\circ\text{C}$  [46].

### 3.5.6. MATERIAIS ALTERNATIVOS

Os seguintes materiais geralmente não são considerados na literatura especializada. Porém dada sua presença, ainda que pequena, no conjunto de dados deste trabalho, foram incluídos como um grupo em nossa análise:

- **Clatratos [47]:** A água solidificada na forma de gelo pode armazenar gases por adsorção nos interstícios de sua estrutura cristalina. Quando isto ocorre as estruturas formadas são denominadas clatratos. Inicialmente estudados pela indústria petrolífera, devido à sua formação em dutos submarinos e também à existência de extensos depósitos naturais de clatratos de metano, recentemente passaram a ser considerados para armazenamento de hidrogênio. No entanto, por se valerem da adsorção, altas pressões e temperaturas criogênicas são necessárias para atingir capacidades razoáveis para uso veicular.
- **Materiais quasicristalinos [48]:** São estruturas que possuem ordem, apresentando picos de difração bem definidos, porém não possuem periodicidade, ou seja, não possuem célula unitária. Provavelmente foram considerados para armazenamento de hidrogênio pela atenção que obtiveram recentemente de modo geral. No entanto até o momento não apresentam capacidades maiores que 1,5 wt%, ficando aquém das ligas convencionais [49].
- **Polianilina (PANI) [54]:** A polianilina é um polímero condutor, formado pela polimerização de hastes semirrígidas de leucoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina (Figura 3.8), compostos formados a partir da anilina (ou fenilamina). Estudos recentes

reportaram capacidades superiores a 4 wt% [51]. No entanto investigações anteriores obtiveram capacidades de apenas 0,5 wt% [50].

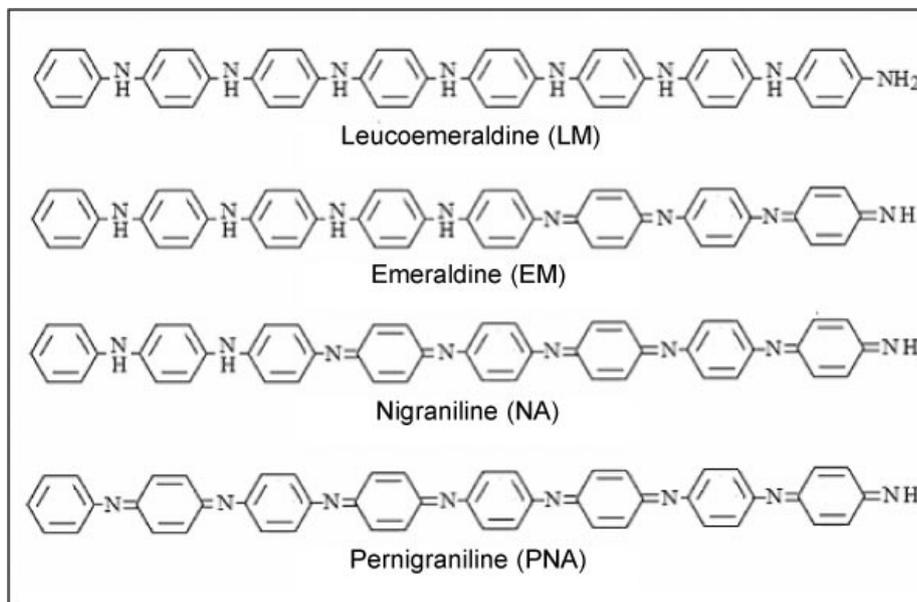


Figura 3.8. Monômeros da polianilina [52].

### 3.6. ARMAZENAMENTO ESTACIONÁRIO DE ENERGIA

Além das aplicações veiculares, um futuro sistema elétrico baseado em energias alternativas necessitará de uma alta capacidade de armazenamento de energia.

Nos sistemas convencionais de geração e transmissão de energia elétrica (hidrelétricas, usinas a combustíveis e nucleares), não há armazenamento, de forma que a energia gerada deve ser exatamente igual à demanda em um dado instante. Isto é feito reduzindo-se o fluxo de combustível ou água nos sistemas de geração, reduzindo sua potência. O combustível não utilizado ou a água não vertida permanecem disponíveis para uso futuro [53].

No caso das fontes intermitentes, especialmente eólica e solar, no entanto, a não utilização do potencial total de geração em um dado instante significa na prática o desperdício desta energia excedente, uma vez que esta não estará disponível para uso futuro. Além disto, a insolação e a velocidade dos ventos variam ao longo do dia, e também a longo prazo, de modo que a capacidade de geração pode ser inferior à demanda da rede [53]. A

implementação do armazenamento no sistema elétrico visa solucionar estes problemas, desacoplando a geração da demanda, possibilitando o aproveitamento total das fontes renováveis de energia, bem como a continuidade no suprimento quando a capacidade de geração for inferior à demanda, ou no caso de falhas dos sistemas [54].

O armazenamento de energia estacionário possui características diversas da energia veicular, implicando necessidades diferentes. A massa e o volume do sistema têm importância reduzida, porém a quantidade de energia a ser armazenada é extremamente alta, de forma que a característica chave passa a ser o custo por unidade de energia armazenada. A reversibilidade do sistema também é fundamental, uma vez que não é viável o desmonte das instalações e seu envio para recarga.

Para instalações de armazenamento de nível de importância nacional, dificilmente soluções baseadas em células a combustível e células eletrolíticas seriam competitivas com soluções como hidrelétricas de armazenamento bombeado ou sistemas CAES, que consistem na compressão de ar dentro de grandes reservatórios, como cavernas subterrâneas, para posterior recuperação da energia. Poderiam, no entanto funcionar bem em substituição a geradores de reserva e em comunidades isoladas, entre outros usos [54]. A figura 3.9 mostra um mapa de custos para algumas soluções disponíveis em armazenamento estacionário de energia.

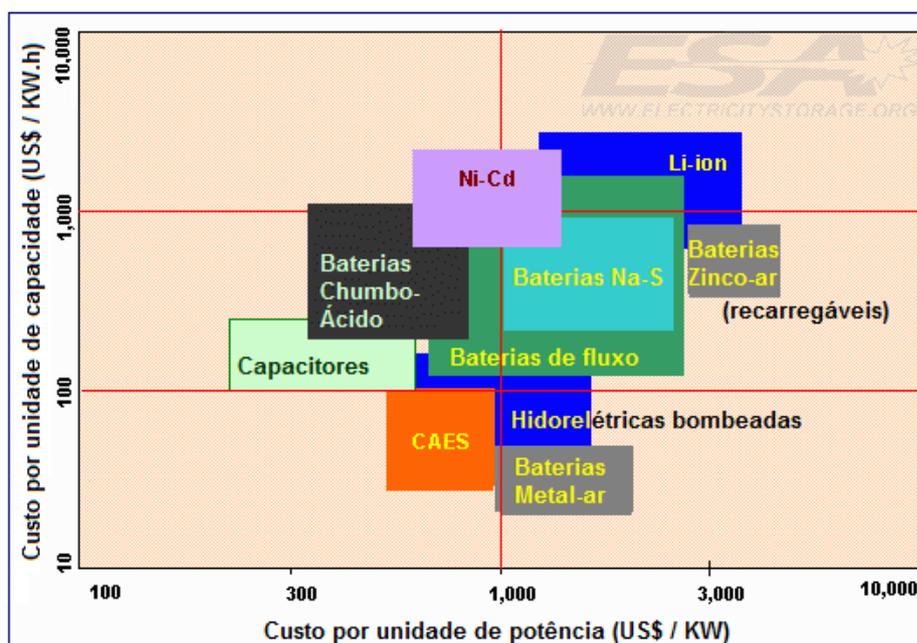


Figura 3.9. Custo de capital para diversas soluções em armazenamento de energia estacionárias. Adaptado de [54].

### 3.7. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA, INTELIGÊNCIA COMPETITIVA E CIENTOMETRIA

#### 3.7.1. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Assim como a prospecção mineral trata da sondagem geológica para a descoberta de jazidas que possam vir a serem exploradas futuramente, a Prospecção Tecnológica [11] trata da sondagem do conhecimento científico-tecnológico para sua aplicação prática futura.

A prospecção tecnológica tem por objetivos:

- Avaliar a emergência, o desempenho e o impacto de tecnologias no futuro.
- A predição de características futuras de máquinas, técnicas e procedimentos.
- O entendimento das forças atuantes (*drivers*) que moldam o futuro, para planejamento, tomada de decisões e mudanças, e minimização de riscos.

Em resumo, busca-se uma visão tecnológica futura para orientar decisões no presente. Em uma analogia, podemos entender a prospecção tecnológica como a construção de um mapa, seguida do planejamento, que seria a escolha da rota a tomar no mapa construído. Suas finalidades são: Apoiar a tomada de decisão (fundamentalmente), realizar previsão tecnológica, recomendar estratégias, e moldar o futuro, uma vez que este está atrelado às decisões tomadas no presente (mesmo que a decisão seja pela inação).

A etapa de prospecção se insere no início ciclo de P&D, após as pesquisas básicas, conforme ilustrado na figura 3.10.

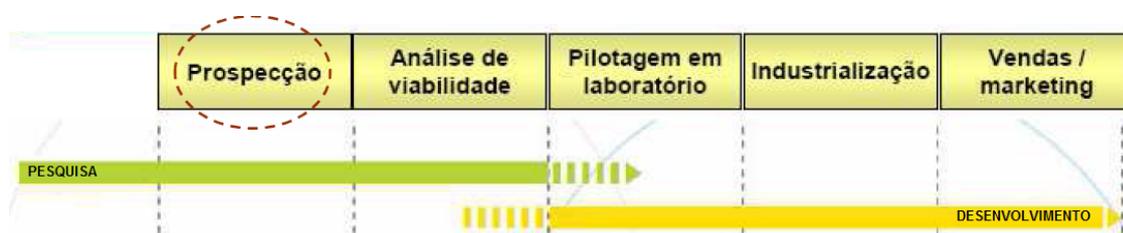


Figura 3.10. Inserção da prospecção tecnológica no ciclo de pesquisa e desenvolvimento [55].

Os métodos disponíveis para prospecção tecnológica cobrem uma faixa contínua do qualitativo ao quantitativo, de acordo com os resultados esperados, conforme descritos na figura 3.11.



Figura 3.11. Métodos disponíveis para prospecção tecnológica [55].

### 3.7.2. INTELIGÊNCIA COMPETITIVA

Inteligência competitiva (IC) [56] consiste em um programa sistemático para coletar, analisar e gerenciar informação externa que pode afetar uma organização. Desdobra-se em Inteligência de Mercado, Inteligência Organizacional, Inteligência Tecnológica, dentre outras. Deve entregar informação analisada para tomada de decisão, sendo suas finalidades obter vantagem competitiva e antecipar o ambiente de competição.

A etapa essencial da IC é a análise, que consiste em produzir informação necessária e não existente a partir da informação coletada, de forma condensada e alto valor agregado. Consiste basicamente em três passos:

- 1) Investigar e interpretar fatos relevantes e relações causais, gerando descobertas chave e conclusões.
- 2) Determinar suas implicações e possíveis consequências.
- 3) Elaborar recomendações para tomadores de decisão.

Entre os métodos disponíveis para a análise, podemos destacar: Análise de Patentes, Mineração de textos e bibliometria, Análise SWOT, Análise de Forças de Porter, Delphi, Matriz GE e Mapas de ligações (Redes). É notável a sinergia com métodos de Prospecção Tecnológica.

A etapa de análise é útil principalmente para elucidação da discrepância entre o que é visto como necessário na organização e o que é real. Julgamentos não assistidos são frequentemente falhos, devido a influências indevidas, falso otimismo, dentre outros. Dentre os elementos chave para uma boa análise, destacam-se:

- Conhecimento sobre o assunto analisado, de preferência multiplicado pela interação com especialistas internos e externos à organização.
- Clareza de pensamento, inclusive na descrição dos procedimentos de análise adotados.
- Bom julgamento, uma vez que a análise é essencialmente subjetiva.

### 3.7.3. CIENTOMETRIA E ELABORAÇÃO DE INDICADORES

A sequência típica do desenvolvimento tecnológico e exemplos das principais fontes de informação para cada estágio estão descritas na tabela 3.1. Durante um determinado estágio, espera-se que o tipo de fonte de informação associado tenha maior número de registros no período que os associados a outras fontes [13].

Tabela 3.1 Fluxograma típico do ciclo de desenvolvimento tecnológico. Adaptado de [13]

| <b>Estágio</b>    | <b>Exemplo de fonte de Informação</b> |
|-------------------|---------------------------------------|
| Pesquisa básica   | <i>Science Citation Index</i>         |
| Pesquisa aplicada | <i>Engineering Index</i>              |
| Desenvolvimento   | Documentos de Patentes                |
| Aplicação         | <i>Newspaper Abstracts Daily</i>      |
| Impacto Social    | Imprensa de Negócios e Popular        |

Dados os volumes de investimento realizados em pesquisa e desenvolvimento por governos, empresas e instituições de pesquisa, passa a ser interessante monitorar tecnologias, concorrentes, tendências e possibilidade futuras, para que o impacto das ações tomadas seja maior [12].

Indicadores são medidas indiretas que permitem avaliar algo intangível. Um exemplo é o Índice BOVESPA, baseado no valor das ações de um conjunto de empresas brasileiras, utilizado para avaliar o desempenho da economia nacional. Indicadores de Ciência e Tecnologia (C&T) permitem a compreensão da sua dinâmica, o planejamento, acompanhamento e avaliação de políticas públicas, o planejamento estratégico em C&T, dentre outros. Os indicadores de C&T podem ser baseados em insumos, isto é, nos valores investidos, nos recursos humanos, etc., ou em resultados, ou seja, na produção de artigos científicos e patentes, na sua dinâmica de citações e nas suas ligações (coautoria, cocitações, etc.). As características avaliadas podem ser: proeminência, produtividade, redes de cooperação, ente outras [57].

A cientometria é a ciência que estuda aspectos quantitativos da ciência e da produção científica, como disciplina ou atividade econômica. Podemos fazer uma intersecção entre a cientometria e a bibliometria, que é a ciência que busca quantificar a comunicação registrada. Artigos e documentos de patentes são formas de comunicação registradas resultantes dos esforços em pesquisa e desenvolvimento e, como tanto, podem ser utilizados para sua avaliação [10].

A elaboração de indicadores de ciência e tecnologia através da bibliometria se inicia pela coleta de registros, na forma de informação estruturada e categorizada, por exemplo, metadados de artigos científicos sobre um tema selecionado. Em seguida estes dados, tipicamente milhares de registros, são processados em um software bibliométrico, onde é feita a contagem e estatística de seus atributos, permitindo a criação de listas [10]. A Figura 3.12 traz um exemplo de uma lista dos principais titulares das patentes de um conjunto de dados, listando o número de patentes destes titulares no conjunto.

|   | # Records | Titular da Patente |
|---|-----------|--------------------|
| 1 | 423       | Outros             |
| 2 | 30        | Toyota             |
| 3 | 24        | Energy Conv Dev    |
| 4 | 20        | GM                 |
| 5 | 19        | Chi Acad Sci       |
| 6 | 16        | Honda              |
| 7 | 13        | Hydro Quebec       |

Figura 3.12. Exemplo de lista de contagem criada com o software bibliométrico VantagePoint®.

Além das listas, podemos criar também matrizes, que são na verdade listas bidimensionais. Na figura 3.13, por exemplo, temos uma matriz em que cada linha representa um titular e cada coluna representa um ano de depósito de um conjunto de patentes. No conjunto deste exemplo, a GM possui 8 depósitos de patentes no ano de 2004, e 2 depósitos no ano de 2005.

|   | # Records |                 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 |
|---|-----------|-----------------|------|------|------|------|------|
| 1 | 42        | Outros          | 26   | 28   | 24   | 38   | 34   |
| 2 | 30        | Toyota          | 2    | 4    | 4    |      | 3    |
| 3 | 24        | Energy Conv Dev | 4    |      |      |      |      |
| 4 | 20        | GM              | 3    | 8    | 2    |      | 1    |
| 5 | 19        | Chi Acad Sci    |      | 2    | 2    | 2    |      |
| 6 | 16        | Honda           | 1    |      |      |      | 1    |
| 7 | 13        | Hydro Quebec    |      | 1    |      |      | 1    |

Figura 3.13. Exemplo de matriz de contagem criada com o software bibliométrico VantagePoint®.

A partir das listas e matrizes, podemos efetuar o pós-processamento dos dados, se necessário, e criar indicadores na forma de gráficos ou outras formas de representação sintetizadas e de alto valor agregado [57].

É importante enfatizar que as informações neste ponto são passíveis de sobreposição, isto é, um mesmo registro entrar em mais de uma classificação. Isto não é possível, por exemplo, com anos de publicação. Porém com instituições de origem, por exemplo, um artigo publicado em cooperação entre duas instituições conta como um artigo para cada instituição.

A partir dos indicadores, fazemos sua análise, identificando fatos marcantes, padrões ou lacunas. Através da sua compreensão e do dimensionamento de suas implicações, são elaboradas recomendações de Inteligência Competitiva. Deve-se ressaltar que a análise é subjetiva, dependendo da habilidade e do bom julgamento do analista [55,57].

As principais limitações da bibliometria são [10,58]:

- Nem todos os resultados das pesquisas científicas ou desenvolvimentos tecnológicos são publicados ou patenteados. Além disso, a bibliometria não consegue atingir ideias e discussões tratadas pela comunicação informal, por correio eletrônico ou relatórios internos de universidades, grupos de pesquisa, empresas e outras organizações;
- Não há distinção efetiva de qualidade, pois uma publicação de alto valor de ideias e conhecimento tem o mesmo peso de uma publicação sem relevância;

- Normalmente, o número de citações é tomado como medida de qualidade de um artigo. Contudo, a bibliometria não consegue verificar o motivo pelo qual um artigo é citado, logo, não se mede qualidade por citação. Além disso, a prática de citação varia consideravelmente entre as áreas de conhecimento e tecnológicas ou das instituições, o que limita mais ainda as comparações;
- Não existe uma base de dados que cubra todas as publicações científicas ou patentes, implicando que as análises sempre são feitas por amostragem;
- Cada base de dados possui características próprias, variando tanto os critérios para indexação quanto a cobertura temática (multidisciplinar, química, física, engenharia etc.);
- O idioma predominante das publicações mundiais é o inglês, o que privilegia os países que adotam esse idioma e traz dificuldade para muitos pesquisadores que não o dominam;
- O tipo de publicação varia entre campos e instituições. Por exemplo, em áreas tecnológicas, a publicação em periódicos é valorizada, enquanto que em áreas sociais e ciências humanas, os livros são privilegiados;

No caso específico do tema deste trabalho uma possível limitação é a utilização de termos relacionados a armazenamento de hidrogênio na expressão de busca, uma vez que o autor pode ter incluído apenas termos relacionados diretamente ao objeto de estudo no título, resumo e palavras-chave do artigo. Por exemplo, um artigo sobre um material específico pode trazer informações sobre sua composição, técnicas de síntese e de análise utilizadas e as propriedades obtidas, em nenhum momento mencionando sua possível aplicação prática, por exemplo, Armazenamento de Hidrogênio.

#### **3.7.4. MINERAÇÃO DE TEXTOS**

As bases de dados de artigos trazem informação estruturada, como título, autores, ano de publicação, áreas do conhecimento da revista, dentre

outros, que são facilmente exportadas e carregadas no software bibliométrico, sua contagem podendo ser feita rapidamente. No entanto se desejarmos, por exemplo, estatísticas sobre de *que tipo* de material é mais frequente em nossa amostra teremos dificuldades, pois esta informação não está disponível de forma estruturada nas bases de dados, exceto em algumas que utilizam vocabulário controlado. Quando a quantidade de registros é pequena podemos fazer a classificação manualmente a partir da leitura individual dos artigos. No entanto quando entramos na classe de milhares de registros esta tarefa passa a ser inviável, além de estar sujeita a erros humanos e vieses de interpretação.

A mineração de textos vem preencher esta lacuna. Com esta técnica, dividimos o texto do título e resumo (ou outro campo de interesse) em palavras separadas e frases curtas. Podemos então, através do software bibliométrico, fazer a contagem e estatística destes termos. Faz-se necessário ainda separar os termos vazios, que são a maioria, dos termos de interesse, agrupando-os em categorias. Mesmo esta etapa sendo manual, o volume de trabalho é significativamente menor do que a classificação individual dos registros [13]. Adicionalmente podemos nos concentrar apenas nos termos mais frequentes, desde que nos asseguremos que isto não afetará o resultado final.

Uma limitação desta técnica é que ela avalia a ocorrência, mas não é capaz de avaliar o contexto onde a palavra ou frase está inserida. As frases abaixo, por exemplo, foram retiradas do resumo de artigos do conjunto de dados do presente trabalho:

- “Magnesium nickel alloys have been considered an alternative for **AB5** and **AB2**-type alloys in nickelmatal hydride batteries” [59]
- “**Carbon Nanoscrolls** have been experimentally produced by different groups. Boron nitride nanoscrolls (BNNs) are similar structures using boron nitride instead of graphene layers” [60]

No primeiro artigo, o autor trata de ligas Mg-Ni para baterias Ni-MH, mencionando as ligas tradicionais do tipo AB5 e AB2 usadas para este fim. No segundo, o autor trata de nanorolos de nitreto de boro, e menciona estudos anteriores com nanorolos de carbono.

A mineração de textos, no entanto, categoriza o primeiro artigo como Ligas do tipo AB5 e também como Ligas do tipo AB2, e o segundo artigo como Materiais Baseados em Carbono, devido à ocorrência de palavras-chave selecionadas para estas categorias, destacadas em negrito nos textos originais.

### 3.7.5. INDICADORES DE CONVERGÊNCIA TECNOLÓGICA - ENTROPIA

No caso de indicadores comparando uma série de alternativas tecnológicas, como por exemplo, materiais para armazenamento de hidrogênio, uma medida interessante a ser feita é a ocorrência de convergência ou divergência tecnológica, isto é, se os esforços estão se concentrando em algumas opções mais promissoras, ou se o leque de opções disponíveis está se abrindo.

Um indicador da ocorrência de convergência, segundo Bakker [59], é o análogo da entropia na definição da Teoria da Informação:

$$H = - \sum_{i=1}^m [ p_i * \ln(p_i) ] \quad (3.13)$$

Onde H é a entropia,  $m$  é o número de alternativas tecnológicas, e  $p_i$  é a fração dos artigos referentes à solução  $i$ , frente a todas as soluções.

Quando apenas uma solução possui publicações,  $p_i = 1$ , e a entropia é zero (mínima). Quanto maior a diversidade de soluções que possuem publicações, e quanto mais uniformemente estas estiverem distribuídas entre as soluções, maior a entropia.

A entropia é calculada ano a ano. Sua diminuição é um indicador da ocorrência de convergência tecnológica, e vice-versa.



## 4. MÉTODOS

### 4.1. BUSCA E RECUPERAÇÃO

A base de dados selecionada para a busca e coleta de artigos foi a Web of Science<sup>®</sup> (WoS). A WoS é uma base de dados relacional, cobrindo mais de 12.000 periódicos, sendo uma base multidisciplinar, assim como o objeto do presente trabalho, que envolve as áreas de física do estado sólido, química, metalurgia, simulação computacional, dentre outras, além de ser usada no cálculo do Fator de Impacto do Journal Citation Reports<sup>®</sup>. Possui também recursos avançados de busca, filtragem e análise da informação [62]

Utilizamos a seguinte expressão de busca:

Topic = (hydrogen-stor\* OR stor\*-of-hydrogen OR h2-stor\* OR stor\*-of-h2 OR "h-2 storage" OR "storage of h-2" OR "h(2) storage" OR "storage of h(2)"). (4.1)

A busca no campo tópico da WoS realiza a busca nos campos: título, resumo, palavras-chaves definidas pelo autor e palavras-chave definidas automaticamente pela base (Keywords+<sup>®</sup>). Foram coletados as publicações do período 2000-2013. Os tipos de publicação considerados foram Artigos, Revisões e Cartas. Não foram coletados anais de conferências e capítulos de livros. Os registros recuperados totalizaram 13.186 publicações. Uma vez que a WoS permite a coleta apenas de 500 em 500 artigos, foi utilizada uma macro desenvolvida pelo NIT-Materiais UFSCar para sua automatização.

### 4.2. CATEGORIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Inicialmente foram classificadas em ordem decrescente de ocorrência as palavras-chave definidas pelos autores. As que possuíam frequência de 10 ou mais publicações e se referiam a materiais armazenadores foram reunidas em classes. A definição das classes, além do julgamento do analista, foi baseada na literatura especializada [35].

Pré-selecionados os artigos de cada classe de materiais, fizemos a mineração de palavras-chave em seus Títulos e Resumos, através da técnica

NLP com auxílio do software VantagePoint® [63]. A lista de palavras-chave obtidas através da mineração foi agregada às palavras chave definidas pelos autores. Desta lista agregada, imprimimos a lista de palavras-chave com frequência em 3 ou mais publicações, selecionando manualmente os termos relevantes para cada classe de materiais. A partir dos termos relevantes, foram elaborados thesauri para que o software VantagePoint® realizasse a classificação automatizada das publicações nas classes de materiais. Para aumentar a abrangência e reduzir o número de termos dos thesauri, foram utilizadas expressões regulares, recurso disponível no próprio VantagePoint®. Os thesauri construídos relacionando termos a cada classe de materiais encontram-se no Apêndice A. A sintaxe para construção de expressões regulares no VantagePoint® encontra-se no Anexo A.

#### **4.3. BIBLIOMETRIA E ANÁLISE**

A contagem bibliométrica foi feita utilizando o software VantagePoint®, resultando na elaboração de listas e matrizes. As listas elaboradas foram: Número de publicações x ano de publicação, Número de publicações x Grupos de classes de materiais, Número de publicações x Classes de materiais e Número de publicações x Países de origem. As matrizes elaboradas foram: Número de publicações por Classes de materiais x Anos de publicação, Número de publicações por Países de origem x Anos de publicação, Número de publicações por Países de origem x Classes de materiais e Número de publicações por Instituições x Classes de materiais. Para esta última foi utilizado o recurso *List Cleanup*, disponível no software VantagePoint®, para unificação de grafias diferentes para uma mesma instituição. As listas e matrizes obtidas foram exportadas para o software Excel® para pós-processamento (quando necessário) e confecção dos indicadores, na forma de gráficos e tabelas. Em seguida, os resultados foram analisados, utilizando as técnicas de Prospecção Tecnológica e Inteligência Competitiva. Os indicadores obtidos foram comparados com dados da literatura, buscando identificar padrões e associações, bem como tendências para os indicadores temporais.

Para avaliação da convergência, a entropia foi calculada ano a ano, construindo-se um gráfico.

#### 4.4. PRIORIZAÇÃO DE PESQUISAS EM ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO POR PAÍS

Propomos neste trabalho um indicador para avaliação da priorização de pesquisas em materiais para armazenamento de hidrogênio pelos diversos países. Comparamos o número de publicações de um determinado país na nossa amostra com o total de publicações deste país na Web of Science, e em seguida com a participação de nossa amostra englobando todos os países no total de publicações da WoS. Denominamos o indicador obtido de índice P, conforme a equação 4.2

$$P = \frac{\frac{País\_Amostra}{País\_WoS}}{\frac{Amostra}{WoS}} \quad (4.2)$$

Onde P é o índice de prioridade, *País\_Amostra* é o número de publicações de um determinado país em nossa amostra, *País\_WoS* é o número de publicações total do país na Web of Science, *Amostra* é o número de publicações em nossa amostra para todos os países e *WoS* é o número total de publicações na Web of Science.

Um índice P = 1 indica que a participação de pesquisas em materiais para armazenamento de hidrogênio nas pesquisas desenvolvidas no país é a mesma da média mundial. Um índice P > 1 sugere que o país pesquisa percentualmente mais em armazenamento de hidrogênio que a média mundial. Um Índice P < 1 sugere que a fração das pesquisas do país em materiais para armazenamento de hidrogênio é menor que a média mundial.

O Índice P foi calculado para os 10 países com maior número de publicações em armazenamento de hidrogênio. Os resultados foram dispostos em uma tabela, colorizada para uma visualização mais intuitiva.

#### 4.5. CONCENTRAÇÃO DE ESFORÇOS EM MATERIAIS POR PAÍS

Analogamente ao Índice P, propomos neste trabalho um indicador para avaliação das classes de materiais com maior concentração de esforços para cada país. Comparamos o percentual do número de publicações de um país em uma dada classe de materiais com o percentual mundial de publicações nesta classe, fazendo a razão entre estes, de acordo com a equação 4.3. Denominamos o número obtido de Índice F:

$$F = \frac{\%Mat\_País}{\%Mat\_Mundo} \quad (4.3)$$

Onde F é o índice de força ou deficiência, %Mat\_País é a fração das publicações de um dado país em uma classe de materiais e %Mat\_Mundo é a fração das publicações de todo o mundo para esta mesma classe.

Um índice  $F = 1$  sugere que a importância dada à classe de materiais no país é a mesma da média mundial. Um índice  $F > 1$  sugere que o país prioriza a classe de materiais em questão, configurando-a como estratégica para altos valores de F. Um Índice  $F < 1$  sugere que o país dá menos importância à classe que a média mundial, configurando-a como uma deficiência quando F é próximo de zero.

Foi calculado o índice F para os principais países. Os resultados foram dispostos em uma tabela, e esta foi colorizada para uma visualização intuitiva. Com base no Índice F e na importância relativa de cada classe de materiais, construiu-se uma tabela com as principais forças e deficiências para cada país.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. EVOLUÇÃO TEMPORAL GERAL DO CAMPO.

A Figura 5.1 traz a evolução do número de publicações em armazenamento de hidrogênio no período de 2000 a 2013. O número total de registros recuperados foi de 13.186.

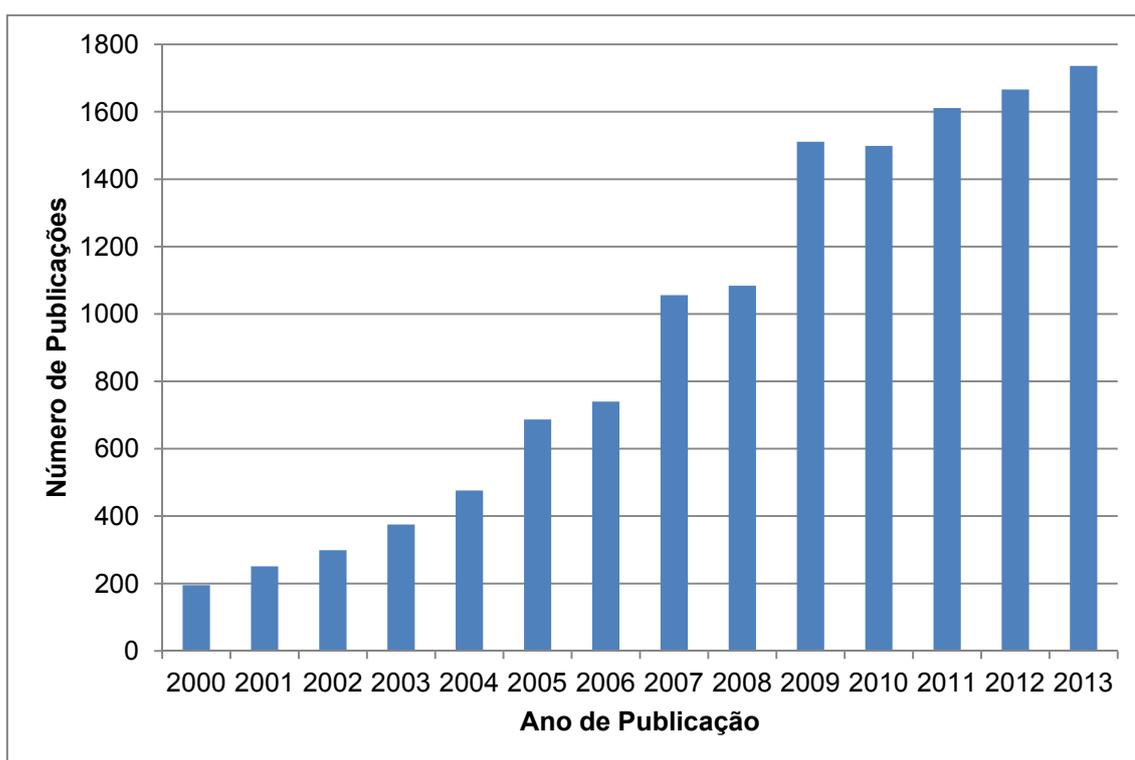


Figura 5.1. Publicações em Materiais para Armazenamento de Hidrogênio no período 2000-2013.

O número de publicações cresceu exponencialmente de 2003 a 2009, sofreu uma leve queda em 2010 e tornou-se linear de 2010 em diante. O desdobramento por países ajuda a explicar este comportamento, como veremos adiante.

No ano de 2003, tivemos diversas iniciativas para o desenvolvimento da economia do hidrogênio, como a *Hydrogen Fuel Initiative* do governo americano, que disponibilizou US\$ 1,2 bilhão em recursos para P&D [64]. Simultaneamente ocorreu a fundação da *International Partnership for the Hydrogen Energy in the Economy* (IPHE) [65], organização internacional

proposta pelo departamento de energia (DOE) dos Estados Unidos para promover e direcionar a pesquisa e desenvolvimento no setor e estabelecer padrões e normas. Neste mesmo ano a União Europeia publicou o relatório *Hydrogen Energy and Fuel Cells – A Vision of our Future* [66], que viria a se tornar um roadmap para as ações propostas para a implementação da Economia do Hidrogênio na União Europeia.

Após 2010, observou-se uma inflexão. Além da crise financeira, que reduziu a disponibilidade de recursos para P&D, Bakker [67] argumenta que, durante a década de 2000, passamos por um “*Hydrogen Hype*”, com expectativas exageradas sobre o desenvolvimento da tecnologia. Conforme o desenvolvimento das soluções tecnológicas se mostrou mais lento do que estas expectativas exageradas, houve um redirecionamento das atenções para veículos híbridos e elétricos a bateria. A mesma mudança de visão é observada nos trabalhos de Lovins et al., ao compararmos seu *Winning the Oil Endgame*, de 2003 [4], com seu *Reinventing Fire*, de 2010 [1].

## **5.2. DISTRIBUIÇÃO, EVOLUÇÃO E CONVERGÊNCIA TECNOLÓGICA POR CLASSES DE MATERIAIS.**

A figura 5.2 traz a distribuição das publicações entre os grupos de classes de materiais para todo o período considerado. Dos 13.186 registros recuperados, 10.136 (77%) foram atribuídos a alguma classificação.

Ressaltamos que é possível haver sobreposição, nos casos de ocorrência de termos relacionados a mais de uma classe de materiais em um mesmo registro.

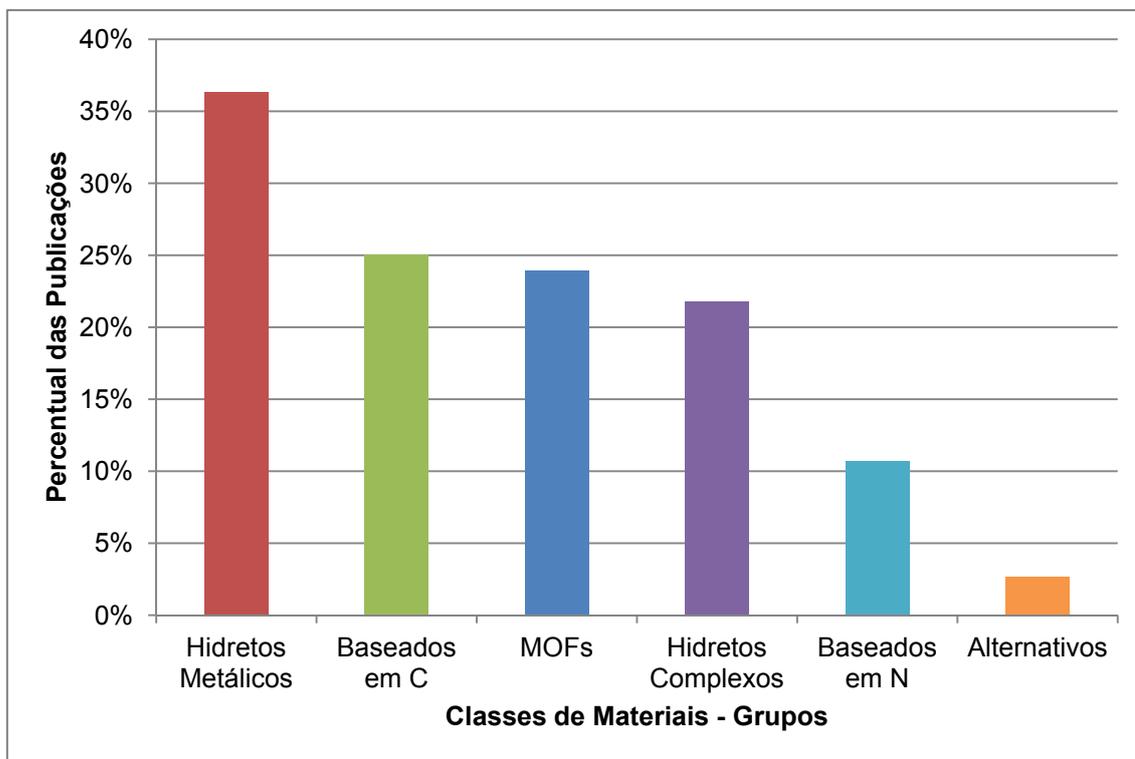


Figura 5.2. Publicações por grupos de classes de materiais no acumulado 2000-2013.

Os materiais mais pesquisados foram os do grupo Hidretos Metálicos Convencionais. Os Materiais baseados em Carbono aparecem em segundo lugar. Em seguida temos as Redes Metalorgânicas (MOFs), fato surpreendente devido a seu surgimento recente, seguidos dos hidretos complexos. Em menor proporção seguem os materiais baseados em Nitrogênio e por fim os Materiais alternativos: Clatratos, Materiais Quasicristalinos e Polianilina (PANI).

A figura 5.3 traz o desdobramento das publicações entre as classes de materiais para todo o período considerado.

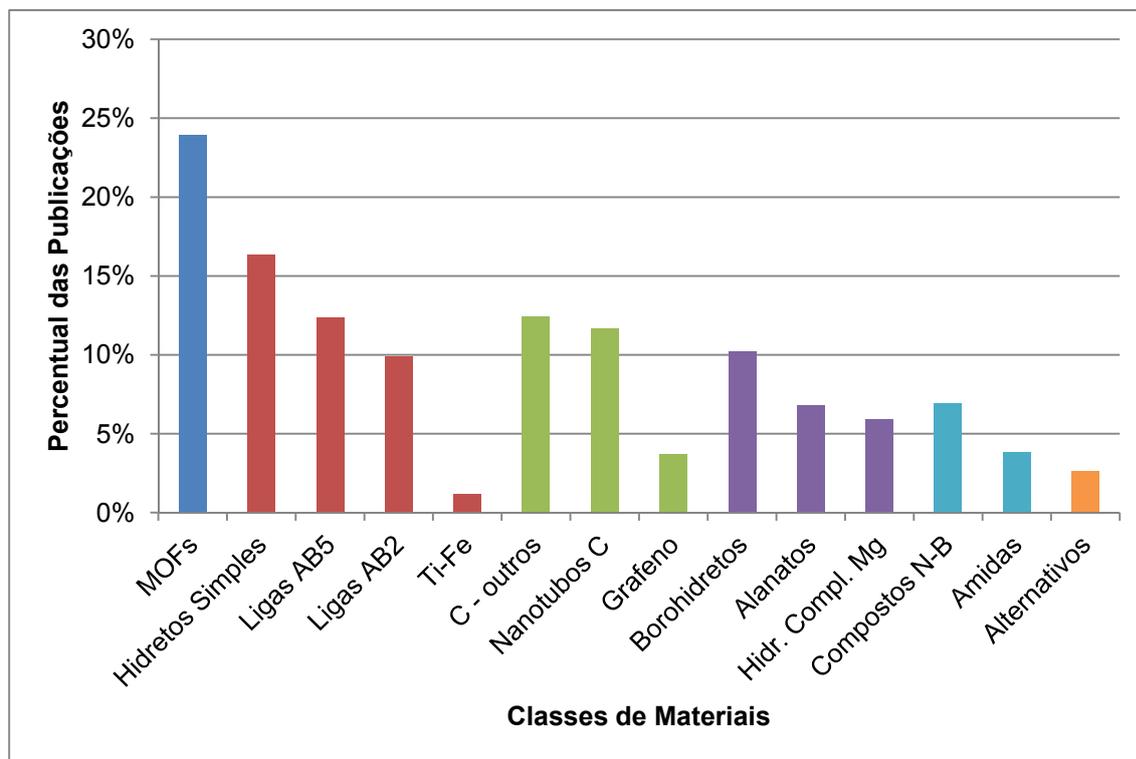


Figura 5.3. Publicações por classes de materiais no acumulado 2000-2013.

Prevaleceram as Redes Metalorgânicas (MOFs), seguidas dos Hidretos Metálicos Simples e um relativo equilíbrio entre Hidretos de Ligas dos tipos AB5 e AB2, Materiais à Base de Carbono, Nanotubos e Borohidretos. Em seguida surgem Alanatos, Hidretos Complexos de Magnésio e Compostos à Base de Nitrogênio.

A Tabela 5.1 traz a distribuição entre as classes de materiais ao longo dos anos. Seus dados estão representados graficamente na figura 5.4. Neste gráfico, a área dos círculos representa o número de publicações. Alguns foram legendados para melhor representação da grandeza absoluta.

Tabela 5.1. Publicações por classes de materiais no período 2000-2013.

|                              | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>MOFS</b>                  | 1    | 3    | 2    | 8    | 12   | 44   | 79   | 144  | 215  | 353  | 355  | 378  | 411  | 421  |
| <b>Hidretos Simples</b>      | 12   | 19   | 28   | 41   | 48   | 84   | 102  | 161  | 126  | 165  | 175  | 231  | 216  | 250  |
| <b>Ligas AB5</b>             | 46   | 55   | 50   | 73   | 95   | 133  | 118  | 137  | 94   | 109  | 92   | 68   | 95   | 89   |
| <b>Ligas AB2 / Laves</b>     | 44   | 51   | 48   | 68   | 63   | 73   | 63   | 86   | 77   | 96   | 85   | 75   | 87   | 84   |
| <b>Ti-Fe</b>                 | 8    | 5    | 8    | 10   | 8    | 7    | 10   | 9    | 5    | 7    | 8    | 10   | 10   | 12   |
| <b>C – outros</b>            | 9    | 22   | 33   | 31   | 69   | 62   | 66   | 104  | 101  | 125  | 141  | 152  | 166  | 179  |
| <b>Nanotubos C</b>           | 18   | 38   | 61   | 56   | 84   | 87   | 94   | 111  | 90   | 115  | 110  | 105  | 101  | 109  |
| <b>Grafeno</b>               |      | 1    |      | 3    | 2    | 9    | 7    | 9    | 21   | 31   | 43   | 65   | 74   | 110  |
| <b>Borohidretos</b>          | 3    | 4    | 7    | 7    | 9    | 25   | 29   | 65   | 87   | 128  | 163  | 166  | 162  | 178  |
| <b>Alanatos</b>              | 2    | 4    | 9    | 18   | 32   | 70   | 60   | 64   | 56   | 81   | 56   | 87   | 86   | 63   |
| <b>Hidretos Complexos Mg</b> | 20   | 20   | 22   | 32   | 39   | 33   | 26   | 49   | 46   | 63   | 60   | 57   | 66   | 63   |
| <b>Compostos N-B</b>         |      | 7    | 6    | 5    | 11   | 11   | 11   | 38   | 49   | 83   | 107  | 116  | 138  | 122  |
| <b>Amidas</b>                |      |      | 1    | 2    | 10   | 33   | 29   | 48   | 36   | 31   | 49   | 65   | 43   | 41   |
| <b>Alternativos</b>          | 3    |      | 2    | 5    | 5    | 8    | 11   | 28   | 29   | 42   | 33   | 37   | 32   | 31   |

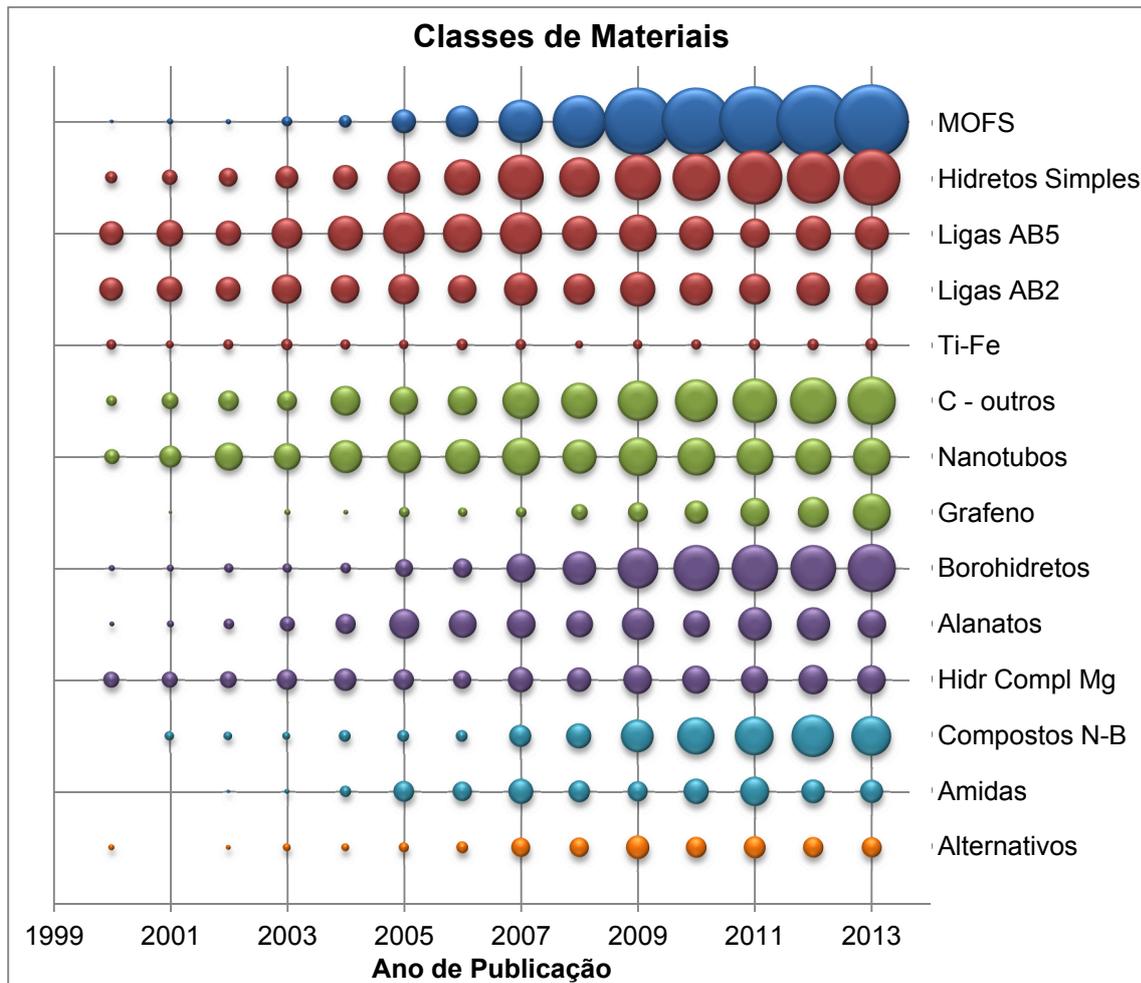


Figura 5.4. Representação gráfica dos dados da Tabela 5.1.

São visíveis duas grandes divisões: A primeira é entre materiais recentes, cuja pesquisa ganhou força após 2004, e materiais tradicionais. A segunda é entre materiais que vêm apresentando crescimento recente e materiais em estagnação ou declínio.

Os materiais de maior destaque foram as Redes Metalorgânicas, passando de pesquisas traço até 2004 para a liderança. Estes materiais possuem grande diversidade de composição, sendo extensamente utilizada em seus estudos a simulação computacional. Também apresentaram crescimento recente: Os Borohidretos, com capacidades como 18,4 wt% para o  $\text{LiBH}_4$ , mesmo com suas temperaturas de operação e reversibilidade desfavoráveis; Os Compostos à base de Nitrogênio, com destaque ao Borano de Amônia, e o Grafeno. Materiais tradicionais que apresentam crescimento constante foram os Hidretos Simples e os materiais à base de Carbono que não Nanotubos e

Grafeno. As ligas do tipo AB5, de grande importância até 2007, passaram após este ano a apresentar queda, coincidindo com a substituição das baterias Ni-MH por baterias de lítio. Ligas do tipo AB2 e Nanotubos de Carbono vêm sofrendo estagnação ao longo dos últimos anos.

A figura 5.5 traz a entropia calculada ano a ano em de materiais para armazenamento de hidrogênio.

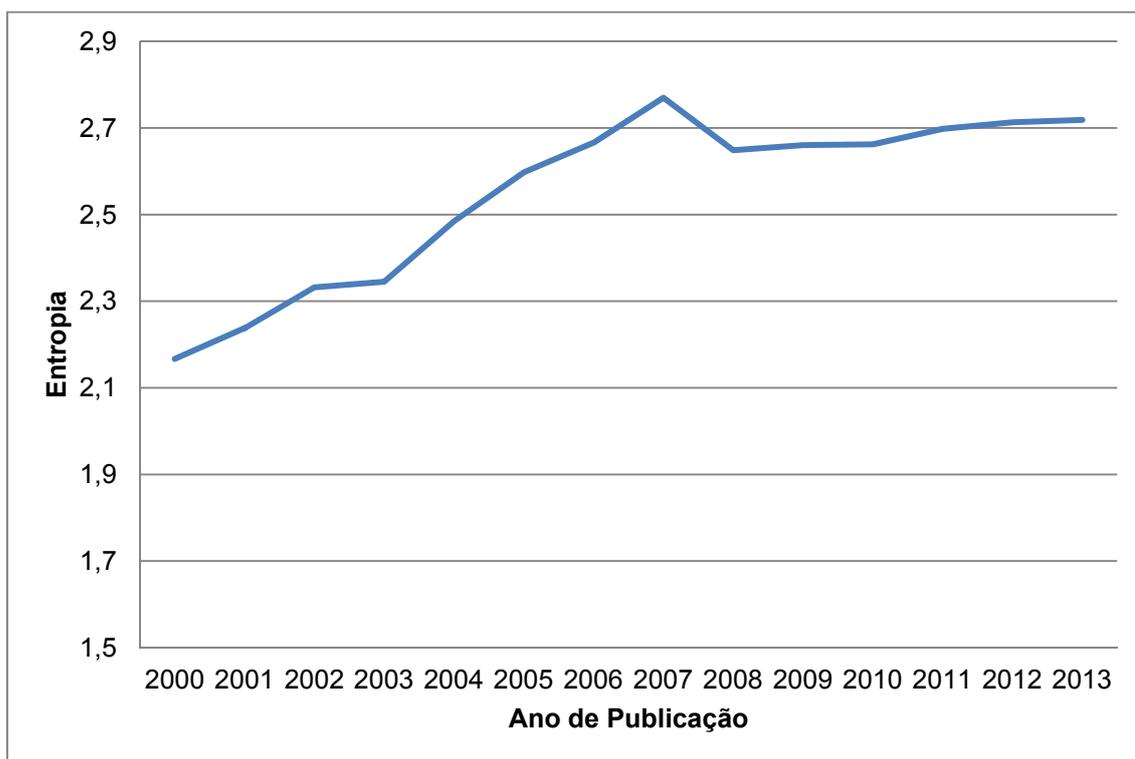


Figura 5.5. Entropia ano a ano para as classes de materiais para armazenamento de hidrogênio

Até o ano de 2007, houve um aumento da entropia, indicando um aumento no leque de opções pesquisadas. Porém de 2008 em diante esta permaneceu praticamente constante, indicando que apesar do aumento do número de publicações, o número de alternativas permaneceu praticamente constante. Não há indícios, no entanto, de ocorrência de convergência tecnológica ao longo do tempo, o que seria caracterizado por uma redução da entropia, exceto pontualmente entre 2007 e 2008, quando a maioria das classes de materiais sofreu queda ou estagnação, enquanto os MOFs continuaram seu forte crescimento (Tabela 5.1).

### 5.3. EVOLUÇÃO TEMPORAL DOS PRINCIPAIS PAÍSES E DO BRASIL.

A Figura 5.6 mostra os 10 principais territórios de origem das publicações ao longo do período 2000-2013, e as Figuras 5.7 a 5.9 trazem a evolução temporal do número de publicações para os principais territórios, divididos em três grupos para maior clareza.

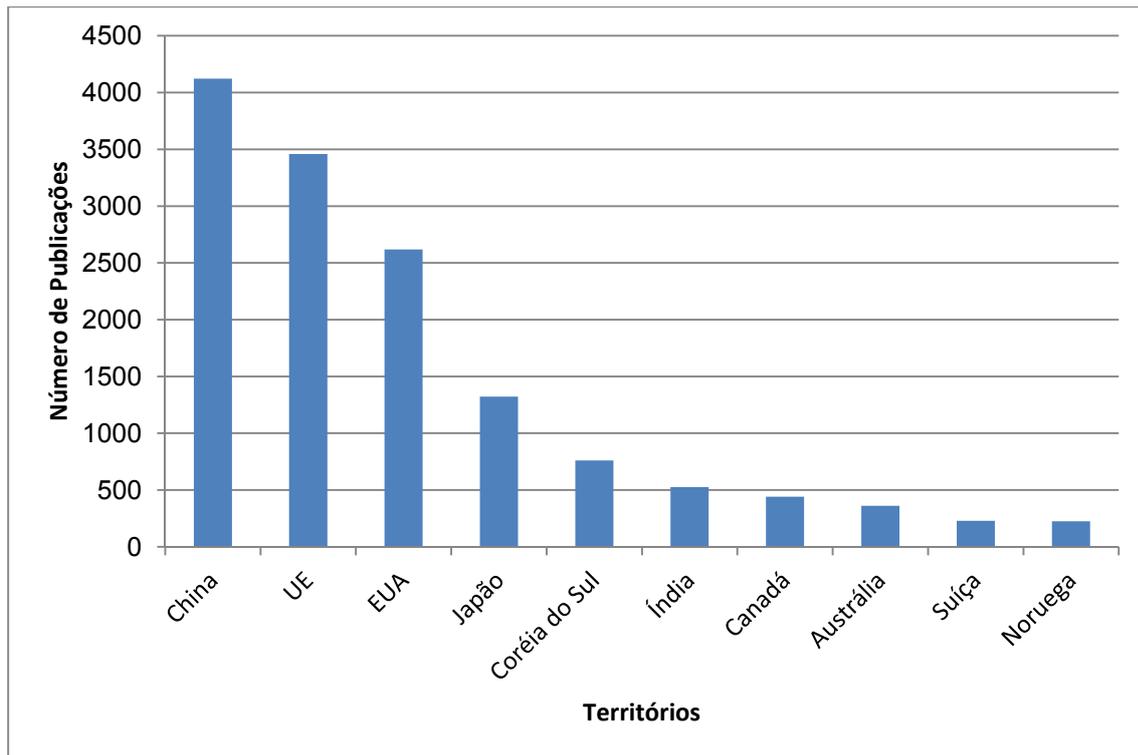


Figura 5.6. Número de publicações por territórios no acumulado 2000-2013.

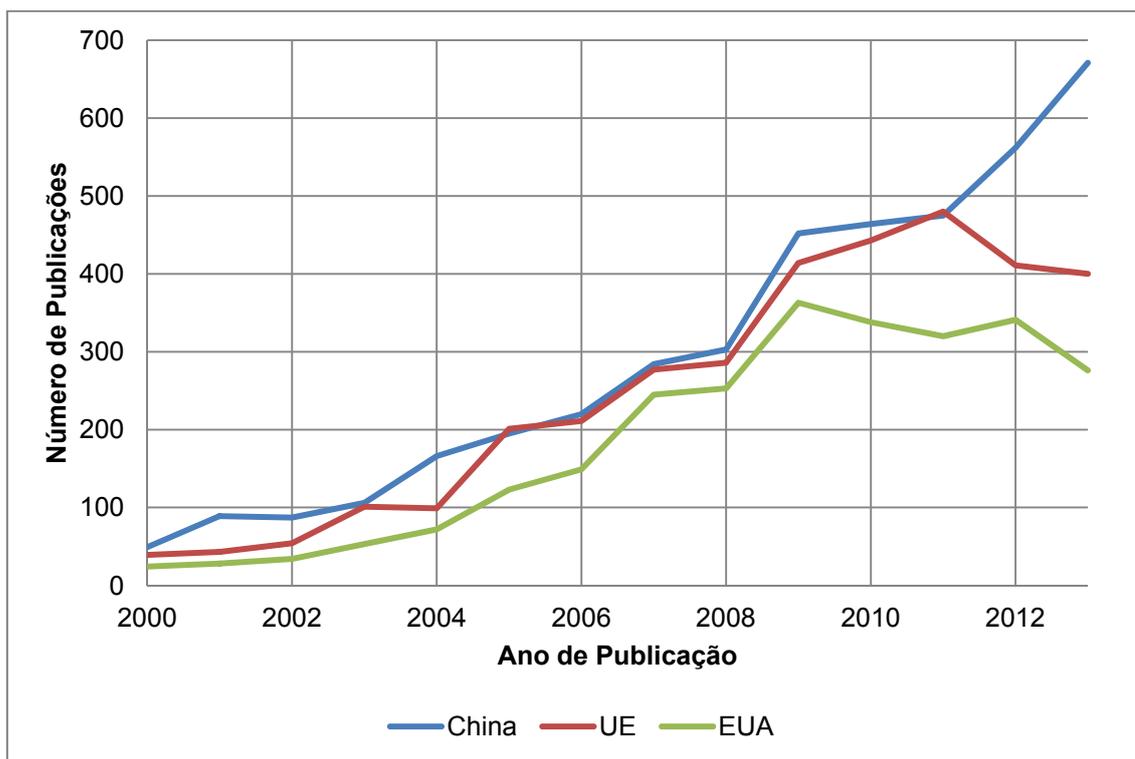


Figura 5.7. Evolução do número de publicações para China, União Europeia e Estados Unidos no período 2000-2013.

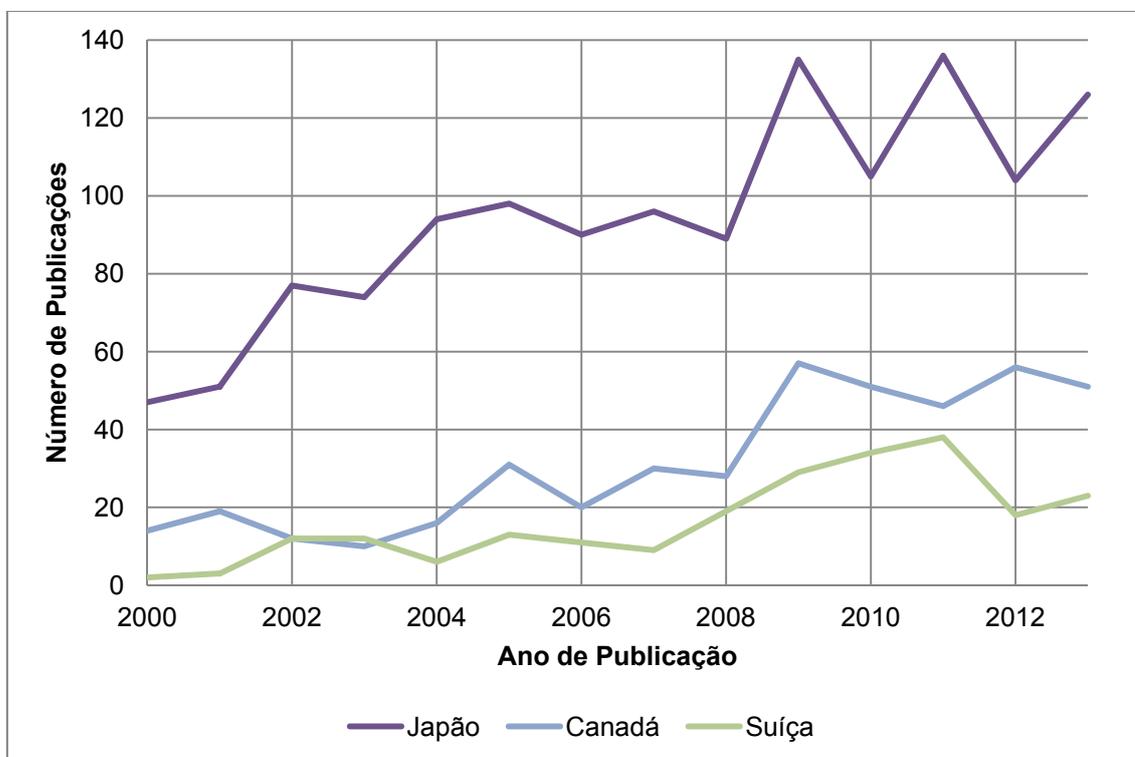


Figura 5.8. Evolução do número de publicações para Japão, Canadá e Suíça no período 2000-2013.

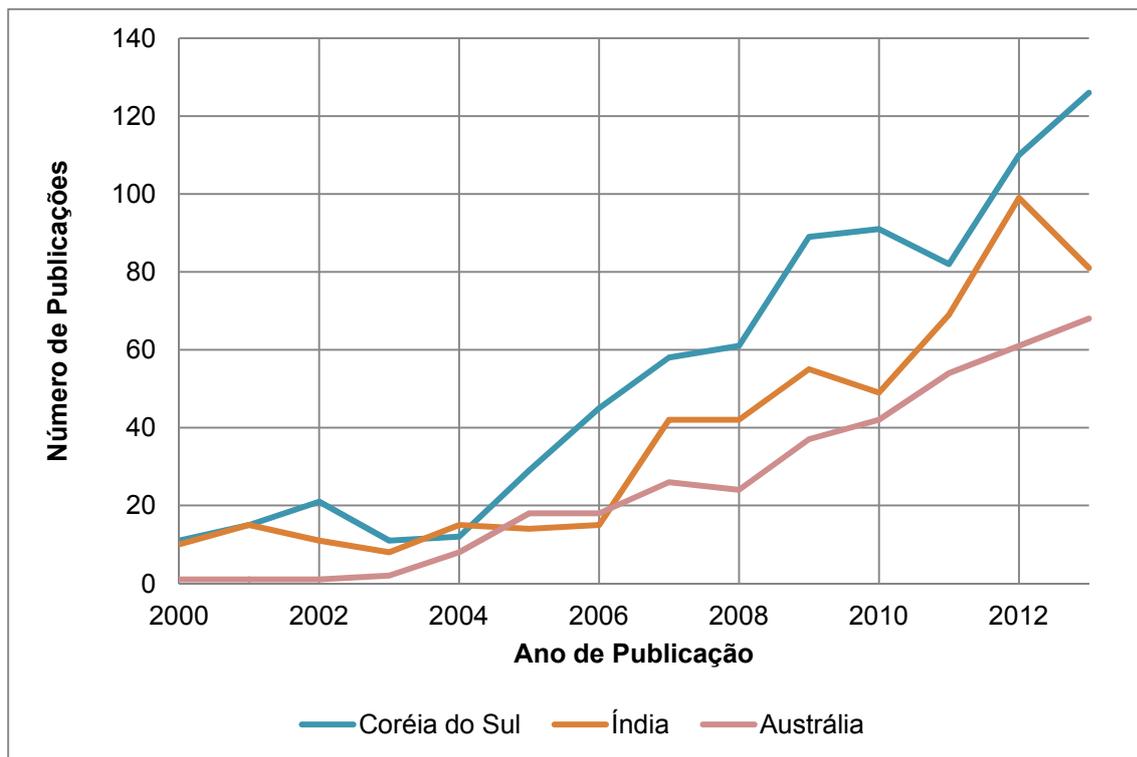


Figura 5.9. Evolução do número de publicações para Coréia do Sul, Índia, e Austrália no período 2000-2013.

Há uma clara dominância da China, União Europeia e dos Estados Unidos, seguidos principalmente por outros países desenvolvidos. A Índia é o principal país em desenvolvimento do grupo (à exceção da China). A China esteve à frente ao longo de todo o período, sendo sua produção sempre crescente, com exceção de uma pequena queda em 2009. Este fato é surpreendente, pois foi apenas no final da década que o volume de publicações chinesas em geral atingiu os níveis dos EUA e Europa [68]. Uma possível explicação é a grande participação das ligas AB5 neste período. Estas ligas são constituídas por terras raras, metais os quais a China detém praticamente a totalidade das reservas mundiais. Os Estados Unidos ultrapassaram o Japão em 2004, atingindo a 2ª posição. No entanto após 2008 sua produção científica no tema entrou em declínio. O Japão que no ano 2000 ocupava a 2ª posição teve um pequeno crescimento em 2004, quando foi ultrapassado pelos EUA, seguido de uma estagnação até 2008, quando teve um novo crescimento, seguido de uma nova estagnação desde então, sendo ultrapassado em 2013 pela Coréia do Sul. Dentre os principais territórios, existe uma polarização entre

os que apresentam crescimento continuado em todo o período (China, Coreia do Sul, Índia e Austrália) e os que apresentaram estagnação após 2008 (União Europeia, Estados Unidos, Japão, Canadá e Suíça).

A figura 5.10 traz a evolução temporal do número de publicações das instituições brasileiras.

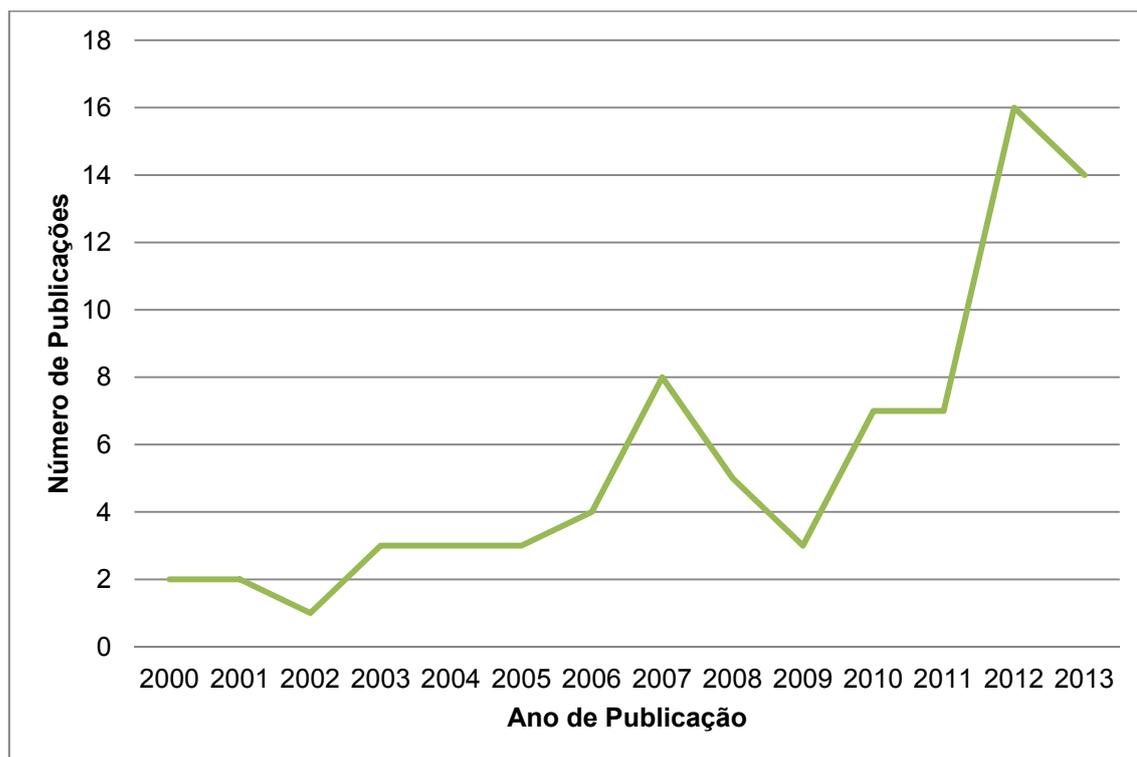


Figura 5.10. Evolução do número de publicações brasileiras no período 2000-2013.

O Brasil ocupou a 19ª posição no ranking de territórios, apresentando uma taxa de crescimento média de 35% ao ano, superior à média mundial de 19% ao ano, sendo que, nos últimos dois anos, o país mais que dobrou sua produção científica no tema.

#### **5.4. PRIORIZAÇÃO DE PESQUISAS EM MATERIAIS PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO POR PAÍS.**

A tabela 5.2 traz o Índice P calculado para os 10 principais países em número de publicações em Materiais para Armazenamento de Hidrogênio.

Tabela 5.2 Índice P para os 10 principais países

| País          | H <sub>2</sub> (Amostra) | Total WoS | Índice P |
|---------------|--------------------------|-----------|----------|
| China         | 4.123                    | 2.092.661 | 3,2      |
| EUA           | 2.619                    | 7.095.627 | 0,6      |
| Japão         | 1.322                    | 1.461.883 | 1,5      |
| Alemanha      | 833                      | 1.594.298 | 0,8      |
| Coréia do Sul | 761                      | 572.238   | 2,2      |
| França        | 713                      | 1.087.647 | 1,1      |
| Inglaterra    | 551                      | 1.594.860 | 0,6      |
| Índia         | 525                      | 564.598   | 1,5      |
| Canadá        | 441                      | 968.815   | 0,7      |
| Itália        | 369                      | 901.128   | 0,7      |

Verifica-se uma grande concentração de esforços no tema pelos países asiáticos, China, Coréia e Japão, e pela Índia. Os Estados Unidos, apesar do grande número de publicações na área, tem uma participação maior em seus esforços de pesquisa de outras áreas do conhecimento. Dentre os países ocidentais, apenas a França apresenta um proporção superior à média mundial de pesquisas no tema.

### 5.5. CONCENTRAÇÃO DE ESFORÇOS POR PAÍS.

A tabela 5.3 traz os percentuais de pesquisas por classe de material para os principais países, e a Tabela 5.4 traz o índice F, mapeando as classes de materiais com maior concentração de esforços para os 10 principais países e o Brasil. A tabela foi colorizada das cores mais quentes para as mais frias de acordo com o valor de F.

Tabela 5.3. Percentual das publicações por classes de materiais por países.

|               | MOFs | HS   | C-out | AB5  | CNT  | BH4  | AB2  | N-B | AIH4 | MgCH | Amida | Grp | Ti-Fe | Alit |
|---------------|------|------|-------|------|------|------|------|-----|------|------|-------|-----|-------|------|
| China         | 19,0 | 9,2  | 6,6   | 17,6 | 8,7  | 7,4  | 10,2 | 4,9 | 3,9  | 5,9  | 2,5   | 3,0 | 0,5   | 1,4  |
| EUA           | 24,9 | 11,9 | 9,7   | 2,6  | 8,2  | 8,8  | 4,2  | 7,8 | 8,2  | 1,6  | 4,1   | 3,2 | 0,2   | 2,4  |
| Japão         | 11,6 | 16,2 | 10,0  | 9,6  | 6,4  | 7,3  | 11,0 | 5,8 | 3,6  | 4,8  | 7,1   | 1,7 | 1,8   | 3,6  |
| Alemanha      | 24,1 | 17,4 | 12,4  | 1,8  | 5,4  | 12,8 | 3,4  | 4,0 | 12,0 | 2,4  | 2,6   | 1,4 | 0,8   | 1,9  |
| Coréia do Sul | 23,9 | 11,3 | 10,8  | 2,8  | 12,6 | 7,5  | 7,8  | 2,5 | 2,6  | 5,8  | 0,4   | 5,5 | 0,7   | 3,5  |
| França        | 15,7 | 16,1 | 11,6  | 12,1 | 5,0  | 10,0 | 7,6  | 6,6 | 2,2  | 4,3  | 1,4   | 1,5 | 0,3   | 2,4  |
| Reino Unido   | 26,1 | 14,9 | 12,9  | 1,0  | 6,0  | 10,8 | 3,7  | 8,7 | 3,9  | 1,0  | 3,4   | 1,5 | 0,3   | 1,5  |
| Índia         | 15,8 | 8,6  | 9,3   | 12,0 | 16,0 | 1,5  | 10,9 | 5,9 | 4,0  | 1,9  | 1,1   | 5,9 | 1,9   | 3,0  |
| Canadá        | 11,3 | 23,1 | 9,3   | 6,8  | 7,0  | 5,7  | 7,0  | 6,6 | 7,7  | 5,4  | 2,0   | 1,1 | 1,4   | 3,4  |
| Itália        | 17,3 | 22,5 | 11,4  | 4,1  | 6,8  | 12,7 | 2,4  | 4,1 | 4,3  | 5,7  | 3,0   | 3,8 | 0,5   | 1,1  |
| Brasil        | 11,5 | 24,4 | 7,7   | 10,3 | 7,7  | 2,6  | 9,0  | 5,1 | 0,0  | 9,0  | 0,0   | 1,3 | 0,0   | 0,0  |

Tabela 5.4. Índice F de concentração de esforços por países.

|               | MOFs | HS  | C-out | AB5 | CNT | BH4 | AB2 | N-B | AIH4 | MgCH | Amida | Grp | Ti-Fe | Alt |
|---------------|------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-------|-----|-------|-----|
| China         | 1,0  | 0,7 | 0,7   | 1,8 | 1,0 | 0,9 | 1,3 | 0,9 | 0,7  | 1,3  | 0,8   | 1,0 | 0,6   | 0,7 |
| EUA           | 1,4  | 0,9 | 1,0   | 0,3 | 0,9 | 1,1 | 0,6 | 1,5 | 1,6  | 0,3  | 1,4   | 1,1 | 0,3   | 1,2 |
| Japão         | 0,6  | 1,3 | 1,0   | 1,0 | 0,7 | 0,9 | 1,5 | 1,1 | 0,7  | 1,1  | 2,4   | 0,6 | 2,0   | 1,8 |
| Alemanha      | 1,3  | 1,4 | 1,3   | 0,2 | 0,6 | 1,6 | 0,4 | 0,7 | 2,3  | 0,5  | 0,9   | 0,5 | 0,9   | 1,0 |
| Coréia do Sul | 1,3  | 0,9 | 1,1   | 0,3 | 1,4 | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 0,5  | 1,3  | 0,1   | 1,9 | 0,7   | 1,8 |
| França        | 0,9  | 1,3 | 1,2   | 1,3 | 0,6 | 1,3 | 1,0 | 1,2 | 0,4  | 1,0  | 0,5   | 0,5 | 0,3   | 1,2 |
| Reino Unido   | 1,4  | 1,2 | 1,4   | 0,1 | 0,7 | 1,4 | 0,5 | 1,6 | 0,7  | 0,2  | 1,2   | 0,5 | 0,4   | 0,7 |
| Índia         | 0,9  | 0,7 | 1,0   | 1,3 | 1,8 | 0,2 | 1,4 | 1,1 | 0,8  | 0,4  | 0,4   | 2,1 | 2,1   | 1,5 |
| Canadá        | 0,6  | 1,8 | 1,0   | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 0,9 | 1,2 | 1,5  | 1,2  | 0,7   | 0,4 | 1,5   | 1,7 |
| Itália        | 0,9  | 1,8 | 1,2   | 0,4 | 0,8 | 1,6 | 0,3 | 0,8 | 0,8  | 1,3  | 1,0   | 1,3 | 0,6   | 0,5 |
| Brasil        | 0,6  | 1,9 | 0,8   | 1,1 | 0,9 | 0,3 | 1,2 | 1,0 | 0,0  | 2,0  | 0,0   | 0,5 | 0,0   | 0,0 |

Escola índice F:

2,4 2,0 1,6 1,2 0,8 0,4 0

A Tabela 5.5 traz qualitativamente as principais forças e deficiências para cada país, levando em consideração, além do índice F, a importância relativa de cada classe de materiais.

Tabela 5.5. Principais forças e deficiências por país e classe de material

| <b>País</b>   | <b>Principais Forças</b> | <b>Principais Deficiências</b> |
|---------------|--------------------------|--------------------------------|
| China         | AB5                      | HS, C-outros, BH4              |
| EUA           | AlH4, MOFs, N-B          | AB5, MgCH                      |
| Japão         | Amidas, Ti-Fe, AB2       | MOFs, C-nano, AlH4             |
| Alemanha      | AlH4, BH4                | AB5, AB2, MgCH                 |
| Coréia do Sul | CNT, Grafeno             | AB5, Amidas                    |
| França        | HS                       | C-nano, AlH4                   |
| Inglaterra    | MOFs, N-B, BH4           | AB5, MgCH, AB2                 |
| Índia         | C-nano, Ti-Fe            | BH4, MgCH, Amidas              |
| Canadá        | HS, AlH4, Ti-Fe          | MOFs, Grafeno                  |
| Itália        | HS, BH4                  | AB5, AB2                       |
| Brasil        | HS, MgCH                 | MOFs, AlH4, BH4                |

## **5.6. PRINCIPAIS INSTITUIÇÕES ATUANTES POR CLASSE DE MATERIAIS.**

As tabelas de 5.6 a 5.19 trazem as principais instituições em número de publicações para cada classe de material, além da principal instituição brasileira, quando houver. Cabe lembrar que uma única publicação em cooperação entre duas ou mais instituições conta como uma publicação para cada uma dessas instituições.

Tabela 5.6. Principais instituições em Redes Metalorgânicas (MOFs).

| <b>Instituição</b>                     | <b>Publicações</b> |
|--|--------------------|
| Jilin Univ. (CN)                       | 69                 |
| Nanjing Univ. (CN)                     | 68                 |
| Northwestern Univ. (US)                | 61                 |
| Nankai Univ. (CN)                      | 53                 |
| Univ. California Berkeley (US)         | 50                 |
| Kyoto Univ. (JP)                       | 46                 |
| Texas A&M Univ. (US)                   | 46                 |
| Beijing Univ. Chemical Technology (CN) | 39                 |
| Seoul National Univ. (KR)              | 39                 |
| Michigan State Univ. (US)              | 38                 |
| UFMG (BR)                              | 4                  |

Tabela 5.7. Principais instituições em Carbono-outros.

| <b>Instituição</b>                   | <b>Publicações</b> |
|--------------------------------------|--------------------|
| Univ Nottingham (UK)                 | 31                 |
| CNRS (FR)                            | 26                 |
| Oak Ridge National Lab. (US)         | 28                 |
| CSIC (ES)                            | 26                 |
| Inha Univ. (KR)                      | 23                 |
| Technical Univ. Dresden (DE)         | 21                 |
| Hiroshima Univ. (JP)                 | 20                 |
| Tohoku Univ. (JP)                    | 20                 |
| Jilin Univ. (CN)                     | 18                 |
| Max Planck Inst. Metal Research (DE) | 18                 |
| Univ. Michigan (US)                  | 18                 |
| Univ. Alicante (ES)                  | 18                 |
| UNICAMP (BR)                         | 3                  |

Tabela 5.8. Principais instituições em Hidretos Metálicos Simples.

| <b>Instituição</b>            | <b>Publicações</b> |
|-------------------------------|--------------------|
| Zhejiang Univ. (CN)           | 70                 |
| Hiroshima Univ. (JP)          | 67                 |
| Fudan Univ. (CN)              | 43                 |
| Chonbuk National Univ. (KR)   | 38                 |
| Inst Energy Technology (NO)   | 38                 |
| CNRS (FR)                     | 35                 |
| AIST (JP)                     | 28                 |
| Tohoku Univ. (JP)             | 32                 |
| Univ. Wollongong (AU)         | 30                 |
| S China Univ. Technology (CN) | 29                 |
| UFSCar (BR)                   | 12                 |

Tabela 5.9. Principais instituições em ligas do tipo AB5.

| <b>Instituição</b>                             | <b>Publicações</b> |
|--|--------------------|
| Zhejiang Univ. (CN)                            | 104                |
| CISRI (CN)                                     | 95                 |
| Inner Mongolia Univ. Science & Technology (CN) | 88                 |
| Yanshan Univ. (CN)                             | 63                 |
| Univ. Science & Technology Beijing (CN)        | 59                 |
| CNRS (FR)                                      | 37                 |
| GRINM (CN)                                     | 33                 |
| Lanzhou Univ. Technology (CN)                  | 33                 |
| Nankai Univ. (CN)                              | 32                 |
| Ovonic Battery Co. (US)                        | 31                 |
| Sichuan Univ. (CN)                             | 31                 |
| USP (BR)                                       | 6                  |

Tabela 5.10. Principais instituições em ligas do tipo AB2.

| <b>Instituição</b>                      | <b>Publicações</b> |
|---|--------------------|
| Zhejiang Univ. (CN)                     | 99                 |
| Ovonic Battery Co. (US)                 | 39                 |
| Yanshan Univ. (CN)                      | 34                 |
| CNRS (FR)                               | 31                 |
| AIST (JP)                               | 29                 |
| Tohoku Univ. (JP)                       | 26                 |
| Sichuan Univ. (CN)                      | 22                 |
| Univ. Science & Technology Beijing (CN) | 19                 |
| GRINM (CN)                              | 18                 |
| Indian Institute Technology (IN)        | 18                 |
| UFABC / USP (BR)                        | 3                  |

A Universidade de Zhejiang se destaca, com uma produção duas vezes superior à segunda colocada, a Ovonic Battery Co., empresa com forte atuação no passado em baterias Níquel-Metal Hidreto.

Tabela 5.11. Principais instituições em ligas Titânio-Ferro.

| <b>Instituição</b>    | <b>Publicações</b> |
|-----------------------|--------------------|
| Zhejiang Univ. (CN)   | 13                 |
| Hokkaido Univ. (JP)   | 7                  |
| Poznan Tech Univ (PL) | 9                  |

Tabela 5.12. Principais instituições em Nanotubos.

| <b>Instituição</b>                     | <b>Publicações</b> |
|--|--------------------|
| Nankai Univ. (CN)                      | 33                 |
| Indian Institute Technology (IN)       | 22                 |
| Tohoku Univ. (JP)                      | 21                 |
| Islamic Azad Univ. (IR)                | 18                 |
| Tsing Hua Univ. (CN)                   | 18                 |
| Univ. Wollongong (AU)                  | 18                 |
| Beijing Univ. Chemical Technology (CN) | 16                 |
| Univ. Queensland (AU)                  | 16                 |
| Chonbuk National Univ. (KR)            | 14                 |
| KAIST (KR)                             | 14                 |
| UFMS (BR)                              | 4                  |

Tabela 5.13. Principais instituições em Borohidretos.

| <b>Instituição</b>               | <b>Publicações</b> |
|----------------------------------|--------------------|
| Fudan Univ. (CN)                 | 71                 |
| Tohoku Univ. (JP)                | 56                 |
| Zhejiang Univ. (CN)              | 54                 |
| Aarhus univ. (DK)                | 53                 |
| EMPA (CH)                        | 38                 |
| Forschungszentrum Karlsruhe (DE) | 35                 |
| KIST (KR)                        | 33                 |
| Univ. Geneva (CH)                | 32                 |
| Toyota Resarch Center (JP)       | 28                 |
| Inst Energy Technology (NO)      | 24                 |
| USP / UFSC (BR)                  | 1                  |

Tabela 5.14. Principais instituições em Compostos de Nitrogênio-Boro.

| <b>Instituição</b>               | <b>Publicações</b> |
|----------------------------------|--------------------|
| Pacific NW National Lab. (US)    | 54                 |
| AIST (JP)                        | 35                 |
| Fudan Univ. (CN)                 | 28                 |
| Los Alamos National Lab. (US)    | 27                 |
| Middle East Technical Univ. (TR) | 21                 |
| National Univ. Singapore (SG)    | 19                 |
| Univ. Oxford (UK)                | 18                 |
| Nankai Univ. (CN)                | 17                 |
| Univ. Montpellier 2 (FR)         | 17                 |
| Univ. Bristol (UK)               | 16                 |
| Univ. Lyon 1 (FR)                | 16                 |
| USP (BR)                         | 3                  |

Tabela 5.15. Principais instituições em Alanatos.

| <b>Instituição</b>                    | <b>Publicações</b> |
|---------------------------------------|--------------------|
| Inst Energy Technology (NO)           | 46                 |
| Zhejiang Univ. (CN)                   | 43                 |
| Univ. Hawaii (US)                     | 29                 |
| Sandia National Labs (US)             | 27                 |
| Forschungszentrum Karlsruhe (DE)      | 26                 |
| Univ. Oslo (NO)                       | 24                 |
| Max Planck Inst. Kohlenforschung (DE) | 23                 |
| Fudan Univ. (CN)                      | 20                 |
| United Technologies Res. Center (US)  | 18                 |
| AIST (JP)                             | 17                 |

Tabela 5.16. Principais instituições em Hidretos Complexos de Magnésio.

| <b>Instituição</b>                             | <b>Publicações</b> |
|--|--------------------|
| Inner Mongolia Univ. Science & Technology (CN) | 46                 |
| CISRI (CN)                                     | 45                 |
| Chonbuk National Univ. (KR)                    | 30                 |
| Nanjing Univ. Technology (CN)                  | 27                 |
| Univ. Science & Technology Beijing (CN)        | 20                 |
| Chonnam National Univ. (KR)                    | 18                 |
| Univ. Osaka Prefecture (JP)                    | 17                 |
| GRINM (CN)                                     | 15                 |
| Nankai Univ. (CN)                              | 15                 |
| Poznan Tech Univ (PL)                          | 15                 |
| Tohoku Univ. (JP)                              | 15                 |
| UFSCar (BR)                                    | 7                  |

Tabela 5.17. Principais instituições em Amidas.

| <b>Instituição</b>                   | <b>Publicações</b> |
|--------------------------------------|--------------------|
| Hiroshima Univ. (JP)                 | 47                 |
| Zhejiang Univ. (CN)                  | 30                 |
| Tohoku Univ. (JP)                    | 27                 |
| National Univ. Singapore (SG)        | 23                 |
| Toyota Resarch Center (JP)           | 17                 |
| Univ. Connecticut (US)               | 13                 |
| Forschungszentrum Karlsruhe (DE)     | 11                 |
| Sandia National Labs (US)            | 11                 |
| Ford Motor Co. (US)                  | 9                  |
| Pacific Northwest National Lab. (US) | 9                  |

Tabela 5.18. Principais instituições em Grafeno.

| <b>Instituição</b>                     | <b>Publicações</b> |
|--|--------------------|
| Univ. Valladolid (ES)                  | 11                 |
| Pohang Univ. Science & Technology (KR) | 10                 |
| Hanyang Univ. (KR)                     | 9                  |
| Jilin Univ. (CN)                       | 9                  |
| Indian Institute Technology (IN)       | 8                  |
| Oak Ridge National Lab. (US)           | 8                  |
| Rice Univ. (US)                        | 8                  |
| Nanyang Technological Univ. (SG)       | 7                  |
| KTH (SE)                               | 7                  |
| UNIST (KR)                             | 7                  |
| Uppsala Univ. (SE)                     | 7                  |
| Univ. Missouri (US)                    | 7                  |
| Univ. Montpellier 2 (FR)               | 7                  |
| Uppsala Univ. (SE)                     | 7                  |
| UNICAMP (BR)                           | 1                  |

Tabela 5.19. Principais instituições em Materiais Alternativos.

| <b>Instituição</b>                        | <b>Publicações</b> |
|---|--------------------|
| Colorado School of Mines (US)             | 17                 |
| Washington Univ. (US)                     | 14                 |
| Delft Univ. Technology (NL)               | 11                 |
| AIST (JP)                                 | 11                 |
| National Research Council (CA)            | 9                  |
| Keio Univ. (JP)                           | 8                  |
| Tohoku Univ. (JP)                         | 8                  |
| Changchun Univ. Science & Technology (CN) | 7                  |
| KAIST (KR)                                | 7                  |
| Osaka Univ. (JP)                          | 7                  |
| Shibaura Inst. Technology (JP)            | 7                  |

Algumas das instituições se destacam em várias classes de materiais simultaneamente. As seis principais foram:

- Tohoku Univ. (JP) – 8 classes.
- Zhejiang Univ. (CN) – 7 classes.
- Nankai Univ. (CN) e AIST (JP) – 5 classes.
- Fudan Univ. (CN) e CNRS (FR) – 4 classes.



## 6. CONCLUSÕES

A área de materiais para armazenamento de hidrogênio ganhou interesse após 2003, mostrando crescimento exponencial continuado até 2009, quando sofreu uma inflexão e seu crescimento passou a ser linear e mais lento. Em 2003, seguindo preocupações com a ecologia, aquecimento global, sustentabilidade e segurança energética, os países desenvolvidos lançaram programas de desenvolvimento do carro a hidrogênio e células a combustível, havendo, no entanto, certo exagero nas expectativas de desenvolvimento da tecnologia, segundo análises mais recentes. Ao longo da década os progressos técnico-científicos foram mais lentos que o esperado, e em 2009, após a crise econômica, houve um redirecionamento das atenções para veículos híbridos e elétricos.

Os principais materiais pesquisados para armazenamento de hidrogênio foram: As redes metalorgânicas (MOFs), os Hidretos Metálicos Simples, As ligas armazenadoras do tipo AB<sub>5</sub>, os materiais baseados em Carbono e os Hidretos Complexos, sendo que MOFs, Borohidretos e Hidretos Simples apresentaram crescimento importante nos últimos anos. As Redes Metalorgânicas, que mostravam pesquisas traço até 2004, passaram por um forte crescimento no período seguinte, atingindo a liderança. Hidretos simples, materiais tradicionais com pesquisas importantes em todo o período, também apresentaram crescimento ao longo de todo o período, porém em menor velocidade. As ligas AB<sub>5</sub>, que tinham elevada importância até 2007, sofreram em seguida uma queda, coincidindo com o redirecionamento do interesse de baterias Ni-MH para baterias de Lítio. Materiais baseados em carbono apresentam crescimento em todo o período, sendo a diminuição do interesse por nanotubos compensada pelo interesse no novo alótropo grafeno. Os hidretos complexos, especialmente os borohidretos, são materiais de desenvolvimento recente e vêm mostrando importante crescimento.

Até o ano de 2007, observamos a ocorrência de divergência tecnológica. Porém em 2008 observamos um degrau de convergência, seguido de um período de entropia praticamente constante, apesar do aumento do número de publicações, indicando estabilidade do número de alternativas tecnológicas.

Os principais países da área podem ser divididos em dois blocos. Com interesse crescente ao longo de todo o período temos China, Coréia do Sul, Índia e Austrália, e com estagnação após 2010 temos: Estados Unidos, Japão, Alemanha, França, Reino Unido e Canadá. A China mostrou liderança em todo o período, mesmo antes de sua “explosão” científica recente. Tal fato pode ser explicado pela predominância de ligas AB5 no início do período, materiais baseados em terras raras, metais sobre os quais a China detém praticamente a totalidade das reservas mundiais. A União Européia até 2010 mantinha um número de publicações muito próximo à China. Porém após este ano sua produção científica estagnou e a diferença passou a aumentar. Os EUA apresentaram comportamento semelhante, com pequena diferença no número de publicações ano a ano em relação a UE até 2009, quando iniciou sua estagnação. O Japão, que no início do período detinha a segunda posição, apresentou as menores taxas de crescimento, sendo ultrapassado pelos EUA em 2004. Com a estagnação pós-2010, foi ultrapassado também pela Coréia do Sul em 2012.

Em relação à concentração em classes de materiais por países, chama a atenção a baixa atenção dada pelo Japão e Canadá às Redes Metalorgânicas, mundialmente a principal classe de materiais. Também é notável a menor atenção dada pela China aos Hidretos Simples. Quanto às principais concentrações, destacaram-se: O Canadá e a Itália em Hidretos Simples, a Alemanha em Alanatos, a China em ligas AB5, a Índia em Nanotubos de Carbono e Grafeno, a Coréia do Sul em Grafeno e o Japão em Amidas. No Brasil, as principais forças são: Hidretos Simples e Hidretos Complexos de Magnésio, e as principais deficiências são: Redes Metalorgânicas e Hidretos Complexos que não os de Magnésio.

Elaboramos thesauri para categorização de materiais para armazenamento de hidrogênio. Estes permitem a categorização automatizada de documentos, baseando-se na ocorrência de palavras chave em seus textos livres, possibilitando novos estudos bibliométricos na área, dentre outros usos.

Neste trabalho, tivemos por objetivo realizar um diagnóstico das pesquisas em materiais para armazenamento de hidrogênio, identificando os

principais países e instituições, os principais materiais pesquisados e suas tendências temporais, e as estratégias de cada país na área. Com isto, esperamos apoiar a tomada de decisão em aspectos como: A alocação de recursos humanos e financeiros, o direcionamento sobre em quais classes de materiais investir, e grupos estratégicos para parcerias, ou para *benchmarking*.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LOVINS, A. B.; ROCKY MOUNTAIN INSTITUTE. **Reinventing fire: bold business solutions for the new energy era**. White River Junction: Chelsea Green Pub., 2011.
- [2] HIRSCH, R. L.; BEZDEK, R. H.; WENDLING, R. M. **Peaking of world oil production: impacts, mitigation and risk management**. Washington: DOE, 2005.
- [3] HOPKINS, ROB. Transição para um mundo sem óleo. In: TEDxGlobal 2009, 2009. Oxford. Disponível em: <[http://www.ted.com/talks/lang/pt-br/rob\\_hopkins\\_transition\\_to\\_a\\_world\\_without\\_oil.html](http://www.ted.com/talks/lang/pt-br/rob_hopkins_transition_to_a_world_without_oil.html)>. Acesso em: 5/8/2013.
- [4] LOVINS, A. B. et al. **Winning the oil endgame: innovation for profits, jobs and security**. Snowmass: Rocky Mountain Institute, 2004. Disponível em: <http://www.rmi.org/cms/Download.aspx?id=6663&file=WinningOilEngame.pdf&title=Winning+the+Oil+Endgame>. Acesso em: 25 ago. 2014.
- [5] WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality and health**. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/index.html>>. Acesso em: 5/8/2013.
- [6] SOLOMON, S. **Climate Change 2007 - The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC**. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [7] MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; SAFARI, A. Comparative study of different fuel cell technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 981–989, 2012.
- [8] SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 353–358, 2001.

- [9] EUA. Department of Energy. **Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles**. Disponível em: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets\\_onboard\\_hydro\\_storage\\_explanation.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf). Acesso em: 08 mai. 2013
- [10] OKUBO, Y. **Bibliometric Indicators and Analysis of Research Systems**. OECD Science, Technology and Industry Working Papers, Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development, 1997.
- [11] MARTINO, J. P. **Technological Forecasting for Decision Making/Book and Disk**. New York: Mcgraw-Hill, 1992.
- [12] ASHTON, W. B.; KLAVANS, R. A. **Keeping Abreast of Science and Technology: Technical Intelligence for Business**. Columbus, Ohio: Battelle Press, 1997.
- [13] PORTER, A. L.; CUNNINGHAM, S. W. **Tech Mining: Exploiting New Technologies for Competitive Advantage**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.
- [14] EUA. Department of Energy. **Energy Sources**. Disponível em: <http://www.energy.gov/science-innovation/energy-sources>>. Acesso em: 18/8/2014.
- [15] ORECCHINI, F. The era of energy vectors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 14, p. 1951–1954, 2006.
- [16] NISSAN. **Reducing CO2 Emissions From Internal Combustion Engines**. Disponível em: <http://www.nissan-global.com/EN/TECHNOLOGY/OVERVIEW/ice.html>>. Acesso em: 5/8/2013.
- [17] MOREIRA, J. R.; PACCA, S. A.; PARENTE, V. The future of oil and bioethanol in Brazil. **Energy Policy**, v. 65, p. 7–15, 2014.
- [18] WORLD COMISSION ON ENVIROMENT AND DEVELOPMENT. **Our Common Future**. Oxford; New York: Oxford University Press, 1987.

- [19] BRASIL. **Biocombustíveis.** Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/energia/matriz-energetica/biocombustiveis>>. Acesso em: 5/8/2013.
- [20] KERCKHOFFS, H.; RENQUIST, R. Biofuel from plant biomass. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 33, n. 1, p. 1–19, 2012.
- [21] CAMPANARI, S.; MANZOLINI, G.; GARCIA DE LA IGLESIA, F. Energy analysis of electric vehicles using batteries or fuel cells through well-to-wheel driving cycle simulations. **Journal of Power Sources**, v. 186, n. 2, p. 464–477, 2009.
- [22] UNIVERSITY OF COLORADO. **Lecture: Lead-acid batteries.** Disponível em: <<http://ecee.colorado.edu/~ecen4517/materials/Battery.pdf>>. Acesso em: 5/8/2013.
- [23] COBASYS. **Introduction to NiMH Battery Technology.** Disponível em: <[http://www.cobasys.com/pdf/tutorial/InsideNimhBattery/inside\\_nimh\\_battery\\_technology.html](http://www.cobasys.com/pdf/tutorial/InsideNimhBattery/inside_nimh_battery_technology.html)>. Acesso em: 5/8/2013.
- [24] LU, L. et al. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. **Journal of Power Sources**, v. 226, p. 272–288, 2013.
- [25] LU, X. et al. Sodium-beta alumina batteries: Status and challenges. **JOM**, v. 62, n. 9, p. 31–36, 2010.
- [26] RAHMAN, M. A.; WANG, X.; WEN, C. High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 10, p. A1759–A1771, 2013.
- [27] GARCIA-ARAEZ, N.; NOVÁK, P. Critical aspects in the development of lithium–air batteries. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 7, p. 1793–1807, 2013.

- [28] HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244–260, 2009.
- [29] FAYAZ, H. et al. An overview of hydrogen as a vehicle fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5511–5528, 2012.
- [30] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. Chichester, West Sussex: J. Wiley, 2003.
- [31] JIAO, K. **Experimental and Modelling Studies of Cold Start Processes in Proton Exchange Membrane Fuel Cells**. 2011. 176 p. Tese (PhD in Mechanical Engineering). University of Waterloo, Waterloo: 2011. Disponível em: <<https://uwspace.uwaterloo.ca/handle/10012/6010>>. Acesso em: 5/8/2013.
- [32] KWASINSKI, A. **EE 394V New Topics in Energy Systems Distributed Generation Technologies**. University of Texas, Austin: 2012. Notas de Aula. Disponível em: <[http://users.ece.utexas.edu/~kwasinski/EE394V\\_DG\\_Week1.ppt](http://users.ece.utexas.edu/~kwasinski/EE394V_DG_Week1.ppt)>. Acesso em: 8/5/2014.
- [33] IPHE. **IPHE Renewable Hydrogen Report**. Disponível em: <[http://www.iphe.net/docs/Renewable\\_H2\\_Rpt\\_040411.pdf](http://www.iphe.net/docs/Renewable_H2_Rpt_040411.pdf)>. Acesso em: 25 ago. 2014
- [34] BARTHÉLÉMY, H. Hydrogen storage – Industrial perspectives. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 22, p. 17364–17372, 2012.
- [35] VARIN, R. A.; CZUJKO, T.; WRONSKI, Z. S. **Nanomaterials for solid state hydrogen storage**. New York; London: Springer, 2009.
- [36] KARKAMKAR, A. J.; AARDAHL, C. L.; AUTREY, T. Recent Developments on Hydrogen Release from Ammonia Borane. **Material**

- Matters**, **2(2):6-9**, v. 2, n. 2, 2007. Disponível em: <[http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti\\_id=921238](http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=921238)>. Acesso em: 5/8/2013.
- [37] MURRAY, L. J.; DINCĂ, M.; LONG, J. R. Hydrogen storage in metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1294–1314, 2009.
- [38] DINCĂ, M.; LONG, J. R. Hydrogen Storage in Microporous Metal–Organic Frameworks with Exposed Metal Sites. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 36, p. 6766–6779, 2008.
- [39] 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, 2001. Disponível em: <[http://www.btdt.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=2756](http://www.btdt.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2756)>. Acesso em: 21/8/2014.
- [40] MCPHY. **The sustainable solution for the storage and distribution of solid hydrogen**. Disponível em: <<http://www.mcphy.com/en/index.php>>. Acesso em: 5/8/2013.
- [41] HYDREXIA. **Hydrexia Australia**. Disponível em: <<http://hydrexia.com/>>. Acesso em: 5/8/2013.
- [42] AKIBA, E.; IBA, H. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution. **Intermetallics**, v. 6, n. 6, p. 461–470, 1998.
- [43] CHAMBERS, A.; PARK, C.; BAKER, R. T. K.; RODRIGUEZ, N. M. Hydrogen storage in graphite nanofibers. **The journal of physical chemistry B**, v. 102, n. 22, p. 4253–4256, 1998.
- [44] DEMIRCI, U. B.; AKDIM, O.; MIELE, P. Ten-year efforts and a no-go recommendation for sodium borohydride for on-board automotive

- hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 6, p. 2638–2645, 2009.
- [45] MA, J.; CHOUDHURY, N. A.; SAHAI, Y. A comprehensive review of direct borohydride fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 183–199, 2010.
- [46] DUROJAIYE, T.; HAYES, J.; GOUDY, A. Rubidium Hydride: An Exceptional Dehydrogenation Catalyst for the Lithium Amide/Magnesium Hydride System. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 13, p. 6554–6560, 2013.
- [47] VELUSWAMY, H. P.; KUMAR, R.; LINGA, P. Hydrogen storage in clathrate hydrates: Current state of the art and future directions. **Applied Energy**, v. 122, p. 112–132, 2014.
- [48] STEINHARDT, P. J. **What are Quasicrystals - Prologue**. University of Princeton: Princeton, 1998. Disponível em: <<http://www.physics.princeton.edu/~steinh/QuasiIntro.ppt>>. Acesso em: 20/8/2014.
- [49] KELTON, K. F.; GIBBONS, P. C. Hydrogen storage in quasicrystals. **MRS Bulletin**, v. 22, n. 11, p. 69–72, 1997.
- [50] JURCZYK, M.; KUMAR, A.; SRINIVASAN, S.; STEFANAKOS, E. Polyaniline-based nanocomposite materials for hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 8, p. 1010–1015, 2007.
- [51] NIEMANN, M. U.; SRINIVASAN, S. S.; PHANI, A. R.; et al. Room Temperature Reversible Hydrogen Storage in Polyaniline (PANI) Nanofibers. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 8, p. 4561–4565, 2009.

- [52] MALLICK, K.; WITCOMB, M.; SCURRELL, M. Palladium-Polyaniline and Palladium-Polyaniline Derivative Composite Materials. **Platinum Metals Review**, v. 51, n. 1, p. 3–15, 2007.
- [53] DUNN, B.; KAMATH, H.; TARASCON, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. **Science**, v. 334, n. 6058, p. 928–935, 2011..
- [54] ENERGY STORAGE ASSOCIATION. **Electricity storage technology comparisons**. Disponível em: <[http://www.electricitystorage.org/technology/storage\\_technologies/technology\\_comparison](http://www.electricitystorage.org/technology/storage_technologies/technology_comparison)>. Acesso em: 5/8/2013.
- [55] GREGOLIN, J. A. R. **Prospecção Tecnológica, Inteligência Competitiva e Inovação**. 2013. São Carlos. Notas de Aula.
- [56] FULD, L. M. **The New Competitor Intelligence: The Complete Resource for Finding, Analyzing, and Using Information about Your Competitors**. 2 edition ed. New York: Wiley, 1994.
- [57] FARIA, L. I. L. **Indicadores de Ciência e Tecnologia**. 2012. São Carlos. Notas de Aula.
- [58] 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.
- [59] NIKKUNI, F. R.; SANTOS, S. F.; TICIANELLI, E. A. Microstructures and electrochemical properties of  $Mg_{49}Ti_6Ni_{(45-x)}M_x$  ( $M = Pd$  and  $Pt$ ) alloy electrodes: Novel  $Mg_{49}Ti_6Ni_{(45-x)}M_x$  electrode alloys. **International Journal of Energy Research**, v. 37, n. 7, p. 706–712, 2013.
- [60] PERIM, E.; GALVAO, D. S. The structure and dynamics of boron nitride nanoscrolls. **Nanotechnology**, v. 20, n. 33, p. 335702, 2009.

- [61] 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.
- [62] THOMSON REUTERS. **Web of Science - IP & Science**. Disponível em: <<http://wokinfo.com/>>. Acesso em: 20/8/2014.
- [63] SEARCH TECHNOLOGY. **Overview of VantagePoint NLP Parsing**. Disponível em: <[https://www.thevantagepoint.com/\\_Analyst\\_Guide\\_Online\\_/Overview%20of%20VantagePoint%20NLP%20Parsing.pdf](https://www.thevantagepoint.com/_Analyst_Guide_Online_/Overview%20of%20VantagePoint%20NLP%20Parsing.pdf)>. Acesso em: 20/8/2014.
- [64] LIGHTNER, V. Working Together Toward a Hydrogen Future. In: LATIN AMERICAN FORUM ON HYDROGEN AND FUEL CELLS, 1., 2005, Rio de Janeiro. Disponível em: <[http://www.iphe.net/docs/Meetings/Brazil\\_3-05/US\\_Statement.pdf](http://www.iphe.net/docs/Meetings/Brazil_3-05/US_Statement.pdf)>. Acesso em: 20/8/2014.
- [65] IPHE. **International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy**. Disponível em: <<http://www.iphe.net/about.html>>. Acesso em: 21/8/2014.
- [66] EUROPEAN COMMISSION HIGH LEVEL GROUP FOR HYDROGEN AND FUEL CELL TECHNOLOGIES. **Hydrogen energy and fuel cells: a vision of our future** Brussels: European Commission, Directorate-General for Research : Directorate-General for Energy and Transport, 2003.
- [67] BAKKER, S. The car industry and the blow-out of the hydrogen hype. **Energy Policy**, v. 38, n. 11, p. 6540–6544, 2010b.
- [68] KOSTOFF, R. N. China/USA nanotechnology research output comparison—2011 update. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 79, n. 5, p. 986–990, 2012. Acesso em: 21/8/2014.

## APÊNDICE A – THESAURI DE PALAVRAS-CHAVES POR CATEGORIA

Cabe lembrar que os thesauri aqui descritos foram construídos para o universo Armazenamento de Hidrogênio. Portanto podem não ser diretamente aplicáveis em outros contextos.

As expressões regulares utilizadas são compatíveis com o Software VantagePoint®. Sua sintaxe está descrita no Anexo A.

### A.1 LIGAS AB2

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])

(Ti|Cr|V){0,8}(Ti|Cr|V){0,8}(Ti|Cr|V)

Ti.{0,8}Mn(\$[^A-Za-z])

Ca.{0,8}Mg(\$[^A-Za-z])

Zr.{0,8}Cr(\$[^A-Za-z])

Zr.{0,8}V(\$[^A-Za-z])

Ca.{0,8}Li(\$[^A-Za-z])

Hf.{0,8}V(\$[^A-Za-z])

Mg.{0,8}Cu(\$[^A-Za-z])

Mg.{0,8}Zn(\$[^A-Za-z])

Ti.{0,8}Cr(\$[^A-Za-z])

Y.{0,8}Fe(\$[^A-Za-z])

Y.{0,8}Mn(\$[^A-Za-z])

Zr.{0,8}Fe(\$[^A-Za-z])

Zr.{0,8}Mn(\$[^A-Za-z])

Sc.{0,8}Mn(\$[^A-Za-z])

## A.2 LIGAS AB<sub>5</sub>

La.<sub>0,8</sub>Ni

AB\({0,1}\)<sub>5</sub>

A\({0,1}\)<sub>2</sub>\({0,1}\)B\({0,1}\)<sub>7</sub>

RE.<sub>0,8</sub>Ni

(lanthanum.<sub>0,11</sub>nickel|nickel.<sub>0,11</sub>lanthanum)

Ce.<sub>0,8</sub>Ni

CaCu\({0,1}\)<sub>5</sub>

Lm.<sub>0,8</sub>Ni

Mm.<sub>0,8</sub>Ni

PuNi<sub>3</sub>

**Obs: Excluir Manualmente Hidretos Complexos Mg**

## A.3 ALANATOS

(A|a)lanate

AlH\({0,1}\)<sub>4</sub>

(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)<sub>0,1</sub>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)<sub>0,1</sub>um.hydride

AlH\({0,1}3\){0,1}.based

(A|a)luminohydride

#### A.4 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|a|l|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|samarium|europium|gadolinium|terbium|dysprosium|holmium|erbium|thulium|ytterbium|lutetium|hafnium|tantalum|tungsten|rhenium|osmium|iridium|platinum|gold|mercury|thallium|lead|bismuth|polonium).(A|a|l|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|l|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)\({0,1}[1-9]\{0,3}\)\{0,1}NH

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

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

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

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

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

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

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

**Obs: Excluir Manualmente Compostos N-B**

### **A.5 BOROHI DRETOS**

(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|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|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

Li12B12H12

### **A.6 MATERIAIS BASEADOS EM CARBONO**

(C|c)arbon.(N|n)ano

(C|c)arbon.(M|m)aterial

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

(P|p)orous.(C|c)arbon

(C|c)arbon.(P|p)recursor

(C|c)arbon.(F|f)iber

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

(C|c)arboniz

(G|g)raph.ne

(G|g)raphit

(C|c)arbonaceous

ACF

ACNF

[<sup>^</sup>BN][<sup>^</sup>B.80](F|f)ullerene

C60[<sup>^</sup>0-9]

C-60[<sup>^</sup>0-9]

C70[<sup>^</sup>0-9]

C-70[<sup>^</sup>0-9]

[<sup>^</sup>Si]CNT

CNF

GNF

SWCNH

### **A.7 GRAFENO**

(G|g)raph.ne

### **A.8 REDES METALORGÂNICAS**

(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

### **A.9 COMPOSTOS DE NITROGÊNIO-BORO**

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

(A|a)mi(n|d)(o|e).{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.10 NANOTUBOS

(N|n)anotub

CNT

WNT

**Obs: Para Nanotubos de carbon combinar (AND) com o thesaurus de Materiais à base de Carbono**

### A.11 POLIANILINA

(P|p)oly.{0,1}(A|a)niline

PANI

### A.12 MATERIAIS QUASICRISTALINOS

(Q|q)uasi.{0,1}(C|c)rystal

(Q|q)uasi.{0,1}(L|l)attice

### A.13 HIDRETOS METÁLICOS SIMPLES

(^[^A-Za-z0-9])(AlH3|BeH2|CaH2|CeH2|CeH3|CrH|CsH|CuH|DyH2|ErH2|GaH3|GdH2|HfH2|HoH2|IrH2|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

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

(<sup>[A-Za-z0-9]</sup>)(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|W|Re|Os|Ir|Pt|Au|Hg|Tl|Pb|Bi|Po|At|Ra|Ac|Th|Pa|U).(H|h)ydride

**Obs: Excluir manualmente o thesaurus filtro**

### **A.13 THESAURUS FILTRO - HIDRETOS METÁLICOS SIMPLES**

(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). (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). (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

y|Thallium|Lead|Bismuth|Polonium).(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

### **A.15 HIDRETOS COMPLEXOS À BASE DE MAGNÉSIO**

$Mg_{2-9}(Ni|Fe|Co)$

### **A.16 LIGAS TITÂNIO-FERRO**

$(Fe_{0,1}Ti|Ti_{0,1}Fe)$

V-Ti-Cr-Fe

Ti-V-Fe

### **A.17 CLATRATOS**

(C|c)lathrate

(G|g)as.(H|h)hydrate



## ANEXO A – EXPRESSÕES REGULARES NO VANTAGEPOINT®

- . – 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 menos n letras x
- \n - nova linha ou retorno do carro
- \t - tecla TAB
- () - grupo
- [] - conjunto (com "^" conjunto negado e com "-" uma sequencia de caracteres)
- ^ - início de linha
- \$ - fim de linha
- | - operador booleano "OU"
- \ - usado para indicar que o caractere seguinte não deve ser tratado como parte de expressão regular