

2022

Hidrogênio Turquesa: Produção a partir da pirólise do gás natural



NOTA TÉCNICA EPE/DPG/SPG/03/2022

EQUIPE EPE

Supervisão

Heloísa Borges Esteves

Coordenação Geral

Marcos Frederico Farias de Souza

Coordenação Executiva

Marcelo Ferreira Alfradique

Coordenação Técnica

Ana Claudia Sant'Ana Pinto

Gabriel de Figueiredo da Costa

Equipe Técnica

Carolina Oliveira de Castro

Claudia Maria Chagas Bonelli

Henrique Plaudio Gonçalves Rangel

Suporte Administrativo

Alize de Fátima Antunes Leal

EQUIPE BEP

Diretores de Programa

Clarissa Vargas (FCDO-UK)

Zane Kanderian (ASI)

Conselheira Estratégica

Elbia Gannoum

Diretor Técnico

Gilberto De Martino Jannuzzi

Coordenação Geral

Fernanda Guedes

Luiza Bazan

Coordenador Técnico

Alessandro Sanches Pereira

Supervisão Técnica

Ennio Peres da Silva

Edilaine Camillo

Izana Ribeiro

Suzanne Maia

Autoria Técnica (RCGI-Poli-USP)

Maria Anita Mendes

Claudio Augusto Oller do Nascimento

Suporte Administrativo

Adriana Sarmento



Ministro de Estado

Bento Costa Lima Leite de Albuquerque Junior

Secretária-Executiva

Marisete Fátima Dadald Pereira

Secretário de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Rafael Bastos da Silva

<http://www.mme.gov.br/>



Presidente

Thiago Vasconcelos Barral Ferreira

Diretora de Estudos do Petróleo, Gás e Biocombustíveis

Heloísa Borges Esteves

Diretor de Estudos Econômico-Energéticos e Ambientais

Giovani Vitória Machado

Diretor de Estudos de Energia Elétrica

Erik Eduardo Rego

Diretora de Gestão Corporativa

Angela Regina Livino de Carvalho

<http://www.epe.gov.br>



■ Sumário

1.Introdução	3
1.1. Potencial do hidrogênio	4
1.2. Tecnologias de produção de gás hidrogênio	5
1.2.1. Produção de hidrogênio a partir da água.....	7
1.2.2. Produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis.....	7
1.2.3. Produção de hidrogênio a partir da biomassa	7
1.2.4. Rotas de produção do hidrogênio de baixo carbono	7
2. Produção do Hidrogênio Turquesa	9
2.1. Obtenção de hidrogênio a partir do gás natural	9
2.2. Processos de Produção do Hidrogênio Turquesa	12
2.2.1. Uso do Gás Natural na produção de Hidrogênio Turquesa.....	15
2.2.2. Pirólise do Gás Natural – Decomposição Térmica	15
2.2.3. Pirólise do Gás Natural - Decomposição Catalítica	16
2.2.3.1. Catalisadores de Metal.....	17
2.2.3.2. Catálise com Carbono	17
2.2.4. Pirólise do Gás Natural – Plasma.....	18
3. Produção de Negro de Fumo	19
3.1. Estrutura química e características do negro de fumo	20
3.2. Mercado do negro de fumo	21
3.3. Aplicação do negro de fumo na indústria de borracha e sua recuperação	22
4.Prospeção Tecnológica.....	24
4.1 Patentes	24
4.2. Hidrogênio: Panorama e Perspectivas.....	26
4.3. Projetos Piloto para Produção do Hidrogênio Turquesa	28
4.3.1. Monolith Materials	28
4.3.2. C-Zero Energy.....	29
4.3.3. BASF.....	29
4.3.4. HAZER.....	30
4.3.5. PH2 e Synergen.....	31
5. Aspectos Logísticos relacionados ao Negro de Fumo	33
5.1. Armazenamento do negro de fumo	33
5.2. Transporte do negro de fumo	33

6. Aspectos Econômicos	35
7. Estudo de caso	38
7.1. Contextualização do estudo de caso	38
7.2. Premissas econômicas e resultados	39
7.3. Considerações Finais do Estudo de Caso	46
8. Considerações finais	47
9. Referências Bibliográficas	49
10. Anexo	56

■ Lista de Figuras

Figura 1. Demanda mundial de hidrogênio até 2050, considerando apenas hidrogênio como vetor energético.	5
Figura 2. Principais rotas de produção de hidrogênio	6
Figura 3. Produção de hidrogênio a partir de suas matérias-primas e processo de produção	8
Figura 4. Processo simplificado da produção de hidrogênio turquesa com possíveis fontes de emissão de CO ₂ (A e B).....	9
Figura 5. Principais vias de produção de hidrogênio com seus balanços energéticos e quantidades de produtos.....	11
Figura 6. Categoria dos processos de pirólise do gás natural	13
Figura 7. Descrição do processo de produção de negro de fumo em “De Architectura” de Vitruvius	19
Figura 8. Níveis de arranjo e dimensões do negro de fumo	20
Figura 9. Consumo global de negro de fumo por segmento de mercado em 2020.....	21
Figura 10. Mercado global do negro de fumo por região	22
Figura 11. Esquema do processo de pirólise utilizado para reciclagem de pneus.	23
Figura 12. Percentual de patentes com o termo “pirólise de metano” para produção de hidrogênio.....	25
Figura 13. Percentual de patentes com o termo “pirólise de metano” para produção de hidrogênio a partir de 2020.	25
Figura 14. Linha do tempo das publicações das estratégias de vários países em relação à política do hidrogênio.....	26
Figura 15. Linha do tempo das iniciativas brasileiras para produção de hidrogênio	27
Figura 16. Processo de produção de hidrogênio e negro de fumo utilizado pela Monolith.....	29
Figura 17. Processo de produção de hidrogênio turquesa a partir da pirólise do gás natural, desenvolvido pela Basf.....	30
Figura 18. Processo de produção de hidrogênio e grafite da Hazer utilizando ferro como agente catalisador.....	31
Figura 19. Preço de equilíbrio do negro de fumo versus custo de gás natural como porcentagem no processo de pirólise.....	36
Figura 20. Distribuição de custos para diferentes capacidades de produção de hidrogênio turquesa	42
Figura 21. Custo da produção do hidrogênio turquesa (US\$/kg) e sua respectiva redução (%) em função do volume de produção (mil ton H ₂ /ano).....	44
Figura 22. Diagrama de blocos para o desenvolvimento de um protótipo de bancada de um reator de plasma	57
Figura 23. Esquema do modelo de reator de plasma alimentado por energia solar.	58

■ Lista de Tabelas

Tabela 1. Classificação do hidrogênio em escala de cores.....	6
Tabela 2. Perfil dos processos de pirólise mais utilizados para a produção de hidrogênio turquesa	14
Tabela 3 - Resumo dos projetos de pirólise do gás natural desenvolvidos	32
Tabela 4. Análise de mercado para potenciais produtos de carbono	37
Tabela 5. Valores utilizados para a produção de H ₂ pelo processo de pirólise do gás natural	40
Tabela 6. Dados diários de simulação da operação de uma planta de pirólise, com diferentes capacidades de produção de hidrogênio turquesa e negro de fumo	40
Tabela 7. Estimativas de CAPEX, OPEX, eletricidade e gás natural para diferentes capacidades de produção de hidrogênio turquesa, em ton/ano.	41
Tabela 8. Custos de produção do H ₂ turquesa e sua respectiva redução em função do volume de produção	43
Tabela 9: Custos de produção do H ₂ turquesa para diferentes capacidades de produção e preços de gás natural.....	44
Tabela 10. Custos de produção do H ₂ turquesa com a receita obtida pela venda do negro de fumo, para diferentes capacidades de produção e preços de gás natural	45

1.Introdução

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo. É encontrado em grande quantidade em planetas e estrelas gasosas. Em seu estado puro, é identificado na forma gasosa, sendo inflamável, incolor e inodoro. Este elemento é raro na atmosfera terrestre devido a sua densidade e, por isso, escapa à gravidade da Terra. Entretanto, é abundante na superfície do Planeta, em forma de hidrocarbonetos e água (JOSHI; DINCER; REDDY, 2010).

O hidrogênio tem a possibilidade de ser um energético sustentável, com potencial para ser uma alternativa que contribua para a mitigação dos atuais problemas energéticos e ambientais, tais como eventuais crises energéticas, ou a redução de geração de gases de efeito estufa, via uso de combustíveis fósseis. Já a crise energética desencadeia várias outras crises, em especial no campo econômico, uma vez que o abastecimento de energia é imprescindível para o desenvolvimento das atividades produtivas. A produção de hidrogênio é mais uma alternativa para diversificar a matriz energética brasileira a partir de diferentes fontes primárias. Além disso, o hidrogênio pode ser produzido de maneira sustentável se o processo de produção utilizar fontes renováveis de energia (SUN, 2020).

Diversas matérias-primas, como por exemplo, biomassa, combustíveis fósseis, além de fontes renováveis de energia, destacando-se as energias solar e eólica, podem ser utilizadas para a produção de hidrogênio. Além disso, não se pode esquecer que a utilização de hidrogênio produz praticamente zero emissão de gases de efeito estufa no momento do consumo, o que se estende ao ciclo de vida completo, desde que sua produção utilize fonte de energia limpa e renovável ou, ainda, que compreenda o uso de tecnologias de captura e armazenagem e/ou utilização do CO₂ (CCS e CCUS)¹, conforme foi apresentado pela Nota Técnica sobre o Hidrogênio Azul. Dessa forma, o hidrogênio é um combustível sustentável e promissor (CAMPOS, LEÃO e AMORIM, 2021; EPE, 2022a; EPE, 2022b).

Cabe destacar que uma discussão abrangente sobre a produção futura de hidrogênio deve englobar uma gama mais ampla de fontes de energia primária incluindo combustíveis fósseis, energia nuclear e energias renováveis, bem como vias múltiplas, quando existam. Embora as principais rotas para a produção de hidrogênio sejam bem conhecidas, as fontes de matéria-prima e de energia renováveis, bem como a nova geração de equipamentos que estão sendo desenvolvidos, devem ser consideradas em tomadas de decisão.

Esta nota técnica busca apresentar o processo de pirólise do gás natural² utilizado para a produção do hidrogênio turquesa. Esta seção, mais introdutória, apresenta o potencial do hidrogênio como energético e as diferentes tecnologias de produção de gás hidrogênio. Na seção 2 são descritos os diferentes processos de pirólise de gás natural que originam o chamado hidrogênio turquesa, suas vantagens e desvantagens. O negro de fumo³, produto formado durante a produção de hidrogênio turquesa, suas características, uso e sua importância na avaliação econômica do processo, é abordado na seção 3. A seção 4 trata da questão de prospecção tecnológica do hidrogênio turquesa.

¹ CCS - *Carbon Capture and Storage*; CCUS - *Carbon Capture Utilization and Storage*

² O metano é o principal componente do gás natural, por isso, considera-se nesta nota técnica que o termo “pirólise de gás natural” é equivalente ao termo “pirólise de metano”.

³ Negro de fumo e grafite são estruturas baseadas em diferentes arranjos ou disposições de átomos de carbono. O negro de fumo é uma estrutura de carbono amorfa, cuja distribuição destes átomos é aleatória. O grafite apresenta uma estrutura em camadas paralelas nas quais existem anéis hexagonais formados pelos átomos de carbono.

Os aspectos logísticos de armazenamento e transporte são abordados na seção 5. Os aspectos econômicos são apresentados na seção 6. A seção 7 apresenta um estudo de caso desenvolvido para a produção de hidrogênio turquesa, no qual é verificada a viabilidade de sua produção no Brasil. A seção 8 traz as considerações finais. E por fim o protótipo de um reator de pirólise à plasma frio é apresentado no Anexo 1.

O presente estudo é o quarto publicado pela EPE sobre o tema Hidrogênio e faz parte da parceria com o Programa de Energia para o Brasil (*Brazil Energy Programme - BEP*).

1.1. Potencial do hidrogênio

Para permanecer dentro das metas de emissão de CO₂, o mundo precisará fazer mudanças progressivas em sua matriz energética e diminuir as emissões relacionadas à energia em 60% até 2050 (COP26, 2021). Neste sentido, o Acordo de Paris, criado para substituir o protocolo de Kyoto a partir de 2020, é o primeiro pacto internacional a pressionar os países a executarem planos de ação para reduzir as emissões de gases efeito estufa.

Como ações necessárias para impulsionar a transformação dos sistemas de energia, as quais constituem ainda grandes desafios globais é relevante destacar os seguintes pontos:

- o mundo precisa se tornar muito mais eficiente em termos de produção e consumo de energia;
- o fornecimento de energia deve realizar a transição para fontes renováveis;
- as aplicações de uso final nos setores de transporte, edifícios e setor industrial precisam mudar para energia de baixo carbono, como eletricidade renovável, biogás e hidrogênio verde ou outras formas de hidrogênio limpo;
- as emissões de carbono criadas pelos combustíveis fósseis restantes no sistema precisam ser capturadas e armazenadas por meio do CCS, usadas na indústria por meio do CCU⁴, e/ou compensadas por emissões negativas em outros segmentos.

A partir deste cenário, o hidrogênio é uma das possibilidades que auxiliaria na transição energética necessária para mitigar os efeitos do aquecimento global. Na sua forma molecular (H₂), o gás hidrogênio é atualmente utilizado em processos industriais e como combustível para foguetes e transporte, mas apresenta enorme potencial para outros usos como, por exemplo, o aquecimento e iluminação de residências e geração de eletricidade. Cerca de 70 Mt H₂/ano são usados na forma pura, principalmente em processo de refino de petróleo e fabricação de amônia para fertilizantes; outros 45 MtH₂/ano são usados na indústria sem separação prévia de outros gases (IEA, 2019). Entretanto, conforme apresentado na Figura 1, há projeções de aumento substancial na demanda por hidrogênio até 2050, principalmente para uso como combustível (DNV, 2021).

⁴ CCU - *Carbon Capture and Utilization*

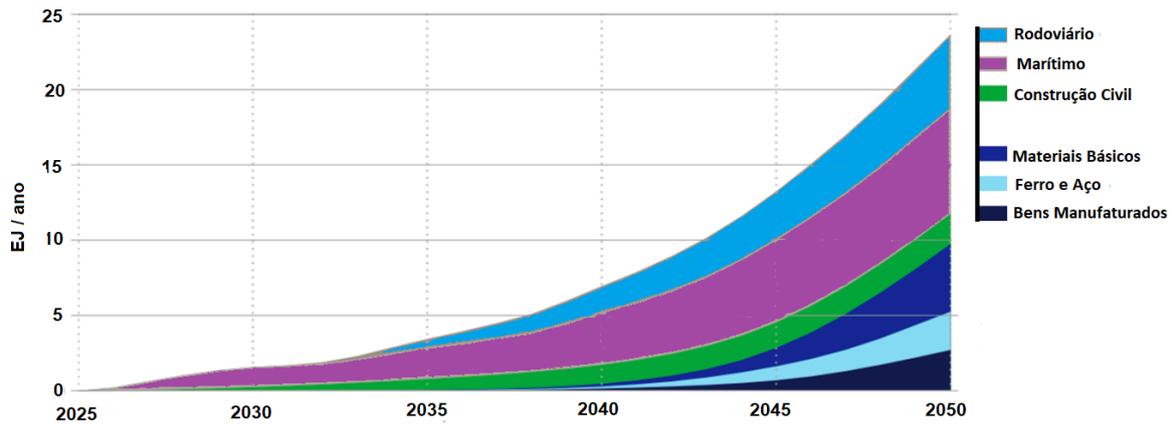


Figura 1. Demanda mundial de hidrogênio até 2050, considerando apenas hidrogênio como vetor energético.

Fonte: Adaptado de DNV (2021).

O hidrogênio pode desempenhar papéis importantes nesta transição, considerando que:

- Permite a integração de energia renovável em grande escala;
- Permite a distribuição de energia entre setores e regiões;
- Auxilia na descarbonização do transporte;
- Auxilia na descarbonização da energia industrial;
- Auxilia no fornecimento de matéria-prima limpa para a indústria (em função do processo de produção de hidrogênio e da matéria-prima e energia utilizados).

1.2. Tecnologias de produção de gás hidrogênio

Embora o hidrogênio (H) seja um elemento abundante no universo, o gás hidrogênio (H₂) não é uma fonte de energia direta, com exceção dos raros reservatórios de hidrogênio geológico, e, devido a isso, precisa ser produzido a partir de outros materiais por meio da combinação de diferentes tecnologias.

Os diversos processos da produção do hidrogênio são apresentados na Tabela 1 a partir de um esquema de cores. Essas cores buscam categorizar, de forma simplificada, referências para estudos internacionais e estão relacionadas com a forma como o hidrogênio é produzido (matéria-prima e tecnologias de conversão) (BAKER MCKENZIE, 2020).

Tabela 1. Classificação do hidrogênio em escala de cores

Cor	Resumo do processo de produção do hidrogênio
Preto	Gaseificação do carvão mineral (antracito ¹) sem CCUS ²
Marrom	Gaseificação do carvão mineral (hulha ³) sem CCUS
Cinza	Reforma a vapor do gás natural sem CCUS
Azul	Reforma a vapor do gás natural com CCUS
Turquesa	Pirólise do metano ⁴ sem gerar CO ₂
Verde	Eletrólise da água com energia de fontes renováveis (eólica/solar)
Musgo	Reformas catalíticas, gaseificação de plásticos residuais ou biodigestão anaeróbica de biomassa ou biocombustíveis com ou sem CCUS
Rosa	Fonte de energia nuclear
Amarelo	Energia da rede elétrica, composta de diversas fontes
Branco	Extração de hidrogênio natural ou geológico

Notas: 1 - Dos tipos menos ricos para os mais ricos em carbono: turfa, linhito, hulha e antracito, este último possui mais de 86% de carbono 2 - CCUS - Carbon Capture, Utilization and Storage. 3 - A hulha possui entre 69 e 86% de carbono 4 – Entende-se pirólise de metano como pirólise de gás natural, visto que este é o principal componente do gás natural.

Fonte: Adaptado de EPE (2021a).

A Figura 2 mostra a participação das principais matérias-primas utilizadas na produção de hidrogênio, indicando que, em 2019, 98% do hidrogênio produzido globalmente foi obtido a partir de combustíveis fósseis (IEA, 2019).

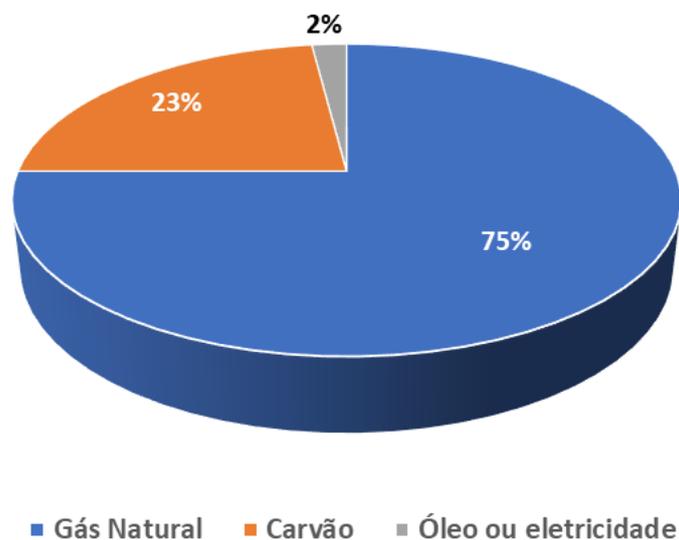


Figura 2. Principais rotas de produção de hidrogênio

Fonte: IEA (2019).

A seguir são apresentadas de forma resumida, as rotas tecnológicas para a produção de H₂(ALVES, 2019).

1.2.1. Produção de hidrogênio a partir da água

Existem alguns processos distintos para a produção de hidrogênio a partir da água: via rota biológica utilizando um biorreator de algas, utilizando eletricidade para separar o hidrogênio e o oxigênio que compõem a molécula de água em um processo conhecido como eletrólise, via termólise que também separa diretamente o hidrogênio do oxigênio da água utilizando, no entanto, elevadas temperaturas ao invés de eletricidade, ou ainda, quimicamente, por meio de uma reação redox.

1.2.2. Produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis

Nesse caso, são apresentadas as duas principais rotas tecnológicas:

- **Reforma a vapor** - é um processo pelo qual o hidrogênio é produzido a partir do gás natural. Atualmente, é a fonte mais barata de hidrogênio industrial e a mais utilizada no Brasil em fábricas de fertilizantes e refinarias. A grande desvantagem é a liberação na atmosfera de seus subprodutos, CO₂ e CO, e outros gases de efeito estufa. Dependendo da qualidade da matéria-prima, para cada 1 tonelada de hidrogênio produzido são produzidas de 9 a 12 toneladas de CO₂.

- **Gaseificação** - é a reação de um combustível sólido, no caso o carvão, na presença de oxigênio e vapor d'água. Entretanto, a produção de hidrogênio por gaseificação também gera o CO e CO₂, além de metano e gases de efeito estufa.

1.2.3. Produção de hidrogênio a partir da biomassa

Uma das abordagens promissoras de produção de hidrogênio é a conversão da biomassa. A biomassa é um recurso energético confiável para a produção de hidrogênio, além de ser abundante, limpo e renovável. Ao longo do ciclo de vida da produção do hidrogênio a partir dessa fonte, a emissão líquida de CO₂ é quase zero devido à fotossíntese realizada pelas plantas verdes visto que o CO₂ emitido durante a produção do H₂ utilizando essa matéria-prima é consumido durante este processo natural para o crescimento da biomassa. Os processos de produção de energia disponíveis a partir da biomassa podem ser divididos em duas categorias gerais: processos termoquímicos e processos biológicos (NI et al., 2006).

1.2.4. Rotas de produção do hidrogênio de baixo carbono

Diferentes rotas para a produção de hidrogênio podem gerar diferentes impactos no que diz respeito às reduções associadas às emissões de CO₂, o que pode influenciar em seu potencial de contribuição para o processo de transição energética.

Uma rota que apresenta emissão próxima de zero, mesmo se utilizando de combustível fóssil, é a produção de hidrogênio a partir do gás natural via pirólise. Este hidrogênio é conhecido como "hidrogênio turquesa" (Figura 3). Como observado na Tabela 1, há outras rotas de baixo carbono, por exemplo, hidrogênio verde (eletrólise da água utilizando energia renovável), o hidrogênio azul (reforma a vapor a partir do gás natural mais CCUS) e o hidrogênio musgo (a partir de biomassa).

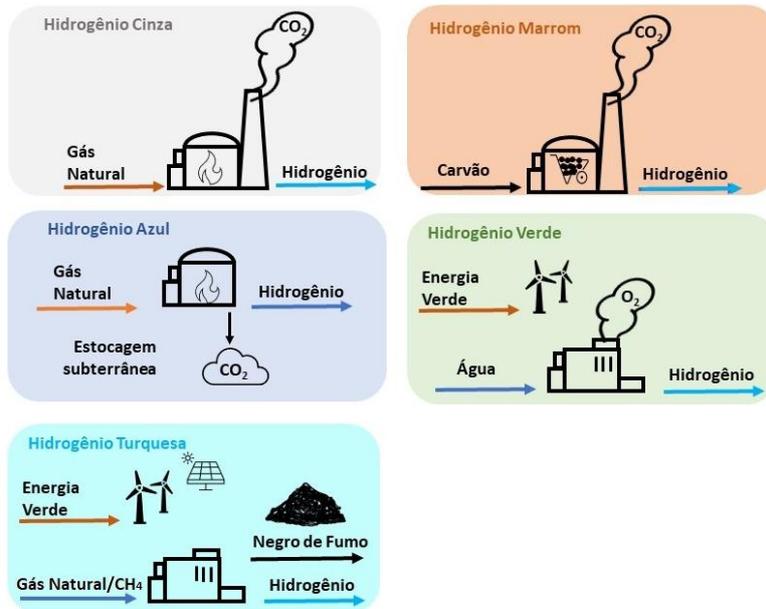


Figura 3. Produção de hidrogênio a partir de suas matérias-primas e processo de produção

Fonte: Adaptado de NASCHERT (2021).

Os principais desafios técnicos em todos os processos de pirólise de gás natural estão relacionados às altas taxas de conversão da reação necessárias para que a operação de um processo seja economicamente viável, às altas temperaturas associadas ao processo, à pureza do gás produzido e ao manuseio de sólidos gerados (SCHNEIDER et al., 2020b).

2. Produção do Hidrogênio Turquesa

O hidrogênio turquesa é produzido pela quebra da molécula do metano através do processo de pirólise. A pirólise do gás natural é endotérmica, o que significa que requer energia térmica para converter o metano em hidrogênio e carbono sólido. Existem diferentes opções para o fornecimento de calor, porém, deve se ter em mente que a energia utilizada para o aquecimento do processo deve ser proveniente, exclusivamente, de fontes limpas, como por exemplo eólica ou solar de modo que o hidrogênio só pode ser considerado turquesa se for produzido a partir de fontes de energia que não geram emissão de CO₂. A pirólise do gás natural se apresenta como uma alternativa relativamente limpa para a produção de hidrogênio, uma vez que o processo não gera CO₂ de forma direta, além de não emitir CO₂, um valor extra é criado com o carbono sólido, cujas aplicações são diversas. Este subproduto, por exemplo, pode ser utilizado como aditivo para aço, carga em pneus de automóveis, grafite, corante e condicionador de solo (STEINBERG, 1999).

Apesar da não emissão de CO₂ durante o processo de produção do hidrogênio, pode haver emissões de CO₂ em algumas das etapas do ciclo de vida deste produto, tais como durante a produção do gás natural e durante o ciclo de vida do carbono sólido formado na reação. O negro de fumo (principal produto de carbono formado) é destinado principalmente à indústria de borracha para ser utilizado na fabricação de pneus, de modo que o descarte inadequado dos pneus usados pode ser uma fonte de geração de CO₂, em etapa posterior. A Figura 4 mostra de maneira simplificada o processo de produção do hidrogênio turquesa, e possíveis fontes de emissão de CO₂.

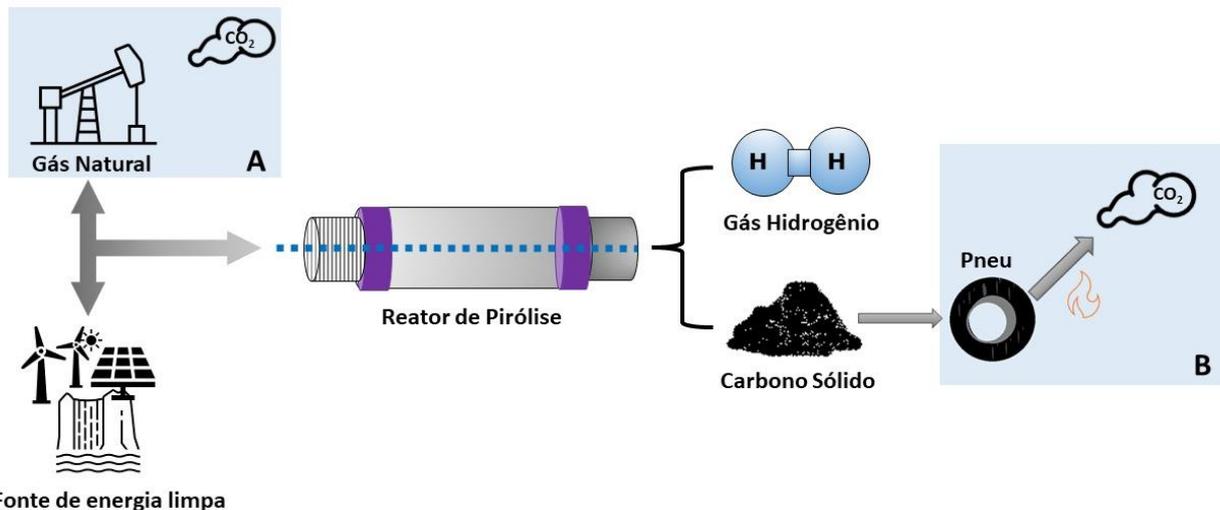


Figura 4. Processo simplificado da produção de hidrogênio turquesa com possíveis fontes de emissão de CO₂ (A e B)

Fonte: Elaboração própria

2.1. Obtenção de hidrogênio a partir do gás natural

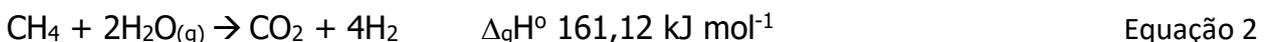
A produção de hidrogênio via pirólise do gás natural vem sendo discutida como uma alternativa de baixa emissão para a produção de hidrogênio e constitui objeto principal desta nota técnica. Nessa rota, o carbono contido nas moléculas do gás natural, após processo de produção de H₂, se apresenta na forma de carbono sólido. Para obter um efeito positivo em termos de emissões

de gases de efeito estufa, todo o carbono formado durante o processo de obtenção do H₂ deve ser removido permanentemente do ciclo global do carbono ou ser usado para a produção de outros materiais, evitando que o carbono retorne para a atmosfera. Ao contrário da reforma a vapor do gás natural para a produção de hidrogênio, considerada o “estado da arte” (hidrogênio cinza), especialmente na indústria química e petroquímica, a pirólise do gás natural para a produção de hidrogênio na maioria dos casos ainda está em fase piloto, havendo apenas uma planta em escala industrial operando em Nebraska, USA. (MACHHAMMER; BODE; HORMUTH, 2016) (GTM, 2021) (AMMONIA ENERGY, 2022).

Para a produção de H₂ através do processo de pirólise do gás natural são necessários catalisadores adequados e altas temperaturas (MURADOV; VEZIROĞLU, 2005). Sem um catalisador adequado, a reação de decomposição começa a temperaturas acima de 700°C (STEINBERG, 1999). A fim de alcançar taxas de reação e taxas de conversão de metano tecnicamente relevantes, a temperatura deve ficar acima de 800°C para processos catalíticos, acima de 1.000°C para processos térmicos e até 2.000°C para o processos envolvendo plasma (SCHNEIDER et al., 2020a). A principal reação de pirólise do gás natural é endotérmica e produz carbono sólido e hidrogênio gasoso de acordo com a Equação 1:



Na maioria das fontes encontradas na literatura, a pirólise do gás natural é discutida como sinônimo de pirólise de metano para produção de hidrogênio com baixa emissão de CO₂ (MACHHAMMER; BODE; HORMUTH, 2016). A pirólise de metano é sempre comparada com a reforma a vapor em termos de viabilidade econômica, visto que este último processo é a forma majoritária de produção de hidrogênio no mundo. A reforma a vapor do gás natural é um processo endotérmico, que requer temperaturas entre 750°C e 900°C e pressão acima de 30 bar utilizando catalisadores à base de Ni. A Equação 1 mostra que a pirólise do gás natural produz duas moléculas de hidrogênio e uma molécula de carbono a partir de uma molécula de metano. Por outro lado, na reforma a vapor, conforme mostrado na Equação 2, a conversão de gás natural com vapor d'água libera duas vezes a quantidade de hidrogênio, mas também uma molécula de CO₂.



Energeticamente, a entalpia de reação para a produção de hidrogênio por pirólise de metano ($\Delta_{\text{g}}\text{H}^{\circ} = 37 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$) corresponde aproximadamente à da reforma a vapor ($\Delta_{\text{g}}\text{H}^{\circ} = 41 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$) se a energia para fornecer o vapor de água não for considerada. Se a evaporação da água ($\Delta_{\text{vap}}\text{H}^{\circ} = 44 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$) for considerada, o total $\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\circ} = 63 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ deve ser aplicado para a reforma a vapor, o que significa que este processo é energeticamente menos favorável que o processo de pirólise. Deve-se considerar, ainda, que os processos de pirólise descritos na literatura são operados sob condições próximas à pressão atmosférica, enquanto a reforma a vapor é operada em alta pressão, havendo assim, maior esforço mecânico dos materiais e maiores custos associados. No processo industrial de reforma a vapor, para evitar a formação de coque, é necessário um excesso de vapor de água: a relação molar de 4:1 (H₂O: CH₄) não favorece esta reação, mas acaba por resultar em equipamentos maiores para comportar esses volumes adicionais de reagentes (SCHNEIDER et al., 2020). A Figura 5 ilustra as principais vias de produção de

hidrogênio com seus balanços energéticos, consumo de água e quantidades de produtos gerados. Esta figura foi elaborada (traduzida e modificada) a partir de GTM, 2021.

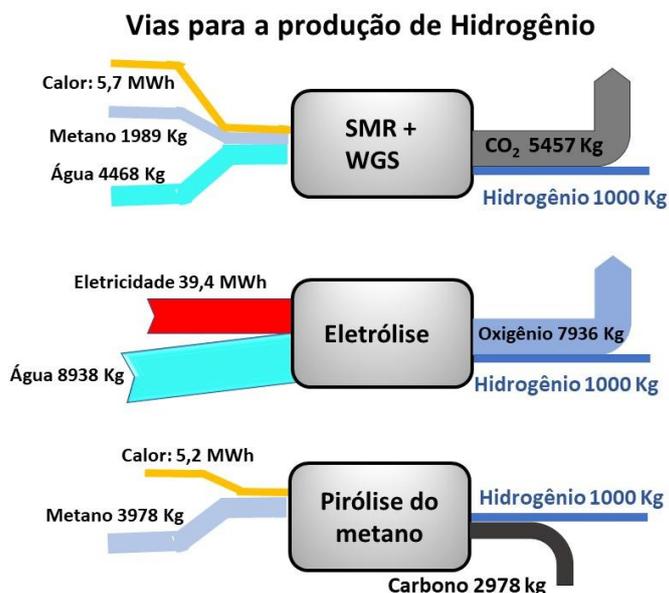


Figura 5. Principais vias de produção de hidrogênio com seus balanços energéticos e quantidades de produtos
Fonte: Adaptado de GTM (2021).

Em todos os casos, a perda de calor específico do processo e o gasto necessário para a compressão do hidrogênio devem ser levados em consideração para a avaliação da eficiência energética. Além disso, deve-se observar que a Equação 1 descreve apenas o caminho da reação principal. Além dos produtos-alvo reais, hidrogênio e carbono⁵, as reações colaterais produzem também hidrocarbonetos saturados e insaturados e compostos aromáticos policíclicos (SCHNEIDER et al., 2020a).

Se o hidrogênio tecnicamente puro tiver que ser produzido, por exemplo, como matéria-prima para a indústria química ou petroquímica, em que o grau de pureza exigido é acima de 99,9%, ele deve ser purificado através de um processo apropriado. Se o hidrogênio for usado como combustível químico, uma pureza significativamente menor é suficiente (graus de pureza são normalmente entre 90% e 98%) e, portanto, o processo incorre em menor gasto energético (UEHARA, 2009). Considerações teóricas e experimentos de laboratório são geralmente realizados com metano sem levar em consideração outros componentes da reação.

Além do metano, o gás natural geralmente contém um grande número de outros compostos (CO₂, H₂O, hidrocarbonetos mais pesados, compostos de enxofre etc.), que também reagem em condições de pirólise e, portanto, têm influência significativa na seletividade, produtos gerados e taxa de conversão.

⁵ O carbono produzido pode se apresentar em todos os três estados de agregação: partícula, cujo tamanho varia de 10 a 100 nm; agregado, variando de 50 a 100 nm e, por fim, o aglomerado, com tamanho maior que 1000 nm.

2.2. Processos de Produção do Hidrogênio Turquesa

Todas as opções convencionais de produção de hidrogênio a partir de hidrocarboneto (principalmente gás natural) - reforma a vapor (SMR), oxidação parcial e reforma autotérmica - envolvem a produção de CO₂ em algum ponto do processo. Dessa forma, o principal problema permanece, ou seja, como produzir hidrogênio a partir de hidrocarbonetos sem emissão de CO₂. A captura de CO₂ durante o processo de reforma e seu sequestro (subterrâneo ou oceânico) são ativamente discutidos na literatura, mas este método apresenta um consumo adicional de energia para os processos de armazenamento, pode apresentar impactos ambientais e não elimina completamente a emissão de CO₂.

Uma alternativa presente na literatura é a pirólise dos hidrocarbonetos em hidrogênio e carbono. A decomposição térmica do gás natural é um processo tecnologicamente simples de uma única etapa, sem estágios de separação de gás, que mostra potencial para a produção de hidrogênio livre de CO₂, embora apresente uso intensivo de energia. Esse processo de produção de hidrogênio gera o chamado hidrogênio “turquesa”. Chamado de turquesa por estar entre o azul e o verde, o processo utiliza energia de fontes renováveis (combustível ou fonte de eletricidade sem emissão de CO₂) e gás natural como matéria-prima.

Na produção do hidrogênio turquesa, a decomposição do metano é feita através da pirólise a temperaturas elevadas (1.000°C a 2.000°C). Esse processo produz, além do hidrogênio, carbono em forma sólida e não na forma de CO₂, o qual é denominado de negro de fumo. O balanço da equação é: para cada 1Kg de metano são produzidos aproximadamente 0,25Kg de hidrogênio e 0,75Kg de carbono sólido que pode gerar receitas adicionais para a planta (MICHAUT, 2021).

Assim como a produção de hidrogênio, também é preciso buscar novos processos de produção de negro de fumo que forneçam produtos de qualidade e que sejam ao mesmo tempo economicamente viáveis e ambientalmente corretos. Neste sentido, a produção de hidrogênio turquesa vem atender a ambas as demandas: combustível de baixo nível de emissões (hidrogênio turquesa) e produção de negro de fumo com menor impacto ambiental que os processos atualmente utilizados para a obtenção de ambos os produtos.

Os processos de pirólise do gás natural para a produção de H₂ podem ser realizados de maneiras diferentes; entretanto podem-se destacar três categorias (térmica, catalítica e plasma), conforme se observa na Figura 6 (MURADOV; VEZIROĞLU, 2005). O aperfeiçoamento destes processos é muito importante, pois dele dependerá a viabilidade econômica da produção, seja pelo baixo custo do hidrogênio produzido, ou pelo alto valor agregado do negro de fumo. A Tabela 2 faz uma síntese dos processos de pirólise mais utilizados, destacando suas características. Nesta tabela, verifica-se que os valores de TRL para os processos de pirólise térmica e via plasma variam de 3 a 6, visto que estes ainda são tecnologias pouco maduras. Por outro lado, o processo de pirólise catalítico, por já estar em estágio de desenvolvimento mais avançado, possui TRL entre 5 e 8.

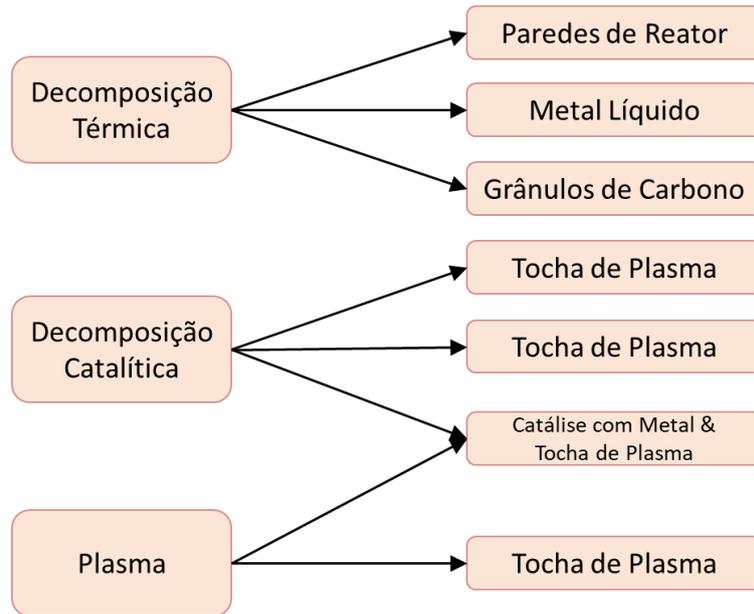


Figura 6. Categoria dos processos de pirólise do gás natural
Fonte: Elaboração própria com base em SCHNEIDER et al. (2020).

Tabela 2. Perfil dos processos de pirólise mais utilizados para a produção de hidrogênio turquesa

Tipo de pirólise	Vantagens	Desvantagens	Destino da produção de H ₂	Carbono	US\$	TRL	Conversão	Tipo de planta e empresas
<i>Térmica</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Sem desativação de catalisador; - Carbono puro. 	<ul style="list-style-type: none"> - Altas temperaturas; - Falta de homogeneidade; - Altas temperaturas limitam a escolha dos materiais de construção. 	Indústria química	Pneus	\$0,4 -2/Kg	3-6	Alta (LEAL PÉREZ et al., 2021)	Piloto da BASF
				Equipamentos elétricos	Acima de \$10/Kg			
<i>Catalítica</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa temperatura; - Escalabilidade. 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa pureza do carbono; - Desativação do catalisador; - Custo do catalisador. 	Combustível para transporte	Amorfos (negro de fumo)	\$0,4 -2/Kg	5-8	Baixa (SONG et al., 2021)	Demonstração da BASF
				Estruturado (grafite)	\$10/Kg			
<i>Plasma</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Reatores flexíveis - Tecnologia conhecida; - Sem desativação de catalisador 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa eficiência energética; - Escalabilidade limitada; - Variação da qualidade do Carbono. 	Amônia	Negro de fumo	\$0,4 -2/Kg	3-4	Incerta (MONOLITH, 2021a)	Em construção: planta de capacidade de 180.000 ton/ano da Monolith

Fonte: Elaboração própria com base em MICHAUT (2021) e DAGLE et al. (2017)

2.2.1. Uso do Gás Natural na produção de Hidrogênio Turquesa

A produção de hidrogênio a partir do metano é um passo crucial para entender a conversão do gás natural em hidrogênio. O gás natural é composto principalmente de metano, mas também de diferentes componentes, como etano, propano, etileno, H₂S e nitrogênio. Desta forma, é necessário entender o comportamento desses compostos secundários, considerando que podem afetar a atividade e a estabilidade dos catalisadores. A produção de hidrogênio exibe a seguinte tendência, em ordem crescente de rendimento, dependendo da composição inicial do gás: metano < metano-propano < metano-etano < metano-etano-propano. Assim, percebe-se que a concentração de hidrogênio no gás de saída aumenta com a adição de etano devido à maior quantidade de H₂ nesses hidrocarbonetos. No entanto, a principal vantagem desses hidrocarbonetos é que o carbono derivado de sua decomposição não desativa o catalisador de carbono (SHAH et al., 2004).

Além do efeito dos demais hidrocarbonetos do gás natural, alguns trabalhos mostraram que a coalimentação de metano com um segundo hidrocarboneto, em processos utilizando catalisadores de carbono, melhora o desempenho catalítico e supera parcialmente os problemas de desativação. Diferentes gases de coalimentação, como benzeno, acetileno e etileno, têm sido estudados para emprego em pirólise do metano (KANG et al., 2019). Pequenas quantidades de compostos não hidrocarbonados, como H₂S, também estão presentes no gás natural. H₂S tem um efeito catalítico positivo na taxa de decomposição do metano sobre os catalisadores de carbono. Isso pode ser explicado pela formação de radicais HS que “atacam” as moléculas de metano para inicialmente produzir radicais metila, resultando na formação de hidrogênio e carbono (SHAH et al., 2004).

Apesar de todos os estudos, o fato, é que o efeito de todos os compostos presentes no gás natural, mesmo que em pequenas quantidades, e a função dos hidrocarbonetos coalimentados na atividade catalítica e na estabilidade do processo, ainda não são totalmente claros. Em geral, a coalimentação com um segundo composto é favorável do ponto de vista da estabilidade do processo, mas a implementação em escala industrial é questionável. A viabilidade do processo de coalimentação depende do preço e da quantidade necessária dos compostos que serão utilizados. Além disso, dependendo da aplicação final do hidrogênio, serão necessárias etapas de purificação, o que também pode determinar a viabilidade industrial do processo. Logo, para a implementação industrial bem-sucedida da pirólise do metano, essas questões devem ser compreendidas e solucionadas (SCHNEIDER et al., 2020).

2.2.2. Pirólise do Gás Natural – Decomposição Térmica

A decomposição térmica (*thermal decomposition* - TD) é uma estratégia para a produção de hidrogênio livre de CO₂ a partir do gás natural. Ela já é usada há vários anos na produção de negro de fumo destinado à indústria de pneus e pigmentos e à indústria de impressoras. A quantidade de energia necessária por mol de hidrogênio produzido (37,8 kJ/mol H₂) é um pouco menor comparada ao processo de reforma. O processo é ligeiramente endotérmico, de modo que menos de 10% do calor da combustão do metano é necessário para conduzi-lo (MURADOV, 1998).

O processo de pirólise térmica é feito em bateladas e ocorre no interior de fornalhas que são mantidas a pressões pouco superiores à atmosférica. A queima da mistura ar-metano gera uma chama que aquece o interior da fornalha à temperatura de aproximadamente 1.400°C. Quando o

fluxo de ar é interrompido, as moléculas de metano são decompostas pela colisão com as paredes do reator (STEINBERG; CHENG, 1989). A principal desvantagem desse processo de decomposição - principalmente em reatores tubulares - é a deposição de camadas sólidas de carbono nas paredes aquecidas do reator, o que, subsequentemente, leva à sua obstrução completa. A remoção dessas camadas de carbono é uma barreira que tem impedido a aplicação industrial contínua em grande escala nesse processo. Uma abordagem alternativa para a decomposição contínua de hidrocarbonetos é a utilização de metais líquidos como fluido de transferência de calor em um reator de coluna de bolhas. O metal líquido é quimicamente estável e pode ser aplicado a temperaturas acima de 1.200°C (GEISSLER et al., 2016).

Neste processo, o gás metano é injetado em uma coluna de bolhas de metal líquido e se decompõe dentro das bolhas. As bolhas se abrem na interface superior do metal líquido liberando não só o carbono e o hidrogênio produzidos, mas também o gás metano remanescente e os intermediários gasosos formados no processo. Em comparação direta com outras tecnologias de produção de hidrogênio, como reforma a vapor (74%) e gaseificação de carvão (60%), a eficiência energética para processos de pirólise de metano é de cerca de 55%. Entretanto, se a captura e armazenamento de carbono (CCS) for aplicada aos processos de reforma a vapor e gaseificação do carvão, as eficiências energéticas serão reduzidas para 54% e 43% respectivamente (LEAL PÉREZ et al., 2021).

2.2.3. Pirólise do Gás Natural - Decomposição Catalítica

A decomposição catalítica do gás natural em hidrogênio e carbono sólido é um processo que já foi utilizado no passado, sendo que a primeira patente descrita encontrada na base de patentes do Google está datada de 1923. Entretanto, esse processo foi substituído pela reforma a vapor para a produção em escala industrial de hidrogênio. Da mesma forma que em outros processos de pirólise, o metano se decompõe em hidrogênio e carbono sólido. Nesse processo, o carbono se deposita na superfície do catalisador e o hidrogênio sai do reator. O uso de catalisadores pode favorecer a produção de hidrogênio e carbono; porém, deve-se tomar cuidado com contaminações provenientes da superfície dos catalisadores. As vantagens da decomposição catalítica são a produção de hidrogênio livre de CO ou CO₂ e um reator mais simples sem WGS (*Water Gas Shift* – etapa que busca converter o CO em CO₂ ao reagir-lo com vapor d' água) e unidades geradoras de vapor, tornando-o mais barato (POIRIER; SAPUNDZHIEV, 1997).

Em processos de decomposição catalítica de hidrocarbonetos, vários parâmetros e condições devem ser levados em consideração. Dentre eles, pode-se destacar a natureza do fluido reativo e condições de reação tais como: temperatura (de 126°C a 2.200°C), pressão (da pressão ambiente até acima de 20 MPa), tipo de reator utilizado, entre outros (FAU; GASCOIN; STEELANT, 2014). O efeito da superfície catalítica, que é inerente ao reator, também é um fenômeno adicional bastante complexo que deve ser considerado. Todos os parâmetros desempenham seu papel durante a reação catalítica. A decomposição catalítica leva à produção de um tipo particular de carbono sólido que pode tanto se dissolver no fluido quanto condensar na parede do reator. Essas partículas podem ser classificadas de acordo com sua origem: asfáltico (YUE et al., 2004), catalítico (WEILL et al., 1992) ou pirolítico (CAI; KRZYWICKI; OBALLA, 2002).

Adicionalmente, as características do carbono sólido produzido dependem de vários parâmetros, tais como temperatura, pressão, tempo de residência, efeito de superfície e oxigênio.

A particularidade do carbono sólido é que ele pode ser depositado na superfície como uma camada fina e, ao fazer isso, pode, entre outras coisas, desativar os sítios catalíticos. Conseqüentemente, é muito importante evitar estes depósitos, a fim de fazer com que os catalisadores mantenham sua atividade estável. Para isso, é fundamental um catalisador apropriado e um reator adequado (POIRIER; SAPUNDZHIEV, 1997).

2.2.3.1. Catalisadores de Metal

Metais de transição como Ni, Fe e Co são amplamente estudados como espécies adequadas para a pirólise do gás natural devido à sua alta atividade, temperatura de operação moderada e à possibilidade de produzir nanotubos de carbono como subprodutos (SÁNCHEZ-BASTARDO; SCHLÖGL; RULAND, 2020). Esses metais oferecem alta solubilidade e difusão de carbono através de sua estrutura cristalina (TORRES; PINILLA; SUELVES, 2018).

Os catalisadores contendo níquel são os mais estudados, uma vez que o Ni é considerado o metal mais ativo para o processo de pirólise. Entretanto, estes catalisadores perdem rapidamente a atividade em temperaturas acima de 600°C, pois os sítios de metal ativos são encapsulados pelo carbono formado durante a reação (SÁNCHEZ-BASTARDO; SCHLÖGL; RULAND, 2020).

Por outro lado, os catalisadores de cobalto têm atividade menor em comparação aos catalisadores de níquel. Além disso, o cobalto é mais tóxico e mais caro que o níquel. Quando catalisadores de metal são usados, é necessário um processo de regeneração para remover os depósitos de carbono do catalisador após a reação. Muitos autores propuseram regenerar catalisadores metálicos queimando o carbono. No entanto, a produção de CO₂ durante o processo de regeneração é uma grande desvantagem em relação à pirólise não catalítica do metano, que é livre de CO₂ (SÁNCHEZ-BASTARDO; SCHLÖGL; RULAND, 2020). Assim sendo, para mitigar qualquer emissão de CO₂, outras técnicas de regeneração para catalisadores metálicos devem ser consideradas.

2.2.3.2. Catálise com Carbono

O principal problema associado ao uso de catalisadores metálicos na pirólise do gás natural é sua rápida desativação. Isso é consequência do encapsulamento dos sítios ativos pelo carbono produzido durante a reação. Além disso, dos três metais mais ativos (Ni, Fe, Co), o uso de ferro é a única possibilidade para evitar a contaminação do subproduto de carbono com metais tóxicos, de modo que uma solução a esta questão se refere ao uso de catálise com carbono. Os materiais de carbono geralmente apresentam menor atividade catalítica do que os catalisadores de metal e devem operar em temperaturas relativamente altas (cerca de 800°C a 1.100°C) para alcançar bons rendimentos na produção de hidrogênio (FAKEEHA et al., 2015). Todavia, os catalisadores de carbono apresentam vantagens importantes para superar os problemas atribuídos ao catalisador de metal (MACHHAMMER; BODE; HORMUTH, 2016), sendo elas:

- Baixo custo;
- Armazenamento seguro devido a não toxicidade;
- Resistência a altas temperaturas;

- Maior Estabilidade;
- Tolerância a impurezas;
- Não contaminação do subproduto de carbono com partículas metálicas;
- Mitigação de emissões de CO₂ por não precisar de regeneração.

2.2.4. Pirólise do Gás Natural – Plasma

O plasma, o quarto estado da matéria, é um gás ionizado constituído por elétrons, íons, radicais e moléculas excitadas. A principal diferença entre o plasma e um gás é que o plasma conduz eletricidade pela presença de cargas elétricas livres. A tecnologia de plasma tem potencial para mitigar significativamente as deficiências dos meios convencionais de fabricação de hidrogênio. Essas deficiências incluem: o custo e a deterioração dos catalisadores, os requisitos de tamanho e peso, as limitações na resposta rápida e as limitações na produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos pesados. Além disso, o uso da tecnologia de plasma pode fornecer maior variedade de modos de operação dos reatores no processo de produção de hidrogênio, incluindo a possibilidade de eliminação da produção de CO₂. Este modo de produção de hidrogênio pode ser relevante quando se considera a preocupação crescente com o aquecimento global e o desenvolvimento de tecnologias limpas e ambientalmente amigáveis (BROMBERG et al., 1998).

Os processos de plasma podem ser classificados como plasmas térmicos (ou plasma quente), geralmente acima de 700°C, e não térmicos ou plasma frio, abaixo de 700°C. Em plasmas térmicos, um arco elétrico é usado como fonte de plasma formando hidrogênio e carbono amorfo. A temperatura excede 4.700°C e a eficiência energética é bastante baixa em comparação a outras tecnologias de produção de hidrogênio devido às perdas térmicas. Logo, as aplicações típicas da pirólise do gás natural por plasma térmico se concentram na produção lucrativa de negro de fumo (KERSCHER et al., 2021). Por outro lado, plasmas não térmicos podem ser usados para a pirólise de metano, visto que geralmente são operados em temperaturas abaixo de 900°C. Eficiências mais altas e uma demanda de resfriamento insignificante em comparação com plasmas térmicos ilustram as vantagens desta tecnologia. Fontes de plasma não térmicos típicas usadas para pirólise de metano são o micro-ondas, a descarga dielétrica, o arco ou feixe de elétrons. Ao contrário da pirólise térmica, o potencial da pirólise do gás natural utilizando plasma com feixe de elétrons ainda não foi testado em aplicação comercial. Entretanto, estudos teóricos de análise técnico-econômica e de avaliação da intensidade de carbono para a produção de hidrogênio, com emissão mínima de CO₂ via pirólise de metano por plasma de feixe de elétrons, já estão disponíveis na literatura (KERSCHER et al., 2021).

Geralmente, a decomposição de hidrocarbonetos em hidrogênio e carbono se faz utilizando catalisadores, os quais variam de acordo com o tipo de hidrocarboneto utilizado como matéria-prima, bem como com as características do processo. O uso de plasma permite que esta decomposição ocorra sem o uso destes materiais. Além disso, o plasma também dispensa o uso de oxigênio. A energia elétrica utilizada no processo de plasma pode ser gerada na própria planta de pirólise, utilizando o hidrogênio gerado como combustível para a produção de eletricidade, produzindo também carbono e um excedente energético.

3. Produção de Negro de Fumo

Desde o início da civilização, o negro de fumo tem sido um componente versátil e útil para a humanidade. Os métodos de produção e a morfologia do negro de fumo têm mudado ao longo do tempo, sempre visando maior eficiência, produção menos poluente e que atenda às expectativas dos mercados (HARDMAN, 2017).

O negro de fumo não é novidade no setor industrial. O texto romano de *Vitruvius* na obra *The Ten Books on Architecture*, conforme apresentado na Figura 7, descreveu o processo para produzir um composto formado pela combustão da resina de árvores de pinho. O pó preto resultante foi misturado à goma arábica para a produção de tintas utilizadas na escrita e misturado com cola para pinturas de murais em exibição nas cidades romanas.

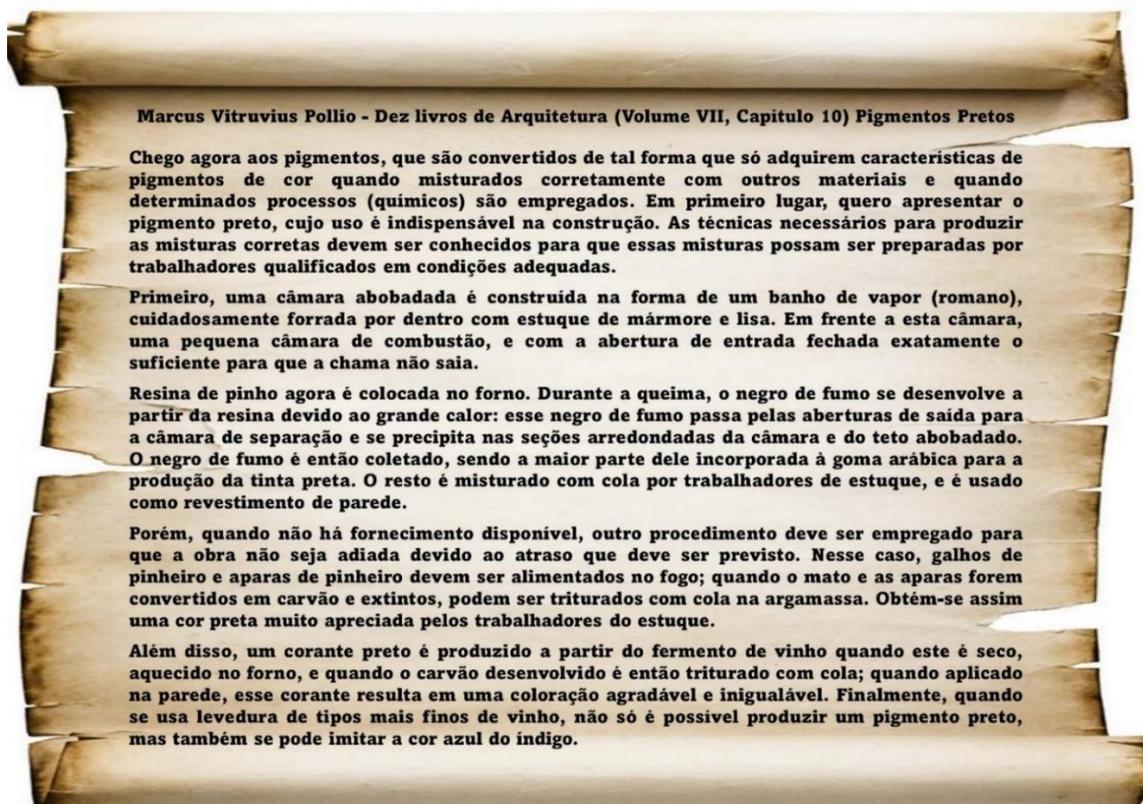


Figura 7. Descrição do processo de produção de negro de fumo em “De Architectura” de Vitruvius
Fonte: Traduzido para o português a partir de VITRUVIUS (1914)

Com o passar dos anos, os processos de produção de negro de fumo evoluíram permitindo obter uma variedade de tipos deste composto. Desde a antiguidade até meados do século XIX, usavam-se os óleos aromáticos, como a resina de pinho. Novos processos foram desenvolvidos, permitindo a obtenção de negros de fumo com diferentes características em relação à dimensão e à estrutura das partículas (CTB, 2021). Atualmente, a matéria-prima básica para a sua produção consiste em hidrocarbonetos que se dividem em seus elementos constituintes, carbono e hidrogênio, por processo térmico ou termo-oxidativo (combustão parcial). Economicamente, a decomposição termo-oxidativa passou a ser o método predominante, com os hidrocarbonetos assumindo uma dupla função, pois servem tanto como fonte de calor, quanto de carbono (ORION, 2015).

3.1. Estrutura química e características do negro de fumo

O negro de fumo pode se classificado, de acordo com sua morfologia, em três níveis de arranjos: partícula, agregado e aglomerado. Essas estruturas são formadas quando os cristalitos que formam as partículas primárias fundem-se, transformando-se em agregados primários. Estes agregados se unem, formando aglomerados. As partículas são compostas de um sistema de anéis aromáticos condensados, concêntricos e empilhados aleatoriamente e se fundem de maneira rápida e irreversível formando os agregados. Estes agregados consistem em uma massa rígida e coloidal de partículas que se fundiram e estão unidas por ligações químicas. Já os aglomerados são estruturas que consistem geralmente de dezenas a milhares de agregados, que se mantêm unidos fortemente por forças de Van der Waals, ao invés de ligações químicas (MONTEIRO,2015). A Figura 8 apresenta os níveis de arranjo do negro de fumo e suas respectivas dimensões.

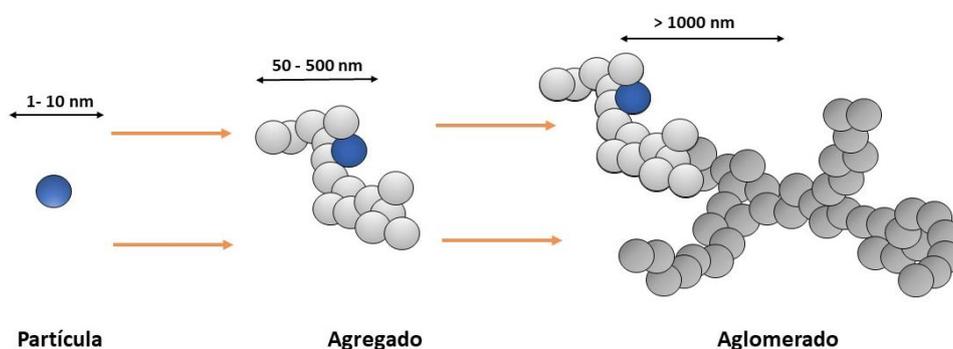


Figura 8. Níveis de arranjo e dimensões do negro de fumo

Fonte: Adaptado de ORION (2015).

O negro de fumo é um aditivo largamente utilizado na indústria de polímeros, principalmente na indústria de pneus e outros produtos de borracha. O mesmo, em sua forma bruta, lembra a fuligem; contudo, seu uso é mais nobre, pois ele é um pó muito mais fino e, por isso, reage mais rapidamente em processos químicos. Também é quimicamente diferente da fuligem: enquanto a maioria dos tipos de negro de fumo contém mais de 97 % de carbono elementar, a fuligem geralmente tem menos de 60 % de carbono (LONG; NASCARELLA; VALBERG, 2013).

Quando usado em pneus e outros produtos de borracha, o negro de fumo atua como carga de reforço, melhorando suas propriedades físicas e a vulcanização. No caso de plásticos, tintas, toner para impressoras a laser e alguns materiais absorventes usados em radares, sua principal função é a pigmentação, sendo usado como carga de enchimento (ORION, 2015).

As suas características dependem, principalmente, do processo de fabricação, levando ao surgimento de vários tipos de negro de fumo (SGS, 2015). De acordo com o processo de produção escolhido, pode ser classificado como: de fornalha, de acetileno, de lamparina, de canal e térmico (em inglês, *furnace, acetylene; lamp, channel e thermal black*, respectivamente) (MONTEIRO, 2015). Mais de 98% da produção anual de negro de fumo do mundo é proveniente do processo *furnace black* (PENTA CARBON, 2021)

3.2. Mercado do negro de fumo

O mercado de negro de fumo foi avaliado em aproximadamente US\$ 15,5 bilhões em 2020, e está projetado para registrar uma taxa de crescimento anual composta (em inglês, *Compound Annual Growth Rate* - CAGR) de cerca de 5,15% nos próximos anos (2021-2026). O segmento de aplicação de pneus e produtos industriais de borracha vem dominando o mercado e deve crescer nesse mesmo período. O negro de fumo é um dos reforços mais utilizados na indústria de pneus, devido ao seu efeito nas propriedades mecânicas e dinâmicas dos mesmos (FARIDA et al., 2019).

Por aplicação, o mercado é segmentado em pneus e produtos industriais de borracha, plásticos, toners e tintas de impressão, tintas e revestimentos, fibras têxteis e outras aplicações. O consumo de negro de fumo por segmento de mercado global, em 2020, pode ser visto na Figura 9. Conforme pode ser observado a indústria de pneus e produtos de borracha industrial é a principal consumidora do negro de fumo representando 75% do mercado global.

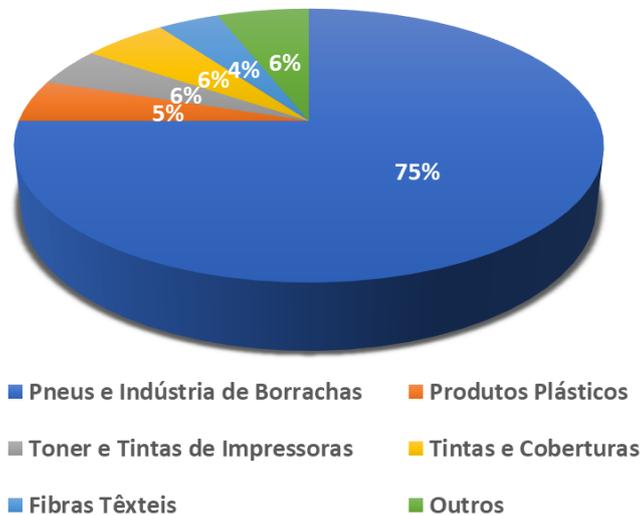


Figura 9. Consumo global de negro de fumo por segmento de mercado em 2020

Fonte: MORDOR INTELLIGENCE (2021)

Quanto a divisão geográfica do mercado global, conforme visto na Figura 10, a região Ásia-Pacífico domina o mercado de negro de fumo no mundo, com o maior consumo proveniente da China e da Índia, seguido pela Europa e América do Norte.

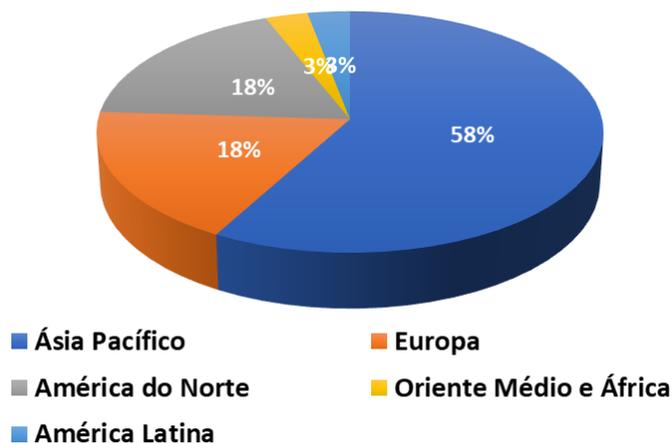


Figura 10. Mercado global do negro de fumo por região
Fonte: FORTUNE BUSINESS INSIGHTS (2020)

3.3. Aplicação do negro de fumo na indústria de borracha e sua recuperação

O negro de fumo é o principal componente dos produtos industriais de borracha, responsável por até 40% do seu peso, sendo utilizado prioritariamente como carga de reforço, melhorando a resistência mecânica (principalmente a resistência à tração, à abrasão e ao rasgamento) e a resistência térmica da borracha. Neste caso, é utilizado principalmente em pneus e produtos industriais de borracha, que venham a exigir alta durabilidade. Por outro lado, também pode ser utilizado como agente condutivo ou isolante em outras aplicações de borracha, tais como mangueiras de combustível, esteiras ou correias transportadoras, rolos de impressão, correias automotivas ou selantes em equipamento eletrônico sensível. Em relação a tintas, revestimentos e plásticos, o negro de fumo atua principalmente como pigmento, absorvente de radiação UV e agente de condução, não alterando as propriedades mecânicas da matriz. Devido a todos os fatores mencionados, a tendência é que mercado de negro de fumo continue crescendo nos próximos anos (MORDOR INTELLIGENCE, 2021; MONTEIRO, 2015; CABOT, 2022).

Os resíduos de pneus têm se mostrado um problema ambiental cada vez mais significativo em função dos impactos negativos que produzem, tanto na economia, como na saúde das pessoas. Estima-se que quase a metade dos pneus vendidos são descartados sem nenhum tratamento. Considerando que aproximadamente 40% da matéria-prima dos pneus é formada pelo negro de fumo, a sua recuperação passa obrigatoriamente pelo destino adequado dos pneus usados (MARTÍNEZ et al., 2019). Existem várias opções para lidar com resíduos, como envio para aterros, armazenamento, reutilização e recauchutagem, moagem formando pedaços pequenos de borracha para uso em diferentes produtos, processamento terciário em petroquímicos, combustíveis e outros produtos.

A pirólise pode ser uma alternativa viável para a solução desse problema ambiental global por ser considerada um processo eficaz e sustentável, capaz de lidar com o problema do descarte de resíduos. Por meio de um processo térmico com exclusão de oxigênio, os pneus usados são processados. Primeiramente, os compostos orgânicos do pneu usado são decompostos. Os gases produzidos no processo são então condensados, resultando no chamado TPO (*Tire Pyrolysis Oil*).

O óleo produzido é vendido e usado para produção de energia em ambientes industriais ou, posteriormente, processado em refinarias. No final do processo, um resíduo contendo carbono permanece - o chamado negro de fumo recuperado bruto (em inglês, *Recovered Carbon Black - rCB*). O esquema do processo está representado na Figura 11.

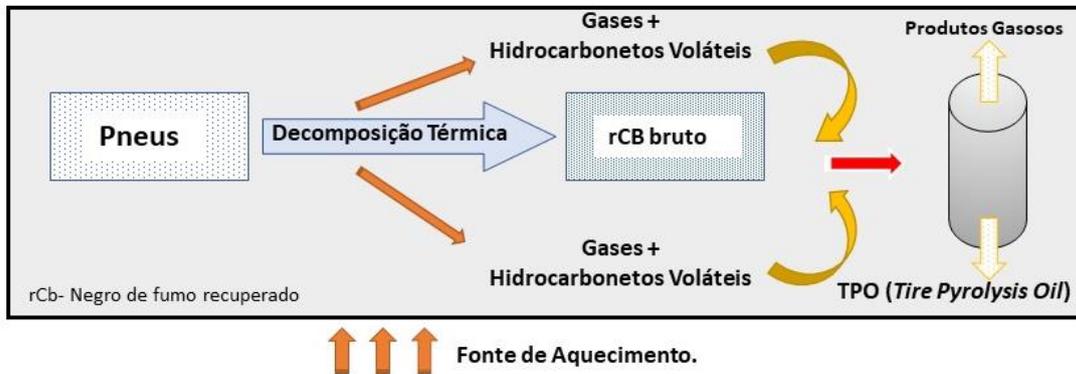


Figura 11. Esquema do processo de pirólise utilizado para reciclagem de pneus.

Fonte: Elaboração própria com base em ISLAM et al. (2013)

Em um bom processo de pirólise, o rendimento do líquido formado deve alcançar aproximadamente 40% do peso dos pneus. Esse líquido tem grande potencial de comercialização, podendo ser adicionado à matéria-prima de refinarias de petróleo ou usado como uma fonte de produtos de maior valor agregado, por exemplo, o limoneno; ou mesmo como combustível líquido alternativo devido ao alto poder de aquecimento (acima de 40MJ/Kg) (DANON et al., 2015).

Entretanto, há um consenso de que o resíduo sólido precisa ser melhorado antes que possa ser considerado um produto comercial. Martinez e colaboradores desenvolveram um processo de desmineralização do CBp (*carbon black particles*) com o objetivo de recuperar o negro de fumo contido no CBp e, assim, conseguir um produto de qualidade para fins comerciais (MARTÍNEZ et al., 2019). O processo de desmineralização foi conduzido usando reagentes baratos e comuns (HCl e NaOH). O produto pôde ser usado na composição do copolímero de estireno-butadieno (SBR, em inglês), demonstrando sua viabilidade técnica como substituto do negro de fumo comercial.

Um outro método de recuperação de negro de fumo pode ser a hidrogenação, realizada em temperaturas de aproximadamente 400°C e pressão de 20 a 100 bar com hidrogênio sendo borbulhado continuamente através de uma pasta de borracha e óleo parafínico. O óleo dissolve a borracha e permite que as partículas de negro de fumo sejam liberadas da matriz polimérica.

Em condições ideais de reação, o rendimento de negro de fumo mais aditivos inorgânicos é de aproximadamente 36%; o rendimento do gás é de 1-2%; o rendimento da nafta é de 8%; e o produto restante é um óleo que pode retornar ao processo como óleo de dissolução. O negro de fumo resultante tem propriedades que permitem sua utilização na fabricação de novos pneus. O seu alto valor de mercado torna o processo de recuperação viável (PISKORZ et al., 1999).

4. Prospecção Tecnológica

Nesta seção, são apresentadas as perspectivas para o desenvolvimento das tecnologias relacionadas ao hidrogênio turquesa, considerando patentes pesquisadas em bases de dados, como no Escritório de Patentes e Marcas Registradas dos Estados Unidos (*United States Patents and Trademark Office*) (USPTO, 2021) e no site de patentes do Google (GOOGLE PATENTS, 2021), além de projetos anunciados ou em estudos desenvolvidos por empresas do setor de energia.

4.1 Patentes

Um aspecto histórico interessante na produção de hidrogênio é a patente de Carl Bosch e Wilhelm Wild (USPO 1.115.776, de 3 de novembro de 1914), que parece ser a primeira patente de produção de hidrogênio por vapor de água. O Dr. Carl Bosch ganhou o prêmio Nobel em Química em 1931 pelo processo de síntese de amônia. Na Nota Técnica sobre Hidrogênio Cinza (EPE, 2022a), é possível encontrar um levantamento detalhado das patentes sobre os processos de produção do hidrogênio.

O levantamento realizado na presente Nota Técnica busca mostrar as patentes existentes referentes exclusivamente ao tema hidrogênio turquesa. Uma busca realizada no site de patentes Google utilizando exatamente o tema desta nota técnica "*Turquoise Hydrogen*" retornou apenas um resultado, relativo à empresa Salzgitter Flachstahl GmbH. Trata-se de um método para operar dispositivos de incineração em siderúrgicas, em particular siderúrgicas integradas, com redução das emissões de CO₂. Não existem, porém, muitas patentes relacionadas à produção do hidrogênio turquesa. O processo de pirólise do gás natural é mais utilizado para a produção de carbono sólido.

Refazendo-se as buscas no site (GOOGLE PATENTS, 2021), desta vez utilizando-se o termo "*Methane Pyrolysis*" uma vez que este é o processo de produção do hidrogênio turquesa, e sem utilizar datas específicas, o resultado mostrou que a ExxonMobil é líder em patentes neste tema, seguida pela UOP (*Universal Oil Products*) e pela BASF, como pode ser observado na Figura 12.

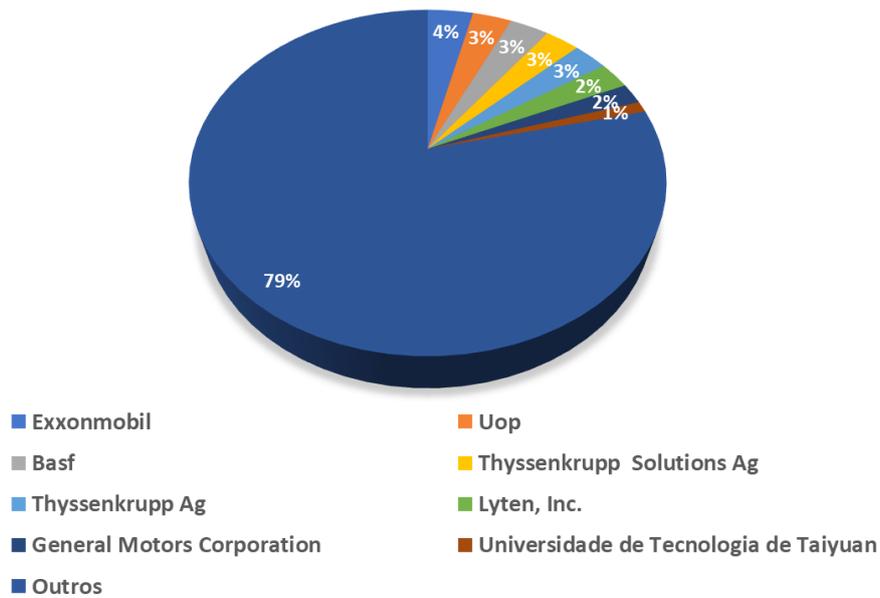


Figura 12. Percentual de patentes com o termo “pirólise de metano” para produção de hidrogênio.

Fonte: GOOGLE PATENTS (2021)

Observa-se, entretanto, que quando a busca é feita a partir de 2010, utilizando-se as mesmas palavras-chaves, a líder em patentes depositadas passa a ser a BASF, seguida novamente pela UOP, com a ExxonMobil em terceiro lugar (conforme Figura 13).

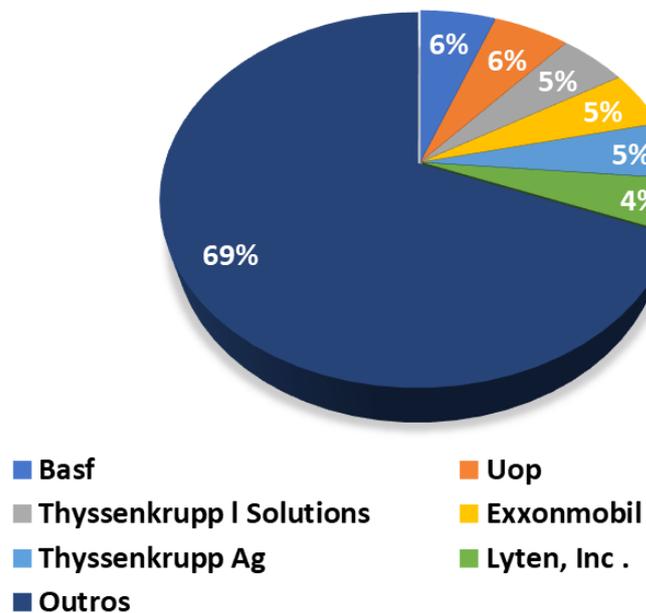


Figura 13. Percentual de patentes com o termo “pirólise de metano” para produção de hidrogênio a partir de 2020.

Fonte: GOOGLE PATENTS (2021)

4.2. Hidrogênio: Panorama e Perspectivas

O desenvolvimento da economia do hidrogênio segue velocidades e ritmos de inserção no mercado bastante distintos, de acordo com as características econômicas, geopolíticas e socioambientais de cada país. Sendo assim, nota-se que cada país apresenta um determinado ponto de partida para implementar seu mercado de hidrogênio. Ao longo dos anos vários programas foram lançados com o objetivo de consolidar as redes de pesquisa e desenvolvimento em energia do hidrogênio, e promover estudos sobre o potencial do hidrogênio como vetor energético. O Ministério das Minas e Energias do Brasil lançou em 2021 o PNH₂ para definir um conjunto de ações que facilite o desenvolvimento conjunto de três pilares fundamentais para o sucesso do desenvolvimento de uma economia do hidrogênio: políticas públicas, tecnologia e mercado (MME,).

A Figura 14 apresenta uma linha do tempo com a evolução e o lançamento das estratégias de cada país para a estruturação da economia do hidrogênio nos setores de transporte, indústria, petroquímica e elétrico.

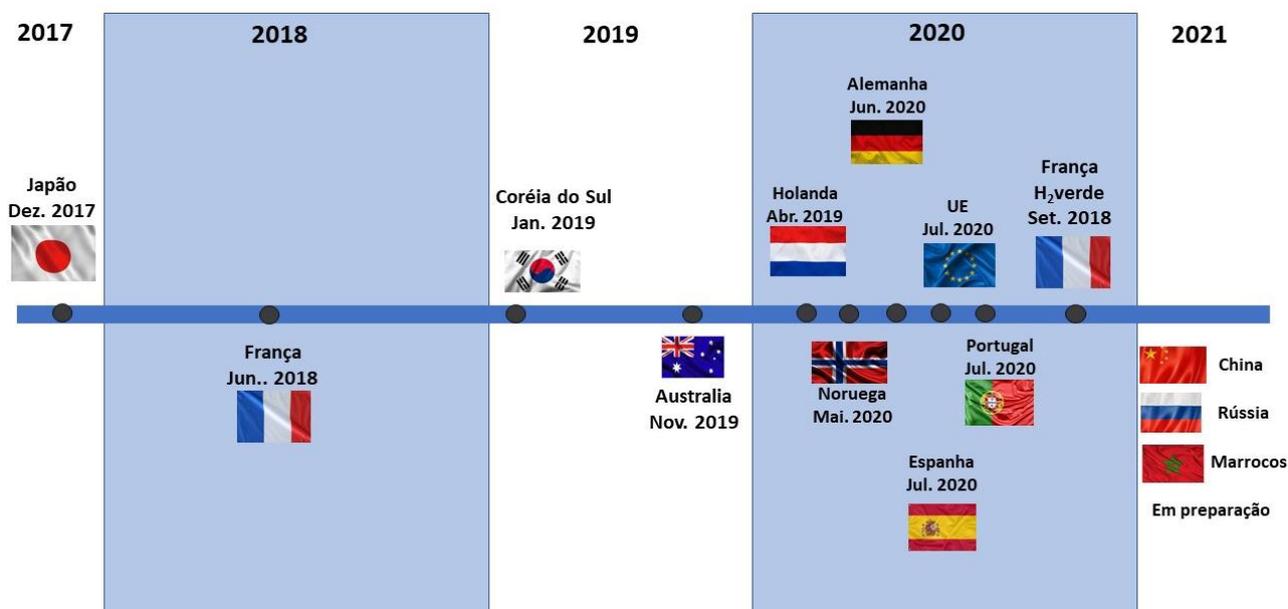


Figura 14. Linha do tempo das publicações das estratégias de vários países em relação à política do hidrogênio

Fonte: Modificado de CASTRO et al. (2021)

No que se refere ao Brasil, políticas públicas voltadas ao desenvolvimento da Economia do Hidrogênio vêm sendo desenhadas desde 1975, como observado na Figura 15.



Figura 15 Linha do tempo das iniciativas brasileiras para produção de hidrogênio

Fonte: Elaboração própria.

Com relação ao hidrogênio turquesa, sua tecnologia de produção tem sido apontada como uma tecnologia disruptiva. Um fator a ser ressaltado é que o processo de pirólise do gás natural não resulta em nenhuma emissão de CO₂, uma vez que o carbono formado é um tipo de carbono sólido e a energia envolvida no processo deve ser proveniente obrigatoriamente de fontes limpas, sem emissão de CO₂ (eólica, solar, hidrelétrica). Assim, não há necessidade de se investir em instalações de captura de carbono e nem em estruturas de armazenamento. A pirólise do gás natural pode fornecer outra rota eficaz para a geração de hidrogênio livre de carbono, ajudando a construir a cadeia de valor do hidrogênio.

A União Europeia, por exemplo está voltando o olhar para a tecnologia e o processo por trás da pirólise do gás natural, suas credenciais econômicas e ambientais, o estado de desenvolvimento da tecnologia, bem como o papel potencial que ela poderia desempenhar na futura produção de hidrogênio. A produção de negro de fumo deve fazer parte dessa cadeia de valor, mas, além disso, tem o potencial de mudar a economia da produção de hidrogênio por ser matéria-prima de alto valor agregado.

Deve-se considerar ainda que o processo de pirólise usa eletricidade para fornecer o calor industrial necessário e esta demanda pode ser atendida inteiramente por fontes renováveis. Isso torna a pirólise do gás natural particularmente adequada para países com grandes reservas de gás natural e bom acesso à energia renovável. Economicamente, a pirólise do gás natural requer muito menos eletricidade para quebrar as ligações do metano do que a eletrólise para quebrar as ligações da água, na produção do hidrogênio verde.

Apesar de a eletrólise - TRL (*Technology Readiness Level*) 8-9 - ser ligeiramente mais desenvolvida do que a pirólise (TRL entre 3-6, dependendo da tecnologia utilizada) (IEA, 2021), esta última deve alcançar a escala comercial no curto prazo, considerando que projetos em fase de comissionamento entrarão em operação em 2022. Em escala comercial, a pirólise pode ser mais econômica do que a eletrólise. Em termos de alocação relativa de custos, a pirólise tem um OPEX (*Operational Expenditure*) relativamente maior quando comparada com a eletrólise, mas seu CAPEX (*Capital Expenditure*) é consideravelmente menor (CASTRO et al., 2021). Os custos de todas as tecnologias devem diminuir, à medida em que se aumente a escala de produção.

A pirólise do gás natural representa uma área interessante e relativamente pouco explorada no campo da produção do hidrogênio. Entretanto, ela pode ser uma ferramenta útil para ajudar a melhorar a relação custo-benefício do hidrogênio descarbonizado.

O hidrogênio é agora considerado um combustível fundamental na corrida para atingir metas líquidas de zero emissão de gases de efeito estufa em todo o mundo. O hidrogênio turquesa pode ser mais uma alternativa a ser considerada pelo Brasil para a utilização do gás natural como parte da estratégia de acelerar a transição energética para uma economia de baixo carbono.

Os desafios tecnológicos, econômicos e regulatórios para isso ainda são muito grandes e as estratégias para estimular o crescimento do hidrogênio passam pela implementação de projetos de pesquisa e desenvolvimento, projetos pilotos e projetos demonstrativos.

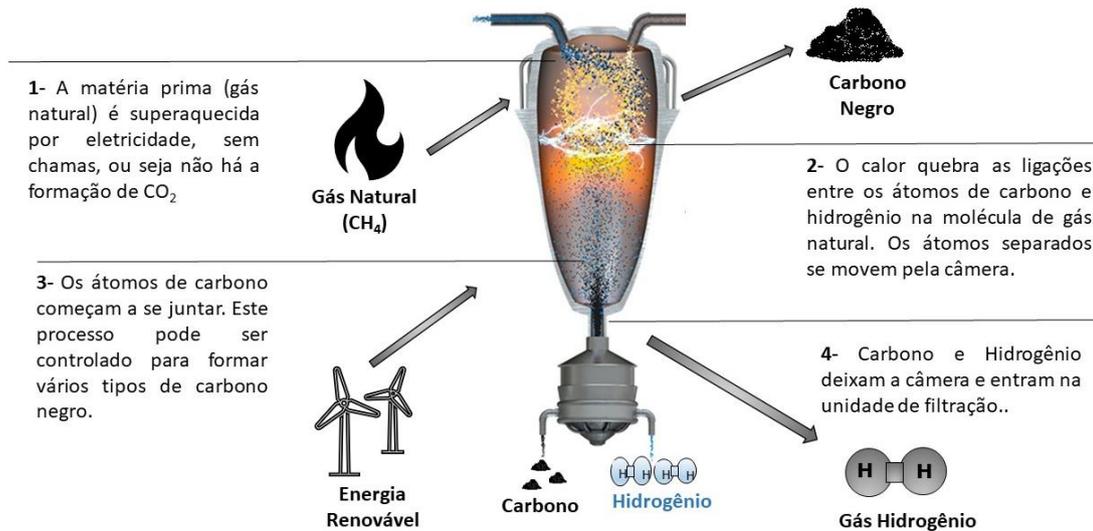
4.3. Projetos Piloto para Produção do Hidrogênio Turquesa

A pesquisa sobre a pirólise do gás natural vem sendo realizada desde 1960. Nos últimos 10 anos, a pirólise do gás natural ganhou impulso e várias empresas estão testando diferentes tecnologias. Abaixo, apresenta-se uma seleção de casos cujas informações são públicas, uma vez que muitas tecnologias ainda estão sob sigilo de patentes. Todas as informações sobre as plantas piloto aqui apresentadas foram retiradas de sites das empresas, bem como de relatórios publicados pelas mesmas.

4.3.1. Monolith Materials

Em 2012, Rob Hanson e Pete Johnson fundaram a Monolith com o objetivo de converter gás natural em negro de fumo utilizando eletricidade, tendo como um segundo produto o hidrogênio, contrastando com a prática aceita na época pela indústria, que convertia alcatrão de carvão ou óleo decantado em negro de fumo, utilizando um forno. Com o passar dos anos, a empresa aperfeiçoou a pirólise do gás natural para converter gás natural ou biogás em hidrogênio e negro de fumo, utilizando eletricidade, em Nebraska, Estados Unidos (MONOLITH, 2021b).

Embora o processo tenha sido desenvolvido com o objetivo de produzir negro de fumo, o mesmo teve seu objetivo modificado e atualmente tem como o foco a produção de hidrogênio turquesa. A Figura 16 mostra o processo de produção de hidrogênio turquesa e negro de fumo através da pirólise do gás natural, utilizado pela Empresa Monolith (MONOLITH, 2021b).



Modificada de: SK makes strategic investment in clean hydrogen company Monolith; "cyan hydrogen" - Green Car Congress

Figura 16. Processo de produção de hidrogênio e negro de fumo utilizado pela Monolith

Fonte: MONOLITH (2021b).

4.3.2. C-Zero Energy

C-Zero é uma "startup" de tecnologia localizada em Santa Bárbara, Califórnia, Estados Unidos, que realiza a pirólise do gás natural usando uma forma de termocatálise inovadora, a fim de produzir hidrogênio turquesa, com produção de negro de fumo. A tecnologia da C-Zero pode ser usada para descarbonizar uma ampla gama de indústrias, incluindo geração de eletricidade, processos de aquecimento e a produção de hidrogênio como combustível para veículos, além de descarbonizar a síntese de amônia e os processos de refino.

A C-Zero ganhou o apoio de investidores de capital de risco para levar sua tecnologia da fase de testes de laboratório à escala de planta piloto. A "startup" conseguiu apoio financeiro da Série A liderada por Bill Gates, fundada pela Breakthrough Energy Ventures e pela Eni Next, o braço de investimento de risco da petrolífera italiana Eni. (C-ZERO, 2022)

4.3.3. BASF

Os insumos químicos básicos como hidrogênio e metanol são responsáveis por cerca de 70% das emissões de gases de efeito estufa da indústria química europeia. Entretanto, esses produtos constituem matéria-prima indispensável para muitos produtos e, por este motivo, a BASF tem trabalhado em tecnologias de produção de hidrogênio por pirólise de gás natural, entre outros processos. Um reator-piloto foi construído em Ludwigshafen, no oeste da Alemanha, e está sendo colocado em operação.

O processo de produção de hidrogênio turquesa da BASF está representado na Figura 17.

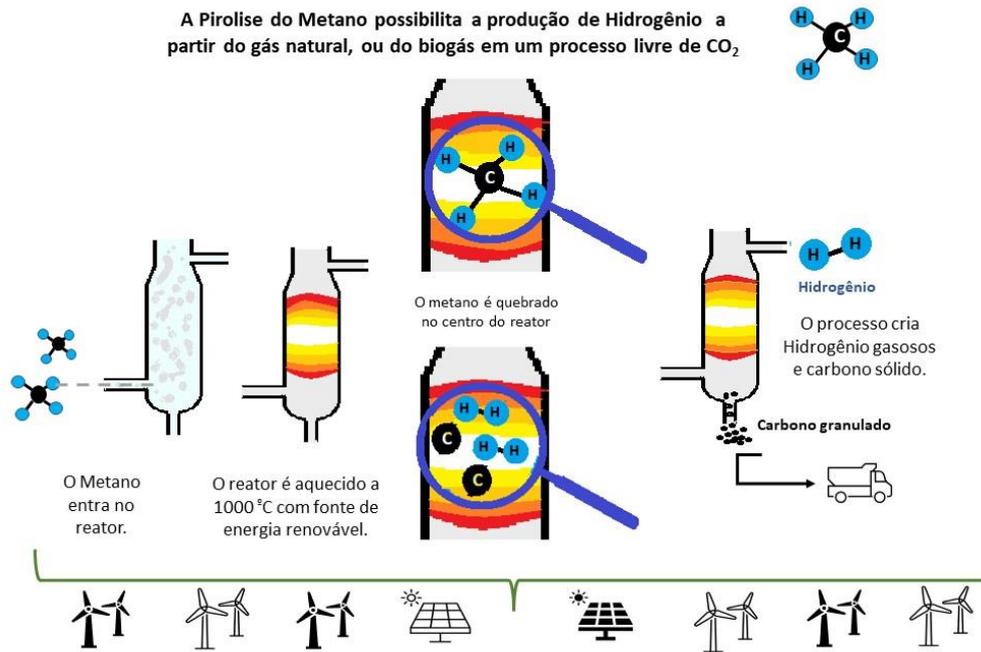


Figura 17. Processo de produção de hidrogênio turquesa a partir da pirólise do gás natural, desenvolvido pela Basf
Fonte: BASF (2021).

4.3.4. HAZER

O processo Hazer utilizado na planta piloto Halo, localizada em Kwinana, no oeste da Austrália, possibilita a conversão efetiva de gás natural em hidrogênio turquesa e grafite de alta qualidade, utilizando minério de ferro como catalisador do processo. O modelo da Hazer é baseado em um reator de leito fluidizado, onde sólidos e gases podem se misturar livremente, para permitir a conversão eficiente de gás natural em hidrogênio turquesa e grafite. O reator é aquecido a aproximadamente 900 °C e o gás é forçado através de uma placa distribuidora dentro do reator.

Nesse processo, as moléculas do gás natural (metano) interagem com a superfície do catalisador, decompondo-se em hidrogênio e grafite. Enquanto o hidrogênio é liberado e se mistura ao gás natural original, o grafite se acumula na superfície das partículas do catalisador, o que permite que seja liberado do leito do catalisador pela passagem da corrente de gás. Os produtos da saída do reator são uma mistura de gases, composta de gás natural não reagido e hidrogênio, além do grafite sólido. Após a remoção do grafite sólido, esta mistura pode então ser purificada para remover o metano e quaisquer outros subprodutos, deixando o hidrogênio puro, que pode ser usado como um produto químico industrial, como combustível para veículos ou para geração de energia. O processo da Hazer pode ser observado na Figura 18 (HAZER GROUP, 2021).

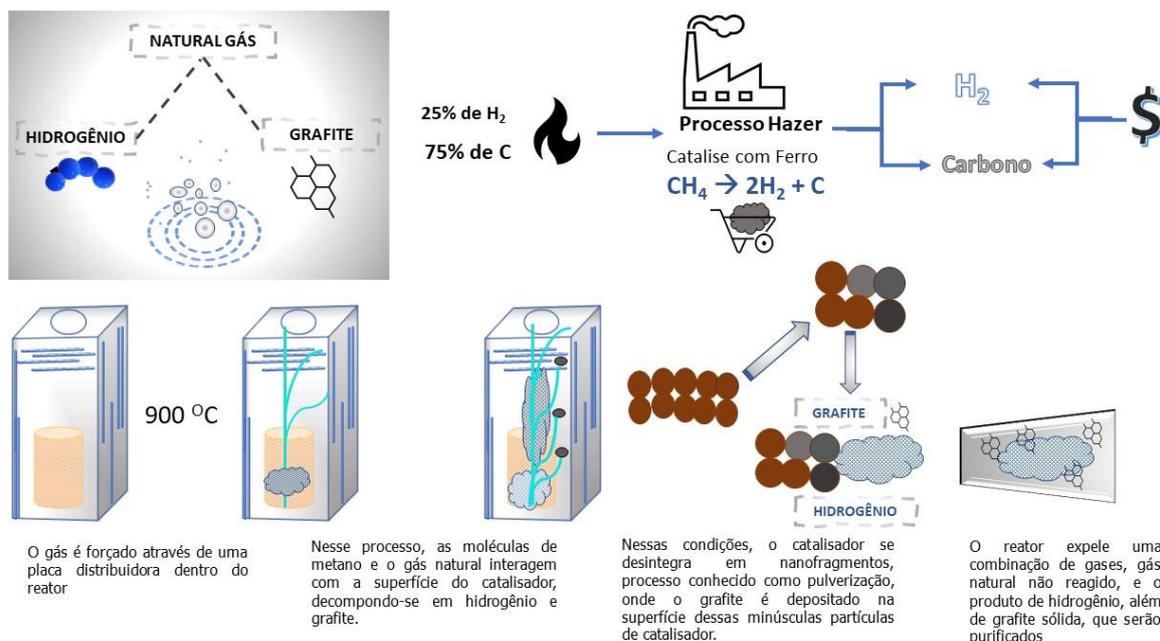


Figura 18. Processo de produção de hidrogênio e grafite da Hazer utilizando ferro como agente catalisador
Fonte: HAZER GROUP (2021).

4.3.5. PH2 e Synergen

Além das empresas anteriormente citadas, a Pure Hydrogen Corporation Limited (PH2) e a Synergen, ambas australianas, estabeleceram uma *joint venture* para produzir hidrogênio turquesa e produtos de carbono sólido a partir da pirólise do gás natural. O projeto será dividido em duas etapas. Na primeira fase, será construído um protótipo modular, com capacidade de produção de cerca de 1.400 kg/dia de hidrogênio turquesa e 4.200 kg/dia do produto de carbono sólido. A planta será instalada adjacente ao Pure Venus CSG Pilot, perto de Miles em Queensland, Austrália, começando no segundo semestre de 2022. A segunda fase terá por foco o desenvolvimento de produtos de carbono, como grafite sintético, flocos de grafeno ou nanotubos de carbono (PUREHYDROGEN, 2021).

A Tabela 3 apresenta uma visão geral dos processos de pirólise do gás natural ao longo dos anos. Nela pode ser encontrada uma síntese dos principais desenvolvedores, quais eram ou são os produtos alvo, bem como a tecnologia utilizada para a sua produção. Também estão resumidos os valores de TRL e o estado de desenvolvimento das plantas de produção.

Tabela 3 - Resumo dos projetos de pirólise do gás natural desenvolvidos

Princípio	Desenvolvedor	Produto Alvo	Período	Descrição do Reator	Estado do Desenvolvimento	TRL
Térmico	BASF	H ₂	2012-	Leito móvel (grânulos de carbono)	Planta de laboratório, projeto de P&D para aumento de escala	6
Térmico	KIT/IASS	H ₂	2013-	Coluna de bolha de estanho líquido	Laboratório, projeto de P&D para desenvolvimento de processos	3
Plasma	Kvaerner	Carbono	1992-2003	Tocha de plasma	Planta piloto, com subsequente aumento de escala (planta Karbomont)	6
Plasma	Kvaerner, Karbomont plant	Carbono	1997-2003	Tocha de plasma	Planta de produção (desativada e desmontada)	8
Plasma	Monolith materials, Seaport plan	Carbono	2014-2018	Tocha de plasma	Planta piloto (desmontada), com subsequente aumento de escala	6
Plasma	Monolith materials, Olive Creek I Plant	Carbono	2016-2020	Tocha de plasma (semelhante a Kvaerner)	Planta de produção de 14.000 ton/ano de carbono, concluída em 2020	8
Plasma	Monolith materials, Olive Creek II Plant	Carbono e amônia	2022-	Tocha de plasma (semelhante a Kvaerner)	Construção da planta de produção de 180.000 ton/ano de carbono e 275.000 ton de amônia, com término planejado para 2025	8
Plasma	Atlantic hydrogen	Mistura de H ₂ /gás natural	2005-2015	Tocha de Plasma	Planta piloto (não colocada em operação), desenvolvimento interrompido por falência	5
Catalítico/ plasma	TOMSK-GAZPROM	H ₂	2008-	Microondas, leito de catalisador de Ni + tocha de plasma	Laboratório, nenhuma informação adicional sobre aumento de escala	3
Catalítico	UOP, HYPRO process	H ₂	1963	Leito fluidizado de 2 estágios com catalisador Ni	Planta do laboratório, o desenvolvimento foi interrompido	4
Catalítico	Florida Solar Energy Center	H ₂	2003-2005	Leito fluidizado de 2 estágios com catalisador carbono	Laboratório, nenhuma informação sobre desenvolvimento futuro	3
Catalítico	Hazer Group	H ₂	2010-	Leito fluidizado de 3 estágios com catalisador Fe	Laboratório, planta piloto programada para 2021	8

Fonte: Adaptado de SCHNEIDER et al. (2020); MONOLITH (2021a); AMMONIA ENERGY (2022)

5. Aspectos Logísticos relacionados ao Negro de Fumo

Nesta seção, são apresentados os aspectos relacionados ao armazenamento, transporte e as questões logísticas mais gerais que dizem respeito ao mercado de negro de fumo. Vale ressaltar que custos com transporte e armazenamento não serão considerados nos cálculos de produção do hidrogênio turquesa constantes do estudo de caso.

5.1. Armazenamento do negro de fumo

O negro de fumo precisa ser armazenado de maneira adequada, de preferência em uma área segura, seca e limpa, sem contaminantes e sem a presença de oxidantes, afastado da exposição a temperaturas elevadas e longe de chamas. Precisa ser armazenado em recipientes fechados, pois ele absorve umidade, além de vapores químicos. Se ele for armazenado de forma a granel, deverá estar sempre coberto. Deve-se tomar cuidado para evitar exposição desnecessária. Os vapores podem gerar eletricidade estática, além de penetrar em caixas elétricas e outros dispositivos, ocasionando riscos elétricos em equipamentos. A combustão de negro de fumo pode liberar monóxido de carbono (CO) que, se combinado novamente com o negro de fumo, pode formar misturas explosivas com o ar. Alguns tipos de negro de fumo contêm traços de CO e, portanto, os procedimentos de entrada em espaços confinados envolvendo a substância devem incluir testes para gases tóxicos. A poeira do negro de fumo espalha-se facilmente através de qualquer corrente de ar ou movimento e, por isso, recomenda-se a adoção de procedimentos de manutenção que evitem a produção de poeira ou que gerem emissões. Com relação a danos causados à saúde, ainda não se pode afirmar que a exposição ao negro de fumo possa resultar em lesões que gerem risco de vida ou doença. Entretanto, a exposição a concentrações elevadas pode produzir desconforto temporário para o trato respiratório superior, o que, por sua vez, pode resultar em tosse e respiração ofegante (ORION, 2015).

5.2. Transporte do negro de fumo

O negro de fumo não é considerado um produto perigoso, podendo ser transportado por rodovias, de acordo com o ADR⁶ (PENTA CARBON, 2021). Ele é classificado como um sólido inflamável ou como substância de auto aquecimento, conforme definido pelas Recomendações das Nações Unidas sobre o Transporte de Mercadorias Perigosas e o Código Marítimo Internacional de Mercadorias Perigosas.

O negro de fumo comercial não é classificado como material perigoso pelas seguintes agências:

- Ministério dos Transportes do Brasil;
- Regulamentações Canadenses de Transporte de Mercadorias Perigosas;

⁶ ADR: é a abreviatura de "Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route", em português "Tratado Europeu sobre transporte internacional de mercadorias perigosas por rodovia".

- Regulamentações Europeias de Transporte de Mercadorias Perigosas por Trem e por Rodovias;
- Organização das Nações Unidas para o Transporte Aéreo Internacional;
- Regulamentação de Materiais Perigosos do Departamento de Transporte dos EUA.

Avanços significativos foram feitos na área de manuseio e transporte de produtos granulados e em pó nos últimos anos. Os novos sistemas para armazenamento e transporte perfeitamente vedados, em particular, têm beneficiado muito a indústria de negro de fumo. Os negros de fumo são comercializados na forma de pó ou peletizados. O negro de fumo em pó pode ser fluidizado pneumaticamente, permitindo o transporte de grandes quantidades por distâncias longas usando grandes volumes de ar. Devido à sua baixa densidade, os negros de fumo em pó não são geralmente enviados em recipientes rígidos ou silos, mas sim embalados em sacos. Os negros de fumo peletizados, por outro lado, são muito mais fáceis de manusear, sendo que quando estão úmidos apresentam uma resistência maior do que quando estão secos ou molhados com óleo (ORION, 2015).

6. Aspectos Econômicos

A produção de hidrogênio turquesa envolve o processo de pirólise, e neste, os custos de produção estão diretamente relacionados aos preços da energia elétrica e do gás natural, bem como à eficiência do processo. Outros aspectos que devem ser considerados em termos de custos são: localização da planta de produção próxima a campos de gás natural, e o fato de que, em termos econômicos, seu processo de produção é mais barato que a eletrólise da água, no que se refere ao consumo de eletricidade (H2WORLDNEWS, 2021) (FSR, 2021).

Atualmente, a indústria já utiliza hidrogênio em diversas aplicações - dentre outros usos, para a dessulfurização de combustíveis e para a produção de amônia, que é utilizada na fabricação de fertilizantes. Entretanto, esse hidrogênio é produzido principalmente a partir de gás natural via reforma a vapor. Como resultado, CO₂ é emitido na atmosfera. A produção de uma tonelada de hidrogênio libera em torno de nove toneladas de CO₂. Com as atuais ambições climáticas, esta rota está, portanto, sob crescente pressão.

Fabricantes de fertilizantes e grupos industriais estão procurando rotas de produção de hidrogênio que não emitam CO₂. Nessa linha de raciocínio, o hidrogênio turquesa teria mercado na indústria de produção de amônia para suprir principalmente fábricas de fertilizantes. Nos EUA, a empresa Monolith iniciou em 2022 a construção de uma planta de hidrogênio turquesa, com produção de 180.000 ton de carbono e 275.000 ton de amônia, e previsão de término de construção em 2025. (H2WORLDNEWS, 2021) (MONOLITH, 2021c) (AMMONIA ENERGY, 2022).

Para a indústria, a pirólise de gás natural oferece uma alternativa interessante de construção de plantas modulares, que poderiam ser instaladas próximas a locais de alta demanda por hidrogênio e negro de fumo, diminuindo, desta forma, o custo com transporte (INDUSTRY&ENERGY, 2020). A Pure Hydrogen Corporation Limited (PH2) e a Synergen Met Pty Limited estabeleceram uma *joint-venture* para desenvolver uma planta modular do tamanho de um contêiner marítimo, com capacidade de produção de cerca de 1.400 kg de hidrogênio e 4.200 kg de negro de fumo, com previsão de início no segundo semestre de 2022 (PUREHYDROGEN, 2021) (H2 BULLETIN). Vale ressaltar que as plantas sob demanda são particularmente interessantes, pois são de fácil ampliação.

Um desafio econômico nos processos de pirólise de gás natural para produção de H₂ é o destino das grandes quantidades de negro de fumo formado, uma vez que o processo de pirólise atualmente, para ser economicamente viável, ainda depende da receita gerada pelo negro de fumo. A possibilidade de uso mais viável para o negro de fumo é a indústria de borrachas e plásticos, como já mencionado, principalmente para a produção de pneus. Vale ressaltar que a empresa Monolith estabeleceu uma parceria com a Goodyear Tire & Rubber, único fabricante de pneus com sede nos EUA, para utilização do negro de fumo a ser produzido em sua planta de Olive Creek II, Nebraska, que está em construção (AMMONIA ENERGY, 2022).

Também existe a possibilidade de controlar a morfologia do carbono produzido a partir da reação de pirólise de gás natural, para a formação de nanotubos de carbono, grafeno, carbonos amorfos e grafiticos e fibras de carbono. Esses diferentes produtos de carbono podem encontrar inúmeras aplicações que exploram suas propriedades elétricas, ópticas, mecânicas, químicas e de superfície únicas. Contudo, se nada disso for suficiente para absorver todo o carbono formado, pode-se sempre colocá-lo de volta na terra de onde veio.

Apesar de não ser a melhor alternativa de aproveitamento, o negro de fumo é útil como fertilizante. Produto não tóxico para as plantas e contendo pequenos poros, esse produto permite que o ar se difunda no solo, o que ajuda as raízes das plantas a respirar. O negro de fumo também tem a capacidade de melhorar a disponibilidade e retenção de nutrientes. Também é quimicamente muito estável em comparação a fertilizantes orgânicos, e não se decompõe ao longo do tempo em dióxido de carbono, oferecendo a vantagem de permanecer no solo, com suas qualidades benéficas por centenas de anos (ADVANCED SCIENCE, 2018).

Conforme já comentado, a produção comercial de H₂ turquesa depende, primariamente, da economia do processo e da venda do negro de fumo. O investimento varia com a escolha da tecnologia e a escala das operações. Mesmo assim, pode-se definir alguns preços alvos com base nas informações conhecidas no momento.

De acordo com o estudo realizado por DAGLE (2017), para o preço de venda do H₂ de US\$ 4,00/Kg, pode-se representar o custo do gás natural como uma porcentagem X (%) no processo de pirólise para produção do H₂ turquesa e do negro de fumo. Esse valor de X irá aumentar conforme o amadurecimento deste processo de produção. A tecnologia de produção do H₂ turquesa ainda apresenta TRL baixo (entre 3-6), principalmente nas rotas térmica e catalítica; porém, com o seu desenvolvimento e o aumento de escala, provavelmente ocorrerá uma diminuição nos custos de produção. Sabe-se também que, para cada 1 kg de hidrogênio, são formados 3 kg de negro de fumo. Essas afirmações permitem definir o menor preço para o negro de fumo, no qual o processo ainda será economicamente viável (DAGLE, 2017).

A Figura 19 mostra a relação entre o preço de equilíbrio do negro de fumo e o custo do gás natural como porcentagem X (%) no processo, para três preços diferentes de gás natural.

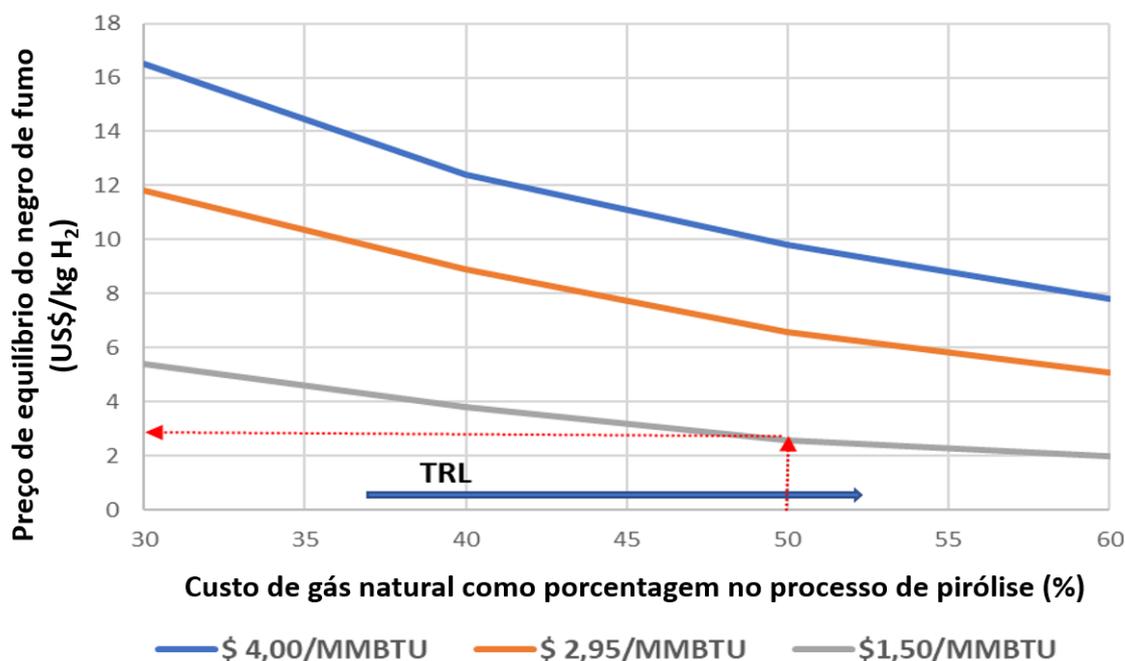


Figura 19. Preço de equilíbrio do negro de fumo versus custo de gás natural como porcentagem no processo de pirólise.

Nota: Preço de H₂ = US\$ 4,00/kg

Fonte: DAGLE et al. (2017)

É possível verificar pela Figura que, para um preço de venda do H₂ de US\$ 4,00/kg, considerando X = 50% e o preço do gás natural de US\$ 1,50/MMBtu, o preço de venda de equilíbrio do negro de fumo formado é de US\$ 3,00/kg de H₂ produzido. Considerando a produção de 3 kg de negro de fumo por quilo de hidrogênio, conclui-se que o preço mínimo de venda do negro de fumo não pode ser inferior a US\$ 1,00 /kg, para tornar o processo viável. Ainda segundo a Figura, com X = 50 % e o preço do gás natural de US\$ 2,95/MMBtu, o preço de venda do produto de carbono é de aproximadamente US\$ 6,5/kg H₂ produzido, ou seja, o preço mínimo de venda não pode ser inferior a US\$ 2,17/kg de negro de fumo.

O preço do carbono sólido depende da sua estrutura, e pode variar de alguns centavos de dólar por quilo, como é o caso do negro de fumo, até centenas de dólares por quilo, como é o caso dos nanotubos de carbono. Entretanto, verifica-se que a quantidade de hidrogênio turquesa produzido depende da demanda de mercado do carbono sólido formado, decrescendo de milhões de toneladas quando o negro de fumo é produzido, para milhares de toneladas quando se produz fibra de carbono. A Tabela 4 mostra a análise de mercado para estes potenciais produtos de carbono (DAGLE, 2017).

Tabela 4. Análise de mercado para potenciais produtos de carbono

Tipo de Carbono	Tipos de Aplicação	Preço Esperado para o Carbono	Mercado Global de carbono (ton/ano)	Produção de hidrogênio (ton)
Negro de Fumo	Pneus, plásticos, tintas e revestimentos de alta performance	US\$ 0,4 - 2/kg, dependendo dos parâmetros do produto	16,4 M	5,4 M
Grafite	Baterias de lítio	Acima de US\$ 10/kg	250 K	83 K
Fibra de Carbono	Automóveis, turbinas eólicas, compósitos e materiais têxteis	US\$ 25-113/kg dependendo do produto	100 K	33,3 K
Nanotubos de Carbono	Polímeros, materiais eletrônicos	US\$ 0,10 – 600/kg dependendo da aplicação	20 K	6,7 k
Coque agulha	Eletrodos de grafite	US\$ 1,5/kg	1,5 M	~0,5 M

Nota: K = mil, M = milhão, ton = tonelada métrica.

Fonte: DAGLE et al. (2017)

Vale ressaltar que o processo de pirólise do gás natural não é realizado até a presente data em larga escala, como ocorre, por exemplo, no caso do hidrogênio cinza, tratando-se, portanto, de uma tecnologia ainda não totalmente madura. Entretanto, já existe uma planta de produção de H₂ turquesa (Oliver Creek I), com produção de 14.000 ton/ano de carbono, da Monolith, nos EUA. (MONOLITH, 2021a; HARRISON, 2021).

7. Estudo de caso

O estudo de caso objeto desta seção foi desenvolvido para verificar a viabilidade de produção do H₂ turquesa no Brasil. Levaram-se em consideração informações obtidas em publicações nacionais e internacionais. Foram avaliados os aspectos técnicos, econômicos e logísticos para a implementação de uma planta de produção de hidrogênio turquesa via pirólise do gás natural.

7.1. Contextualização do estudo de caso

Muitos projetos de produção de hidrogênio no mundo estão sendo feitos principalmente em zonas costeiras, por estarem dentro de complexos petroquímicos, perto de portos e com acessos multimodais, ou seja, todos com possibilidades de uso do hidrogênio e de escoamento da produção, além da existência de dutos para movimentação de gás natural. Nesse sentido, a implantação de uma unidade de produção de H₂ turquesa no Brasil poderia ter, como possíveis localidades, as cidades de Paulínia/SP, Cubatão/SP ou Camaçari/BA.

No sudeste do Brasil, a cidade de Cubatão, em São Paulo, abriga um polo petroquímico, siderúrgico, de fertilizantes e de logística, localizado a 16 km do Porto de Santos. A cidade de Paulínia, no mesmo estado, embora esteja mais distante da costa, abriga o maior polo petroquímico da América Latina, localizado a 200 km do mesmo porto. Por sua vez, Camaçari, na região nordeste do País, possui interligações por dutos com o Porto de Aratu/BA e adjacências.

No que se refere à demanda do H₂ produzido, em qualquer um dos pontos assinalados, o hidrogênio poderia ser utilizado em complexos petroquímicos. No caso de Cubatão, poder-se-ia aproveitar a oportunidade de usar o H₂ no Porto de Santos como combustível de empilhadeiras, ou fornecê-lo para outras demandas, tais como indústrias de óleos e gorduras, produção de metanol ou fábricas de fertilizantes na região. No caso de Camaçari, o hidrogênio poderia ser incorporado, também, nas fábricas de fertilizantes da Região Nordeste, que poderiam reforçar a produção de ureia já existente em Camaçari/BA e Laranjeiras/SE, ou até mesmo futuros projetos consumidores de hidrogênio na região.

Essas alternativas são ainda mais interessantes quando se tem em conta que as três fábricas de fertilizantes no Brasil passaram por processo de hibernação e que, apenas posteriormente as plantas de Sergipe e da Bahia foram arrendadas, enquanto a unidade do Paraná permanece fora de operação (AGÊNCIA BRASIL, 2020a; AGÊNCIA BRASIL, 2020b).

Quanto ao consumo de negro de fumo produzido durante a pirólise, considera-se que este subproduto também poderia ser vendido ao mercado, apresentando vantagens ambientais e de receitas adicionais que poderiam tornar a comercialização do H₂ turquesa mais atrativa. A produção de negro de fumo no Brasil chegou em torno de 300.000 ton/ano em 2018, sendo a empresa Aditya Birla Group a líder do mercado (ZARBIN; ORTH, 2019). Contudo, este processo tradicional de produção através da pirólise de óleo emite CO₂, enquanto o negro de fumo produzido concomitante ao H₂ turquesa seria ecologicamente vantajoso, uma vez que a pirólise do gás natural produz o negro de fumo sem a emissão de CO₂ e poderia, gradualmente, ser substituído em produtos que o utilizam através de processos convencionais.

Entretanto, é preciso ficar atento ao ciclo de vida do negro de fumo, pois a maior parte desse produto é utilizada na indústria da borracha, principalmente na fabricação de pneus. Para o negro

de fumo continuar a ser um produto livre de emissões, o descarte correto dos pneus apresenta-se como um fator primordial. Existem algumas opções para lidar com pneus inservíveis: armazenamento, reutilização e recauchutagem. Assim, ao conduzir o gerenciamento efetivo dos pneus inservíveis de forma a evitar que sejam queimados (liberando CO₂) ou descartados incorretamente na natureza, a pirólise do gás natural passa a ser uma alternativa viável para produção do H₂. Esse cuidado é fundamental para garantir a estratégia de produção do hidrogênio turquesa como uma opção de hidrogênio de baixo carbono.

7.2. Premissas econômicas e resultados

Por se tratar de uma tecnologia recente, ainda há dificuldade para obtenção de informações sobre a produção de hidrogênio pelo processo de pirólise do gás natural. Consideraram-se, para os cálculos, os custos de investimento (CAPEX) publicados em MACHHAMMER, BODE e HORMUTH (2016) e uma parcela relativa ao OPEX fixo. Adicionalmente, considerou-se, como OPEX variável, o consumo de gás natural e de eletricidade. Tanto a eletricidade quanto o gás natural consideraram os valores médios no Brasil em 2021 (BEIS, 2021).

Com relação ao CAPEX, assumiu-se o valor encontrado na literatura de € 2.500,00/ton H₂, o qual, convertido para dólar, utilizando-se uma taxa de câmbio para o mesmo ano de referência (2016), foi equivalente à US\$ 2.900,00/ton H₂ (MACHHAMMER; BODE; HORMUTH, 2016). Este valor, atualizado pelo CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) para a data base de outubro de 2021, resultou em um valor de US\$ 3.712,00/ton H₂, utilizado neste estudo de caso.

Quanto ao OPEX fixo, foi considerada a mão de obra direta, administração/despesas gerais, e manutenção, sendo apontado como 4% dos custos de OPEX variável, valor arbitrário baseado em experiência da equipe. Esses valores foram considerados desta forma, por ainda não existirem dados disponíveis de plantas comerciais em funcionamento. Vale ressaltar que o OPEX não incluiu o custo de compressão do hidrogênio nem o de transporte.

Com relação à energia elétrica utilizada no processo de pirólise, assumiu-se que na produção de H₂, pela termodinâmica do processo, a energia necessária foi de 7,23 kWh por quilo de hidrogênio produzido (MACHHAMMER; BODE; HORMUTH, 2016). Para que o processo de produção seja mais ambientalmente favorável, considerou-se que o suplemento de energia elétrica para a produção de H₂ turquesa será proveniente de fontes renováveis (por exemplo energia hidráulica, eólica ou solar). Vale ressaltar que, em 2020, a participação das fontes renováveis na matriz elétrica brasileira foi de 83 % (EPE, 2021b). Considerou-se, no estudo, o valor de eletricidade como um valor médio de 2016 atualizado para o ano de 2021 através do índice CEPCI. O valor obtido foi de aproximadamente R\$ 540,00/MWh. Este valor foi convertido para dólares a uma taxa de R\$ 5,40 por US\$, obtendo-se um valor de energia de US\$ 100,00/MWh (FIRJAN, 2016).

Quanto ao preço de gás natural, foram considerados os patamares de 4, 6, 8, 10 e 12 US\$/MMBtu. Entretanto, adotou-se como cenário de preços mais provável para o gás natural o valor de US\$ 6/MMBtu, referente ao preço médio da molécula de gás natural somada ao transporte vigente no Brasil nos últimos anos (MME, 2021b). Para a elaboração do estudo de caso, utilizou-se um período de depreciação de 10 anos. A Tabela 5 resume os valores assumidos para a produção de hidrogênio turquesa em uma planta de pirólise.

Tabela 5. Valores utilizados para a produção de H₂ pelo processo de pirólise do gás natural

Parâmetro	Unidade	Valor
CAPEX	US\$/ton H ₂	3.712,00
OPEX	% dos custos totais	4
Custo da eletricidade	US\$/MWh	100,00
Preço de gás natural	US\$/MMBtu	4, 6, 8, 10, 12
Depreciação	Ano	10

Fonte: Elaboração própria com base em MACHHAMMER; BODE; HORMUTH (2016) e FIRJAN (2016)

A metodologia de cálculo considerou, inicialmente, o consumo de gás natural de 1 Mm³/dia, o que equivale à produção de hidrogênio de 60.690 toneladas/ano. Considerou-se também a planta de hidrogênio operando 340 dias ao ano, partindo-se do princípio de que a mesma necessita de paradas para manutenção (caso base).

Foi considerada, neste estudo, uma produção máxima de negro de fumo no Brasil igual ao valor de 300.000 ton/ano, conforme ZARBIN e ORTH (2019), devendo-se destacar que esta produção pode ser maior devido a potenciais crescimentos deste mercado após o ano de 2018. Neste contexto, foram simuladas diferentes capacidades de planta de produção, variando entre 6.069 e 60.690 ton H₂/ano, o que produziria, no máximo, uma quantidade de 182.070 ton/ano de negro de fumo. Vale ressaltar que a maior planta a ser considerada neste estudo (60.690 ton H₂/ano) poderia ser implementada no mercado brasileiro, deslocando eventuais produções de negro de fumo pelo atual processo de pirólise de óleo (emissor de CO₂).

O valor de CAPEX foi proporcional à produção de hidrogênio a partir de dados teóricos, enquanto o consumo de energia elétrica foi proporcional à quantidade de gás natural consumida. Neste estudo, considerou-se somente a energia elétrica envolvida no processo de pirólise. A Tabela 6 apresenta os dados diários de simulação da operação de uma planta de pirólise, com diferentes capacidades de produção de hidrogênio turquesa e negro de fumo.

Tabela 6. Dados diários de simulação da operação de uma planta de pirólise, com diferentes capacidades de produção de hidrogênio turquesa e negro de fumo

Gás natural (Mm ³ /dia)	Gás natural MMBtu	CH ₄ (ton/dia)	H ₂ (ton/dia)	Negro de fumo (ton/dia)	Eletricidade (MWh)
0,1	4	71,4	17,8	53,5	129,1
0,2	8	142,8	35,7	107,0	258,1
0,3	12	214,2	53,5	160,6	387,2
0,4	16	285,6	71,4	214,2	516,2
0,5	20	357,0	89,2	267,7	645,3
0,6	24	428,4	107,1	321,3	774,3
0,7	28	499,8	124,9	374,8	903,4
0,8	32	571,2	142,8	428,4	1032,4
0,9	36	642,6	160,6	481,9	1161,5
1	40	714,0	178,5	535,7	1290,6

Fonte: Elaboração própria.

Os valores de CAPEX e OPEX, o custo de gás natural e o custo de energia elétrica, calculados em relação às diferentes capacidades de produção anual de hidrogênio turquesa pelo processo de pirólise, estão demonstrados na tabela a seguir.

Tabela 7. Estimativas de CAPEX, OPEX, eletricidade e gás natural para diferentes capacidades de produção de hidrogênio turquesa, em ton/ano.

H₂ (ton/ano)	CAPEX (MMUS\$/ano)	OPEX (MMUS\$/ano)	Eletricidade (MMUS\$/ano)	Gás Natural (MMUS\$/ano)
6.069	22,53	3,82	4,38	8,16
12.138	45,06	4,03	8,77	16,32
18.207	67,58	4,24	13,16	24,48
24.276	90,11	4,46	17,55	32,64
30.345	112,64	4,70	21,93	40,80
36.414	135,17	4,94	26,32	48,96
42.483	157,70	5,20	30,71	57,12
48.552	180,23	5,48	35,10	65,28
54.621	202,75	5,77	39,49	73,44
60.690	225,28	6,07	43,88	81,60

Nota: Ano de referência 2021, Taxa de câmbio: 1 US\$= R\$ 5,40; Preço da energia elétrica igual a US\$ 100,00/MWh; Preço médio do gás natural igual a US\$ 6/MMBtu

Fonte: Elaboração própria com base em FIRJAN (2016); MACHHAMMER; BODE; HORMUTH (2016) e ANP (2021).

Considerando-se o valor do gás natural de US\$ 6,00/MMBtu e o consumo de 7,23 MWh/ton H₂ (MACHHAMMER; BODE; HORMUTH, 2016), ao preço de energia elétrica de US\$ 100,00/MWh, calcularam-se as relações dos custos de produção da tonelada de hidrogênio, para capacidades de produção de 6.069 a 60.960 ton/ano. Os percentuais referentes ao CAPEX, OPEX, gás natural e energia elétrica estão demonstrados na Figura 20.

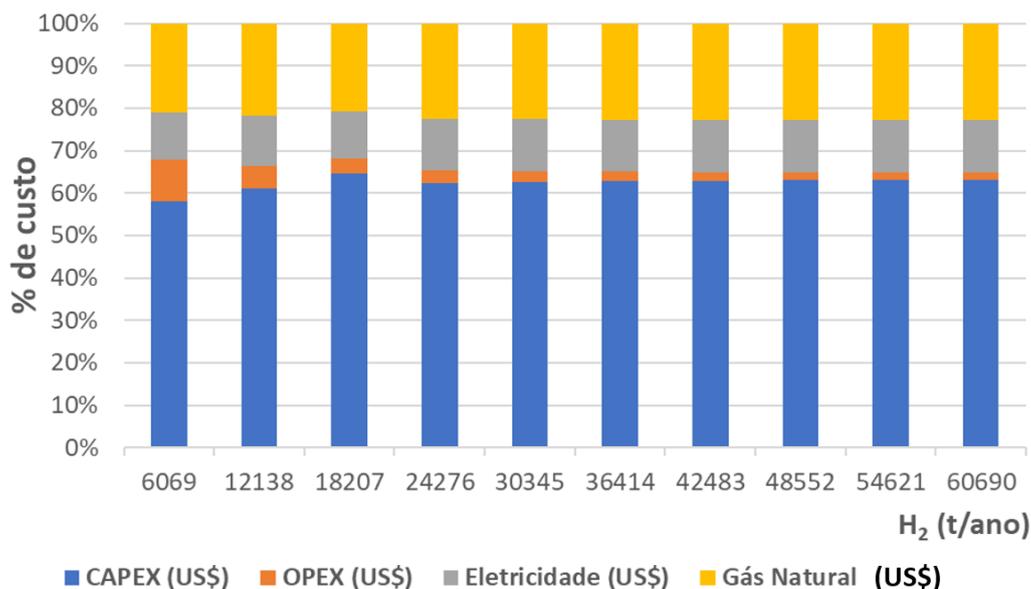


Figura 20. Distribuição de custos para diferentes capacidades de produção de hidrogênio turquesa

Notas: Ano de referência 2021, Taxa de câmbio: 1 US\$= R\$ 5,40; Preço da energia elétrica igual a US\$ 100,00/MWh; Preço médio do gás natural igual a US\$ 6/MMBtu
Fonte: Elaboração própria com base em FIRJAN (2016), MACHHAMMER, BODE, HORMUTH (2016) e ANP (2021).

A partir destes dados, foram calculados os custos de produção de H₂, em US\$/kg, para as várias capacidades de produção mencionadas, de 6.069 a 60.690 ton H₂/ano. Estes custos foram calculados pela Equação 3:

$$\text{Custos de produção de Hidrogênio} = \frac{\text{Total de gastos}}{\text{Quantidade de Hidrogênio produzido}} \quad \text{Equação 3}$$

Os custos de produção do hidrogênio turquesa variaram entre US\$ 3,07/kg a US\$ 2,54/kg para as produções anuais de 6.069 e 60.690 t H₂/ano, respectivamente. A redução do custo de produção do H₂ foi de US\$ 0,53/kg, o que corresponde a 17% no valor final por quilo do hidrogênio turquesa produzido. A Tabela 8. apresenta o custo da produção do hidrogênio turquesa e sua respectiva redução em função do volume de produção.

Tabela 8. Custos de produção do H₂ turquesa e sua respectiva redução em função do volume de produção

H ₂ (ton/ano)	Custo de produção H ₂ (US\$/kg)	Eletricidade (MMUS\$)	Redução de custo (%)
6.069	3,07	4,38	-
12.138	2,77	8,77	9,73
18.207	2,67	13,16	12,95
24.276	2,62	17,55	14,55
30.345	2,59	21,93	15,49
36.414	2,57	26,32	16,11
42.483	2,56	30,71	16,55
48.552	2,55	35,10	16,86
54.621	2,54	39,49	17,10
60.690	2,54	43,88	17,28

Notas: Ano de referência 2021, Taxa de câmbio: 1 US\$= R\$ 5,40

Fonte: Elaboração própria.

A

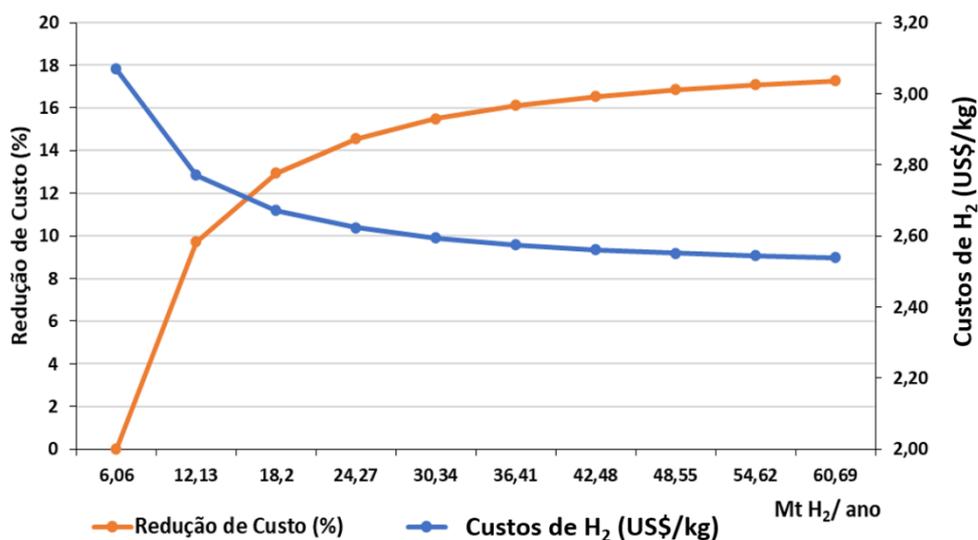


Figura 21 apresenta o comportamento do custo da produção do hidrogênio turquesa (US\$/kg) e sua respectiva redução (%) em função do volume de produção (mil ton H₂/ano). Neste estudo, o preço do gás natural foi fixado em US\$ 6,00/MMBtu.

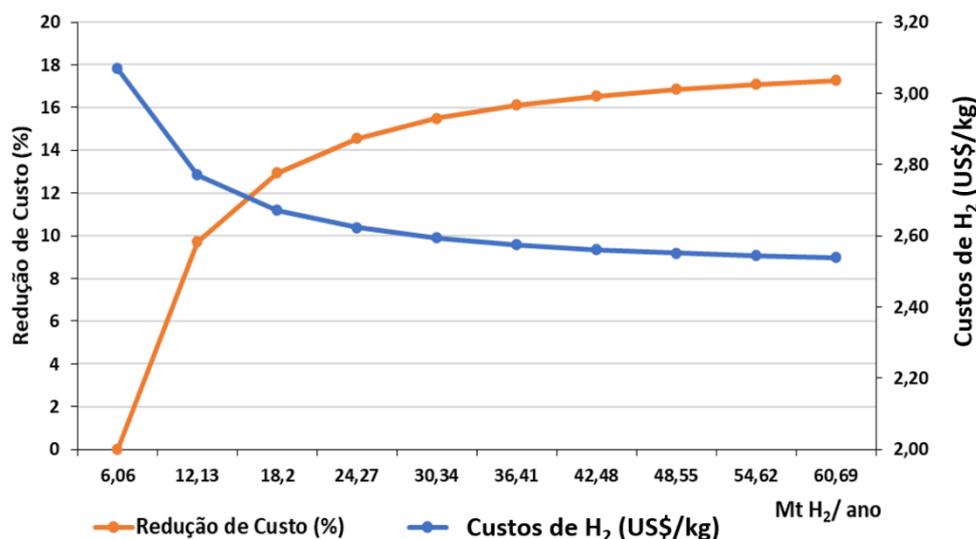


Figura 21. Custo da produção do hidrogênio turquesa (US\$/kg) e sua respectiva redução (%) em função do volume de produção (mil ton H₂/ano)

Notas: Ano de referência 2021; Taxa de câmbio: 1 US\$= R\$ 5,40

Fonte: Elaboração própria.

O custo de produção de hidrogênio poderia ser menor se fosse levada em consideração a receita obtida pela venda do negro de fumo. Considerando que, a cada 1 kg de hidrogênio turquesa produzido, também são produzidos paralelamente 3 kg de negro de fumo (sem custo adicional), este negro de fumo poderia ser comercializado e sua receita abatida no preço de produção do H₂. Fazendo uma rápida análise, se o negro de fumo fosse vendido a US\$ 0,20/kg (AMMONIA ENERGY, 2022), que é o preço de mercado do coque siderúrgico, a geração de receita por esta venda seria US\$ 0,60 (3 kg x US\$ 0,20/kg = US\$ 0,60). Este valor reduziria o preço de custo de produção de 6.069 ton/ano, correspondente a US\$ 3,07/kg H₂, para US\$ 2,47/kg H₂.

A Tabela 9 apresenta os custos de produção do hidrogênio turquesa (US\$/kg) em função das capacidades de produção de hidrogênio (ton/ano), variando-se o preço do gás natural (US\$/MMBtu).

Tabela 9: Custos de produção do H₂ turquesa para diferentes capacidades de produção e preços de gás natural

Produção de H ₂ (ton/ano)	Preço do Gás Natural (US\$/MMBtu)					Custos do H ₂ (US\$/kg)
	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	
6.069	2,62	3,07	3,52	3,97	4,41	
12.138	2,32	2,77	3,22	3,67	4,11	
18.207	2,22	2,67	3,12	3,57	4,02	
24.276	2,17	2,62	3,07	3,52	3,97	
30.345	2,15	2,59	3,04	3,49	3,94	
36.414	2,13	2,57	3,02	3,47	3,92	
42.483	2,11	2,56	3,01	3,46	3,91	
48.552	2,10	2,55	3,00	3,45	3,90	
54.621	2,10	2,54	2,99	3,44	3,89	
60.690	2,09	2,54	2,99	3,44	3,88	

Notas: Ano de referência 2021, Taxa de câmbio: 1 US\$= R\$ 5,40
Fonte: Elaboração própria.

Vale ressaltar que o custo do H₂ pode ser reduzido mediante a venda de negro de fumo formado no processo de produção, que pode variar de US\$ 200,00/ton a US\$ 1000,00/ton (AMMONIA ENERGY, 2022). A Tabela 10 mostra os custos do hidrogênio (US\$/kg) considerando a receita obtida pela venda do negro de fumo no valor de US\$ 200,00/ton (DAGLE, 2017), para diferentes capacidades de produção de H₂ (ton/ano) e preços do gás natural (US\$/MMBtu).

Tabela 10. Custos de produção do H₂ turquesa com a receita obtida pela venda do negro de fumo, para diferentes capacidades de produção e preços de gás natural

Produção de H ₂ (ton/ano)	Preço do Gás Natural (US\$/MMBtu)					Custos do H ₂ (US\$/kg)
	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	
6.069	2,02	2,47	2,92	3,37	3,81	
12.138	1,72	2,17	2,62	3,07	3,51	
18.207	1,62	2,07	2,52	2,97	3,42	
24.276	1,57	2,02	2,47	2,92	3,37	
30.345	1,55	1,99	2,44	2,89	3,34	
36.414	1,53	1,97	2,42	2,87	3,32	
42.483	1,51	1,96	2,41	2,86	3,31	
48.552	1,50	1,95	2,40	2,85	3,30	
54.621	1,50	1,94	2,39	2,84	3,29	
60.690	1,49	1,94	2,39	2,84	3,28	

Notas: Ano de referência 2021, Taxa de câmbio: 1 US\$= R\$ 5,40
Fonte: Elaboração própria.

Pode-se observar que a receita gerada pela venda do negro de fumo é um fator importante no aumento da viabilidade econômica do processo de produção do H₂ turquesa. Neste estudo de caso, foram adotadas premissas conservadoras, atribuindo-se ao negro de fumo o menor preço de mercado encontrado, mas vale ressaltar que este produto pode atingir um valor maior do que o aqui utilizado.

7.3. Considerações Finais do Estudo de Caso

O principal objetivo deste estudo de caso foi avaliar o custo de produção do hidrogênio turquesa via processo de pirólise. Foram definidos parâmetros baseados em dados de literatura, e foram sugeridos locais de implantação de unidade de produção de hidrogênio e negro de fumo próximos a possíveis consumidores. Apesar das simplificações feitas na análise de custo, os dados são representativos e indicam que a pirólise pode ser uma alternativa para a produção de hidrogênio com baixa emissão de CO₂.

A análise dos resultados do estudo de caso indica que o custo do hidrogênio turquesa é mais sensível ao custo do gás natural do que à capacidade de produção da planta, mesmo com a receita obtida pela venda do negro de fumo. É relevante destacar que essa característica do hidrogênio turquesa é semelhante ao comportamento do hidrogênio cinza, no qual foi observada uma maior influência do preço do gás que da capacidade da planta, mesmo que a tecnologia utilizada no hidrogênio cinza já seja madura e bem estabelecida no mercado. Isso pode revelar que o hidrogênio turquesa é diferente do hidrogênio azul, que ainda apresenta custos de unidades de CCUS elevados, o que se traduz em maior influência do CAPEX destas unidades no custo final do hidrogênio azul produzido (EPE, 2022a; EPE, 2022b).

É importante citar que o subproduto negro de fumo gerado na pirólise pode ser utilizado na indústria siderúrgica como coque, além do tradicional uso na indústria da borracha. Atualmente, todo o coque utilizado nessa indústria provém de carvão mineral e de pirólise de óleos pesados (CARVALHO, 2021). No Brasil, parte desse coque está sendo substituído por carvão vegetal. Uma outra possível substituição seria a utilização do coque produzido pela pirólise do gás natural, o que viabilizaria o aumento da produção do hidrogênio turquesa. Também é possível produzir carbono de elevada qualidade, apresentando, assim, preço mais elevado - o que acaba por tornar a produção de hidrogênio por esta rota, mais atrativa economicamente.

8. Considerações finais

Esta Nota Técnica descreve uma rota de produção de hidrogênio na qual o processo ocorre sem a emissão de CO₂. O hidrogênio turquesa é produzido via pirólise do gás natural, tendo como subproduto o negro de fumo, uma forma sólida do carbono. Variações no processo de produção podem gerar outras formas de carbono sólido, como nanotubos e nanofibras de carbono, carbono grafite e grafeno, por exemplo. Vários processos de pirólise foram descritos, destacando-se suas vantagens e desvantagens, o custo de produção do hidrogênio, a qualidade do negro de fumo produzido e como o seu preço tem influência neste custo de produção.

O processo de pirólise do gás natural ainda não é totalmente viável economicamente para a produção de hidrogênio, dependendo muito da receita gerada pela venda do subproduto negro de fumo, até porque são geradas 3 toneladas de negro de fumo para cada 1 tonelada de hidrogênio produzido. Vale ressaltar a iniciativa da empresa Monolith, que estabeleceu uma parceria com a Goodyear Tire & Rubber, único fabricante de pneus com sede nos EUA, para utilização do negro de fumo a ser produzido em sua planta de Olive Creek II, que está em construção (AMMONIA ENERGY, 2022).

Este processo pode produzir outras formas de carbono sólido além do negro de fumo, dependendo das condições definidas. Dentre estas, pode-se destacar a fibra de carbono utilizada na indústria aeroespacial, os nanotubos de carbono utilizados na indústria de eletrônicos e o carbono grafite, que é utilizado na produção de grafeno. Todos estes produtos possuem valor de mercado elevado, quando comparados ao negro de fumo. Entretanto, apesar destas formas de carbono gerarem uma receita que torna o processo de produção do hidrogênio turquesa economicamente viável, a quantidade de hidrogênio gerado nesse processo é baixa, não chegando a 100 mil t/ano, enquanto a produção de negro de fumo para o mercado de borracha e plástico produz 5,4 milhões de toneladas de hidrogênio/ano (DAGLE et al., 2017).

A receita da venda de negro de fumo poderia reduzir os custos do hidrogênio turquesa caso haja um razoável desenvolvimento da indústria de borracha, principalmente da produção de pneus, um produto que tem cerca de 40% em peso de negro de fumo. É verdade que o produto destinado aos pneus possui menor valor, mas é compensado pela demanda, pois o volume total da indústria global de pneus atingiu 1,5 bilhão de unidades em 2020 e deve atingir 1,8 bilhão em 2023 (MARTINEZ, 2019; MORDOR INTELLIGENCE, 2021; MONTEIRO, 2015; CABOT, 2022). Esta receita ajudaria na economia de todo esse processo, porém ainda não é possível prever o impacto que o excedente de produção do negro de fumo causaria no mercado.

Entretanto, com relação ao lado ambiental, deve-se tomar cuidado com o destino dos pneus usados, sempre lembrando que o descarte inadequado pode gerar prejuízos ao meio ambiente. O processo de produção do hidrogênio turquesa não emite CO₂, mas se for considerado o ciclo de vida do negro de fumo formado no processo, este valor de emissão pode ser consideravelmente elevado. No Brasil, os fabricantes e importadores de pneus são responsáveis por coletar e destinar adequadamente os pneus inservíveis (Resolução CONAMA 416 de 30 de setembro de 2009).

Uma das alternativas para incentivar a produção de hidrogênio turquesa seria substituir as plantas convencionais de produção de negro de fumo, que utilizam petróleo pesado e carvão como

matéria prima e emitem uma grande quantidade de CO₂ para a atmosfera, por plantas de pirólise de gás natural.

O estudo de caso propôs a construção de uma planta de hidrogênio turquesa localizada em regiões próximas à costa brasileira e/ou polos petroquímicos, pela disponibilidade de gás natural e de infraestrutura disponível para sua entrega. Também se considerou que poderia ser uma oportunidade interessante usar o hidrogênio no porto. Nesse contexto, sugere-se utilizá-lo como combustível de empilhadeiras ou em fábricas de fertilizantes localizadas próximas à planta de produção de hidrogênio turquesa. O hidrogênio também poderia ser usado na indústria brasileira para a produção e exportação de produtos de baixo carbono destinados aos mercados externos - que demandam e remuneram esse ativo ambiental. Vale ressaltar que os custos de produção e a demanda de negro de fumo e H₂ serão os principais fatores a determinar a capacidade de produção ideal e a localização mais adequada dessas plantas. A análise técnico-econômica do estudo sugere que o custo de produção de H₂ varia entre US\$ 2,47/kg e US\$ 1,94/kg, respectivamente para as capacidades mínima e máxima de produção de hidrogênio turquesa, a um preço de gás natural de US\$ 6,00/MMBtu, já considerando a receita gerada pela venda do negro de fumo.

É importante citar também a questão da certificação de origem do hidrogênio, pois é preciso ter certeza com relação à forma como ele foi produzido. Poderá haver no mercado uma competição entre formas diferentes de produção, e para o comprador é importante saber a origem e a forma de produção do hidrogênio. Neste sentido, o hidrogênio turquesa poderia se beneficiar da certificação de origem visto que esta documentação poderia evidenciar a utilização de energia proveniente de fontes renováveis e a não emissão de CO₂ durante seu processo de produção, o que poderia trazer vantagens competitivas a esta fonte de H₂ mesmo sendo obtida a partir do gás natural, um combustível fóssil. Ainda não existem normas de certificação do hidrogênio. Entretanto, a União Europeia vem trabalhando em um certificado de garantia de origem.

Existe a previsão de que a demanda global por hidrogênio chegará a 200 milhões de toneladas até 2030, que serão usados principalmente na indústria e no transporte, com estimativas de crescimento de 3,5% ao ano. Considerando que a maior parte do hidrogênio produzido é realizada a partir de recursos fósseis, para que o hidrogênio se torne uma alternativa ambientalmente correta, é necessário garantir um impacto mínimo sobre os recursos naturais em todo o ciclo de vida do produto, criando para isso o hidrogênio com garantia de origem, "Hydrogen GO". A fase 1 do projeto da União Europeia começou em 2014 e já se encontra na fase 3 de desenvolvimento (CERTIFHY, 2021).

9. Referências Bibliográficas

- ADVANCED SCIENCE, 2018. Decarbonizing Natural Gas: Methane Fuel without Carbon Dioxide. Disponível em: <<https://www.advancedsciencenews.com/decarbonizing-natural-gas-methane-fuel-without-carbon-dioxide/>>. Acesso em: fev. 2022.
- AGÊNCIA BRASIL, 2020a. Petrobras arrenda fábricas de fertilizantes na Bahia e em Sergipe. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2020-08/petrobras-arrenda-fabricas-de-fertilizantes-na-bahia-e-em-sergipe>>. Acesso em: mar. 2022.
- _____, 2020b. Fábrica de fertilizantes da Petrobras no Paraná encerra atividades. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2020-01/fabrica-de-fertilizantes-da-petrobras-no-parana-encerra-atividades>>. Acesso em: mar. 2022.
- ALVES, J. H. Tecnologias de Produção de Hidrogênio. Disponível em: <<http://www.palotina.ufpr.br/portal/bioenergia>>. Acesso em: out. 2021.
- AMMONIA ENERGY, 2022. Carbon black for tire production. Disponível em: <<https://www.ammoniaenergy.org/articles/monolith-materials-new-deal-with-goodyear-1-billion-loan-from-doe/>>. Acesso em: fev. 2022.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2021. Boletim Mensal da Comercialização do Gás Natural. Out. 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/>>. Acesso em: nov. 2021.
- BAKER MCKENZIE, 2020. Shaping Tomorrow's Global Hydrogen Market. Jan. 2020. Disponível em: <<https://www.bakermckenzie.com/en/insight/publications/2020/01/shaping-tomorrows-global-hydrogen-market>>. Acesso em: out. 2021.
- BASF, 2021. Methane Pyrolysis. Energy and Climate Protection. Our Carbon Management. New technologies Disponível em: <<https://www.basf.com/global/en/who-we-are/sustainability/we-produce-safely-and-efficiently/energy-and-climate-protection/carbon-management/innovations-for-a-climate-friendly-chemical-production.html#text-1002215085>>. Acesso em: nov. 2021.
- BEIS, 2021. Department for Business, Energy & Industrial Strategy. Hydrogen Production Costs Aug. 2021. Disponível em: <<https://www.gov.uk/government/publications/hydrogen-production-costs-2021>>. Acesso em: out. 2021.
- BROMBERG, L.; COHN, D.R.; RABINOVICH, C. O.; O'BRIE, C.; HOCHGREB, S., 1998. Plasma reforming of methane. In: *Energy and Fuels*, v. 12, n. 1, p. 11–18, 1998.
- CAI, H.; KRZYWICKI, A.; OBALLA, M. C., 2002. Coke formation in steam crackers for ethylene production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 41, n. 3, p. 199–214.
- CABOT, 2022. Negros de fumo reforçantes para elastômeros. Disponível em: <<https://www.cabotcorp.com.br/solutions/products-plus/carbon-blacks-for-elastomer-reinforcement>>. Acesso em: fev. 2022.
- CAMPOS, M.; LEÃO, C.; AMORIM, L. O, 2021. O hidrogênio como fonte de energia: uma visão regulatória (1). [s.l: s.n.]. Mar. 2021. Disponível em:

<http://gesel.ie.ufrj.br/app/webroot/files/publications/08_campos_09.03.2021.pdf>. Acesso em: ago. 2021.

CARVALHO, Lorena . Análise de diferentes medidas de mitigação para neutralização da emissão de carbono em uma Siderúrgica Integrada. 2021. Universidade Federal de Ouro Preto, 2021. Disponível em:

<https://monografias.ufop.br/bitstream/35400000/3468/6/MONOGRRAFIA_AnáliseDiferentesMedidas.pdf>. Acesso em: dez. 2021.

CASTRO, N.; BRAGA, S.; ELIZIÁRIO, S.; MOSZKOWICZ, M.; SERRA, E.; CHAVES, A. C.; BRANQUINHO, A.; PRADELLE, F.; CHANTRE, C.; CAMPELLO, R.; BOTELHO, V., 2021. Perspectivas da Economia do Hidrogênio no Setor Energético Brasileiro. TDSE. Texto de Discussão do Setor Elétrico, n. 100. Jun. 2021. GESEL. Grupo de Estudos do Setor Elétrico. UFRJ. Disponível em:

<http://gesel.ie.ufrj.br/app/webroot/files/publications/39_castro_2021_07_14.pdf>. Acesso em: dez. 2021.

CERTIFHY, 2021. The role of guarantees of origin and certificates for the development of the clean hydrogen industry. Virtual Panel & Discussion. March 16th, 2021. Disponível em:

<<https://www.certifyhy.eu/sin-categoria/the-role-of-guarantees-of-origin-and-certificates-for-the-development-of-the-clean-hydrogen-industry/>>. Acesso em: dez. 2021.

COP26. 2021: Together for our planet. Disponível em:

<<https://www.un.org/en/climatechange/cop26>>. Acesso em: fev. 2022.

DAGLE, R.; DAGLE, V.; BEARDEN, M.; HOLLADAY, J.; KRAUSE, T.; AHMED, S., 2017. An Overview of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and Value-Added Solid Carbon Products. Disponível em:

<https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-26726.pdf>. Acesso em: nov. 2021.

DANON, B.; VAN DER GRYP, P.; SCHWARZ, C.E.; GORGENS, J.F., 2015. A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis. Mar. 2015. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 112, p. 1–13. Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165237014003751>>. Acesso em: out. 2021.

DNV, 2021. Energy Transition Outlook 2021. Disponível em: <<https://eto.dnv.com/2021>>. Acesso em: set. 2021.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética, 2021a. Nota Técnica Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao569/Hidroge%CC%82nio_23Fev2021NT%20\(2\).pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao569/Hidroge%CC%82nio_23Fev2021NT%20(2).pdf)>. Acesso em: out. 2021.

_____, 2021b. Matriz Energética e Elétrica. Disponível em:

<<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>> Acesso em: set. 2021

_____, 2022a. Nota Técnica Hidrogênio Cinza: produção a partir da reforma a vapor do gás natural. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados->

abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-654/NT%20Hidro%C3%AAnio%20Cinza.pdf>. Acesso em: mar. 2022.

_____._____, 2022b. Nota Técnica Hidrogênio Azul: produção a partir da reforma do gás natural com CCUS. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-654/NT%20Hidrogenio%20Azul.pdf>>. Acesso em: mar. 2022.

FAKEEHA, A. H.; IBRAHIM, A.A.; NAEEM, M. A.; KHAN, W.U.; ABASAEED, A. E.; ALOTAIBI, R. L.; AL-FATESH, A. S., 2015. Methane decomposition over Fe supported catalysts for hydrogen and nano carbon yield. In: *Catalysis for Sustainable Energy*, v. 2, n. 1, p. 71–82.

FARIDA, E.; BUKIT, N.; GINTING, E. M.; BUKIT, B. F., 2019. The effect of carbon black composition in natural rubber compound. In: *Case Studies in Thermal Engineering*, v. 16, p. 100566.

FAU, G.; GASCOIN, N.; STEELANT, J., 2014. Hydrocarbon pyrolysis with a methane focus: A review on the catalytic effect and the coke production. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 108, p. 1–11.

FIRJAN. Quanto custa a energia elétrica, 2016. Disponível em: <<https://www.firjan.com.br/publicacoes/publicacoes-de-economia/quanto-custa-a-energia-eletrica.htm>>. Acesso em: fev. 2022.

FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2020. The global carbon black market size. Disponível em: <<https://www.fortunebusinessinsights.com/enquiry/request-sample-pdf/carbon-black-market-101718>>. Acesso em: out. 2021.

FSR. FLORENCE SCHOOL OF REGULATION, 2021. Between Green and Blue: a debate on Turquoise Hydrogen. Disponível em: <<https://fsr.eu.eu/between-green-and-blue-a-debate-on-turquoise-hydrogen/>>. Acesso em: mar. 2022.

GEISSLER, T.; ABANADES, A.; HEINZEL, A.; MEHRAVAN, K.; MULLER, G.; RATHNAM, R. K.; RUBBIA, C.; SALMIERI, D.; STOPPEL, L.; STUCKARD, S.; WEISENBURGER, A.; WENNINGER, H.; WETZEL, Th., 2016. Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. In: *Chemical Engineering Journal*, v. 299, p. 192–200. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894716305162>>. Acesso em: out. 2021.

GOOGLE. Google Patents, 2021. Disponível em: <<https://patents.google.com/>>. Acesso em: set. 2021.

GTM. Green Technology. 2021. C-Zero Raises \$11.5M to Scale Up ‘Turquoise Hydrogen’ Technology Disponível em: <<https://www.greentechmedia.com/articles/read/c-zero-raises-11.5m-to-scale-up-turquoise-hydrogen-technology>>. Acesso em: fev. 2022.

HARDMAN, N. J., 2017. The new carbon black and its role in the United States manufacturing renaissance. In: *Reinforced Plastics*, v. 61, n. 3, p. 145–148.

- HARRISON, S.B. Turquoise hydrogen production by methane pyrolysis. Disponível em: <<https://www.sbh4.de/assets/turquoise-hydrogen-production-by-methane-pyrolysis%2C-petroleum-technology-quarterly-october-2021.pdf>>. Acesso em: mar. 2022.
- HAZER GROUP. The Hazer Process. Disponível em: <<https://hazergroup.com.au/about/#hazerprocess>>. Acesso em: set. 2021.
- H2 BULLETIN, 2021. Disponível em: <<https://www.h2bulletin.com/australias-ph2-and-synergen-to-produce-turquoise-hydrogen/>>. Acesso em: mar. 2022.
- H2WORLDNEWS. Russia's Promise of cut price "Turquoise" Hydrogen. 2021. Disponível em: <<https://h2worldnews.com/cut-price-green-fuel-promise-of-turquoise-hydrogen/>>. Acesso em: fev. 2022.
- IEA. International Energy Agency, 2019. The Future of Hydrogen: Seizing today's opportunities. Technology report. June 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>>. Acesso em: nov. 2021.
- INDUSTRY&ENERGY. Turquoise hydrogen and carbon black. 2020. Disponível em: <<https://www.industryandenergy.eu/hydrogen/research-into-other-hydrogen-routes/>>. Acesso em: fev. 2022.
- ISLAM, M. R.; ISLAM, M. N.; MUSTAFI, N.N.; RAHIM, M. A.; HANIU, H., 2013. Thermal recycling of solid tire wastes for alternative liquid fuel: the first commercial step in Bangladesh. In: *Procedia Engineering*, v. 56, p. 573–582.
- JOSHI, A. S.; DINCER, I.; REDDY, B. V., 2010. Exergetic assessment of solar hydrogen production methods. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 10, p. 4901–4908.
- KANG, D.; RAHIMI, N.; GORDON, M. J.; METIU, H.; MCFARLAND, E. W., 2019. Catalytic methane pyrolysis in molten MnCl₂-KCl. In: *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 254, p. 659–666.
- KERSCHER, F.; STARY, A.; GLEIS, S.; ULRICH, A.; KLEIN, H.; SPLIETHOFF, H., 2021. Low-carbon hydrogen production via electron beam plasma methane pyrolysis: Techno-economic analysis and carbon footprint assessment. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 38, p. 19897–19912.
- LEAL PÉREZ, B. J. L.; JIMÉNEZ, J. A. M.; BHARDWAJ, R.; GOETHEER, E.; ANNALAND, M. S.; GALLUCI, F., 2021. Methane pyrolysis in a molten gallium bubble column reactor for sustainable hydrogen production: Proof of concept & techno-economic assessment. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 7, p. 4917–4935.
- LONG, C. M.; NASCARELLA, M. A.; VALBERG, P. A., 2013. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. In: *Environmental Pollution*, v. 181, p. 271–286.
- MACHHAMMER, O.; BODE, A.; HORMUTH, W., 2016. Financial and Ecological Evaluation of Hydrogen Production Processes on Large Scale. In: *Chemical Engineering and Technology*, v. 39, n. 6, p. 1185–1193.

- MARTÍNEZ, J. D.; CARDONA-URIBE, N.; MURILLO, R.; GARCÍA, T.; LÓPEZ, J. M., 2019. Carbon black recovery from waste tire pyrolysis by demineralization: Production and application in rubber compounding. In: *Waste Management*, v. 85, p. 574–584.
- MICHAUT, C. 2021. “Turquoise hydrogen” a viable solution without CO₂. A Review by Institut Polytechnique de Paris. Disponível em: <<https://www.polytechnique-insights.com/en/braincamps/energy/sustainable-hydrogen-still-a-long-way-to-go/turquoise-hydrogen-a-viable-solution-without-co2/>>. Acesso em: out. 2021.
- MME. Ministério de Minas e Energia, 2021a. Programa Nacional do Hidrogênio. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/FIEMGHidrogenioMMEconvertido.pdf>>. Acesso em: dez. 2021.
- MME. Ministério de Minas e Energia, 2021b. Relatórios Trimestrais de Acompanhamento da Abertura do Mercado de Gás Natural do CMGN. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/novo-mercado-de-gas/cmgn/publicacoes>>. Acesso em: jun. 2021.
- MONOLITH, 2021a. Monolith Materials. Taking methane pyrolysis from concept to industrial plant. Disponível em: <https://arpa-e.energy.gov/sites/default/files/2021-01/08%20OK%20-Monolith_ARPAE_MethanePyrolysis2021_v3.pdf>. Acesso em: mar. 2022.
- MONOLITH, 2021b. The Monolith Story. Disponível em: <<https://monolith-corp.com/monolith-story>>. Acesso em: out. 2021.
- MONOLITH. Green Ammonia. 2021c. Disponível em: <[https://monolith-corp.com/green-ammonia#:~:text=Monolith%2C using our renewable Clean Hydrogen%2C will create,Monolith Green Ammonia greatly reduces CO 2 emissions](https://monolith-corp.com/green-ammonia#:~:text=Monolith%2C%20using%20our%20renewable%20Clean%20Hydrogen%2C%20will%20create%2C%20Monolith%20Green%20Ammonia%20greatly%20reduces%20CO%202%20emissions)>. Acesso em: fe. 2022.
- MONTEIRO, A.E.G., 2015. Estudo das propriedades reológicas, térmicas e mecânicas do compósito poli-3-hidroxi-butirato (PHB)/negro de fumo. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco. Março 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/15020/1/disserta%C3%A7%C3%A3o%20de%20mestrado.pdf>>. Acesso em: fev. 2022.
- MORDOR INTELLIGENCE, 2021. Carbon Black Market - Growth, Trends, COVID-19 Impact, and Forecasts (2021 - 2026). Report. Disponível em: <<https://www.researchandmarkets.com/reports/4520047/carbon-black-market-growth-trends-covid-19>>. Acesso em: nov. 2021.
- MURADOV, N. Z., 1998. CO₂-free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrocarbon fuel. In: *Energy and Fuels*, v. 12, n. 1, p. 41–48.
- MURADOV, N. Z.; VEZIROĞLU, T. N., 2005. From hydrocarbon to hydrogen–carbon to hydrogen economy. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, n. 3, p. 225–237.
- NASCHERT, C., 2021. At dawn of clean hydrogen era, industrial gas giants see new horizons. Jul. 2021. Disponível em: <<https://www.spglobal.com/marketintelligence/en/news-insights/latest-news-headlines/at-dawn-of-clean-hydrogen-era-industrial-gas-giants-see-new-horizons-65014173>>. Acesso em: set. 2021.

NI, M.; LEUNG, D. Y.C.; LEUNG, M. K. H.; SUMATHY, L. K., 2006. An overview of hydrogen production from biomass. In: *Fuel Processing Technology*, v. 87, n. 5, p. 461–472.

ORION, 2015. What is Carbon Black? Disponível em: <<https://www.thecarycompany.com/media/pdf/specs/orion-what-is-carbon-black.pdf>>. Acesso em: set. 2021.

PENTA CARBON, 2021. The history of carbon black. Disponível em: <<https://pentacarbon.de/en/wiki/>>. Acesso em: out. 2021.

PISKORZ, J.; MAJERSKI, P.; RADLEIN, D.; WIK, T.; SCOTT, D. S., 1999. Recovery of carbon black from scrap rubber. In: *Energy Fuels*, v. 13, n. 3, p. 544–551.

POIRIER, M. G.; SAPUNDZHIEV, C., 1997. Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 22, n. 4, p. 429–433.

PUREHYDROGEN. Clear Hydrogen for the Planet's Future. 2021. Disponível em: <<https://purehydrogen.com.au/>>. Acesso em: set. 2021.

SÁNCHEZ-BASTARDO, N.; SCHLÖGL, R.; RULAND, H., 2020. Methane Pyrolysis for CO₂-Free H₂ Production: A Green Process to Overcome Renewable Energies Unsteadiness. *Chemie-Ingenieur-Technik*, v. 92, n. 10, p. 1596–1609.

SCHNEIDER, S.; BAJOHR, S.; GRAF, F.; KOLB, T., 2020. State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas. In: *ChemBioEng Reviews*, v. 7, n. 5, p. 150–158.

SGS. Polymer Solutions Incorporated, 2015. Meet Carbon Black: The Ubiquitous Polymer Additive. Disponível em: <<https://www.polymersolutions.com/blog/carbon-black/#:~:text=Carbon black is one of the most common,it helps tires and polypropylene pipes last longer>>. Acesso em: out. 2021.

SHAH, N.; WANG, Y.; PANJALA, D.; HUFFMAN, G. P., 2004. Production of hydrogen and carbon nanostructures by non-oxidative catalytic dehydrogenation of ethane and propane. In: *Energy Fuels*, v. 18, n. 3, p. 727–735.

SONG, X.; WU, Y.; HE, X.; BAGLEY, D. M.; ADIDHARMA, H.; WANG, W.; FAN, M., 2021. Performance and characteristics of continuous, fluidized bed pyrolysis of reed black liquor. In: *Separation and Purification Technology*, v. 254, p. 117573.

STEINBERG, M.; CHENG, H. C., 1989. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 14, n. 11, p. 797–820.

STEINBERG, M., 1999. Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 24, n. 8, p. 771–777.

SUN, Z.-Y., 2020. Hydrogen energy. In: *Sustainable Fuel Technologies Handbook*, 1st edition, p. 339–365, DUTTA, S.; HUSSAIN, C. M. (editors).

TORRES, D.; PINILLA, J. L.; SUELVES, I., 2018. Co, Cu and Fe doped Ni/Al₂O₃ catalysts for the catalytic decomposition of methane into hydrogen and carbon nanofibers. In: *Catalysts*, v. 8, n. 8.

UEHARA, I., 2009. Hydrogen separation and handling. In: *Energy carriers and conversion systems. Encyclopedia of life support systems*, vol. 1, p. 252-290.

USPTO. United States Patents and Trademark Office, 2021. Disponível em: <www.uspto.gov>. Acesso em: dez. 2021.

VITRUVIUS, M. P., 1914. The Ten books on architecture. Translated by Morris Hicky Morgan., Londres: Harvard University Press.

WEILL, J.; BROUTIN, P.; BILLAUD, F.; GUERET, C., 1992. Coke Formation During Hydrocarbons Pyrolysis. Part One: Steam Cracking. In: *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 47, n. 4, p. 537-549.

YUE. Y.; WATKINSON, P.; LUCAS, J.P.; CHUNG, K. H., 2004. Incipient coke formation during heating of heavy hydrocarbons. In: *Fuel*, v. 83, n. 11, p. 1651–1658.

ZARBIN, Aldo J.G.; ORTH, Elisa S. Some elemental carbon structures and their importance on the development and sovereignty of brazil. *Quimica Nova*, vol. 42, no. 10, p. 1225–1231, 2019. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170437>.

10. Anexo

Protótipo de reator de pirólise a plasma em desenvolvimento pela equipe da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Após a extensiva revisão bibliográfica sobre o tema, a equipe técnica da USP está desenvolvendo o protótipo de um reator de pirólise a plasma para a produção de hidrogênio turquesa, no Laboratório de Alta Pressão do Departamento de Engenharia Química da POLI-USP. O protótipo está na fase de projeto.

Considerando a intensidade de radiação solar que incide no Brasil, principalmente nas regiões Nordeste e Centro-Oeste, a produção de energia térmica e fotovoltaica é uma atividade promissora, fato que pode colaborar para o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para estocagem de energia. Estas fontes vêm se destacando no cenário internacional como alternativas energéticas renováveis, com potencial para substituir parcialmente as fontes fósseis. Embora a energia solar seja um recurso energético abundante no planeta, sua presença na matriz energética global ainda é pequena. Alguns dos motivos se baseiam na baixa concentração de radiação emitida (máximo 1 kW/m²), característica intermitente ao longo do dia e das condições climáticas, bem como sua distribuição irregular pelo globo, que não acompanha o cotidiano e a variação sazonal na demanda de energia. Uma forma promissora de armazenamento de energia solar seria sua conversão em gás hidrogênio. Propõe-se a pirólise do metano para a produção de hidrogênio e negro de fumo, utilizando a radiação solar como fonte de energia para um reator de plasma frio. Desta forma, a energia solar pode ser armazenada sob a forma química. O carbono formado na reação pode ser utilizado como produto de valor agregado, diminuindo assim os custos do processo.

O diagrama de blocos do protótipo de bancada de um reator de plasma está representado na Figura . Apesar de existirem estratégias diferentes de pirólise para a produção de hidrogênio turquesa, o foco do protótipo será a tecnologia de pirólise a plasma. Neste reator, a luz solar será captada por placas fotovoltaicas, onde será transformada em potência elétrica para alimentar o reator eletroquímico, que pode ter três configurações distintas: plasma, eletrocatalise e a combinação de ambos. Para o protótipo, escolheu-se o reator de plasma frio. O protótipo utiliza o próprio gás metano como fonte de gás de descarga onde o plasma é desenvolvido.

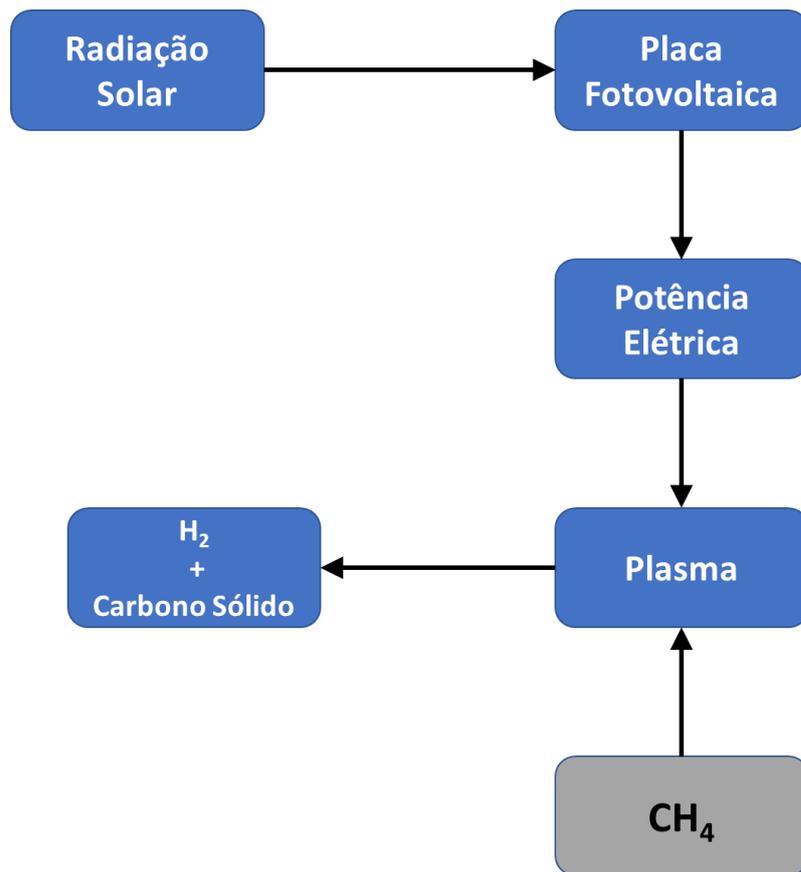


Figura 22. Diagrama de blocos para o desenvolvimento de um protótipo de bancada de um reator de plasma

Fonte: Elaboração própria.

O grande desafio para o protótipo proposto é a projeção de um reator solar, com entrada de radiação variável ao longo do dia, para a produção de gás hidrogênio à temperatura constante. Este problema foi resolvido através do uso de placas fotovoltaicas que transformam a energia eletromagnética em potência elétrica para suprir o reator. Este reator promove a descarga elétrica no mesmo fluxo da potência fornecida pelas placas, ou seja, ele deve consumir a potência na mesma velocidade em que ela é fornecida. Para a otimização do reator, são utilizadas dimensões reduzidas e um simulador de luz solar composto de lâmpadas de xenônio. O modelo do reator de plasma proposto está descrito na Figura .

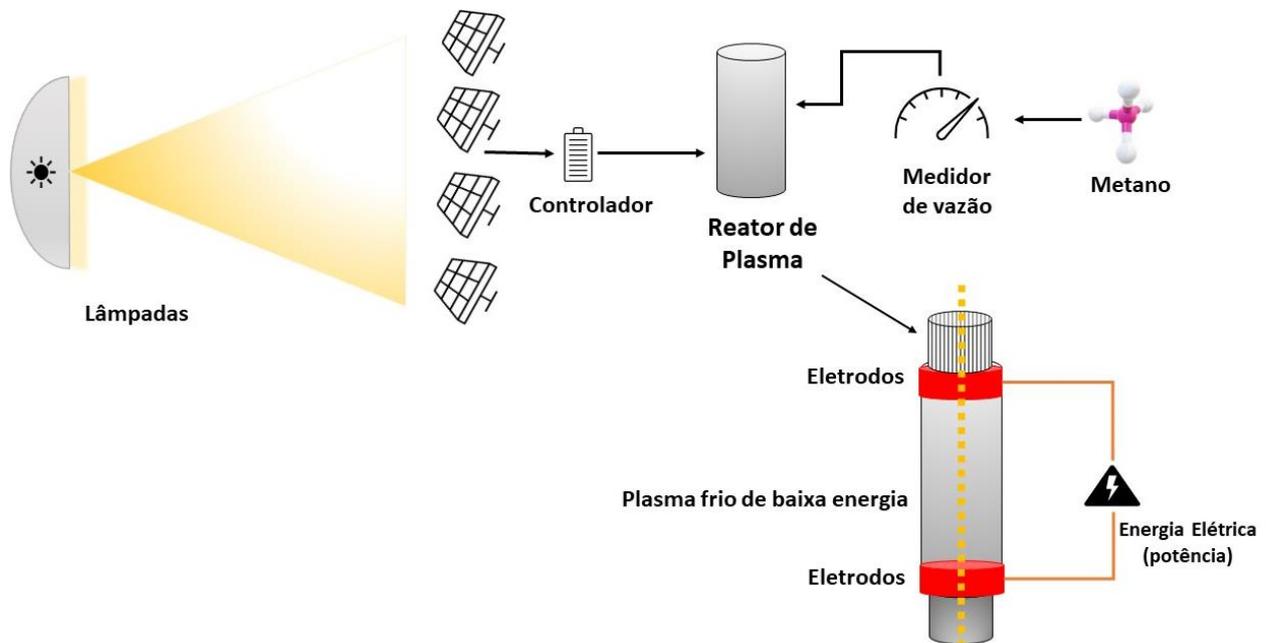


Figura 23. Esquema do modelo de reator de plasma alimentado por energia solar.

Fonte: Elaboração própria.

O protótipo é composto por uma fonte de energia solar (lâmpadas de xenônio) e um sistema de controle responsável por acumular a potência para suprir o reator, que pode ser dimensionado de acordo com a potência final requerida. O reator de plasma, do tipo tocha de plasma, constitui-se de um tubo de material dielétrico, como o vidro, por exemplo, onde na parte externa localizam-se dois eletrodos metálicos em formato de anel, enquanto na parte interna passa o fluxo de gás. Neste dispositivo, o metano é o próprio gás de plasma. O protótipo inclui também um medidor de vazão para controlar a entrada de metano e uma fonte de metano. Parâmetros como distância entre eletrodos, fluxo de gás e variáveis elétricas (potencial de pico e frequência de pulso) são otimizados, visando a maior quantidade de hidrogênio produzido por quantidade de metano. Apesar das dimensões pequenas do reator a plasma, a produção de hidrogênio pode ser escalonada para atingir a demanda de produção por meio de uma simples multiplicação de reatores que, por serem baratos, não demandam um investimento inicial elevado.

O diferencial do protótipo proposto é a economia de energia no processo que vai operar com plasma frio, ou micro descargas; diferente dos poucos reatores em operação, que utilizam plasma quente, o que demanda uma quantidade de energia elétrica substancialmente maior.