H2BRASIL

Coleção 2: **APLICAÇÃO DO H2VERDE NO MERCADO**

VOLUME 1

H_2 Power-to-X e Mobilidade:

célula a combustível

GERHARD ETT, TULIO MATENCIO, FERNANDO LUIZ MARCELO ANTUNES,

ANDRÉ VALENTE BUENO, FLAVIO COLMATI JUNIOR,

JÚLIA TEIXEIRA FERNANDES, AURÉLIO LAMARE SOARES MURTA

cooperação alemã DEUTSCHE ZUSAMMENARBEIT

Por meio da: giz Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH

H2BRASIL Expansão do Hidrogênio Verde

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA

GOVERNO FEDERAL BRASIL UNIÃO E RECONSTRUÇÃO

Apoio: intec GOPA International Energy Consultants INTEGRATION

Organização: Quali-A

H2BRASIL

H_2 Power-to-X e Mobilidade:
célula a combustível

Projeto H2Brasil – Expansão do Hidrogênio Verde

Cooperação Brasil-Alemanha para o Desenvolvimento Sustentável (Componente 03 – Capacitação)

Implementação: Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ)

- Diretor: Markus Francke
- Coordenador: Martin Studte

Coordenação Geral: INTEGRATION / GOPA_INTEC

- Coordenação: Klaus-Peter Albrechtsen
- Especialista: Lothar Hoppe
- Especialista: Rosana Z. Domingues
- Revisão: Victor N. Bistritzki

Coordenação dos Cursos: Quali-A Conforto Ambiental e Eficiência Energética

- Coordenação Geral dos cursos: Júlia Teixeira Fernandes
- Coordenação Acadêmica: Aurélio Lamare Soares Murta
- Coordenação Operacional: Roney Ramaiano de Souza Silva
- Coordenação Pedagógica: Ariane Louzada Sasso Ferrão
- Tutoria acadêmica e pedagógica: Bianca Zorzetto Carniel Furquim
- Tutoria acadêmica e pedagógica: Isabelle Freire Sousa

Por meio da: cooperação alemã DEUTSCHE ZUSAMMENARBEIT; giz Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH; H2BRASIL Expansão do Hidrogênio Verde; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; GOVERNO FEDERAL BRASIL UNIÃO E RECONSTRUÇÃO
Apoio: intec GOPA International Energy Consultants; INTEGRATION
Organização: Quali-A

H2BRASIL

H_2 Power-to-X e Mobilidade:
célula a combustível

Ficha catalográfica

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

H_2 Power-to-X e Mobilidade: célula a combustível[livro eletrônico] : volume 1 / Gerhard Ett. ...[et al.]- Brasília, DF : LaSUS FAU, 2023.- (Coleção 2: aplicação do H2verde no mercado)

PDF

Outros autores: Tulio Matencio, Fernando Luiz Marcel Antunes André Valente Bueno, Flávio Colmati Junior, Júlia Teixeira Fernandes, Aurélio Lamares Soares Murta.

ISBN 978-65-84854-30-7

1. Energia - Fontes alternativas 2. Fontes energéticas renováveis - Brasil 3. Hidrogênio

I. Série.

23-178238 CDD-333.794

Índices para catálogo sistemático:

1. Brasil : Energias renováveis : Desenvolvimento sustentável : Economia 333.794

Tábata Alves da Silva - Bibliotecária - CRB-8/9253

Dados editorias:

Editora: LaSUS FAU UnB

Equipe editorial:

- Professor Dr. Caio Frederico e Silva (ed)
- Professora Dra. Marta Bustos Romero(ed)
- Coordenador Técnico: Valmor Cerqueira Pazos

LaSUS www.lasus.unb.br faunb UnB Estante digital: https://livros.unb.br/

Por meio da: cooperação alemã DEUTSCHE ZUSAMMENARBEIT giz H2BRASIL MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA GOVERNO FEDERAL BRASIL UNIÃO E RECONSTRUÇÃO

Apoio: intec INTEGRATION

Organização: Quali-A

H2BRASIL

H_2 Power-to-X e Mobilidade:
célula a combustível

Volume 1

H_2 Power-to-X e Mobilidade: célula a combustível

Volume 2

Hidrogênio Verde (H2 Pt-X) e outras aplicações

Volume 3

Legislação e normas de segurança, para produção e usos do H2 não convencionais

Volume 4

Oportunidades de mercados: Nacional e Internacional

**Esse livro tem como referência a transcrição e adaptação das aulas do Curso 2-Módulos 1 e 2, H_2Brasil, 2023.*

Conteúdo das aulas:

GERHARD ETT
TULIO MATENCIO
FERNANDO LUIZ MARCELO ANTUNES
ANDRÉ VALENTE BUENO
FLÁVIO COLMATI JUNIOR

Adaptação para livro:

JÚLIA TEIXEIRA FERNANDES
AURÉLIO LAMARE SOARES MURTA

Organização do livro:

KLAUS-PETER ALBRECHTSEN
LOTHAR HOPPE
ROSANA DOMINGUES

Por meio da: cooperação alemã DEUTSCHE ZUSAMMENARBEIT; giz; H2BRASIL Expansão do Hidrogênio Verde; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; GOVERNO FEDERAL BRASIL UNIÃO E RECONSTRUÇÃO

Apoio: intec; INTEGRATION

Organização: Quali-A

H2BRASIL

H_2 Power-to-X e Mobilidade:
célula a combustível

Dr. Gerhard Ett
SENAI CIMATEC - Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia | g.ett@me.com

Doutorado em Reatores Nucleares de Potência e ciclo do combustível Nuclear - modalidade Materiais pela USP. Prof. da FEI e do mestrado em Engenharia eletroquímica. Presidente do conselho da Associação Brasileiro do hidrogênio (ABH2); Coordenador da ABNT do grupo especial de Hidrogênio e integrante do comitê de mobilidade elétrica (Anfavea, SAE, AEA); Atua nas áreas de Eletroquímica. Células a combustível e baterias e eletrólise para produção de hidrogênio, tratamento de superfícies e corrosão. Compósitos de carbono, Materiais Nucleares e Nanotecnologia; Energia: Gaseificação, Energia solar e térmica; Tecnologias ambientais e mitigação de mudanças climáticas.

Dr. Tulio Matencio
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) | tulmatencio@gmail.com

PhD em Eletroquímica pela *Universidade de Grenoble* e pós-doutoramento no Instituto de Química da UNICAMP atuando na área de caracterização eletroquímica de polímeros condutores eletrônicos. Trabalha na UFMG do departamento de química, Pesquisador e coordenador do Laboratório de Materiais e Células de Combustível, LaMPaC. Coordena vários projetos na área de biomateriais , Células a Combustível, Eletrólitos Cerâmicos e Poliméricos, Blend, Voltametria Cíclica. Mantém colaborações internacionais com pesquisadores alemães, franceses, italianos e portugueses. É colaborador do Centro de Estudos Estratégicos e de Gestão no Brasil, membro do INCT de célula de hidrogênio e combustível.

Dr. Fernando Luiz Marcelo Antunes
Universidade Federal do Ceará (DEE/UFC) | fantunes@dee.ufc.br

PhD pela *Loughborough University of Technology,* Inglaterra ; Mestre em Engenharia Elétrica pela USP; Prof e ssor e pesquisados da Engenharia Elétrica da UFC nas áreas de eletrônica de potência, máquinas elétricas e produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis de energia. Coordena o Grupo de Processamento de Energia e Controle - GPEC ; Cientista Chefe em Energia no programa Ciência e Inovação em Políticas Públicas, no tripé: Governo + Academia + Sociedade usando o conhecimento científico na proposição de soluções aos problemas e desafios da área de energia do Estado do Ceará.

Dr. André Valente Bueno
Universidade Federal do Ceará (UFC) | Fortescue Sustainable Industries LTDA bueno@ufc.br

Doutorado em Engenharia Mecânica pela UNICAMP. Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2001), mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas (2003) e Atualmente é professor Associado da Universidade Federal do Ceará. Tem experiência na área de Engenharia Térmica, com ênfase em Geração de Hidrogênio e Motores de Combustão Interna.

Dr. Flávio Colmati Junior
Universidade Federal de Goiás (UFG) | colmati@ufg.br

Doutorado no Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP); Professor da UFG; Atua também como conselheiro no Conselho Regional de Química. Foi Secretário Regional de Goiás da Sociedade Brasileira de Química, membro do comitê interno do Programa de Iniciação Científica Tecnológica (PIBITI) da UFG.Tem experiência na área de Química, com ênfase em Eletroquímica, atuando principalmente nos seguintes temas: Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons, Células a Combustível de Álcool Direto, Eletrocatálise da Oxidação de Etanol, Metanol e outros Alcoóis de baixo peso Molecular.

cooperação alemã DEUTSCHE ZUSAMMENARBEIT

Por meio da: giz Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH

H2BRASIL Expansão do Hidrogênio Verde

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA

GOVERNO FEDERAL BRASIL UNIÃO E RECONSTRUÇÃO

Apoio: intec GOPA International Energy Consultants INTEGRATION

Organização: Quali-A

H2BRASIL

H_2 Power-to-X e Mobilidade:
célula a combustível

Dra. Júlia Teixeira Fernandes
Universidade de Brasília (UnB) | Quali-A Conforto Ambiental e Eficiência Energética | julia@quali-a.com

Arquiteta e Urbanista; Doutora pela FAU-UnB, pesquisadora no LaSUS, LACAM e SiCAC, nas áreas de Sustentabilidade, Bioclimatismo, Conforto Ambiental, Desempenho Térmico e Lumínio, Eficiência Energética, Qualidade Ambiental e Simulação Computacional. Realiza consultorias e capacitações especializadas, em especial, de Etiquetagem de Eficiência Energética das Edificações (PROCEL-EDIFICA/MME), Normas, Certificações, Neroarquitetura e Biofilia. Professora de pós do IPOG e sócia da Quali-A, implatada no Impact Hub-Brasília.

Dr. Aurélio Lamare Soares Murta
Universidade Federal Fluminense (UFF) | aureliomurta@id.uff.br

Graduado em Eng. Civil, Mestrado em Transportes (IME), Doutorado e Pós-doc em transporte e Planejamento Energético e Ambiental UFRJ. É Professor da UFF em Administração, Coordenador do MBA em Logística Empresarial, Pesquisador do Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais/UFRJ. Membro Imortal da Academia Brasileira de Ciências, Artes, História e Literatura (ABRASCI). Áreas de atuação: Eng. de Transportes, Planejamento e Operação Logística, Gerenciamento de Projetos, Pesquisa Operacional e Simulação.

Me. Klaus-Peter Albrechtsen
Integration – International Management Consultants GmbH / GIZ | klausalbrechtsen@yahoo.de

Mestrado em Eletrotécnica de Potência e em Educação Profissional pela Universidade de Hamburgo/Alemanha. Especialista nas áreas de energias renováveis, eficiência energética, gestão de projetos, desenvolvimento organizacional, gestão e desenvolvimento de recursos humanos. Mais de 30 anos de experiência na prestação de respectivos serviços de consultoria em mais de 20 países.

Esp. Lothar Hoppe
Integration / Gopa_Intec / GIZ | lotharhoppe@outlook.com

Engenheiro eletricista com pós-graduação em eficiência energética e gestão de energia pela PUCRS. Com vasta experiência em: consultoria e auditoria nas áreas de eficiência energética, gerenciamento de energia, economia de energia e sistemas de energia renovável, instrutor e professor em energia renovável em empresas e instituições de ensino com SENAI, PUCRS e outras. Atua nas áreas de Solar térmica, fotovoltaica, eólica, biomassa e hidrogênio.

Dra. Rosana Zacarias Domingues
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Integration/GIZ | dominguesrz@gmail.com

Doutorado pelo Institut National Polytechnique de Grenoble-França- INPG; Bacharel, Licenciada e Mestre em Química pela UFMG. Especialista no projeto H2Brasil BR-AL (GIZ-MME) de cursos de capacitação, coordena projetos para criação de ação de novos produtos e serviços com equipes multidisciplinares em empresas (CEMIG, EMBRAER, Magnesita etc.) nas áreas de células a combustível, biomateriais e eletroquímica. Participa dos programas de Pós-Graduação -PPGIT/UFMG.

Dr. Victor Bistritzki
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) | bistritzki@ufmg.br

Possui mestrado e doutorado em Inovação Tecnológica e Biofarmacêutica pela Universidade Federal de Minas Gerais (2021). Tem experiência atuando principalmente nos seguintes temas: energia renovável, inovação de biotecnologias, tecnologias de hidrogênio, panorama de patentes.

Por meio da: cooperação alemã DEUTSCHE ZUSAMMENARBEIT | giz | H2BRASIL Expansão do Hidrogênio Verde | MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA | GOVERNO FEDERAL BRASIL UNIÃO E RECONSTRUÇÃO

Apoio: intec | INTEGRATION

Organização: Quali-A

Por meio da:
Apoio:
Coordenação do curso:

H2 POWER-TO-X e MOBILIDADE:

célula a combustível

GERHARD ETT, TULIO MATENCIO, FERNANDO ANTUNES, ANDRÉ SOARES FREITAS BUENO, FLAVIO COLMATI, JÚLIA FERNANDES, AURÉLIO MURTA

Brasília-DF, 2023

Objetivo do livro e proteção aos direitos autorais

Ressaltamos que o conteúdo do livro, segue uma estrutura textual de transcrição de aulas online, com formato didático e informal. A linguagem é acessível, para todos os profissionais, que estão tendo a primeira aproximação com o tema Hidrogênio Verde nos cursos.

Como foram inúmeras solicitações para novas turmas, a coordenação geral dos cursos, avaliou a relevância de todo o conteúdo gerado no projeto, encarando a confecção dos livros como uma oportunidade de democratizar esse conhecimento no Brasil.

Assim, a leitura do livro, também deve ser feita com esse propósito: uma oportunidade de "ler/ouvir" esses grandes especialistas durante uma aula sobre H2 Verde. Por isso, o objetivo do livro é ter um caráter técnico, com uma abordagem didática das informações, conteúdos e exemplos ilustrativos, de fácil compreensão, com o propósito de garantir a aprendizagem.

O livro não substitui as publicações e referências acadêmicas sobre o assunto. Para isso, sugerimos conhecer o currículo lattes, a biografia, as publicações (livros e artigos), pesquisas e trabalhos técnicos (de universidades, laboratórios e empresas), desenvolvidos pelos professores conteudistas e especialistas, que são grandes referências no tema no Brasil e mundo.

Lembramos que todo o conteúdo reunido foi fruto de uma iniciativa inédita no país. Reforçamos que todo criador de uma obra intelectual tem seu direito autoral garantido sobre a sua criação. Esse direito é exclusivo dos autores (art. 5.º, XXVII, da Constituição Federal), constitui-se de um direito moral (criação) e um direito patrimonial (pecuniário). Segundo a Lei nº 9.610, de 19 de fevereiro de 1998, este material está protegido pela lei de direito autoral.

Solicitamos que qualquer reprodução, parcial ou integral, seja referenciada com a devida autoria e solicitada uma autorização dos autores. Quanto às imagens utilizadas, suas fontes estão especificadas, e alertamos que o livro não é, e não pode, ser comercializado.

O conteúdo é fruto da transcrição das aulas dos professores no Projeto H2Brasil, que tem o intuito de disseminar o conhecimento no Brasil.

Seu uso é exclusivamente didático, utilizando as imagens para fins de estudo ou crítica sobre o assunto em questão. Ressaltamos que as aulas foram transcritas por uso de software de reconhecimento de voz, de forma que podem conter erros de interpretação e sentido.

Apresentação

O contexto mundial de transição energética para uma economia com zero emissões de carbono prioriza o uso de energias renováveis como a solar, a eólica e a hídrica em oposição as oriundas de fontes fósseis. Entretanto, um dos desafios do uso de tais fontes surge pelo fato delas serem intermitentes e não armazenáveis e, portanto, devem ser utilizadas localmente ou enviadas para uma rede de distribuição.

No Brasil, a capacidade de produção de energia a partir das fontes renováveis é enorme, podendo gerar, em certos momentos, um excedente de energia. O hidrogênio, H_2, surge então como uma forma de armazenar estas energias. O H_2, que é um vetor energético, pode ser obtido através de diferentes rotas, com baixa ou nula emissão de carbono. Caso, a energia usada seja renovável, o H_2 produzido via eletrólise é denominado H_2 Verde.

Em uma de suas ações, o Projeto H_2 Brasil Power-to-X previu a capacitação dos futuros profissionais brasileiros que atuarão na cadeia do H_2 Verde. Como foco da "Componente 3 do Projeto" (Educação Profissional e Superior para o Hidrogênio Verde), foram desenvolvidos cursos teóricos e práticos, desde a produção de H_2 até seu uso final.

O objetivo dos cursos foi abordar desde o conhecimento básico fundamental até detalhar temas mais relevantes para contexto brasileiro. O intuito é a formação de um grande grupo capacitado, que será o futuro corpo docente do tema H_2 Verde no Brasil. (Rede H_2 Brasil). O público-alvo era professores (mestres e doutores) e instrutores nas áreas correlatas ao H_2 Verde, tais como engenharia elétrica, eletrotécnica, mecânica, mecatrônica, química, economia, gestão, TI, economia ou direito com experiência e conhecimento em energias renováveis ou afins.

Foram 1.176 participantes que tiveram a oportunidade de se capacitar, divididos em 11 turmas, num total de 120h de carga horária. As etapas EAD (online) abordaram desde a introdução até a aplicabilidade do H_2 Verde no mercado. Já a etapa presencial focou nos cenários regionais para implantação de tecnologias relacionadas ao H2 Verde, por meio de visitas técnicas orientadas. Também foram ministrados 8 cursos, denominados masterclasses, com mais de 495 inscritos, com carga horária de 20h a 30h, no formato EAD (online).

Esse livro é produto dessas capacitações, que reuniu 23 professores doutores, em temas relacionados ao H_2 Verde. Foi uma ação, inovadora e colaborativa, de criação de conteúdos, do Brasil e Alemanha. Assim todo o material didático dos cursos (transcrição de aulas, slides e apostilas) foi compilado, resultando no desenvolvimento de 2 coleções, com total de 10 livros didáticos do projeto H_2 Brasil Power-to-X.

Expressamos nosso reconhecimento aos autores e toda equipe envolvida, pelo trabalho árduo e inédito. Esperamos que os livros possam contribuir e ampliar ações efetivas para o crescimento do H_2 Power-to-X no Brasil.

Klaus P. Albrechtsen
H_2Brasil Power to X - Programa de Parceria Alemã-Brasileira
Componente: Formação Profissional e Superior para Hidrogênio Verde

SUMÁRIO

1. FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA 10

1.1 Momentos históricos relevantes 10
1.2 Células eletroquímicas 16
1.3 Princípio de Funcionamento de uma célula a combustível 24
1.4 Eficiência e eficiência limite 26
1.5 Caracterizações eletroquímicas 29
1.6 Técnicas de caracterização de células a combustível do tipo PEMFC 32
1.7 Impactos ambientais dos combustíveis fósseis 36

2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL 41

2.1 Princípios básico das células a combustível 41
2.2 História da Célula a Combustível (ou pilha a combustível) 43
2.3 Tecnologias de Células a Combustível (ou pilhas a combustível) 48
2.4 AFC – Célula (pilha) a Combustível Alcalina 51
2.5 PAFC - Célula (pilha) a Combustível de Ácido Fosfórico 54
2.6 MCFC – Célula (Pilha) a Combustível de Carbonato Fundido 55
2.7 DAFC (DMFC – DEFC) Célula a Combustível de álcool (Metanol – Etanol) Direto 56
2.8 MFC - Célula (pilha) a Combustível Microbiana 59
2.9 PEMFC - Célula (pilha) a Combustível de membrana de troca protônica 59
2.10 SOFC - Célula (Pilha) a Combustível de Óxido Sólido 73
2.11 Patentes 102

3. COMPONENTES 105

3.1 Componentes e definições 105
3.2 Sistemas de célula a combustível 105
3.3 Componentes 113
3.4 Compressor de ar (Blower) 115
3.5 Carga dinâmica 118
3.6 Controlador mássico de vazão (Mass Flow) 119
3.7 Umidificadores 120
3.8 Eletrônica de monitoração e controle 122

3.9 - Modelagem de Sistemas Físicos.....129
3.10 Modelagem de Sistemas Mecânicos Rotacionais 130
3.11 Modelagem de Sistemas Eletromecânicos – Motor CC..... 130

4. CASES 143

4.1 Cases e aplicações: Móveis.....143
4.2 Patentes.....145
4.3 Veículos elétricos 147
4.4 Mercado de hidrogênio.....150
4.5 Veículo a hidrogênio 152
4.6 Veículos comerciais pesados 158
4.7 Cases Aéreos 161
4.8 Cases Estacionários.....170
4.9 Cases Portáteis 174

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS 177

6. LEITURA COMPLEMENTAR 178

1. FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA

1.1 Momentos históricos relevantes

A eletroquímica é o ramo da química que estuda as reações químicas que envolvem a transferência de elétrons entre substâncias, e a conversão entre energia química e energia elétrica. Estas reações são chamadas de reações redox. A eletroquímica desempenha um papel fundamental em uma variedade de aplicações cotidianas.

Alguns exemplos de aplicação da eletroquímica disso são os sensores, como o sensor de hidrogênio, o qual funciona seguindo o mesmo princípio que a uma célula a combustível. Um outro exemplo muito conhecido é o sensor à sonda lambda, que mede o teor de oxigênio nos gases de combustão. O princípio de funcionamento é semelhante as células a combustível de alta temperatura (SOFC), nas quais, ambas utilizam uma membrana de zircônia.

Outra aplicação da eletroquímica é na produção de metais, como o alumínio e o cobre, que são obtidos por meio de processos eletrointensivos. Entretanto, muitas dessas plantas produtoras precisaram ser fechadas devido ao alto custo da energia elétrica no Brasil. Em alguns casos, é mais vantajoso exportar o minério para ser processado em locais com energia mais barata. A síntese química de alguns produtos também pode ser realizada por meio de processos eletroquímicos, como é o caso da produção do nylon.

Outro processo importante é a produção de ímãs de terras raras, como o ferro-neodímio-boro (Fe-Nd-B), utilizados em aerogeradores. A qualidade do neodímio obtido pelo processo eletroquímico, é muito superior à quantidade de neodímio obtida pelo tradicional processo carbotérmico, adicionalmente a redução com hidrogênio também é uma opção.

A eletroquímica também é utilizada na fabricação de ligas metálicas, permitindo a deposição de metais como o latão, formado pelo cobre e zinco, mas com a necessidade de usar soluções complexantes para formar a liga no potencial desejado. O hidrogênio possui um papel importante nesse processo, pois permite a obtenção de metais de alta qualidade, podendo chegar a um custo menor. A siderúrgica alemã, ThyssenKrupp, por exemplo, pretende comprar um grande volume de hidrogênio produzido em diversos países, entre eles, o Brasil, para reduzir o custo de purificação das ligas metálicas.

Outra aplicação importante da eletroquímica encontra-se na recuperação de solos. Um exemplo de projeto nessa área foi a remediação de solos realizado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas, IPT.

Existem dois tipos principais de processos eletroquímicos de conversão de energia: a eletrólise e as células galvânicas. No processo de eletrolise uma fonte de energia elétrica é usada para realizar uma reação eletroquímica que não ocorreria espontaneamente enquanto as células galvânicas são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica através de reações redox espontâneas.

A produção de hidrogênio por eletrolise apesar de parecer algo moderno, já existe há muito tempo. A produção de hidrogênio por eletrólise da água tem suas raízes no final do século XVIII e início do século XIX. Os cientistas William Nicholson e Anthony Carlisle descreveram pela primeira vez a eletrólise da água em 1800. Eles usaram uma bateria para decompor a água em seus elementos constituintes, hidrogênio e oxigênio. Desde então, a eletrólise da água tem sido estudada e desenvolvida, tornando-se um método viável para a produção de hidrogênio em larga escala,

especialmente nas últimas 4 décadas com o avanço da tecnologia em processos de produção de cloro-soda e a necessidade de fontes alternativas de energia.

Quando a fonte de energia utilizada no eletrolisador, com o objetivo de produzir o hidrogênio, for uma fonte renovável (por exemplo, eólica ou solar), o hidrogênio produzido é nomeado informalmente de Hidrogênio Verde.

No Brasil, a eletroquímica é um campo de pesquisa com diversos centros de excelência internacional, que foi muito incentivada após a Segunda Guerra Mundial, pois várias universidades brasileiras contrataram pesquisadores estrangeiros para atuarem no país, impulsionando o desenvolvimento científico e tecnológico.

Atualmente, o Brasil é considerado um centro de excelência em desenvolvimento de processos eletroquímicos, com pesquisadores experientes nas áreas acadêmica e industrial. Temos muito orgulho desse avanço e da nossa posição de destaque no campo da tecnologia eletroquímica.

É importante entender a história da eletroquímica para não repetir os mesmos erros do passado e entender como a inovação nessa área foi desenvolvida ao longo do tempo.

A eletroquímica teve sua origem na Itália no século XVIII, figura 1, e depois se expandiu para outros países, como Inglaterra, Alemanha e o mundo inteiro. Ela teve uma grande evolução ao longo do tempo, sendo Luigi Galvani, figura 2, um dos principais pesquisadores que contribuíram para essa área. Ele era médico, físico, filósofo e investigador e estudou a eletroquímica a partir de observações feitas em patas de rãs. Outro pesquisador importante nessa área foi Michael Faraday, responsável por formular a primeira e a segunda Lei de Faraday da eletroquímica.

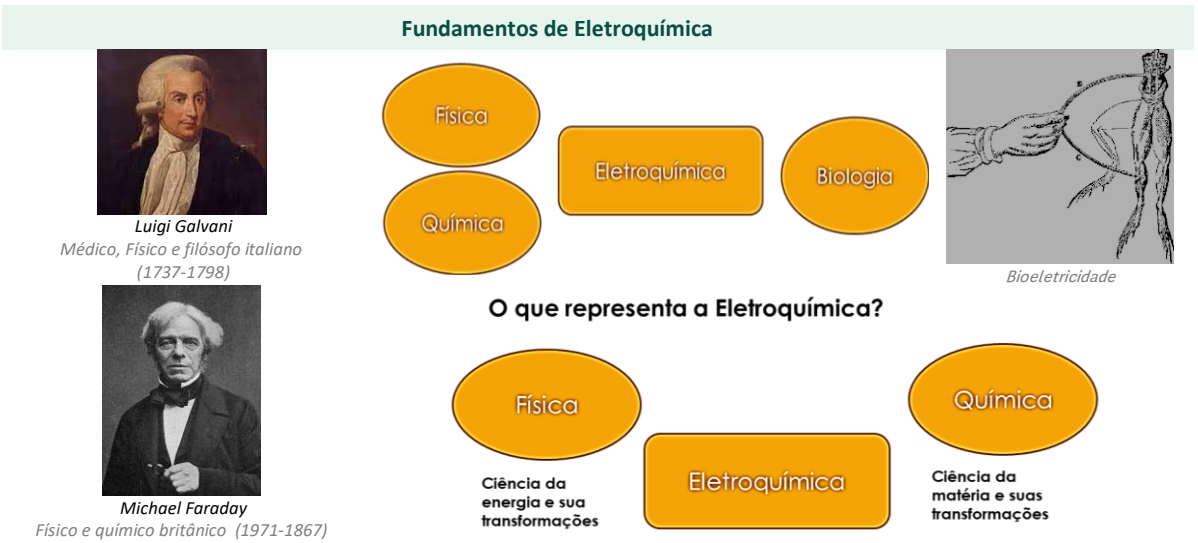


Figura 1 – Relações entre a eletroquímica e outras disciplinas:
Fonte: Notas de Aulas, 2023.

A história do Hidrogênio Verde está diretamente ligada ao desenvolvimento da tecnologia eletroquímica. Vamos detalhar algumas datas importantes do desenvolvimento da tecnologia em eletroquímica. No século XIX, diversos cientistas contribuíram para a compreensão da eletroquímica e das reações químicas.

1786 –

Luigi Galvani - em (1786) iniciou suas pesquisas estudando a coxa de rã e descobriu que os músculos dela se moviam quando energizados.

A partir dessa descoberta, ele começou a investigar as reações químicas envolvidas no processo eletroquímico que ocorria no tecido muscular da rã.

Figura 2– Luigi Galvani (Itália) – Eletricidade "animal".
Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Luigi_Galvani. Acesso em: 27/09/2022

Os estudos de Galvani foram importantes para o avanço do conhecimento sobre eletricidade e eletroquímica. Mais tarde, Galvani demonstrou que essa eletricidade era originária de reações químicas.

Alessandro Volta, figura 3, fez observações no trabalho de Galvani e, também realizou experimentos, concluindo que algo como eletricidade animal não existia, ou seja, as rãs não produziam eletricidade própria. O que ocorria, era que ao energizar os músculos da rã, causava as contrações.

Alessandro Volta em 1800, ficou conhecido por ter criado a primeira pilha eletroquímica, conhecida como a pilha de Volta, mostrada na figura 4.

1800 – Alessandro Volta (Itália) – Pilha e eletrólise da água

Volta idealizou a pilha voltaica, predecessora da bateria elétrica, onde dispôs diversos discos metálicos empilhados em série, separados por discos de feltro encharcados de solução condutora de íons.

A partir dessa invenção, houve um grande desenvolvimento da tecnologia, que passou a gerar eletricidade a partir de reações eletroquímicas.

Figura 3– Alessandro Volta (Itália) – Pilha e eletrólise da água.
Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Alessandro_Volta. Acesso em: 27/09/2022.

Pilha de Volta

A Figura 4 mostra a pilha de Volta, criada em 1800 pelo físico italiano Alessandro Volta. Ele desenvolveu uma pilha composta por vários discos metálicos, sendo cobre e zinco separados por um discos de feltro encharcados de solução condutora de íon.

Esse disco de feltro era necessário para evitar curtos-circuitos, permitindo que apenas os íons atravessassem a barreira, e não os elétrons. Os elétrons fluem sempre para o circuito externo. Esse processo é chamado de eletroquímica e foi a partir dessa invenção que a tecnologia eletroquímica começou a se desenvolver.

Figura 4 Pilha de Volta.
Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Alessandro_Volta 27/09/2022

David Humphry, figura 5, foi um importante pesquisador que contribuiu para o desenvolvimento da eletroquímica. Ele descobriu muitos materiais e foi um grande incentivador na área, tendo inclusive um assistente muito famoso, Michael Faraday, que desenvolveu vários outros processos. *Jöns Jacob Berzelius* trouxe importantes fundamentos sobre as reações eletroquímicas, figura 6.

1807 – Davy Humphry (Inglaterra) – Sódio

Em 1800, Alessandro Volta apresentou a primeira pilha elétrica ou bateria. Davy usou esta bateria elétrica para separar sais em um processo hoje conhecido como eletrólise.

Com muitas baterias em série, ele foi capaz de separar o potássio e o sódio em 1807 e o cálcio, estrôncio, e bário e o magnésio em 1808.

Figura 5. – Davy Humphry (Inglaterra) – Sódio.
Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Humphry_Davy. Acesso em: 29/09/2022

1812 – Jöns Jacob Berzelius (Suécia) – Teoria eletroquímica das reações químicas

Jöns Jacob Berzelius – 1812, também foi um nome importante na história da eletroquímica. Ele veio da Suécia e trouxe importantes fundamentos sobre as reações químicas relacionadas ao assunto.

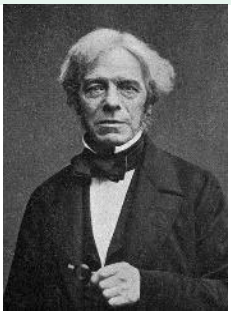
Embora não tenha tido tanta influência quanto outros nomes famosos, sua contribuição para a compreensão da eletroquímica é inegável.

Figura 6. – 1812 – Jöns Jacob Berzelius (Suécia) – Teoria eletroquímica das reações químicas.
Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Jöns_Jacob_Berzelius. Acesso em: 27/09/2022.

Michael Faraday (1832), figura 7, criou as primeiras e segundas leis da eletroquímica, muito importantes até hoje.

Essa segunda lei foi modificada pela IUPAC, que define que a quantidade de carga presente em um mol de elétrons. corresponde a 96485,33289 coulombs e com isso, é possível calcular a quantidade de energia consumida em um processo eletroquímico a partir do produto do potencial x carga.

1832 – Michael Faraday (Inglaterra) Leis de eletrólise



A primeira lei diz que a massa depositada em um eletrodo é proporcional à energia passada para ele.

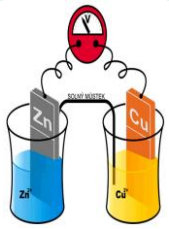
Já a segunda lei relaciona a quantidade de matéria (em mol) depositada no eletrodo com a quantidade de elétrons que passam por ele.

Figura 7– 1832 – Michael Faraday (Inglaterra) Leis de eletrólise.
Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Michael_Faraday. Acesso em: 27/09/2022.

A pilha de Daniell, figura 8, é constituída por dois eletrodos (um de cobre e outro de zinco) mergulhados em soluções separadas, mas em contato, através de uma ponte iônica (chamada de ponte salina). O eletrodo de cobre é mergulhado em uma solução que contém íons cobre, geralmente sulfato de cobre, enquanto o eletrodo de zinco é mergulhado em uma solução que contém íons zinco,

normalmente, sulfato de zinco. Durante o funcionamento da pilha acontece a redução dos cátions cobre, Cu2+, e a oxidação do zinco metálico, Zn, liberando os elétrons responsáveis pela produção de energia.

1836 – John Frederic Daniell (Inglaterra) – Pilha

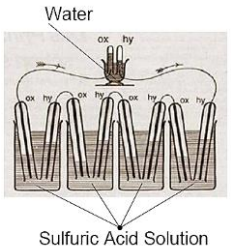


Em 1836, John Frederic Daniell, da Inglaterra, criou a famosa pilha de Daniell, muito utilizada em laboratórios para demonstrar conceitos de eletroquímica.

Figura 8– 1836 – John Frederic Daniell (Inglaterra) – Pilha.
Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/John_Frederic_Daniell. Acesso em: 27/09/2022.

Em 1839, *Christian Friedrich Schönbein* (cientista alemão) e William Robert Grove (cientista galês), figura 9, desenvolveram uma nova forma de pilha, que usava eletrodos de zinco e platina expostos a dois ácidos e separados por uma cerâmica porosa, essa pilha é conhecida como célula a combustível.

Christian Friedrich Schönbein (cientista alemão) — **O Descobridor**



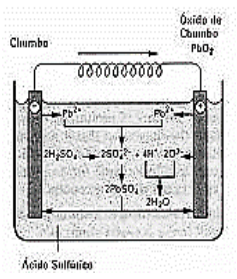
William Robert Grove (cientista galês) — **O Inventor**

Figura 9. – Christian Friedrich Schönbein e William Robert Grove.
Fonte: https://home.uni-leipzig.de/energy/energy-fundamentals/14.htm (acesso10/12/2022)

A descoberta da reação da célula a combustível foi feita por Christian Friedrich Schönbein, em 1838, mas foi William Grove, figura 9, que aproveitou essa teoria e usou uma célula a combustível com solução ácida separada por uma membrana separadora para produzir energia elétrica. A membrana separadora é utilizada quando há a necessidade de impedir a mistura entre o anólito e o católito.

Gaston Planté, em 1859, desenvolveu a bateria de chumbo, ainda utilizada atualmente, usando uma membrana AGM, Absorbed Glass Mat, para evitar curtos-circuitos entre os eletrodos. Atualmente, existem diversas teorias sobre a bateria de chumbo que ainda não são completamente elucidadas.

1859 – Gaston Planté (França) – Pilha chumbo ácido



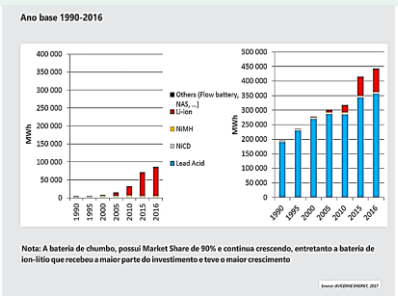


Figura 10– 1859 – Gaston Planté (França) – Pilha chumbo ácido.
Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Gaston_Planté. Acesso em: 27/09/2022

A bateria chumbo-ácido, figura 10, se tornou o primeiro tipo de bateria recarregável a ser comercializado e que até hoje é bastante utilizada em automóveis.

Embora o princípio básico de uma bateria de chumbo não tenha mudado muito desde então, muitas melhorias foram feitas nos materiais e na tecnologia de separação dos eletrodos.

No Brasil, em São Carlos, existe um importante centro de tecnologia de baterias de chumbo, que tem sido fundamental para o desenvolvimento de muitas outras empresas de baterias. De fato, a bateria de chumbo ainda é a mais utilizada no mundo, apesar da crescente popularidade das baterias de íon de lítio. Isso se deve em parte ao fato de que as baterias de chumbo serem muito confiáveis e relativamente baratas.

Embora a bateria de íon de lítio esteja entrando em muitos novos mercados, incluindo a indústria automotiva, a bateria de chumbo ainda é amplamente utilizada em muitos veículos híbridos e veículos a combustão. Todos os veículos elétricos têm uma bateria de chumbo, além de uma bateria de íon de lítio.

Isso ocorre porque as baterias de chumbo são usadas para fornecer energia para os sistemas auxiliares do veículo, como luzes e sistemas de ventilação. Apesar de sua ampla utilização, ainda há muito espaço para melhorias na tecnologia de baterias de chumbo.

Por exemplo, cerca de 30% a 50% da massa ativa da bateria ainda não é utilizada. Isso significa que há potencial para melhorar significativamente a eficiência das baterias de chumbo e torná-las ainda mais competitivas em relação a outras tecnologias de armazenamento de energia.

Georges Leclanché, figura 11, é o inventor da pilha de Leclanché, 1866, precursora das modernas pilhas secas de uso tão diversificado. Fornecem uma tensão de 1,5V, e ainda são extensivamente usadas em lanternas, rádios portáteis, gravadores, brinquedos.

1866 – Georges Leclanché (França) – Pilha salina Zn-MnO_2

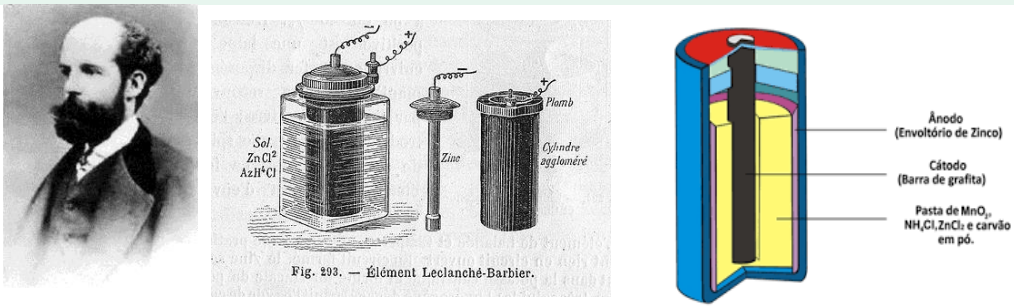


Figura 11 – 1866 – Georges Leclanché (França) – Pilha salina Zn-MnO2.
Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Pilha_de_Leclanché. Acesso em: 27/09/2022.

Ainda destacamos outras descobertas:

- 1899 – E. W. Jungner (Sueco): Bateria Ni/Fe, Ni/Cd e Ag/Cd;
- 1912 – Gilbert N. Lewis (USA): Primeiros testes da bateria de íons-lítio;
- 1979 – John B. Goodenough (USA): Bateria de íons-lítio.

Além disso, é importante conhecer as baterias que utilizamos atualmente, como as de íon-lítio, figura 12, desenvolvidas por cientistas como Goodenough, Whittingham e Yoshino, ganhadores do Prêmio Nobel em 2019.

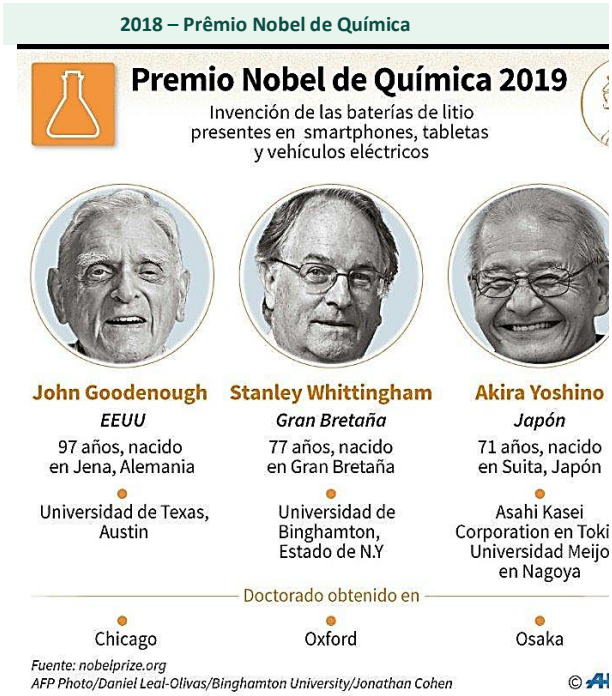


Figura 12 – 2018 – Prêmio Nobel de Química.
Notas de aulas, 2023.

Essas baterias revolucionaram o mercado de equipamentos eletrônicos, permitindo um carregamento mais rápido e uma descarga mais lenta, além de maior estabilidade. No entanto, mesmo com esses avanços, ainda existe espaço para melhorias no armazenamento de energia.

Para entender melhor a eletroquímica, é necessário recorrer a alguns conceitos importantes, como a equação de Nernst e a equação de Butler-Volmer, figura 13 e 14, relacionadas com a termodinâmica e cinética e das reações eletroquímicas respetivamente.

1888 – Walther Hermann Nernst (Alemanha) – Leis dos equilíbrios eletroquímicos

Figura 13 – 1888 – Walther Hermann Nernst (Alemanha) – Leis dos equilíbrios eletroquímicos
Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Walther_Nernst.

1924 – John A. V. Butler (Inglaterra) – Max Volmer (Alemanha) – Leis da Cinética Eletroquímica

Figura 14 – 1888 – Walther Hermann Nernst (Alemanha) – Leis dos equilíbrios eletroquímicos.
Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Butler-Volmer_equation.

Vamos ver como se aplicam esses conceitos nas células eletroquímicas.

1.2 Células eletroquímicas

Antes de mostrar a aplicação dos conceitos da equação de Nernst e da equação de Butler-Volmer é preciso definir alguns conceitos básicos e entender o funcionamento da célula a combustível, das baterias e dos diversos sistemas eletroquímicos.

Uma célula eletroquímica é constituída de dois eletrodos e um eletrólito.

- Os eletrodos são condutores de elétrons ou condutores mistos (eletrônicos e iônicos); e
- O eletrólito é um condutor de íons.

Os eletrodos podem estar no mesmo eletrólito ou em eletrólitos diferentes.

Na pilha de Daniell os eletrodos estão em eletrólitos diferentes (compartimentes diferentes)

O ânodo, é o eletrodo onde ocorre a reação de oxidação; o cátodo, é o eletrodo onde ocorre a reação de redução; o eletrólito, que separa os dois; e as espécies eletroativas, responsáveis pela geração de energia. Com esses conceitos em mente, é possível compreender melhor a tecnologia do Hidrogênio Verde e suas possibilidades para um futuro mais sustentável. Adicionalmente, fica mais claro também que uma das formas de se produzir energia limpa é através do Hidrogênio Verde, que é gerado através da eletrólise da água com o uso de energia elétrica proveniente de fontes renováveis.

A eficiência destes sistemas eletroquímicos (gerador de hidrogênio e gerador de corrente) dependem não somente dos eletrodos, mas também da posição destes eletrodos.

Por exemplo, em uma bateria, quanto mais afastado estiver o ânodo e o cátodo, mais massa ativa teremos no meio. Porém, quanto mais afastados, a cinética é mais lenta. Isso significa que em uma bateria de partida em um veículo, é importante que o ânodo e o cátodo estejam próximos para diminuir a resistividade e permitir uma descarga mais rápida.

Além disso, é importante considerar a separação dos eletrólitos em uma bateria. Se houver uma mistura de valências diferentes dos eletrólitos, é necessário separá-los. Por exemplo, nas baterias de fluxo de vanádio, é importante separar os eletrólitos para garantir a estabilidade da bateria.

No caso da célula a combustível, a distância entre os eletrodos é muito pequena, o que permite uma corrente mais alta e uma menor impedância. A célula a combustível tem uma vantagem em relação às baterias de Ion-Lítio, as quais são excelentes, na célula a combustível a energia armazenada é externa a célula, na forma de hidrogênio armazenado em cilindros, isso permite que sejam abastecidos enquanto em funcionamento e, assim, permitem uma maior autonomia.

Outro fator importante é a pressão de hidrogênio no ânodo e a pressão de oxigênio no cátodo. Quanto maior a pressão, maior a quantidade de moléculas de hidrogênio na superfície do ânodo e também maior será a quantidade de moléculas de oxigênio na superfície do cátodo e, consequentemente, maior será a energia convertida.

Em resumo, trabalhar com célula a combustível e baterias de Ion-Lítio são dois mundos distintos. As células a combustível têm a vantagem da alta corrente e da capacidade de alta conversão de energia em alta pressão, enquanto as baterias de Ion-Lítio têm uma excelente capacidade de armazenamento, mas com limitações de armazenamento máximo. É importante considerar a separação dos eletrólitos em uma bateria para garantir a estabilidade e o bom funcionamento dela.

Agora, vamos ver o funcionamento da bateria de Daniell (1836 – John Frederic Daniell, da Inglaterra) e, vamos utilizar a equação de Nernst, desenvolvida por Walter Hermann Nernst, em 1888, da Alemanha) para descrever a termodinâmica da pilha.

Na bateria de Daniell, figura 15, temos um ânodo de zinco que sofre oxidação e um cátodo onde íons cobre são reduzidos.

Bateria de Daniell e Equação de Nernst

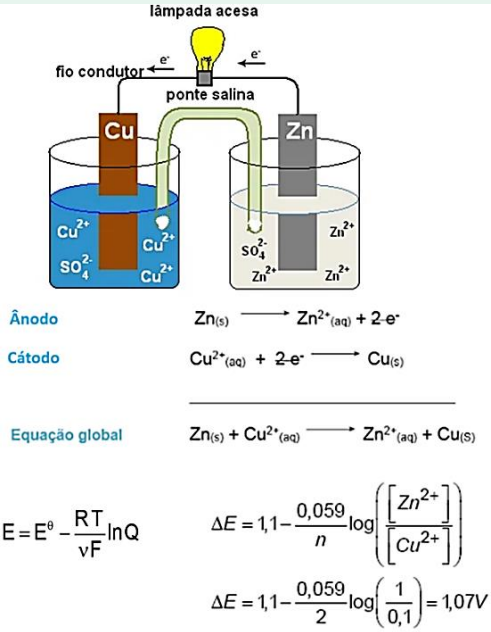


Figura 15. – Bateria de Daniell e Equação de Nernst
Fonte: https://www.manualdaquimica.com/fisico-quimica/pilha-daniell.htm.

Cada elétron que é transferido entre o ânodo e o cátodo é balanceado pelas cargas no eletrólito (formando íons Zn e consumindo íons Cu). Adicionalmente, note que aqui estamos consideramos duas atividades diferentes 1 mol e 0,1 mol, ou seja, essa pilha não se encontra no estado padrão. Lembramos que a atividade corresponde a uma concentração efetiva, diferente da concentração analítica, que leva em contas o comportamento não ideal dos eletrólitos. Para maiores informações consultar literatura sobre propriedades de soluções eletrolíticas. Nas condições padrões (atividades iguais a 1 mol), essa pilha teria uma voltagem de 1,1 volts, mas levando em conta as atividades e a temperatura, precisamos ajustar o potencial para considerar esses fatores.

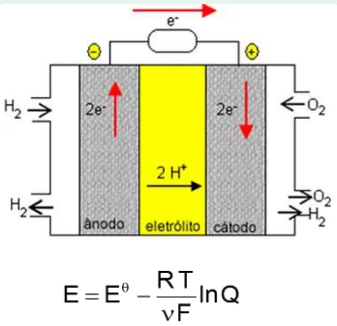
Utilizamos uma temperatura de 25ºC e a constante de Faraday de 96500 C/mol (valor aproximado de 96485,33289 C/mol), e considerando que dois elétrons passam pela pilha. Ao utilizar a equação de Nernst para calcular o potencial da pilha, notamos que o valor é diferente de 1,1V, isso porque se alterarmos a concentração, o potencial da pilha também será afetado. Portanto, se usarmos uma atividade de 0,1 mol, o potencial da pilha diminui. Por isso, é importante usar a equação de Nernst para calcular o potencial de uma pilha com precisão, levando em conta todos os fatores que influenciam seu funcionamento.

Vamos falar sobre o princípio da eletrólise e da célula combustível, processos similares, mas inversos.

Na célula a combustível do tipo PEM, figura 16, o hidrogênio entra no compartimento anódico e é oxidado liberando dois elétrons e dois íons H+. Esses elétrons passam por um sistema externo, como um motor ou lâmpada, e vão para o cátodo, onde oxigênio é reduzido através da combinação com os íons H+, provenientes do anodo após atravessar a membrana polimérica (o eletrólito), para formar água. Essa é a reação eletroquímica responsável pela produção de energia na célula combustível.

Célula a Combustível e Eletrólise

William Robert Grove 1811 - 1896



$$E = E^{\theta} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

Christian Friedrich Schönbein 1799 -1868

Figura 16 – Célula a Combustível e Eletrólise.
Fonte: https://www.manualdaquimica.com/fisico-quimica/pilha-daniell.htm.

Para realizar o processo inverso, a eletrólise, é preciso de água e de uma fonte de energia. Se adicionarmos cloreto de sódio no ânodo, produziremos cloro e oxigênio. Já no cátodo, produzimos hidrogênio.

É importante destacar que, na célula combustível, a reação é espontânea e produz energia, enquanto na eletrólise é necessário fornecer energia para ocorrer a reação.

A equação de Butler Volmer é usada para descrever a evolução da corrente em função do potencial em uma pilha eletroquímica durante seu funcionamento. O coeficiente alfa, especificamente, representa a fração da energia de ativação da reação eletroquímica que é controlada pela transferência de elétrons. Ele determina como a energia é dividida entre as etapas anódica e catódica da reação. Valores típicos de alfa variam de 0 a 1, e um valor comum usado em muitas reações é 0,5, indicando uma distribuição simétrica da energia de ativação entre as etapas anódica e catódica.

A curva de polarização é uma ferramenta importante para entender o desempenho de células a combustível e baterias. Ela mostra a relação entre a densidade de corrente e o potencial da célula. Quando a corrente aumenta, o potencial diminui, o que resulta em uma diferença de potencial chamada polarização. A curva de polarização pode ser usada para determinar o estado de carga de uma bateria, mas isso depende do tipo de bateria.

Por exemplo, a curva de polarização da bateria de lítio fosfato de ferro é quase plana. Isso significa que a tensão da bateria não é um indicador confiável do seu estado de carga. Desta forma, a quantidade de corrente necessária para carregá-la deve ser usada para determinar sua carga.

Em resumo, a equação de Butler Volmer e a curva de polarização são importantes para entender o desempenho de células a combustível e baterias.

Para entender os processos de conversão de energia em eletrolisadores e células a combustível, é importante compreender o processo de eletrolise e de célula galvânica desses sistemas

A corrente x tempo (Coulomb) é utilizada para monitorar a quantidade de energia necessária para produzir uma quantidade de Hidrogênio Verde, ou para transformar hidrogênio em eletricidade assim como encher ou esvaziar uma caixa d'água e monitorar a quantidade adicionada ou retirada.

A curva de polarização, mostrada na parte inferior da figura 17, ajuda a entender a quantidade de energia convertida por uma célula a combustível a partir da quantidade de hidrogênio disponível.

A equação de Butler Volmer

1924 – John A. V. Butler (Inglaterra) – Max Volmer (Alemanha)

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_C n F}{RT} \eta \right) \right]$$

i_o densidade de corrente de troca, η sobrepotencial l ($\eta = E - E_o$), n número de elétrons, α_A, α_C coeficientes de transferência de carga anodica e catódica respetivamente.

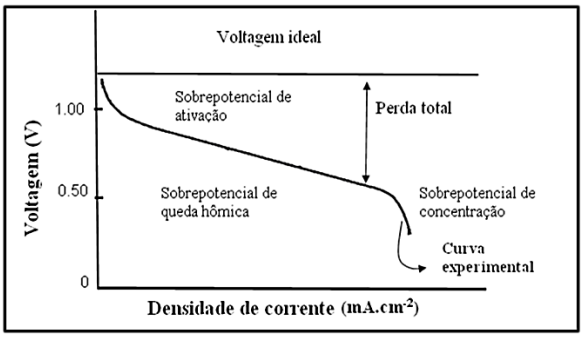


Figura 17 – A curva de polarização e a e equação de Butler Volmer.
Fonte: https://fr.wikipedia.org/wiki/Relation_de_Butler-Volmer.

O transporte de massa das espécies eletroativas é uma parte importante do processo eletroquímico que ocorre em uma célula a combustível. Esse processo é composto por três etapas: a difusão, a migração e a convecção. Na célula a combustível polimérica, a difusão é um processo lento e importante para a passagem dos íons de hidrogênio através a membrana. Isso pode ser um obstáculo, em comparação com a bateria de íon-lítio, que tem uma difusão quase negligenciada.

Por esse motivo, é comum utilizar uma bateria de íon-lítio para auxiliar o sistema da célula a combustível, até que ela esteja funcionando na sua capacidade máxima de conversão. Depois disso, a célula a combustível é capaz de recarregar a bateria de íon-lítio, garantindo uma fonte de energia limpa e sustentável.

No processo de carga e descarga de baterias, é importante entender a velocidade de carga, ou seja, a taxa de descarga de energia em relação ao tempo. Ela é medida em "C", sendo 1C a descarga completa da bateria em 1 hora. Quanto mais rápido for o processo de descarga, pior é para o desempenho da bateria, pois aumenta a polarização e a diferença de concentração em volta do ânodo, o que pode levar à redução do íon na bateria e, consequentemente, à decomposição do eletrólito.

Na célula a combustível polimérica, esse processo é semelhante. Se trabalharmos com uma célula combustível em uma tensão abaixo de 0,3V, a eficiência será menor, desta forma geraremos calor, o que pode levar ao ressecamento da membrana, já que trabalhamos com ela umidificada. É necessário ter cuidado para não utilizar uma taxa muito alta de oxigênio, o que também pode secar a membrana.

Portanto, é importante controlar a velocidade de carga e descarga das baterias e descarga das células a combustíveis para garantir o seu bom desempenho e prolongar sua vida útil.

Na área de Hidrogênio, é importante conhecer os termos corretos para as tecnologias envolvidas. Há algumas variações de terminologia utilizadas em diferentes partes do mundo, como "Célula a combustível" e "célula a combustível". Ambas as expressões estão corretas e indicadas pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

Durante o funcionamento de uma bateria ou de uma Célula a combustível vários processos podem acontecer, a figura 18 mostra um esquema simplificado desses processos. Podemos ter um transporte

de massa por difusão. A difusão ocorre devido à diferença de concentração entre as soluções. Um exemplo disso é quando temos uma sala lotada e uma sala vazia: a tendência é que as pessoas fluam de uma sala para outra, buscando equilibrar a concentração. Em seguida, pode ocorrer uma reação química ou mudança de estado que transforme as espécies eletroativas em outras espécies eletroativas.

Pilha Daniell

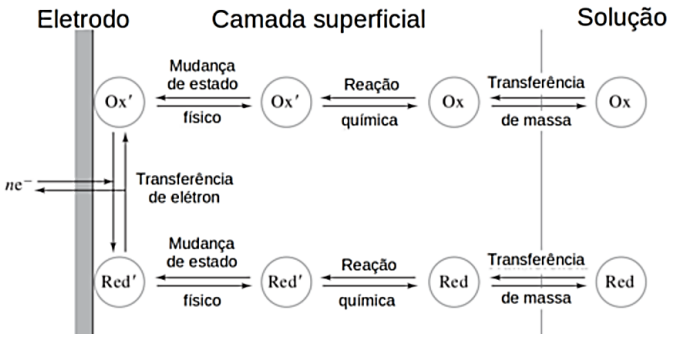


Figura 18 – Processos eletroquímicos. Allen J. Bard e Larry R. Faulkner. Copyright © 2000. 978-0-471-04372-0. John Wiley & Sons, Inc.. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition, 2000.

Depois temos o processo de transferência de elétrons. É importante entender essa sequência de eventos para compreender a reação eletroquímica da pilha.

Na célula a combustível, diferentemente das baterias, não são os materiais de eletrodos que são oxidados ou reduzidos, mas são os gases combustível e comburente.

Entretanto esses gases reagirão na superfície dos eletrodos, como mostrado na figura 19, e quanto maior a área ativa, maior a corrente. No caso das células a combustível de alta temperatura, as regiões chamadas regiões de contato triplo é muito importante já que é onde acontecerá a transferência de carga entre os gases e os condutores iônico e eletrônico. A otimização dessas regiões levara a um melhor desempenho eletroquímico da célula a combustível.

Célula a Combustível de Óxido Sólido

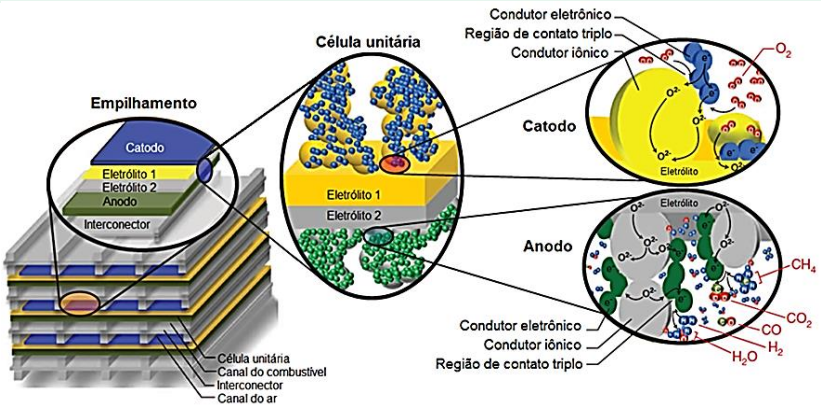


Figura 19. – Célula a Combustível de Óxido Sólido. Adaptado de: WACHSMAN, E. D.; LEE, K. T.; Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. Science. v. 334, p 935-939, 2011.

Na pilha de Daniell, mostrada na figura 20, acontecem as reações de oxidação do zinco (+ 0,76 volts) e redução do cobre (+ 0,34 volts), ambas favoráveis termodinamicamente (com potenciais positivos).

Esquema da pilha de Daniell

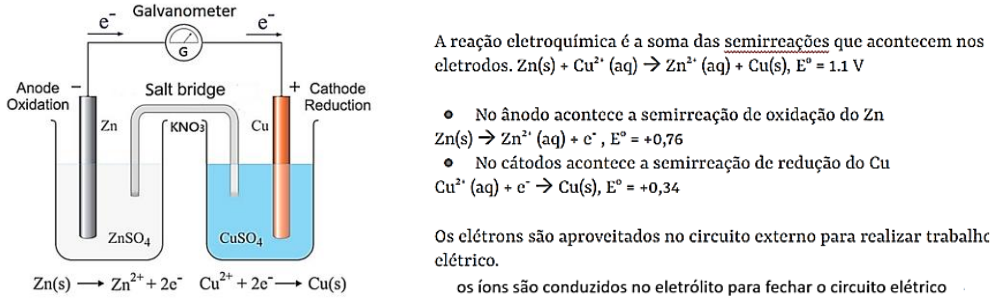


Figura 20 – Esquema da pilha de Daniell. Fonte: Tarng, W.; Lin, Y.-J.; Ou, K.-L. A Virtual Experiment for Learning the Principle of Daniell Cell Based on Augmented Reality. Appl. Sci. 2021, 11, 762. https://doi.org/ 10.3390/app11020762.

A equação de Nernst é utilizada para determinar a tensão de uma célula combustível ou bateria quando há mudança de concentração das espécies eletroativas ou temperatura.

Porém, na prática, é comum haver resistências elétricas que afetam a relação entre tensão e corrente. Essas resistências podem estar presentes na ponte salina, no eletrólito, no condutor elétrico, na dupla camada elétrica, no fio condutor, no equipamento e em outros elementos.

A Lei de Ohm, que estabelece que E= R x I, não é aplicável nessas situações, pois a quantidade de resistências presentes pode ser muito grande. Por isso, em aplicações práticas como a galvanoplastia, por exemplo, a tensão ideal não pode ser encontrada simplesmente por uma regra de três. É necessário considerar as múltiplas resistências presentes no sistema.

O potencial da célula eletroquímica indica a quantidade de trabalho que a célula pode realizar.

- O trabalho é Ecélula x carga;
- Ecélula positivo e quanto maior, maior a tendência dos reagentes se transformarem em produtos.

Cada tipo de bateria ou célula a combustível possui uma tensão elétrica específica, que pode variar dependendo dos materiais utilizados na sua composição. Por exemplo, baterias de fosfato de ferro têm uma tensão de 3,2 V, enquanto as de cobalto têm uma tensão de 3,7 V.

Potencial da célula eletroquímica

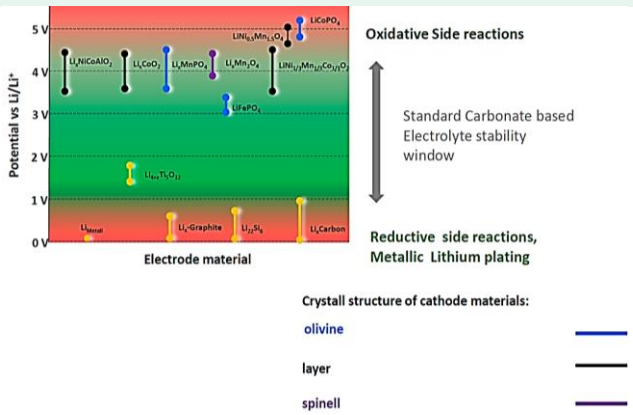


Figura 21 – Potencial da célula eletroquímica. Notas de Aulas, 2023.

O trabalho realizado por uma bateria ou célula a combustível é a tensão elétrica da célula multiplicada pela carga. Quanto maior a tensão, maior a tendência de os reagentes se transformarem em produtos. O ânodo e o cátodo são componentes importantes na formação da célula, pois a diferença entre suas forças eletromotrizes pode influenciar diretamente na tensão da pilha.

Por exemplo, a diferença de potencial padrão de redução entre cobre (0,34 V) e zinco (- 0,76 V) é maior do que entre cobalto e fosfato de ferro, o que resulta em uma tensão de pilha mais alta.

Na bateria de íon-lítio, a referência não é o hidrogênio, mas sim o lítio. Por isso, a referência da bateria de íon-lítio é sempre Li/Li+, onde o lítio metálico é formado na reação. Existem vários tipos de baterias de lítio, como as de lítio-grafite, por exemplo, mas em geral, quanto maior a diferença entre as forças eletromotrizes do ânodo e do cátodo, maior será a tensão da pilha.

No mundo da eletroquímica, existem duas reações importantes que envolvem a transformação de energia: a pilha galvânica e a célula eletrolítica.

A pilha galvânica é uma reação espontânea que ocorre quando por exemplo dois metais diferentes são colocados em contato por meio de um eletrólito. Já a célula eletrolítica é uma reação não espontânea que precisa de uma fonte de energia externa para ocorrer.

Pilha galvânica e a célula eletrolítica

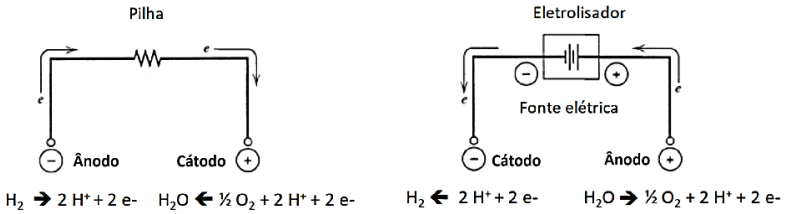


Figura 22 – Pilha galvânica e a célula eletrolítica. Notas de Aulas, 2023.

Para entender melhor, veja o esquema mostrado na figura 22, imagine que você precisa de energia para realizar uma reação química. Nesse caso, você pode usar um eletrolisador, que é uma pilha eletrolítica capaz de gerar a energia necessária. A diferença entre os dois tipos de reações é o fluxo de elétrons, que sempre sai do polo positivo quando o sistema funciona como eletrolisador e do polo negativo quando temos uma pilha galvânica. Entretanto nas duas configurações o fluxo de elétrons ocorre sempre do ânodo para o cátodo. É importante destacar que, na eletrólise, a fonte de energia, é a fonte elétrica externa. Por isso, é fundamental medir a tensão da pilha corretamente para garantir o sucesso da reação.

A célula a combustível é baseada em uma reação eletroquímica que ocorre entre o hidrogênio e o oxigênio. Essa reação produz água e eletricidade. O potencial da célula é uma medida da tendência dos reagentes (hidrogênio e oxigênio) se transformarem em produtos (água e eletricidade).

Numa célula a combustível do tipo PEMFC (polimérica) o eletrólito é responsável por permitir o movimento dos íons de hidrogênio entre o ânodo e o cátodo. Para que a reação ocorra, é necessário que a célula seja alimentada com hidrogênio e oxigênio. Quando isso acontece, os íons de hidrogênio se movem para o cátodo e reagem com o oxigênio para produzir água e eletricidade. A eficiência da célula a combustível é alta, pois a conversão de energia química em elétrica é direta. Além disso, a célula a combustível não produz emissões poluentes, pois a única substância produzida é a água.

No entanto, é importante ressaltar que a célula a combustível PEMFC só funciona se houver íons de hidrogênio presentes no eletrólito. Se não houver íons, a célula não produzirá eletricidade.

Por fim, é importante destacar que a célula a combustível pode ser uma tecnologia muito útil para a produção de energia limpa e renovável. No entanto, ainda há muitos desafios a serem superados, como o custo e a eficiência da produção de hidrogênio, que depende de fontes de energia limpa.

1.3 Princípio de Funcionamento de uma célula a combustível

O potencial de uma célula eletroquímica indica a tendência dos reagentes se transformarem em produtos. Na célula a combustível PEMFC, a reação eletroquímica ocorre no ânodo, onde o hidrogênio é oxidado em um potencial zero de referência, e no cátodo, onde o oxigênio é reduzido em meio ácido, formando água. O potencial de redução do oxigênio é de 1,23 volts, a figura 23 mostra essas reações e os respectivos potenciais, o máximo que se pode obter de uma célula a combustível do tipo PEMFC. A eficiência é alta devido à conversão direta de energia molecular em eletricidade, o que diminui as perdas de conversão.

Princípio de Funcionamento de uma célula a combustível

O Hidrogênio chega ao eletrodo da célula a combustível e é oxidado no ânodo

$H_2 \rightarrow 2H^+ + e^-$ $E^o = 0$

O próton é conduzido até o cátodo através do eletrólito.
O oxigênio é fornecido no cátodo.

No cátodo acontece a reação de redução do oxigênio.
$O_2 + e^- + H^+ \rightarrow H_2O$ $E^o = 1{,}23$ V

Os elétrons circulam no circuito externo para gerar trabalho elétrico.

Figura 23 – Princípio de Funcionamento de uma célula a combustível. Notas de Aulas, 2023.

Além disso, é importante destacar que a referência de potencial é em relação ao hidrogênio, que possui por definição (padronização) potencial zero, mas não significa que não possui potencial.

Em resumo, a célula a combustível é uma alternativa promissora e eficiente de conversão de energia, com o hidrogênio no ânodo e o oxigênio no cátodo.

No processo da PEMFC, o hidrogênio que entra na célula é oxidado na camada catalítica do ânodo, um esquema do fluxo de gases, elétrons, íons e do oxigênio formando água é mostrado na figura 24, formando íons H+ que atravessam a membrana para se combinar com o oxigênio no cátodo, formando água.

Esquema de uma célula a combustível de membrana polimérica alimentada com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo.

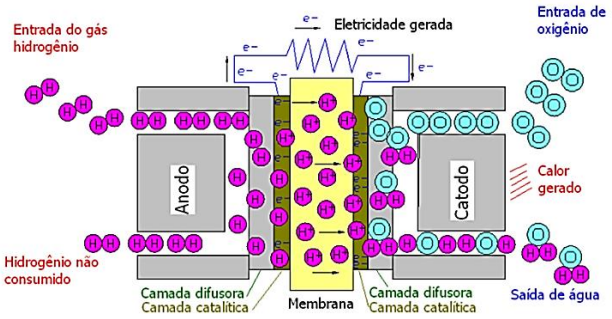
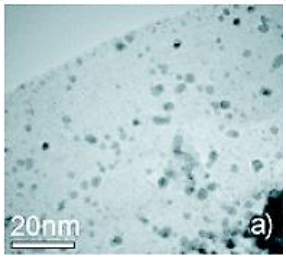
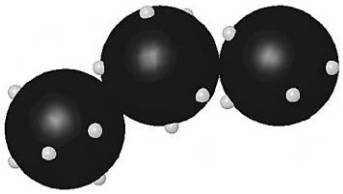


Figura 24 – Esquema de uma célula a combustível de membrana polimérica alimentada com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo. Roque M. Senna et al. Braz. J. of Develop., v. 5, n. 8, p. 12509-12518 2019.

Durante a reação, o elétron é liberado para o circuito externo. A célula combustível do tipo PEM é composta por vários componentes, incluindo canais por onde passa o hidrogênio.

Microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de Pt sobre carbono





A reação eletroquímica acontece na superfície de um catalisador.

- No caso das células a combustível de baixa temperatura o catalisador é platina.
- O catalisador é formado por nanopartículas de platina sobre um material condutor (para conduzir o elétron ao circuito externo). Frequentemente o suporte do catalisador é carbono.

Figura 25 – Microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de Pt sobre carbono. Junjie Zhao, Zhengkai Tu,Siew Hwa Chan. Carbon corrosion mechanism and mitigation strategies in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): A review. Journal of Power Sources, v. 488, 229434, 2021.

Uma das partes importantes da célula a combustível é a camada catalítica, que permite a oxidação do hidrogênio. Para proteger essa camada, é utilizado o GDL (Gas Diffusion Layer), que é uma camada difusora condutora de eletricidade. A quantidade de catalisador não é tão importante quanto a área que ele ocupa. Por isso, os cientistas desenvolveram técnicas de dispersão homogênea para que a platina, que é o catalisador comumente usado, fique completamente dispersa em Carbon Black, a figura 25 mostra, do lado esquerdo uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão desse material e do lado direito mostra um esquema de como ficam as partículas de platina no suporte de carbono.

Na interface platina-carbono, o elétron passa para o sistema secundário. Se a platina estiver solta, a resistência elétrica aumenta, prejudicando o funcionamento da célula a combustível. O GDL também possui uma resistência elétrica que pode ser causada por fibras mal unidas eletricamente. É importante que esses contatos elétricos estejam bem-feitos para garantir a eficiência da célula a combustível.

Vamos falar agora sobre a formação do MEA (Membrane Electrode Assemblies) que é o coração da célula a combustível PEMFC, que é mostrado na figura 26.

MEA (Membrane Electrodes Assembly)

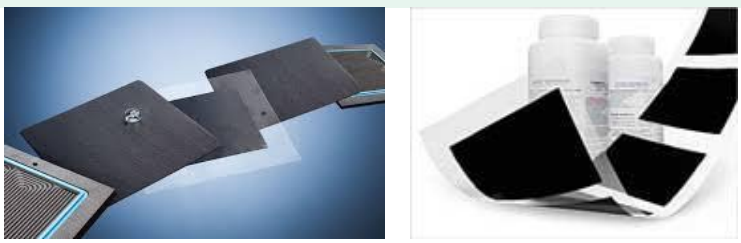
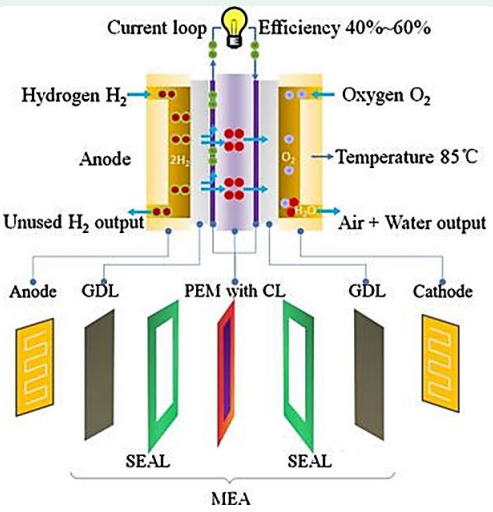


Figura 26 – MEA. Notas de aulas, 2023.

É uma mistura entre catalisador e membrana, sendo esta última feita de politetrafluoroetileno sulfonado, também conhecido como teflon sulfonado, além disso, há várias outras partes que compõem o MEA e a célula a combustível, esses componentes são mostrados na figura 27.

As placas que compõem a célula podem ser metálicas, no caso do tipo PEMFC, ou de compostos de grafite. É importante calcular a eficiência e a eficiência limite da célula, pois estamos falando de um processo que visa a preservação do meio ambiente.

MEA (Membrane Electrodes Assembly)



MEA:

- **A célula a combustível é montada com um eletrodo de cada lado da membrana. Chamado MEA — Membrane Electrodes Assembly (conjunto eletrodos membrana);**
- **O MEA é preparado por prensagem e levado à estrutura de alimentação dos gases e coleta de dados de conversão de energia.**

Figura 27 – MEA. Junjie Zhao, Zhengkai Tu,Siew Hwa Chan. Carbon corrosion mechanism and mitigation strategies in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): A review. Journal of Power Sources, v. 488, 229434, 2021.

1.4 Eficiência e eficiência limite

Para entender como funciona o sistema de célula a combustível, é importante saber que a eficiência está diretamente ligada ao custo do sistema.

Na célula a combustível, quanto maior a eficiência energética, maior deverá ser a tensão do stack (empilhamento), logo maior a quantidade de MEAS em série. Para produzir platina ou níquel, dois materiais essenciais para o funcionamento de células a combustíveis, é necessária uma grande quantidade de energia. Por isso, quanto mais eficiente for o sistema de célula a combustível, mais caro ele será.

No entanto, se o hidrogênio utilizado na célula a combustível for de baixo custo, é possível reduzir o investimento em equipamentos, tornando o sistema mais acessível. A escolha da eficiência é uma vantagem da eletroquímica em relação a motores a combustão, onde a eficiência é baixa e não pode ser escolhida.

Além disso, é importante lembrar que a energia gerada pela célula a combustível está diretamente relacionada à energia livre de Gibbs, que varia com a temperatura e pressão.

No entanto, existem irreversibilidades que impedem a conversão completa de energia, resultando em uma eficiência inferior a 100%.

Na transformação da energia química em energia elétrica numa célula a combustível, existem diferentes formas de calcular a eficiência da conversão de energia, figura 28. Podemos utilizar o poder calorífico inferior, PCI ou LHV (Lower Heating Value) e superior, PSC ou HHV (Higher Heating Value) relacionados à termodinâmica.

O LHV considera que a água resultante da combustão permanece no estado de vapor e a energia necessária para vaporizar a água não é recuperada. O HHV é a quantidade total de energia liberada quando um combustível é completamente queimado e a água formada durante a combustão é condensada, permitindo a recuperação da energia de vaporização. O HHV é sempre maior que o LHV porque inclui a energia térmica adicional recuperada da condensação da água. Por exemplo, na combustão da água formando vapor, a entalpia é de aproximadamente 241 kJ/mol quando o vapor é formado e aproximadamente 285 kJ/mol quando o líquido é formado.

Poder calorífico inferior (PCI) e Poder Calorífico Superior (PCS)

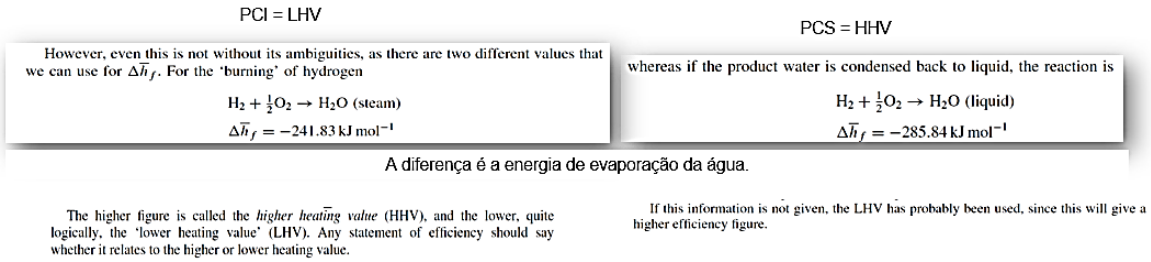


Figura 28 calorífico inferior (PCI) e Poder Calorífico Superior (PCS). Notas de aulas, 2023.

A energia de Gibbs pode ser calculada a partir da equação ΔG=-nFE onde "F" é a constante de Faraday, que representa a carga elétrica de um mol de elétrons (~96500 coulombs/mol), e "n" é o número de elétrons envolvidos no processo de conversão de energia, E é o potencial, figura 29.

Essa equação é fundamental para calcular a eficiência da conversão de energia na prática.

Equação da energia livre de Gibbs

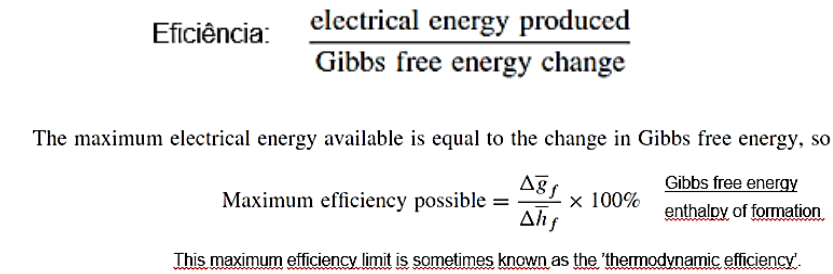


Figura 29 – Equação da energia livre de Gibbs. Notas de aulas, 2023.

O objetivo é utilizar a energia de forma mais eficiente possível, para que o processo seja economicamente viável e sustentável a longo prazo. É importante entender então que existem duas formas de calcular a eficiência da célula combustível: a partir do HHV e do LHV. A escolha de qual utilizar vai impactar no valor final da eficiência.

Na prática, é comum utilizar o HHV. Existem algumas normas para o cálculo da eficiência energética, que leva em consideração a temperatura e a entalpia envolvida. Por exemplo, se a entalpia for de 277 kJ/mol, a eficiência será de 83%.

Essa eficiência é a teórica, ou seja, é possível excedê-la aproveitando o calor gerado durante o processo. Por outro lado, se utilizarmos o produto final na forma líquida, a eficiência será menor, alguns valores são mostrados na figura 30, implicando em um menor aproveitamento da energia.

Eficiência limite máxima

The Table gives the values of the efficiency limit, relative to the HHV, for a hydrogen fuel cell.

$\Delta\overline{g}_f$, maximum EMF (or reversible open circuit voltage), and efficiency limit (HHV basis) for hydrogen fuel cells

Form of water product	Temp °C	$\Delta\overline{g}_f$, kJ mol^{-1}	Max EMF V	Efficiency limit %
Liquid	25	−237.2	1.23	83
Liquid	80	−228.2	1.18	80
Gas	100	−225.2	1.17	79
Gas	200	−220.4	1.14	77
Gas	400	−210.3	1.09	74
Gas	600	−199.6	1.04	70
Gas	800	−188.6	0.98	66
Gas	1000	−177.4	0.92	62

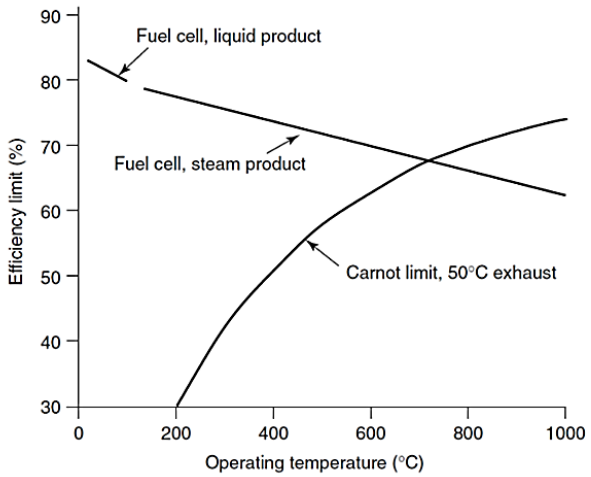
Figura 30 – Eficiência limite máxima. Notas de aulas, 2023.

Uma característica fantástica da célula combustível é sua alta eficiência em baixas temperaturas. Porém, em altas temperaturas, o motor a combustão pode ter uma eficiência maior do que a célula combustível, figura 31.

É importante então mencionar o HHV quando se utiliza essa norma, mas no caso do LHV, que é a energia liberada pela combustão parcial, é necessário sempre citar que se trata do LHV.

Para calcular a eficiência, é necessário dividir a tensão da curva de polarização pela norma utilizada, seja HHV ou LHV, de acordo com o caso.

Máxima eficiência da célula a combustível H2 à pressão padrão, com referência ao maior valor de aquecimento (HHV).



O limite de Carnot é mostrado para comparação, com uma temperatura de escape 50◦C.

Figura 31 – Máxima eficiência da célula a combustível H2 à pressão padrão, com referência ao maior valor de aquecimento (HHV). Notas de aulas, 2023.

Se usarmos o LHV, por exemplo, o valor da eficiência será maior, já que o denominador é maior. No entanto, é importante verificar se as informações divulgadas por empresas sobre a eficiência de suas células combustíveis utilizam a norma correta para o cálculo. Se não for especificado, pode-se ficar em dúvida se o valor divulgado é baseado em LHV ou HHV, figura 32. Vale lembrar que não é obrigatório seguir as normas estabelecidas por associações ou pela ABNT, mas sim pelo governo ou em editais específicos.

Eficiência e tensão da célula a combustível

Se toda a energia do combustível hidrogênio, seu "poder calorífico", seu valor de aquecimento ou entalpia de formação, fosse transformada em energia elétrica, então a FME seria dada por:

$$E = \frac{-\Delta\bar{h}_f}{2F}$$

$\Delta\bar{h}_f = -285.84\ \text{kJ mol}^{-1}$ → $= 1.48\ \text{V}$ if using the HHV

or $= 1.25\ \text{V}$ if using the LHV (Norma: sempre CITAR LHV, quando usar este número)

Estas são as tensões que seriam obtidas a partir de um sistema 100% eficiente, com referência ao HHV ou LHV.

A eficiência real da célula é então a voltagem real dividida por estes valores, ou

$$\text{Cell efficiency} = \frac{V_c}{1.48} 100\% \text{ (with reference to HHV)}$$

Figura 32– Eficiência e tensão da célula a combustível. Notas de aulas, 2023.

De qualquer forma, seguir as normas estabelecidas é recomendado para garantir a qualidade e transparência das informações divulgadas. Uma norma é uma recomendação, mas pode ser obrigatória em alguns casos determinados pelo governo.

Por isso, é importante estar atento às informações divulgadas e entender qual a norma utilizada para o cálculo da eficiência da célula combustível.

1.5 Caracterizações eletroquímicas

Existem diversas técnicas de caracterização que levam em consideração esses fatores e as interfaces presentes na célula a combustível. É importante entender todos esses elementos para garantir o funcionamento ideal e a eficiência da célula.

Basicamente, para testar uma célula combustível, é necessário prepará-la e colocá-la em uma estação de trabalho. Em seguida, deve-se aplicar uma corrente elétrica ou um potencial variável, utilizando técnicas potenciostáticas ou galvanostáticas, a figura 33 mostra um esquema (do lado esquerdo) e uma foto (do lado direito) da conexão da célula com a estação de trabalho para realizar a caracterização eletroquímica.

Entretanto o mais comum é ajustar a corrente e medir a tensão, também conhecida como potencial. É importante ressaltar que potencial e potência são grandezas diferentes: o potencial está relacionado à tensão elétrica e a potência é uma medida da energia elétrica gerada.

Esquema de uma estação de bancada de testes de célula a combustível de membrana polimérica alimentada com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo.

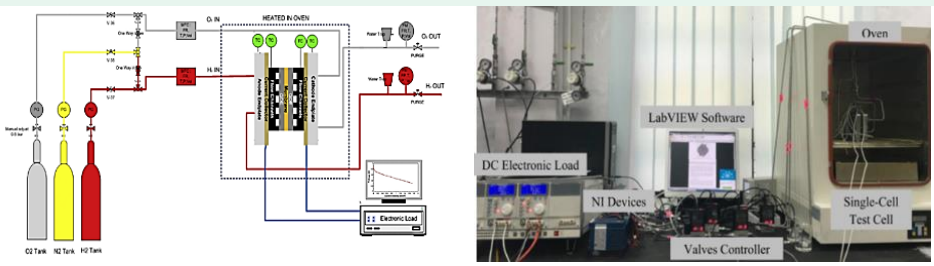


Figura 33 -– Esquema de uma estação de bancada de testes de célula a combustível de membrana polimérica alimentada com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo.
Int J Hydrogen EnergyVolume 44, Issue 58, 2019, Pages 30763-30771

O sistema é montado em um ambiente fechado, onde é possível controlar a vazão dos gases, bem como a abertura e fechamento das válvulas que regulam a passagem deles. A temperatura, pressão e fluxo de gases também devem ser controlados, sendo possível utilizar um fluxômetro para controlar a vazão de forma mássica ou volumétrica.

Além disso, é necessário controlar a umidificação da célula com sensores e a corrente contínua utilizada no processo. Com todas as variáveis controladas, é possível traçar a curva de polarização, que mostra o comportamento da célula para diferentes intensidades de corrente, figura 34. É importante identificar o limite de difusão dos gases, ou seja, até onde a célula pode ser levada sem que haja danos.

Esquema de uma célula a combustível de membrana polimérica alimentada com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo

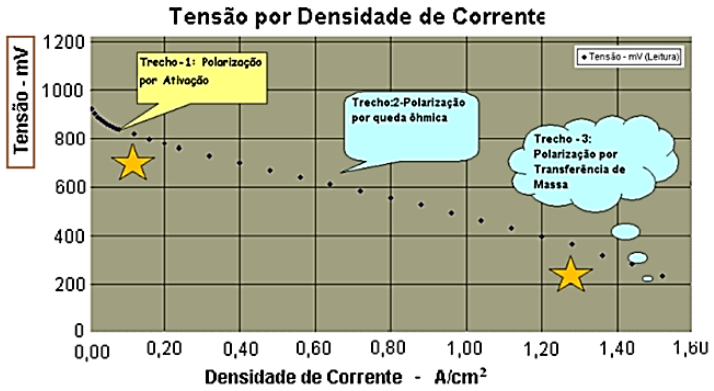


Figura 34 – Esquema de uma célula a combustível de membrana polimérica alimentada com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo. Roque M. Senna et al. Braz. J. of Develop., v. 5, n. 8, p. 12509-12518 2019.

Outro parâmetro importante é o potencial de circuito aberto, que é medido sem retirar corrente da célula e pode indicar problemas caso esteja abaixo do esperado. É necessário determinar a energia de ativação e a perda de potencial por ativação, que ocorre quando a célula está sendo ativada. Também é necessário avaliar a queda ôhmica, ou seja, o IR da solução. É importante determinar qual é o limite em que ocorre a queda do potencial e, caso a corrente seja muito baixa, é necessário umidificar a célula.

Às vezes, a própria água formada na reação é suficiente para umidificar, como é o caso das células da Toyota do Mirai. No entanto, em outros casos é necessário utilizar sistemas externos de umidificação, o que pode envolver gasto de energia para vaporizar e pressurizar a água.

Temos informações sobre a formação do Stack e do umidificador, além de testes que simulam a aceleração e desaceleração de um veículo para avaliar a resposta da célula nesse contexto. Também é mencionada a durabilidade da célula e sua eficiência ao longo do tempo, bem como a importância de verificar a degradação da célula e realizar simulações aceleradas para esse fim, a figura 35 mostra imagens do sistema de caracterização e controle dessas condições experimentais.

Além da curva de polarização, utiliza-se a voltametria cíclica, que consiste na variação da tensão ao longo do tempo registrando a resposta em corrente elétrica, como mostra a segunda linha da figura 36.

Caracterizações eletroquímicas

Figura 35. Técnicas eletroquímicas – Fotos LaMPaC.

Outras técnicas de caracterização são a Cronoamperometria, com a qual se mede a corrente elétrica em função do tempo, e a Cronopotenciometria, com a medida da tensão em função do tempo, como

mostra a primeira linha da figura 36. Essas técnicas são úteis para analisar a dupla camada elétrica da célula.

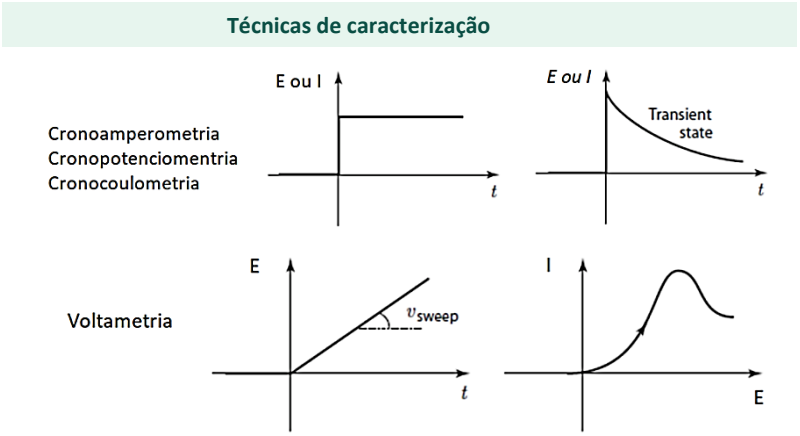


Figura 36. –Técnicas eletroquímicas. Notas de Aulas, 2023.

Já a técnica Cronocoulometria é utilizada para estudar a transferência de elétrons entre os eletrodos da célula. Todas essas técnicas são importantes para entender o desempenho e as características das células a combustível.

Além disso, é interessante realizar a análise da curva de potência, que determina qual é a potência máxima que a célula pode fornecer em um determinado momento, figura 37.

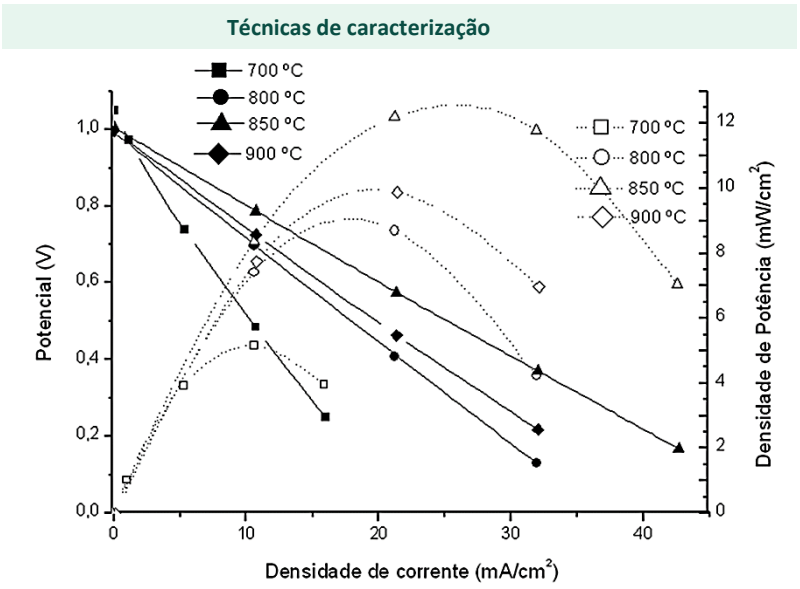
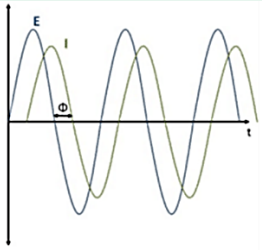


Figura 37. – Tarôco, H. A. et col. Montagem e Caracterização Elétrica de Células a Combustível de Óxido Sólido (Pacos). Química Nova V. 32, P. 1297-1305, 2009. Garcia, E. M. e col. Electrochemical study of LSCF during oxygen evolution reaction. Int J Hydrogen Energy, v. 37, p. 6400-6406, 2012.

Outro ponto importante é não ultrapassar o limite de potência da célula, pois isso pode causar degradação do sistema e reduzir sua eficiência energética. Por isso, é fundamental encontrar o equilíbrio ideal entre a potência e a tensão para garantir o melhor desempenho da célula a combustível.

Ao trabalhar com células de combustível, é importante avaliar a resistividade interna do sistema. Uma das técnicas utilizadas para isso é a análise de impedância, figura 38, que permite separar as diferentes impedâncias presentes nas interfaces e obter resultados mais precisos.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica



$$e = E \sin \omega t$$

$$i = I \sin(\omega t + \phi)$$

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E \sin(\omega t)}{I \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)}$$

Figura 38. Técnicas eletroquímicas. – Notas de Aulas, 2023.

Essa análise pode ser realizada por meio de gráficos de impedância, figura 39, que já são fornecidos por muitos potenciostatos. Com essas informações em mãos, é possível entender melhor o desempenho da célula a combustível e identificar eventuais problemas ou melhorias que possam ser implementadas.

Avaliação da qualidade do contacto elétrodo/eletrólito em células de combustível de óxido sólido

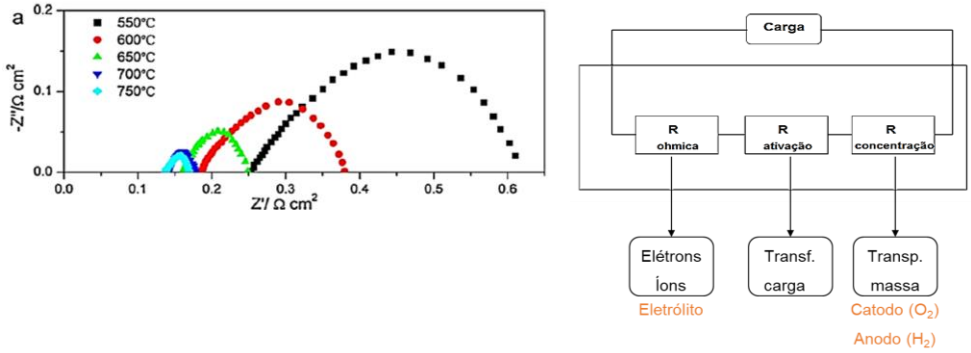


Figura 39 Técnicas eletroquímicas – Dos Santos, J. et col. ***Evaluation of the electrode/electrolyte contact quality in solid oxide fuel cells****. Electrochimica Acta, v. 60, p. 224-229, 2012*

1.6 Técnicas de caracterização de células a combustível do tipo PEMFC

Para caracterizar uma célula a combustível PEMFC, é importante considerar a temperatura de operação. É necessário ter um sistema de refrigeração para manter a temperatura ideal para o funcionamento da célula. Se a eficiência da célula for baixa, ela irá gerar calor e secar a membrana. Nesse caso, é necessário fornecer uma umidificação extra, vaporizando a água para entrar com a célula a combustível.

Além disso, trabalhar com uma pressão de gases maior pode aumentar a eficiência da célula. A espessura da membrana também é um fator importante a ser considerado. Uma membrana mais espessa pode proporcionar maior estabilidade, mas a difusão é mais lenta, figura 40. É importante também conhecer os materiais utilizados no ânodo e cátodo.

Ou seja, o desempenho eletroquímico da célula a combustível do tipo PEMFC é influenciado por vários fatores:

- Temperatura de operação;
- Umidificação dos gases (para PEM);
- Pressão dos gases;
- Espessura da membrana;
- Composição dos eletrodos.

Estação de teste de célula

O conjunto eletrodo membranas é colocado no sistema de alimentação e levado a uma estação de testes de células a combustível.

Na estação de teste de célula são realizados experimentos eletroquímicos para a conversão de energia em diferentes demandas de potência e em diferentes condições experimentais (temperatura, umidificação etc.)

Prepara a célula → célula na estação → Demanda corrente → Varia a demanda → Vários ciclos

Figura 40 Estação de teste de célula.
Int J Hydrogen Energy Volume 44, Issue 58, 2019, Pages 30763-30771

Durante os testes, deve-se variar a demanda e realizar ciclos de descarga da célula combustível em diferentes temperaturas, ajustando todo o processo figura 41.

É necessário um sistema de aquisição de dados para controlar a carga dinâmica e manter uma corrente constante.

A carga deve ser montada em um ambiente fechado, onde é possível controlar a vazão dos gases no sistema. É importante ter controle sobre a abertura e o fechamento da válvula de passagem dos gases, além de controlar a temperatura, a pressão e o fluxo de gases.

O fluxo de gases pode ser medido de duas formas: mássica ou volumétrica. Pode-se utilizar um medidor mássico (fornecedor MKS) ou um fluxômetro para controlar a vazão dos gases. É necessário controlar também a humidificação com sensores. Lembrando que é uma corrente contínua que deve ser controlada, o que não é algo tão simples assim.

Para realização dos testes é importante contar com um sistema de aquisição de dados e uma carga dinâmica, que mantenha a corrente constante.

Foto de uma estação de testes de uma célula a combustível de membrana polimérica alimentada com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo

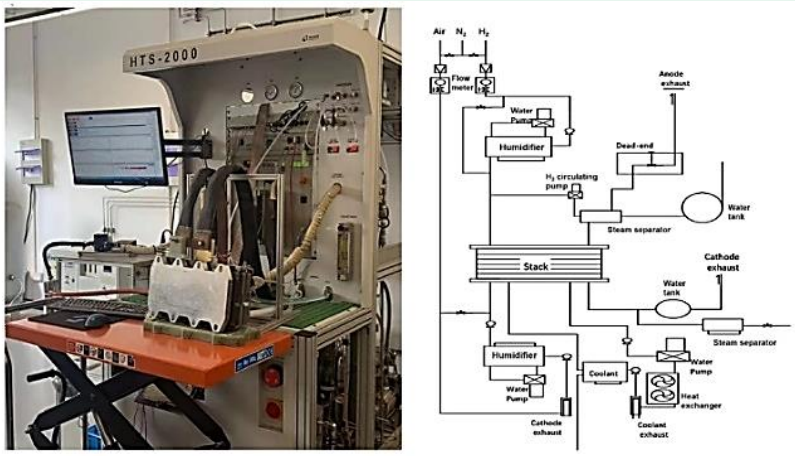


Fig. 1. (a) HTS-2000 Fuel Cell test bench and the 3-cell Stack, (b) Experimental setup.

Figura 41. – Foto de uma estação de testes de uma célula a combustível de membrana polimérica alimentada com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo. Chu T. et al. Energy, v. 239, p. 122356, 2022.

O Stack é composto por várias células a combustível conectadas em série de forma a aumentar o potencial e a potência do sistema. O umidificador é responsável por manter a umidade necessária na célula a combustível para que a reação química ocorra de forma eficiente.

Os testes realizados simulam as condições de uso do Stack em um veículo, como acelerações e desacelerações, visando avaliar a resposta da célula nesse contexto, figura 42. Além disso, é importante verificar a durabilidade da célula ao longo do tempo e sua eficiência em gerar energia elétrica, uma vez que a degradação da célula pode afetar sua potência e vida útil.

Para avaliar a degradação da célula, é possível realizar simulações aceleradas, que permitem verificar como a célula se comporta em condições extremas de uso. Essas simulações são importantes para entender como a célula se degrada ao longo do tempo e para melhorar a tecnologia de células de combustível.

Estamos falando sobre ciclos de carga e descarga da célula alimentadas com Hidrogênio Verde no ânodo. Podemos variar a intensidade da carga e descarga e avaliar os efeitos dessas variações. É importante analisar a queda de tensão ao longo do tempo e como ela flutua.

Para ativar a célula, precisamos entender o fluxo de cada uma delas, e isso é feito por meio de testes. Na ativação, a corrente flutua e podemos ver picos pequenos e grandes. É possível entender a resposta da célula e verificar a eficiência dela. Esse tipo de teste também é feito com as baterias de íon-lítio.

Existem discussões sobre a importância de manter a célula combustível em funcionamento com potencial de circuito aberto adequado, figura 43. Quando essa potência está muito alta, pode ocorrer a oxidação do eletrodo, principalmente do suporte de carbono, o que é prejudicial ao desempenho da célula. Para evitar esse problema, é recomendado que sempre haja alguma resistência para que a corrente flua e a célula a combustível não fique em circuito aberto por muito tempo.

Essa resistência interna também é útil para retirar o hidrogênio que fica armazenado dentro da célula. Além disso, é necessário ter cuidado com as condições start-stop, que podem gerar potenciais altos. O importante é manter a corrente fluindo, para que a célula não seja danificada. É preciso lembrar que, assim como nas células de íon-lítio, as células combustíveis também possuem testes específicos para avaliar sua eficiência e desempenho

Outro cuidado está relacionado ao início da ativação, quando a platina forma uma camada de óxido, que deve ser retirada por técnicas específicas, como diminuir o fluxo do ar no cátodo. Dessa forma, o hidrogênio pode difundir um pouco pelo crossover e reduzir o óxido para a platina.

A oxidação do carbono, no entanto, resulta em CO2 e pode alterar a distribuição da platina dentro da célula levando à mau contato no suporte eletrônico. É importante monitorar e controlar o potencial de circuito aberto para evitar esses problemas e garantir o desempenho adequado da célula.

Esquema da demanda de energia de uma célula a combustível de membrana polimérica alimentada com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo

- *Estudo do efeito da utilização da célula a combustível em veículos (teste simula aceleração e desaceleração de um veículo);*
- *Protocolo de teste: Novo ciclo europeu de condução;*
- *Comparação de 2 ciclos de teste diferentes – avaliação da degradação da célula a combustível.*

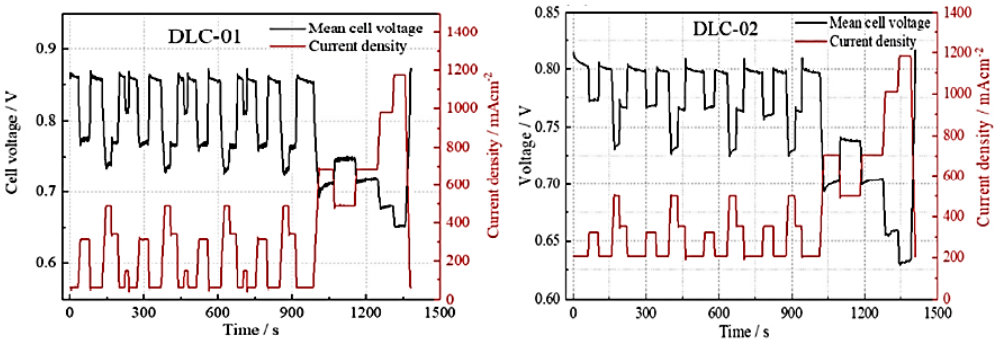


Fig. 2. The dynamic load cycles: (a) DLC-01 and (b) DLC-02.

Figura 42– Demanda de energia. Chu T. et al. Energy, v. 239, p. 122356, 2022.

As curvas de polarização são utilizadas para controlar a tensão e a pressão na célula combustível. Essas curvas mostram uma queda da tensão à medida que a corrente aumenta.

Algumas condições de uso que podem degradar a célula a combustível

- **Condição start-stop:** Gera alto potencial no cátodo (até 1,5V), pode ocorrer corrosão do suporte de carbono, do catalisador da Pt e da membrana.
- **Condição mudança de carga**: A demanda de energia na condução de um veículo varia com frequência (essa é a condição mais drástica para a durabilidade da célula).
- **Cria intenso ciclo térmico/umidade** e ocorre o envelhecimento acelerado do catalisador.
- **Condição circuito abeto/fechado:** Em condições de operação de transporte urbano, quando a célula está em circuito aberto, o cátodo permanece em um potencial alto e ocorre a corrosão do suporte de carbono e provoca a dissolução do catalisador.
- **Condição de alta potência:** Condições especiais dos veículos: aceleração. A PEMFC opera em alta potência por curto período tempo. Risco de faltar reagente (gás) no eletrodo, inundação, superaquecimento. Pode levar à degradação da membrana e corrosão do suporte de carbono.

Figura 43– Condições de uso. Energy 239 (2022) 122356.

Resultado do teste de durabilidade de uma célula a combustível de membrana polimérica alimentada com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo

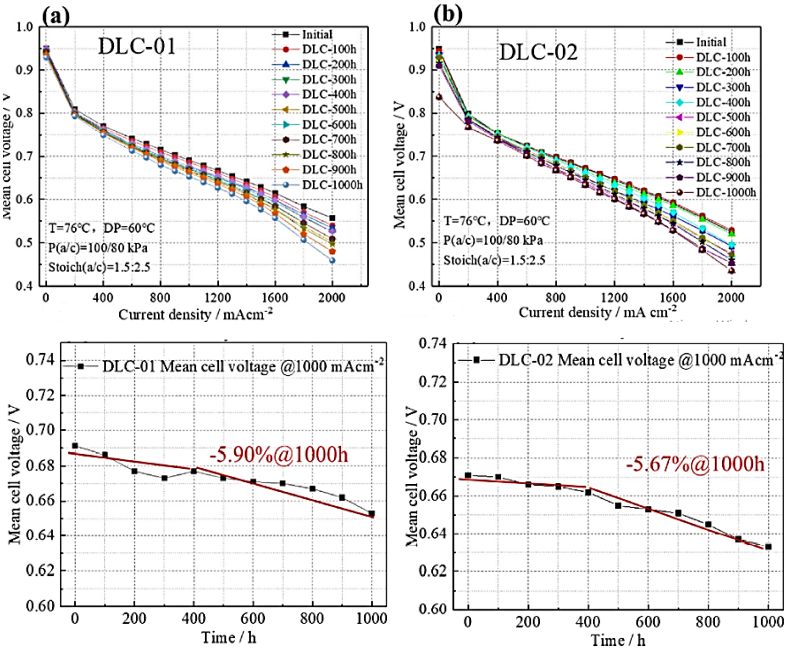


Fig. 4. The polarization curves of (a) DLC-01 and (b) DLC-02; the degradation of stack performance under (c) DLC-01 and (d) DLC-02 at rated current density of 1000 mA cm^{-2}.

Figura 44–Curvas de polarização - Chu T. et al. Energy, v. 239, p. 122356, 2022.

É feito um teste de descarga da célula combustível ao longo do tempo? Durante 1.000 horas, a densidade de corrente é mantida constante enquanto o potencial é monitorado e vai diminuindo. Essa é uma das características das células combustíveis, figura 44.

Hoje em dia, existem células que operam por até 100.000 horas. Além disso, são realizadas caracterizações eletroquímicas e teses para estudar as propriedades da célula combustível.

A seguir, figura 44 temos o resultado do teste de durabilidade de uma célula a combustível de membrana polimérica alimentada com hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo. Por exemplo, o teste mostrou degradação da célula com redução no potencial de 5,9 e 5,67%

1.7 Impactos ambientais dos combustíveis fósseis

Sobre a descarbonização da economia e a importância do hidrogênio nesse processo: a ideia é que a descarbonização seja utilizada para produzir energia de forma mais limpa e sustentável. A passagem da madeira para o carvão, em seguido para o petróleo e finalmente para o metano mostra a descarbonização. O hidrogênio será cada vez mais importante na indústria, e já estamos na era do hidrogênio.

Na natureza, o hidrogênio é encontrado em diversos compostos, como água, madeira e petróleo. À medida que a humanidade evoluiu, foi possível extrair o hidrogênio desses compostos de forma cada vez mais eficiente.

O hidrogênio já é muito utilizado na indústria, mas a tendência é que ele se torne cada vez mais importante. A projeção em massa é de que em 2080 ou até mesmo em 2050 o hidrogênio seja a principal fonte de energia, figura 45.

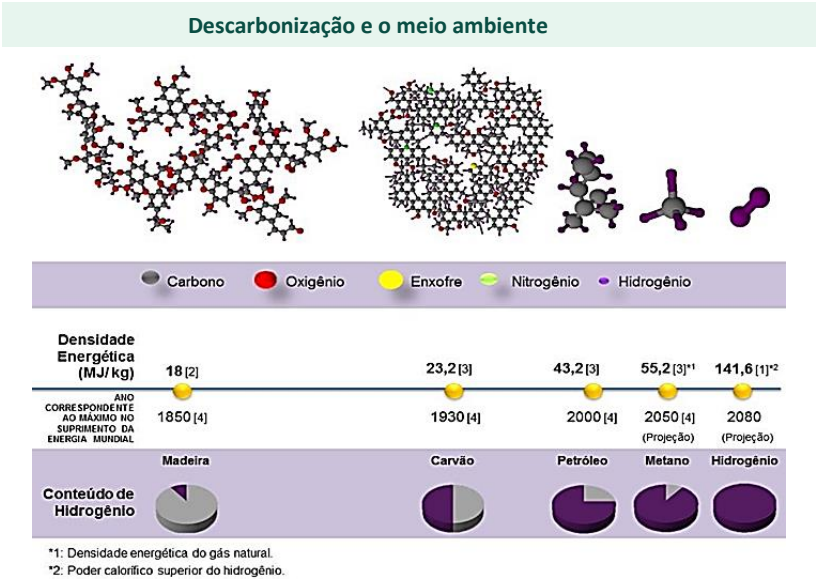


Figura 45. Descarbonização do meio ambiente. – P. E. V. de. Miranda, "Combustíveis - materiais essenciais para prover energia à nossa sociedade." Matéria, Vol.18, N.3, 2013.

É importante que as empresas e governos invistam em tecnologias para produzir hidrogênio de forma mais eficiente e sustentável, para que possamos aproveitar todo o potencial desse combustível limpo.

A descarbonização não é só importante para limitar o aquecimento global responsável principalmente pela liberação de CO2, o carbono também é responsável pelos materiais particulados os quais são diretamente relacionados com a mortalidade em várias cidades europeias como mostrado na figura abaixo, figura 46.

O crescimento da população mundial é um ponto importante a ser considerado quando falamos sobre o futuro da energia. Estima-se que em 2059 a população mundial chegará a 9,8 bilhões de pessoas, o que significa que haverá uma maior demanda por energia e recursos naturais. No entanto, a partir de 2050, a projeção é que o crescimento populacional comece a diminuir, mas ainda assim, a população global continuará a aumentar.

Esse aumento populacional gera um grande problema: a quantidade de resíduos gerados. Esses resíduos não se limitam apenas ao ar, mas também se acumulam no solo, o que acaba por afetar o meio ambiente e a qualidade de vida das pessoas. É preciso encontrar soluções sustentáveis para gerir esses resíduos e garantir um futuro melhor para o planeta. A tecnologia do Hidrogênio Verde pode ser uma alternativa viável para esse desafio.

Materiais particulados: produtos ameaçadores resultantes da queima de combustíveis

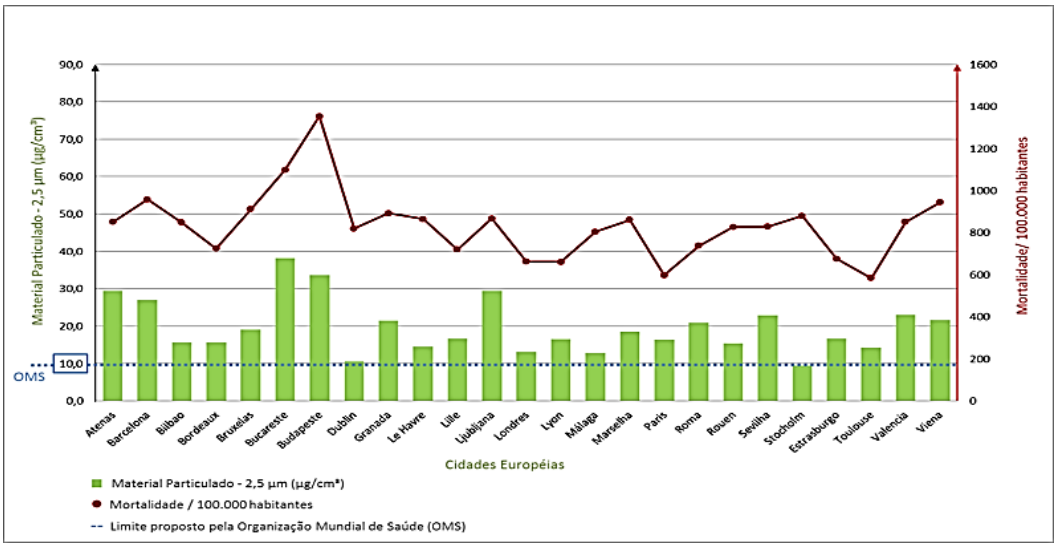


Figura 46– "Materiais particulados: produtos ameaçadores resultantes da queima de combustíveis." P. E. V. de. Miranda, Matéria, Vol.18, N.4, pp. i-iii, 2013

As mudanças climáticas causadas pelos seres humanos são irrefutáveis, irreversíveis e vão se agravar nos próximos anos e décadas se nada for feito para mudar o quadro da crise climática e ambiental.

Vale ressaltar que os principais impactos ambientais dos meios de transporte utilizando combustíveis fósseis são:

- Acidificação dos oceanos;
- Alterações climáticas;
- Elevação do nível dos oceanos;
- Poluição atmosférica;
- Contaminação da água;
- Danos à saúde.

O gráfico a seguir, figura 47, mostra a relação entre as emissões de gases de efeito estufa e suas fontes. Podemos ver que o carvão, petróleo e gás emitidos por fontes fósseis são os grandes responsáveis pelas emissões desses gases.

Fluxo de carbono devido à atividade humana (Medido anual 2009-2018)

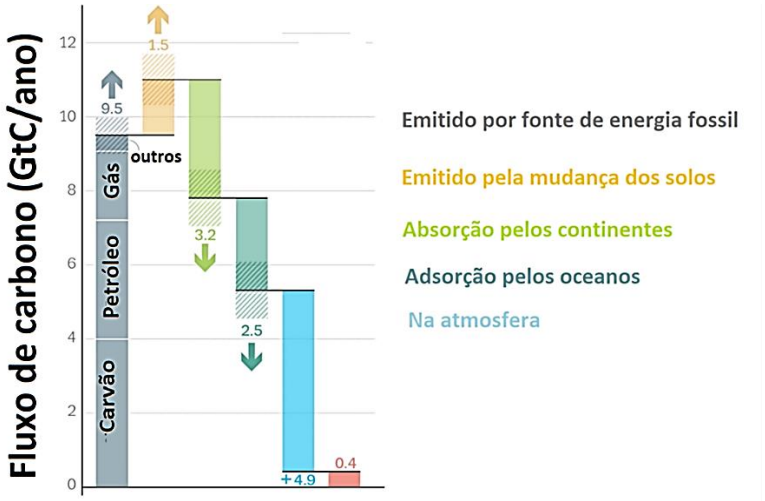


Figura 47– Fluxo de carbono.
Earth Syst. Sci. Data, 11, 1783–1838, 2019 - https://doi.org/10.5194/essd-11-1783-2019

Já a emissão devida à mudança do solo é menor, cerca de 1,5 GtC/ano. Além disso, a absorção desses gases pelos continentes também é menor. É importante lembrar que esses gases têm um impacto significativo no aquecimento global e na mudança climática.

As fontes de energia fóssil têm um grande impacto na emissão de gases de efeito estufa, sendo que o CO2 é responsável por 31% desse impacto no aquecimento global. Contribui para isso a sua emissão proveniente da desflorestação, alteração do uso do solo e uso de combustíveis fósseis, que é a principal fonte.

No quadro a seguir, figura 48, percebemos os principais gases responsáveis pelo aquecimento global e seu aumento desde 1750:

Gases responsáveis pelo aquecimento global	Desde 1750 aumento da concentração/ %	% de contribuição no aquecimento global	Fontes responsáveis
	31	60	Combustíveis fósseis, deflorestação e alteração dos usos do solo
	151	20	Produção e consumo de energia atividades agrícolas, aterros sanitários e águas residuais
	17	6	Uso de fertilizantes, produção de ácidos e queima de biomassa e combustíveis fósseis
Halogenados (HFC, PFC e SF6)		14	Indústria, refrigeração, aerossóis, propulsores, espumas expandidas e solventes

Figura 48– principais gases responsáveis pelo aquecimento global
https://cetesb.sp.gov.br/proclima/gases-do-efeito-estufa/ , acessado 20/08/2021.

Por esse motivo, o CO2 é tão preocupante e tem recebido tanta atenção. O metano tem um impacto importante também, sendo responsável por 20% do efeito estufa. Já os gases nitrogenados emitidos pela indústria de fertilizantes são responsáveis por 6% do efeito estufa, e é um problema que precisa ser considerado e tratado.

E os principais responsáveis pelas emissões são os meios de transporte.

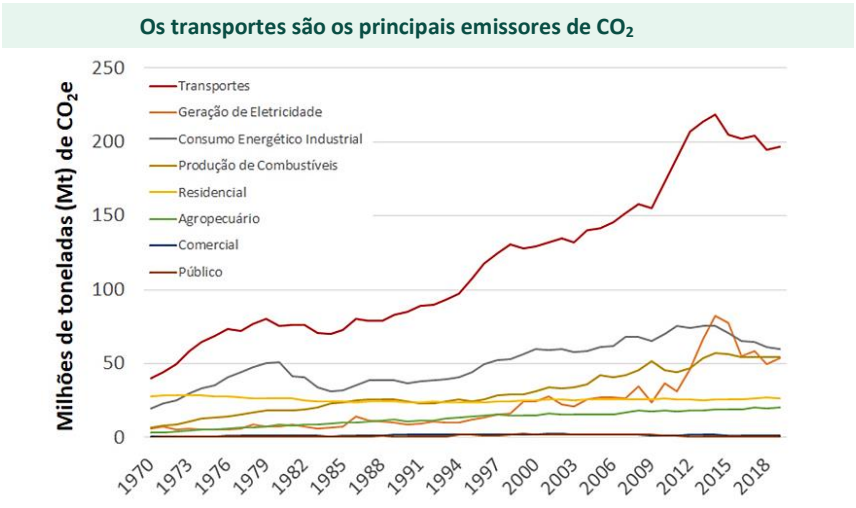


Figura 49 – Emissão de CO2
Earth Syst. Sci. Data, 11, 1783–1838, 2019. https://doi.org/10.5194/essd-11-1783-2019.

É possível viver sem carbono? Não, não é possível. Porém, é possível reduzir a emissão de carbono, ou seja, mitigar os impactos causados. É importante pensar em todos os impactos gerados.

Milhões de toneladas de CO2 são emitidas todos os anos, o que representa um grande desafio a ser mitigado. A redução das emissões no transporte público é importante, mas o foco principal deve ser o custo da nova matriz energética para os caminhoneiros. Por isso, é necessário pensar em tecnologias que sejam economicamente viáveis.

Ao compararmos os diferentes tipos de combustíveis e suas emissões de CO2, as baterias dos veículos elétricos e as células a combustível apresentam uma redução significativa das emissões. No entanto, o gás natural, usado como fonte de hidrogênio, também possui um impacto considerável na redução das emissões.

É importante lembrar que as fontes renováveis, como o Hidrogênio Verde, são uma solução promissora para a redução dos gases de efeito estufa, uma vez que sua produção não emite CO2 e, portanto, pode ajudar a mitigar as mudanças climáticas, figura 50.

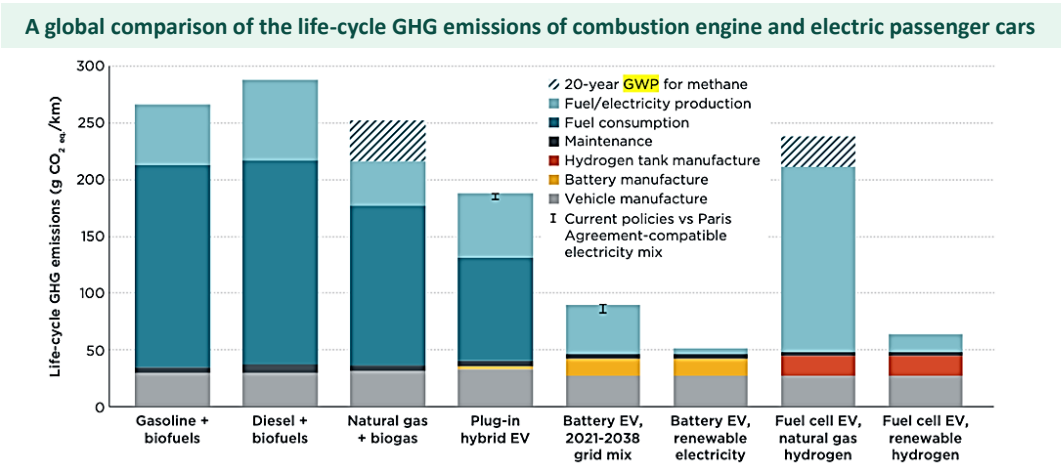


Figura 50– A global comparison of the life-cycle GHG emissions of combustion engine and electric passenger cars. Bieker (2021). https://theicct.org/publication/a-global-comparison-of-the-life-cycle-greenhouse-gas-emissions-of-combustion-engine-and-electric-passenger-cars/ acessado 12/12/2022

Destaca-se alguns pontos da importância da eletricidade e hidrogênio renováveis, na redução das emissões de gases de efeito estufa ao longo da vida do veículo:

- Veículos registrados na Europa em 2021;
- Híbrido plugin como transição;
- BEV com menor autonomia e demanda por infraestrutura distribuída;
- GWP: global warming potential para o metano (produção de H_2);
- Baixo impacto do acordo de Paris;
- SUV: porte pega no carbono.

Sobre as emissões de CO2, vale ressaltar que é possível capturar o CO2 de outras formas, porém isso pode gerar problemas de armazenamento. A solução ideal é mitigar e não produzir. Isso significa que devemos evitar a emissão de CO2 sempre que possível. Essa é a melhor solução não apenas do ponto de vista ambiental, mas também econômico, político e social.

Um dos maiores desafios é a produção do Hidrogênio sem emissão de carbono, já que sua produção a partir de combustíveis fósseis pode ser altamente poluente. É importante pensar em fontes renováveis, como a energia solar e eólica para produzir o Hidrogênio Verde de forma limpa e sustentável.

Além disso, é necessário pensar em políticas públicas que incentivem a utilização de veículos menos poluentes e na redução do desmatamento, como o movimento de baixo carbono da ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores).

Também é importante que o governo providencie recursos para o desenvolvimento e gestão do conhecimento sobre tecnologias relacionadas ao Hidrogênio Verde, além de incentivos fiscais para a sua produção e uso.

Em resumo, a implementação do Hidrogênio Verde requer uma combinação de políticas que incentivem sua produção e uso de forma econômica, política e socialmente viável, além de promover a gestão do conhecimento e a difusão de tecnologias relacionadas.

O Brasil é reconhecido mundialmente por sua limpeza ambiental, mas ainda estamos gerando emissões de CO2 que precisamos aprimorar. Embora possamos nos sentirmos confortáveis em nossa posição atual, isso não nos isenta da responsabilidade de priorizar o meio ambiente. A matriz energética desempenha um papel crucial na preservação ambiental. No Brasil, aproximadamente 44% da energia produzida é de fontes renováveis, com a energia hidrelétrica representando 78% desse total. Apesar de nossa reputação como um país limpo, ainda há emissões de CO2 que precisam ser reduzidas. Portanto, é imperativo que não nos acomodemos e mantenhamos sempre o meio ambiente em mente.

A preocupação com fontes de energia mais limpas é cada vez maior, e para garantir um fornecimento constante e confiável, é necessário investir em sistemas de armazenamento de energia. Entre as principais soluções encontradas, temos o bombeamento hidrelétrico, o armazenamento térmico, o uso de ar comprimido, supercondensadores, volantes de inércia, baterias e Células de combustível de hidrogênio.

Cada uma dessas opções apresenta vantagens e desvantagens, e deve ser escolhida de acordo com sua propriedade e aplicação. As baterias são uma solução muito popular para armazenamento de energia em pequena escala, enquanto as usinas reversíveis de bombeamento hidrelétrico são mais utilizadas em larga escala.

Políticas mundiais de incentivo em energias limpas

Combinação de políticas de mecanismos de incentivo à inovação, segundo suas funções

Provisão de recursos

Fundos para P&D em energia, força de trabalho qualificada, disponibilidade de infraestrutura de pesquisa, prioridades de pesquisa claramente definidas para guiar as atividades de inovação etc.

Apoio ao mercado

Incentivos fiscais, encomendas tecnológicas, compras públicas para tecnologias emergentes, facilitação de atividades de demonstração etc.

Gestão de conhecimento

Novos produtos e processos podem ser desenvolvidos devido à geração de conhecimento novo ou ao avanço do conhecimento existente. Divulgação dos avanços, Patentes.

Apoio sociopolítico

Promover o engajamento de atores relevantes para mudança tecnológica, em busca de apoio de cidadãos, consumidores e do setor produtivo.

Figura 51- Comissão Econômica para a América Latina e o Caribe (CEPAL)/Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), "Mecanismos de incentivo à inovação em energias limpas no Brasil: caminhos para um grande. impulso energético", Documentos de Projetos (LC/TS.2020/58; LC/BRS/TS.2020/6), Santiago, 2020.

A Célula a combustível é uma das soluções mais promissoras, pois além de produzir energia limpa, é altamente eficiente e pode ser utilizada em diversos setores, desde veículos até sistemas de fornecimento de energia para edifícios. No entanto, ainda é necessário investir em tecnologias para a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis, para que essa solução possa ser ainda mais sustentável.

2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

2.1 Princípios básico das células a combustível

O termo célula a combustível ou Pilha a combustível, ambas denominações estão corretas e indicadas pela ABNT. E no mundo também são usadas as duas definições, por exemplo: a célula a combustível, é semelhante a Fuel cell, utilizada nos EUA e no alemão Brennstofzellen, enquanto Célula a combustível, utiliza-se no francês, pile à combustible. O Brasil possui diferentes correntes de conhecimento, desta forma ambas são aceitas.

Neste trabalho será focado com mais profundidade, os dois tipos mais comuns de célula a combustível a PEM e SOFC, pois na mobilidade onde há a maior emissão de gases de efeito estufa.

A PEM tem várias características atraentes, como operação em baixa temperatura (temperatura ambiente até 95 °C), o que é bom para a partida do veículo. A SOFC, por outro lado, tem uma característica de alta temperatura, o que pode ser complicado para veículos de pequeno porte, pois leva mais tempos para aquecer. Mas para veículos comerciais, ela é justificada.

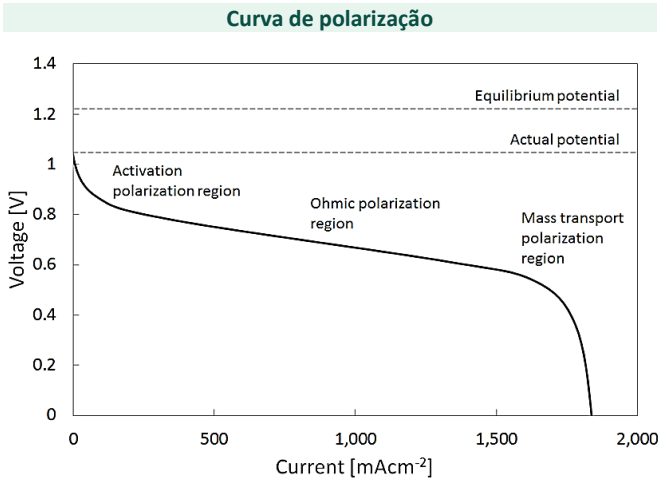


Figura 52-. Técnicas eletroquímicas - Curva de polarização

Na figura 52 acima, temos uma ilustração comum de curva de polarização de uma pilha ou Célula a combustível. Essa curva representa a relação entre a densidade de corrente elétrica e a diferença de potencial da célula. Observamos três regiões de queda de potencial chamadas de sobrepotencial de ativação, sobrepotencial de queda ôhmica e sobrepotencial de concentração. O transporte de íons é um dos principais fatores que influenciam nessa relação. Existem três mecanismos de transporte de íons em uma solução: difusão, migração e convecção.

Na célula a combustível, a etapa lenta é o processo que limita a velocidade da reação global. Se uma Célula tem uma menor corrente elétrica, ela limita a corrente de todo o sistema. Por isso, é importante garantir que todas as células funcionem corretamente.

A falta ou o excesso de concentração de uma massa ativa pode causar sobretensão de concentração, o que limita a capacidade da célula a combustível de gerar energia. É como um passageiro tentando sair de um ônibus lotado: mesmo que ainda haja espaço livre no veículo, a concentração de pessoas próximas às portas o impede de sair. Por isso, é fundamental controlar a concentração de íons na célula a combustível para garantir a máxima eficiência energética

A densidade de corrente é a corrente elétrica dividida pela área em que ela é aplicada. Quanto maior a área, mais corrente elétrica pode ser passada sem gerar uma queda de tensão na polarização. No entanto, se a célula a combustível estiver produzindo muita energia, será necessário ter hidrogênio próximo do ânodo para suprir a demanda de íons. A falta de íons para gerar energia também pode ser um problema.

Por isso, é importante entender como evolui a densidade de corrente na produção de energia em células a combustível e garantir que haja hidrogênio suficiente para atender à demanda energética. Além disso, a área da célula deve ser adequada para a quantidade de corrente elétrica que se pretende passar.

A migração é influenciada pela carga elétrica dos íons, fazendo com que eles sejam atraídos ou repelidos pelos eletrodos. Já a convecção é gerada pelo movimento do eletrólito líquido em resposta a gradientes de temperatura ou pressão.

Na geração de energia por meio de baterias, ocorre a oxidação dos íons presentes na solução. Entretanto, quando há uma grande concentração de íons próximos ao ânodo, sua oxidação torna-se limitada. Isso é a sobretensão por concentração e pode ocorrer tanto por falta quanto por excesso de íons na solução.

Para que a densidade de corrente seja adequada, é importante levar em consideração a área em que a corrente está sendo aplicada, pois uma área maior permite a passagem de mais corrente sem gerar polarização e queda de tensão. Em células a combustível, por exemplo, se houver demanda por muita energia, é necessário garantir que haja hidrogênio próximo ao ânodo.

É importante também considerar a difusão de íons na membrana, que ocorre devido à diferença de concentração entre o ânodo e o cátodo. Isso pode afetar a resistência do eletrólito, que varia de acordo com a distância entre os eletrodos e a concentração de íons na região próxima a eles. Por isso, é fundamental monitorar e controlar esses fatores para garantir a eficiência da geração de energia por meio de células a combustível.

Na célula a combustível, a etapa mais lenta é a difusão enquanto numa bateria de íons de lítio, o ânodo e o cátodo estão muito próximos e separados por uma membrana, o que faz com que a difusão seja praticamente negligenciável. É por isso que as baterias de íons de lítio têm uma resposta muito maior do que as células combustíveis.

O primeiro tipo de transporte de íons em uma solução é a difusão. A corrente limite de difusão é onde há um sobrepotencial ou sobretensão de concentração. A polarização é a diferença desse potencial, e pode haver uma sobretensão anódica e outra catódica.

O segundo tipo é a convecção, que é a agitação de uma solução. Na célula combustível não há tanta agitação, mas há sistemas de fluxo laminar ou turbulento dentro dos canais da célula combustível, o que faz muita diferença.

O terceiro e mais dominante tipo em uma bateria de íons de lítio é a migração, que é o movimento de espécies iônicas que geram campos elétricos. Com uma distância de cerca de 3 cm entre o ânodo e o cátodo, dependendo da densidade de corrente, é gerado um campo elétrico e campos opostos se atraem. No entanto, em alguns casos, um ânion pode estar ligado a um cátion que tem outra molécula ligada a ele, formando um complexo que se torna um ânion. Nesse caso, não há migração, mas sim difusão, o que torna a eficiência mais lenta. Isso é um caso clássico que acontece com a deposição, como no exemplo de cromo.

2.2 História da Célula a Combustível (ou pilha a combustível)

A célula a combustível ou também Pilha a combustível, ambas denominações indicadas pela ABNT, visto recentemente, é uma tecnologia amplamente confiável e utilizada pela NASA, figura 53 e 54, em suas missões espaciais, como no projeto Apollo, que teve a célula a bordo por 11 dias com tripulantes. Isso demonstra a confiança que a NASA tem na tecnologia e sua capacidade de operar de forma confiável e segura em longo prazo.

Programa Apollo (NASA)

Requerimentos básicos	Desafios
Energia	Peso limitado (~2.500 US.$/kg)*
O_2	Ambiente árduo
Água	Oscilações extremas de temperatura
Alimentação	Duração: 11 dias
	Tripulação: 1 pessoa

Figura 53–Programa Apollo . https://www.nasa.gov

Efetivamente a célula a combustível é capaz de gerar alta densidade energética, o que é importante para uma estação espacial e também gera água como subproduto. Uma célula de 50 kW/h produz cerca de 25 litros de água por hora. Embora a água não seja potável, ela não é poluente e pode ser facilmente purificada, pois pode conter baixíssimas concentrações (ppm) de platina e carbono.

A célula combustível também é capaz de operar em condições severas de temperatura, como as encontradas em espaçonaves, com regiões de altas e baixíssimas temperaturas. Isso demonstra a capacidade da tecnologia de se manter íntegra e operacional em ambientes extremos.

A célula a combustível usada no projeto Apollo foi a Alcalina Fuel Cell – AFC. Desde então, houve um grande avanço na tecnologia de células a combustível. Hoje, temos células tipo PEM de alguns Watts até 1 MW, células de carbonatos fundidos de 100 kW até 10 MW e células SOFC de 1 KW até 10 MW.

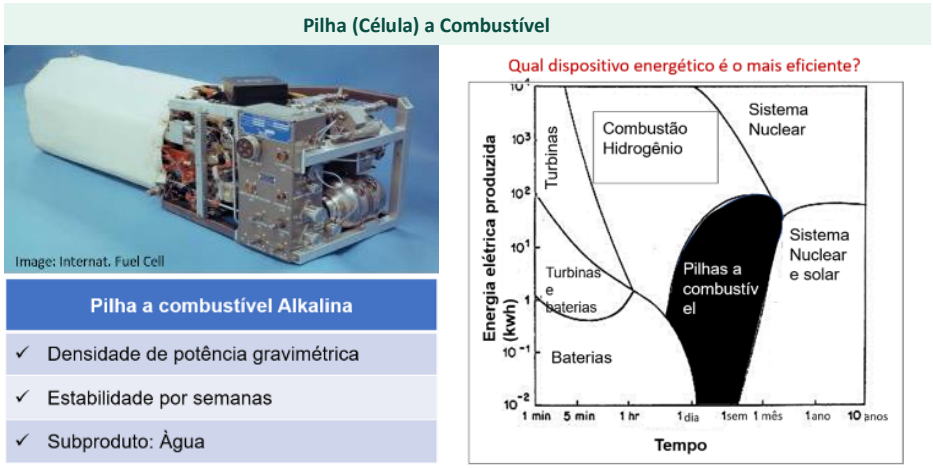


Figura 54–Célula a combustível AFC do programa apollo - Notas de Aulas, 2023. https://www.nasa.gov

Na foto acima, figura 54, no lado esquerdo, vemos a célula a combustível que foi desenvolvida para o projeto Apollo. Do lado direto da figura 54 podemos observar que a tecnologia de Célula a combustível foi escolhida por sua capacidade de fornecer a quantidade de energia elétrica correspondendo as necessidades da missão. É importante também destacar que a célula a combustível é uma tecnologia estável e que gera água, o que a torna muito interessante para aplicações em espaçonaves e outras áreas onde a necessidade de água é importante. O museu da aviação em Washington tem várias células a combustível expostas ao público.

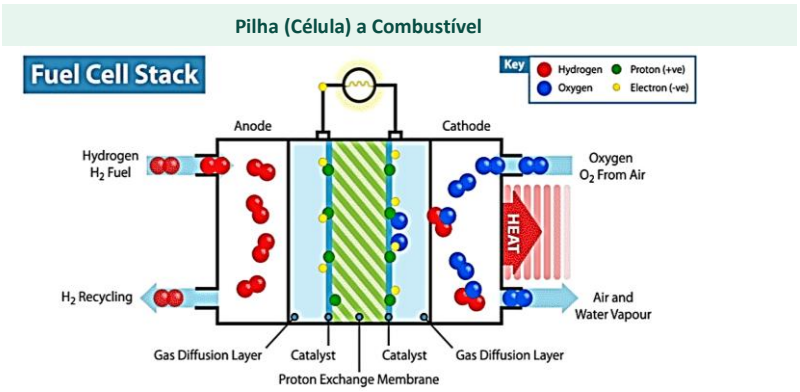


Figura 55– Esquema básico de funcionamento de uma célula a combustível https://www.intelligent-energy.com/technology/technology-faq/.

Uma das formas de utilizar o hidrogênio como fonte de energia é por meio da célula combustível, vide figura 55, um dispositivo que converte energia química em energia elétrica. A célula combustível é composta por um ânodo e um cátodo, separados por uma membrana que evita a mistura dos reagentes.

Existem diferentes tipos de células combustível, e cada uma delas é mais adequada para um tipo específico de combustível e aplicação. Por exemplo, para gás natural, hidrocarboneto e biogás, são recomendadas células de alta temperatura, enquanto células de baixa temperatura são ideais para o hidrogênio. É possível também utilizar hidrogênio nas células de alta temperatura, sem problema algum.

Na célula combustível PEM, a reação eletroquímica é levemente exotérmica, o que a torna conhecida como combustão fria. Para gerar energia elétrica, é necessário colocar catalisadores na superfície do ânodo e do cátodo. Na célula combustível do tipo PEM, por exemplo, são utilizados catalisadores de platina nos dois lados.

Uma das vantagens da célula combustível é que, ao contrário da combustão comum, ela não gera tanto calor. Além disso, é um processo limpo, que produz apenas água como resíduo. Por essas razões, a célula a combustível tem sido cada vez mais utilizada em aplicações industriais e veiculares, além de ser uma importante alternativa para a geração de energia elétrica em áreas remotas. A célula a combustível, figura 56.

Histórico da CaC (PaC) – Aplicações Estacionárias	
Ano	Descoberta
1799	Christian Friedrich Schönbein criou o princípio da célula a combustível
1842	William Robert Grove desenvolveu o que é chamado de célula a combustível
1889	Charles Langer e Ludwig Mond desenvolveram uma célula a combustível com vida útil mais longa, empregando os princípios que são empregados hoje, um não condutor poroso para reter o eletrólito o.
1958	A célula a combustível AFC é inventada por Francis Thomas Bacon
1960	Thomas Grubb e Leonard Niedrach, da companhia General Electric, tiveram sucesso no desenvolvimento de uma célula PEMFC
1970's	A crise do petróleo impulsiona o desenvolvimento de tecnologias fontes alternativas de energia, incluindo célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC)
1980's	Marinha dos Estados unidos usa células a combustível em submarinos
1990's	Células a combustível estacionárias de alta potência são desenvolvidas para sites comerciais e industriais
2004	BRASIL: Primeira célula comercial de 50kW é fabricada e comercializada pela Electrocell / Brasil para a AES (Eletropaulo), maior produzida no Hemisfério Sul
2007	Célula a combustível portáteis começam a ser comercializadas
2007	BRASIL: Primeiro stack de SOFC de 50W feito pela UFMG foi entregue em 2007
2014	BRASIL: Primeira stack de 1kW de SOFC feita pela UFMG
2018	BRASIL: Primeiro stack PEM de 5kW – 100% nacional fabricado pela Electrocell, em parceria com o IPEN e INT, desde catalisador, membrana, placas, etc., ... lançado no WHEC RIO 98.

Figura 56– Marcos histórico das Células a combustível. Notas de Aulas, 2023

Os primeiros experimentos conhecidos sobre o efeito da célula a combustível foram realizados por Christian Friedrich Schönbein (1799 a 1868; na época professor da Universidade de Basel / Alemanha). Ele detectou uma voltagem mergulhando dois fios de platina, utilizando hidrogênio e oxigênio, em um eletrólito de ácido sulfúrico, publicado na revista em 1839 «Philosophical Magazine". Entre 1842 e 1845, William Robert Grove, um físico e advogado britânico, utilizando os princípios desenvolvidos por Schönbein, desenvolveu a célula a combustível conhecida hoje a chamando de "gas batteries", mas tarde a tecnologia foi desenvolvida por Charles Langer e Ludwig Mond em 1889. Desde então, várias versões da célula combustível foram criadas. Em 1960, a célula a combustível tipo PEM foi

desenvolvida, e em 1966, a NASA usou na estação orbital uma célula a combustível alcalina, inventada em 1955.

A célula a combustível de ácido fosfórico-PAFC, também conhecida como APC25, foi desenvolvida em 1970 e se tornou a mais comercializada no mundo. Entretanto, seu alto custo de fabricação tornou difícil a sua continuidade e a meta de chegar a um custo de $40 kW não foi alcançada.

Apesar disso, para algumas aplicações, como em locais com custo elevado de energia, a célula a combustível ainda pode ser uma opção viável. No Japão, por exemplo, várias empresas fabricam células a combustível de ácido fosfórico devido ao alto custo da energia elétrica e à necessidade de armazenamento de energia.

A célula a combustível é uma tecnologia muito interessante, que tem sido desenvolvida ao longo dos anos para diversas aplicações. Em 1980, a célula a combustível tipo PEM foi desenvolvida para submarinos pela Alemanha. Quando eles estão submersos, precisam evitar a emissão de calor e ruido gerada pelo motor a combustão para não serem detectados pelo radar.

A partir dos anos 1990, começaram a surgir aplicações comerciais da célula a combustível, como na área de telefonia. Empresas como a Nokia e a Ballard Power Systems desenvolveram estações rádio-base que utilizavam a célula a combustível como fonte de energia. Até mesmo no Brasil, a empresa Vivo utilizou uma célula de 5 kW para telefonia em São Paulo.

Em 2004, houve um grande avanço no uso de células a combustíveis em ônibus, tendo a COPPE produzindo o primeiro ônibus híbrido de célula a combustível, projeto geral coordenado pelo Professor Paulo Emílio e o sistema de propulsão de célula a combustível tipo PEM de 80kW, coordenado pelo Professor Gerhard Ett foi fabricado pela empresa Electrocell. Quase em paralelo a brasileira Mônica Panik liderou o desenvolvimento do ônibus movidos a célula a combustível em São Paulo, pela EMTU e foi responsável também pelos projetos em 12 capitais pelo mundo.

Já em 2007, começaram a surgir as células portáteis, como as utilizadas em laptops e celulares. Empresas como a Sony e a Panasonic desenvolveram células portáteis movidas a hidrogênio ou metanol, que permitem uma autonomia de até uma semana sem precisar recarregar. Isso mostra que as possibilidades da célula a combustível são inúmeras e que ela tem um grande potencial para revolucionar a forma como geramos energia para diversas aplicações.

No setor veicular, vários veículos foram desenvolvidos com o uso de células a combustível, sendo que a tecnologia PEM (Proton Exchange Membrane) foi introduzida nos anos 2000. Nos Estados Unidos, o então presidente Obama priorizou seu uso para aplicação veicular. Embora ele tenha deixado de apoiar tanto a pesquisa em células a combustível, ele apoiou a aplicação dessas células a combustível em aplicação veicular.

Histórico da CaC (PaC) – Aplicações móveis

ano	Descoberta
1966	A NASA usa pela primeira vez uma célula a combustível AFC para uma missão espacial
2003	A primeira aeronave movida a hidrogênio decola
2004	Ônibus movido a hidrogênio movido a célula a combustível circulam em Londres
2007	O primeiro carro com célula a combustível do tipo PEM é apresentado ao mercado dos EUA: Ford Edge HySeries (PEM + Baterias de íon lítio)
2009	Comercializados os primeiros carregadores de bateria alimentados com célula a combustível de hidrogênio
2010	Brasil: Primeiro ônibus a hidrogênio, produzido pela COPPE / UFRJ, o projeto do sistema da célula de 80kW foi projetado pela brasileira Electrocell.
2012	Modelos de carros híbridos e elétricos (>100)

2015	Inaugurado o primeiro posto de abastecimento de hidrogênio na Inglaterra - taxis de hidrogênio começam a circular em Paris (Hype)
2015	Primeira frota de ônibus de célula a combutível da EMTU de São Paulo.
2017	Os primeiros bondes modernos movidos a célula a combustível são lançados na China. A frota de táxis parisienses a hidrogênio chega a 100 veículos.
2018	Um primeiro trem a hidrogênio é inaugurado na Alemanha. Polícia e bombeiros de Londres adicionam veículos a hidrogênio à sua frota/
2019	Várias iniciativas na área de mobilidade (Drone, Aviação comercial, ter, etc._

Figura 57– Marcos histórico das Células a combustível. Notas de Aulas, 2023.

Em 2019, foram introduzidos carregadores de bateria via célula a combustível, que permitem usar a célula a combustível em um ponto máximo de eficiência, similar a um motor híbrido que utiliza um motor a combustão interna e uma bateria. O hidrogênio sendo utilizado para carregar uma bateria que é utilizada em momentos de aceleração do veículo, enquanto em momentos de velocidade constante, o hidrogênio é utilizado para gerar energia de forma mais eficiente. Isso permite que o veículo opere com eficiência superior a 60% na maioria das situações. No entanto, o desenvolvimento tecnológico ainda é necessário para alcançar eficiências ainda maiores.

A tecnologia de células a combustível para carros (PEM) só começou a ser desenvolvida em larga escala nos anos 2000. A eficiência das células a combustível é afetada pela pressão, temperatura e catalisador usados.

Atualmente, os modelos híbridos são mais caros devido em alguns casos duplicar o motor ou o sistema de transmissão. Ainda assim, é importante que haja um equilíbrio no desenvolvimento dessas tecnologias para evitar impactos negativos na economia.

Além de veículos automotivos, outras formas de transporte, como drones, aviões comerciais e trens, também estão sendo desenvolvidas para funcionar com hidrogênio. Um exemplo é o trem a hidrogênio Coradia iLint da empresa canadense Cummins associada a empresa francesa Alstom, que já tem rotas planejadas na Alemanha. Também há o desenvolvimento de VANTs (veículos aéreos não tripulados) com aplicações mais táticas.

O Brasil possui um programa de desenvolvimento de células a combustível, que foi polêmico, mas essencial para a criação de redes de pesquisa e desenvolvimento. Além do programa do governo, há também um grande programa privado da Shell, RCGI, que já formou muitos mestres e doutores trabalhando dentro e fora do Brasil.

Nos anos 2000, o Governo Federal criou as redes de hidrogênio, que estudaram as células de tipo PEMFC, SOFC, produção e armazenamento de hidrogênio e os sistemas. O desenvolvimento de recursos humanos foi outro ponto-chave nesse processo, com a formação de cerca de 3 a 4 mil doutores e mestres em Hidrogênio. Esse avanço tecnológico ainda ocorre atualmente e é de extrema importância para a produção e utilização de hidrogênio limpo e renovável.

Outros pontos importantes são o balanço de planta, que é um grande gargalo, e o desenvolvimento de reformadores, que geram energia para o funcionamento dos sistemas de geração de hidrogênio. No Brasil, já é possível gerar hidrogênio através da reforma do etano, o que resulta em uma geração de energia mais eficiente. Os pioneiros são o INT, Instituto Nacional de Tecnologia, tendo depositado a primeira patente do mundo. Hoje algumas universidades e empresas estudaram esse tema, como o Centro Universitário FEI, o CIMATEC, a Electrocell em parceria com o IPEN, UFMG e a Hytron, spin off da Unicamp.

No desenvolvimento do primeiro ônibus a hidrogênio do Brasil em 2006 da UFRJ, a empresa Electrocell foi responsável pelo sistema da célula a combustível de 80kW. Mas a falta de oferta de

componentes foi um grande desafio, como por exemplo o soprador de ar, Blower. Os modelos existentes de sopradores, consumiam a mesma energia que uma célula de 80kW iria produzir. Foi necessário inovar e desenvolver novos produtos para resolver este balanço energético. Foi necessária uma adaptação com a união dos sistemas e a inserção de um by-pass ajustável. Esse processo exemplifica a importância de conhecer o balanço de planta e dimensionar corretamente os componentes ao desenvolver uma célula a combustível. É a "pedra do quebra-cabeça" que precisa ser correta para evitar problemas futuros.

Os sensores de hidrogênio, por volta dos anos 2000, tinham baixa durabilidade, podendo falhar facilmente com a presença de um pouco de água. Para garantir a segurança, é essencial ter sensores no cátodo para evitar a passagem direta de hidrogênio do ânodo para o cátodo, que poderia prejudicar o stack.

2.3 Tecnologias de Células a Combustível (ou pilhas a combustível)

No ramo da célula a combustível, há diversos tipos de tecnologias, podendo estas serem subdivididas em alta (aproximadamente de 500 oC até 1000 oC), média (entre 200 e 500 oC) e baixa temperatura (temperatura ambiente até aproximadamente 200 oC).

Para cada tipo de temperatura, há uma mudança significativa nas características dos materiais empregados, na cinética de reação, nas próprias reações eletroquímicas e nas membranas sólidas ou poliméricas, que separam os compartimentos anódicos e catódicos, quando necessários.

- Células a combustível de média e alta temperatura, são: AFC, MCFC e SOFC.

Na tecnologia das células de carbonato fundido, MCFC, figura 58, ocorre a difusão dos íons de dióxido de carbono CO_3^{2-}, que se movem principalmente devido à difusão gerada na célula. No ânodo, há a reação entre o carbonato e o hidrogênio, resultando na formação de água e CO2, gerando elétrons.

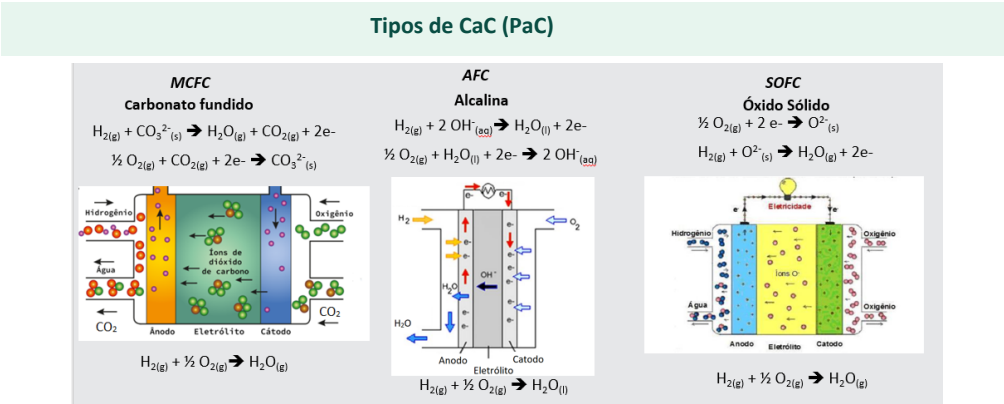


Figura 58 – Tipos de Fuel cell. http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/comofuncionam.html / https://realizeeducacao.com.br/wiki/pilhas-e-eletrolise/.

Já na alcalina, AFC, figura 58, que utiliza o KOH, o hidrogênio é oxidado no ânodo, gerando elétrons, enquanto o oxigênio é reduzido no cátodo, formando água.

Na tecnologia SOFC, figura 58, que utiliza zircônia estabilizada com ítria, ocorre a oxidação do hidrogênio no ânodo, com ajuda de um catalisador à base de níquel, e a entrada de oxigênio pelo cátodo. Devido à alta temperatura, essa tecnologia não necessita de materiais nobres.

- As células de baixa temperatura são a PEMFC e as DMFC.

Na célula PEM, figura 59, a água é formada no catodo, mas também a membrana necessita estar umidificada para propiciar a difusão do ion hidrogênio. Parte desta água contra-difunde ao anodo. A

membrana, comumente chamada de NAFION (nome comercial da Dupont), a base é politetrafluoroetileno com pontes sulfônicas. Essa membrana é capaz de hidratar facilmente, permitindo assim o transporte de íons H+ na solução. É importante manter a membrana umidificada para evitar a passagem direta do hidrogênio ao cátodo (Crossover), o que pode comprometer o funcionamento da célula e criar o Pinhole (Ponto quente) e gerar a degradação acelerada da célula a combustível.

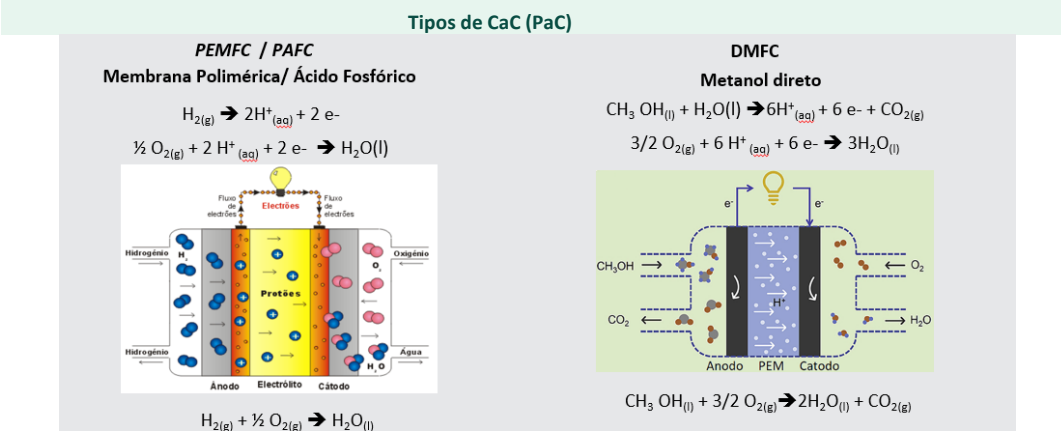


Figura 59 Tipos de Fuel cell – Http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/comofuncionam.html
https://realizeeducacao.com.br/wiki/pilhas-e-eletrolise/
Zhangxum Xia et al., Recent advances in multi-scale design and construction of materials for direct methanol fuel cells
https://www.sciencedirect.com/science/journal/22112855
November 2019, 104048.

A tecnologia DMFC, figura 59, utiliza materiais e catalisadores semelhantes aos da PEM, porém com uma membrana um pouco mais espessa. Isso ocorre porque na DMFC pode haver a passagem direta do metanol pela membrana (crossover) e outro problema que o metanol é tóxico para o organismo humano.

É importante ressaltar que, utilizando o metanol de origem fóssil na célula a combustível DMFC, por ela possuir uma eficiência superior ao motor de combustão interna, ela gera muito menos CO2 por energia gerada. No entanto, utilizar o biometano como fonte para a produção de metanol é uma opção ainda mais sustentável e renovável.

A tecnologia DMFC foi utilizada pela Daimler nos veículos nos anos 2000, mas foi abandonada em veículos leves, devido a visão de futuro da empresa nas vantagens de produção e distribuição do hidrogênio verde e da toxicidade do metanol, mas existe atualmente seu desenvolvimento para a aplicação em veículos pesados.

A tecnologia PAFC, figura 59, de ácido fosfórico, foi uma tecnologia muito empregada para geração de energia para aplicação estacionária, em que o cátion H+ que difunde do anodo para o catodo, assim como na PEMFC. Muito muito utilizada nos anos 200 pela empresa americana UTC.

Na tabela 60, observa-se uma comparação técnica-econômica de diversos tipos de tecnologia de célula a combustível. Os custos são bastante variados e dependem dos componentes que contém dentro da célula a combustível. É possível comprar uma célula por cerca de $1.000 o kW ou menos, mas também há células que custam até $3.000 o kW. É importante lembrar que além da célula em si, outros componentes como os componentes do módulo, soprador e sistema de controle também encarecem o preço final.

Tipos de CaC (PaC)

Tipo	Eletrólito	Comb.	Oxid.	ion	T (ºC)	Rendi. (%)	Cog.	Reform. externo	E (V)	Potência (kW/m³)	Custo (U$/kW)	Capac. (kW)
AFC	KOH	$H_{2\ puro}$	Ar + H_2O – CO_2	OH^-	60–90	60	Não	Sim	1	~ 1	~ 1800	10-100
PEMFC	Polímero	$H_{2\ puro}$	Ar - CO	H^+	70-100	40	Não	Sim	1,1	6,5	< 1500	5-250
DEMFC	Polímero	$H_{2\ puro}$	Ar - CO	H^+	60-200	40	Não	Não	0,4	0,6	-	0,001 - 1
PAFC	Ácido fosfórico	H_2	Ar - CO	H^+	200	40	Sim	Sim	1,1	1,9	2100	200
MCFC	$LiCO_3$ KCO_3	CH_4 H_2 CO	Ar + CO_2	CO_3^-	600-650	55	Sim	Não	1	2,6	2000	2000-3000
SOFC	YSZ	CH_4 H_2 CO	Ar	O^{2-}	700-900	55	Sim	Não	1	1,5	3000	50-5000

Figura 60. Tipos de Fuel Cell. – Fonte: Adaptado de "Oportunities for Micropower and Fuel Cell – Arthur D. Little Inc. e Sulzer Hexis website

O mesmo ocorre com o motor a combustão interna, incluem muitos diferentes componentes para seu funcionamento, como o sistema de arrefecimento, catalisador, sonda lambda, escapamento entre muitos outros. Por isso, não há uma definição padrão, norma, do que compõe o preço de uma célula a combustível.

Basicamente, temos aqui os seis tipos de células a combustível, a SOFC, a MCFC e a AFC que formam água no ânodo, e PEM, PAFC e DAFC que formam água no cátodo, pois dependem da espécie eletroativa que está difundindo, vide figura 61. A seguir serão apresentados detalhes sobre os diferentes tipos de Células a combustível

Tipos de CaC (PaC)

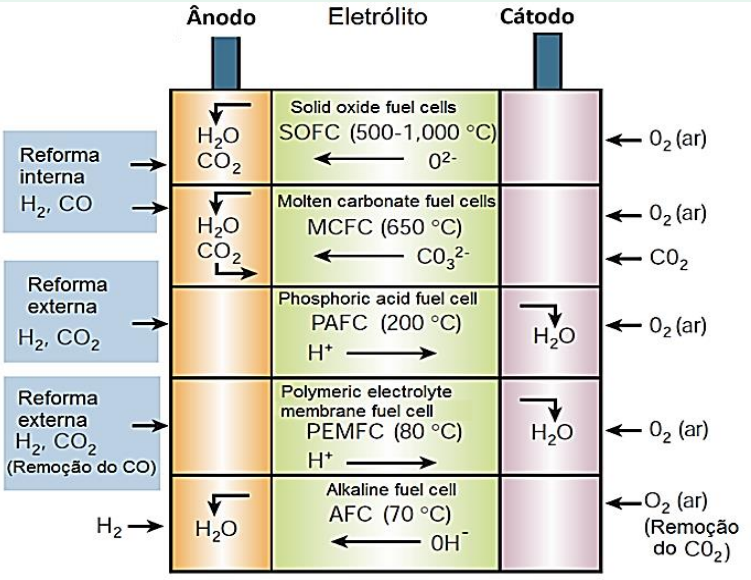


Figura 61– Tipos de FUel cel. *Fonte: Adaptado de: STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies.* ***Nature****, v. 414, n. 15, p345-352, 2001.*

2.4 AFC – Célula (pilha) a Combustível Alcalina

A célula a combustível alcalina é composta por um eletrólito que difunde os íons OH- do cátodo para o ânodo, dando a este tipo de célula um fluxo negativo. Atualmente, o eletrólito é um composto de hidróxido de potássio (KOH), cuja concentração varia de 35 a 50% em peso e é contido numa matriz de amianto, que pode ser móvel ou não. Essa tecnologia é conhecida desde os anos 1970, quando o primeiro veículo movido por esse tipo de célula, o Austin, foi desenvolvido.

Primeiras Fuel Cell: AFC – Célula (pilha) a Combustível Alcalina

1970 - Austin A-40 Hybrid car of K.V.Kordesch

Suas reações eletrolíticas principais são:

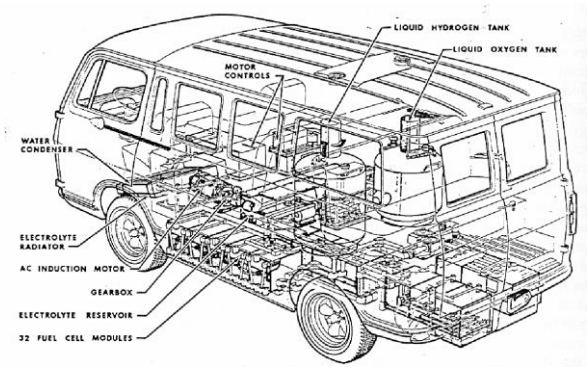
- $H_2 + CO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$, oxidação,
- $½O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^-$, redução,
- $H_2 + ½O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$, reação total.

Figura 62– Mobilidade. Fonte: Adaptado de "Oportunities for Micropower and Fuel Cell – Arthur D. Little Inc. e Sulzer Hexis website.

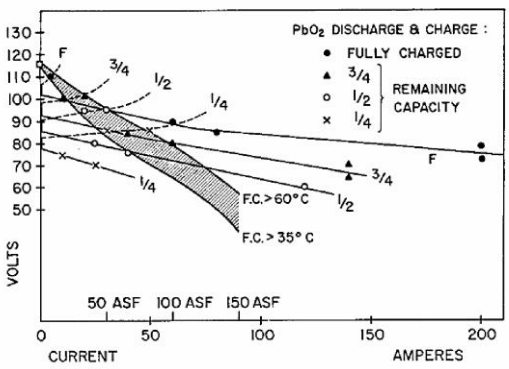
Na época de 1970, o cilindro de armazenamento de hidrogênio ficava no teto do veículo, figura 62. Hoje, os cilindros são feitos de alumínio com fibra de carbono e os TECS (Sistemas de Controle de Temperatura de Troca de Elétrons) ficam localizados na parte traseira do veículo.

A tecnologia de células a combustível não é algo novo. Na verdade, a GM já havia desenvolvido veículos híbridos com baterias de chumbo e célula a combustível há algum tempo. A hibridização dessa tecnologia foi muito estudada e é uma das formas de melhorar o desempenho dos veículos.

Introdução a AFC



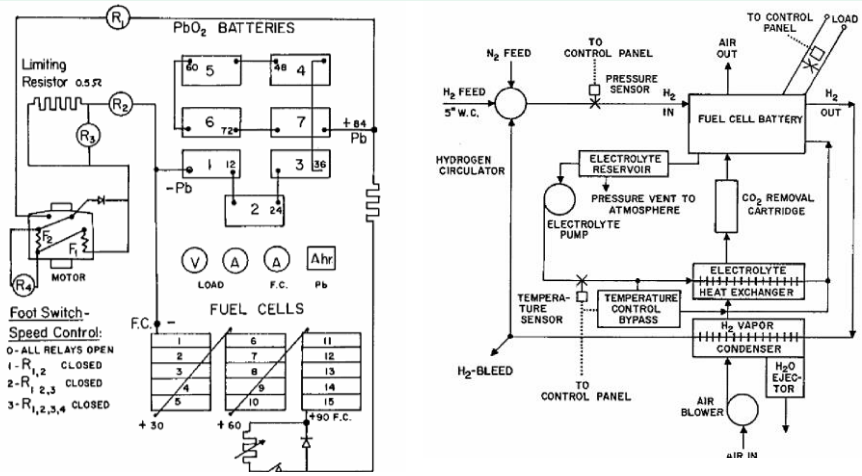
1967 - The 150 kW General Motors Co. "Electrovan" operated on H2 and O2



Test Polarization Curves of the Fuel Cell / Lead Battery-Hybrid

Figura 63 AFC FUEL CELL. – https://www.researchgate.net/publication/237258441.

Hoje em dia, muitos sistemas de células a combustível são híbridos, trabalham em conjunto com baterias de íon de lítio para garantir uma melhor eficiência energética.



Electric Circuit diagram of the Fuel Cell-Battery Hybrid Car

The Austin H2-Air fuel cell Circulation System

Figura 64. AFC FUEL CELL. – https://www.researchgate.net/publication/237258441.

É nesse contexto que a hibridização é importante, seja para veículos com células a combustível, seja para veículos com motor a combustão.

Este, figura 65, é o projeto da célula alcalina do projeto Apollo, que consistia em 92 células AFC em série, distribuídas em três cilindros de 109 kg cada, que atualmente estão expostos no Museu de Nova York.

Na década de 1970, essa célula já tinha sido utilizada por 10.000 horas, demonstrando sua durabilidade. As vantagens da célula alcalina incluem sua baixa temperatura de operação, partida rápida, alta eficiência elétrica em comparação com geradores a combustão, baixa quantidade de catalisadores necessários para a reação e ausência de problemas de corrosão.

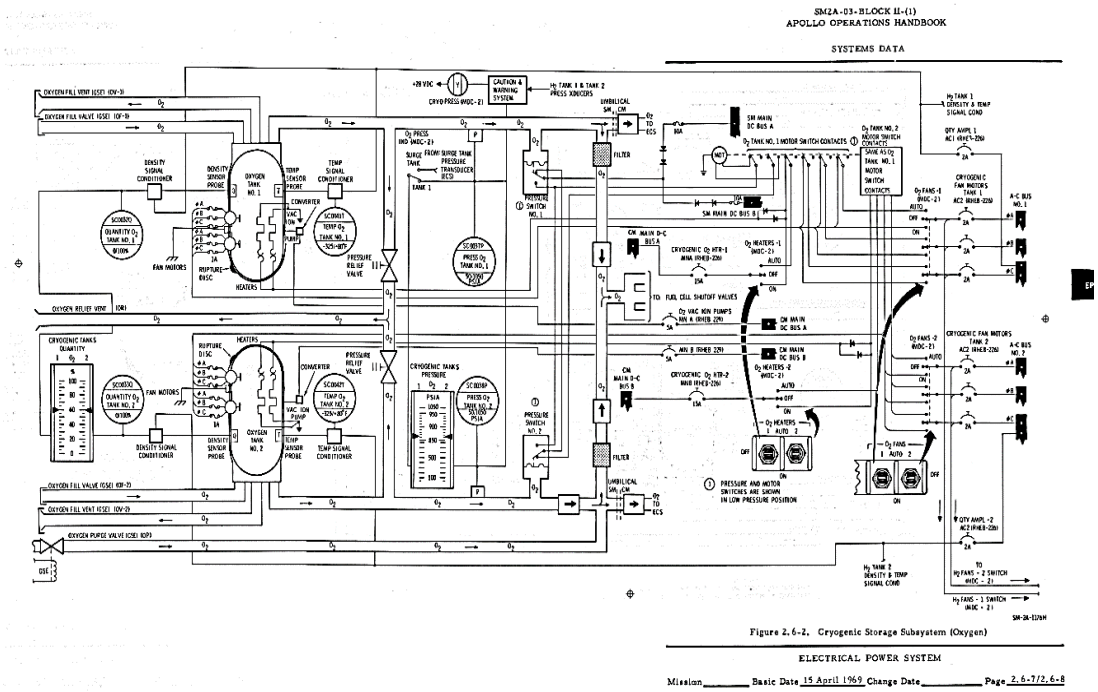
Além disso, são leves e de baixo volume. No entanto, a tecnologia apresenta algumas desvantagens, como a alta intolerância a CO2 (máximo de 350 ppm) e a necessidade de estação de tratamento de água. Além disso, a AFC tem uma vida útil relativamente curta e maior custo de manutenção se o eletrólito for líquido.

Apesar das informações serem de 1970, a célula alcalina AFC ainda é produzida atualmente pela empresa AFC.

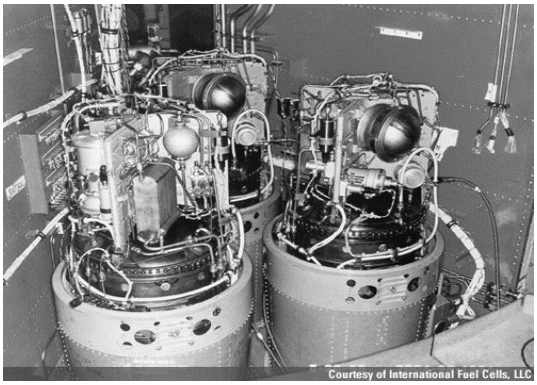
A tecnologia de célula a combustível AFC é amplamente utilizada em aplicações espaciais. Protótipos de veículos híbridos também foram desenvolvidos com essa tecnologia. No entanto, sua viabilidade econômica para aplicações terrestres é limitada, devido a algumas dificuldades inerentes, como o uso de oxigênio e hidrogênio puros como oxidante e combustível, o que aumenta consideravelmente o custo da Célula alcalina.

Isso se deve à intolerância da AFC em relação ao CO. Apesar dessas dificuldades, a AFC é uma tecnologia confiável e foi muito utilizada na estação orbital e hoje em dia voltou a ser desenvolvida pela empresa de mesmo nome AFC.

Apollo Project - (PC3A-2)



Characteristics: 3 cylinder 57 cm diameter; 109Kg; 1.5 - 3kW; 27-31V; 260 ºC; Manufactured: 92 cells for NASA.
Missions: 9 missions to Moon, Skylab 3 missions, Apollo-Soyuz; Operation: 10,750 hours



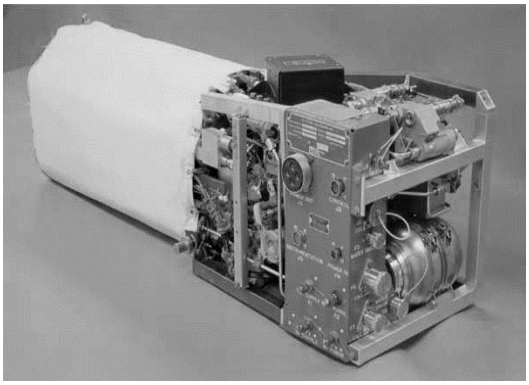


Figura 65– AFC APOLLO FUEL CELL. *http://www.ibiblio.org/apollo/ApolloProjectOnline/Documents/SMA2A-03-BLOCK%20II%20Volume%201%2019691015/aoh-v1-2-06-eps.pdf*

Introdução a AFC

Vantagens

- *Baixa temperatura de operação.*
- *Rápida partida.*
- *Maior eficiência elétrica se comparada a um gerador à combustão.*
- *Pouca quantidade de catalisador necessária para a reação, o que diminui custos.*
- *Não há problemas de corrosão.*
- *Operação bem simples.*
- *São leves e de baixo volume.*

Desvantagens

- *Alta intolerância a CO_2 (máximo de 350 ppm) e certa intolerância ao CO.*
- *Maior custo de manutenção se o eletrólito for líquido.*
- *Requer estação de tratamento de água.*
- *Possui baixa vida útil.*

Figura 66– AFC. Notas de Aulas, 2023

O uso de AFC para aplicações espaciais é bem conhecido, figura 67. Alguns protótipos de veículos híbridos foram também desenvolvidos.

Mas esta tecnologia é inviável economicamente na maior parte das vezes para aplicações terrestres, devido a algumas dificuldades inerentes da Célula a combustível em questão como o uso de oxigênio e hidrogênio puro como oxidante e combustível respectivamente, que se faz necessário devido à intolerância em relação ao CO e CO2. Isso torna o custo da Célula alcalina extremamente cara.

AFC (Washington, Nova York)

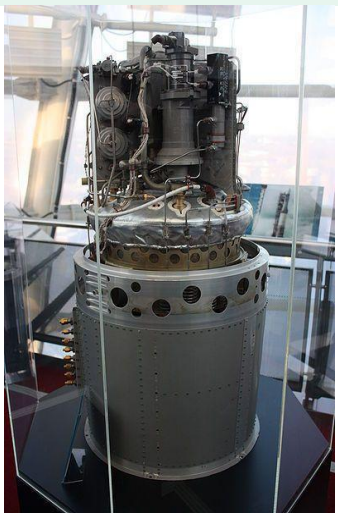


Figura 67– Célula a combustível AFC (Museu Aeroespacial Washington DC – crédito: Prof. Gerhard Ett.

2.5 PAFC - Célula (pilha) a Combustível de Ácido Fosfórico

Essa é uma tecnologia que passou por um processo mais demorado do que outras para se desenvolver devido à baixa condutividade fornecida pelo ácido. Estamos falando da Célula (ou Pilha) a Combustível de Fosfato de Ácido (PAFC), figura 68, que utiliza um eletrólito com 35% de ácido fosfórico (H3PO4) e 65% de pó de silício (SiC) coberto por uma camada de teflon.

O catalisador utilizado no ânodo é a platina pura, enquanto no cátodo utiliza-se ligas de platina, geralmente Pt-Co, Pt-Fe ou Pt-Co-Cr. Esta tecnologia é adequada para aplicações estacionárias devido à sua alta eficiência elétrica e térmica.

***PAFC* – Célula a Combustível de Ácido Fosfórico**

- $H_2 + \rightarrow 2H^+ + 2e^-$, no ânodo,
- $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$, no cátodo,
- $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$, reação total.

Figura 68 PAFC Fuel cell – https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphoric-acid_fuel_cell

A célula de combustível de ácido fosfórico (PAFC), desenvolvida pela United Technologies, foi utilizada pela NASA e existiram quatro delas no Brasil, três em Curitiba, com forte colaboração do Lactec e outro no Cenpes. Essa tecnologia utiliza um eletrólito composto por 35% de ácido fosfórico, que separa o ânodo e o cátodo.

Entre suas vantagens, destaca-se a capacidade de tolerar até 30% de CO2, o que possibilita a utilização de ar em vez de oxigênio puro. Além disso, quando a célula está operando em temperatura média, o calor gerado pode ser utilizado para cogeração. O eletrólito utilizado é bastante estável e possui baixa volatilidade, mesmo em temperaturas superiores a 200 °C.

Por outro lado, a PAFC tem algumas desvantagens, como a tolerância máxima de 2% de CO. Além disso, o eletrólito utilizado é líquido e corrosivo a altas temperaturas, o que resulta em maiores custos de manutenção e segurança. É permitida a entrada de água no sistema, o que pode diluir o ácido. A célula também é grande e pesada, e é necessário que atinja uma certa temperatura antes de começar a funcionar.

2.6 MCFC – Célula (Pilha) a Combustível de Carbonato Fundido

A tecnologia de células a combustível de carbonato fundido (MCFC), figura 69, passou por muitos avanços ao longo dos anos. Seu primeiro protótipo utilizava um eletrólito de carbonato de cálcio, lítio e sódio. Atualmente, a mistura de eletrólitos mais comum é carbonato de lítio e potássio (Li_2CO_3 / K_2CO_3) ou carbonato de lítio e sódio (Li_2CO_3 / $NaCO_3$) na proporção molar de 62:38.

MCFC – Célula a Combustível de Carbonato Fundido

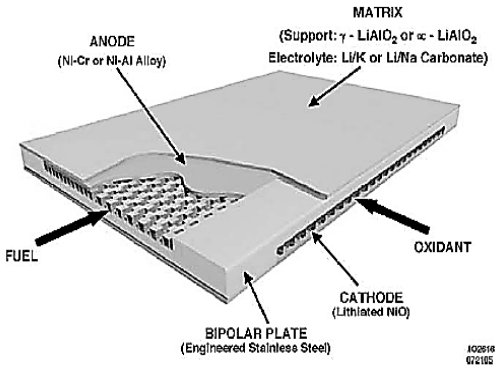


Figura 69. MCFC Fuel cell – Notas de Aulas, 2023.

A Célula opera a uma temperatura elevada de 650 °C, pressão entre 1 e 10 atm e uma tensão de até 1 V em cada Célula. Nessa temperatura, o eletrólito fica fundido e é necessária a retenção por uma matriz porosa. Essa matriz é composta principalmente de LiAlO2 e é fabricada na forma de uma pasta impregnada com carbonato. O ânodo mais utilizado para a Célula a combustível é o níquel sinterizado com adições de Cr e Al para controlar o tamanho dos poros durante a sinterização e operação da célula a combustível.

As células de carbonato fundido são capazes de gerar eletricidade a partir de diferentes tipos de combustíveis, figura 70, incluindo o hidrogênio e o gás natural. Uma grande vantagem dessa tecnologia é a possibilidade de utilizar combustíveis mais baratos, como o gás natural, sem comprometer a eficiência da célula. Isso é especialmente importante para empresas que dependem de muita energia em seus processos produtivos, pois o custo da energia impacta diretamente nos custos de produção.

MCFC – Célula a Combustível de Carbonato Fundido

Suas reações eletrolíticas principais são:

- $H_2 + CO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$, oxidação,
- $½O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^-$, redução,
- $H_2 + ½O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$, reação total.

Figura 70 MCFC Fuel cell STACK – https://www.fuelcellenergy.com/assets/DFC300-product-specifications1.pdf

O ponto crucial reside na necessidade de acessibilidade energética para garantir a competitividade e nas empresas intensivas em eletricidade, o custo da energia é um componente essencial nos custos de produção e tem um impacto considerável.

Além disso, as células de carbonato fundido têm outras vantagens, como a capacidade de reformar o combustível de forma espontânea, gerar grande quantidade de calor e ter alta eficiência. Outro ponto positivo é que essas células não necessitam de catalisadores de metais nobres, o que reduz os custos de produção.

Porém, também existem algumas desvantagens associadas a essa tecnologia. Por exemplo, é necessário utilizar materiais de dimensões estáveis e resistentes à corrosão. O catalisador do cátodo (óxido de níquel) pode ser dissolvido no eletrólito, causando mau funcionamento da célula.

A utilização de gás natural como combustível para células a combustível é uma opção interessante devido ao seu baixo custo, porém o enxofre presente no gás natural pode ser um problema para algumas tecnologias, como as células de carbonato fundido. Efetivamente essas células são mais sensíveis à presença de enxofre e toleram apenas 1,5 ppm (partes por milhão) do elemento em seu combustível, enquanto as células de membrana de troca de prótons (PEM), que utilizam platina como catalisador, toleram até 10 ppm de enxofre. Além do enxofre, o monóxido de carbono também é um contaminante que pode afetar o desempenho dessas células. Outra desvantagem é que essas células possuem eletrólito líquido, o que pode gerar problemas de manutenção. Por fim, é necessário realizar um processo de pré-aquecimento antes de começar a operar a célula.

Apesar disso, as células de carbonato fundido são uma tecnologia em desenvolvimento e já são utilizadas por empresas renomadas na área de hidrogênio, como a Fuel Cell Energy, desde os anos 2000. No entanto, assim como em outras áreas, o mercado de células de combustível é dinâmico e muitas empresas surgem e desaparecem ao longo do tempo.

2.7 DAFC (DMFC – DEFC) Célula a Combustível de álcool (Metanol – Etanol) Direto

As DAFCs, ou Células a Combustível Diretas de Álcool, figura 71, são uma tecnologia que se destaca pela alta densidade de energia e, por isso, são mais adequados para aplicações portáteis e no transporte. No entanto, devido ao alto custo das DAFCs (principalmente devido à alta carga específica de metais nobres, 2-10 mg cm-2 Pt em DMFCs em comparação com 0,05-0,5 mg cm-2 em PEMFCs), a aplicação de DAFCs tem sido limitada a dispositivos eletrônicos portáteis, como telefones celulares, laptops e eletrônicos pessoais.

Existem diferentes tipos de DAFCs, como a Direct Etanol Fuel Cell e a Direct Metanol Fuel Cell, que requerem catalisadores especiais em seu desenvolvimento. Entretanto, ainda há muita tecnologia em desenvolvimento para que essas células operem nas condições desejadas. O etanol é uma excelente opção como combustível, pois já possui toda uma infraestrutura logística de distribuição, como a rede

de 45 mil postos de combustíveis no Brasil. Além disso, é um combustível prático e de baixo custo em comparação aos metais nobres utilizados nas DAFCs.

Em um processo de eletrólise com metanol, um catalisador em liga de platina é impregnado no eletrodo para quebrar as ligações carbono-hidrogênio do álcool, formando íons de hidrogênio (H+). Esses íons passam pela membrana enquanto os elétrons passam por um circuito externo entre os eletrodos, gerando uma corrente elétrica. No ânodo, o carbono combina com o oxigênio do ar formando dióxido de carbono (CO2). Já no cátodo, o hidrogênio se combina com o oxigênio do ar formando água pura (H2O). Essa oxidação anódica direta do metanol permite a construção de fontes de energia compactas, sem a necessidade de reformar o combustível, alimentadas através de reações eletroquímicas convenientes e relativamente não tóxicas, utilizando um combustível líquido barato.

É importante destacar que o metanol é basicamente uma célula PEM, com a diferença de que no metanol temos 12 elétrons passando, enquanto na célula PEM temos apenas 2 elétrons passando. Esse processo é uma alternativa interessante para a geração de energia elétrica a partir de combustíveis líquidos de maneira mais eficiente e econômica.

É interessante observar que temos um sistema de energia alimentado com metanol, embora seja importante ressaltar sua toxicidade. Existem sistemas de ampolas que permitem o manuseio do metanol sem contato direto, sendo consumido de forma interna.

DMFC– Célula a Combustível de Metanol Direto

Figura 71 DMFC Fuel cell – Notas de Aulas, 2023.

Dentro desse contexto, o metanol é o elemento central dessa célula a combustível em pleno desenvolvimento. Nas próximas aulas, discutiremos as aplicações diretas do metanol. Até o momento, estamos nos aprofundando na teoria, que se assemelha à tecnologia de PEM (Polímero de Troca de Prótons). Utiliza-se uma membrana de politetrafluoroetileno sulfonado, mantendo a mesma abordagem, mas com a diluição do metanol para operação. Não se trata de metanol puro, e essa diluição resulta na diminuição da densidade energética.

O metanol é uma substância líquida, o que acarreta um aumento de peso no tanque de armazenamento. Em contrapartida, o tanque de hidrogênio é muito mais leve. Por exemplo, o tanque do Toyota Mirai pesa apenas 5,6 kg, enquanto um tanque de metanol de 65 litros resultaria em 65 kg de peso. Portanto, o líquido apresenta essa desvantagem e algumas limitações associadas.

Um ponto relevante é que, ao gerar energia a partir do metanol, produz-se 6 mols de água por mol de metanol. Essa água pode ser capturada e reintegrada ao sistema, permitindo seu reaproveitamento. No entanto, é importante mencionar que as reações nem sempre são completamente eficientes, resultando na formação de diversos subprodutos. Isso explica por que essa tecnologia ainda está em fase de desenvolvimento.

Como vantagem do DMFC – DEFC, destacamos:

- As células a combustível de álcool direto, usando álcoois como combustíveis, pertencem às células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFCs).
- Nesses sistemas, o combustível é oxidado diretamente na superfície do eletrodo sem reforma, o que os torna atrativos para fontes de energia portáteis porque o projeto desses sistemas é comparativamente simples, os tempos de operação são extensos e os combustíveis podem ser facilmente produzidos a partir de biomassa.

Já como desvantagem do DMFC – DEFC, destacamos:

- O metanol é altamente tóxico e seu subproduto formaldeído, se não oxidado completamente, também é tóxico. Tem um ponto de ebulição baixo (65 °C), devido ao qual se volatiliza facilmente na atmosfera.
- O metanol não é um combustível primário.
- O etanol: o problema com o etanol como combustível é que a oxidação completa das moléculas de etanol requer a clivagem da ligação C-C nele, o que é difícil em temperaturas inferiores a 100°C. Isso normalmente leva à oxidação incompleta do etanol, o que diminui a eficiência das células de combustível e pode produzir subprodutos tóxicos ou desativação do eletrodo.
- Custo alto devido à necessidade de usar quantidade alta de catalisador.

Apesar da toxicidade do metanol, existem métodos que permitem seu manuseio sem contato direto. A tecnologia das células a combustível de metanol guarda semelhanças com as células de membrana de troca de prótons (PEMFCs), nas quais ocorre a oxidação direta do combustível na superfície do eletrodo, eliminando a necessidade de reforma prévia.

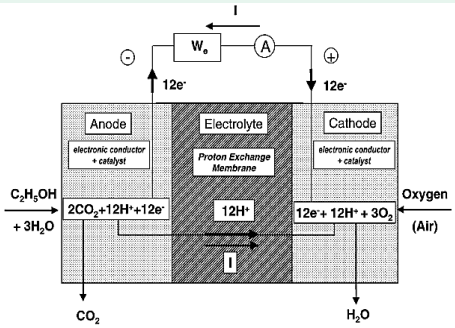
Entretanto, o metanol necessita de diluição para ser empregado nesse tipo de célula, o que resulta em uma ligeira redução de sua densidade energética.

Além disso, vale destacar que o metanol é um líquido, o que pode representar uma desvantagem em termos de armazenamento e transporte, visto que o tanque tende a ser mais pesado. Por outro lado, essa tecnologia oferece vantagens, como a geração de água como subproduto, que pode ser reaproveitada, e a facilidade de produção do combustível.

O etanol, por sua vez, é um combustível mais seguro e menos tóxico do que o metanol, mas tem sua própria desvantagem. Para que as moléculas de etanol sejam completamente oxidadas, é necessário clivar a ligação C-C, o que é difícil em temperaturas baixas. Como resultado, a oxidação incompleta do etanol pode reduzir a eficiência das células a combustível e produzir subprodutos tóxicos.

Além disso, a quantidade de catalisador necessária para a produção de etanol e metanol é alta, o que aumenta os custos.

Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC)



Advantages: no need for fuel reformation; low temperature of operation (suitable for portable applications such as mobile phones and laptops); ethanol is not toxic as methanol; renewable source of energy.

Disadvantages: the membrane is permeable to ethanol ("crossover"); technology still in early stages of development; performance drop with the operation time

Figura 72. DEFC -- Notas de Aulas, 2023.

No entanto, a célula a etanol direto ainda é um sonho que demanda muita pesquisa e inovação disruptiva para que possa operar em baixa temperatura, sem a necessidade de aquecimento. É necessário que a tecnologia se adapte às nossas necessidades e não o contrário, para que possa ser utilizada de forma eficiente e sustentável.

2.8 MFC - Célula (pilha) a Combustível Microbiana

A célula microbiana é uma tecnologia que utiliza bactérias para produzir hidrogênio e eletricidade. Existem dois tipos de células microbianas: uma que produz hidrogênio utilizado em uma célula tradicional, e outra que produz eletricidade que é transferida para um circuito externo. Na FEI, um grupo de químicos estão trabalhando nessa tecnologia. O metabolismo das bactérias produz eletricidade, mas é necessário um sistema que receba esses elétrons através do processo de eletroquímica. É importante ter uma membrana separadora, como o NAFION, para manter o balanço de ferro 2 e ferro 3, já que são utilizados diferentes eletrólitos na célula microbiana.

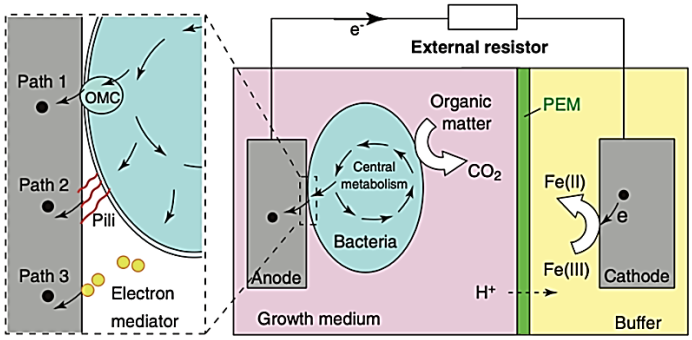


Figura 73 Princípio de funcionamento de uma MFC
https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2010.10.003

2.9 PEMFC - Célula (pilha) a Combustível de membrana de troca protônica

No contexto de Hidrogênio, temos a tecnologia da célula a combustível com Membrana de Troca Protônica (PEM), figura 74. Essa tecnologia é foco de desenvolvimento há muitos anos e apresenta várias vantagens. As placas bipolares, ânodo e cátodo, são importantes componentes da célula a combustível PEM, e existem várias configurações possíveis para elas. As molas são utilizadas para manter a pressão de fechamento entre o ânodo e o cátodo.

A tecnologia PEM é capaz de operar em altas temperaturas e apresenta uma boa tolerância ao monóxido de carbono, o que pode aumentar sua eficiência energética em até 5%. Entre suas vantagens, podemos destacar a eficiência elétrica em torno de 55%, a baixa complexidade na

manutenção e montagem da Célula, devido ao fato de o eletrólito ser sólido e a Célula operar em baixa temperatura, a tolerância ao CO2, eletrólito não corrosivo, alta tensão e corrente, compactas e robustas, além de possuir design mecânico simples e ser capaz de seguir variações de carga do usuário.

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

$$\tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$

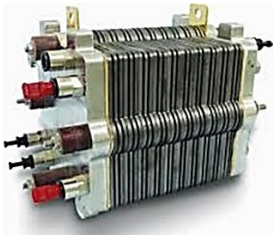


Figura 74. Célula a combustível tipo PEM
(https://www.fuelcellstore.com/blog-section/fuel-cell-stack-temperature-in-mid-to-high-temperature-fuel-cells)

A grande vantagem da célula a combustível PEM é sua alta eficiência, podendo atingir até 55%. Isso é uma grande conquista, considerando que a eficiência do sistema todo é de apenas 5%. Essa tecnologia é especialmente valorizada pela Toyota, que utilizou a célula a combustível PEM em seus carros Mirai, com resultados muito positivos. O uso de Hidrogênio em células a combustível PEM é uma tendência promissora para a produção de energia limpa e sustentável.

Além disso, a célula a combustível de hidrogênio apresenta algumas desvantagens, como a alta sensibilidade a impurezas do hidrogênio, a baixa tolerância ao CO e a partículas de enxofre, a necessidade de unidades umidificadoras para gases reativos, o alto custo devido ao seu catalisador e eletrólito e a necessidade de pré-aquecimento ("warm up").

Apesar dessas desvantagens, a célula a combustível de hidrogênio ainda é uma alternativa muito promissora, com uma eficiência elétrica em torno de 55%. No entanto, é importante ficar atento aos cuidados necessários para o seu funcionamento adequado, como o pré-aquecimento em regiões de baixa temperatura, além da necessidade de manutenção adequada e a utilização de combustíveis limpos e de qualidade.

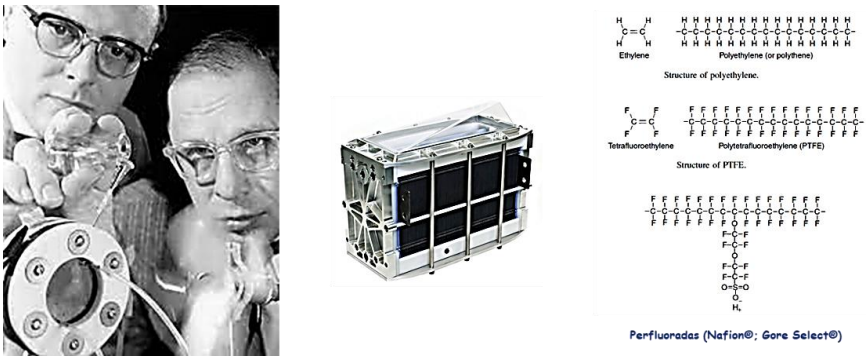
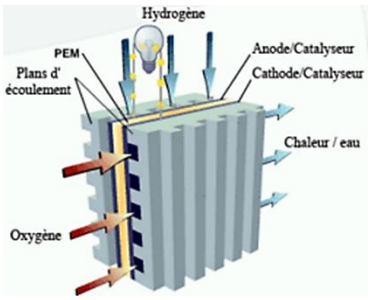


Figura 75. Estrutura da membrana tipo PEM
Fonte: https://americanhistory.si.edu/fuelcells/pem/pem2.htm

O autor fala sobre o uso do politetrafluoroetileno (PTFE), também conhecido como Teflon, para vedação de sistemas que trabalham com Hidrogênio. Ele mostra uma estrutura química do PTFE e destaca a presença do grupo ácido sulfônico, responsável por atrair moléculas de água.

O PTFE é um material muito utilizado em sistemas que trabalham com Hidrogênio, devido à sua alta resistência química e térmica. A ponte sulfônica presente na sua estrutura química é responsável por permitir a passagem de íons de hidrogênio através da membrana. A grande afinidade da ponte sulfônica por moléculas de água é uma característica importante para a difusão do Hidrogênio.

É importante ressaltar que a escolha do material de vedação adequado é crucial para o bom funcionamento do sistema de Hidrogênio.



Célula a combustível PMFC:
Figura 76 Célula a combustível tipo PEM .
Fonte: Notas de Aulas, 2023.

Existem vários tipos de catalisadores, primários (Pt), secundários (Pt-Ru), terciários e quaternários, visando o aumento de eficiência, figura 76. A platina-rutênio é o co-catalisador mais comum que se utiliza para gases contendo monóxido de carbono, proveniente da reforma. O cocatalisador permite o uso de concentrações maiores de monóxido de carbono. Na célula a combustível construída para o CEPEL em 2005, pela Electrocell, foi usada o rutênio como cocatalisador. Isso porque o sistema está instalado no Rio de Janeiro, na ilha do fundão, próximo de mangue, que contém enxofre, que envenena a platina. Para evitar qualquer contaminação da platina, o ar passa por um processo de catalisadores de óxido de zinco para remover o enxofre. Utilizando o rutênio como co-catalisador, foi possível construir uma célula a combustível com alta densidade de potência e eficiência maior, aumentando a quantidade de placas.

- **Estado da arte – PEM e HTPEM: Materiais de ânodo**

O material utilizado no ânodo e no cátodo em células a combustível é basicamente platina, mas com variações, dependendo da aplicação. No ânodo, a reação é mais simples, já que envolve a oxidação do hidrogênio, e por isso é necessária uma quantidade menor de catalisador. Já no cátodo, a redução do oxigênio é mais lenta, exigindo uma concentração maior de platina.

Um dos desafios no uso do hidrogênio como combustível, dependendo da pureza, é a possibilidade de contaminação com monóxido de carbono. Para contornar esse problema, são usados catalisadores, como o rutênio e o molibdênio.

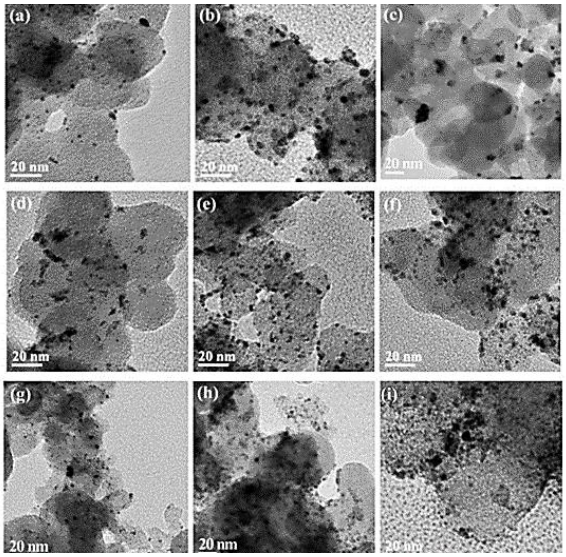


Figura 77 Dispersão da platina no negro de fumo. Fonte: Inter. Jour. Of Hydr. Energy, vol. 46, Issue 26, 2021, 13865-13877

Existem ainda catalisadores quaternários, como o tungstênio e a platina, figura 77, que permitem uma melhor tolerância ao dióxido de carbono. O desenvolvimento de ligas também é uma área de estudo para a melhoria da eficiência das células de hidrogênio.

O catalisador tem como função principal desbalancear a reação do monóxido de carbono (CO) com a platina. Ele "rouba" a energia que iria para a platina e a transfere para o CO, tornando a reação menos forte ou menos fraca. Isso é importante, já que a platina é um material muito sensível às variações de temperatura, podendo formar elementos de liga em temperaturas mais elevadas.

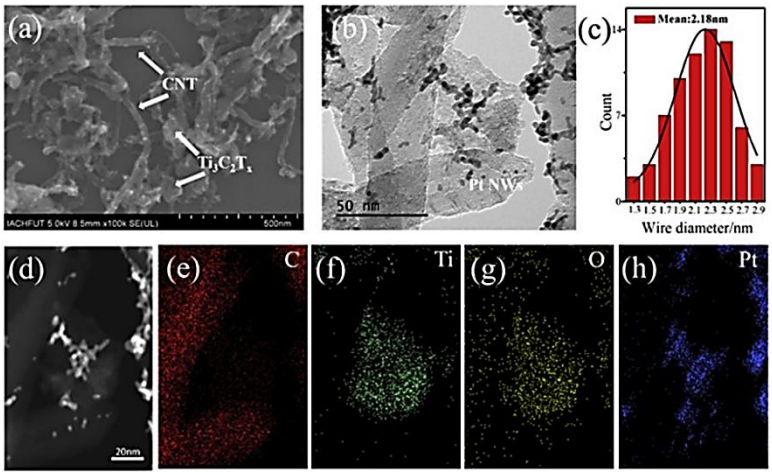


Figura 78. Dispersão da platina no negro de fumo
Fonte: Int. Jour. Of Hydrogen Energy, Vol. 45, Issue 52, 2029, 28190-28195

Existem diferentes tipos de catalisadores disponíveis, e o material usado no ânodo é diferente do material usado no cátodo. No ânodo, geralmente é usado menos catalisador, pois a reação é mais simples e fácil de oxidar o hidrogênio. Já no cátodo, a redução do oxigênio é mais complexa e exige uma concentração maior de platina. Além disso, para evitar a contaminação do hidrogênio por monóxido de carbono, pode-se usar cocatalisadores como o rutênio e o molibdênio.

Os catalisadores são ancorados em nanopartículas, que podem ser fixadas em diferentes materiais, como o carbon black, um tipo de negro de fumo usado como suporte para as nanopartículas de platina. Um exemplo de fabricante desse material é a Cabot, figura 78 e 79, que também produz materiais usados em pneus de carros. Esses materiais são usados tanto na base do ânodo quanto do cátodo para acelerar a reação química e gerar energia. É importante ressaltar que a platina forma elementos de liga em temperaturas mais elevadas.

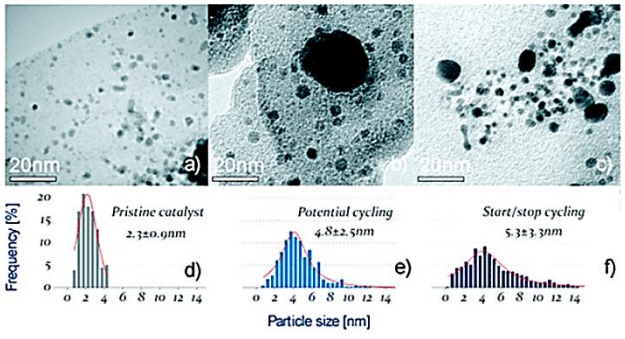


Fig. 2. TEM images of (a) the pristine cathode catalyst layer, (b) after potential cycling, and (c) after start/stop degradation. (d–f) Corresponding Pt particle size distributions [23].

Figura 79. Dispersão da platina no negro de fumo. Fonte: Journal of Power Sources, 488, 2021, 229434

O processo de degradação do catalisador é um problema a ser enfrentado no desenvolvimento de tecnologias de Hidrogênio. Nesse processo, ocorre a aglutinação das partículas e o surgimento de grãos maiores, o que leva à lavagem do catalisador ou à sua perda. Para evitar isso, é comum o uso de um tipo de catalisador chamado "negro de fumo", ancorado em uma base de carbon black, que tem maior resistência à degradação. No entanto, mesmo com essa precaução, é importante monitorar a distribuição dos grãos do catalisador para garantir a eficiência do processo. É comum que materiais nanotecnológicos tendam a se aglutinar, mas é possível controlar essa tendência com a escolha adequada dos materiais e das condições de operação, figura 80 e 81.

- **Estado da arte – PEM e HTPEM: Materiais de cátodo**

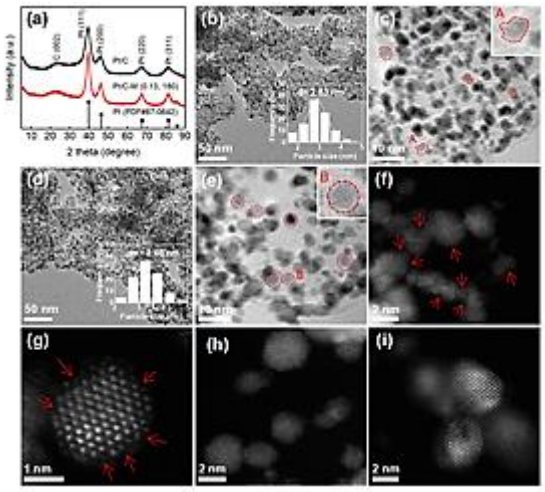


Figura 80. Dispersão da platina no negro de fumo.
Fonte: ACS Appl. Mater, Interfaces, 2022, 14,4, 5287

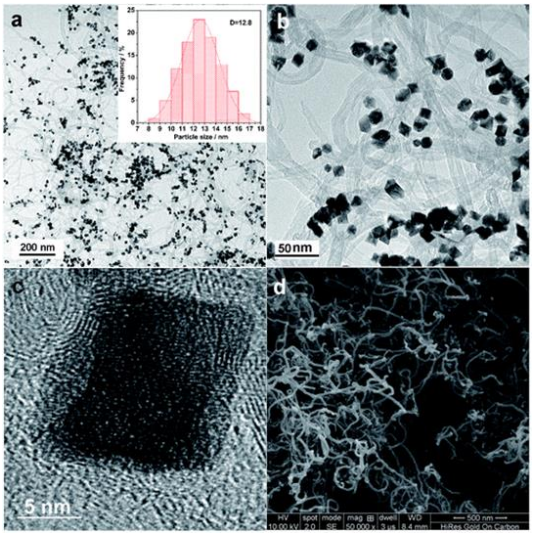


Figura 81. Dispersão da platina no negro de fumo
Fonte: RSC Adv., 2018,8, 18381-18387

No contexto da tecnologia de Hidrogênio, é importante considerar a degradação dos materiais utilizados, incluindo o suporte do catalisador. Esse suporte pode ser oxidado, o que pode ser um problema na degradação do catalisador. Na figura é possível observar pontos de platina e um grão de negro de fumo, também conhecido como carbon black. Além disso, é possível utilizar nanotubos de

carbono como suporte para o catalisador. Na Universidade Federal de Minas Gerais, houve uma grande fase de produção e venda de nanotubos de carbono, sendo a primeira universidade a comercializá-los. A Electrocell, foi a primeira a comprar nanotubos de carbono da UFMG e ainda utiliza esse material em seus processos.

- **Estado da arte – PEM e HTPEM: Eletrólito**

O eletrólito das células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC), figura 82 e 83, é uma membrana polimérica fluorada e condutora de prótons, conhecida como polímero perfluorado com grupos terminais SO3-. Esses grupos se ligam às moléculas de H3O+, que são formadas graças à umidade presente no ânodo, e assim permitem a condução dos prótons. O único líquido utilizado nas PEMFC é a água, o que minimiza ou até mesmo elimina a corrosão devido ao fluido e aos materiais utilizados. O desempenho das PEMFC está diretamente relacionado ao nível de umidade da membrana, já que isso influencia diretamente no mecanismo de condução iônica da membrana polimérica que compõe o eletrólito.

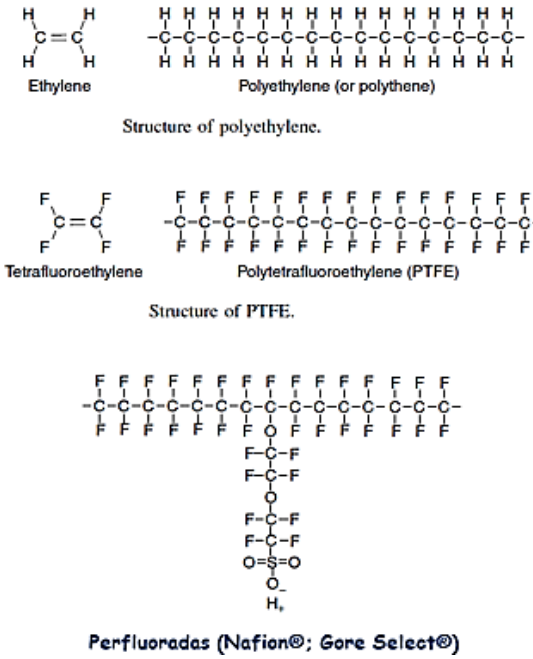


Figura 82. Estrutura da membrana PEM, Fonte: https://americanhistory.si.edu/fuelcells/pem/pem2.htm

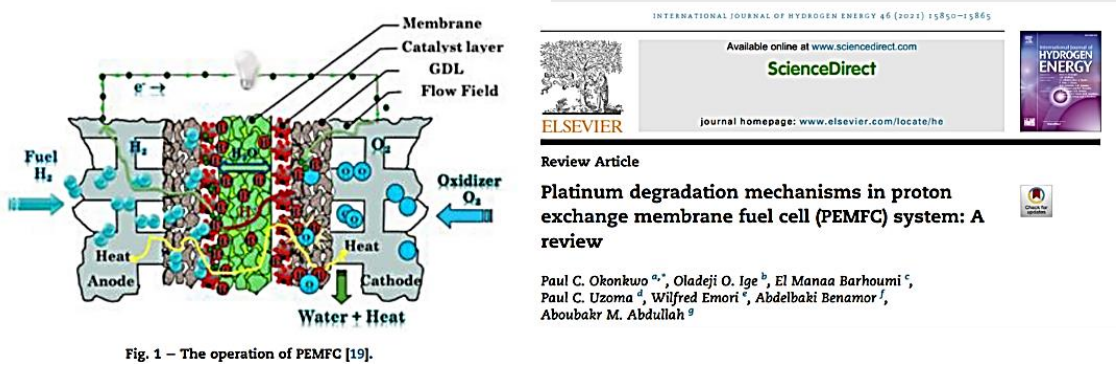


Figura 83. Estrutura da membrana PEM

Há um grande avanço no desenvolvimento de eletrólitos, porém, a passagem do hidrogênio não é realizada somente pelos três grupos terminais responsáveis. Neste contexto, a interface é um grande desafio, já que na eletroquímica, os maiores problemas ocorrem nesta região. Muitos estudos estão sendo conduzidos para minimizar essa interface entre o GDL (camada de difusão de gás), a membrana e a passagem de gás.

A figura 84 ilustra os diferentes componentes presentes numa célula PEMFC e a figura 85 mostra a interface entre a membrana, o catalisador e o GDL.

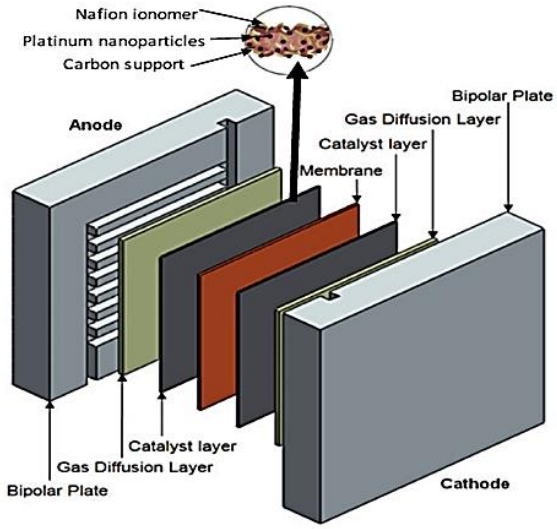


Figura 84. Componentes da Célula tipo PEM
Fonte: Int: J: of Hydrogen Energy 46, 2021, 15850-15865

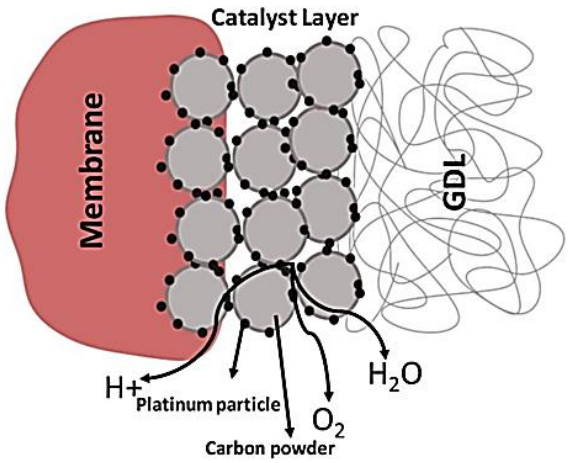


Figura 85. Diagrama esquemático da estrutura do catalisador Pt/C.
Fonte: Int: J: of Hydrogen Energy 46, 2021, 15850-15865

Este trecho aborda a importância dessa interface. O elétron precisa passar por essa interface para alcançar a placa e gerar energia. Se houver um problema de mal contato ou formação de bolsões de água, a corrente não passará, o que pode diminuir a eficiência e causar aquecimento. Por isso, é essencial que esses maus contatos sejam evitados. Na eletroquímica, a interface é uma das principais áreas de estudo, pois é onde ocorrem os maiores desafios. Os pesquisadores estão trabalhando para minimizar a interface entre o GDL, a membrana e a passagem de gás. Isso é importante porque a corrente elétrica precisa passar por essa interface para gerar energia.

O GDL é responsável por ajudar a distribuir o gás e a água na célula a combustível. Se houver um problema com o GDL, como mau contato, formação de bolsões de água ou inchaço, a eficiência da célula a combustível será reduzida. Por isso, é importante que esses problemas sejam evitados ou corrigidos para garantir o bom funcionamento da célula a combustível.

- **Estado da arte – PEM e HTPEM: Catalisadores**

Os materiais mais ativos para as reações de oxidação de hidrogênio e redução de oxigênio são a platina (Pt). Porém, a Pt pura é suscetível ao envenenamento por adsorção de vários componentes, como CO, CO2, SO2, NH3, entre outros. Existem vários tipos de catalisadores, como a modificação da platina com metais menos nobres, que podem melhorar sua atividade catalítica. A durabilidade do catalisador também é um ponto importante, assim como a oxidação das espécies adsorvidas.

Um dos problemas dos catalisadores é a perda catalítica da platina, que pode ser reduzida com a adição de outros metais, como Irídio e paládio. Para avaliar a estabilidade desses eletrodos, são realizados ciclos eletroquímicos caracterizados por curvas de polarização, como ilustrado na figura 86. Elas mostram as relações entre a densidade de corrente e a diferença de potencial, cada uma com sua corrente limite de difusão. Para essa análise, foi utilizado ácido perclórico como eletrólito de referência e o RHE (eletrodo de hidrogênio padrão) como eletrodo de referência.

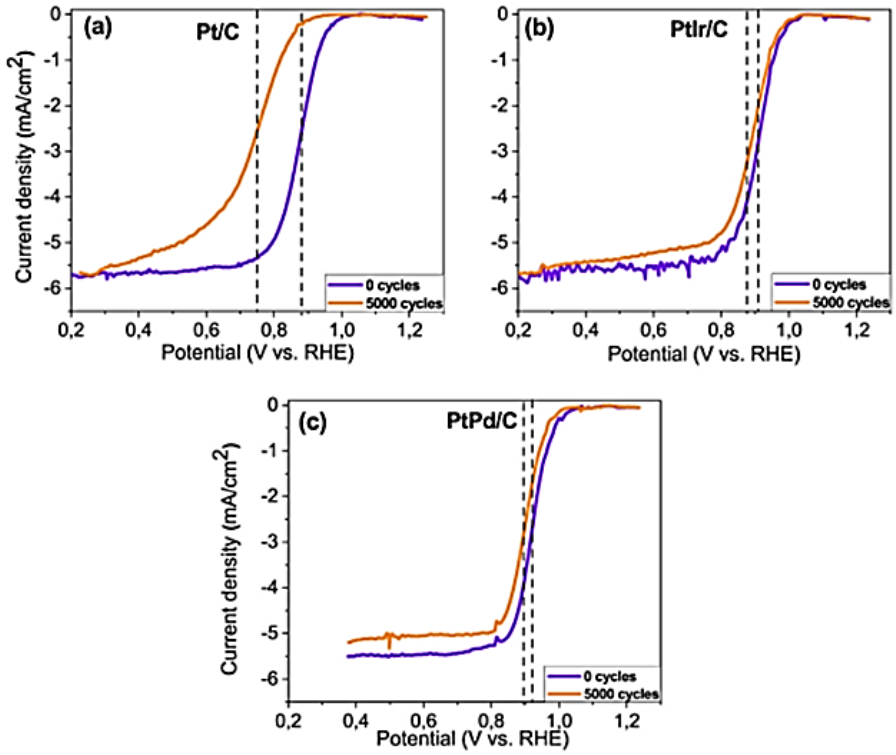


Figura 86. Curva de polarização. Fonte: Brouzgou A. et al. Int J Hydrogen Energy 46 (2021) 13865 e13877

Na caracterização das células a combustível, é importante analisar a curva de potência gerada pela membrana para determinar o máximo de potência que ela é capaz de produzir. O gráfico esquerdo da figura 87 mostra a relação entre a tensão e a corrente elétrica gerada, indicando qual a melhor configuração para a produção de energia. Porém, é necessário também considerar a eficiência na geração de energia, que pode não ser a mesma do ponto de máxima potência, gráfico direto da figura 87.

Além disso, o preço do combustível utilizado para gerar o hidrogênio deve ser levado em conta, já que um combustível mais caro pode reduzir a eficiência da geração de energia, mesmo no ponto de máxima potência. Portanto, as curvas de polarização são importantes para determinar o ponto de máxima eficiência e potência da membrana, considerando o preço do combustível utilizado.

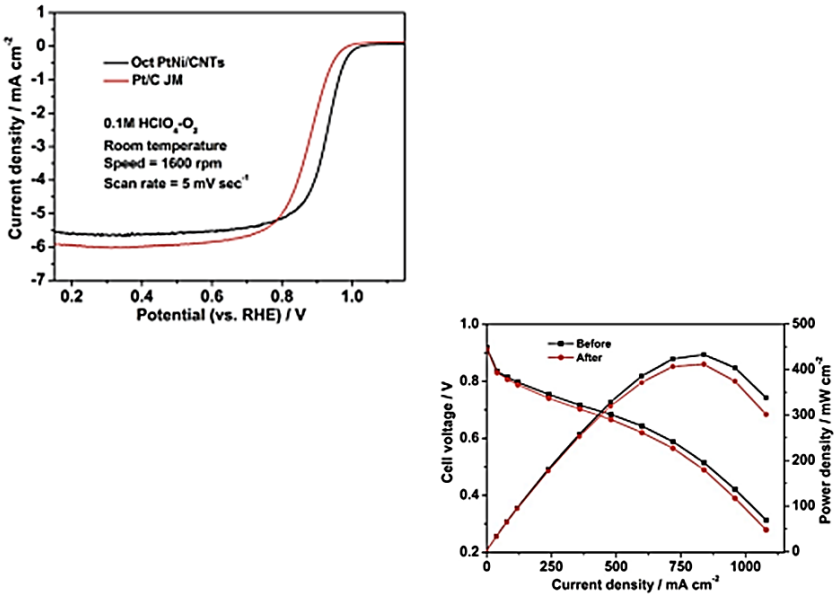


Figura 87 de polarização. Fonte Wang J. et al. RSC Adv., 2018, 8, 18381–18387

Neste trecho, é abordado o processo de fabricação de placas bipolares para uso em células a combustível. Existem duas formas de produção: por moldagem, figura 88 e por injeção, figura 89. Existem uma diferença de condutividade entre as placas produzidas por cada método.

- **Estado da arte – PEM e HTPEM: Placas bipolares – compósito de grafite moldados**

Figura 88. Fabricação de placa bipolar moldada para célula a célula a combustível tipo PEM (crédito Electrocell)

Figura 89. Fabricação de placa bipolar injetada para célula a célula a combustível tipo PEM (crédito Electrocell)

As placas produzidas por injeção são menos condutivas do que as produzidas por moldagem, mas são muito produzidas mais rapidamente e, portanto, mais baratas. A menor condutividade pode ser compensada, adicionando mais placas, o que pode impactar na densidade de potência necessária para o veículo, mas é vantajoso em termos de custo.

Essa informação é relevante para a produção de células a combustível, pois permite que os fabricantes escolham a melhor forma de produção das placas, considerando a relação entre condutividade e custo.

- **Estado da arte – PEM e HTPEM: Placas bipolares – metálicas**

As placas metálicas, figura 90, são mais compactas e podem ter apenas 0,05 mm de espessura, o que as torna vantajosas por ocuparem menos espaço. No entanto, como são utilizadas em conjunto com uma membrana superácida com pH abaixo de zero, essas placas podem ser corroídas.

Figura 90. Fabricação de placa bipolar metálica para célula a célula a combustível tipo PEM (crédito Electrocell)

Para garantir a durabilidade do processo, o uso de placas de carbono é justificado, já que ele é resistente a esse tipo de ambiente químico e pode suportar as condições extremas de funcionamento da PEMFC. Portanto, é importante escolher os materiais adequados para garantir a eficiência e a segurança do processo.

Nesta parte, são mencionados os processos de vedação, figura 91, e empilhamento, figura 92, em um sistema de produção de células a combustível do tipo PEM.

- **Estado da arte – LTPEM e HTPEM: Vedação em 3D**

Figura 91. – Dispenser da Electrocell para a aplicação da vedação (crédito Electrocell)

- **Estado da arte – PEM e HTPEM: Empilhamento (Stack) – montagem do módulo**

Figura 92. – Unidade de 50kW da Electrocell em montagem e testes pela equipe da USP 2004 (crédito Electrocell)

O Stack PEMFC de 50kW, figura 92, produzido em 2004 ainda é o maior que foi produzido no hemisfério sul. Para evitar a contaminação por partículas, a sala de montagem era mantida fechada e todos os operadores usavam luvas e toucas. Isso porque até mesmo um cabelo caindo sobre uma vedação poderia causar vazamentos em um ambiente pressurizado a 4 bar. Mesmo sem o auxílio de robôs, a montagem era realizada manualmente, com muito cuidado e atenção aos detalhes. Na figura 93 (a), o sócio da Electrocell, Volkmar Ett, representando todo o time, recendo o prêmio nacional da CNI (2004), pelas mãos da Ministra Marina Sila e Ministro Eduardo Campos, concorreram com 65.000 projetos. Também foram agraciados pelos prêmios da FINEP, WRI (Washington-USA)/FGV e FIESP (2004) - Figura 93b(b), na foto presidente da empresa Heleno Fonseca, Gerhard Ett (Electrocell),

Gilberto Janólio (Electrocell), Min. Roberto Della Manna (TST), Paulo Skaf (presidente da FIESP) e Volkmar Ett (Electrocell).

O Stack de 50 kW foi inaugurada pelo ex-presidente da Eletropaulo Eduardo Bernini e pelo então ministro Eduardo Campos.

Figura 93. Unidade da Electrocell de 50kW, inaugurado pela Min. Eduardo Campos (in memoriam) e presidente da Eletropaulo, Eduardo Bernini. Prêmio FIESP, CNI e FINEP recebido pelo cofundador da Electrocell, Dr. hc. Volkmar Ett C'- (in memoriem) em 2004.

As células de combustível de membrana de troca de próton (PEMFC) de alta temperatura (HT-PEMFC) são uma evolução das células de combustível PEMFC tradicionais. Elas operam em temperaturas mais elevadas do que as PEMFCs convencionais, geralmente entre 120 e 180°C.

Esta célula tem algumas vantagens em relação às outras células de hidrogênio. A primeira vantagem é que ela é capaz de trabalhar com membranas de média temperatura e, portanto, tem uma maior tolerância ao CO. Isso é muito útil quando a célula é alimentada com metanol. No entanto, mesmo utilizando a tecnologia HT-PEM, ainda é necessário o uso de um pré-reformador para garantir o bom funcionamento da célula, principalmente quando se trabalha com metanol. A célula HT-PEM tem grandes vantagens e pode até substituir as células SOFC, mas ainda estão em desenvolvimento e requerem mais tempo para sua aplicação sem a necessidade do pré-reformador

As células HT PEMFC são comumente usadas em aplicações estacionárias, como geração de energia e cogeração, e estão sendo exploradas para aplicações em transporte, como em veículos movidos a células de combustível, figura 94.

HT-PEM:

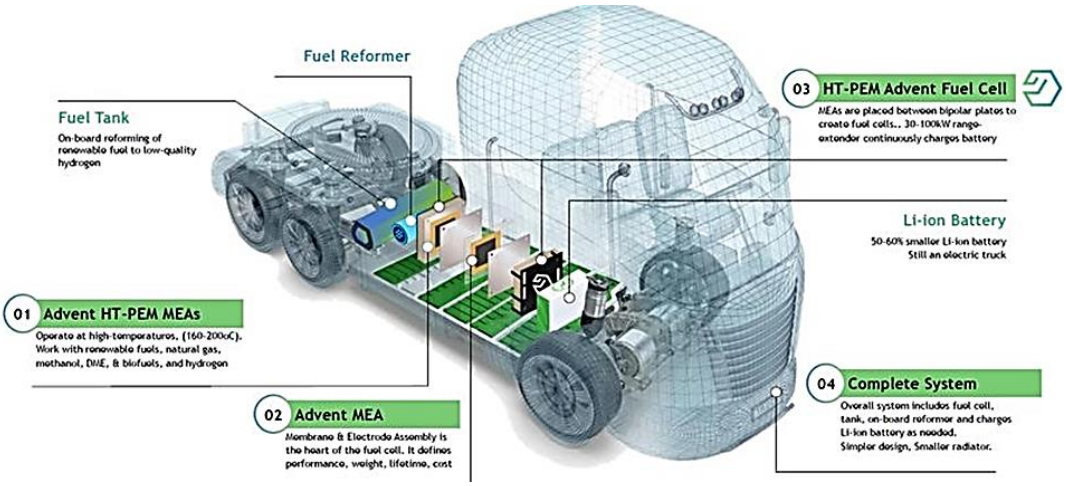


Figura 94.: Sistema reformador embarcado/pilha a combustível HT-PEM (crédito: Advent Technologies).

A tabela da figura 95, compara as tecnologias de células a combustível PEMFC e HT-PEM. A PEMFC trabalha em temperaturas mais baixas, até 80°C, e utiliza menos platina como carga. Já a HT-PEM, assim como a célula mencionada no trecho, trabalha a temperaturas mais elevadas, podendo chegar até 200°C e requer uma carga maior de platina.

	Low Temp. PEMFC	High Temp. PEMFC
Operating temperature	80-100 degrees C	Up to 200 degrees C
Electrolyte	Water-based	Mineral acid-based
Pt loading	0.2-0.8 mg/cm^2	1.0-2.0 mg/cm^2
CO tolerance	<50 parts per million	1 - 5 % by Volume
Other impurity tolerance	Low	Higher
Power density	Higher	Lower
Cold start?	Yes	No
Water management	Complex	None

Figura 95 Tabela comparativa entre PEMFC e LTPEM

Além disso, destaca-se que as placas utilizadas na célula devem ser compatíveis com a temperatura de trabalho. As placas de polipropileno, por exemplo, são mais inertes, mas não são adequadas para temperaturas mais elevadas. Nesse caso, é necessário aquecer as placas para manter a operação da célula, o que pode afetar a eficiência da tecnologia. Outra diferença é que a HT-PEM tolera uma concentração mais alta de monóxido de carbono (CO), de até 50 ppm, enquanto a PEMFC suporta apenas 5 ppm.

Essas informações são importantes para o desenvolvimento de tecnologias de Hidrogênio, pois permitem a escolha da melhor opção de célula a combustível de acordo com as necessidades específicas de cada aplicação.

No que diz respeito às células a combustível PEM, há uma grande quantidade de patentes geradas, figura 96. A Coreia tem se destacado muito nesse desenvolvimento tecnológico.

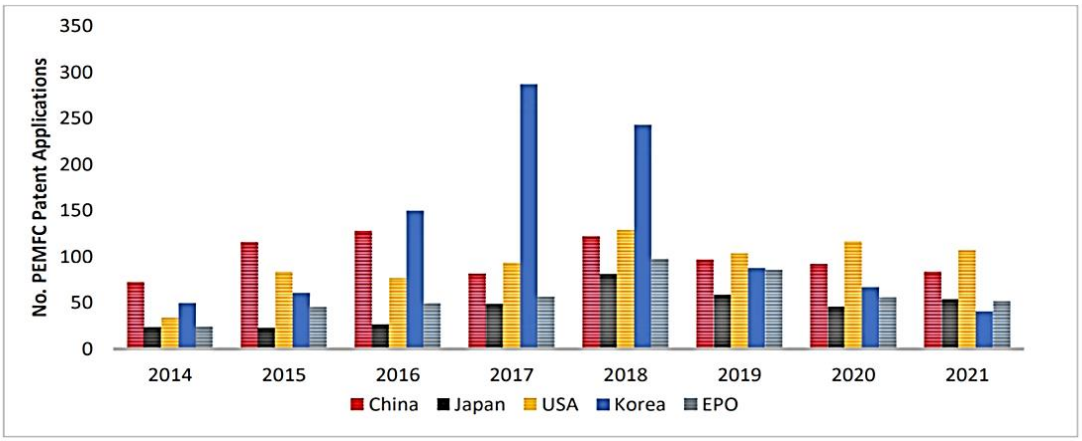


Figura 96. Patentes Aplicações com tecnologia PEMFC x regiões. Fonte: FUEL CELLS AND HYDROGEN OBSERVATORY https://www.fchobservatory.eu/ acessado 12/09/2022

A figura 97 (gráfico da esquerda) mostra as empresas que estão atuando no setor: Toyota, LG, Honda, Hyundai, Nissan, Panasonic, Nippon e Johnson Matthey FC. São basicamente empresas de veículos e tecnologia, aplicação estacionária e móvel. Embora tenha havido uma diminuição no número de patentes recentemente (figura 97 gráfico da direta), já que a tecnologia está amadurecendo, existem novas tecnologias em desenvolvimento, principalmente no que diz respeito a membranas.

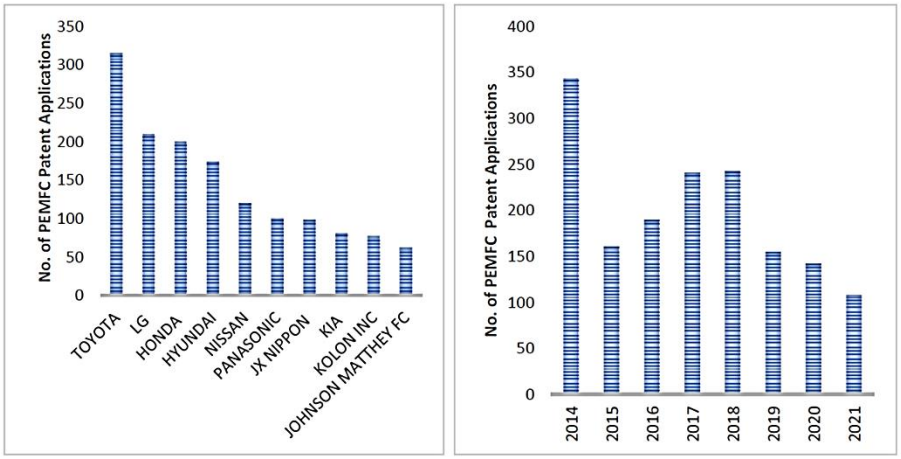


Figura 97. Patentes Aplicações tecnologia PEMFC x Empresas (a esquerda) x anos (a direita) - Fonte: FUEL CELLS AND HYDROGEN OBSERVATORY. https://www.fchobservatory.eu/ *acessado 12/09/2022*

A tecnologia de células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) é uma das mais estudadas atualmente. Há projetos europeus importantes, DOLPHIN e ARTEMIS por exemplo, figura 98, trabalhando no desenvolvimento dessas tecnologias.

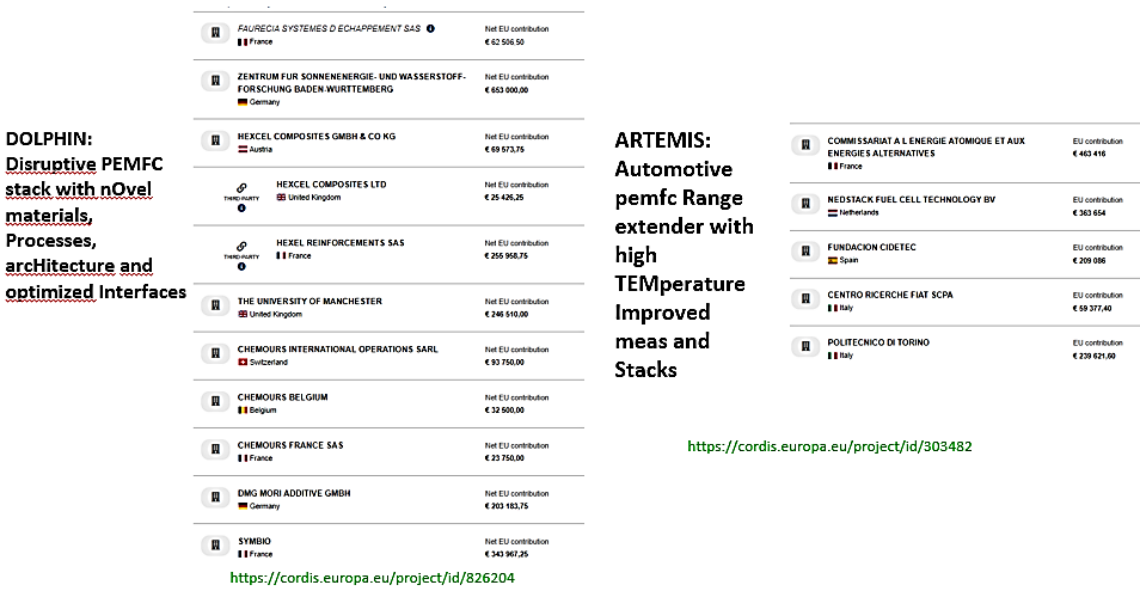


Figura 98. Projetos da comunidade europeia – PEMFC

As PEMFCs são seguras, possuem boas características elétricas e podem ser portáteis, sendo prevista sua utilização principalmente em veículos elétricos leves e equipamentos eletrônicos portáteis. Porém, ainda existem desafios a serem superados, como aumentar a vida útil do sistema elétrico e melhorar a estabilidade dos catalisadores e membranas, além de reduzir o custo de produção de todo o sistema elétrico e desenvolver catalisadores sem platina e membranas mais baratas.

Outro desafio é aumentar a tolerância das impurezas do CO, principalmente para as versões de alta temperatura. Além disso, é necessário desenvolver plantas de produção de hidrogênio que utilizem uma variedade de combustíveis primários.

A PEMFC tem várias aplicações, figura 99, e vantagens, mas ainda é necessário melhorar a vida útil e os componentes específicos, como o soprador, que demanda baixo consumo de energia, pressão e volume do gás. Portanto, há muitos desafios a serem enfrentados para tornar as PEMFCs mais eficientes e viáveis em diversos setores.

Figura 99. Aplicações de células a combustíveis

No campo de Hidrogênio Verde, já houve grandes avanços e projetos bem-sucedidos no passado, como aviões, navios e trens movidos a hidrogênio. Além disso, há projetos futuros, como um veículo japonês que está sendo desenvolvido para viajar para a lua nos próximos 10 anos. Também existem submarinos a hidrogênio e mais de 200 mil células a combustível instaladas em residências no Japão.

A célula a combustível é uma tecnologia viável porque possui alta eficiência e emite poucos gases poluentes. É importante ressaltar que o hidrogênio não precisa ser puro para ser utilizado nessa tecnologia, sendo possível trabalhar com eficiência para mitigar a quantidade de CO2 emitida. Por isso, há uma corrida para a descarbonização da economia. É essencial continuar aprimorando a tecnologia para torná-la mais eficiente e acessível, buscando soluções para aumentar a vida útil do sistema, melhorar a estabilidade dos catalisadores e das membranas, reduzir os custos de produção e desenvolver catalisadores e membranas mais baratos.

2.10 SOFC - Célula (Pilha) a Combustível de Óxido Sólido

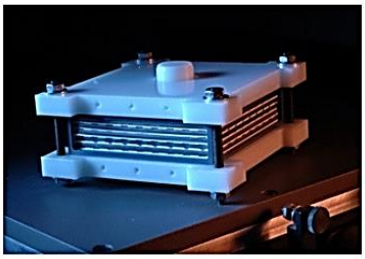
As SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), figura 100, ou PACOS (Pilha a combustível) diferem das PEMFC ou PAFC por possuírem um fluxo positivo, ou seja, os íons O2- percorrem o eletrólito do cátodo para o ânodo. O eletrólito é em geral composto por um oxido sólido de zircônia (ZrO2) estabilizada com ítria (Y2O3), conhecida pela sigla ZEI (Zircônio Estabilizado com Ítria, YSZ – Yttria Stabilized Zirconia).

SOFC – Célula a Combustível de Óxido Sólido

$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$, no ânodo,

$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$, no cátodo,

$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$, reação global.



Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Market

Figura 100. –SOFC. Notas de Aulas, 2023.

A célula SOFC é uma tecnologia muito estudada, na primeira década de 2000 foi estabelecida pelo governo brasileiro, uma rede de pesquisa nessa área, chamada Rede Pacos, envolvendo várias instituições brasileiras. Neste âmbito foi lançado um projeto Estruturante da Rede PaCOS, com financiamento da Finep (http://www.finep.gov.br) e do CNPq (http://www.cnpq.br),

Uma vantagem dessa célula é que divido à alta temperatura e os materiais usados, ela não precisa funcionar com hidrogênio de alta pureza e pode até funcionar com outros combustíveis como etanol, metano etc. Nesse caso é associado um reformador ao sistema de SOFC. Efetivamente para evitar a formação de carbono, é necessário utilizar uma mistura de vapor de água/hidrocarboneto. Precisa estabelecer um equilíbrio entre o vapor d'água e o combustível. Existem três processos de reforma para gerar hidrogênio, sendo a reforma a vapor a que gera mais hidrogênio. A parcial gera menos, mas ainda é uma opção, assim como a autotérmica, que produz 5 mol de hidrogênio.

Porém, a presença de um reformador implica em um aumento no investimento inicial (CAPEX). A operação de dois sistemas simultaneamente resulta em um encarecimento adicional. É necessário implementar um sistema de purificação para evitar a formação de carbono no ânodo, uma vez que essa formação interrompe o funcionamento da célula ao obstruir os poros do catalisador.

A SOFC possibilita também a reforma interna do combustível, o que é uma vantagem, porém isso traz alguns desafios que precisam ser trabalhados já que o material de anodo precisa ser adaptado para eletrocatalisar a transformação do hidrocarboneto em hidrogênio diretamente na célula sem formação de carbono.

Quando se utiliza hidrogênio puro, não há esse problema, eliminando a necessidade de operar em altas temperaturas. Embora a inicialização do sistema possa levar algumas horas a altas temperaturas, a vantagem reside na sua maior eficiência, possibilitando a cogeração e o uso de etanol sem complicações.

Existem alguns desafios em relação ao uso da SOFC, mas é a tecnologia que mais está gerando patentes e despertando interesse. Vamos listar algumas de suas vantagens:

- Possibilita a reforma interna do combustível de maneira espontânea;
- Pelo fato de a Célula possuir fluxo negativo, a PaC pode ser usada para oxidar qualquer combustível;
- Gera calor de alta qualidade;
- As reações químicas são rápidas;
- Possui alta eficiência;
- Pode-se trabalhar com densidade de corrente mais alta que a MCFC;
- O eletrólito é sólido, o que evita problemas como manutenção de líquidos corrosivos;
- Não necessita de catalisadores de metais nobres.

Porém, também existem algumas desvantagens no uso da SOFC, tais como:

- Altas temperaturas;
- Para possuir alta penetração de mercado, é necessário desenvolver materiais de melhor condutividade que: permaneçam sólidos a altas temperaturas; possuam compatibilidade química com os outros componentes da PaC; sejam dimensionamento estáveis; e tenham alta resistência;
- Possui intolerância moderada a enxofre (50ppm);
- Preço alto.

Portanto, embora a SOFC apresente vantagens interessantes, ainda há desafios a serem superados para torná-la uma tecnologia mais acessível e viável comercialmente.

Para começar, vamos dar uma olhada nas publicações mais recentes nessa área, figura 101. Anteriormente, vimos um levantamento de patentes, que é uma boa forma de entender o interesse das empresas em determinada tecnologia. Quando os pesquisadores desenvolvem uma tecnologia, muitas vezes eles registram uma patente para proteger seus direitos. Por isso, o aumento no número de patentes registradas é um indicativo de que a tecnologia está sendo cada vez mais explorada.

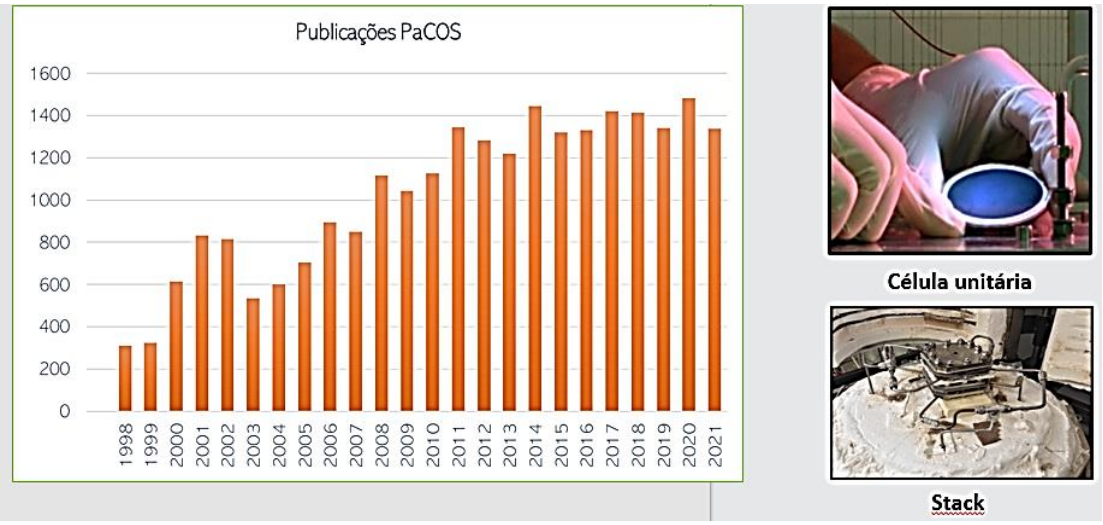


Figura 101. Publicações de Pilha a combustível
(crédito Lampac – 2022 / Base de dados – Science direct)

No caso da Célula a combustível de óxido sólido, é possível ver que houve um aumento constante no número de publicações na área entre os anos de 1998 e 2021. Essa tecnologia ainda não é tão madura quanto a PEMFC, mas está sendo alvo de várias pesquisas porque apresenta algumas vantagens interessantes. Posteriormente, vamos explorar mais a fundo essa tecnologia e entender como ela funciona.

Vamos falar agora sobre o histórico da descoberta da Célula a combustível. O inventor dessa tecnologia foi Grove, que utilizou membranas cerâmicas em seu projeto. Na Célula a combustível de óxido sólido, o eletrólito é também uma membrana cerâmica.

Grove observou um sistema de liberação de eletricidade a partir da reação entre oxigênio e hidrogênio com eletrodos de fio ou barra de zinco e platina, figura 102. Entretanto, a potência gerada era relativamente baixa devido à falta de área de reação. Era necessário aumentar a área de contato para aumentar a potência.

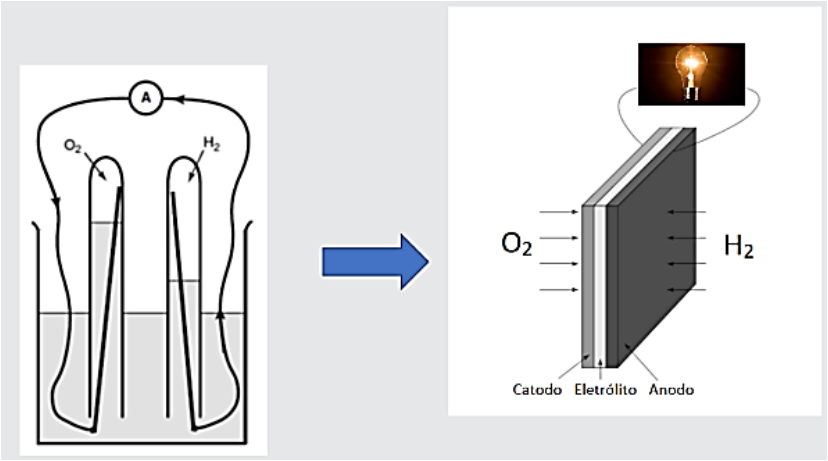


Figura 102. |Pilha a combustível - Fonte: J. Larminie, A. Dicks; Fuel Cell Systems Explained – Wiley 2000

Desde então, o desenvolvimento das Células a combustível tem sido direcionado ao aumento da área de contato entre o oxigênio, hidrogênio e os materiais catalíticos para que a reação ocorra mais rapidamente e com maior eficiência e potência.

A limitação de corrente em células a combustível pode ter diversas fontes, como a área de contato, que é responsável pela quantidade de sítios ativos, a temperatura, relacionada com os números de colisão e a energia cinética das moléculas, e a presença de catalisadores que aceleram as reações possibilitando caminho de reação com menor energia de ativação, figura 103.

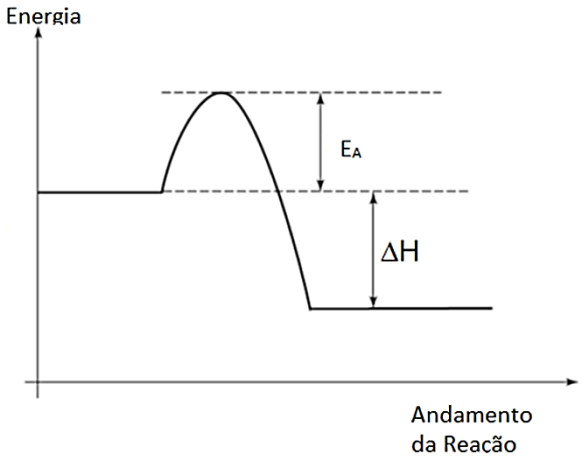


Figura 103. Energia de ativação. LaMPaC 2022

As células de combustível de óxido sólido, por exemplo, trabalham em uma faixa de temperatura relativamente alta, entre 600 oC e 800 oC. A presença de catalisadores também é importante para aumentar a oxidação e a redução em cada lado do sistema. Nas células a combustível PEM, os catalisadores são relativamente caros, geralmente feitos de platina ou ligas com metais nobres. Já nas células a combustível de óxido sólido, como trabalham em altas temperaturas, os catalisadores não precisam ser tão caros, podendo ser feitos de materiais menos nobres. No entanto, mesmo com catalisadores mais acessíveis, outros componentes do sistema podem ser bastante caros devido às altas temperaturas de operação.

Neste trecho, é abordado o funcionamento da Pilha (Célula) a combustível de óxido sólido, figura 104, composta por várias células unitárias empilhadas. As células unitárias são separadas pelos interconectores, estes responsáveis pela conexão elétrica e pela entrada dos gases. Para aumentar a

potência e o potencial da Célula, é necessário empilhar várias células e usar os interconectores, o que encarece o sistema.

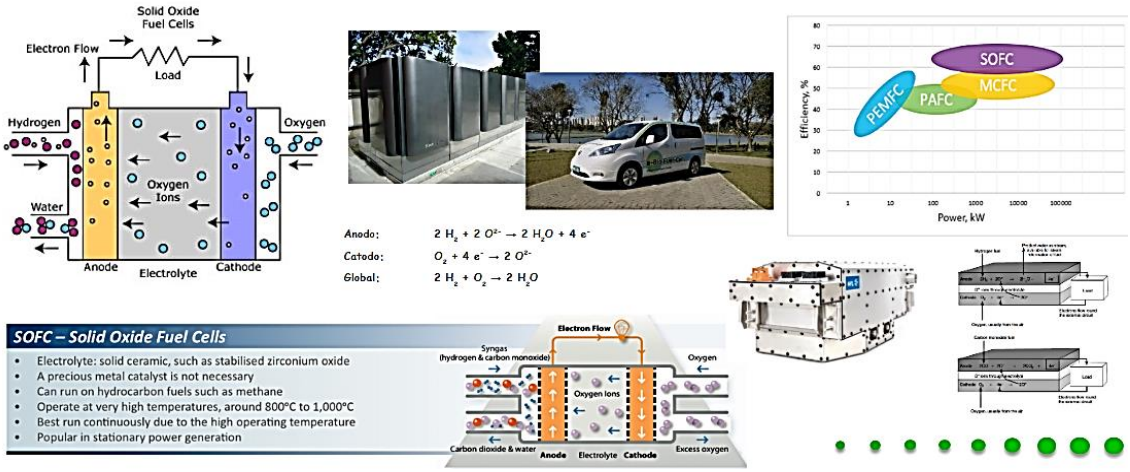


Figura 104 Princípio de funcionamento SOFC

Cada célula unitária é composta por um eletrólito fabricado com dois materiais para melhorar a interface com os materiais do cátodo e do ânodo. É interessante mudar os eletrólitos dependendo das propriedades necessárias em cada lado da célula. Para melhorar as interfaces, pode-se usar camadas diferentes de eletrólito e até gradiente. O eletrólito é um material denso que não permite a passagem dos gases, mas apenas a condução iônica. Na Célula a combustível de óxido sólido, a condução iônica é realizada pelo transporte de massa do O2-. Já na PEM, são os prótons que realizam essa condução. Dependendo do tipo de Célula, há diferentes métodos para realizar a condução iônica.

Estamos falando sobre as interfaces nas células a combustível de óxido sólido e como elas afetam a eficiência dessas células. Quando ampliamos as interfaces, vemos que do lado do cátodo e do lado do ânodo, apesar de serem muito parecidos, há uma região de contato triplo onde ocorrem as reações de oxidação e redução. Para que a célula funcione corretamente, é necessário que haja um condutor eletrônico, um condutor iônico e um gás, e a região de contato triplo é o local onde ocorrem essas três conduções. Nas Células de óxido sólido, muitas vezes o material utilizado no cátodo e no ânodo não é apenas um condutor eletrônico e um condutor iônico, mas sim um condutor misto, que conduz tanto elétrons como íons. Isso aumenta a região de contato triplo e melhora a eficiência da célula.

A figura 105 relata etapas de fabricação de um protótipo de Célula a combustível de óxido sólido que foi realizado no LaMPaC (Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível da UFMG) durante um projeto em colaboração com a empresa Cemig, usando materiais nacionais e importados. O processo envolve várias etapas, como a síntese dos pós e a caracterização dos materiais. Para transformar os pós em Células, há duas opções: compactá-los em camadas para testes ou transformá-los em filmes para produção final. Para isso, é preciso preparar suspensões que serão depositadas como filmes uniformes. Depois, são preparados os eletrodos e eletrólitos a partir dos filmes, e feitas caracterizações físico-químicas e elétricas. Esse processo complexo exige habilidades técnicas e conhecimentos em materiais cerâmicos.

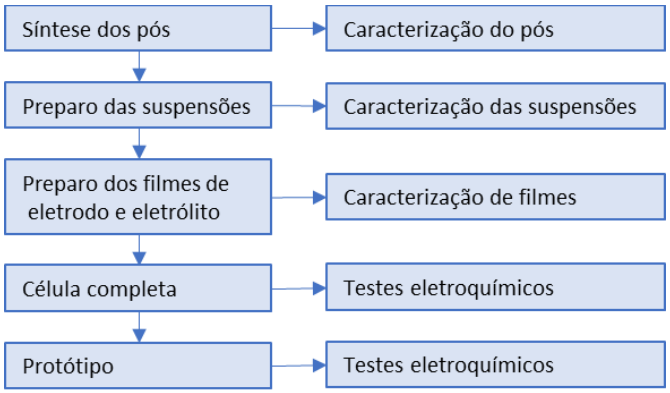


Figura 105. Etapas de fabricação de SOFC. Fonte – LaMPaC – 2022

Em relação à síntese dos pós, na figura 106, temos um exemplo da síntese do pó de ânodo.

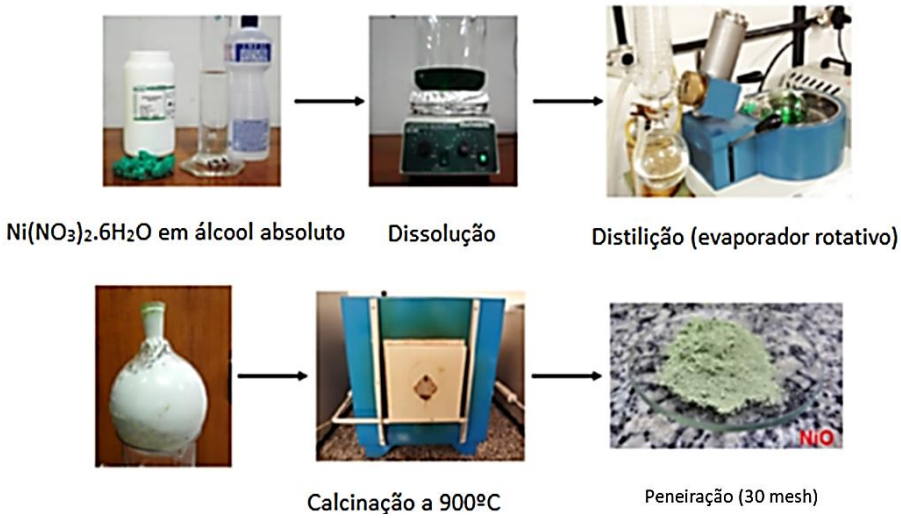


Figura 106. Etapas de fabricação de SOFC: ânodo. Fonte LaMPaC – 2022

Atualmente, um dos materiais mais utilizados para compor o ânodo das Células é o óxido de níquel, embora existam outras opções na literatura. Para obter o óxido de níquel, inicia-se com o nitrato de níquel e adiciona-se um solvente específico, seguido por algumas etapas de processamento. Quando trabalhamos com materiais cerâmicos, as etapas de tratamento térmico são cruciais. A calcinação é uma dessas etapas e permite a remoção de solventes utilizados na preparação. No entanto, a calcinação precisa ser realizada em etapas, e pode ser desafiador otimizar as rampas e os patamares de temperatura, pois o solvente pode causar problemas no material. Ao final, é obtido um pó de óxido de níquel que pode ser peneirado para alcançar o tamanho de grão necessário para nosso objetivo de trabalho.

Na síntese dos pós de ânodo, figura 106, o óxido de níquel é um dos materiais mais utilizados para dar ânodo às Células, mas não é o único. A síntese começa com o nitrato de níquel e a adição de um solvente. É importante lembrar que, ao trabalhar com materiais cerâmicos, é necessário fazer etapas de tratamento térmico, como a calcinação, para retirar os solventes utilizados durante a preparação. A calcinação precisa ser feita em etapas e é importante otimizar as rampas e os patamares de temperatura para evitar problemas no material. No final, obtém-se um pó de óxido de níquel que pode ser peneirado para chegar ao tamanho de grão ideal para o objetivo de trabalho.

Já na síntese dos pós de eletrólito, figura 107 e 108, a zircônia estabilizada ítria é o material mais utilizado. Isso ocorre porque a zircônia tem uma fase condutora de O2- e, a partir de aproximadamente

400°C, é capaz de conduzir esses íons. Para estabilizar essa fase, é adicionada a ítria. Além da zircônia estabilizada com ítria, existem outros materiais desenvolvidos com a finalidade de melhorar a compatibilidade entre a interface ânodo-eletrólito ou cátodo-eletrólito. O CGO é uma alternativa viável ao eletrólito de zircônia estabilizada ítria e sua escolha vai depender das necessidades específicas do sistema.

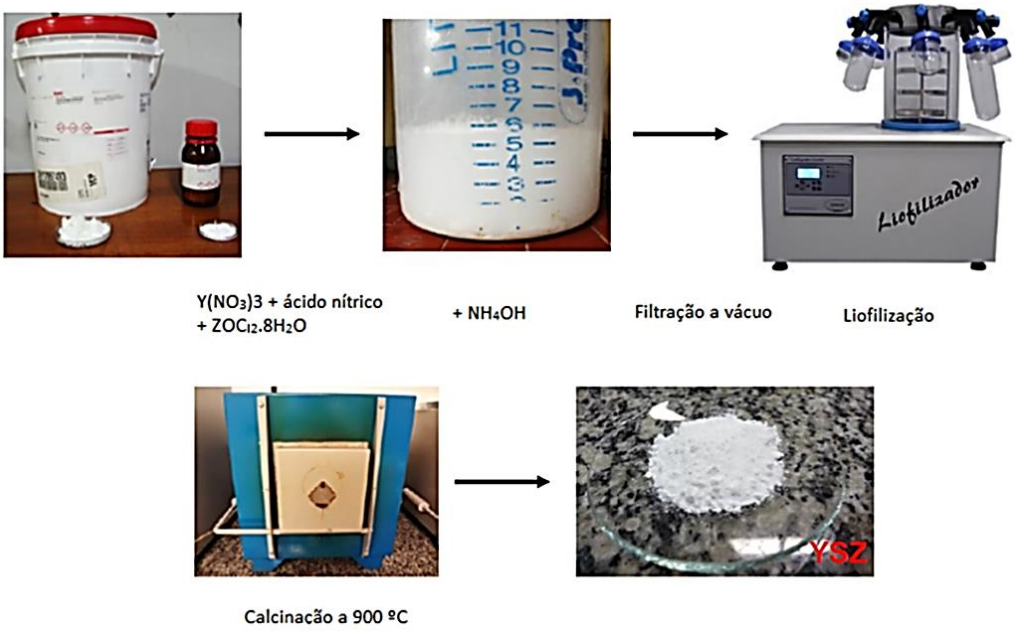


Figura 107. Etapas de fabricação de SOFC Fonte LaMPaC – 2022

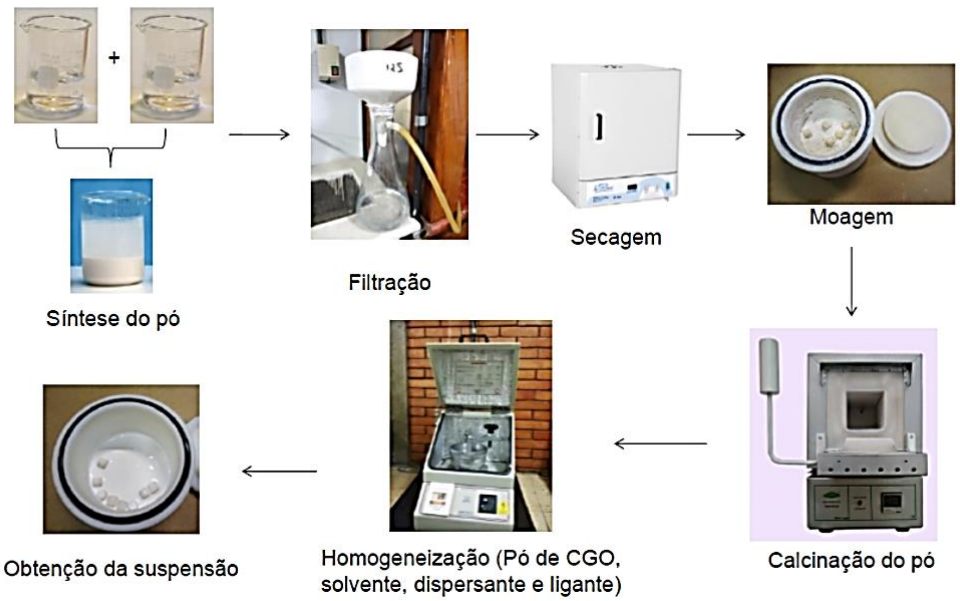


Figura 108 - Etapas de fabricação de SOFC: Eletrólito. Fonte LaMPaC – 2022

No caso do cátodo, figura 109, o processo é similar ao do ânodo. Inicialmente, é necessário desenvolver o material final a partir dos pós dos materiais e dos reagentes. Nessa etapa, é feito o peneiramento para determinar o tamanho dos grãos que serão utilizados na suspensão. Após a preparação do pó e a calcinação, temos a etapa de elaboração da suspensão, que será explicada com mais detalhes posteriormente.

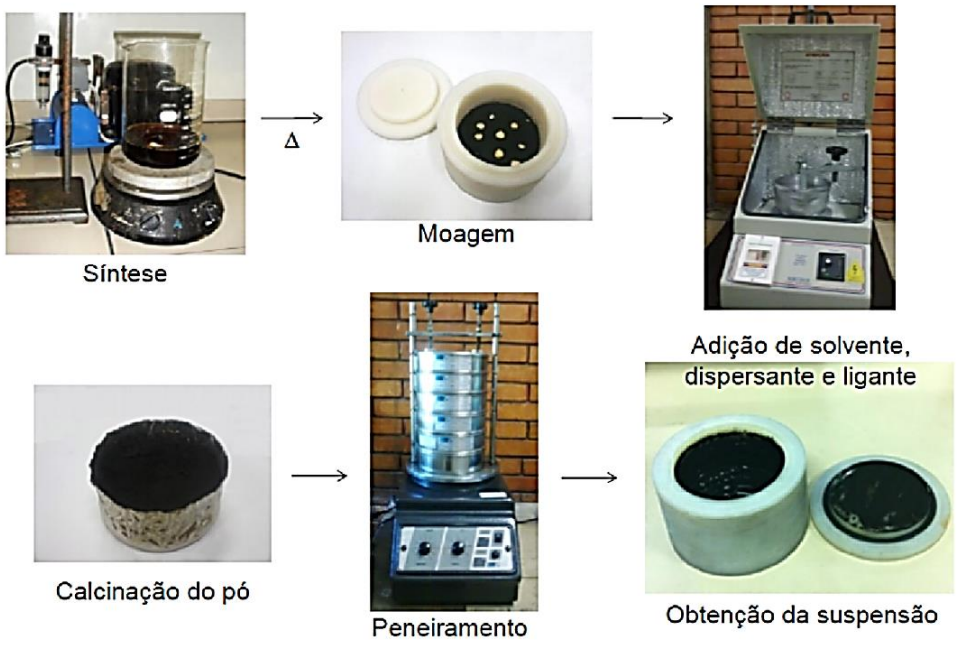


Figura 109 - Etapas de fabricação de SOFC: Cátodo. Fonte LaMPaC – 2022

Para explicar a caracterização dos pós, há algumas técnicas utilizadas na área de materiais cerâmicos. A principal delas é a difração de raios-X, figura 110, capaz de identificar padrões de cristalinidade do material. Com isso, é possível verificar se o material obtido é igual ao previsto, analisando suas particularidades e sua estrutura cristalina. Além disso, essa técnica pode indicar se o material é mais ou menos cristalino e se é puro o suficiente para ser utilizado. Dessa forma, a difração de raios-X é uma ferramenta fundamental para a caracterização dos materiais utilizados na produção/uso de Hidrogênio Verde.

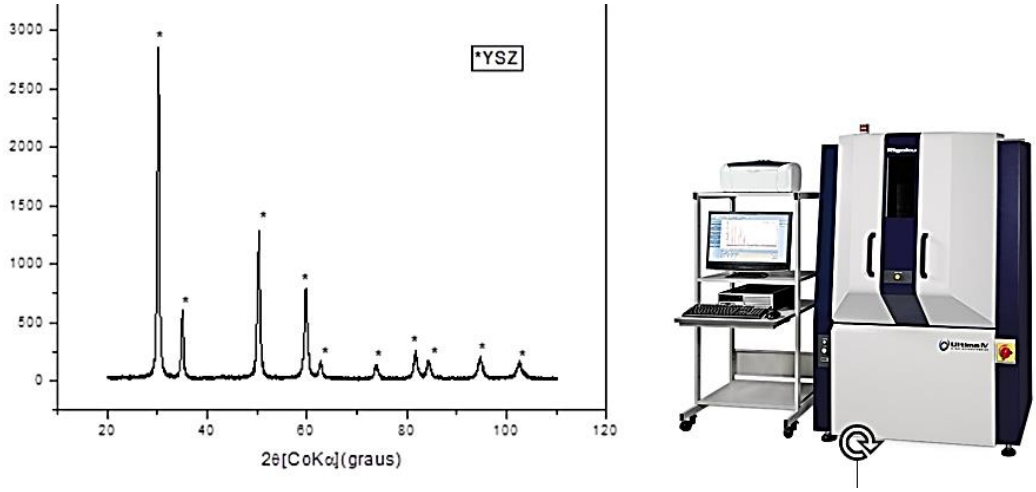


Figura 108 - Caraterização- Caraterização- Caraterização de SOFC Raios-X
Fonte LaMPaC – 2022/ https://www.rigaku.com/fr/products/xrd/ultima

Outa técnica importante na caracterização de materiais cerâmicos é a análise de área superficial. É importante entender que quanto maior a área dos materiais, maior será o contato e as reações químicas. Para determinar a área superficial dos materiais, utiliza-se a técnica de análise de absorção de gás nitrogênio, figura 111. A partir dessa análise, é possível otimizar a área superficial dos materiais desenvolvidos.

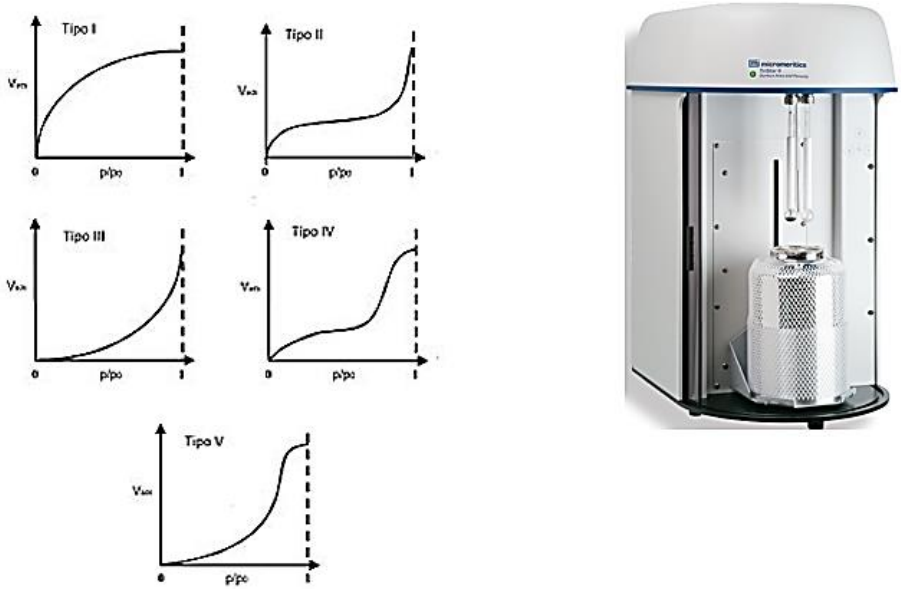


Figura 109. - Caraterização de SOFC adsorção de gás – Fonte LaMPaC – 2022/ https://www.micromeritics.com/

A Figura 110, ilustra uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais: o espalhamento de luz dinâmico. Essa técnica é realizada por meio de um equipamento chamado Zetasizer, que permite medir o tamanho das partículas. Isso é importante porque o tamanho das partículas pode influenciar diretamente nas propriedades do material, como a densidade. Com o uso do Zetasizer, conseguimos determinar se o material é um nano ou micromaterial, por exemplo, e assim podemos otimizar sua produção de acordo com as especificações desejadas.

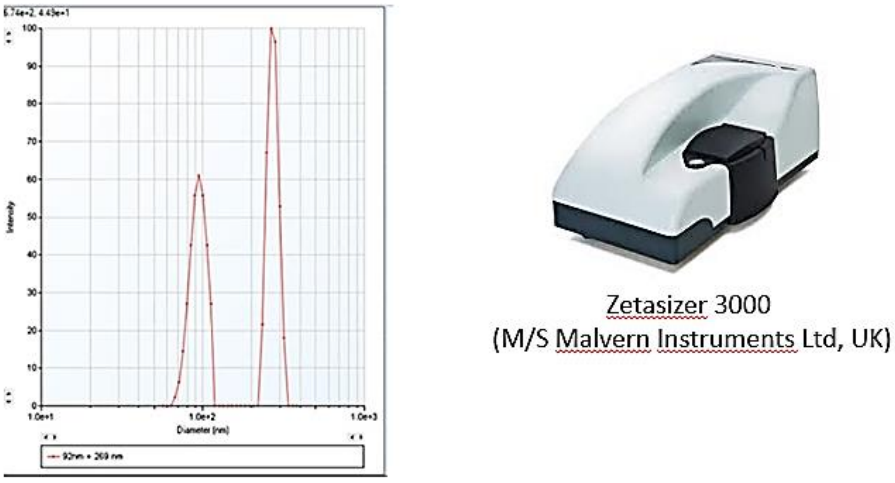


Figura 110. Caraterização de SOFC tamanho de partículas - Fonte LaMPaC – 2022

No processo de preparação de células a combustível, é necessário preparar os materiais que compõem cada uma das partes: ânodo, eletrólito e cátodo. Inicialmente, os materiais são transformados em pastilhas, figura 111, o que permite a caracterização dos parâmetros elétricos e relacionados com a área. Porém, as pastilhas são muito espessas para a aplicação em células, por isso é necessário transformá-las em filmes mais finos. Para a preparação das pastilhas, figura 112, são utilizados equipamentos como prensas axial, prensas hidrostáticas e compressões iguais em todas as direções. Além disso, é importante fazer o tratamento térmico para densificar e sinterizar os materiais cerâmicos.

Figura 111. Etapas de fabricação de SOFC: Transformação dos pós em pastilhas e filmes- Fonte LaMPaC - 2022

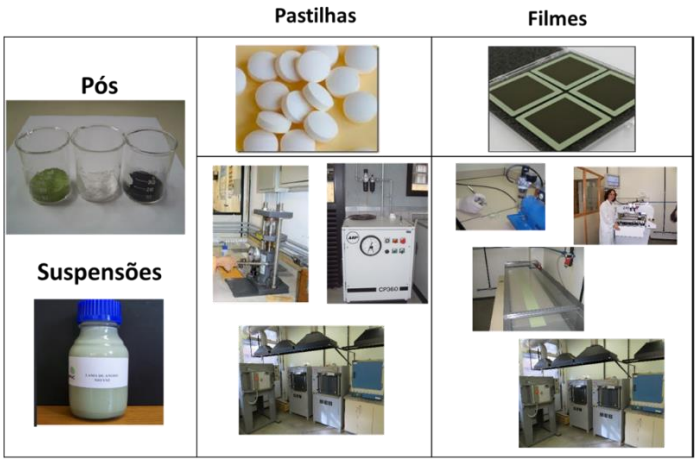


Figura 112. Etapas de fabricação de SOFC: Moagem e tratamentos térmicos. Fonte LaMPaC - 2022

Quando se prepara os filmes nos laboratórios, é comum utilizar o ânodo como suporte, já que ele tem melhores propriedades mecânicas e é um bom condutor elétrico. Porém, é importante evitar que o eletrólito seja utilizado como suporte, pois, como é um condutor iônico, quanto mais espesso for, maior será a resistência iônica e pior será o funcionamento da célula. Por isso, é importante escolher um material que conduza bem a eletricidade e seja mais fino para ser utilizado como eletrólito.

Para produzir materiais para a fabricação de células a combustível, é necessário preparar suspensões que são misturas de pós com aglomerantes, dispersantes e solventes. Para homogeneizar bem a suspensão, é necessário utilizar um moinho rotativo com um rolo especial e aguardar por um tempo relativamente longo, que pode superar 24 horas, figura 113.

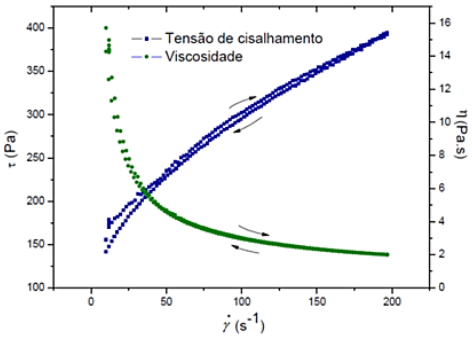
Figura 113. Etapas de fabricação de SOFC: Suspensões. Fonte LaMPaC – 2022

Para a produção do cátodo, muitas vezes é utilizado material carbonoso formador de poros durante o tratamento térmico. Esses poros são importantes para facilitar a entrada de gás. Da mesma forma, também é necessário haver poros no ânodo.

As técnicas para preparação de suspensões devem ser adaptadas para cada tipo de material, pois cada material tem suas próprias propriedades. Os tipos de substâncias adicionadas e suas concentrações também devem ser ajustadas para cada material. O tempo de moagem da suspensão também é importante para garantir que ela tenha as propriedades adequadas para a produção do filme.

Para verificar se a suspensão possui as propriedades adequadas, é necessário realizar a sua caracterização reológica, figura 114. É importante destacar que cada material possui suas próprias propriedades e, por isso, as técnicas de preparação de suspensões devem ser adaptadas para cada caso específico.

Caracterização reológica das suspensões



Curva de fluxo de uma suspensão produzida com 40 % de pó CGO, elaborados no LaMPaC.

Reômetro Haake Rheostress 600

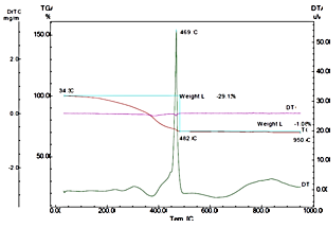
Figura 114. Etapas de caracterização de SOFC: reologias das suspensões. Fonte LaMPaC – 2022

O Reômetro é o equipamento usada na reologia das suspensões, ele é capaz de medir diversos parâmetros importantes, assim como quando estudamos uma tinta e precisamos de informações sobre sua viscosidade e tensão de cisalhamento. O Reômetro nos informa claramente se a suspensão é homogênea e se possui as propriedades necessárias para ser depositada. Com base nessas informações, podemos determinar a melhor técnica de deposição a ser utilizada. Se a suspensão tem uma viscosidade maior, utilizamos uma técnica diferente da que é utilizada para suspensões com viscosidade menor. Todos esses fatores estão interligados e devem ser considerados para obter uma suspensão adequada.

Uma outra técnica de caracterização importante é a análise térmica, figura 115, gráfico de cima. O tratamento térmico permite observar como a suspensão se comporta em relação à temperatura. É necessário saber em que momento o solvente irá sair, quais solventes sairão, entre outros fatores. Isso é possível através da análise térmica.

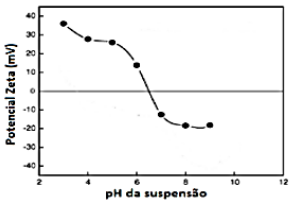
Outra técnica menos conhecida, mas também muito importante, é o potencial zeta, figura 115, gráfico de baixo. Esse potencial é medido pelo mesmo equipamento utilizado para determinar o tamanho das partículas, mencionado anteriormente. O potencial zeta é interessante porque permite que, a partir da evolução do potencial zeta em função do pH, determine-se o ponto de estabilidade da suspensão. Esse ponto é onde as interações entre as partículas permitem a melhor estabilidade da suspensão. É essencial determinar esse pH para alcançar a máxima estabilidade da suspensão.

Análise térmica das suspensões



DTG-60
Shimadzu

Potencial Zeta das suspensões



Zetasizer 3000
(M/S Malvern Instruments Ltd, UK)

Figura 115. Etapas de fabricação de SOFC – Fonte LaMPaC – 2022

- **Elaboração dos filmes**

Nesta parte, são apresentadas as técnicas de deposição utilizadas na fabricação de células a combustível, figura 116. Uma das técnicas utilizadas é a colagem em fita, que se assemelha a um sistema de fabricação de massa. Nesse processo, é utilizado um equipamento chamado de Doutor Blade para regular a espessura da suspensão. Em seguida, a suspensão é deixada cair em um tapete rolante com temperatura e umidade controladas, formando a banda do ânodo, que é o suporte da célula. A técnica de spray (areografia) também é utilizada para depositar o eletrólito, podendo ser automatizada ou não. Já o cátodo é depositado por meio da técnica de serigrafia, que permite a deposição de filme fino.

Serigrafia (catodo) | Areografia (eletrólito) | Colagem em fitas (Anodo)

Figura 116. Etapas de fabricação de SOFC. Fonte LaMPaC – 2022

Além disso, a calcinação e a sinterização são processos importantes no controle da fabricação. Durante a calcinação, é necessário controlar a saída de substâncias não cerâmicas adicionadas à suspensão, sendo determinante para a qualidade da cerâmica. Esse processo é controlado por tempo e temperatura, com rampa e patamar. Já a sinterização é um processo de temperatura mais alta, no qual os grãos de cerâmica aumentam de tamanho, sendo importante para melhorar a condução eletrônica ou iônica dos materiais. Tudo isso é objeto de controle para garantir a qualidade do produto final.

A microscopia de varredura, figura 117, é também uma técnica bastante utilizada para verificar se os filmes depositados possuem as camadas e espessuras desejadas, além de verificar a definição das interfaces entre eles. Na imagem apresentada, temos uma célula completa, com o eletrólito de zircônia estabilizada com ítria, que é bastante denso em relação aos outros materiais. Além disso, há uma camada de gadolínio em série para melhorar a compatibilidade com o lado do cátodo, constituído por dois materiais.

Microscopia eletrônica de varredura Associada a Espectroscopia dispersiva

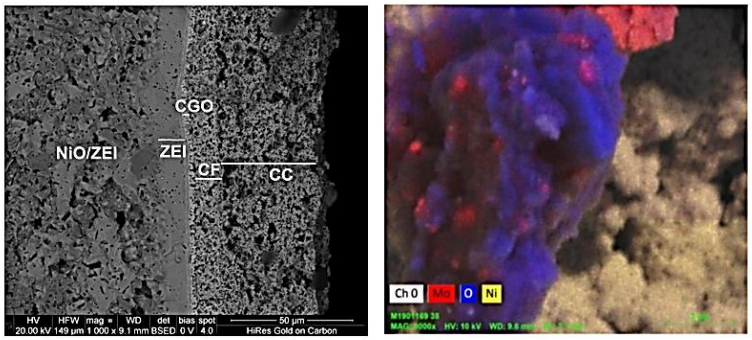


Figura 117. Etapas de fabricação de SOFC. Fonte LaMPaC - 2022

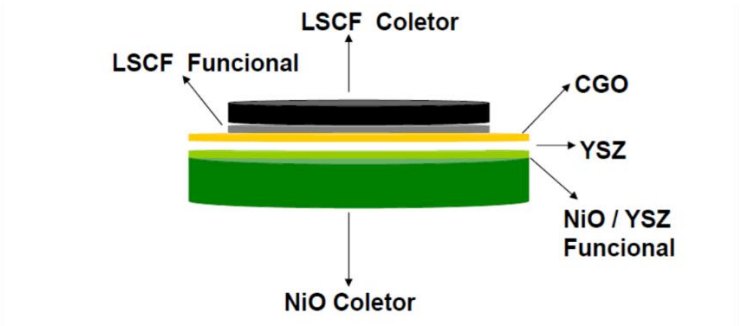
É importante adaptar o eletrólito, o ânodo e o cátodo para garantir a compatibilidade entre eles. No lado do eletrólito, é interessante ter um cátodo mais denso para evitar a passagem de gás, enquanto no lado do ânodo é necessário um material mais poroso para permitir a entrada de gás. O ânodo é constituído por uma mistura de óxido de níquel e zircônia estabilizada com ítria, que é um bom condutor eletrônico e iônico, melhorando a efetividade da célula.

Na imagem à direita da figura 117, é utilizada a técnica de espectroscopia dispersiva (EDS) baseada em Raios-X, que permite identificar os elementos presentes em cada amostra, como o níquel, o oxigênio e o molibdênio, que é um catalisador de reação. Combinada com a microscopia, essa técnica fornece informações sobre a composição e dispersão dos elementos na célula, o que é bastante interessante para caracterizá-la melhor.

A célula a combustível é composta por diferentes materiais, cada um com uma função específica.

O ânodo é o suporte da célula e possui uma espessura maior do que o eletrônico, que é muito mais fino. O cátodo também é mais fino do que o ânodo. Já o eletrólito é um supercondutor iônico e sua espessura influencia diretamente na condução da energia.

Na ilustração, figura 118, da célula, o ânodo suporte é composto por dois materiais: o coletor, que é poroso, e o funcional, que é mais denso e tem maior compatibilidade com a zircônia estabilizada com ítria. É possível ter um gradiente de composição do ânodo para melhorar a compatibilidade das interfaces. Do outro lado da célula, temos o cátodo, que pode ser composto por vários materiais. O eletrólito utilizado é o óxido de gadolínio, para ser mais compatível com o cátodo.



Desenho ilustrativo das camadas que compõem a célula LaMPaC

Figura 118. Etapas de fabricação de SOFC. Fonte LaMPaC – 2022

Esses materiais são os mais utilizados nas células a combustível disponíveis atualmente no mercado, mas é necessário caracterizar as células para entender melhor seu desempenho e potencial de aplicação em diferentes setores da economia.

Para caracterizar eletroquimicamente as células a combustível, é necessário utilizar equipamentos específicos. No LaMPaC a célula NORECs, figura 119 parte de cima a esquerda, originária da Noruega, foi utilizada para testar células de 20 mm de diâmetro. No entanto, essa célula era difícil de montar o que tornava o processo muito demorado. Após a montagem, a célula era colocada em um forno, e levava cerca de 20 horas para atingir a temperatura desejada. Se não funcionasse, era necessário desmontá-la e esperar que ela esfriasse antes de tentar novamente, o que levava de 3 a 4 dias para realizar um único experimento.

Felizmente, com o avanço das células e dos equipamentos de medida, hoje é possível utilizar um equipamento de montagem muito mais simples como o da empresa Fiaxell, figura 121 parte de baixo. O sistema consiste em uma célula unitária e um suporte para mantê-la, além de um sistema de gás que é posicionado abaixo da célula. Com esse sistema, é possível trabalhar com células maiores e testá-las em um tempo muito mais curto, de cerca de 3 horas. Isso torna possível escalar a produção para aplicações de maior potência e realizar experimentos de forma mais eficiente.

Para medir as propriedades elétricas, utilizamos um equipamento chamado potenciostato, figura 119 parte de cima a direita, amplamente empregado em eletroquímica. Ele é capaz de aplicar um sinal de potencial e medir a resposta em corrente, potencial e carga.

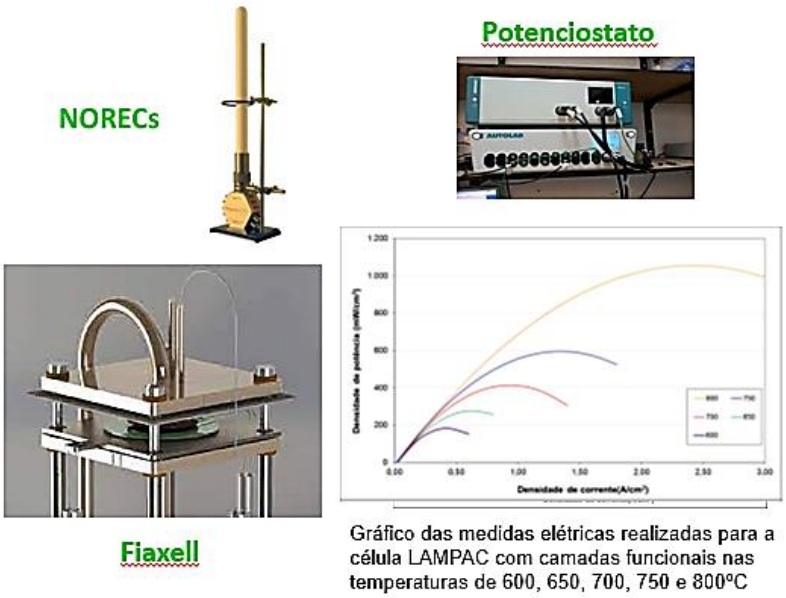


Figura 119. Etapas de fabricação de SOFC: Caracterização eletroquímica- Fonte LaMPaC – 2022

Algumas vezes, o potenciostato inclui um módulo de impedância. A técnica de impedância é útil para isolar e determinar qual parte do sistema está limitando o desempenho da célula. Uma curva de potência, figura 119 é uma característica importante quando verificamos se a célula está funcionando adequadamente. Ela é formada pela multiplicação da corrente pelo potencial e é afetada pelos fluxos de gás do combustível e comburente, temperatura e composição dos gases.

O papel dos interconectores, figuras 120 e 121, é conectar as células da Célula e permitir a passagem de corrente elétrica e a distribuição dos gases, o que garante o funcionamento do sistema como um todo.

Para elaborar interconectores de células a combustível, é necessário utilizar materiais resistentes à alta temperatura, como a cerâmica de cromita de lantânio e ítria. No entanto, devido ao alto custo desses materiais, foram desenvolvidas ligas metálicas capazes de suportar temperaturas de 600 ºC a 800 ºC. É importante destacar que essas ligas são especiais e nem todos os tipos de aço são adequados para essa finalidade.

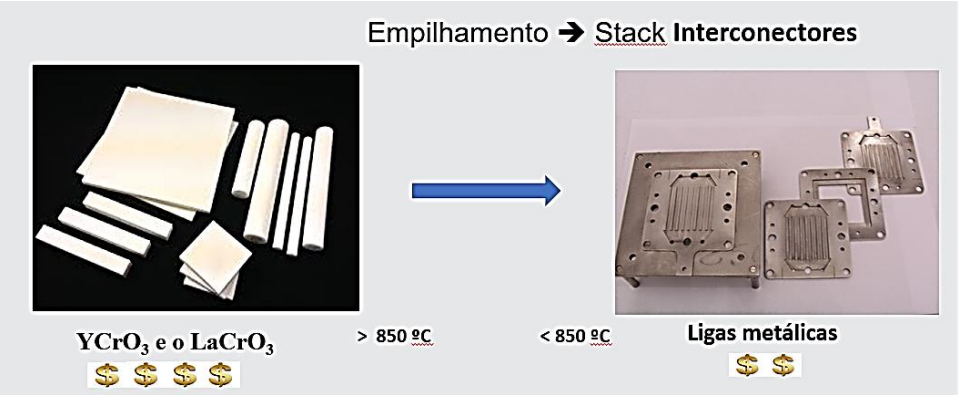


Figura 120. Etapas de fabricação de SOFC: Interconectores. Fonte LaMPaC – 2022

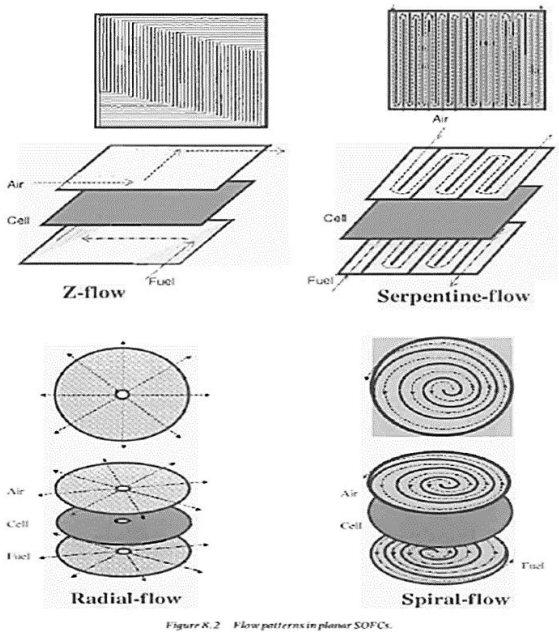


Figura 121. Etapas de fabricação de SOFC: Design dos interconectores.
Fonte High Temperature SOFC - Fundamentals, Design and Applications – 2003

Outra informação importante são os sulcos que estamos vendo na figura 121 em diferentes configurações de interconectores. Eles são objeto de muitas pesquisas. Precisamos otimizar esses sulcos, tanto do lado do ânodo quanto do lado do cátodo. Otimizá-los é importante para haver a melhor dispersão do hidrogênio e do oxigênio durante o funcionamento da célula. Também é importante garantir a homogeneidade da temperatura durante o processo. É melhor ter um sistema mais homogêneo possível. No entanto, isso nem sempre é fácil de conseguir.

Os interconectores são uma parte importante das células a combustível e o custo dos seus materiais, figura 122, pode tornar o sistema mais caro. Por isso, pesquisas estão sendo realizadas para desenvolver materiais mais acessíveis para os interconectores, como ligas metálicas, que precisam

ser capazes de suportar temperaturas de 600 °C a 800 °C. Vale lembrar que os interconectores são uma parte integrante da célula e que sua resistência à corrosão e altas temperaturas é crucial para o bom funcionamento do sistema.

Na figura 123, é apresentado um trabalho realizado no LaMPaC onde foi utilizado um material reciclado, o cobalto, proveniente de Células e baterias de celular. Esse material pode ser depositado sobre o interconector e, após tratamento térmico, forma-se uma camada protetora que permite a condução eletrônica e protege o interconector da corrosão. Essa técnica permite o uso de aço não tão caro, como o AISI 430, e ainda assim protege o interconector em temperaturas relativamente altas. Essa é uma forma sustentável e econômica de proteger os interconectores, que são partes importantes das células a combustível.

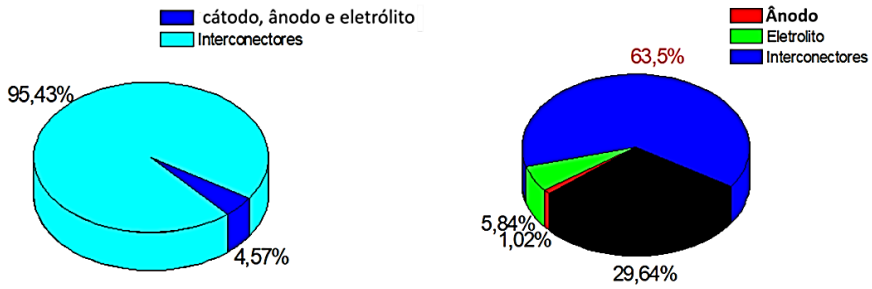


Figura 122. Etapas de fabricação de SOFC: Comparação dos custos das diferentes partes. Fonte – LaMPaC 2022

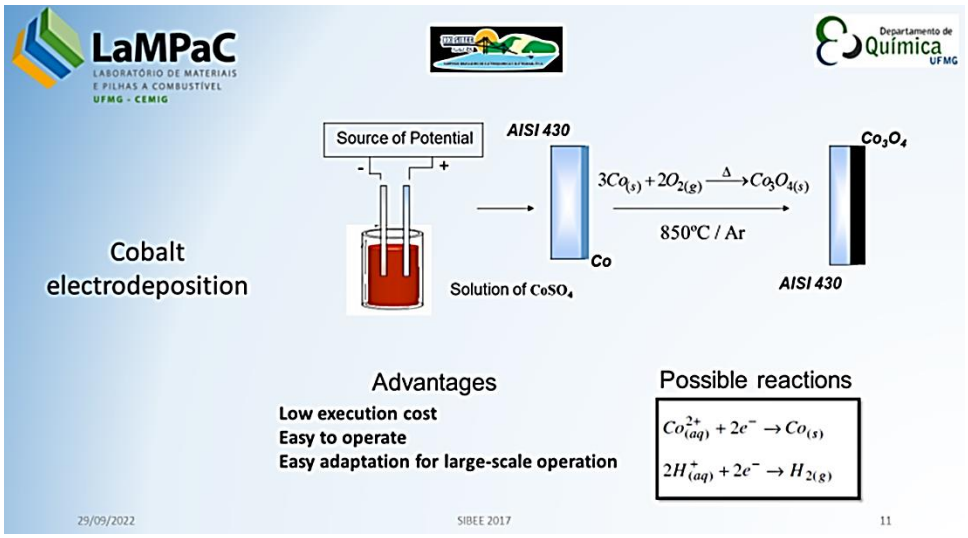


Figura 123. Etapas de fabricação de SOFC: Proteção dos interconectores - Fonte LaMPaC – 2022

A figura 124 ilustra detalhes de etapas de montagem de uma Stack, que consiste em uma Célula a células unitárias. No laboratório, foram realizadas várias etapas para construir o suporte do Stack e colocar as células unitárias. Na imagem, é possível ver apenas a primeira célula colocada, mas normalmente são empilhadas várias camadas para se chegar ao Stack final. No teste de uma Célula de 1 kW, por exemplo, foram utilizadas 3 células unitárias empilhadas. É importante destacar que a construção de um Stack requer uma série de processos e cuidados para garantir o seu correto funcionamento e eficiência na geração de eletricidade.

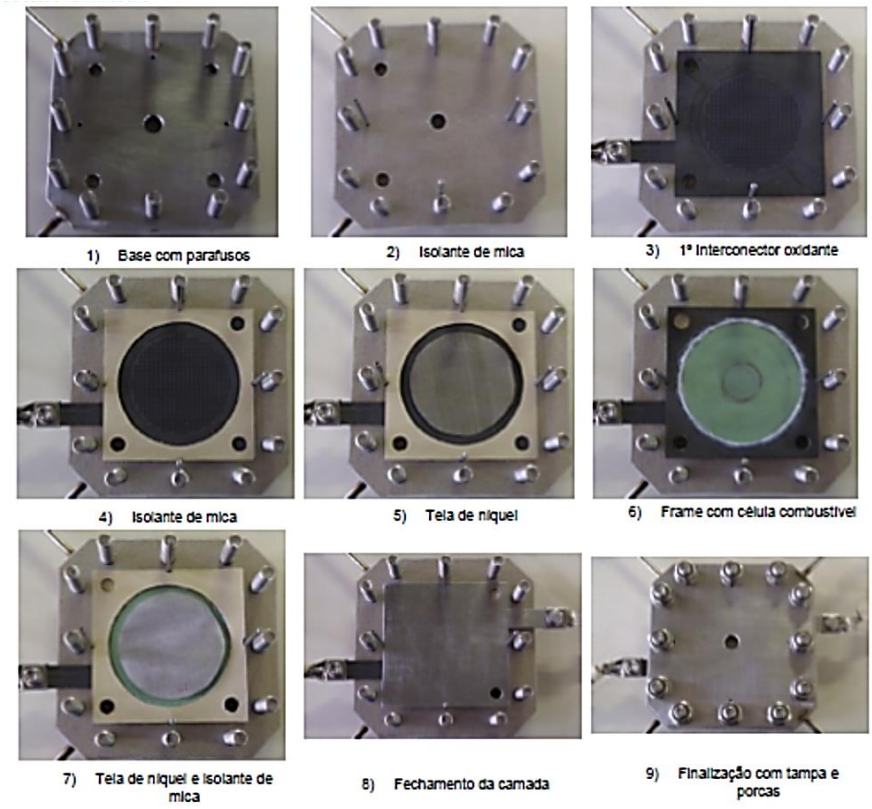


Figura 124. Etapas de fabricação de SOFC: Detalhes das etapas de montagem de um Stack - Fonte LaMPaC – 2022

A figura 125 ilustra uma estação de testes de Stacks. Onde tem um computador que controla toda a parte pneumática, elétrica e térmica do sistema. O Stack consiste no empilhamento de várias células unitárias e consta com a presença de vários termopares para obter informações sobre cada célula. Durante o experimento, é monitorado a evolução de cada célula e assim verificar o comportamento de cada uma.

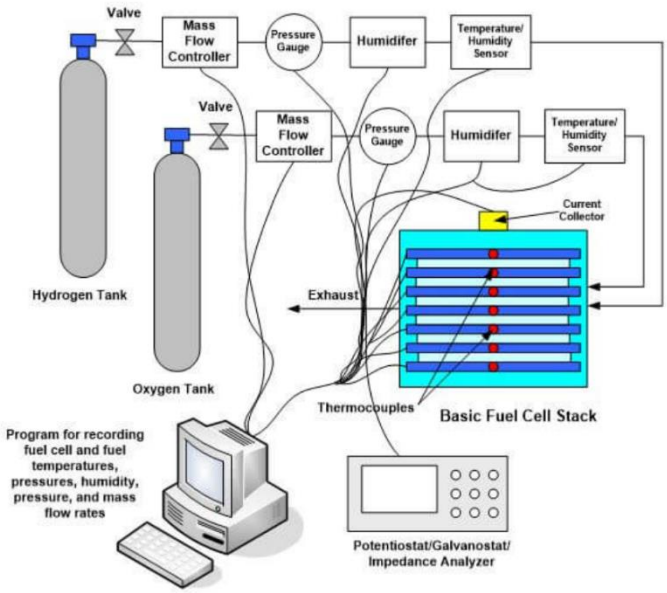


Figura 125. Etapas de fabricação de SOFC: Estação de testes de Stack.
Fonte Introduction to Fuel Cell Testing – Fuelcellsstore.com acessado 06/11/2023

É necessário controlar toda a parte do gás no lado do ânodo e do cátodo, incluindo a quantidade de gases, a pressão dos gases, a umidificação e a temperatura. Isso é feito em conjunto com as medidas elétricas, realizadas a partir do sistema de potenciostatos, galvanostato e impedância. Aqui, temos o esquema global da medida do Stack.

Na figura 126 temos uma ilustração de como foi realizada uma medida em um Stack de 1kW no LaMPaC. Esse Stack foi colocado dentro de um forno que possui um volume relativamente grande com controle de temperatura. Além disso, há um sistema de controle elétrico com computador e potenciostato, sendo necessário o uso de um booster para aumentar a corrente e realizar a medida de forma adequada. Esse controle da evolução do potencial em função do tempo de funcionamento é essencial para monitorar a performance da célula. No experimento ilustrado, o Stack foi testado durante 50 horas e foi possível observar a sua evolução ao longo do tempo.

Figura 126. Etapas de fabricação de SOFC. Fonte LaMPaC – 2022

A figura 127 mostra um stack e seus diferentes componentes periféricos. É importante ressaltar que o Stack sozinho não é capaz de funcionar e precisa desses diversos periféricos ao redor. Chamamos esse conjunto de periféricos de balança de planta, que consiste em todos os componentes interfaciais necessários para o funcionamento da Célula. Em geral, esses componentes são elétricos e precisam ser controlados para garantir o bom desempenho do sistema. Quando estamos trabalhando com células de óxido sólido, é possível aproveitar o calor gerado pelo sistema para aumentar a eficiência do processo. Podemos chegar a ter um rendimento de até 60% ou 70%, o que é muito interessante, principalmente em aplicações estacionárias. Podemos usar o calor gerado para aquecer ambientes em países que precisam de calefação ou utilizar o vapor para acionar uma turbina e recuperar a energia na forma elétrica.

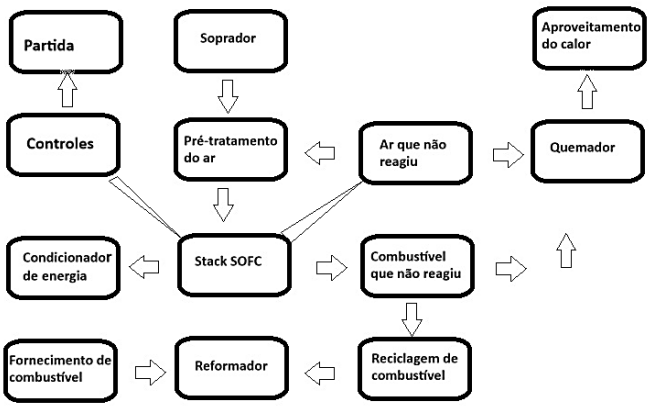


Figura 127. Elementos do balanço de planta de um sistema SOFC. . Fonte. Fonte LaMPaC – 2022

Além disso, é importante controlar a entrada de combustíveis e oxidantes. Em alguns casos, é interessante utilizar outros combustíveis além do hidrogênio e, para isso, é necessário ter um reformador associado. Tudo isso faz parte da balança de planta e é fundamental para o funcionamento de um sistema baseado em célula a combustível.

Na figura 128 temos um exemplo de colaboração com a Embraer, em que foi feita a modelização de um sistema baseado em célula a combustível de óxido sólido para substituir uma APU (Unidade auxiliar de potência). É importante destacar a parte do balanço de planta, especialmente a parte térmica. Aqui a célula está localizada e temos também um reformador. A ideia é utilizar o próprio combustível de aviação. Para isso, é preciso transformar esse combustível em hidrogênio. O calor gerado pelo próprio Stack é reaproveitado no reformador, que precisa de calor para funcionar.

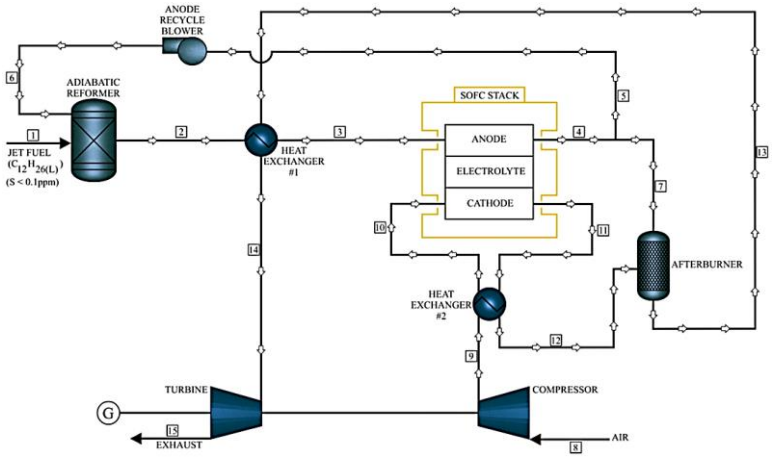


Figura 128. Sistema pneumático de SOFC. Fonte – Lampac – 2022

Os gases que não são utilizados na célula podem ser reaproveitados. Aqui temos o retorno desses gases. É possível também reutilizar o calor em um sistema acoplado com turbina e compressor. Dessa forma, estamos aumentando a eficiência e tudo isso precisa ser otimizado. Dependendo da quantidade de pressão, é possível direcionar esses gases para melhorar a eficiência. Toda essa modernização leva em conta esse processo.

É importante mencionar que atualmente a tecnologia de células a combustível está em constante desenvolvimento, principalmente na área de pesquisa, mas já existem alguns protótipos em funcionamento. Um exemplo é a célula utilizada pela Nissan em um carro que está sendo testado no Brasil, que utiliza uma célula a combustível de óxido sólido. Nessa tecnologia, o suporte da célula é feito com materiais metálicos porosos, Figura 129, em vez de um suporte pelo ânodo como é comum. Isso proporciona uma resposta mais rápida e eficiência melhor na célula. No entanto, ainda há desafios a serem enfrentados na otimização desses materiais porosos metálicos.

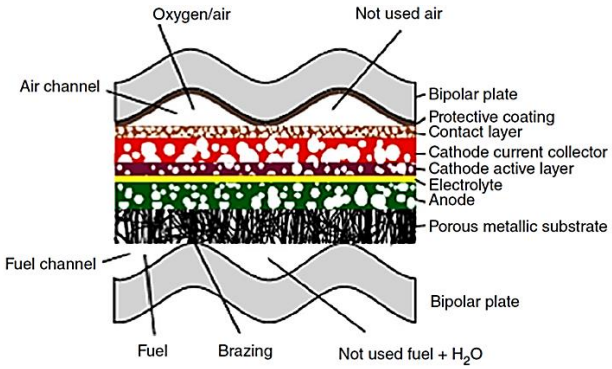


Figura 129. Sistema de SOFC suportado por metal. Recent Developments in metal-supported SOFC – https://doi.org/10.1002/wene.246 - 2017

Existem duas tecnologias de células de óxido sólido: a planar e a tubular, figura 130. A tecnologia tubular foi desenvolvida no início da descoberta desse tipo de célula e tem como principal vantagem a facilidade de vedação do sistema. No entanto, ultimamente são poucas as empresas que a utilizam, pois, a tecnologia planar apresenta melhores resultados em eficiência energética.

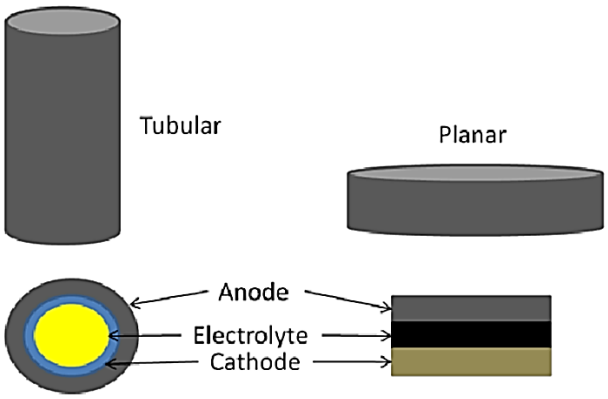


Figura 130. Tipos de formatos de SOFC
- Fabrication Methods for Planar Solid Oxide Fuel Cells: A Review 10.4028/www.scientific.net/AMR.662.396 – 2013

Ao contrário das células planares, a tecnologia tubular utiliza um cilindro para montar a célula, que contém o ânodo, o eletrólito e o interconector. A empresa Toto foi pioneira nesse tipo de tecnologia, mas atualmente a tecnologia tubular é menos utilizada em comparação com a planar, pois esta última apresenta melhores resultados. É importante ressaltar que ambas as tecnologias têm suas vantagens e desvantagens e que a escolha de uma ou outra depende das necessidades do projeto em questão.

Vamos abordar a eficiência das células de combustível de óxido sólido. O interesse nesse tipo de célula é poder utilizar a cogeração, aproveitando o calor liberado pela reação exotérmica. Quando a potência da célula chega a 500 watts, ela se torna autotérmica, ou seja, não precisa mais de uma fonte externa de calor para funcionar. Isso significa que podemos utilizar o calor gerado para fazer uma cogeração com um sistema de turbina e compressor, aumentando ainda mais a eficiência.

Como mostrado na figura 131, datada de 1989, essa tecnologia já previa uma alta eficiência há quase 30 anos.

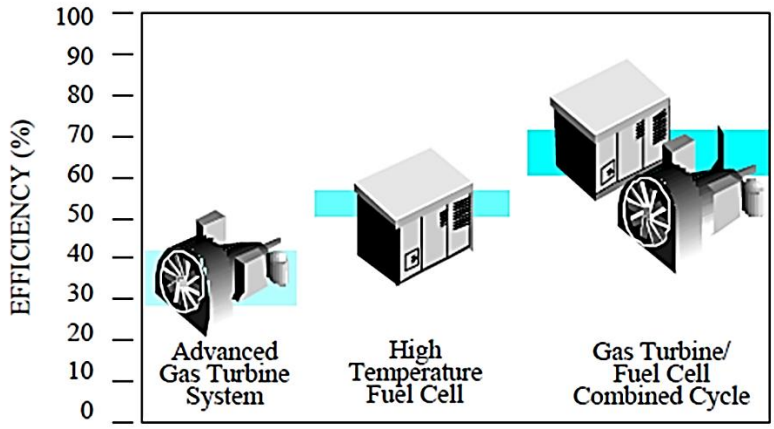


Figura 131. Cogeração. Fonte: Fuel Cell Handbook Doi: 10.5860/choice.26-6292 – 1989

Entretanto, é importante ressaltar que essa célula precisa de calor no início, o que pode gerar certa demora na resposta. Por isso, é difícil utilizar essa célula sozinha, e ela deve estar sempre associada a uma bateria ou outro sistema que forneça calor inicial para que a célula possa funcionar. Mesmo a PEM, que é uma célula a combustível de baixa temperatura, precisa chegar a 80ºC ou 100ºC para ter

uma resposta mais rápida. Portanto, esse tipo de célula é recomendado para ser ligado e deixado ligado.

Agora que já vimos bastante sobre a tecnologia de célula a combustível, vamos falar um pouco sobre a sua atual situação no mundo. Posteriormente, teremos mais informações detalhadas sobre esse assunto, mas por enquanto, serão dadas algumas informações preliminares sobre as regiões do mundo que estão mais envolvidas nessa área e quais são as principais empresas.

Atualmente, as regiões do mundo, figura 132, que mais investem em mão de obra e empresas na área de células a combustível são a América do Norte, com destaque para o Canadá e Estados Unidos. A Europa também está bastante presente nesse setor, com foco principalmente na mão de obra especializada. A Ásia também está muito ativa nesse campo, com o Japão investindo bastante em células a combustível, mesmo após os problemas com as centrais nucleares; e a China também se destacando na área. Posteriormente, mostraremos mais detalhes sobre as empresas e projetos de cada região.

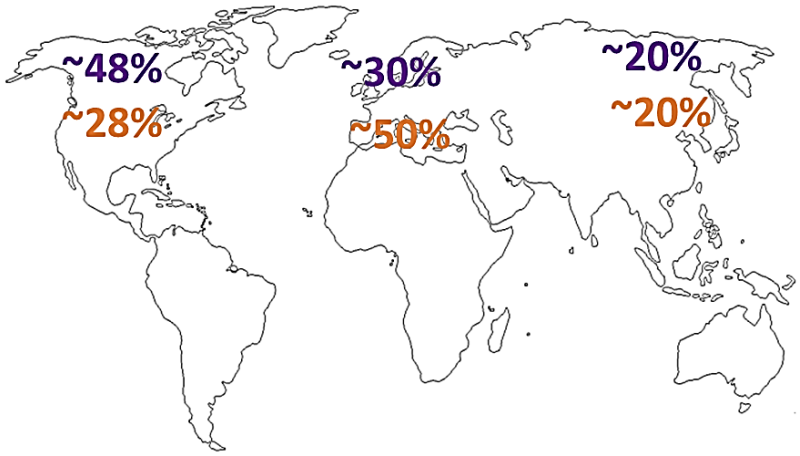


Figura 132.Regiões do mundo envolvidas na tecnologia SOFC em violeta % de empresas e em laranja % de mão de obra – LaMPaC – 2020

Na figura 133 temos exemplos de empresas, centros de pesquisa e universidades que trabalham na área de células a combustível, e como elas frequentemente precisam fazer parcerias para enfrentar os desafios multidisciplinares que essa tecnologia apresenta.

Figura 133. Fornecedores de tecnologias LaMPaC _2022

As empresas que trabalham com células a combustível são, em geral, startups, ou seja, pequenas empresas que muitas vezes são adquiridas por grandes empresas para aumentar a produção e melhorar a tecnologia. Por exemplo, a empresa francesa Alstom, que trabalha na área ferroviária, comprou pequenas empresas que desenvolviam células a combustível para aprimorar a tecnologia.

A Plansee, especializada em aço e responsável pelas pesquisas em células suportadas por metal. Já a AVL, que é conhecida por sua atuação na área automotiva, trabalhou junto à Plansee no projeto METSOFC, que deu início à pesquisa que resultou no desenvolvimento do carro da Nissan movido a célula a combustível.

É importante destacar que essas empresas, universidades e centros de pesquisa estão espalhados por diversas regiões do mundo, com destaque para a América do Norte, Canadá, Estados Unidos, Europa e Ásia, onde países como Japão e China estão bastante ativos nessa área.

Nesta parte do texto, é abordado o papel que as regiões da Ásia e da América do Norte têm no desenvolvimento e pesquisa da tecnologia de Hidrogênio. Na Ásia, o Japão, China e Coreia do Sul, figura 134, são países com experiência em testes e reparos de sistemas e possuem institutos de pesquisa especializados nessa área.

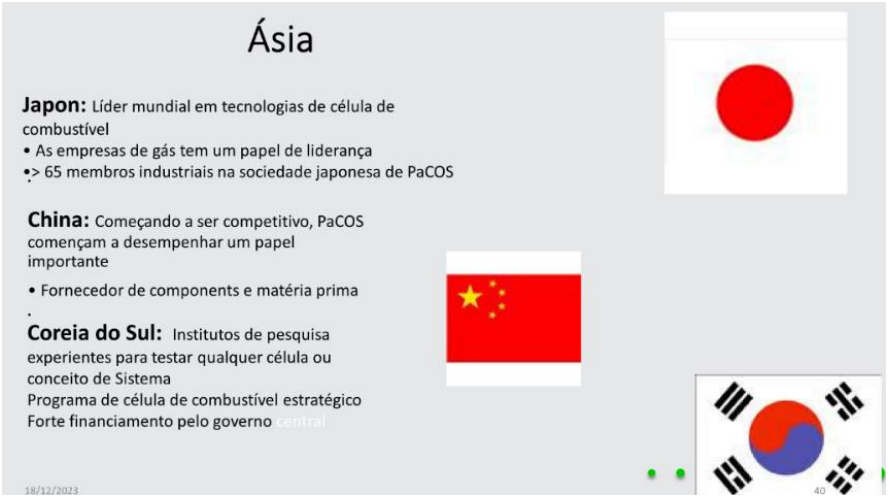


Figura 134. Desenvolvimento em países asiáticos. LaMPaC _2022

Já na América do Norte, figura 135, tanto nos Estados Unidos quanto no Canadá, existem várias empresas e universidades envolvidas com as células SOFC. Essas empresas estão espalhadas pelos países e demonstram interesse em investir na tecnologia de Hidrogênio.

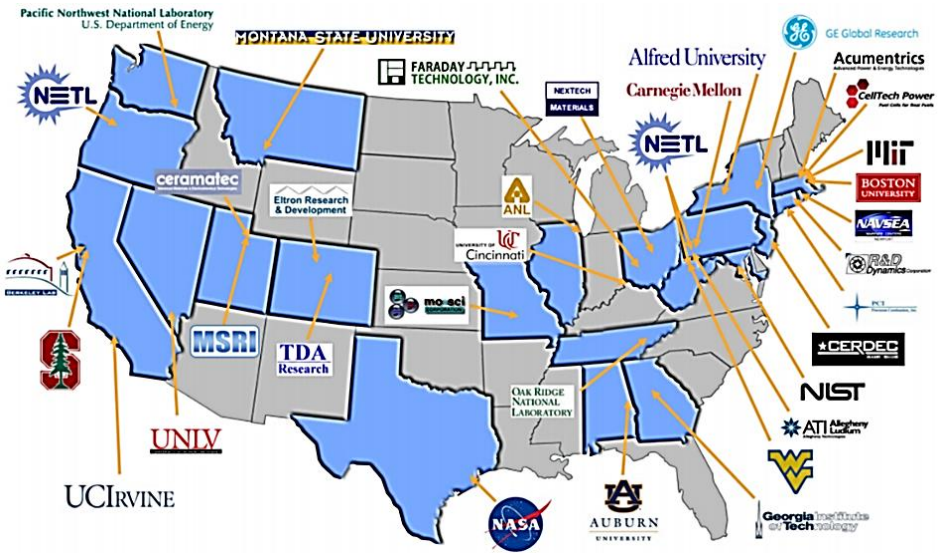


Figura 135. Desenvolvimento nos EUA Office of Fossil Energy - Fuel-Cell-Annual-Report – 2010 – USA

No desenvolvimento da tecnologia de Hidrogênio, existem vários recursos e ferramentas disponíveis para ajudar na pesquisa e na criação de novos projetos. Um desses recursos é o site fuelcellmaterials.com, figura 136, que atua na área de PEM e outras células a combustível. Esse site funciona como um supermercado, onde é possível encontrar várias partes necessárias para a criação de uma célula, desde reagentes e pós até filmes e Stacks. Ele mantém contato com empresas e universidades que são capazes de fornecer esses materiais. Isso permite aos pesquisadores terem acesso a uma grande variedade de opções, tornando o desenvolvimento de novos projetos muito mais viável.

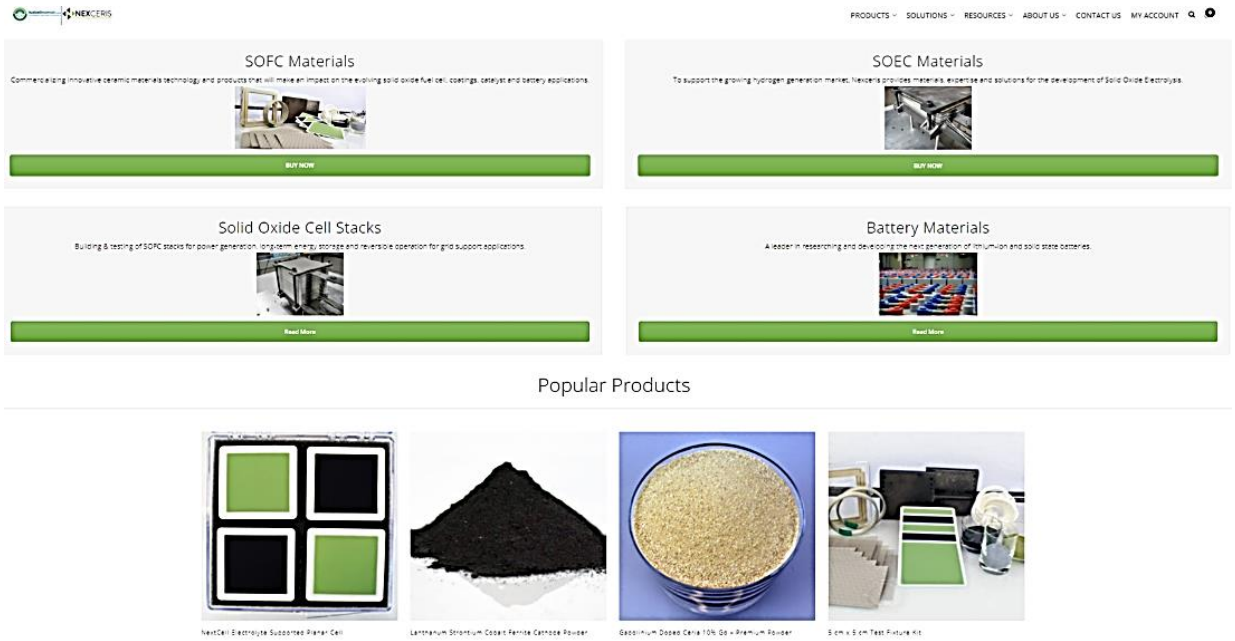


Figura 136. Mercado de componentes de SOFC fuelcellmaterials.com

Na figura 137 é apresentado um projeto de um ônibus na Inglaterra que utiliza tecnologia de célula a combustível. A célula a combustível é utilizada como uma unidade auxiliar de potência (APU), fornecendo energia enquanto o ônibus está parado. Ou seja, a célula a combustível não é utilizada como motorização do ônibus.

Figura 137. Aplicações móveis www.adelan.co.uk acessado 06/11/2023

A tecnologia de célula a combustível é capaz de gerar energia elétrica de forma limpa e eficiente, utilizando como insumo principal o hidrogênio. Além disso, sua utilização como APU é uma das aplicações possíveis, permitindo a geração de energia elétrica de forma silenciosa e sem emissão de

gases poluentes, o que é especialmente vantajoso em áreas urbanas. Ainda existem muitas pesquisas sendo realizadas para aprimorar a tecnologia de células a combustível e torná-la cada vez mais acessível e viável para diferentes setores da sociedade, incluindo o de transportes.

Um exemplo de empresa dos Estados Unidos que atua no mercado de Hidrogênio Verde é a Bloom Energy, figuras 138 e 139. A empresa utiliza essa tecnologia para produzir energia elétrica de forma limpa e eficiente, por meio de células a combustível de óxido sólido (SOFC) e para produzir Hidrogênio verde a partir de eletrolise (SOEC). A Bloom Energy contribui para a transição para uma matriz energética mais sustentável, oferecendo soluções para empresas e indústrias que buscam reduzir seus impactos ambientais

Figura 138. Empresa de destaques: Bloom Energy no mercado - www.bloomenergy.com acessado 04/10/2022

Na figura 139, é apresentado um exemplo de uma estação de energia que utiliza Stack de células a combustível para gerar energia elétrica. Essa estação é composta por vários módulos que trabalham juntos para gerar a quantidade de energia necessária para o uso em hospitais, bancos, indústrias e outros locais que precisam de energia estável.

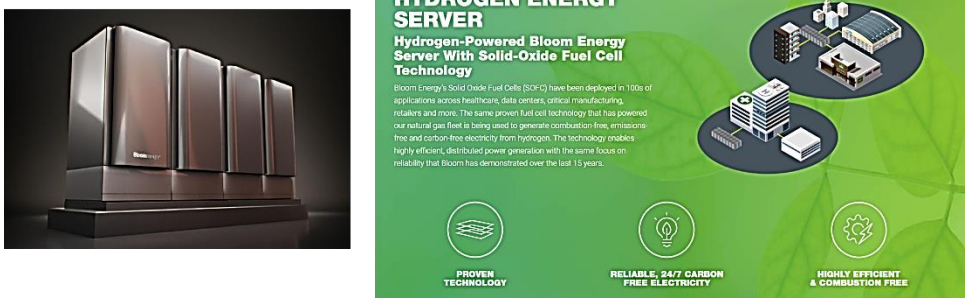


Figura 139. Empresa de destaques: Bloom Energy - www.bloomenergy.com acessado 04/10/2022

A grande vantagem desse sistema é que ele não depende das condições climáticas para funcionar, ao contrário das fontes renováveis de energia como a solar e a eólica. Para gerar energia, basta fornecer o gás hidrogênio ou outro combustível na célula, que transforma a energia química em energia elétrica. Esse tipo de tecnologia pode trazer muitos benefícios para a sociedade, principalmente por ser uma fonte de energia limpa e renovável.

A CERES, figura 140, é uma empresa britânica que trabalha principalmente com células de suporte metálico. A empresa possui projetos importantes em parceria com várias outras universidades e empresas e vende um sistema interessante. É possível consultar o site da empresa e há um vídeo que mostra que a CERES atua tanto na área de transporte como na área estacionária. Outra empresa da Europa que merece destaque é a CONVION, figura 141, que possui um sistema capaz de fornecer energia estacionária.

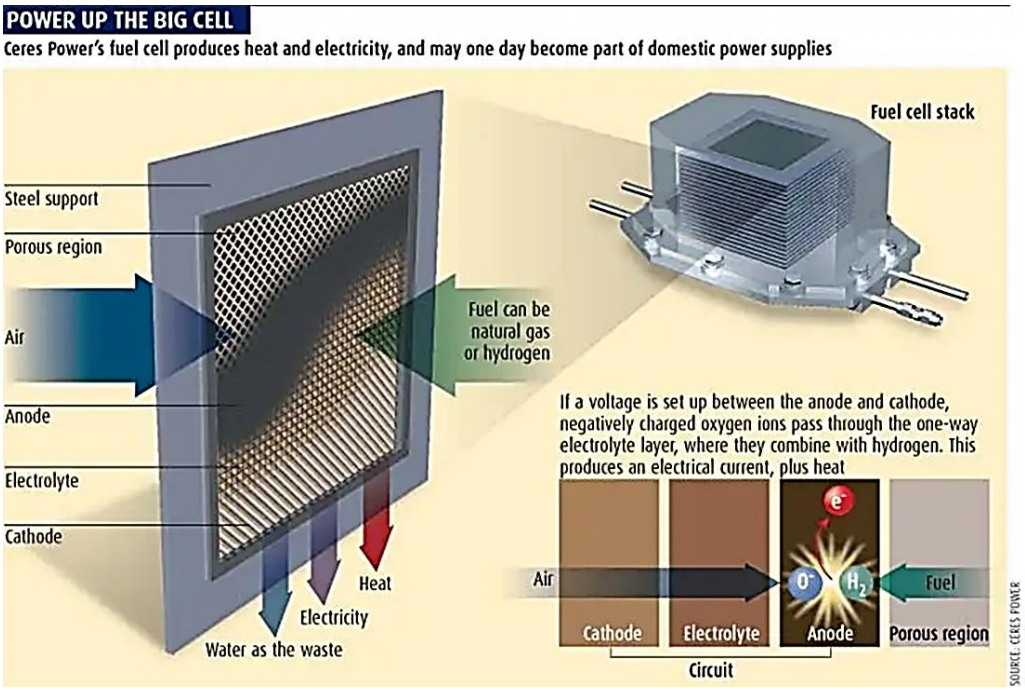


Figura 140. Empresas de destaque: Ceres
https://en.appice.es/steelcell-the-fuel-cell-that-can-run-on-petroleum-products/ acessado 06/11/2023

Figura 141. Empresas de destaque: Convion. https://convion.fi/ acessado 06/11/2023

A ELCOGEN, figura 142, é uma empresa da Estônia que trabalha na produção de componentes e células a combustível de diferentes tamanhos. Isso pode ser interessante quando se deseja adquirir apenas o ânodo ou o cátodo, por exemplo. É possível comprar uma parte do material e utilizar o nosso próprio material em cima dele, para verificar o comportamento em relação ao material existente no mercado. Dessa forma, é possível testar diferentes combinações s de materiais para melhorar o desempenho das células a combustível.

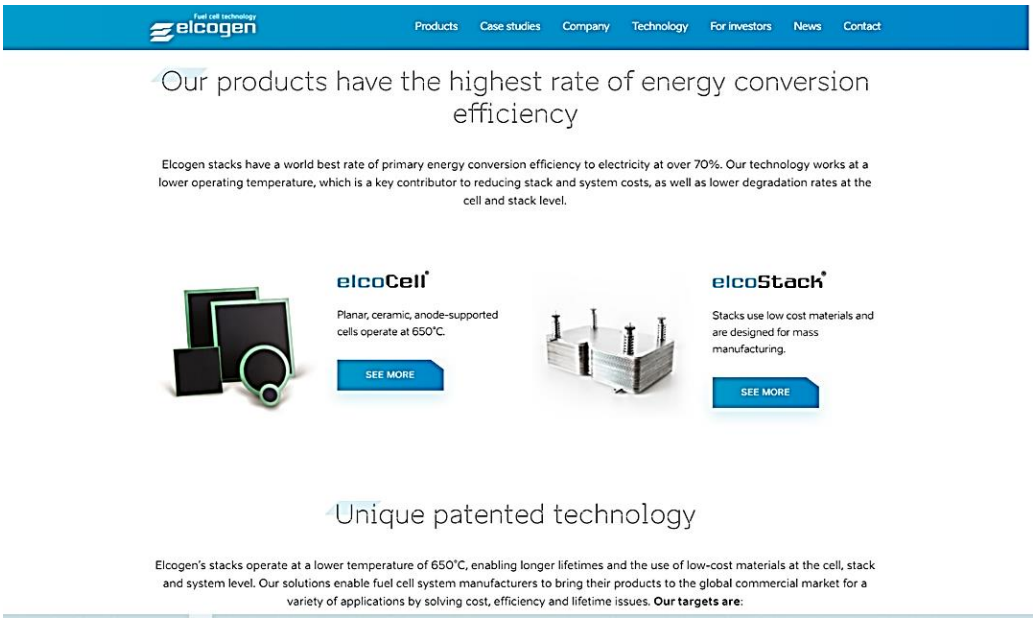


Figura 142. Empresas de destaque: Elcogen. https://elcogen.com/ acessado 06/11/2023

A Fuelcellenergy, figura 143, é uma empresa que trabalha com sistemas maiores, que não se limitam apenas às células de combustível, mas também podem ser utilizados para fornecer outras substâncias, como hidrogênio, CO ou até mesmo outras aplicações, dependendo do sistema. Esses sistemas são projetados para atender às necessidades de diferentes setores, desde indústrias até hospitais e residências. Além disso, a empresa também oferece serviços de consultoria e suporte técnico para ajudar os clientes a escolherem o sistema mais adequado às suas necessidades específicas.

Figura 143. Empresas de destaque: FuelCellEnergy
http://www.fuelcellenergy.com/ acessado 06/11/202

A HEXIS, Figura 144, é uma das empresas líderes mundiais na área de células de combustível de alta temperatura (SOFC) para aplicações estacionárias com potência elétrica inferior a 10 kW.

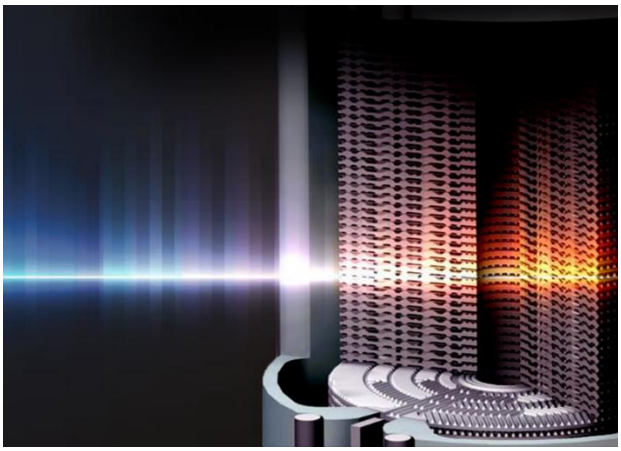


Figura 144. Empresas de destaque: Hexis - Fuel cell stack HEXIS Galileo. https://enefield.eu/partners/hexis-2/ acessado 06/11/2023

A Empresa Solid Power, alemã e italiana desenvolveu um sistema de célula a combustível para uso doméstico, figuras 145 e 146. Esse sistema é projetado para atender tanto às necessidades elétricas como térmicas da casa. É especialmente adequado para regiões de clima frio, como o hemisfério norte e partes do hemisfério sul, como sul do Brasil, Argentina e Chile. Com este sistema, é possível produzir eletricidade e água quente para a casa de forma eficiente e sustentável.

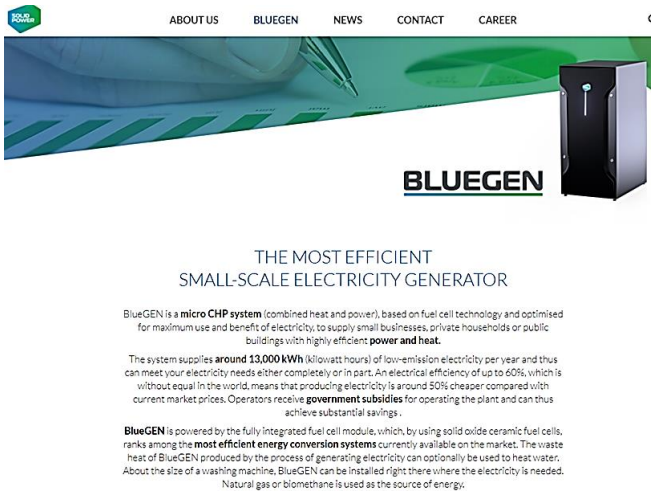


Figura 145. Empresas de destaque: Solid Power. https://bluegen.eu/en/ acessado 06/11/2023

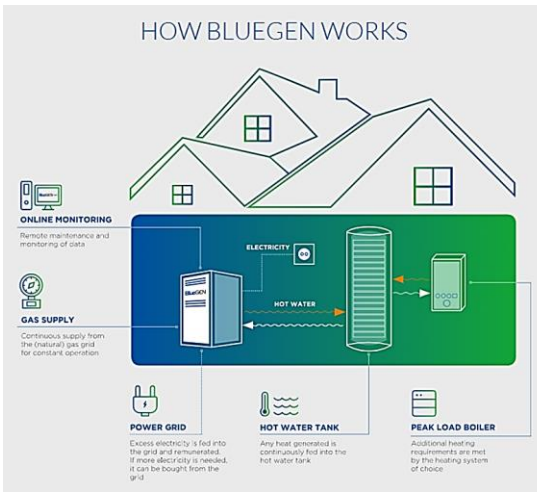


Figura 146. Empresas de destaque: Solid Power. https://bluegen.eu/en/ acessado 06/11/2023

A empresa SUNFIRE, desenvolveu sistemas que podem funcionar como célula a combustível e como eletrolisador, figura 147 e 148. O eletrolisador é utilizado para produzir hidrogênio verde, que pode ser estocado e utilizado para gerar eletricidade quando necessário. Durante o dia, quando há energia disponível a partir de fontes renováveis, o sistema pode ser utilizado como célula a combustível para produzir hidrogênio, que é armazenado para ser utilizado posteriormente.

Quando a energia renovável não está disponível, o sistema pode ser revertido para funcionar como uma célula convencional, gerando eletricidade a partir do hidrogênio produzido anteriormente. É importante lembrar que a célula combustível é um sistema limpo, mas o hidrogênio utilizado precisa ser proveniente de fontes limpas, caso contrário, a geração de eletricidade não será considerada limpa.

Atualmente, a maior parte do hidrogênio é produzido a partir de fontes não renováveis, como metano ou carvão, o que limita a aplicação da tecnologia de célula combustível como fonte de energia limpa.

Figura 147. Empresas de destaque
sunfire-fuel-cells.de acessado 06/11/2023

Figura 148. Empresas de destaque
sunfire-fuel-cells.de acessado 06/11/2023

A figura 149 mostra um sistema da BOSCH. Daremos mais informações posteriormente.

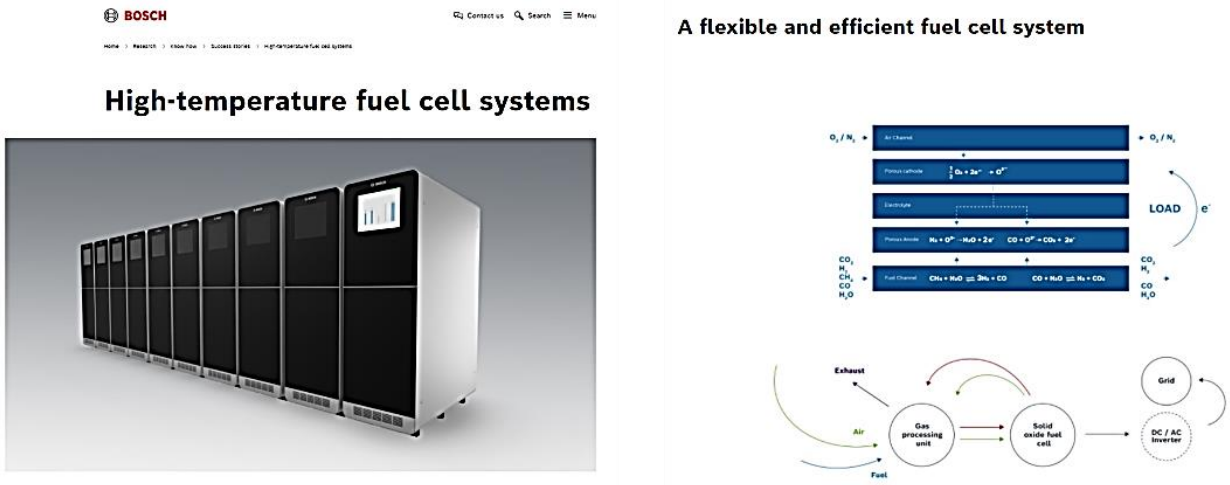


Figura 149. Bosch.com, acessado 06/11/2023

A tabela da figura 150 apresenta algumas das principais empresas que atuam na área de célula a combustível de óxido sólido, incluindo a BOSCH, a SOFCPower, a Ceres Power, a Elcogen, a Sunfire e a Bloom Energy. Cada uma dessas empresas tem suas particularidades e soluções para a produção de energia elétrica a partir de hidrogênio, seja através da produção de sistemas para casa, sistemas de geração de energia em larga escala, ou sistemas que podem operar como células ou eletrolisadores.

Representative SOFC products and specifications.

Area	Supplier	Cell type	Power [kW]	Power density [a] [W/kg, W/L]	Lifetime [h]	Electical efficiency (LHV) [%]
North America	BloomEnergy [37]	Electrolyte-supported	200 (system)	15.9/7.7	>5000	53–65%
			250 (system)	18.4/9.6	>5000	53–65%
			300 (system)	19.0/10.1	>5000	53–65%
	AtrexEnergy [39]	Tubular	0.15 (system)	1.1/0.4	>10000	30%
			1 (system)	6/2.7	>10000	30%
			1.5 (system)	9.2/3.2	>10000	32%
	Ceramatec [40]	Anode-supported	4 (single stack)	–	>2000	–
	Delphi [40]	Anode-supported	5 (stack)	–	–	40–50%
Europe	CeresPower [41]	Metal-supported	1 (stack)	90.9/200	>10000	50%
			5 (stack)	–	>5000	65%
	Convion Ltd [40].	Anode-supported	50 (system)	–/3.8	–	53%
	Elcogen [40]	Anode-supported	3 (single stack)	90.9/245.2	>20000	>50%
	Plansee [43]	Metal-supported	0.85 (stack)	75/373	>20000	47%
	Solidpower [40]	Anode-supported	2.5 (system)	7.14/–	8700	50%
			1.5 (system)	6.5/3.8	8700	60%
	Sunfire [40]	Electrolyte-supported	0.6 (single stack)	42.9/169.2	>30000	40–48%
Asia	Aisin-Seiki [40]	Anode-supported	3 (system)	–	–	52%
			0.7 (system)	7.3/3.7	–	46.5%
	CCTC [40]	Anode-supported	1 (single stack)	–	>20000	65%
	SOFCMAN Energy Technology [40]	Anode-supported	2 (single stack)	–/1400	–	44%
	H2e Power Systems [44]	Electrolyte-supported	1 (system)	–	>20000	40%

[a] The power density corresponds to the system or stack as indicated in the power column.

Figura 150. Detalhes técnicos sobre as SOFCs disponíveis no mercado mundial
Fonte: Renewable and Sustainable Energy Reviews 135 (2021) 110119

A figura 151 mostra os números de patentes de aplicação da tecnologia SOFC x regiões do mundo e as principais empresas envolvidas nessas patentes. Podemos observar que essas empresas são, principalmente, do Hemisfério Norte, incluindo China, Japão, Estados Unidos e Coreia. É notável que a SOFC tem muitas patentes submetidas, uma vez que ainda é uma tecnologia imatura. Na Europa, têm grandes projetos na área de SOFC, como os projetos ComSos e Demosofc.

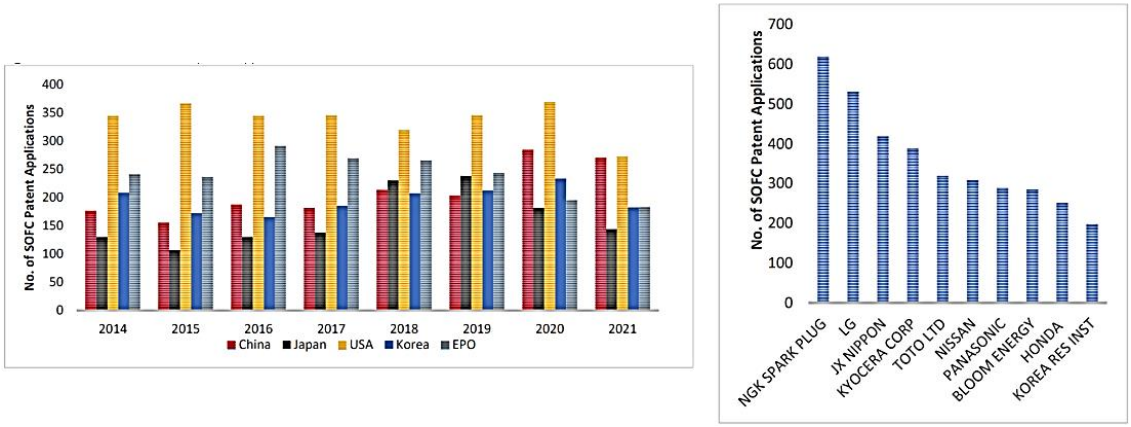


Figura 151. Patentes de aplicação da tecnologia SOFC x regiões do mundo (esquerda) x Empresas (Direita). Fonte: FUEL CELLS AND HYDROGEN OBSERVATORY. https://www.fchobservatory.eu/ acessado 12/09/2022

Demosofc é um projeto interessante de estação de tratamento que utiliza o metano como combustível para uma célula a combustível de óxido sólido, tornando a estação autossuficiente em energia. É importante destacar a relevância de projetos como esse na busca por alternativas energéticas mais sustentáveis.

A figura 152 apresenta um resumo sobre as características de cada tecnologia de célula a combustível. Dependendo da faixa de potência, tanto a PEM quanto a SOFC, que são as tecnologias de interesse, apresentam faixas relativamente amplas. Observa-se que a SOFC é mais indicada para potências mais elevadas, enquanto a PEM é mais apropriada para potências menores.

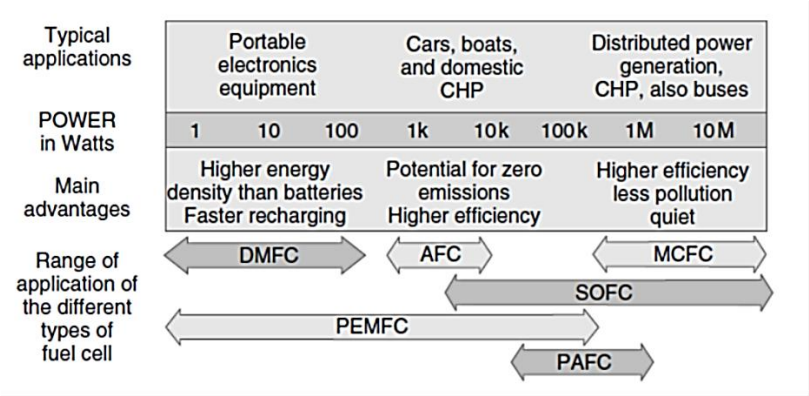


Figura 152. Aplicações, Potência, Vantagens x tipos de pilhas a combustível
Dicks JLaA. Fuel Cell Systems Explained. 2003 2nd ed. (John Wiley & Sons Ltd.)

2.11 Patentes

As patentes relacionadas a tecnologias de Hidrogênio, como a SOFC, figura 153 e a PEM, figura 155, além de mencionar que etanol e metanol também são patenteados, mas em menor escala. As patentes são importantes para proteger a propriedade intelectual de uma tecnologia e garantir que quem a desenvolveu tenha exclusividade sobre ela por um determinado período. No caso do Hidrogênio Verde, muitas tecnologias estão sendo patenteadas, especialmente as relacionadas à SOFC e à PEM.

A SOFC é uma tecnologia avançada que utiliza materiais sofisticados e tem grande potencial para gerar eletricidade a partir do hidrogênio. Já a PEM é uma tecnologia mais simples e atrativa por sua simplicidade.

Embora etanol e metanol também sejam utilizados em tecnologias de Hidrogênio, seu número de patentes tem diminuído ao longo do tempo, enquanto as patentes relacionadas à SOFC e à PEM continuam em ascensão. Isso indica que essas tecnologias estão sendo cada vez mais aprimoradas e utilizadas na produção de energia limpa.

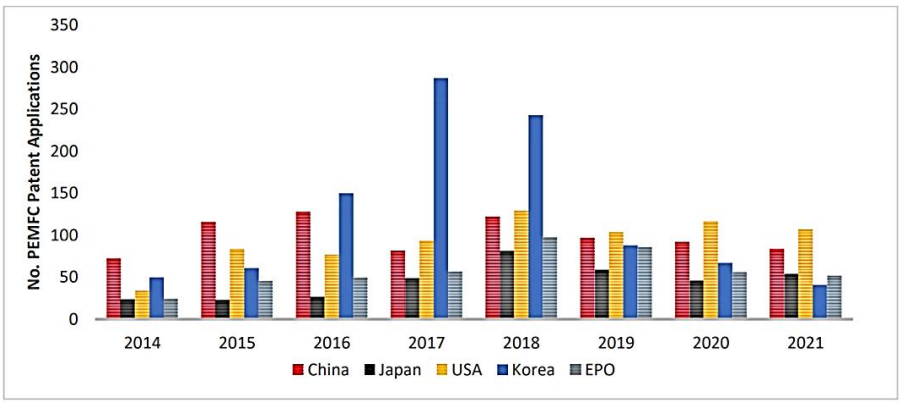


Figura 153 – Patentes de aplicações da tecnologia PEMFC x regiões do mundo. Fonte: FUEL CELLS AND HYDROGEN OBSERVATORY https://www.fchobservatory.eu/ acessado 12/09/2022

A comercialização de célula a combustível até 2021, figura 154, mostra que a célula tipo PEM é a mais utilizada, e vemos certa estabilidade em relação à SOFC. Em relação à potência, a tecnologia PEM é a maior responsável. Isso surpreende. A quantidade de PEM usados em MW é muito maior do que a quantidade de ácido fosfórico ou carbonato fundido utilizados. Por outro lado, a MCFC é quase não utilizada, apesar de ser a tecnologia com mais plantas de grande porte. Tanto para aplicação em veículos automotivos quanto para geração estacionária de energia, a célula PEM é a mais utilizada.

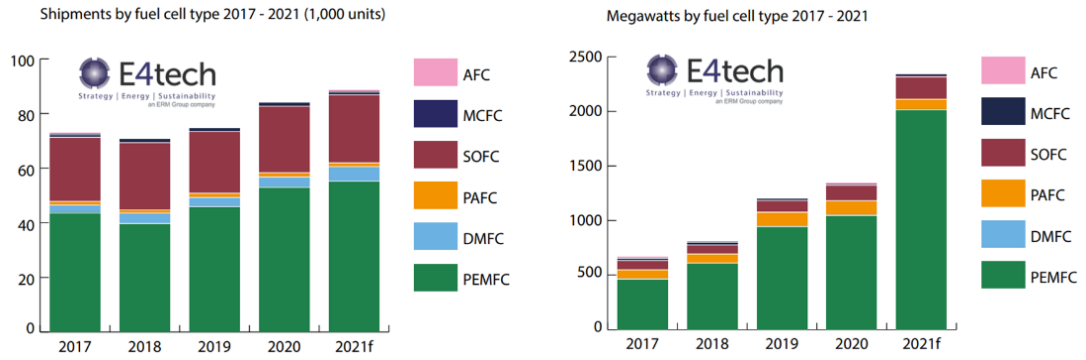


Figura 154. - Número de Pilhas a combustível comercializadas (esquerda) e Potência comercializada entre 2017 e 2021. Fonte: FUEL CELLS AND HYDROGEN OBSERVATORY https://www.fchobservatory.eu/ acessado 12/09/2022

As aplicações das células a combustível podem ser divididas em três categorias: portátil, estacionária e área de transporte. A comercialização para aplicações estacionária e transporte sendo majoritárias, figura 155.

No caso da geração estacionária, a célula a combustível mais utilizada é a PEM. Já para as outras categorias não há uma célula a combustível predominante.

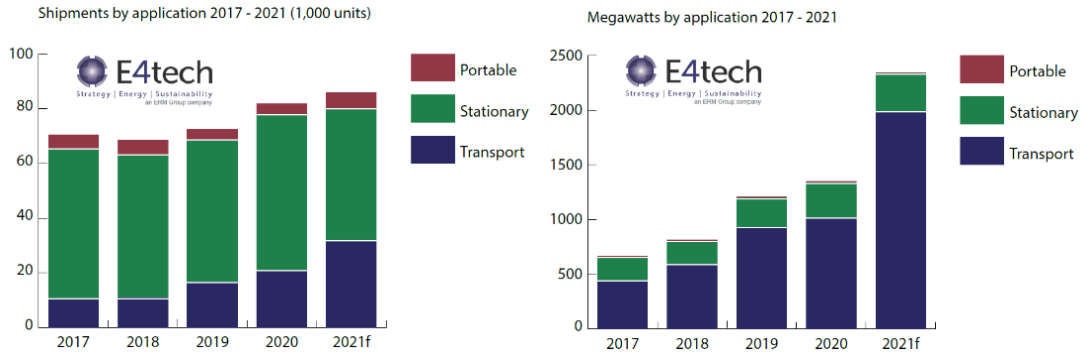


Figura 155. Número de Pilhas a combustível comercializadas (esquerda) e Potência comercializada entre 2017 e 2021. Fonte: FUEL CELLS AND HYDROGEN OBSERVATORY https://www.fchobservatory.eu/ acessado 12/09/2022

No que se refere à comparação entre as células a combustível do tipo PEM e SOFC, figura 156, podemos observar que a PEM apresenta uma vantagem em relação à densidade energética. Já a SOFC tem uma grande vantagem em operar com etanol, metanol e gás natural diretamente, mas para prever e aumentar a durabilidade da célula, manter sua integridade e garantir maior eficiência, é necessário utilizar um sistema de pré-reformador.

	PEMFC	SOFC (PaCOS)
Aplicações	Residencial; Geradores de segurança para hospitais e bancos; Industrial; Transportes; Comercial	Residencial, Usinas de energia elétricas; cogeração; comercial; energia portátil; transporte (APU)
Vantagens	Alta densidade de potência; partida rápida; eletrólito sólido e não corrosivo.	Eletrólito sólido; alta eficiência; Geração de calor de alta qualidade.
Desvantagens	Catalisadores de platina caros; Sensível a impurezas do combustível (CO, H_2S)	Custo alto; Partida lenta; Intolerância ao enxofre.

Figura 156. Comparação PEM e SOFC

Por sua vez, a PEM apresenta uma vantagem na baixa temperatura de operação, o que a torna mais adequada para sistemas móveis, enquanto a SOFC tem uma alta eficiência em altas temperaturas, o que a torna mais adequada para cogeração. Entretanto, é preciso tomar cuidado ao aquecer a SOFC, pois uma variação de temperatura muito brusca pode causar trincas na zircônia, que é um material muito sensível.

Uma desvantagem da PEM é que ela utiliza platina, o que pode encarecer o custo do módulo. No entanto, o preço da platina representa apenas 10% no Steck e menos de 5% no módulo, o que não é tão significativo. Ainda assim, é importante buscar soluções para reduzir esse custo e aumentar a lucratividade.

A figura 157 apresenta uma lista de fabricante de célula a combustível atualizada em 2021.

Region	Company	Field of Interest	FC Type
Canada	Hydrogenics	Hydrogen	PEMFC
Europe	Hexis	Hydrogen, natural gas, city gas, biogas	SOFC
Europe	Siemens Power Generation, Inc	H2 + CO, natural gas, jet fuel, diesel fuel	SOFC
Europe	Nedstack	Hydrogen	PEMFC
Europe	MTU CFU Solution	Waste gas, LP gas natural gas	MCFC
Europe	Ansaldo Fuel Cell	Waste gas, LP gas natural gas	MCFC
Europe	SolidPower	Natural gas, bio-methane	SOFC
Europe	AFC Energy	Direct hydrogen or cracked ammonia	AFC
Europe	AFC Energy	Direct hydrogen or cracked ammonia	AAEMFC
Europe	EFOY	Methanol	DMFC
Europe	Intelligent Energy	Hydrogen	PEMFC
Europe	Helbio SA	Natural Gas, Biogas, Propane/LPG, Ethanol	PEMFC
Europe	H2Planet	Hydrogen	PEMFC
Europe	EFOY	Hydrogen	PEMFC
Europe	Sunfire Fuel Cell	LPG / Propane or natural gas, biogas	SOFC
Europe	CeresPower	City Gas	SOFC
Japan	Mitsubishi Hitachi Power Systems	City gas	SOFC
Japan	Panasonic	Natural Gas	PEMFC
Japan	Aisin	Natural Gas	SOFC
Japan	Kyocera	utility-supplied gas or liquid petroleum (LP) gas	SOFC
Japan	Toshiba	Petroleum gas, biogas, town gas	PEMFC
Japan	Ishikawajima-Harima Heavy Industries (IHI)	Ammonia	SOFC
Japan	Ishikawajima-Harima Heavy Industries (IHI)	Waste gas, LP gas natural gas	PEMFC, MCFC
Japan	Fuji Electric	City gas, Biogas, Pure hydrogen	PEMFC, PAFC
Rep. KOREA	Posco Energy	LNG, Biogas, SNG	MCFC
USA	Technology Management, Inc. (TMI)	Natural Gas, Biogas, Propane/LPG, Ethanol	SOFC
USA	GenCell	Waste gas, LP gas natural gas	MCFC
USA	Power Innovations	Hydrogen	PEMFC
USA	Adaptive Energy	Natural Gas, Propane	SOFC
USA	Altergy	Hydrogen - Methanol	PEMFC
USA	Atrex Energy	Natural Gas, Propane	SOFC
USA	Bloom Energy	Natural Gas, Directed Biogas	SOFC
USA	Doosan Fuel Cell America	Natural Gas	PAFC
USA	FuelCell Energy	Natural Gas	MCFC
USA	Plug Power	Hydrogen	PEMFC
USA	Watt Fuel Cell	Natural Gas	SOFC
USA	Fuel Cell Technologies (FCT)	Biogas, natural gas, methanol	PEMFC, PAFC, DMFC
USA	Ballard Power Systems	Hydrogen	PEMFC
USA	FuelCell Energy	Biogas, natural gas, methanol	MCFC-SOFC
USA	UTC Power	Natural Gas, Hydrogen	PAFC - PEMFC
USA	H-Power Corp.	Natural gas, hydrogen, propane	PEMFC
USA	IdaTech	Natural gas, propane, methanol	PEMFC

Figura 157. Principais fabricantes de pilhas a combustível. Fonte: 2021_AFCTCP_Stationary_Application_MarketTrend

3. COMPONENTES

3.1 Componentes e definições

O Hidrogênio tem chamado a atenção por ser uma fonte de energia limpa e sustentável. Para entender melhor como funciona, é importante conhecer a lógica de operação e os componentes das células a combustíveis. As células a combustíveis são dispositivos que convertem a energia química em eletricidade, através de reações eletroquímicas. Elas são compostas por diversos componentes, mas a camada de transporte iônico é considerada o coração da célula. Com informado anteriormente existem vários tipos de células a combustíveis, cada uma com seu próprio "coração" na forma de membrana, solução ou eletrólito cerâmico.

Na célula do tipo PEM, a membrana de transporte de prótons é o coração, enquanto na SOFC, é um material cerâmico transportador de íons, e na PAFC, é o aço fosfórico. O nome da célula é dado pelo seu coração, que é o processo que ocorre na camada de transporte iônico.

Já nas baterias de íon-lítio, o nome não é dado pela membrana, mas sim pelo material do cátodo. O óxido metal de transição é responsável pela reação do cátodo, e é ele que normalmente dá origem ao nome das baterias, como NCA e NMC. Na célula a combustível, o controle é feito pela PLC, ou Controle Lógico Programável, que é responsável por gerenciar todo o processo. Sem esse controle, a célula pode funcionar, mas não será gerenciada.

A segurança também é um fator importante a ser considerado. Precisa controlar tanto a temperatura como os vazamentos para se evitar incêndios.

Conhecer os componentes das células a combustíveis é fundamental para entender melhor como essa tecnologia funciona e quais são as suas vantagens em relação a outras fontes de energia, figura 158.

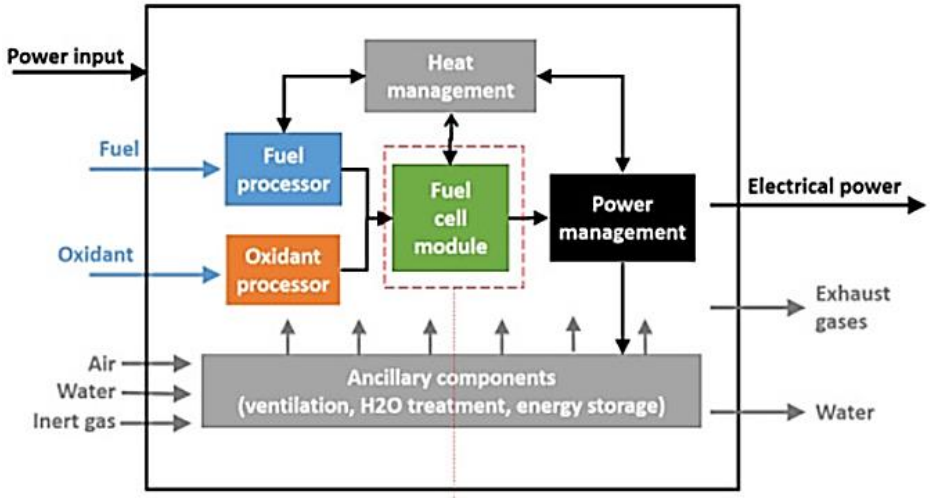
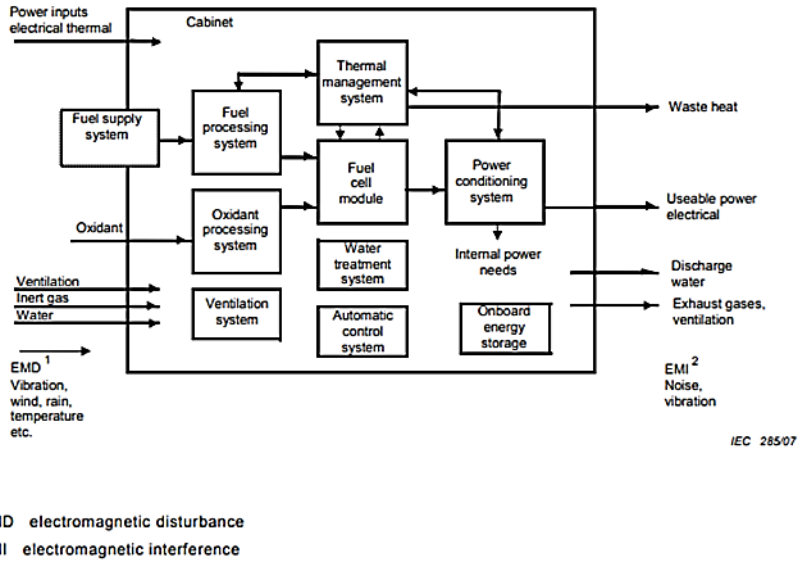


Figura 158.Sistema com célula a combustível e seus periféricos. Fonte: 62282-5-1 © IEC:2012(E)

3.2 Sistemas de célula a combustível

É fundamental que se compreendam os sistemas de controle das células a combustível, figura 159, onde se processam dados de monitoramento e o algoritmo de controle de fluxo de energia garante a operação ideal da célula. É como se fosse o cérebro da célula, que coordena todos os seus componentes e a eletrônica de controle e potência para o seu funcionamento. Todos esses membros

são essenciais para a aplicação correta da célula. Se algum deles estiver faltando, a célula não terá a tensão e a potência ideal.



Key

1 EMD electromagnetic disturbance

2 EMI electromagnetic interference

Figura 159. Sistema pneumático de uma célula a combustível Fonte: 62282-5-1 © IEC:2012(E)

Esses componentes incluem a célula a combustível, a eletrônica de controle e potência, além de sistemas de conversão e módulos boost elevador de tensão, que podem ser utilizados para aumentar a tensão quando necessário. É importante lembrar que todos esses componentes são essenciais para o funcionamento da célula a combustível, e que o Stack, que faz parte de um módulo e do sistema como um todo, é apenas um dos componentes necessários. Todos os componentes são importantes para garantir a umidificação da membrana, no caso da PEMFC, a vazão e as conexões corretas, além de assegurar a tensão, frequência e potência ideais.

É como se o sistema fosse o corpo humano, e cada componente fosse uma parte do corpo: sem o coração, as pernas e os braços, não é possível ter um corpo completo e saudável. Da mesma forma, sem todos os componentes, a célula a combustível não pode operar de forma ótima.

Por fim, é importante destacar que o sistema de controle é como a cabeça do corpo humano: ele comanda e controla todos os outros componentes, garantindo que a célula a combustível opere de forma eficiente e sem desperdícios de hidrogênio.

O Stack é um empilhamento de células a combustível conectadas em série, o que significa que a tensão é somada, mas a menor corrente de uma das células unitárias em séria, será a corrente do Stack. Caso haja uma célula com problemas, com pouca umidificação, a menor corrente de todo o Stack será correspondente àquela da célula com problemas. Um exemplo de células em série para aumentar a tensão, é o sistema do Mirai da Toyota, que tem 330 células PEMFC em série. Cada célula tem duas interfaces elétricas, o ânodo e o cátodo, e dois GDLs, o que acrescenta mais duas interfaces. Somando com a interface da placa de resfriamento e do sistema de vedação, a célula a combustível possui no total 12 interfaces. Se uma dessas interfaces não funcionar corretamente, como por exemplo, se estiver vazando, todo o Stack será comprometido.

Para isso, é necessário montar um sistema complexo de células a combustível que requer muita precisão e atenção aos detalhes durante a montagem. O Stack é a peça central desse sistema, e se uma das células do Stack não estiver funcionando corretamente, ela compromete todo o Stack. Por isso, durante a montagem do Stack, é necessário ter um ambiente limpo e livre de qualquer sujeira, como fios de cabelo ou cílios, que possam interferir no seu funcionamento.

Além disso, cada célula do Stack possui várias interfaces, como ânodo, cátodo e GDLs, que devem ser cuidadosamente encaixadas e vedadas para garantir o funcionamento adequado do sistema. Uma vez que o GDL fica marcado pelos canais de fluxo de gás, ele não encaixará perfeitamente em uma nova montagem em outra posição, o que caso seja feito acabará comprometendo a vida útil do Stack. A montagem manual do Stack é um processo minucioso e que requer muita experiência e habilidade. Porém, já existem sistemas automáticos de montagem que podem garantir maior precisão na montagem. No entanto, é importante que o especialista em montagem e operação das células a combustível esteja envolvido na programação dessas máquinas para garantir um funcionamento adequado do sistema.

Dentro desse sistema, temos o Inside Battery Limit (ISBL), figura 160 e 161, que é o equipamento de processo responsável pelo funcionamento do módulo do Stack. O módulo é capaz de funcionar de forma independente, mas requer outros componentes auxiliares do sistema para um funcionamento perfeito. Portanto, o ISBL inclui todos os periféricos, sistemas auxiliares e utilitários necessários para o funcionamento adequado do sistema como um todo.

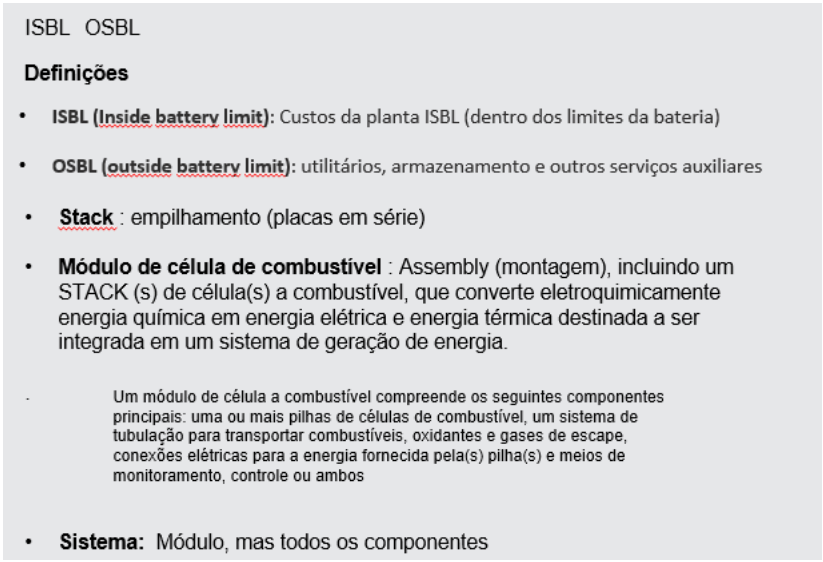


Figura 160. Principais denominações de um sistema de célula a combustível.

Existem diversos componentes e sistemas auxiliares que precisam ser utilizados para garantir o funcionamento correto da célula a combustível, distribuídos no ISBL (Inside Battery Limit) e o OSBL (Outside Battery Limit). O ISBL contém todos os sistemas auxiliares e sistemas necessários para o funcionamento da célula a combustível. Já o OSBL, contém subsistemas responsáveis por armazenar os gases, a água, trocadores de calor e outros sistemas auxiliares.

Entre os componentes presentes nos sistemas, podemos destacar o tanque de água, o soprador de ar (blower), a entrada de água e gases. É importante destacar que esses sistemas são utilizados em plantas de grande porte, e possuem uma grande quantidade de periféricos que precisam operar de forma econômica e bem proporcional.

Dessa forma, para garantir a eficiência e a segurança do processo, é necessário utilizar todos esses sistemas auxiliares de forma adequada e precisa, garantindo o correto funcionamento da célula a combustível e a economia de recursos.

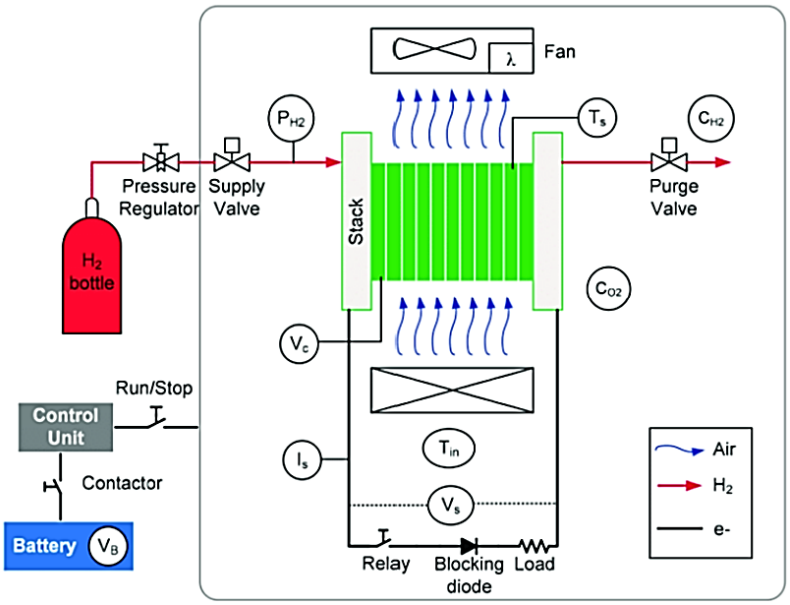


Figura 161. Balanço de planta identificando os domínios ISBL versus OSBL.
Fonte: Adaptado de: https://ifsolutions.com/what-is-balance-of-plant-in-power-plants/

Para este tipo de análise destaca-se a importância do balanço de planta, ou BoP, que engloba todos os componentes de suporte e auxiliares para fazer a célula a combustível gerar energia elétrica de maneira eficiente. Para que a geração de energia elétrica a partir do hidrogênio seja economicamente viável, é necessário ter um sistema eficiente que compense o custo do hidrogênio, que atualmente é mais caro. O objetivo final é gerar energia elétrica barata, porém, é importante lembrar que empresas também precisam de lucratividade para crescer e se manter no mercado. Por isso, é necessário pensar em retorno de investimento, o ROI, e em alta eficiência para garantir a sustentabilidade na economia.

O Blower, ou soprador de ar, é um componente muito importante na planta. Ele é responsável por fornecer o oxigênio, soprando ar para a célula a combustível gerar energia elétrica, entretanto ele consome muita energia. No início dos anos 2000, era comum ter que fabricar os próprios componentes e adaptá-los ao processo da planta. Felizmente, atualmente existem diversas empresas que desenvolvem, por exemplo o soprador de ar (blowers) específicos para células a combustível, o que aumenta a disponibilidade de componentes e possibilita uma melhor eficiência energética da planta. A escolha do Blower adequado pode impactar diretamente na eficiência energética e no retorno do investimento (ROI) da empresa, tornando a busca por componentes eficientes e econômicos um aspecto fundamental na economia do hidrogênio.

Hoje em dia, a tecnologia do Hidrogênio tem uma grande quantidade de fornecedores e agilidade, mas ainda existem deficiências em relação aos fornecedores especializados em alguns componentes como os inversores, transformadores, interruptores e disjuntores.

Podemos destacar um exemplo, que é o cilindro de hidrogênio e a válvula reguladora. Para trabalhar com o Stack, é necessário regular a pressão através da válvula reguladora de pressão, muitas vezes utilizando duas válvulas diferentes: a válvula do cilindro, que tem pressão de 200 bar e reduz a pressão para a faixa de 50 a 15 bar e a válvula de posto, que fica próximo do Stack que reduz para 0,5 bar. Em seguida, é utilizada uma válvula solenoide para controlar a vazão. No entanto, se a vazão for pequena e a pressão não for adequada, será necessário aumentar o diâmetro da tubulação para garantir o fornecimento de gás suficiente para o Stack.

O cálculo do diâmetro ideal da tubulação para a vazão de ar desejada é fundamental para o dimensionamento do sistema. É preciso ter em mente que quanto maior o diâmetro, maior o custo,

pois o cobre (ou inox austenítico) utilizado na tubulação é mais caro. Além disso, as válvulas e conexões também têm um custo elevado. Para evitar vazamentos, é importante trabalhar com conexões de dupla anilha, mesmo que sejam mais caras do que outros tipos de conexões. Caso ocorram vazamentos, existem diversas formas de identificá-los, como a utilização de líquidos que geram bolhas, adquiridos de empresas especializadas. Também existem sensores de hidrogênio que podem ser instalados. Por fim, é importante lembrar que toda célula a combustível precisa de um sistema de controle adequado para garantir a eficiência do processo.

O Hidrogênio é uma fonte de energia limpa e renovável, mas requer cuidados especiais no manuseio para evitar riscos de acidentes. Para isso, é importante seguir protocolos de segurança e utilizar equipamentos adequados, como detectores de hidrogênio. Quando um detector de hidrogênio é acionado, é necessário fechar a válvula correspondente, que pode ser feito por meio de uma rotina programada em um PLC ou CLP. Além disso, é importante verificar se houve vazamento de hidrogênio no Stack (conjunto de células a combustível), e se necessário, realizar uma purga com nitrogênio para limpeza.

Em caso de crossover, ou seja, passagem de hidrogênio para o cátodo, é importante instalar sensores nessa região para detectar a presença de hidrogênio. É comum que no início da operação do Stack haja traços de hidrogênio no cátodo, o que requer uma tolerância para que o sistema possa funcionar corretamente.

Além disso, é importante considerar a refrigeração do Stack, que pode ser realizada por meio de um trocador de calor, mas também deve ser ajustado conforme a potência do Stack, quando maior a potência, menor a eficiência, logo maior a geração de calor. É necessário ajustar a vazão do soprador de ar, quanto maior a potência, maior consumo de ar e hidrogênio. É importante ressaltar que o Stack também pode funcionar como um trocador de calor, o que pode afetar a eficiência do sistema. Portanto, é fundamental garantir que todos os componentes estejam funcionando corretamente e em harmonia para obter o máximo desempenho do Hidrogênio. Na figura 162, observa-se os principais componentes de um módulo de célula a combustível.

Figura 162. Componente de propulsão por fuel cell
https://www.marketdataforecast.com/market-reports/fuel-cell-balance-of-plant-market

No balanço de planta de uma célula a combustível, a confiabilidade dos componentes é essencial para evitar problemas de operação. Embora já existam células a combustível que funcionam há mais de 100 mil horas, hoje a maioria dos problemas ocorre nos componentes, como por exemplo da ventoinha de um computador que precisou ser trocada várias vezes. Para desenvolver componentes

mais confiáveis para células a combustível, fabricantes de equipamentos para teste de motores a combustão, como a AVL, Horiba, também estão investindo em tecnologias de células a combustível.

Em sua operação, é importante garantir a uniformidade da distribuição do hidrogênio em todas as células, para evitar gradientes de tensão e corrente. Isso é feito por meio da recirculação do hidrogênio, que deve ser dimensionada corretamente e evitar o desperdício de energia. Além disso, é necessário pensar em componentes como o umidificador, que é responsável por manter a umidade do hidrogênio em níveis adequados, e o compressor de ar, que pode consumir muita energia se não for dimensionado corretamente. A refrigeração também deve ser acionada de forma inteligente, evitando desperdício de energia.

Por fim, é importante pensar em como recircular o hidrogênio em excesso de volta para o Stack, dimensionando corretamente o tubo pitot e verificando também quando é necessário recircular a água gerada para evitar o consumo desnecessário. Com essas medidas, é possível garantir um bom desempenho da célula a combustível. Na figura 163 observa-se os principais componentes de uma célula a combustível.

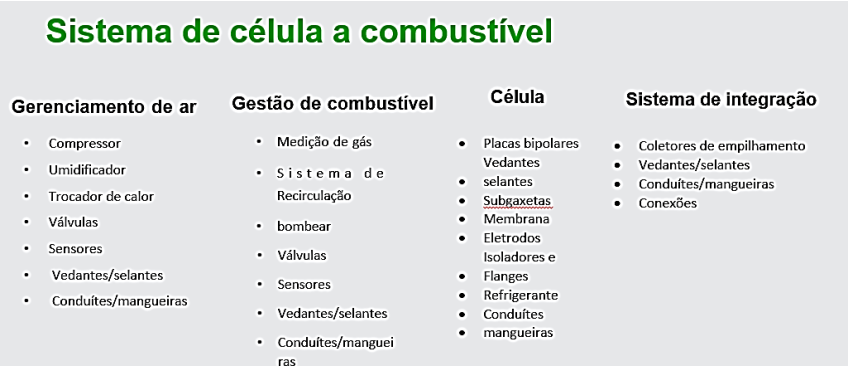


Figura 163. Principais componentes do sistema de uma célula a combustível.

Para dimensionar um sistema de energia de um veículo movido a hidrogênio, é necessário considerar vários componentes. Um deles é o gerenciamento de ar da célula a combustível, que precisa ser controlado por um compressor de ar para aumentar a pressão e, consequentemente, a potência do sistema.

Para medir o gás e gerenciar o combustível de hidrogênio, é preciso ter válvulas, sensores e conduítes adequados. A célula a combustível em si é composta por várias peças, como placa bipolares, membrana, eletrodos, isoladores e flanges de fechamento.

Para integrar todos esses componentes em um módulo de sistema, é necessário usar vedantes, selantes, conduítes, mangueiras e conexões adequados. É importante lembrar que, além do módulo de sistema, ainda é necessário considerar o cilindro de gás, o soprador de ar e a eletrônica de potência.

Em resumo, o dimensionamento de um sistema de energia movido a Hidrogênio requer a consideração de vários componentes e peças específicas, além de um cuidadoso gerenciamento da pressão, umidade e temperatura da célula a combustível.

Figura 164. Componentes de Fuel cell. Fonte: http://www.sjku.co.kr/en/inno_product2.html

Aqui tem-se um veículo movido por uma célula a combustível, figura 164, que utiliza Hidrogênio como fonte de energia. Os componentes da célula a combustível incluem sensores de hidrogênio no ânodo, cátodo e no tanque de hidrogênio, além de sensores de pressão diferencial para medir a pressão no ânodo e cátodo. É importante ajustar a pressão desses sistemas para evitar danos na membrana da célula. O veículo também possui um sistema de refrigeração para o Stack, que é resfriado com água. Para manter o sistema de refrigeração funcionando corretamente, é necessário ter um sensor de nível da água de refrigeração e um sistema de bombeamento para o tanque principal.

Além disso, é importante escolher a célula a combustível e monitorar a eficiência do inversor para garantir que ele esteja operando na capacidade máxima. Porém, quanto mais sofisticado o sistema, maior é a probabilidade de problemas surgirem. Por isso, é importante ter um sistema de controle eficiente para garantir a segurança e eficiência do veículo movido a Hidrogênio.

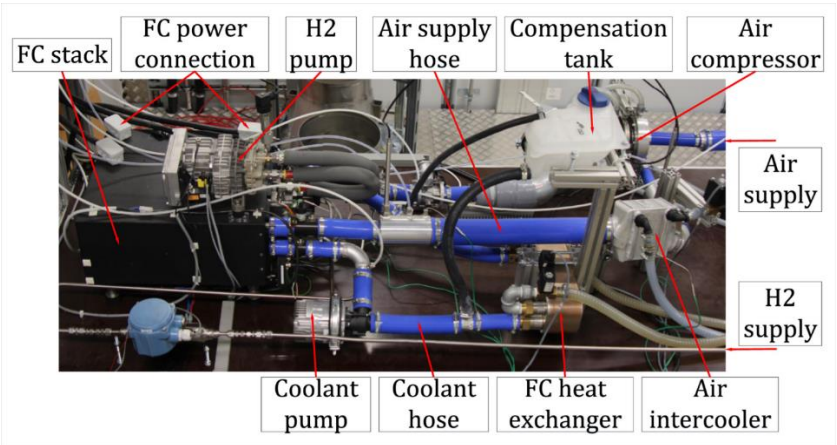


Figura 165. Sistema do veículo da Toyota (Mirai 1)
Fonte: https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0360319920327841-gr1_lrg.jpg

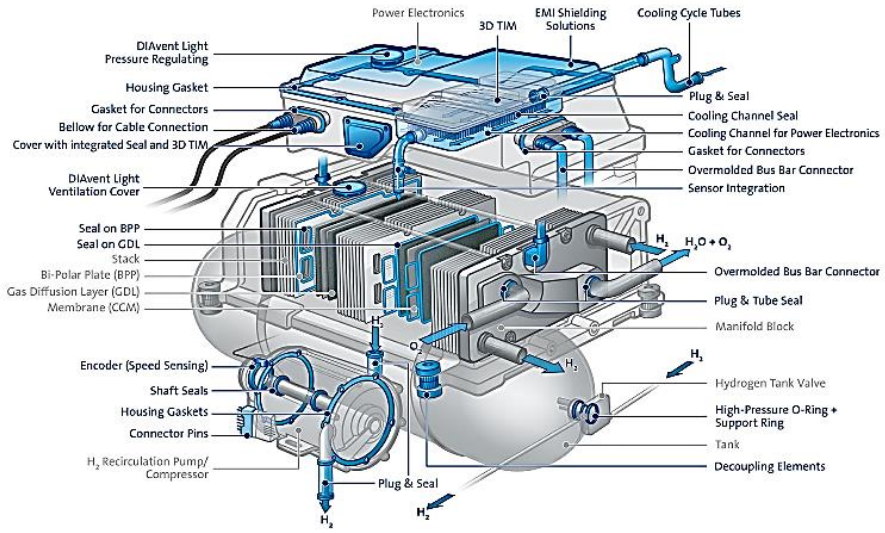


Figura 166. Sistema de fuel cell
https://www.fst.com/sealing/markets/automotive-truck-bus/passenger-car/fuel-cell

No Stack automotivo, figura 165 e 166, há a integração de diversos componentes no veículo, incluindo vedações, gaxetas, retentores e correias. É importante aproveitar ao máximo o sistema, buscando a eficiência e minimizando as perdas de energia. O uso adequado desses componentes contribui para o desempenho e durabilidade do sistema de célula a combustível.

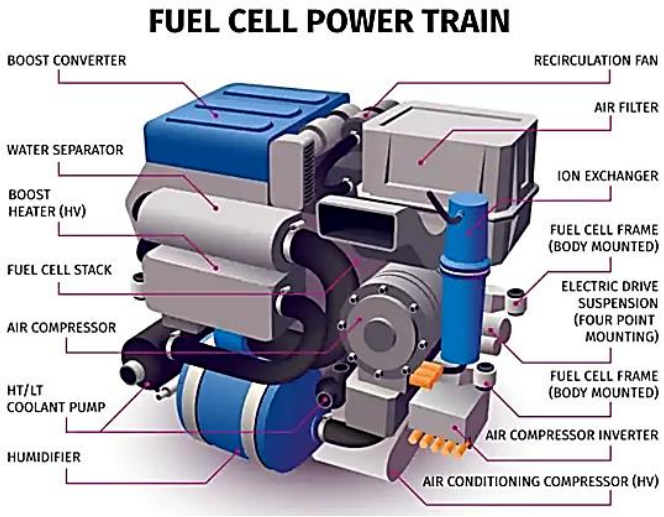


Figura 167. Sistema de fuel cell
https://www.dsm.com/engineering-materials/en_US/blog/material-solutions-increase-tank-to-wheel-efficiency-reliability-of-fuel-cells.html

Aqui estão os componentes de uma célula a combustível, figura 167, essenciais para o seu funcionamento. O módulo da célula a combustível é composto por vários sistemas, tais como recirculação, refrigeração, filtro de ar, trocadores de calor, eletrônica de potência, compressor de ar e outros. É necessário ter todos esses componentes para que ela opere corretamente e produza energia de forma eficiente. A célula a combustível é a parte central do módulo, onde ocorre a reação química que gera a energia elétrica.

Nessa imagem é possível notar a complexidade, figura 168, que envolve a utilização do Hidrogênio Verde em veículos. A partir daqui, já estamos falando sobre a implementação do sistema em si, que envolve uma série de componentes e processos.

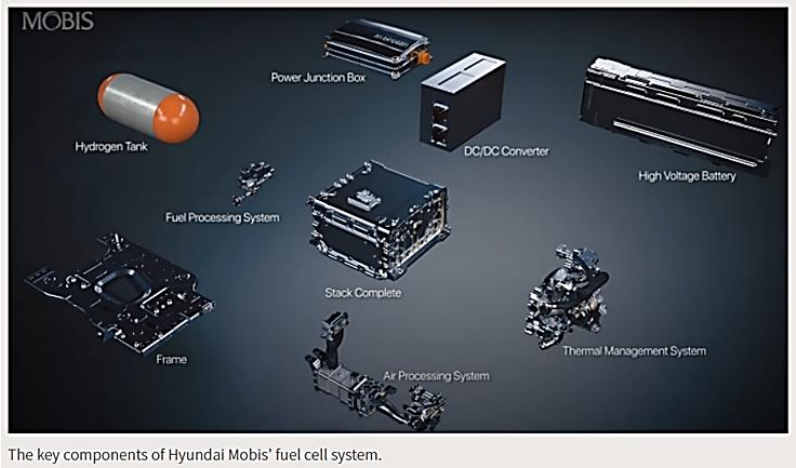


Figura 168. Sistemas do hidrogênio - crédito Mobis

Para que o sistema funcione corretamente, é necessário utilizar o que chamamos de OSBL (Outside Battery Limits). Isso significa que além do Stack, já mencionado anteriormente, outros componentes serão necessários, como o tanque de armazenamento de hidrogênio, o suporte, o sistema de processamento do ar e o sistema de controle térmico.

Além disso, um banco de baterias auxiliar será necessário para que o sistema opere corretamente na inicialização. A célula a combustível gera corrente contínua, mas o motor precisa de uma tensão maior. Por isso, é preciso utilizar um conversor boost elevador de tensão DC-DC.

Nesse momento, surgem algumas questões a serem respondidas. Como o sistema irá operar: em paralelo ou em série? E como toda a lógica de controle do veículo será implementada? Essas são questões importantes que precisam ser consideradas para que o sistema funcione de maneira eficiente e segura.

3.3 Componentes do sistema de hidrogênio

Os componentes importantes em um sistema de veículo a hidrogênio são descritos a seguir. As válvulas solenoides são muito importantes nesse processo, e a BOSCH já vende esses componentes para veículos a hidrogênio. Várias empresas já utilizam esses sistemas, figura 169, para seus veículos. Além disso, há a válvula reguladora, que é uma válvula solenoide específica para o tanque de hidrogênio, e outras aplicações específicas, como transdutores. Para controlar todos esses componentes, é necessário um controle lógico programável, geralmente uma série P.

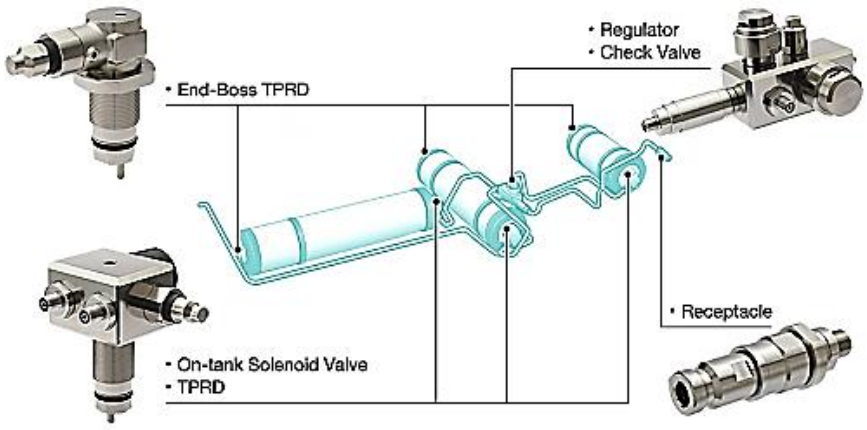


Figura 169. Válvulas
https://www.ekkeagle.com/en/product/fuel-cell-solenoid-valve
https://schrader-pacific.com/products/innovations-solutions/hydrogen-fuel-tank-valve/
https://www.bosch-presse.de/pressportal/de/en/bosch-expands-its-hydrogen-portfolio-234944.html
http://www.hamai-net.com/h2/index.html

Também é importante gerenciar as tubulações, já que o sistema estará pressurizado. Por exemplo, tem-se válvulas individuais para cada um dos 3 tanques do Mirai. E como dimensionar a tubulação? E qual a potência necessária para cada função? Tudo isso é muito importante e complexo para o funcionamento do sistema de veículo a hidrogênio.

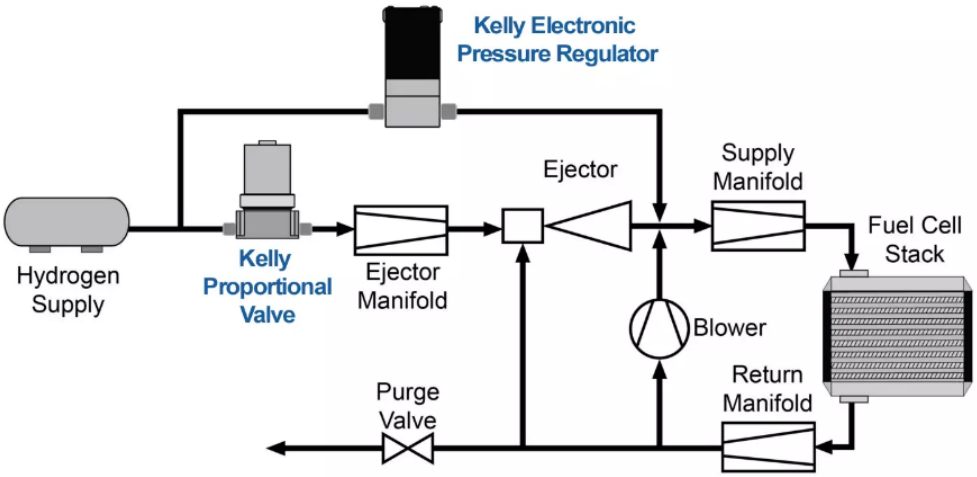


Figura 170. Sistema de controle e distribuição de hidrogênio
https://kellypneumatics.com/fuel-cells-and-mass-flow-controllers

O regulador de pressão é responsável por ajustar a pressão do sistema, enquanto o Manifold é responsável por distribuir o hidrogênio para o Stack, figura 170. O Return é o local onde o hidrogênio não utilizado é devolvido ao sistema, e o Blower é o soprador que ajuda a fornecer ar para a célula a combustível.

Para controlar todos esses componentes, é necessária uma lógica de programação específica que permita o funcionamento correto do sistema. A escolha e o dimensionamento dos componentes, figura 171, bem como a programação da lógica de controle, são fatores importantes para garantir um sistema eficiente e seguro.

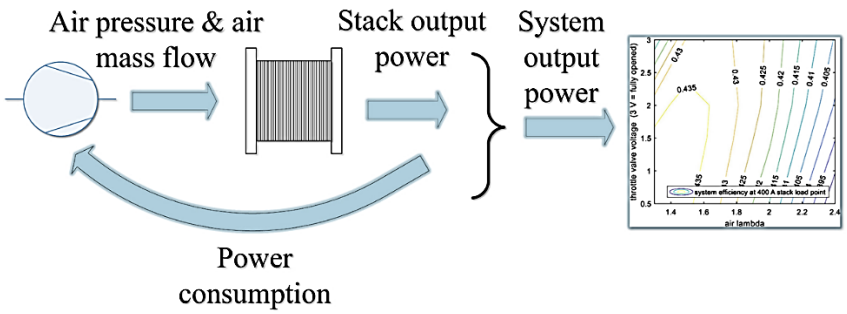


Figura 171. Fluxos de energia na Stack.
https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0360319920327841-fx1_lrg.jpg

No sistema de hidrogênio, um componente importante é o soprador, também conhecido como Blower. Uma das considerações fundamentais ao utilizar o soprador é a curva lambda, que é a relação entre a proporção teórica (estequiométrico) e prática de oxigênio ou hidrogênio no sistema. Para manter uma proporção adequada, é preciso levar em conta o volume de ar necessário para a última placa e considerar que outras placas também estão consumindo oxigênio. Por isso, é comum utilizar uma curva lambda mais alta do que a proporção ideal de 1 para 1, para evitar a falta de oxigênio em alguma placa.

No entanto, nas células a combustível PEM, se a curva lambda for muito alta, pode ocorrer o risco de secar a membrana, pelo excesso de vazão de gás, arrastando umidade da membrana, exigindo um sistema externo de umidificação. É importante encontrar um equilíbrio adequado entre a curva lambda e a umidificação, para garantir o bom funcionamento do sistema.

3.4 Compressor de ar (Blower)

A empresa BOSCH, figura 172 e 173, está desenvolvendo compressores de ar específicos para serem acoplados ao Stack da célula combustível. Esses compressores precisam ter uma variação de potência significativa e serem de baixo custo. Para que possam ser acoplados com precisão na célula combustível, é necessário um sistema preciso para essa finalidade.

Figura 172. Exemplo de blower para fornecimento de ar no cátodo.
https://www.bosch-mobility-solutions.com/en/solutions/powertrain/fuel-cell-electric/electric-air-compressor/

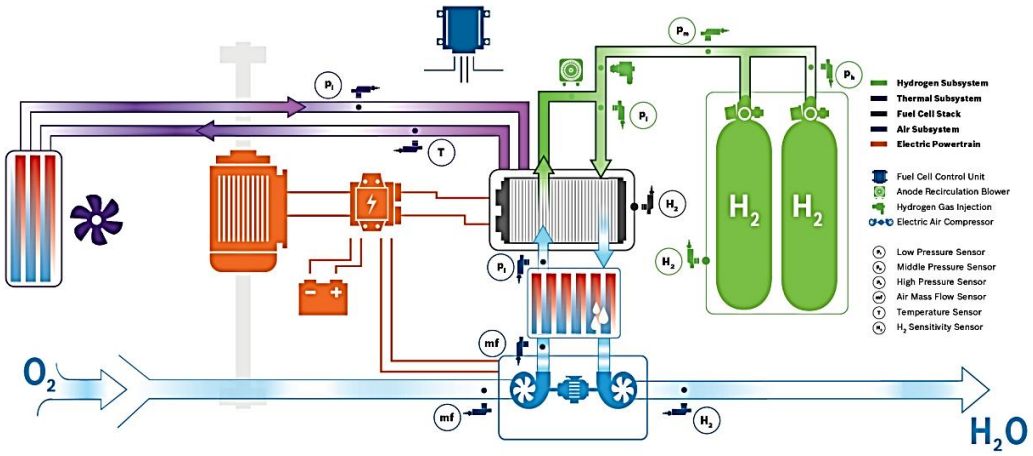


Figura 173 Sistema de componentes BOSCH
Fonte: https://www.mathworks.com/content/dam/mathworks/mathworks-dot-com/tailoring-fuel-cell-system-model-Bosch.pdf

A BOSCH está investindo em várias geometrias e aplicações para célula a combustível. Além disso, a empresa fornece muitos componentes para a Nicola, uma empresa que foca somente em tecnologias a hidrogênio e é parceira da Iveco. A Iveco recebe os componentes da BOSCH e os utiliza no sistema de célula a combustível, que já está sendo produzido. Ou seja, diversos periféricos já estão sendo desenvolvidos pela BOSCH para as células a combustível.

O sistema de hidrogênio requer que o ar seja soprado para dentro da célula combustível, figura 174, e para isso são utilizados os ventiladores e sopradores de ar. Para garantir que o ar entre na célula combustível com pressão suficiente, é necessário superar a perda de carga na tubulação. O grande desafio é obter alta eficiência na geração da pressão do ar, uma vez que esse processo consome muita energia elétrica, o que se torna um problema ainda maior em sistemas de maior porte.

Figura 174. Soprador de ar (Blower)
https://www.ebmpapst.com/sg/en/products/blowers/Blower%20fuel%20cells.html

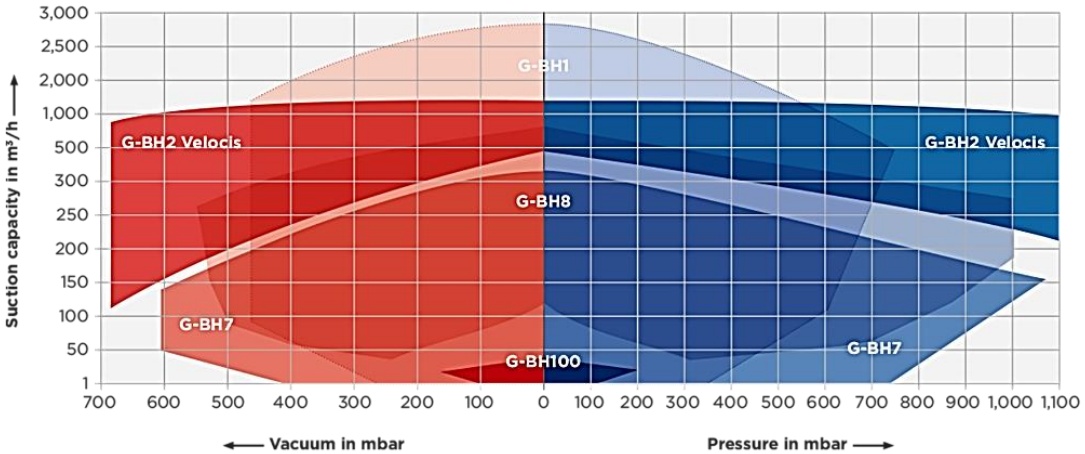


Figura 175. Sistema de hidrogênio
https://www.gardnerdenver.com/en-ma/elmorietschle/industries/fuel-cells

Para que uma célula a combustível funcione corretamente, é necessário que o soprador, também conhecido como Blower, tenha uma pressão adequada para romper a perda de carga da tubulação. Para isso, é preciso ter as curvas de pressão na vazão do soprador, para entender o comportamento

dele na célula. Essas informações são essenciais para garantir a eficiência da célula e evitar problemas no consumo de energia.

Válvula de H2
https://www.bosch-mobility-solutions.com/en/solutions/powertrain/fuel-cell-electric/hydrogen-gas-injector/

Recirculador de H2 no Anodo.
https://www.bosch-mobility-solutions.com/en/solutions/powertrain/fuel-cell-electric/anode-recirculation-blower/

Figura 176. Componentes do sistema de hidrogênio

Componentes importantes para o funcionamento da célula a combustível, como os sopradores e os injetores, precisam ser extremamente confiáveis e precisos em sua atuação para garantir o funcionamento adequado do sistema. O injetor, por exemplo, é um atuador proporcional e deve ser capaz de gerar a quantidade correta de hidrogênio para o Stack, seja em alta ou baixa potência.

Existem duas formas de controlar o Stack: por pressão e por vazão de ar. Quando o Stack está em sua máxima potência, é necessário fornecer mais hidrogênio, enquanto em baixa potência, menos hidrogênio. Para manter a linha de pressão, é necessário purgar de forma rápida a linha de hidrogênio para a retirada de água formada, que tem origem pela contra-difusão do catodo, mas isso causa uma perda de potência do Stack. É necessário encontrar um equilíbrio entre a purga e a recirculação do hidrogênio, a fim de evitar a perda de potência do Stack, figura 177, e minimizar o desperdício de hidrogênio na atmosfera.

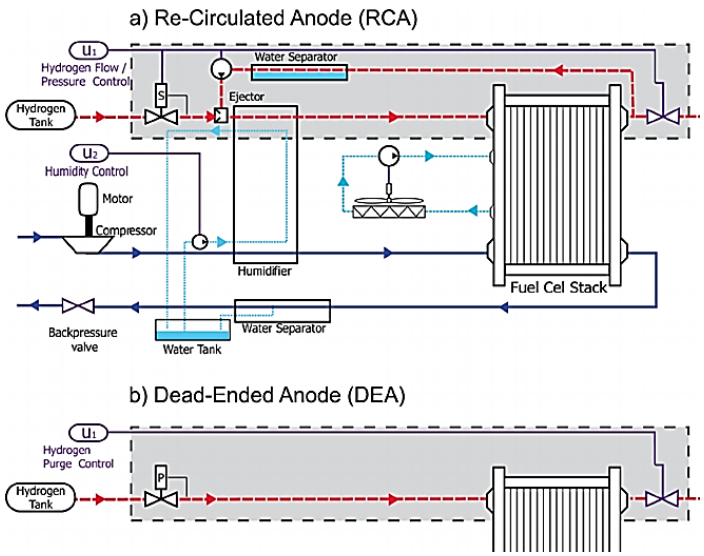


Figura 177– Sistema de recirculação de hidrogênio. Carbon Corrosion in PEM Fuel Cell Dead-Ended Anode Operations Doi: 10.1149/1.3609770

Este é outro aspecto importante a ser considerado no sistema de célula a combustível. Uma forma de minimizar a perda de potência é através da recirculação do hidrogênio que é purgado do ânodo. Isso

pode ser feito com o uso de uma válvula de recirculação. Essa estratégia ajuda a manter a potência do Stack sem perder hidrogênio na atmosfera.

No entanto, é preciso considerar o impacto dessa perda de potência em um veículo movido a célula a combustível. É possível ter um banco de baterias para suprir a perda de potência temporariamente ou essa perda de potência será tão rápida que não afetará o desempenho do veículo? O dimensionamento adequado do sistema é crucial para responder a essas questões e garantir o funcionamento eficiente e confiável da célula a combustível.

Um dos pontos importantes é a recirculação do ânodo. Esse processo permite a purga de água e outros contaminantes com efeito de diluição que porventura tenham cruzado a membrana por efeito crossover, por exemplo, minimizando a perda de potência. É necessário dimensionar todo o sistema para garantir que o carro não perca potência a ponto de deixar de funcionar. Além disso, é importante ter um sistema de umidificação adequado. A água gerada na célula a combustível pode ser recirculada para umidificar o sistema e garantir o seu bom funcionamento. É possível ter um sistema duplo de umidificação para maior eficiência.

Também é importante ter um sistema de purga para controlar todo o sistema e garantir que ele continue funcionando corretamente. É necessário verificar patentes e conhecimentos para evitar infringir as leis de propriedade intelectual.

Em resumo, a célula a combustível é uma tecnologia promissora que requer atenção aos detalhes para garantir o seu bom desempenho. É necessário dimensionar o sistema adequadamente, ter um sistema de umidificação eficiente e um sistema de purga para controlar todo o processo. Além disso, é importante respeitar as leis de propriedade intelectual para evitar problemas legais.

3.5 Carga dinâmica

Quando são realizados testes nas células a combustível, são utilizadas cargas dinâmicas para que sejam simulados os movimentos do motor. Por exemplo, se o veículo estiver acelerando e utilizando uma célula a combustível, subindo uma ladeira ou mantendo uma velocidade constante de 60 km/h, sem o feedback da velocidade, o carro pode diminuir sua velocidade e chegar a 58, 55 ou até mesmo 50 km/h, devido à falta de hidrogênio ou ar para a potência necessária. É a carga dinâmica, figura 178, que permite simular essas condições e, por isso, existem diversos modelos são disponíveis para a realização de estudos de voltametria dinâmica. Nesse caso, o modelo apresentado é um modelo clássico de laboratório.

Figura 178- Carga dinâmica. http://www.fuelcellhub.com/Detail.php?ProductID=424&From=%2FMall.php%3FCategory%3D50

3.6 Controlador mássico de vazão (Mass Flow)

Uma das ferramentas necessárias para a realização de testes em células a combustível é o controle de vazão de gases. Para isso, existem os chamados Mass Flows, figura 179, equipamentos que controlam com precisão o fluxo de gás. Embora sejam caros, são muito eficientes e existem diversas opções no mercado atualmente, incluindo marcas que oferecem preços mais acessíveis.

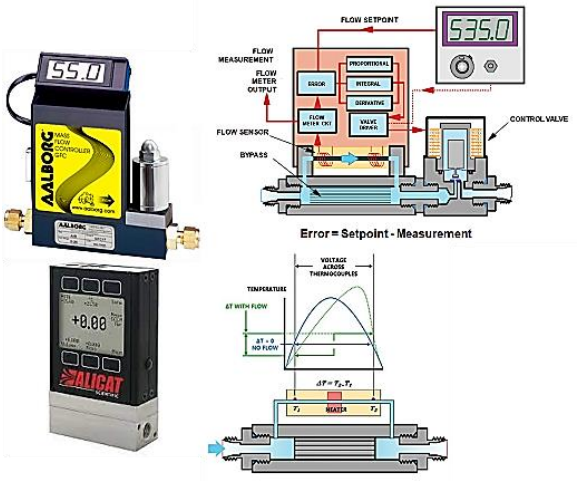


Figura 179. Mass flow controler.
https://www.aalborg.com/gfc-mass-flow-controller_o/21 | https://www.mks.com/mass-flow-technology-technote

Entre as marcas mais conhecidas, tem-se a Siemens, Aaborg e a MKS, já utilizadas há bastante tempo. Há 20 anos, quando o uso desses equipamentos começou a se popularizar, havia poucas opções no mercado. No entanto, atualmente, há dezenas de marcas disponíveis. Além das opções mais caras e precisas, existem alternativas mais simples e baratas, os rotâmetros, que podem ser encontradas em sites de comércio eletrônico. Embora não ofereçam um controle tão preciso, esses equipamentos ainda são capazes de fornecer informações importantes sobre o fluxo de gás utilizado no processo.

Figura 180. Rotâmetro. *https://eu.flukecal.com/fr/rotameter-calibration*

É também importante verificar a pressão de entrada, pois o fluxo pode ser limitado por essa pressão. Embora o que importe no final seja a vazão, é necessário considerar a pressão, pois ela pode afetar a medição. Por isso, ao comprar um rotâmetro, figura 180, escolha um modelo que suporte a pressão de entrada necessária e a vazão adequada para o processo. As unidades de medida são normalmente em litros por minuto, mas podem ser convertidas em metros cúbicos por hora, por exemplo.

3.7 Umidificadores

Utilizam-se umidificadores específicos para a membrana do Stack PEM., figura 181. A membrana precisa estar umidificada para funcionar adequadamente, mas quando é exigida muita potência, a temperatura aumenta e a membrana pode secar. Nesse caso, é necessário utilizar um umidificador externo para manter a membrana umidificada.

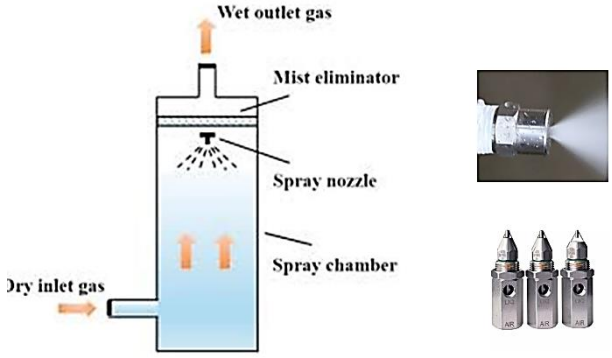


Figura 181: Umidificador por aspersão. https://www.spray-nozzle.co.uk/spray-nozzles

Algumas empresas, como a Toyota, utilizam membranas mais finas, porém isso pode causar um problema chamado crossover, que é a passagem de hidrogênio molecular através da membrana. Para contornar esse problema, é possível utilizar umidificadores com sprays dispersores que diminuem o tamanho das partículas de água e facilitam a evaporação.

Existem bicos específicos para a umidificação, semelhantes aos utilizados nas câmaras de inspeção de combustível de veículos. Esses bicos produzem micropartículas de água que facilitam a umidificação sem condensar a água que possa pingar e prejudicar o desempenho do sistema.

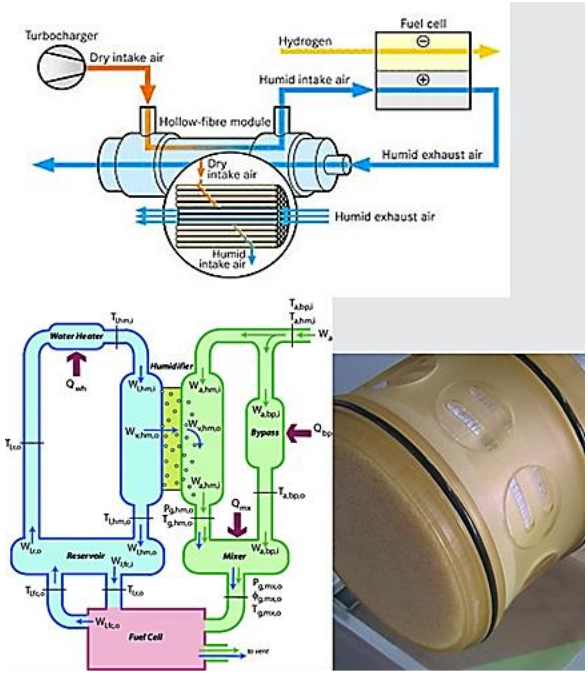


Figura 182. Umidificadores por fibras e membrana. Fonte: http://www.hydrogenforecast.com/

Um dos métodos de umidificação é o sistema por membrana, que utiliza tubos de membrana de Nafion. O Nafion é um material polimérico que possui alta condutividade iônica e é capaz de umidificar o hidrogênio por meio de uma auto umidificação. Esse método é prático e eficiente, mas existem outras opções de materiais para a produção de células a combustível.

É possível também umidificar o ar utilizado no processo, pois esse ar contém 21% de oxigênio e pode secar a membrana. Para isso, pode-se utilizar um umidificador que aumente a temperatura da água, o que ajuda a umidificar mais o oxigênio. Esse processo aproveita o calor residual do Stack para aquecer a água e garantir uma umidificação adequada.

É importante destacar que a passagem de hidrogênio pela membrana pode ser um problema, pois pode ocorrer difusão de hidrogênio por meio da água. Para minimizar esse problema, é possível trabalhar com a pressão da coluna de água maior que a pressão de gás, evitando a passagem de água. Porém, é necessário um sistema de controle que acuse essa difusão.

Em resumo, a umidificação é um processo fundamental para o funcionamento das células a combustível e deve ser feito de forma adequada para garantir a eficiência do sistema, figura 183 e 186. O uso de materiais adequados e a utilização de métodos eficientes de umidificação são essenciais para a utilização de Hidrogênio Verde de forma sustentável.

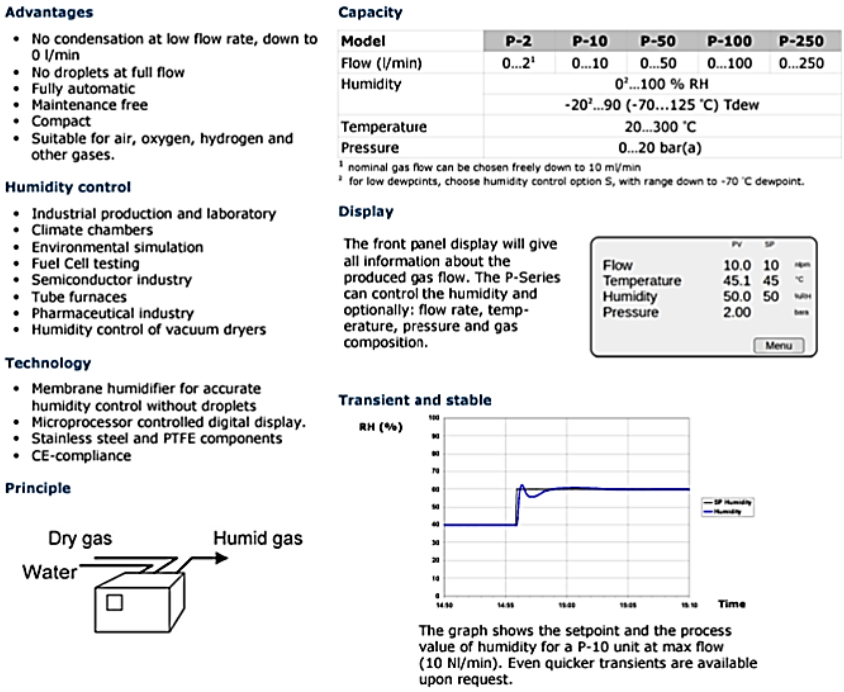


Figura 183. Exemplo de catálogo de umidificador por membrana. https://cellkraft.se/humidifiers/flow-through-humidifiers/

Figura 184. Sistema de umidificação da Celkraft
https://cellkraft.se/humidifiers/flow-through-humidifiers/

A umidificação é uma etapa importante para a produção de energia a partir do hidrogênio. No passado, o sistema de umidificação por meio de placas de umidificadores era muito comum, mas atualmente há outras tecnologias mais avançadas.

Para utilização em carros movidos a hidrogênio, é importante que o umidificador esteja completamente unido ao Stack, a fim de otimizar a eficiência do sistema. Existem umidificadores próprios para carros movidos a hidrogênio disponíveis no mercado, mas para simular a umidificação em laboratórios, os umidificadores convencionais são mais adequados.

Atualmente, algumas empresas utilizam sua própria membrana, como a Toyota, dispensando o uso de umidificadores externos. No entanto, em alguns veículos da Mercedes-Benz, a umidificação externa ainda é utilizada para obter maior potência. Em futuros caminhões movidos a hidrogênio, a auto umidificação deve ser adotada, tornando o processo ainda mais eficiente.

Figura 185. Transdutores de pressão e CLP.
https://rucken.com.br/transmissor-de-pressao/?gclid=CjOKCQjw-fmZBhDtARIsAH6H8qjZRRDI-6rX1JhA6uxKlhC48EAkvQi8hK5u5xdUdEklOWrK5GcXaNIaAgj2EALw_wcB

Na instalação do sistema de hidrogênio, é importante incluir transmissores de pressão, vazão e temperatura, figura 185. Esses transmissores de pressão são inseridos na linha do sistema, mas é necessário ter uma série P para controlá-los corretamente. Para isso, é preciso ter um algoritmo de controle que seja eficiente. Antes de iniciar qualquer sistema de hidrogênio, é essencial fazer um planejamento detalhado e projetar um sistema de controle de vazão adequado.

É importante dimensionar corretamente os transdutores para pressão e vazão, escolhendo o modelo mais adequado para o seu projeto. Existem modelos com preços variados, desde os mais baratos até os mais caros, mas é importante lembrar que a escolha de componentes de qualidade é vital para o sucesso da sua instalação. Afinal, um transdutor que não funciona de forma correta pode prejudicar todo o funcionamento da sua planta.

3.8 Eletrônica de monitoração e controle

O controle e a monitoração do sistema são de extrema importância para garantir sua eficiência e segurança. Para isso, é necessário monitorar constantemente as variáveis como pressão, temperatura e vazão, utilizando transmissores específicos para cada uma delas.

Ao escolher os transdutores, é importante considerar a qualidade dos componentes para evitar possíveis falhas que podem prejudicar a planta inteira. É preciso ter um algoritmo de controle bem estruturado e dimensionar corretamente os transdutores de pressão e vazão.

A monitoração pode ser feita de forma online ou presencial. No entanto, é importante garantir a segurança do sistema, evitando possíveis ataques de hackers. Nesse caso, é possível fazer o controle no local e permitir apenas a parada de emergência online.

Na elaboração do algoritmo de controle e monitoração, é necessário definir as variáveis que serão monitoradas e controladas, de acordo com as necessidades específicas de cada sistema. Dessa forma, é possível garantir a eficiência e segurança de sistemas que usam Hidrogênio Verde ou hidrogênio de baixo carbono.

Para desenvolver um sistema de controle, é necessário definir o processo, a planta e o sinal. Esses três elementos são importantes para que o sistema seja controlado adequadamente. O processo pode ser químico, físico, econômico ou biológico, ou ainda o pouso de uma aeronave. Já a planta pode ser um avião, carro ou motor, por exemplo. O sinal, figura 186, é a medição de grandezas como tensão, potência, corrente, vazão de água e de ar, entre outras.

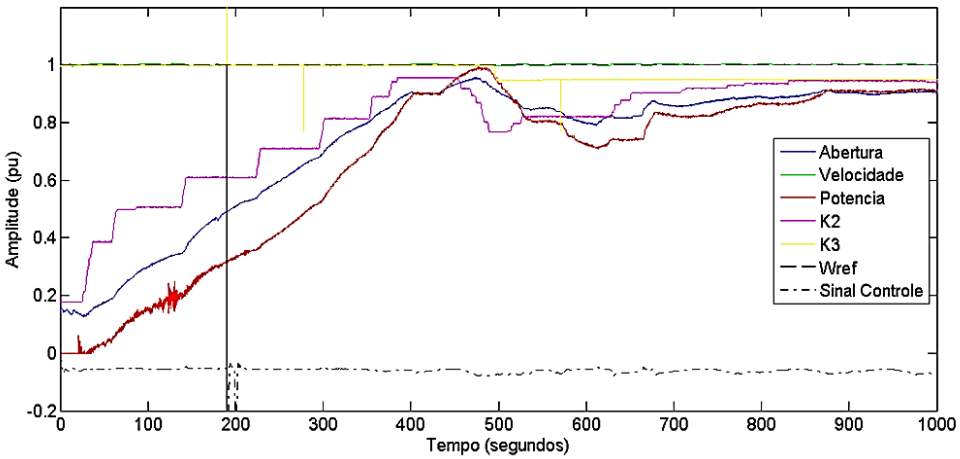


Figura 186. Diagrama com sinais de sistema de controle.

Depois de definir o processo, planta e sinal, é preciso interligar esses sistemas por meio do sistema de controle. É importante determinar qual desempenho se espera do sistema para que ele possa ser controlado de forma adequada. Quem trabalha com automação precisa ter conhecimento desses elementos para saber a sensibilidade do sinal que está sendo monitorado. Essa compreensão é fundamental para que o sistema de controle possa ser desenvolvido de forma eficiente e segura.

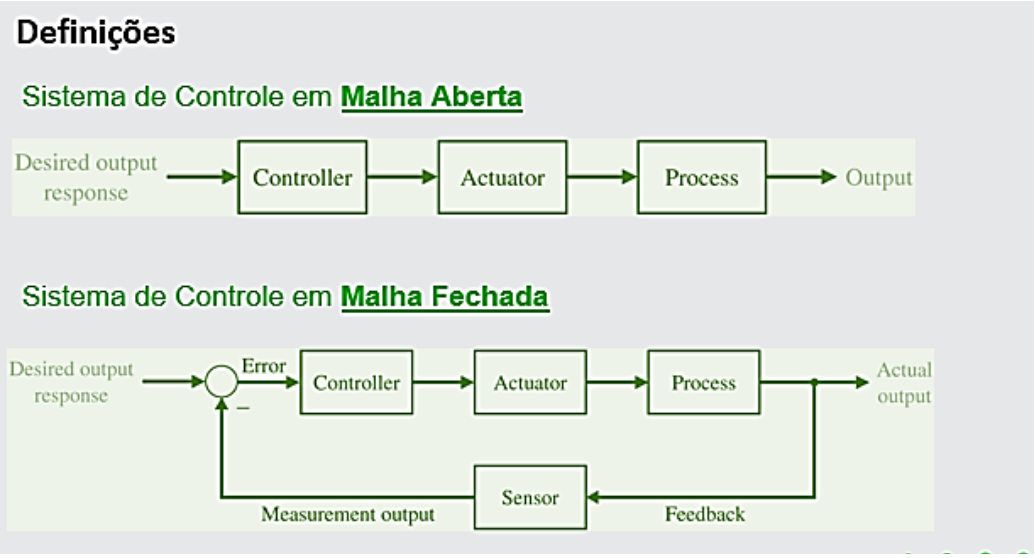


Figura 187. Representações esquemáticas de sistemas de controle em malhas aberta e fechada.

Na automação, figura 188, existem dois tipos de sistemas de controle: os de malha aberta e os de malha fechada. Por exemplo, quando se dirige um carro em linha reta a 60 km/h, o motor deve girar a cerca de 4.000 rotações por minuto. No entanto, se o veículo se encontra em uma ladeira íngreme, ele não manterá a velocidade de 60 km/h com 4.000 rotações por minuto, porque não há feedback da variável de inclinação da ladeira no sistema de controle em malha aberta.

No sistema em malha fechada, tem-se feedback. Um sensor informa que o carro não está mantendo a velocidade desejada de 60 km/h com 4.000 rotações por minuto. O sistema então ajusta a velocidade para atingir a saída desejada. No caso da ladeira, o sistema aumentaria as rotações do motor para manter a velocidade de 60 km/h. O procedimento inicial de 4.000 rotações seria descartado e ajustado de acordo com a nova condição.

Em outras situações, como no caso de um caminhão supercarregado a 60 km/h, precisa-se considerar também o limite de potência do motor, garantindo-se que a potência nominal do motor não será ultrapassada. Ter um sistema de controle eficiente, figura 190, é crucial em tais casos para garantir o desempenho adequado do veículo e a segurança da operação.

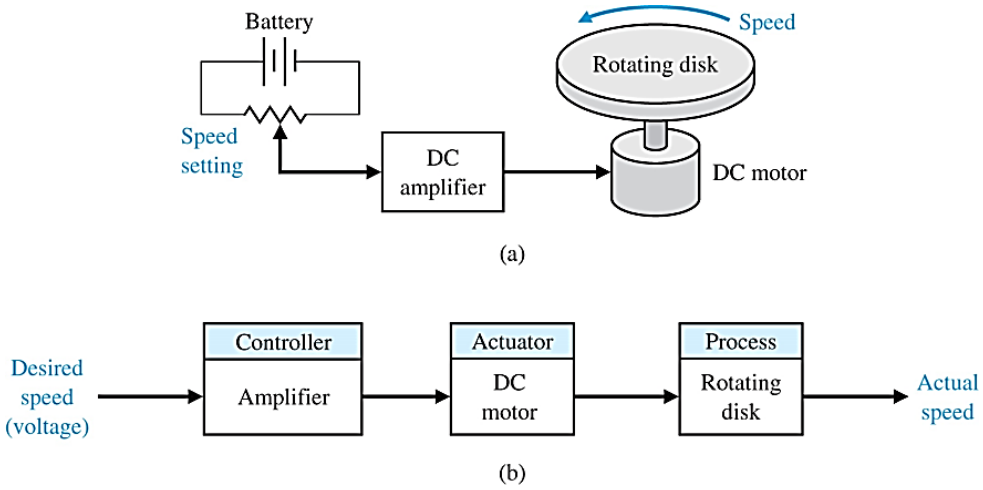


Figura 188. Exemplo de sistema de controle.

Ao se pensar em um sistema de armazenamento de energia, como um banco de baterias, é importante considerar o uso de um conversor CC-CC alimentando o banco de baterias. O conversor cc-cc é utilizado para controlar a tensão do banco de baterias de acordo com especificação do banco. O controlador de tensão do banco de baterias garante que a tensão na saída do conversor cc-cc seja mantida constante.

Na Fig. 189(a) é apresentada uma planta de um motor cc alimentado por uma fonte de tensão. Acoplado ao eixo girante do motor há um tacômetro como sensor de velocidade. Essa planta é representada em diagrama de blocos na Fig. 189(b) como um circuito em malha fechada. Uma vez determinada a velocidade de rotação do motor, a velocidade real da máquina é obtida do tacômetro, que retroalimenta a planta, que, em havendo variação da velocidade do motor, o erro aciona o controlador corrigindo a velocidade da planta.

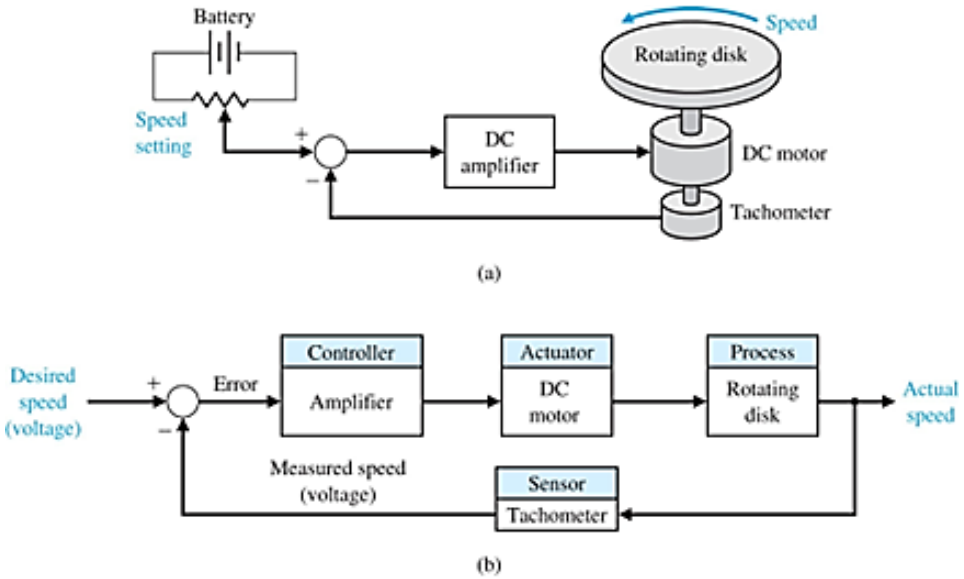


Figura 189. Exemplo de sistema de controle

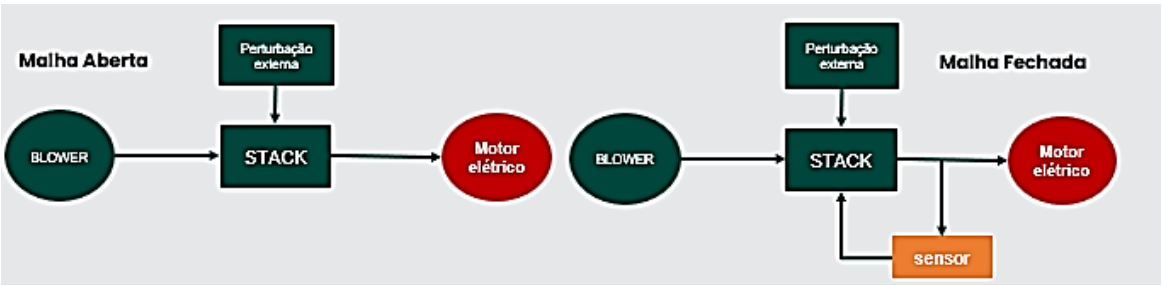


Figura 190. Representação de um sistema em malha aberta / malha fechada:

A Fig. 190 apresenta um esquemático de dois sistemas: um em malha aberta e outro em malha fechada. O controle em malha aberta é apresenta como vantagem ser de baixo custo e fácil implementação. Entretanto apresenta como desvantagem não haver realimentação da variável de saída.

Em um veículo em uma estrada plana, para manter a velocidade constante em 60 km/h, o motorista deve aplicar uma força X no pedal do acelerador, que é a entrada do sistema. No entanto, sem um mecanismo de realimentação, o veículo sempre produzirá o mesmo torque para uma determinada entrada X no acelerador. Ao enfrentar uma subida, o torque produzido por X não será mais suficiente para manter a velocidade em 60 km/h, pois haverá perturbações no sistema, como a desaceleração gerada pela força gravitacional. Esse problema não aconteceria se o controlador operasse em malha fechada, que apresenta como vantagem um maior controle de velocidade e mais eficiente apesar de um aumento no custo.

No entanto, quando há um sensor de velocidade, o sistema de controle pode ajustar a saída de acordo com as informações em tempo real, aumentando o torque do acelerador para manter a velocidade desejada mesmo diante das perturbações externas. Como mencionado, é um sistema em malha fechada, em que há um rastreamento da saída e um controle mais preciso.

No sistema de uma célula a combustível, é importante considerar as perturbações externas e ter sistemas de controle eficientes para lidar com elas. Por exemplo, o sistema de soprador, Stack e motor elétrico podem ter um sensor de potência para abrir a válvula para aumentar o ar quando

há uma perturbação externa que exige mais potência. Esta operação requer que o controle opere em malha fechada, como a quase totalidade dos sistemas de controle.

É importante lembrar que, assim como nos carros e em outros processos que requerem transformação energética, a eficiência no uso de energia também é uma preocupação no contexto do Hidrogênio Verde.

Assim como nos carros, em que o preço do combustível é um fator crucial para o consumidor, o preço do Hidrogênio Verde é um fator determinante para a sua adoção em larga escala. Além disso, a preocupação com o meio ambiente também é um aspecto importante na escolha do uso dessa tecnologia, pois ela não emite gases poluentes, contribuindo para a redução da emissão de gases de efeito estufa.

Dessa forma, a utilização do Hidrogênio Verde se torna uma escolha estratégica e sustentável, com a possibilidade de redução de custos e preservação ambiental.

Existem diferentes tipos de sistemas de controle, figura 191, sendo os mais comuns o manual e o mecânico. No sistema de controle manual, é comum o uso de boias para indicar o nível de líquidos, por exemplo. Já no controle mecânico, é possível utilizar o “olhômetro”, ou seja, observando o nível de líquido com os próprios olhos e ajustando-o manualmente.

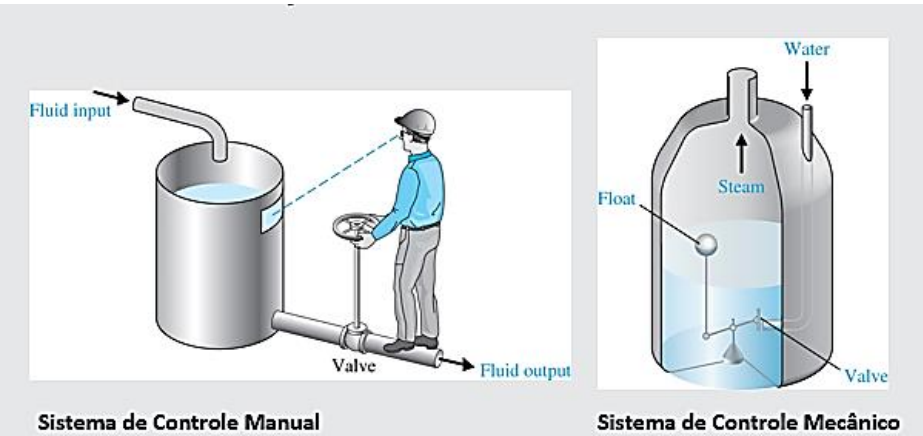


Figura 191. Sistema de controle

No entanto, para garantir ainda mais segurança e eficiência, é importante contar com sistemas de automação, que utilizam tecnologias como sensores e atuadores para monitorar e ajustar automaticamente os processos, figura 192. Além disso, é recomendado ter redundância nos sistemas de controle, utilizando mais de uma tecnologia para garantir a confiabilidade do processo.

Portanto, tanto os sistemas de controle manual e mecânico quanto os sistemas de automação são importantes na tecnologia de produção/uso do Hidrogênio Verde, cada um com suas vantagens e desvantagens, e a redundância é uma prática recomendada para garantir a segurança e eficiência do processo.

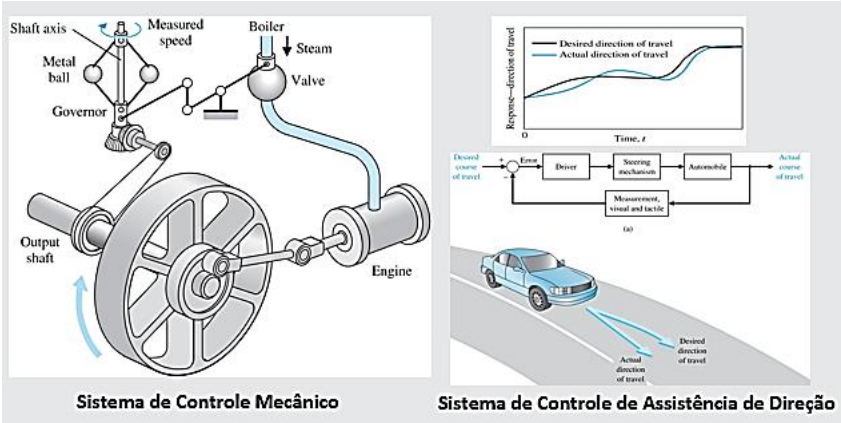


Figura 192. Sistema de controle

A eletrólise da água é um processo de obtenção de hidrogênio e oxigênio usando uma fonte externa de energia elétrica para alimentar o eletrolisador. A eletrólise é uma tecnologia dominada, entretanto o uso do hidrogênio como vetor energético e nas quantidades necessárias à descarbonização, para um processo seguro é necessário controlar diversos parâmetros, como a corrente elétrica, a temperatura e a pressão dos gases.

Existem diferentes sistemas de controle que podem ser utilizados para isso, como sistemas de válvulas e controladores eletrônicos, responsáveis por garantir que a produção de hidrogênio seja realizada de forma eficiente e segura. Além disso, existem sistemas de controle de direção, que podem ser utilizados para direcionar o fluxo de hidrogênio produzido para diferentes aplicações, como a alimentação de células de combustível ou o armazenamento em tanques.

É necessário que sejam utilizados algoritmos e tecnologias avançadas para tornar o processo mais eficiente e econômico, permitindo que o Hidrogênio Verde seja produzido e usado em larga escala e utilizado em diversas aplicações.

Figura 193. Sistema de controle de velocidade em malha fechada.

Como mencionado, um sistema de controle pode ser em malha aberta ou malha fechada, figura 193, onde se realimenta a variável que se quer controlar. Os sistemas em malha aberta são mais raros ou utilizam o ser humano como controle de forma a “fechar a malha”. Então pode-se definir dois termos importantes em um sistema em malha fechada:

- Variável controlada: Grandeza ou condição que é medida e controlada. Normalmente é a saída da planta.
- Sinal de controle: Grandeza ou condição modificada pelo controlador, de modo que afete o valor da variável controlada.

Existem diversos dispositivos e sistemas que podem ser utilizados para medir e controlar essas grandezas, como um medidor de velocidade para controlar a vazão de gás, ou um CLP (Controlador Lógico Programável) para realizar o controle automático de processos industriais. O importante é escolher os sistemas mais adequados para cada aplicação, de forma a garantir eficiência e confiabilidade do processo.

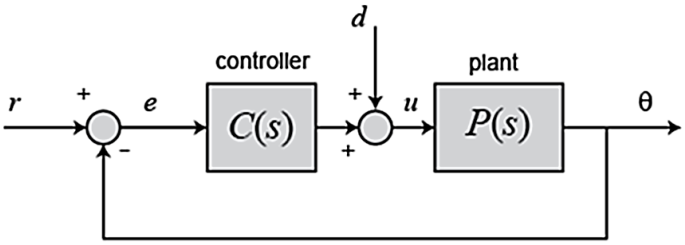


Figura 194. Representação esquemática de distúrbio em planta,

O Distúrbio é um sinal ou adversidade que tende a afetar o valor da variável controlada (saída). A classificação pode ser interna ou externa: Interno: é gerado dentro do sistema. ex.: erros de modelagem, variações paramétricas e o externo: é gerado fora do sistema, se comporta como um sinal de entrada no sistema. ex.: ruídos.

Tem-se os distúrbios que podem afetar a variável controlada de um sistema eletroquímico de célula a combustível. Esses distúrbios podem ser classificados como internos, externos, erros de modelagem e ruído. O ruído, em especial, pode ser um grande problema na eletrônica de potência e pode interferir no funcionamento dos controladores.

No início do desenvolvimento de um sistema, figura 195, de célula a combustível ou do eletrolisador, é muito importante verificar se o ruído gerado pelo inversor, comumente chamado de interferência eletromagnética - EMI, pode interferir nos controladores da célula a combustível ou do eletrolisador.

- Sistemas Estáticos: respondem instantaneamente à excitação aplicada e a resposta não depende de condições anteriores (condições iniciais) à aplicação da excitação. São representados na forma de equações algébricas. Ex.: tensão em um resistor.
- Sistemas Dinâmicos: possuem memória, isto é, seu comportamento depende de condições iniciais. O modelo matemático sempre inclui equações diferenciais. Ex.: Tensão em um indutor.
- Sistema linear: um sistema é linear se ele satisfaz ao princípio da superposição, isto é, possui as características de aditividade e homogeneidade.

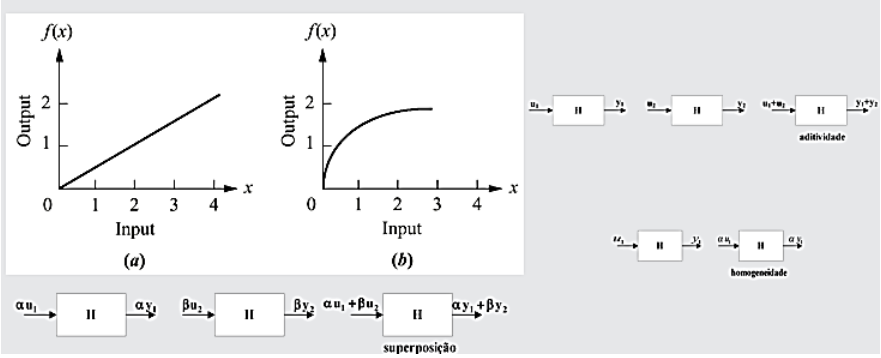


Figura 195. Características de saída de sistemas.
Fonte: Nise, N. – Engenharia de Sistemas de Controle, 3ª ed., LTC, 2000.

Os sistemas lineares, que são aqueles que obedecem ao princípio de superposição, são importantes na construção de sistemas de controle. Eles são caracterizados pela aditividade homogênea, o que significa que a saída do sistema é proporcional à entrada. Existem também sistemas estocásticos, que são aqueles que incluem elementos aleatórios ou imprevisíveis.

Tanto os sistemas lineares quanto os estocásticos são importantes no controle de sistemas determinísticos e multivariáveis. Por isso, o estudo desses sistemas é crucial para a engenharia de Hidrogênio Verde.

- Sinal discreto: É definido sobre uma variável independente discreta (instantes específicos do tempo):
- Amostrado: A amplitude do sinal discreto assume uma faixa contínua de valores.

Sistema discreto é variável independente discreta. Entra por amostragem.

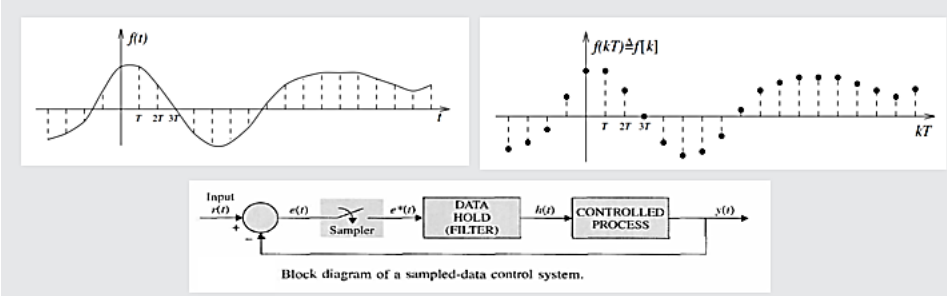


Figura 196. Sinal contínuo versus discretizado.

A lógica Fuzzy, ou difusa é uma técnica de controle que atua como o ser humano. Exemplo: ao abrir uma porta o ser humano percebe a distância que está da porta e abre, não é necessário se estar a uma distância precisa da porta, como agem os sistemas de controle convencionais. Da mesma forma, um comandante de um navio faz aproximações sucessivas ao porto até aportar o navio.

O sistema Fuzzy é muito utilizado na indústria química e em sistemas de controle de baterias. Ele permite que as decisões sejam tomadas de maneira mais flexível e menos precisa, sendo capaz de lidar com dados imprecisos ou incompletos. Esses sistemas são responsáveis por garantir que as variáveis controladas sejam mantidas dentro de limites seguros e desejados.

3.9 Modelagem de Sistemas Físicos

É importante mencionar que existe um sistema de modelagem, figura 197, utilizado para simular o comportamento do sistema de produção de hidrogênio. Existem diferentes tipos de sistemas de modelagem, como o físico, que se baseia em modelos matemáticos representando as equações físicas do processo, e o rotacional, que utiliza modelos estatísticos para analisar o comportamento do sistema em diferentes condições. Ambos são importantes para o desenvolvimento de estratégias de controle e otimização do processo de produção de hidrogênio.

Modelagem Fenomenológica:

- Definir os componentes do sistema;
- Aplicar as leis Físicas;
- Representar o sistema em forma de equações diferenciais ou variáveis de estado.

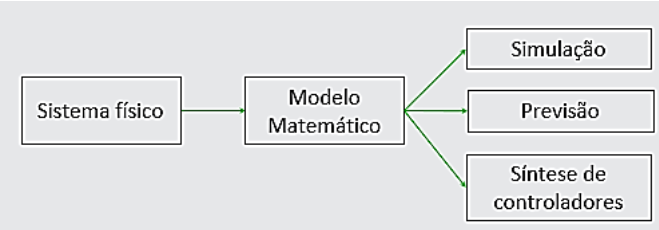


Figura 197. Técnicas de modelagem.

3.10 Modelagem de Sistemas Mecânicos Rotacionais

Os sistemas mecânicos são fundamentais para o funcionamento dos motores elétricos, figuras 198 e 201, incluindo os motores de indução da WEG utilizados em Itaipu. Esses sistemas podem ser de dois tipos: rotacionais e de atuação. O sistema mecânico rotacional é responsável por transmitir o movimento do motor para o eixo de saída, enquanto o sistema mecânico de atuação atua em outros componentes do sistema, como válvulas e direção. Ambos os sistemas requerem controle para operar corretamente.

- São elementos forçados a girar em torno de um eixo. O movimento rotacional está associado a torques aplicados aos elementos.

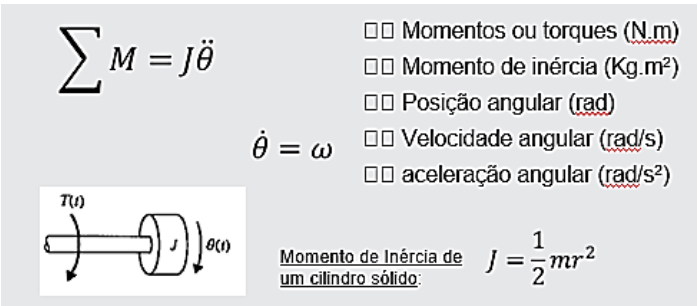


Figura 198. Dinâmica de sistema rotativo.

Figura 199. Exemplos de inércia de rotor.

3.11 Modelagem de Sistemas Eletromecânicos

Os sistemas dinâmicos são essenciais para a produção de Hidrogênio. É importante entender como funciona a dinâmica do processo de produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água, por exemplo. Por meio de modelagem matemática e simulação computacional, é possível prever como

o sistema irá se comportar em diferentes condições, permitindo uma melhor tomada de decisões na operação e controle do processo. Todos esses modelos entram no sistema de monitoramento e controle, garantindo a eficiência e segurança na produção e uso de Hidrogênio Verde.

- **Modelagem do Motor CC controlado pela armadura, figura 200.**

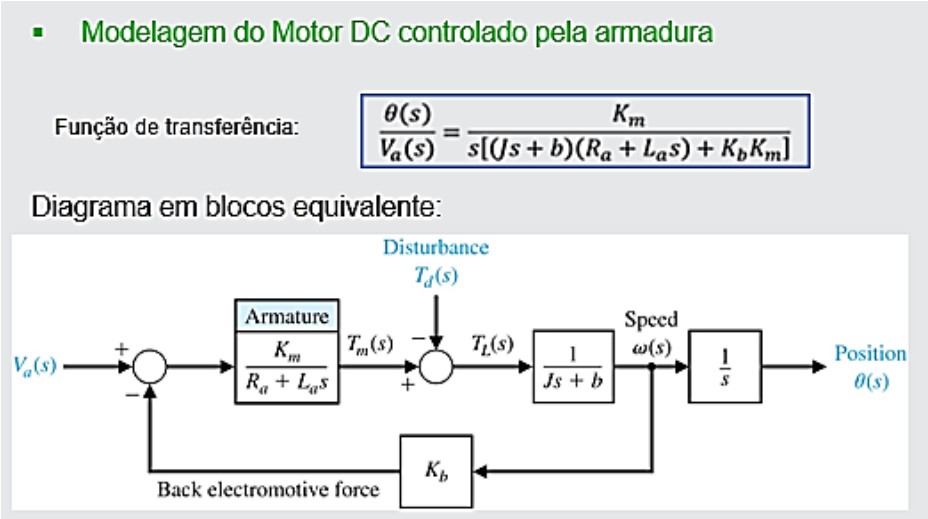


Figura 200. Linearização de Sistemas Não Lineares

- **Linearização de sistemas não lineares.**

Grande parte da teoria dos sistemas de controle foi desenvolvida para sistemas lineares, figura 201, mas, os sistemas reais são quase que totalmente não lineares. Há técnicas de linearização de sistemas não lineares, onde se lineariza o sistema não linear em torno do ponto de operação. A validade de um modelo linear aplicado a um sistema real (não linear) vai depender de quanto a resposta linear se afasta da real resposta do sistema. Há técnicas de modelamento de sistemas não lineares, mas em muitos casos o modelo pode ser substituído por equações lineares equivalentes e mais simples. O estudo de sistemas não lineares está for do contexto desse livro.

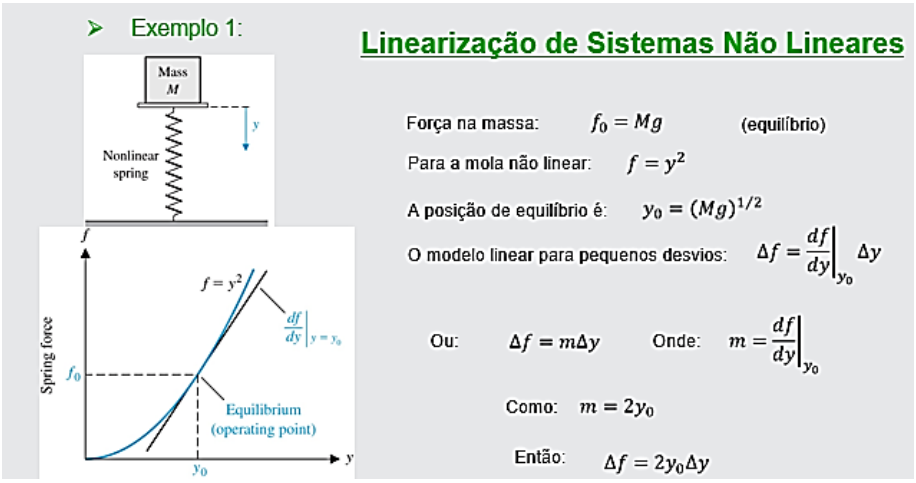


Figura 201. Modelagem de Sistemas Dinâmicos: Modelos em Diagramas de Blocos

- **Modelagem de sistemas dinâmicos, figura 202 e 203.**

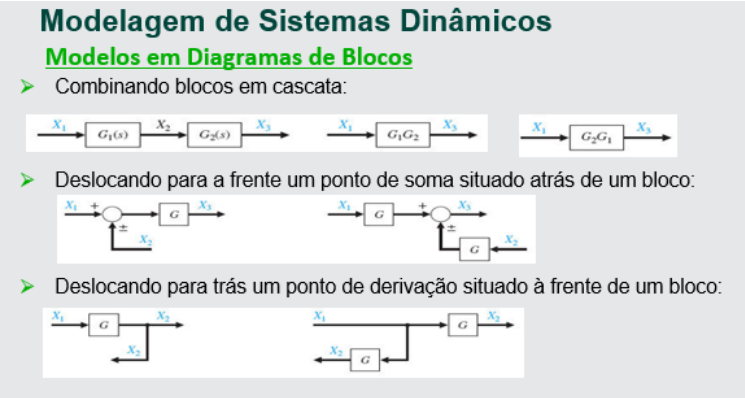


Figura 202. Sistemas de controle

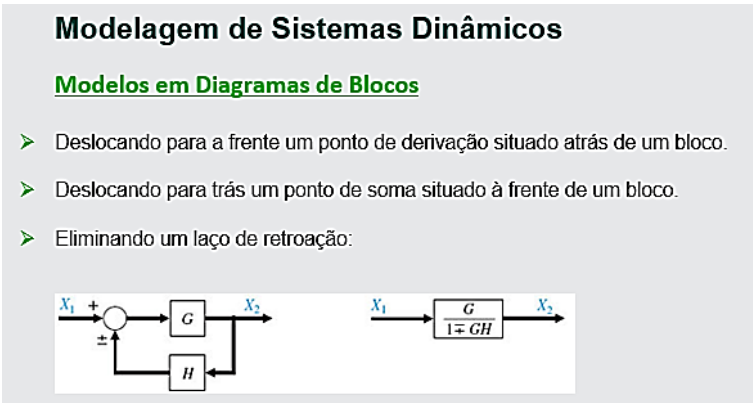


Figura 203. Operações em diagramas de blocos via função de transferência.

Os modelos matemáticos são fundamentais para o entendimento do funcionamento dos sistemas de Hidrogênio. Eles são utilizados na programação de CLPs e algoritmos de controle, e a resposta do sistema pode variar de acordo com os componentes utilizados. É importante conhecer as características de cada modelo, como as equações que descrevem o comportamento do sistema e os parâmetros que influenciam no seu desempenho. Com essas informações, é possível otimizar a operação do sistema, garantindo a eficiência e a segurança em sua operação.

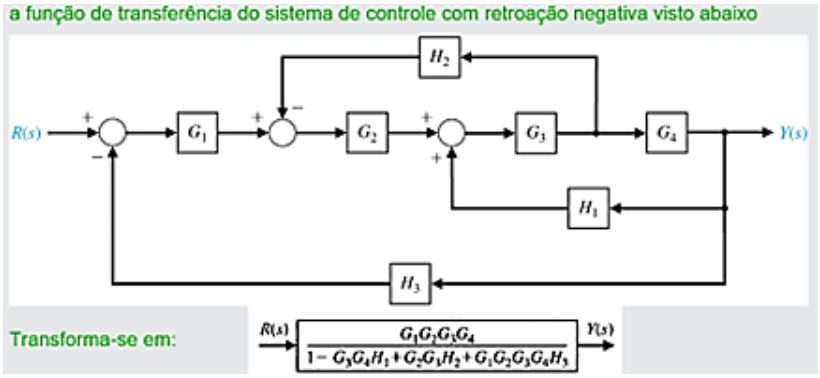


Figura 204. Transformações em diagramas de blocos via função de transferência

Por exemplo, em um sistema de hidrogênio, temos diversos componentes que trabalham em conjunto. Um desses componentes é a célula a combustível, que pode ser combinada com uma bateria ou um ultracapacitor,

Na célula a combustível, a energia é gerada por meio de um processo de reação química entre o hidrogênio e o oxigênio do ar, produzindo eletricidade, calor e água. Para utilizar essa energia no motor elétrico, é necessário elevar a tensão gerada pela célula a combustível, que em média fica no valor de 60 V para valores adequados à inversão para corrente alternada em 220 V ou 380 V. A elevação da tensão em corrente contínua para outro valor em corrente contínua pode ser feita por um conversor estático chamado de conversor boost ou elevador.

Para garantir a eficiência energética, pode ser utilizado um banco de baterias ou ultracapacitores para armazenar a energia gerada pela célula a combustível. A diferença entre eles é que o ultracapacitor armazena a energia por segundos, sendo capaz de carregar e descarregar muito rapidamente, enquanto a bateria pode armazenar a energia por mais tempo, mas tem um tempo de carregamento mais lento devido a sua resistência interna que é alta quando comprada com a resistência série equivalente do ultracapacitor.

Com essa combinação de componentes, é possível obter um sistema de Hidrogênio Verde eficiente e sustentável, capaz de alimentar motores elétricos e garantir uma fonte limpa de energia.

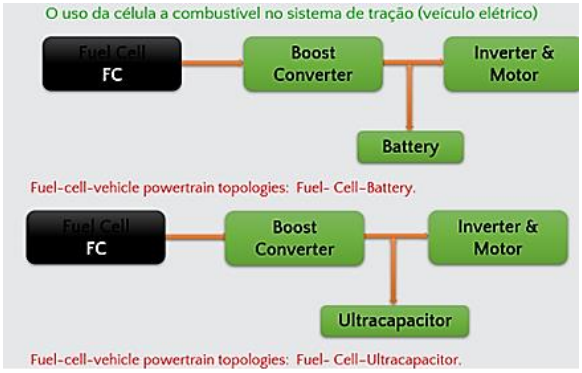


Figura 205. Diagramas de energia em veículo híbrido a célula a combustível.

O que é Eletrônica de Potência e o que são conversores?

- Eletrônica de potência é uma tecnologia que trata da aplicação de dispositivos semicondutores e componentes passivos associados para controle e condicionamento da energia elétrica.
- As chaves e elementos passivos associados formam os conversores estáticos ou circuitos de eletrônica de potência.
- Conversores são estruturas feitas de chaves semicondutoras operando em alta frequência quando comparada a variações na fonte de energia (fonte de tensão).

Existem sistemas importantes para a conversão de energia elétrica para os motores de veículos movidos à célula a combustível. Um exemplo é o conversor Boost, figura 207, que eleva a tensão da célula a combustível para o inversor que alimenta o motor elétrico. Além disso, há também a bateria que pode ser carregada pela célula a combustível e utilizada como fonte de energia para o motor elétrico. Os ultracapacitores que armazenam energia por alguns segundos e de forma rápida, é uma opção a ser usada conjuntamente com a bateria.

Para fazer todo esse sistema funcionar, é necessário ter uma eletrônica de potência que seja capaz de controlar o fluxo de energia elétrica em distintas potências. Uma característica própria de sistemas eletroquímicos é a polarização, ou seja, em potencial de circuito aberto, a tensão é alta e diminui com o aumento da corrente fornecida. Há, portanto, a fundamental exigência dos conversores estáticos capazes de trabalhar com tensões constantes sem a produção de ruídos ou a redução do rendimento do conversor.

A empresa sueca Kraft Powercon produz fontes de CC de forma robusta e confiável e com alta eficiência, para grandes instalações de hidrogênio com base na tecnologia a IGBT, com rendimento superior a 90% para corrente nominal e fator de potência também superior a 90%.

A Fig. 206 mostra a teoria de funcionamento de um conversor estático, no caso um conversor CC-CC. Na Fig. 206 são exemplificados dois modelos para redução de tensão de uma fonte CC: um modelo utilizando um resistor e outro modelo utilizando chaves estáticas (elementos série e paralelo) para produzir a queda de tensão. No caso da figura à esquerda, a queda de tensão é produzida pelo resistor, com perda de rendimento. Já a figura à direita a queda de tensão é produzida por chaves, o que torna o conversor estático, em teoria, com rendimento 100% já que, se há tensão na chave, a corrente é nula (chave aberta). Se há corrente, a tensão é nula. Portanto, as chaves são elementos que não produzem perdas de energia pois, havendo corrente, não há tensão, e vice-versa.

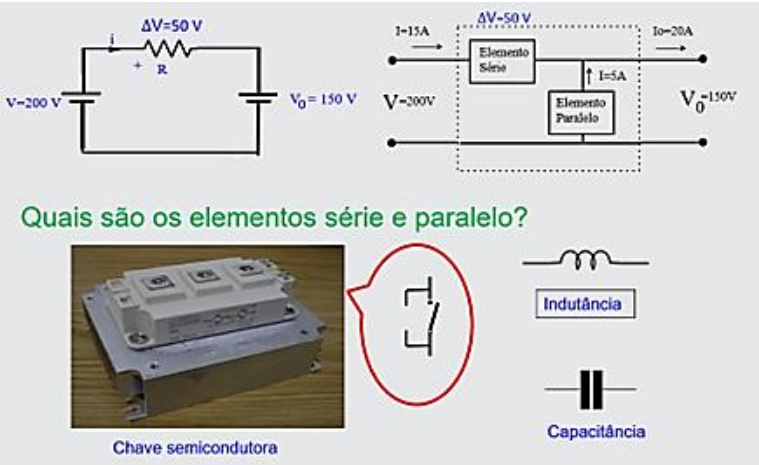


Figura 206. Disposição de elementos em série ou paralelo.

No caso da célula a combustível, é necessário um conversor elevador (boost) que eleve a tensão CC de entrada do inversor e permitir que o motor de corrente alternada opere em tensões nominais de 220 V ou 380 V trifásicas.

É possível também utilizar um banco de baterias e/ou ultracapacitor que sejam alimentados com energia elétrica pela célula a combustível para alimentação do motor.

É importante garantir a tensão de operação dos componentes, incluindo os capacitores, ultracapacitores, baterias de íon-lítio e célula a combustível.

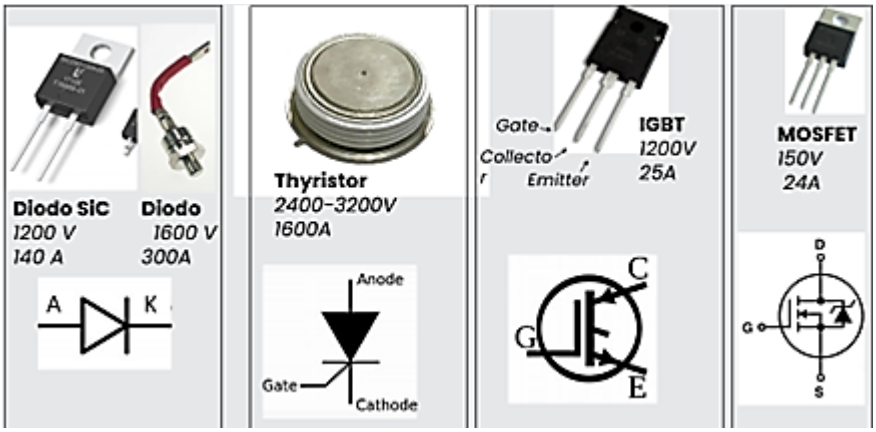


Figura 207. Chaves estáticas

A eficiência de um conversor estático depende das chaves que serão utilizadas. Existem diversas opções, como mostrado na figura 207, desde diodos até chaves como MOSFETs e IGBTs. Para tensões cerca de até 200 V os MOSFETs apresentam-se como uma solução para os conversores. Para tensões superiores a 300 V os IGBTs apresentam-se como as chaves mais adequadas. É importante destacar que MOSFETs e IGBTs operam em alta frequência quando comparado com variações na tensão de alimentação do conversor.

Figura 208. Conversores estáticos.

- **Conversores Estáticos**

São circuitos projetados para processamento da energia elétrica. Convertem energia elétrica da forma como é fornecida por uma fonte, na forma requerida por uma carga ou outra fonte de energia elétrica. Idealmente têm rendimento unitário. Entretanto, devido às resistências intrínsecas proporcionam um alto rendimento (acima de 95%, chegando a 99% em grandes conversores). Os conversores estáticos têm a vantagem de apresentarem rápida resposta e ter manutenção muito baixa, mas são fontes de correntes harmônicas e interferências eletromagnéticas.

Usam semicondutores como chaves. Estrutura formada basicamente por chaves semicondutoras, capacitores e indutores, portanto de alto rendimento. Importante destacar que as chaves estáticas, idealmente possuem apenas dois estados: Apresentam completo bloqueio ou oferecem irrestrita condução à passagem de corrente, portanto, podem processar altas quantidades de energia elétrica.

De uma forma geral, os conversores estáticos podem ser classificados de acordo com as tensões de entrada e de saída.

Os retificadores convertem uma tensão alternada em uma tensão contínua, comumente chamados de conversores ca-cc.

Os conversores cc-cc convertem uma tensão contínua em outra também em corrente contínua. Também recebem o nome de choppers ou fontes chaveadas.

Os inversores convertem uma tensão contínua em uma tensão alternada. Comumente chamados de conversores cc-ca.

Ha ainda os cicloconversores que convertem uma tensão alternada em outra também alternada.

- **Conversores CC-CC**

Em certas aplicações, algumas vezes é necessário transformar uma tensão CC em outra com magnitude diferente, seja em trens ou metrôs onde uma tensão de cerca de 4000V do sistema de distribuição é transformada em 300V na alimentação do sistema de acionamento do trem, ou então, a partir de 12V alimentar um equipamento de 120V.

Em sistemas de corrente alternada esta operação de baixar, figura 210, ou elevar, figura 211, a tensão é facilmente feita com um transformador. Em sistemas em CC a situação é bem diferente, e requer o uso de um conversor chaveado. Aplicação onde a fonte de alimentação disponível é em corrente contínua (CC), proveniente de um retificador não controlado (Diodos) ou banco de baterias e a carga necessita de uma tensão cc variável.

Os conversores CC-CC, figura 209, são usados em fontes para computadores, TV, equipamentos de som, aplicam-se também em tração, carros elétricos. Permitem freios regenerativos com economia de energia em sistemas com frequentes partidas e paradas. Têm ampla aplicação como reguladores de tensão contínua, carregadores de bateria e células a combustível.

Conversores CC-CC

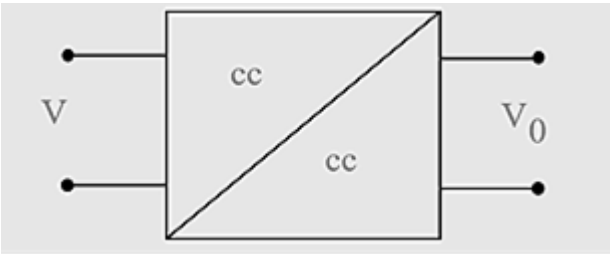


Figura 209. Esquemático de um conversor CC-CC

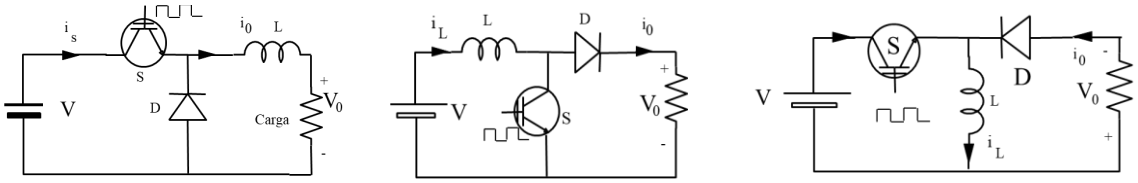
É importante destacar que os conversores cc-cc por usarem chaves ativas, portanto idealmente sem perdas, convertem uma tensão contínua em outra também em corrente contínua. A chave ativa opera em frequência alta, quando comparada com variações na tensão de entrada. É possível o uso de filtros para retirar componentes em alta frequência devido ao chaveamento.

Os conversores CC-CC podem ser classificados de acordo com a tensão de saída, podendo ser:

- Conversor abaixador ou conversor buck;
- Conversor elevador ou conversor boost;
- Conversor abaixador-elevador ou conversor buck-boost;

E ainda conversor SEPIC (Single-Ended Primary Inductance Converter);

- Conversor Cúk Conversor abaixador-elevador ou conversor buck-boost



a. Conversor CC-CC - abaixador b. Conversor CC-CC - elevador c). Conversor cc-cc abaixador- elevador

V_0= kV, 0<k<1
S é uma chave operando em alta frequência (MOSFET, IGBT)
D é comumente chamado de diodo de roda livre

f é a frequência de chaveamento
$k=t_1/T$ é o ciclo de trabalho
T é o período de chaveamento

Figura 212 Conversor CC-CC

- Operando em quatro quadrantes pela junção de um conversor abaixador e um elevador.

- **Conversores CC-CC abaixador**

A tensão de saída é uma amostra chaveada da tensão de entrada. A tensão e a corrente de saída apresentam ripple de alto valor. A frequência de chaveamento é fonte de interferência eletromagnética. A estrutura mostrada tem pouca aplicação por não conter elementos armazenadores de energia.

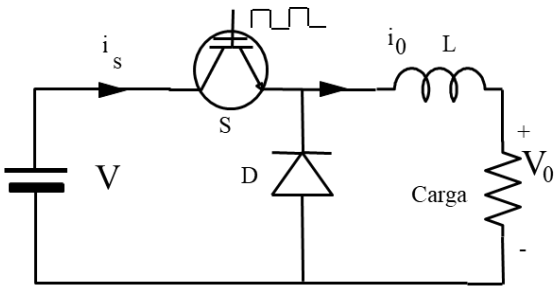


Figura 210 (A). Conversor abaixador

Tensão média $$V_0 = \frac{1}{T}\int_0^{t1} v_0(t)dt = \frac{t_1}{T}V = t_1 fV = kV$$

Corrente média $$I_0 = \frac{kV}{R}$$

Potência média $$P_0 = \frac{1}{T}\int_0^{t_1} v_0 i_0 dt = \frac{1}{T}\int_0^{t_1} \frac{v^2{}_0}{R} i_0 dt = \frac{kV^2}{R}$$

- Variações na corrente de carga são limitadas pela indutância
- A condução de corrente da fonte e descontínua
- A tensão de saída conserva a polaridade da tensão de entrada
- Deve ser protegido contra curto-circuito no diodo de roda livre.

Quanto maior a frequência de chaveamento e a indutância na saída, menor o ripple na corrente de carga. Conversor cc-cc Elevador

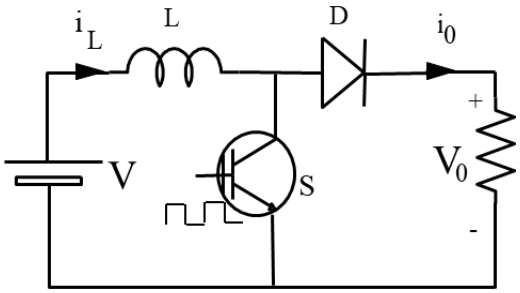


Figura 211 (B). Conversor cc-cc elevador

Quando a chave S conduz, a corrente aumenta armazenando energia na indutância. Quando a chave S é aberta a energia armazenada na indutância é transferida para carga a corrente iL(t) cai. A tensão de saída será a soma da tensão de alimentação com o valor de tensão na indutância.

O conversor elevador ou conversor boost, é muito usado para elevar a tensão cc de uma célula a combustível. A tensão na saída do conversor boost é usada como tensão de entrada no inversor quando se deseja conectar uma célula a combustível à rede.

O ripple na corrente de entrada varia em proporção inversa ao valor de L e f. Para se ter um L pequeno, aumenta-se o valor da frequência f.

- **Conversor cc-cc abaixador e elevador**

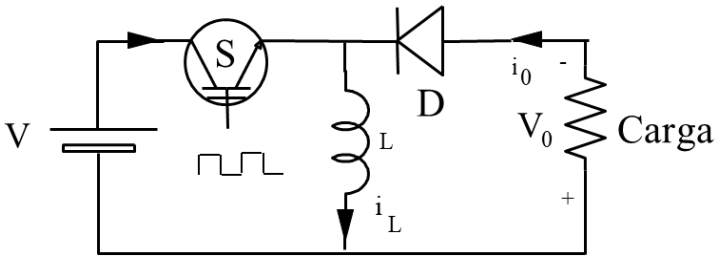


Figura 212 (C). Conversor cc-cc abaixador e elevador

Son =====> Energia é armazenada na indutância.
Soff =====> A energia da indutância é transferida para carga.

A polaridade da tensão de saída é invertida em relação à da tensão de alimentação.

Não há uma conexão direta entre entrada e a saída do conversor - Conversor indireto.

- A tensão de saída pode, teoricamente, variar entre (0 e μ), dependendo do valor de k.
- A polaridade da tensão de saída é invertida em relação à da entrada.
- Em caso de falha na chave a corrente de curto é limitada pela indutância.
- A corrente de entrada é descontínua, logo, altos picos de corrente circulam pela chave.
- A tensão de saída será abaixadora ou elevadora dependendo do ciclo de trabalho.
- O conversor será abaixador para k < 0,5 e elevador para k > 0,5.
- Apresenta característica de fonte de tensão na entrada e na saída.

- **Conversores cc-cc operando em 4 quadrantes**

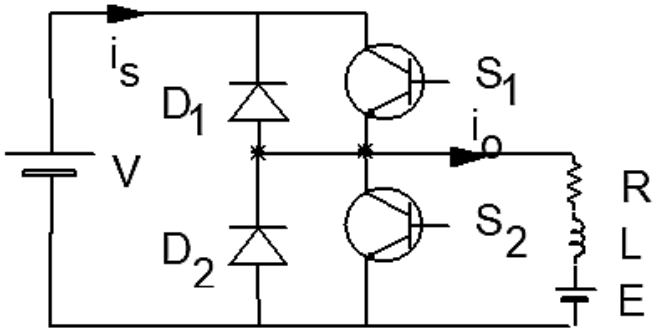


Figura 213... Conversores cc-cc operando em 4 quadrante

A combinação de operação das chaves (diodos e transistores) determina se o conversor será abaixador ou elevador.

O conversor será abaixador quando S1 conduz durante t1, transferindo energia da fonte para a carga. Quando S1 abre, a corrente de carga, que é indutiva, circulará por D2. Em ambas as situações a tensão e a corrente na carga são positivas.

O conversor elevador é composto pela operação de S2 e por D1 durante o tempo em que S2 permanece aberta. Neste modo, quando S2 está conduzindo e é comandada a bloquear, a corrente da carga é transferida para a carga pelo diodo D1, havendo regeneração de energia.

- **Conversores cc-ca – Inversores**

Convertem uma tensão contínua de entrada numa tensão alternada simétrica de saída com módulo e frequência determinados. A frequência da tensão de saída é determinada pelo chaveamento dos dispositivos semicondutores que formam o inversor. Depende, portanto do circuito de controle. São estruturas básicas essenciais na integração das células a combustível à rede elétrica em corrente alternada.

A forma de onda da tensão de saída de um inversor ideal deve ser senoidal, figura 214. Entretanto, num inversor real as formas de onda são não senoidais e contêm certas harmônicas. Os inversores têm ampla aplicação no controle de motores de corrente alternada, aquecimento indutivo, sistemas ininterruptos de energia, geração distribuída, tração elétrica e outros usos.

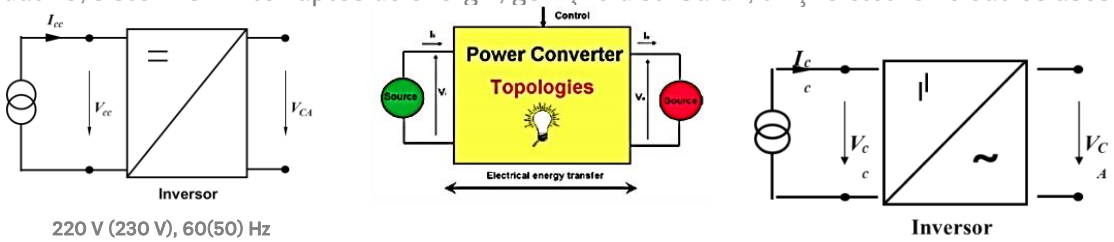


Figura 214. Esquemas de um inversor

Os inversores são essenciais na integração à rede de sistemas de produção de energia elétrica a partir das fontes renováveis.

O inversor é responsável por converter a energia elétrica gerada pelas células a combustível em energia elétrica no acionamento de um veículo por exemplo. É importante entender como o inversor funciona para escolher o modelo adequado para cada aplicação.

Há várias vantagens do motor elétrico em relação ao motor de combustão interna. Uma delas merece destaque que é a vantagem do motor elétrico em operar com torque nominal desde tensões reduzidas à tensão nominal, enquanto o mor à combustão interna trabalha com potência constante. Outra vantagem que se pode destacar é: o motor elétrico estando parado, em um engarrafamento, por exemplo, não consume energia. O mesmo não se pode dizer do motor a combustão interna.

Os inversores podem ser monofásicos, geralmente para potências abaixo de 10kW, ou trifásicos, para potências maiores, chegando a potências de alguns MW.

A vantagem de uma alimentação trifásica em relação à monofásica, é que o inversor opera com potência constante, enquanto um inversor monofásico opera com potência pulsante. A figura 215 mostra um inversor monofásico, enquanto a figura 216 mostra um inversor trifásico.

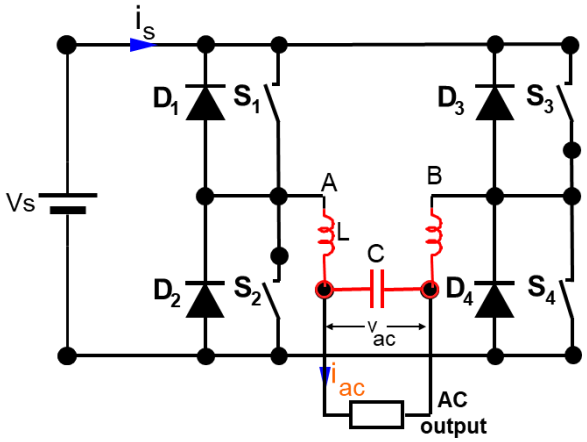


Figura 215. Esquema de um inversor monofásico

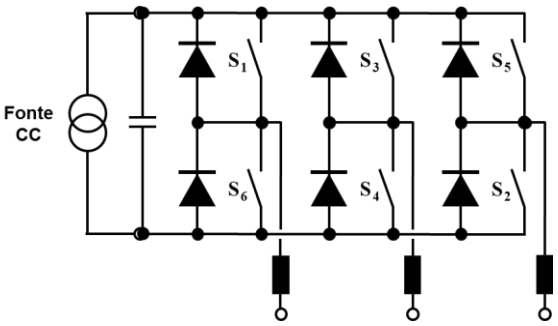


Figura 216. Esquema de um inversor trifásico

- **Modulação por Largura de Pulso - Modulação PWM**

Uma outra maneira de se obter uma tensão senoidal em um inversor é através da modulação por largura de pulso ou modulação PWM (do inglês, Pulse Width Modulation). É um método que consiste em acionar as chaves do inversor em alta frequência e comparar essa operação em alta

frequência, chamada de portadora, com uma onda senoidal em baixa frequência, 50 ou 60 Hz, chamada de moduladora.

As ondas portadora e moduladora são mostradas na fig. 217 abaixo

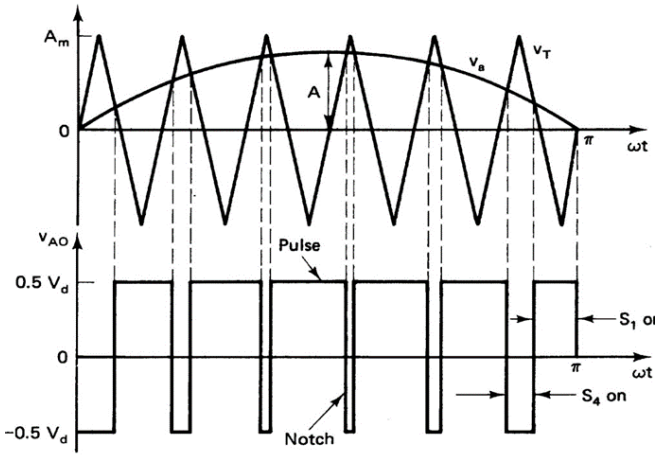


Figura 217. Ondas moduladora e portadora e a resultante aplicada ao braço do inversor

As chaves operam em alta frequência. Componentes harmônicas só a partir da frequência de chaveamento. A magnitude da fundamental da tensão de saída pode ser controlada, figura 218. Maiores perdas nas chaves semicondutoras.

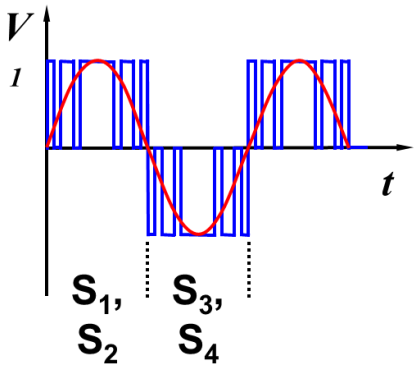


Figura 218. Vários Pulsos por período da tensão de saída.

Faz-se necessário sincronizar a tensão senoidal da rede, que é vista pelo inversor como um barramento infinito, com a tensão chaveada em alta frequência produzida pelo inversor. Nos inversores alimentados por fontes renováveis, como as fontes solar e eólica, injeta-se na rede elétrica a energia produzida nos módulos PV ou no aerogerador. Como a rede elétrica comporta-se como um barramento infinito injeta-se a energia elétrica na forma de corrente elétrica dado que a tensão está estabelecida.

Em circuitos de corrente alternada o valor médio da tensão ou da corrente elétrica deve ser zero. Para circuitos operando com modulação de largura do pulso (PWM) a tensão e a corrente devem ter valor médio nulo em um período da frequência da rede elétrica, como mostrado na figura 219.

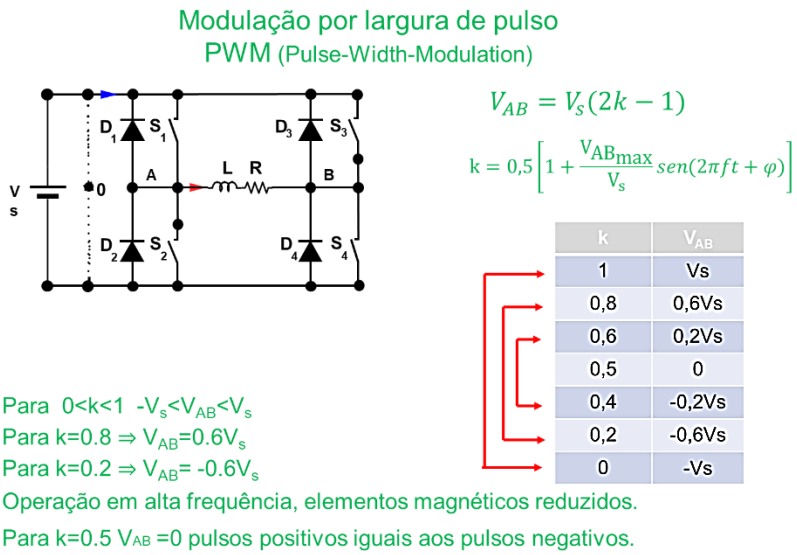


Figura 219. Chaves do inversor operando em alta frequência modulada pela tensão da rede em baixa frequência.

Muito embora seja inegável as diversas vantagens da implementação de geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis como a redução dos gases de efeito estufa, esse tipo de geração possui como desvantagem a ausência de fornecimento de inércia ao sistema elétrico porque a interface entre a rede elétrica e o sistema de produção de energia elétrica é um inversor. A frequência do inversor é controlada externamente e não por uma máquina síncrona com inércia, que pode compensar instantaneamente as variações da carga. Passa-se a vislumbrar um sistema elétrico com menos inércia, portanto sujeito a instabilidades.

As máquinas síncronas possuem uma característica natural de armazenar energia cinética em seus rotores, que pode ser utilizada para suavizar perturbações ocorridas na rede, geradas pelo desequilíbrio entre geração e carga no sistema elétrico (KUNDUR et al., 2017).

A redução cada vez mais acelerada dos níveis de inércia devido à crescente inserção das fontes renováveis na matriz energética de todo o mundo tem se tornado uma preocupação, pois afeta diretamente a estabilidade da frequência, sendo considerada um desafio para os operadores do sistema elétrico em todo o mundo (TIELENS; HERTEM, 2016).

Atualmente discute-se muito a instalação de fontes de armazenamento de energia, conectadas ao sistema elétrico para essas fontes agirem como fontes de energia tal qual a inércia presente nas máquinas síncronas age no Sistema Interligado Nacional. Nesse contexto o hidrogênio verde surge como solução para a falta de inércia apresentada pelas fontes renováveis de energia e também como fonte de energia, tornando as fontes renováveis de energia despacháveis pela presença do armazenamento.

4. CASES

4.1 Cases e aplicações: Móveis

Atualmente, há muitas novidades e avanços em relação ao uso de células a combustível em veículos, tornando, assim, difícil acompanhar todas as notícias e informações disponíveis diariamente. No entanto, o avanço tecnológico é grande, de forma que é notável o grande número de patentes registradas, o que demonstra a atenção e dedicação da indústria na busca por soluções inovadoras e sustentáveis. Nesse sentido, a célula a combustível é uma tendência promissora e representa uma importante mudança na matriz energética.

A energia limpa e renovável é uma grande necessidade para o futuro da humanidade e, consequentemente, o Hidrogênio Verde tem sido cada vez mais explorado. Um exemplo de notícia importante sobre o tema foi o anúncio feito pelo presidente estadunidense Joe Biden em setembro de 2022, divulgado pelo grupo de hidrogênio do MCTIC.

Figura 220. Exemplo de conteúdo vinculado à imprensa. Fonte: https://www.energy.gov/articles/biden-harris-administration-announces-historic-7-billion-funding-opportunity-jump-start acessado em 15/08/2023

O presidente americano anunciou um investimento histórico de 7 bilhões de dólares na área de hidrogênio, conforme mostrado na Figura 220, destacando que a relação seria de 1 para 1, ou seja, um dólar por cada quilograma de hidrogênio. É importante destacar que, embora os subsídios sejam fundamentais para o desenvolvimento de tecnologias, eles só fazem sentido se a tecnologia proposta possuir o objetivo de acelerar o mercado e não permanecer perpetuamente dependente do subsídio, como acontece atualmente com alguns combustíveis. Esse investimento histórico é voltado para acelerar a adoção do Hidrogênio Verde como fonte de energia.

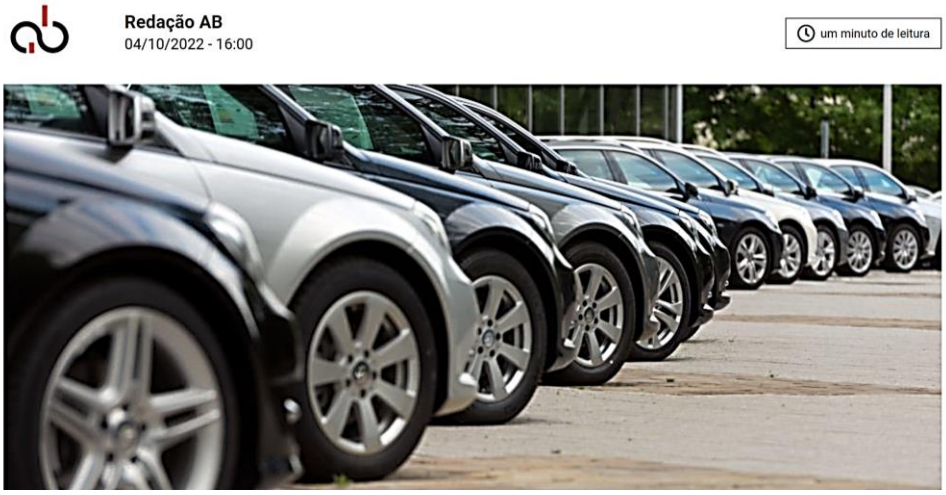


Figura 221 notícia sobre o carro elétrico atingir a paridade com o carro a combustão em 2026.
Fonte: https://automotivebusiness.com.br/pt/posts/setor-automotivo/custo-carro-eletrico-paridade-carro-combustao/#:~:text=Reda%C3%A7%C3%A3o%20AB&text=O%20custo%20de%20fabrica%C3%A7%C3%A3o%20de,para%20ve%C3%ADculos%20a%20novas%20propuls%C3%B5es. acessado em 22/11/2023

A Figura 221 mostra que a tecnologia do veículo elétrico está se tornando cada vez mais madura e viável. Um ponto importante a ser destacado é que uma célula a combustível é muito mais barata do que uma bateria de íon-lítio. A célula a combustível do tipo PEM é composta por materiais como carbono, platina em pequenas quantidades, placas de fechamento metálicas e a membrana separadora de Nafion (nome comercial da Dupont), esses materiais são de fácil acesso e a membrana em si possui baixo custo de produção, contudo, o catalisador de platina, são pontos importantes e que podem encarecer os custos da produção dos conjuntos de potência a hidrogênio, entretanto representa menos de 5%. Por outro lado, a célula a combustível de alta temperatura SOFC também possui materiais relativamente acessíveis para a fabricação, tornando, assim, a temperatura de operação e densidade de potência as maiores diferenças entre essas tecnologias.

Com relação à bateria de íon-lítio, a bateria é composta por distintos materiais, como: no catodo - óxido de metal de transição, no anodo – grafita e a membrana - três camadas de polietileno, polipropileno e polietileno. Entretanto o processo de extração destes componentes das baterias de íon lítio é relativamente oneroso e de grande impacto ambiental. Entretanto a platina muito utilizada nos eletrolisadores e na célula a combustível 80% é produzida na África do Sul, sendo ¼ da platina no mundo já é reciclada.

Em que pese a necessidade de alta capacidade de bateria, matriz energética global baseada em fósseis e impactos de pegada de carbono na produção das baterias de lítio, o avanço dos veículos elétricos é uma tendência cada vez mais forte no mercado automobilístico. Um ponto interessante é que, segundo a Automotive Business, o carro elétrico deve atingir a paridade com os carros a combustão em 2026, demonstrando, assim, a maturidade alcançada pela tecnologia elétrica e a viabilidade econômica que ela oferece.

Além disso, estima-se que de 40% a 50% dos veículos serão elétricos em breve. Essa mudança no cenário automotivo tem sido apresentada como um avanço em direção a um futuro mais sustentável e com menor emissão de gases poluentes. Entretanto, é importante lembrar que ainda existem desafios a serem superados para que o emprego desta tecnologia na transição

energética seja bem-sucedida, como o aumento da produção de energia limpa, estratégias de descarte e aproveitamento de baterias e a ampliação da infraestrutura de recarga.

Entretanto sistemas híbridos de potência de célula a combustível do tipo PEM e baterias de íon lítio se tornam extremamente interessantes, devido a uma maior potência da bateria de íon lítio e maior energia devido ao hidrogênio com a célula a combustível.

4.2 Patentes

Na Figura 222 é possível notar o crescimento nas células a combustível pelo grande número de patentes na área de mobilidade, que incluem aplicações estacionárias, portáteis e pequenas. Ao todo, são mais de 1.600 patentes registradas, indicando que há um grande investimento em pesquisa e desenvolvimento nesse setor. As patentes são um termômetro importante para se avaliar o mercado e a direção que ele está tomando.

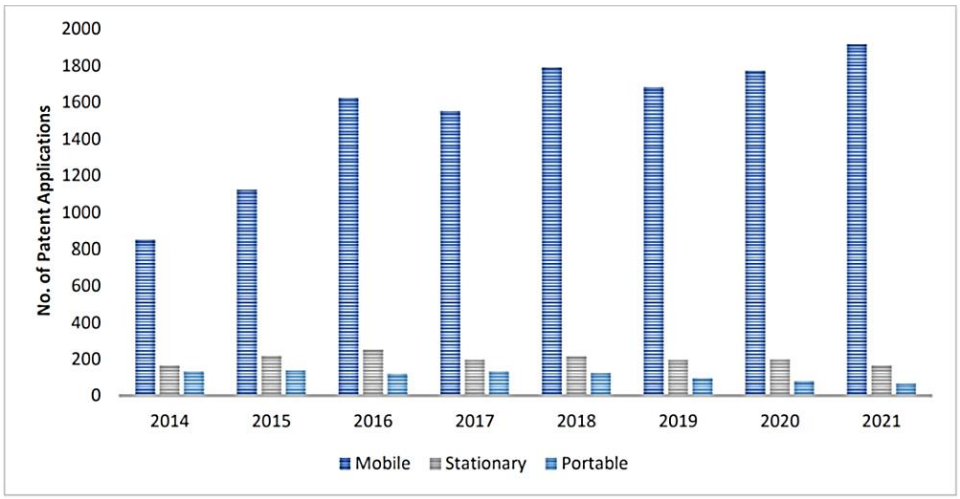


Figura 222. Patentes de aplicações da tecnologia PAC registradas no período 2014 - 2020.
Fonte: FUEL CELLS AND HYDROGEN OBSERVATORY https://www.fchobservatory.eu/ acessado 12/09/2022

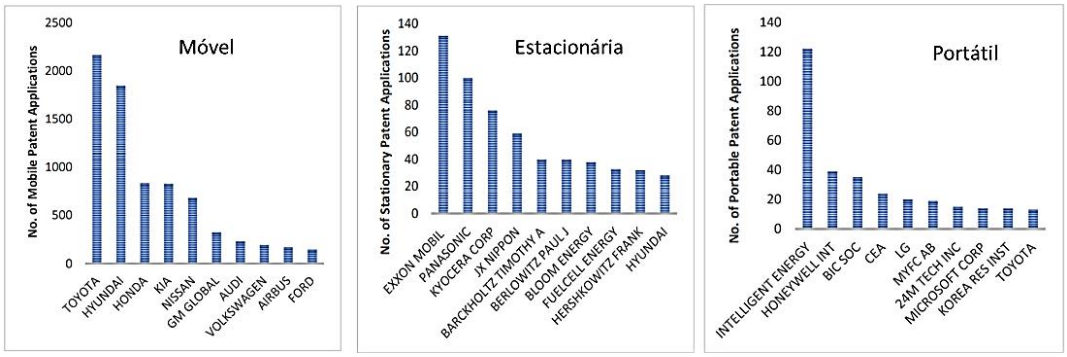


Figura 223. Empresas responsáveis pelas patentes de aplicações da tecnologia PAC. Fonte: FUEL CELLS AND HYDROGEN OBSERVATORY https://www.fchobservatory.eu/ acessado 12/09/2022

Com relação ao registo de patentes no campo da mobilidade, destacam-se as empresas asiáticas Toyota, Hyundai, Honda, Kia e Nissan, enquanto entre as empresas ocidentais aparecem a GM, Audi, Airbus e Ford, conforme mostrado na Figura 223. É importante destacar que, embora as empresas chinesas não estejam presentes na lista mencionada, elas também têm forte presença

na área de patentes. O investimento de empresas nesse segmento mostra que o mercado de veículos elétricos e de células a combustível está crescendo e se tornando cada vez mais relevante.

No campo de estacionárias, é possível encontrar empresas consagradas como a Panasonic, Bosch e a Kyocera, além da Bloom Energy com ênfase em SOFC e a Fuel Cell Energy com o uso do carbonato fundido. Na área de aplicações portáteis, têm-se empresas como a HONEYWELL, a Intelligent e a LG. De fato, existem mais de 200 outras empresas trabalhando com Hidrogênio Verde e suas aplicações, a Figura 224 mostra as patentes registradas no período 2014 - 2021 sobre células SOFC.

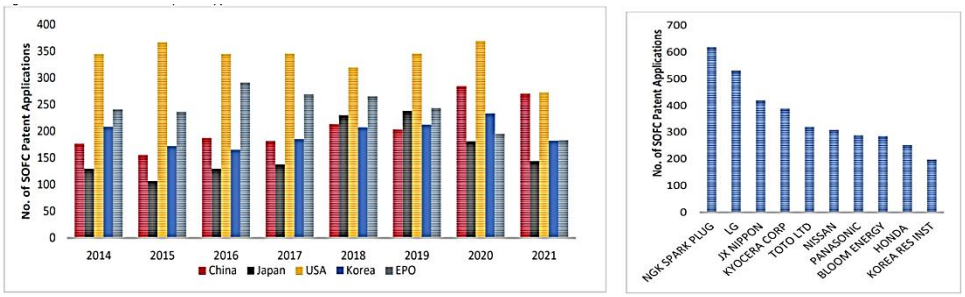


Figura 224. Patentes registradas em células SOFC x regiões do mundo (esquerda) x Empresas (direita).
Fonte: FUEL CELLS AND HYDROGEN OBSERVATORY https://www.fchobservatory.eu/ acessado 12/09/2022

A NGK tem trabalhado para replicar expertise e tecnologias desenvolvidas em velas automotivas aos sistemas SOFC, abrangendo os materiais cerâmicos como o ânodo, cátodo e membrana separadora que compõem estas células. Empresas como a TOTO, Nissan, Panasonic e Bloom Energy também tem demonstrado o interesse na tecnologia SOFC, ainda que em muitos casos isto se dê em paralelo à tecnologia PEM por conta de seus níveis atuais de aplicações comerciais. A Figura 225 mostra as patentes registradas no período 2014 - 2021 sobre células PEM.

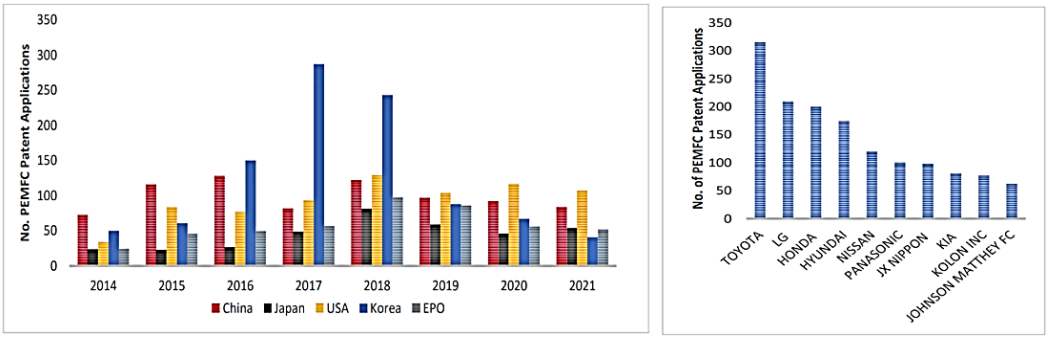


Figura 225. Patentes registradas em células PEMFC x regiões do mundo (esquerda) x Empresas (direita).
Fonte: FUEL CELLS AND HYDROGEN OBSERVATORY https://www.fchobservatory.eu/ acessado 12/09/2022

A tecnologia PEM conta com o maior nível de maturidade tecnológica (Technology Readiness Level - TRL) para geração de potência elétrica no mercado de Hidrogênio Verde. O pico de desenvolvimento de tecnologia PEM concentrou-se em 2017 e 2018, observando-se que na sequência houve uma diminuição.

Existem cerca de 350 patentes, registradas nos Estados Unidos, relacionadas a essa tecnologia, enquanto no Brasil há cerca de 100 patentes, mostrando, assim, que o setor está se tornando mais maduro e que as empresas estão trabalhando em grandes desenvolvimentos. A quantidade

de patentes não significa necessariamente qualidade de patentes, mas sim o grau de interesse das empresas quanto a protegerem inovações nesta área.

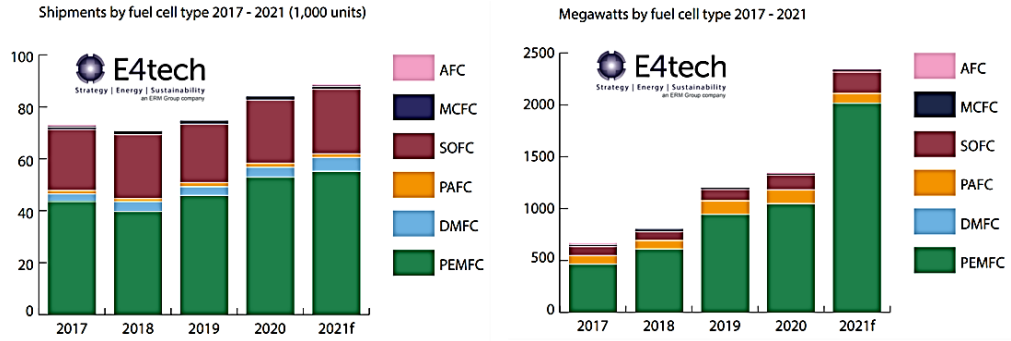


Figura 226. Comercialização de células a combustível.
Fonte: FUEL CELLS AND HYDROGEN OBSERVATORY https://www.fchobservatory.eu/ acessado 12/09/2022

O índice de comercialização é uma medida importante para avaliar o sucesso das células a combustível no mercado. A Figura 226 apresenta dados sobre a quantidade de células a combustível em mobilidade, permitindo ter uma ideia das células mais populares no mercado. De acordo com os dados, fica claro que as células PEM são as mais comercializadas, seguidas pelas células SOFC. Isto acontece, em grande parte, devido ao custo. As células SOFC possuem muitas vantagens, como o fato de poder operar com outros combustíveis, como etanol e gás natural, entretanto, esta célula precisa de um pré-reformador para evitar a formação de carbono, longo tempo de partida e altas temperaturas.

A tecnologia de carbonato fundido também apresenta grande potencial futuro quanto à flexibilidade de combustível, contudo, no cenário atual, sua utilização segue restrita a aplicações estacionárias, embora ainda não apareça muito nos dados de comercialização. Por outro lado, a configuração PEM segue liderando nas aplicações veiculares leves e pesadas, contando com módulos de até 300 kW, interesse de empresas como Toyota, LG e Honda. Sua operação a temperaturas de cerca de 90 oC, flexibilidade de variação de potência e alta densidade de energia a mantém em foco na área de transporte e fazem com que essa tecnologia ainda tenha muito a oferecer no futuro.

4.3 Veículos elétricos

No contexto de transporte com tecnologia de Hidrogênio Verde, existem diferentes tipos de veículos: híbridos convencionais, plug-in e 100% elétricos, mostrados nas figuras 227, 228 e 229. Cada um tem suas próprias características e vantagens. O veículo híbrido convencional possui dois motores: um motor a combustão e um elétrico. Ambos trabalham em conjunto, complementando-se. Apesar de possuir algumas vantagens, como uma maior eficiência energética, o custo para aquisição deste veículo é mais alto, devido à necessidade de ambos os motores.

Além disso, as baterias utilizadas possuem capacidade limitada, não propiciam carregamento por fonte externa e oferecem pouca autonomia no modo exclusivamente elétrico, sendo necessário o complemento do motor a combustão para percorrer maiores distâncias.

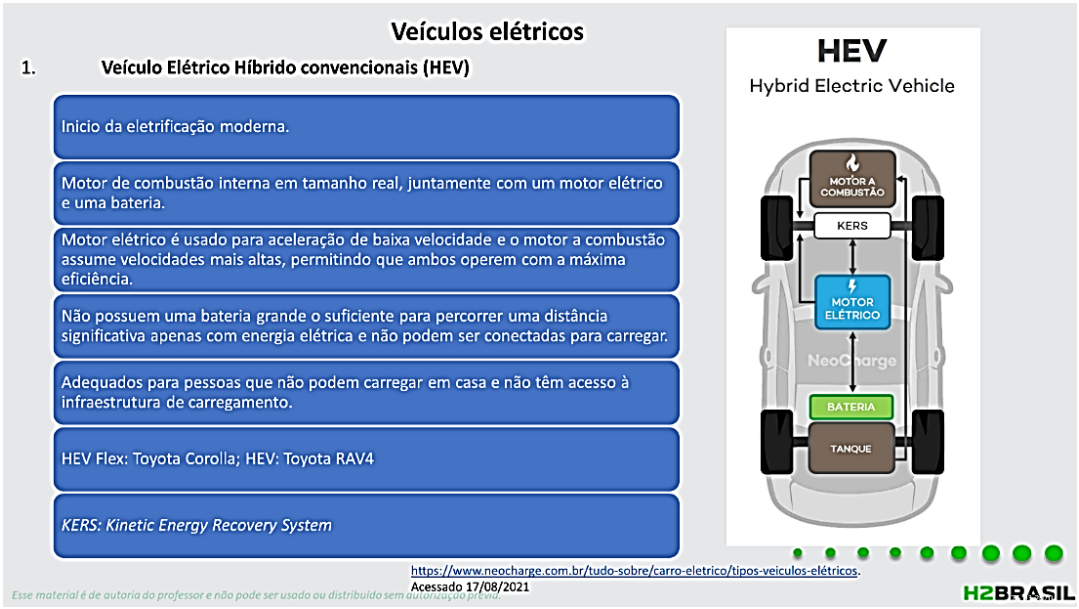


Figura 227. Veículo Elétrico Híbrido Convencional. Fonte: Lampac – 2022

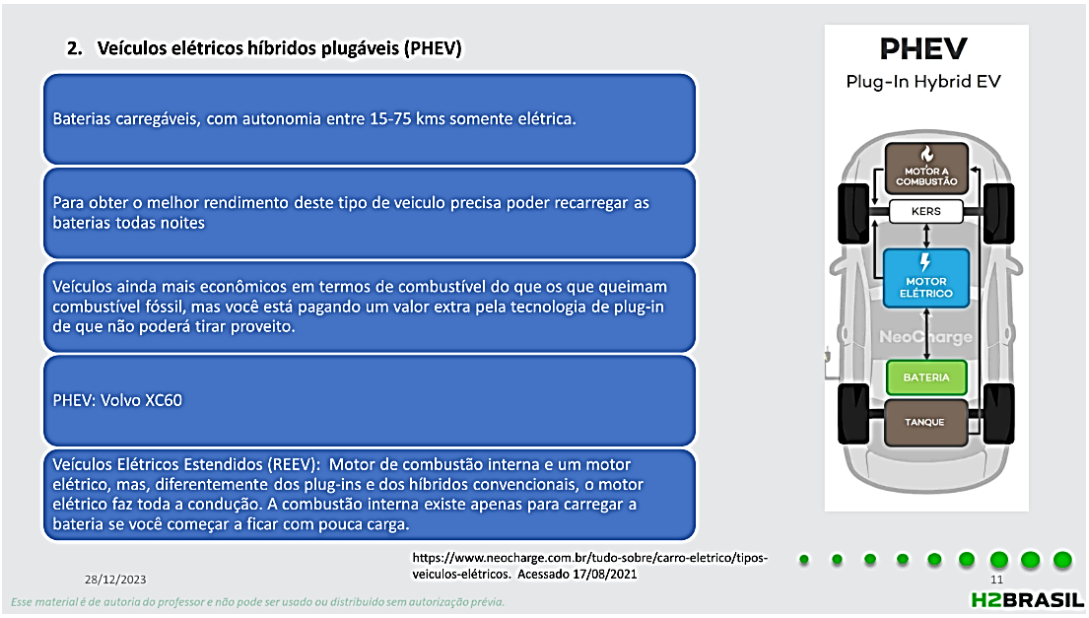


Figura 228. Veículo Elétrico Híbrido Plugáveis. Fonte: Lampac – 2022

Com a aceleração do processo de eletrificação dos veículos leves uma nova variante de veículos híbridos tornou-se atrativa: o híbrido plug-in. Nesta plataforma o uso de baterias de maior capacidade viabiliza a carga elétrica por dispositivo externo similar aos utilizados nos elétricos, contudo a associação entre um motor elétrico e um motor a combustão ainda é mantida para fins de desempenho e autonomia.

Neste caso, o emprego da bateria de maior capacidade permite a condução em modo exclusivamente elétrico ao longo de distâncias na faixa dos 50 km. A gestão de energia passa a ser ainda mais sensível: precisa-se aprender uma nova forma de dirigir pensando-se na disponibilidade da operação de recarga em meio ao ciclo diário de condução.

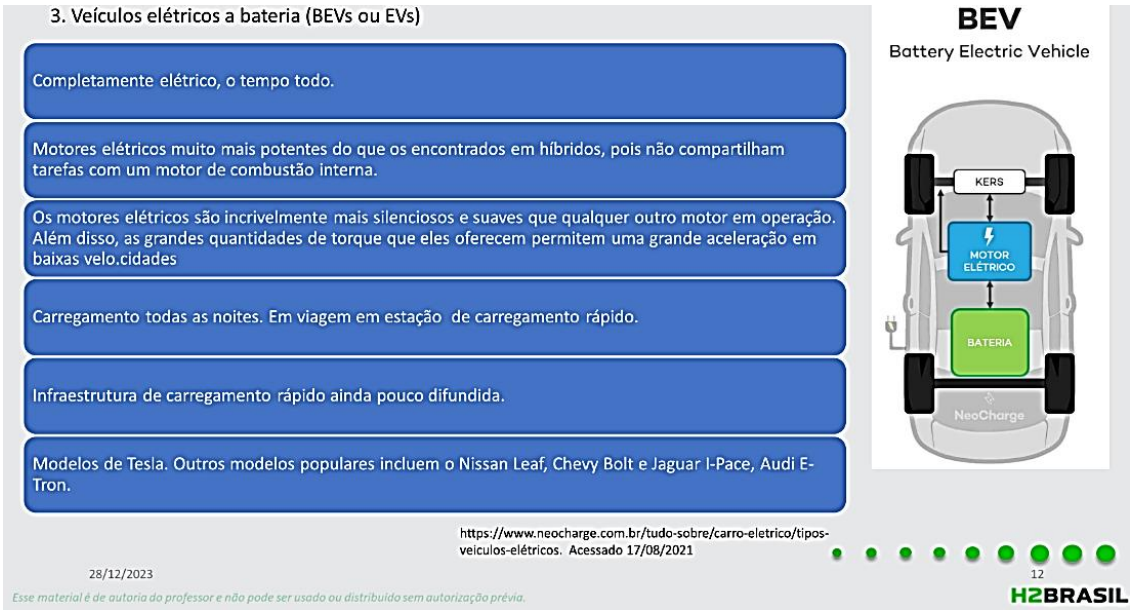


Figura 229. Veículo Elétrico a Bateria. Fonte: Lampac - 2022

A Figura 229 apresenta o veículo elétrico puro, também conhecido como BEV. Ele é movido exclusivamente por baterias elétricas, sem nenhum motor de combustão. Esse tipo de veículo oferece muitas vantagens, como zero emissões de poluentes do tanque à roda e maior eficiência energética, mas também pode apresentar algumas limitações em relação à autonomia e à necessidade de infraestrutura para recarga de baterias.

Obviamente, o impacto correto em termos de pegada de carbono, emissões e eficiência de energia para estes veículos também deve ter em conta os efeitos da fonte ao tanque, ou seja, as características de produção da energia elétrica utilizada em sua recarga. Muitas vezes se utilizam veículos elétricos mediante sua recarga em redes elétricas abastecidas com termoelétricas a carvão ou a óleo, por exemplo.

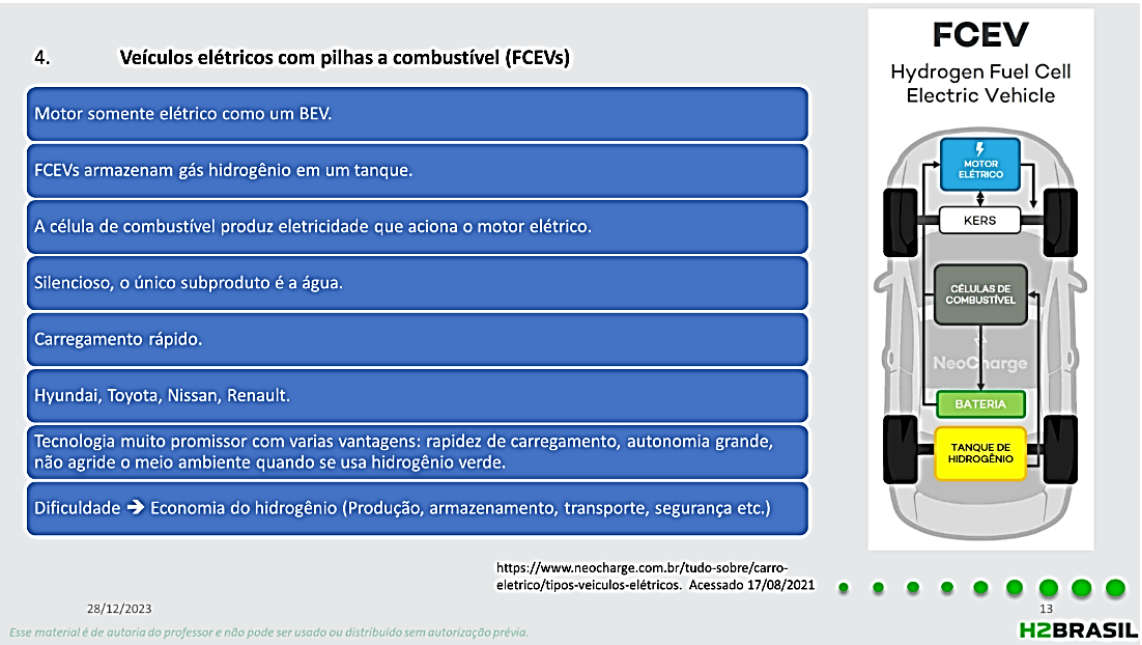


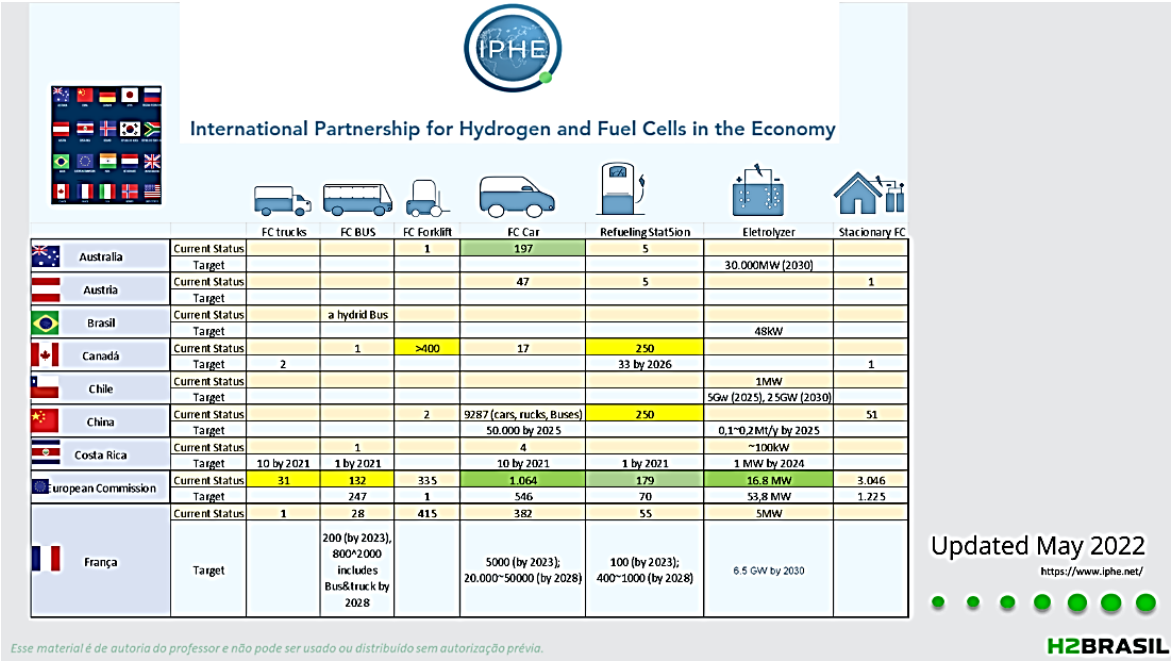
Figura 230Veículo Elétrico com Célula a Combustível. Fonte: Lampac – 2022

No contexto de veículos movidos a Hidrogênio, existem diversas tecnologias que possibilitam a sua propulsão e uma delas é a célula a combustível. Esta configuração é utilizada por empresas como a Toyota e a BMW em seus veículos. A Figura 230 mostra exemplos de veículos movidos a célula a combustível. Nessa tecnologia, a célula a combustível utiliza o hidrogênio para sua conversão eletroquímica para obter a potência elétrica que irá alimentar o motor elétrico, que, por sua vez, movimenta o veículo.

De maneira similar ao híbrido baseado no motor de combustão, aqui também há uma pequena bateria utilizada para inicializar o sistema e armazenar a energia gerada pela célula a combustível. Além disso, há uma pequena bateria utilizada para inicializar o sistema e armazenar a energia gerada pela célula a combustível ou pelo sistema de recuperação de energia cinética KERS (Kinetic Energy Recovery System). Dessa forma, é possível garantir a vida útil do módulo de células a combustível, sua operação na maior faixa de eficiência e a autonomia necessárias para a utilização dos veículos movidos a hidrogênio.

4.4 Mercado de hidrogênio

O mercado de Hidrogênio Verde tem crescido muito nos últimos anos e é importante estar por dentro das novidades. Uma ótima fonte de informação é o site www.iphe.net, que pode ser acessado gratuitamente e oferece atualizações constantes sobre o que está acontecendo no mundo na área de Célula a Combustível. A cada seis meses é realizada uma reunião para discutir as novidades e a quantidade de veículos que estão sendo incorporados ao mercado, portanto, é importante ficar por dentro dessas informações para acompanhar o avanço da tecnologia e suas possibilidades.



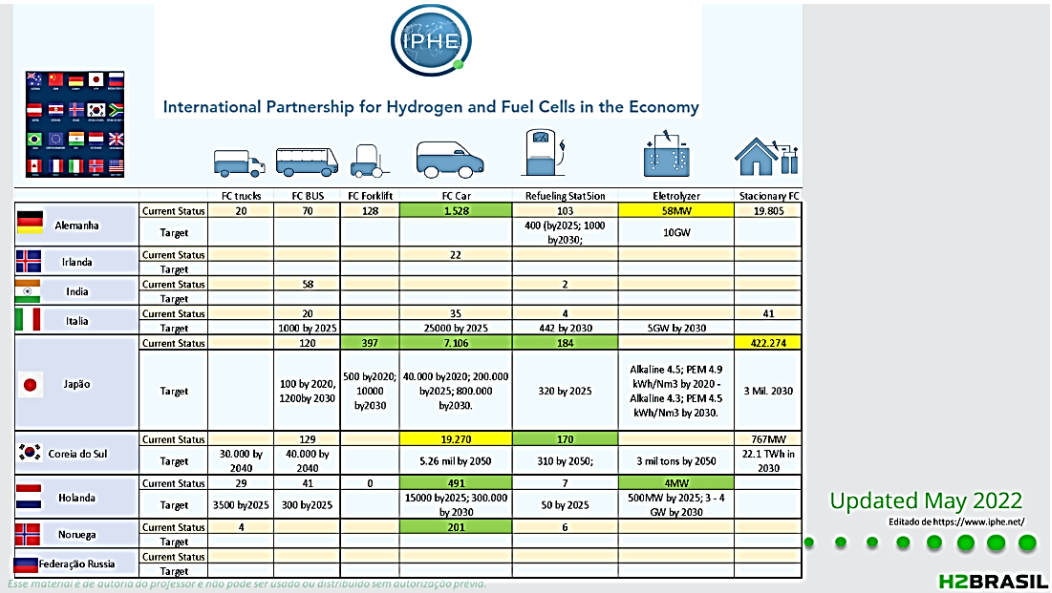
		FC trucks	FC BUS	FC Forklift	FC Car	Refueling Station	Eletrolyzer	Stacionary FC
Australia	Current Status			1	197	5		
	Target						30.000MW (2030)	
Austria	Current Status				47	5		1
	Target							
Brasil	Current Status		a hydrid Bus					
	Target						48kW	
Canadá	Current Status		1	>400	17	250		
	Target	2				33 by 2026		1
Chile	Current Status						1MW	
	Target						5Gw (2025), 25GW (2030)	
China	Current Status			2	9287 (cars, rucks, Buses)	250		51
	Target				50.000 by 2025		0,1~0,2Mt/y by 2025	
Costa Rica	Current Status		1		4		~100kW	
	Target	10 by 2021	1 by 2021		10 by 2021	1 by 2021	1 MW by 2024	
European Commission	Current Status	31	132	335	1.064	179	16,8 MW	3.046
	Target		247	1	546	70	53,8 MW	1.225
França	Current Status	1	28	415	382	55	5MW	
	Target		200 (by 2023), 800^2000 includes Bus&truck by 2028		5000 (by 2023); 20.000~50000 (by 2028)	100 (by 2023); 400~1000 (by 2028)	6.5 GW by 2030	

Esse material é de autoria do professor e não pode ser usado ou distribuído sem autorização prévia.

Figura 231. Mobilidade a célula a combustível - parte 1. Fonte:IPHE, adaptado por Gerhard Ett - acesso 2023

As figuras 231 e 232 mostram a situação de alguns países em relação à mobilidade a célula a combustível. É importante destacar que para que a infraestrutura necessária aos veículos movidos a hidrogênio possa ser utilizada de forma adequada, é preciso haver estações de recarga

disponíveis. No Japão, por exemplo, já existem 180 estações de recarga, enquanto no Brasil há apenas duas, com uma delas estando desativada, entretanto, é importante ressaltar que o país está investindo na evolução da área de hidrogênio e a tendência é que esse cenário mude em breve.



		FC trucks	FC BUS	FC Forklift	FC Car	Refueling StatSion	Eletrolyzer	Stacionary FC
Alemanha	Current Status	20	70	128	1.528	103	58MW	19.805
	Target					400 (by2025; 1000 by2030;	10GW	
Irlanda	Current Status				22			
	Target							
India	Current Status		58			2		
	Target							
Italia	Current Status		20		35	4		41
	Target		1000 by 2025		25000 by 2025	442 by 2030	5GW by 2030	
Japão	Current Status		120	397	7.106	184		422.274
	Target		100 by 2020, 1200by 2030	500 by2020; 10000 by2030	40.000 by2020; 200.000 by2025; 800.000 by2030.	320 by 2025	Alkaline 4.5; PEM 4.9 kWh/Nm3 by 2020 - Alkaline 4.3; PEM 4.5 kWh/Nm3 by 2030.	3 Mil. 2030
Coreia do Sul	Current Status		129		19.270	170		767MW
	Target	30.000 by 2040	40.000 by 2040		5.26 mil by 2050	310 by 2050;	3 mil tons by 2050	22.1 TWh in 2030
Holanda	Current Status	29	41	0	491	7	4MW	
	Target	3500 by2025	300 by2025		15000 by2025; 300.000 by 2030	50 by 2025	500MW by 2025; 3 - 4 GW by 2030	
Noruega	Current Status	4			201	6		
	Target							
Federação Russia	Current Status							
	Target							

Esse material é de autoria do professor e não pode ser usado ou distribuído sem autorização prévia.

Figura 232 Mobilidade a célula a combustível - parte 2. Fonte: IPHE, adaptado por Gerhard Ett - acesso 2023

A Figura 233 mostra a potência a bordo em kW por passageiro, indo desde bicicletas até veículos automotivos e a distância que cada um pode percorrer. No contexto de aviões, se uma bateria for colocada em um Boeing ou A380, por exemplo, a distância de voo será muito limitada, podendo chegar apenas de São Paulo ao Rio de Janeiro.

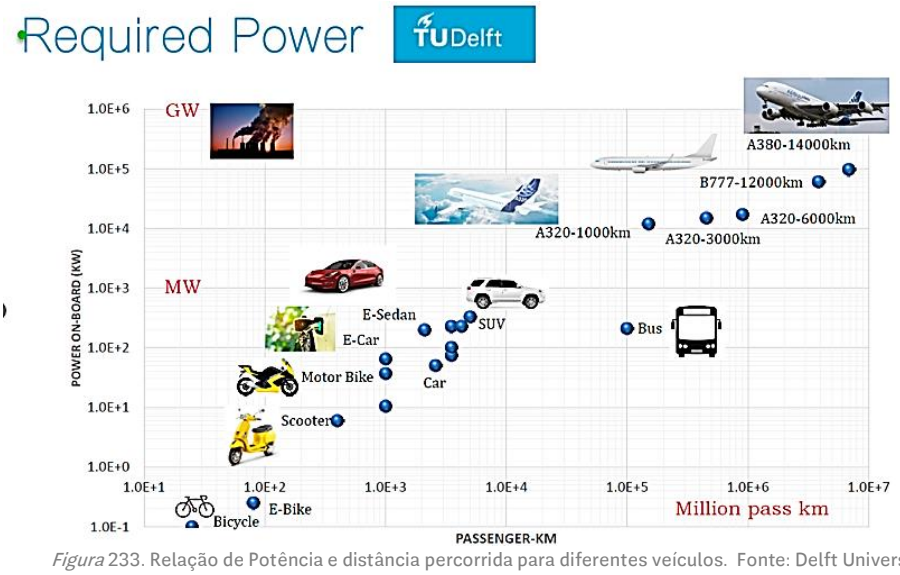


Figura 233. Relação de Potência e distância percorrida para diferentes veículos. Fonte: Delft University

Portanto, a energia armazenada em baterias não é suficiente para alimentar um avião de grande porte, entretanto, para aviões regionais, a bateria de íon-lítio já se mostra suficiente em termos de potência. Todavia, já existe estudos sobre a utilização do hidrogênio líquido como combustível para aviões maiores e essa mudança também pode influenciar o design dos aviões, visando melhorar a aerodinâmica.

4.5 Veículo a hidrogênio

No mundo dos veículos movidos a hidrogênio, é possível fazer uma comparação entre os veículos a combustão e os com célula a combustível. Os veículos com célula a combustível são equipados com um banco de baterias que varia de acordo com a aplicação, sendo importante ressaltar que esses bancos de baterias estão diminuindo cada vez mais de tamanho, com uma capacidade na ordem de 1 a 2 kWh. Na Figura 234 é possível visualizar um desses veículos com seus principais componentes.

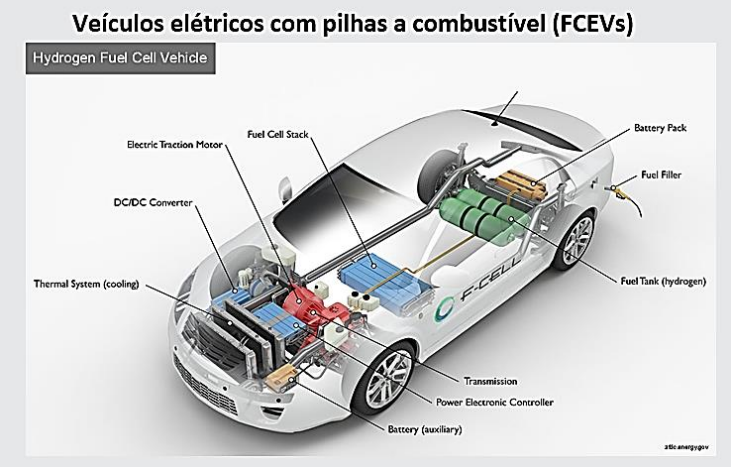


Figura 234 Veículo de célula PEM. Fonte: https://afdc.energy.gov/vehicles/how-do-fuel-cell-electric-cars-work- 2022

A Figura 235 mostra o modelo de sistema do tipo "range extender" destinado a ampliar a autonomia de veículos elétricos a bateria. Este tipo de sistema consiste na célula a combustível SOFC a etanol, sistema auxiliar reformador (interno ou externo a SOFC), banco de baterias e um conversor DC-AC. O sistema reformador a etanol é utilizado para a geração de gás de hidrogênio.

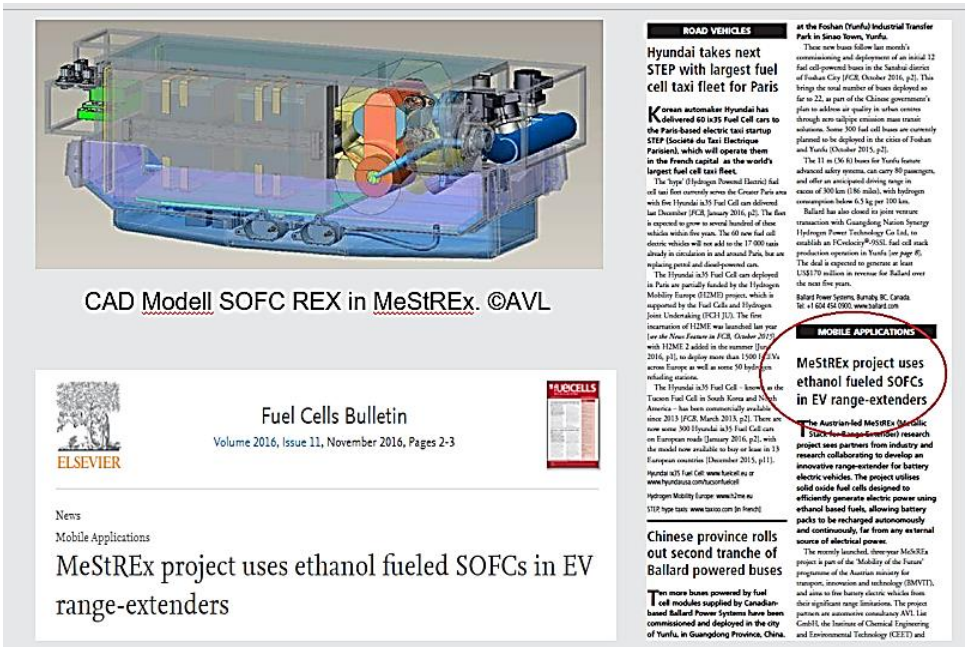


Figura 235. Modelo de sistema utilizado em células SOFC. Fonte: https://doi.org/10.1016/S1464-2859(16)30301-7

A célula combustível converte a energia química do gás de reforma em energia elétrica, a qual passa a ser armazenada no banco de baterias. Para converter a energia armazenada nas baterias em energia elétrica utilizável, utiliza-se um conversor DC-AC, que transforma a corrente contínua em corrente alternada, permitindo a utilização da energia em dispositivos de acionamento elétrico. O estudo sugere que a célula SOFC pode ser uma alternativa promissora para a geração de energia elétrica de forma mais limpa e sustentável.

Um dos obstáculos existentes nestes sistemas é determinar se o tanque possui 100% de etanol ou uma mistura de etanol e água. De fato, a presença de água facilita a conversão do etanol em hidrogênio no pré-reformador por meio do processo conhecido como reforma a vapor. Este processo é vantajoso em termos de fração de hidrogênio produzido com relação ao processo a seco, conhecido como oxidação parcial.

Embora seja possível se realizar o processo de reforma a vapor diretamente no ânodo da célula a combustível SOFC, neste caso ampliam-se os riscos de formação de carbono no ânodo caso da proporção entre água e etanol seja inadequada ou caso a temperatura seja insuficiente. Isso pode obstruir o polo do ânodo e a célula deixará de funcionar rapidamente. Este problema costuma ser contornado montando-se um dispositivo externo ou um estágio interno pré-reformador a jusante do ânodo da SOFC. Destaque-se que não é demandada neste caso uma reforma completa, permitindo, assim, produzir monóxido de carbono, que é na verdade um combustível para a célula SOFC, sendo uma das suas grandes vantagens.

As células a combustível convertem o hidrogênio verde em eletricidade, produzindo apenas água como subproduto. Existem diferentes tipos de células a combustível, cada uma com suas características próprias. A Figura 236 faz comparação da operação de célula PEM com uma SOFC. As células a combustível de temperatura mais baixa são as PEM, que operam a cerca de 65 °C, mas existe um tipo de PEM chamado HTPEM, que opera acima de 100°C. Já as células a combustível de temperatura mais alta são as SOFC, que operam a cerca de 750°C.

Features	PEMFC-BAT vehicle	SOFC-BAT vehicle
Operation temperature	80°C	750°C
Start-up time	Seconds	Seconds to Minutes
Power density	1–2 kW/kg (approx.)	0.05–0.5 kW/kg (approx.)
Overall efficiency	40%	50%
Operating range (approx.)	600–800 km	800–1000 km
Power system target cost	30 $/kW	400 $/kW
Cooling system	Required	Not Required
Electrical system	Complex	Simple
Fuel	Hydrogen	Hydrogen/Ammonia/hydrocarbon fuels
Target lifetime	8000 h	5000 h

Figura 236. Comparação da PEMFC e SOFC.
Fonte: Renewable and Sustainable Energy Reviews 135 (2021) 110119 | https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110119

A eficiência das células a combustível é medida em relação à energia consumida pelo motor. Enquanto um motor a combustão geralmente funciona abaixo de sua capacidade máxima, as células a combustível operam sempre no máximo, o que torna sua eficiência maior. A Toyota, por exemplo, está trabalhando em uma célula a combustível que pode alcançar até 56% de eficiência, enquanto

um motor a combustão alcança cerca de 40%. A SOFC é uma célula a combustível que, embora apresente diminuição na eficiência conforme a entalpia, pode ser utilizada para cogeração, o que aumenta sua eficiência final.

O alcance dos veículos movidos a células a combustível é outro fator importante. O Toyota Mirai, por exemplo, tem uma autonomia de 1.360 km com 5,6 kg de hidrogênio, o que é um recorde registrado no Guinness Book. Porém, o preço das células a combustível ainda é um desafio. Embora exista uma meta de redução para U$30/kW, atualmente o preço de um módulo completo que inclui a célula a combustível. O uso e o desenvolvimento de sistemas periféricos à celula a combustível ajudam no aumento da autonomia na redução de custos, por exemplo o soprador e outros sistemas necessários para o funcionamento da célula pode levar o preço do sistema a U$1.000 o kW. Na China, o mesmo módulo pode chegar a custar U$4.000 o kW.

Quanto ao tempo de vida útil, a célula a combustível já atinge aproximadamente 8.000 horas de aplicação, o que é equivalente à vida útil de um veículo. No entanto, já existem células a combustível que conseguem chegar a 100 mil horas de uso.

A célula SOFC, por sua vez, não possui a mesma durabilidade da célula PEM, já que ainda precisa de bastante pesquisa e desenvolvimento para atingir maior maturidade. Atualmente a SOFC é mais usada nas aplicações estacionarias enquanto a PEM é bastante usada também em aplicações de mobilidade. A eletrônica de potência é o que difere entre as duas, uma vez que uma delas trabalha com 48 volts ou alta tensão para o motor elétrico, enquanto a outra precisa de um inversor para atingir a potência de rede. Isso acaba resultando em uma maior eficiência energética.

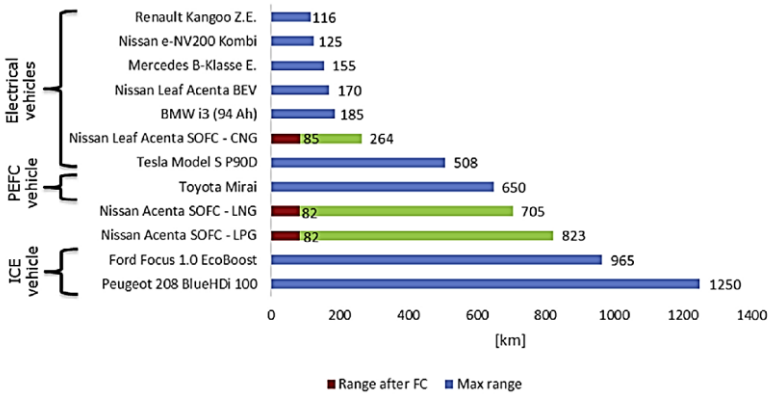


Figura 237. Comparação entre veículos elétricos plugins e de motores a combustão.
Fonte: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.126

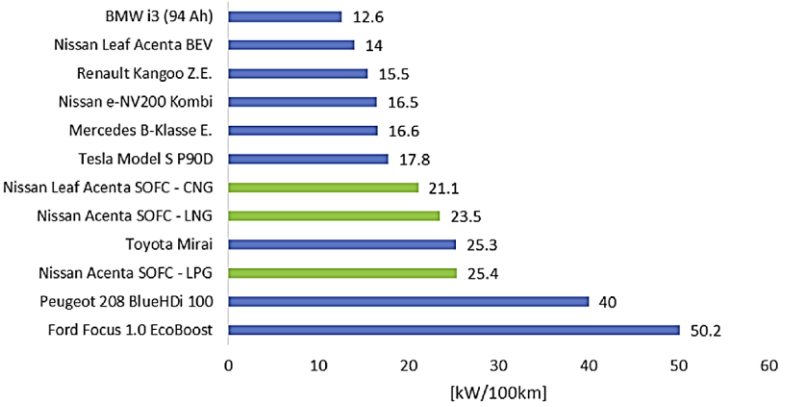


Figura 238. Principais montadoras desenvolvendo pesquisa em células a combustível para mobilidade.
Fonte: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.126

Bessekon et al. (2018) compararam a autonomia e eficiência de veículos no mercado que usam as tecnologias motor de combustão, baterias elétricas e Célula a combustível. A Figura 237 mostra a autonomia dos veículos que foram comparados, enquanto a Figura 238 mostra o consumo energético desses veículos. Nesse contexto, a Toyota Mirai (PEM) e a Nissan Acenta (SOFC) que foram os 2 veículos escolhidos com a tecnologia célula a combustível, mostram ser competitivos quando considerados os fatores econômicos e autonomia.

Ao realizar uma busca por "Fuel Cell Cars" no Google, é possível encontrar diversas opções de modelos que já estão disponíveis no mercado ou em fase de testes, como é mostrado na Figura 239. Cada vez mais fabricantes estão investindo nessa tecnologia, oferecendo alternativas mais sustentáveis para o transporte.

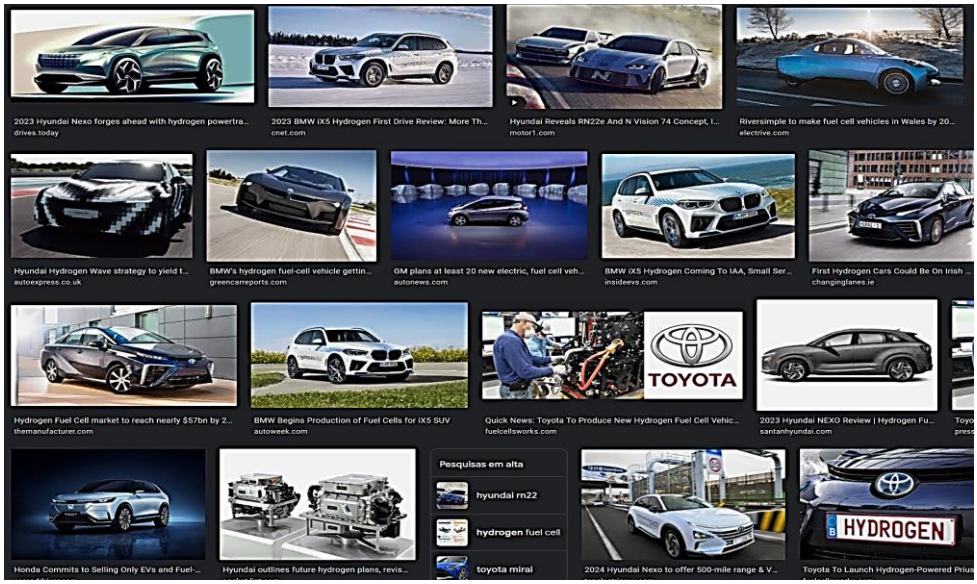


Figura 239. Exemplo de resultados na busca por fotos de "Fuel Cell Cars" no Google.

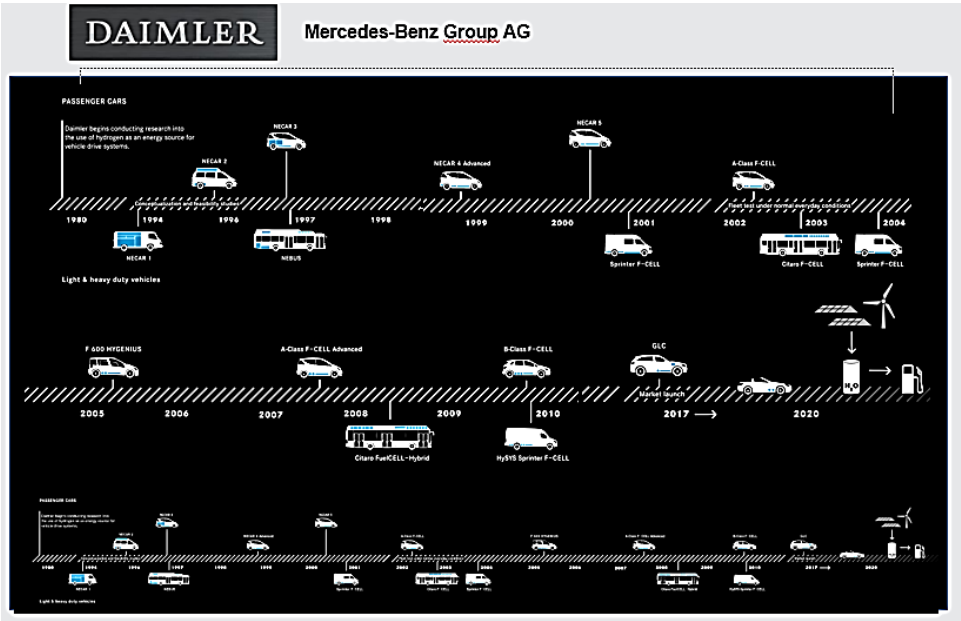


Figura 240. Relação da Mercedes com célula a combustível. FONTE: Daimler

No mundo dos veículos movidos a hidrogênio, a Mercedes possui uma história interessante, pois embora a marca não esteja, atualmente, trabalhando com veículos leves, ela foi pioneira no desenvolvimento de veículos em série movidos a célula combustível. A Mercedes foi uma das grandes incentivadoras desse tipo de tecnologia, especialmente em veículos pesados, a Figura 240 mostra a relação da Mercedes com a células a combustível. O famoso Classe A da marca, por exemplo, foi projetado originalmente para ser movido por uma célula combustível e recebeu o nome de NECAR. Vale destacar que houve uma versão do NECAR movida por célula a metanol direto.

Com o NECAR, a Mercedes trabalhou com um umidificador externo para aproveitar a energia dissipada do Stack e fazer a vaporização da água. Isso aconteceu porque a célula a combustível de membrana PEM trabalha umidificada. Essa membrana tem pontos sulfônicos que absorvem água, e o ácido sulfúrico é um excelente secador, o que acaba umidificando o ar. Essa técnica permitiu um melhor aproveitamento energético do veículo movido a hidrogênio.

Figura 241. Veículo Mercedez com célula a hidrogênio.
Fonte: https://www.theverge.com/2017/9/12/16298096/mercedes-glc-hydrogen-hybrid-electric acessado em 15/10/2023

A Figura 241 apresenta um veículo da Mercedes que já não está mais em linha de produção, mas merece ser citado, pois tem um consumo de 0,34 kg de H2 para cada 100 km rodados, uma conquista importante em termos de eficiência energética. Este veículo é um exemplo do avanço que está acontecendo no desenvolvimento de tecnologias de Hidrogênio Verde, que podem revolucionar a forma como nos deslocamos e nos tornar mais sustentáveis.

Figura 242. Célula a combustível automotiva.
Fonte: https://www.drive.com.au/news/everything-you-need-to-know-about-hydrogen-fuel-cells/ acessado em 20/10/2022

A Figura 242 mostra um exemplo de célula a combustível. É importante ressaltar que a célula a combustível não é um motor, mas sim um gerador de energia elétrica que pode ser utilizado para

alimentar motores elétricos em veículos movidos a hidrogênio. Nestes veículos a fonte primária de energia é o gás hidrogênio, que tem o seu potencial químico convertido em potencial elétrico. Esse é um dos principais benefícios da tecnologia de células de combustível: ela permite que os veículos tenham zero emissões de poluentes, uma vez que a única emissão é vapor de água.

Uma vantagem competitiva dos veículos a hidrogênio é a manutenção simplificada. Em uma comparação simples entre a quantidade de componentes móveis de um carro com motor a combustão e um carro totalmente elétrico, enquanto o carro com motor a combustão possui cerca de 2.000 componentes móveis, mais suscetíveis a desgastes mecânicos em geral, o motor elétrico tem apenas 18. Quando associado à célula combustível, cujo único componente móvel é o soprador de ar, o carro a hidrogênio possui somente 19 partes móveis.

Já em uma comparação entre veículos elétricos movidos a bateria e a hidrogênio, o primeiro requer um banco de baterias que pesa cerca de 600 kg, geralmente posicionado no assoalho do carro, enquanto o segundo utiliza tanques de hidrogênio, que ocupam menos espaço e pesam em torno de 6 kg. Além disso, mesmo com o volume adicional das células a combustível, o sistema de energia dos veículos desta modalidade ocupa um espaço muito menor.

Atualmente já existem diversos veículos movidos a hidrogênio, de diferentes fabricantes, disponíveis no mercado. Na linha veicular esportiva, é possível destacar o BMW iX5 com reservatório de 6 kg e autonomia de 500 km, o Hyundai Nexo com um reservatório de 6,3 kg e autonomia de 600 km, e o Toyota Mirai com 5,6 kg de hidrogênio autonomia média de 700 km, embora já tenha alcançado a marca recorde de 1.360 km sem abastecer. Já na linha de vans os fabricantes Citroën, Opel, Peugeot e Renault apresentam modelos com reservatórios de 4,4 kg a 6 kg de hidrogênio e autonomia até 500 km.

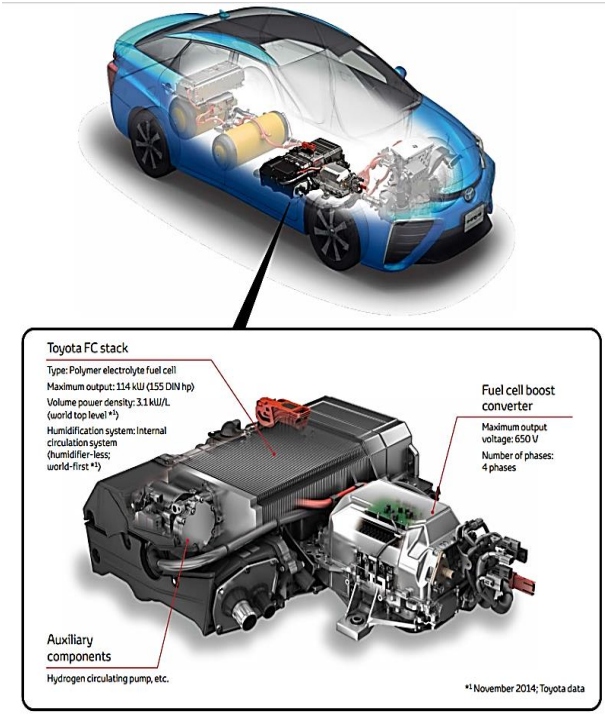


Figura 243. Modelo de Célula a combustível da Toyota.
Fonte: http://auditoria.bmtrada.es/robo.asp?cname=toyota+mirai+fuel+cell+specifications&cid=4 acessado em 18/11/2023

O Toyota Mirai se destaca hoje no mercado como a tecnologia de ponta quando se trata de veículos movidos a hidrogênio. A Figura 243 apresenta uma visão geral do seu sistema de potência e célula a combustível. É um carro da mesma linha do Lexus da Toyota, porém mais luxuoso. Uma

característica marcante para usuários do Mirai é a quase total ausência de ruído do soprador de ar, principalmente se comparado aos primeiros modelos desenvolvidos nos anos 2000. Atualmente, mesmo com o vidro do carro aberto, o único som perceptível é o do contato das rodas do veículo com o asfalto.

No ano de 2016 a fabricante japonesa Nissan anunciou o desenvolvimento do primeiro veículo do mundo com células a combustível de óxido sólido (PaCOS) alimentado por bioetanol. A tecnologia, testada no Brasil em parceria com as Universidade de Campinas (UNICAMP) e com o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), consiste na utilização de um componente auxiliar, chamado reformador, capaz de transformar etanol em hidrogênio capaz de alimentar as células a combustível do veículo. Esta tecnologia foi lançada no ano de 2020 e estabeleceu um novo horizonte de pesquisas para veículos com células a combustível.

Embora um veículo com célula a combustível apresente autonomia e desempenho melhores que os veículos puramente elétricos, é necessário garantir que a resposta do motor seja rápida e eficiente. Devido à natureza da tecnologia de células a combustível, esta apresenta um atraso entre o comando e a resposta do motor, principalmente quando comparada às baterias de íon-lítio dos carros elétricos. Desta forma, os veículos que utilizam células a hidrogênio possuem também um banco de baterias, em uma escala bem menor que nos carros elétricos, que garante uma resposta rápida do motor até que as células possam entregar a energia necessária e devolver a energia gasta pelas baterias. Além disso, a adoção de sistemas de freio regenerativo pode agregar bastante autonomia ao veículo, fator muito bem-vindo em um contexto em que se busca compensar a redução de autonomia advinda da abdicação dos combustíveis fósseis.

Em termos de custo, é possível fazer uma avaliação da tecnologia de veículos a hidrogênio comparando dois veículos da Toyota, o Mirai e Corola. Por um lado, o Mirai disponibiliza cerca de 125 km/kg de hidrogênio, o que significa 0,008 kg/km. Por outro lado, o Corolla opera a uma média de 13,2 km/L, portanto consome 0,08 L/km. Se tomarmos por referência o preço atual do hidrogênio de R$/kg 22,50 (U$/kg 4,50), e da gasolina no Brasil de R$/L 5,50, temos que o custo por quilômetro para o Mirai seria de cerca de R$ 0,18, enquanto para o Corolla seria de R$ 0,44.

Assim, é fácil ver que o Mirai já representa uma economia de 50% no custo por quilômetro quando comparado a um carro de desempenho semelhante do mesmo fabricante, fator que já compensa o seu custo de mercado mais elevado. Além disso, diante do crescente mercado de hidrogênio atual é possível se projetar um fornecimento local de hidrogênio a um preço próximo de um décimo do atual, o que representaria uma economia de 95%.

4.6 Veículos comerciais pesados

Diante do cenário atual de veículos a célula a combustível, o grande desafio que se apresenta é a produção e distribuição do hidrogênio. Hoje não há uma infraestrutura adequada para fornecimento de hidrogênio em grande escala, o que dificulta sua disponibilidade nas cidades e nas estradas. Isso pode ser especialmente problemático para veículos pesados que requerem uma grande quantidade de combustível. Porém, o investimento internacional em um mercado robusto de hidrogênio, com foco para o hidrogênio verde, tende a tornar esta modalidade de veículos uma alternativa real e competitiva no mercado de transporte.

Na Figura 244 é apresentada a classificação dos veículos pesados, também conhecidos como Heavy-Duty. Existem duas classes principais, a classe 7 e a classe 8.

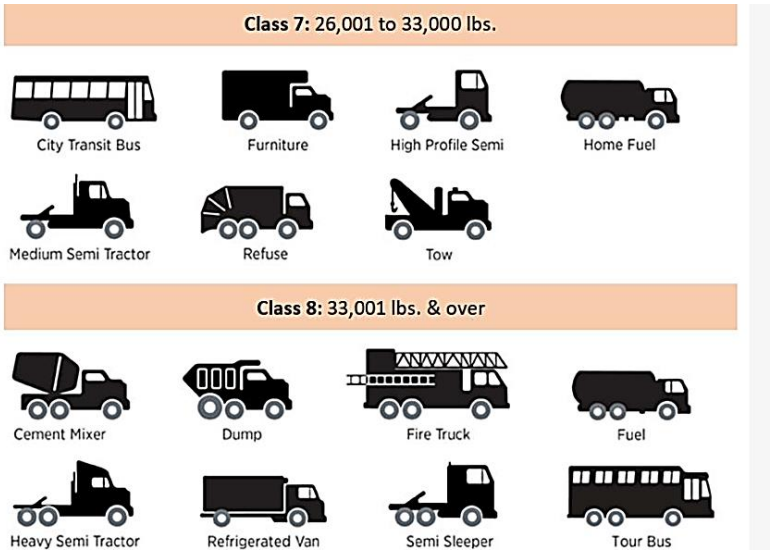


Figura 244. Eletrificação do transporte pesado.
Fonte: https://doi.org/10.3390/cleantechnol3020028

Os ônibus urbanos, mostrados nessa imagem, fazem parte da classe 7, enquanto os ônibus maiores, utilizados para transporte de longa distância, são da classe 8. A diferença entre as classes está relacionada ao peso desses veículos, os da classe 7 podem chegar a até 33.000 lbs, e acima disso, são classificados como classe 8. Essa classificação é importante para obter melhor entendimento sobre as especificidades de cada tipo de veículo e as suas necessidades energéticas para funcionar de forma eficiente. Diante disso, o Hidrogênio Verde pode ser uma alternativa interessante para esses veículos, oferecendo uma fonte de energia limpa e renovável para o transporte pesado.

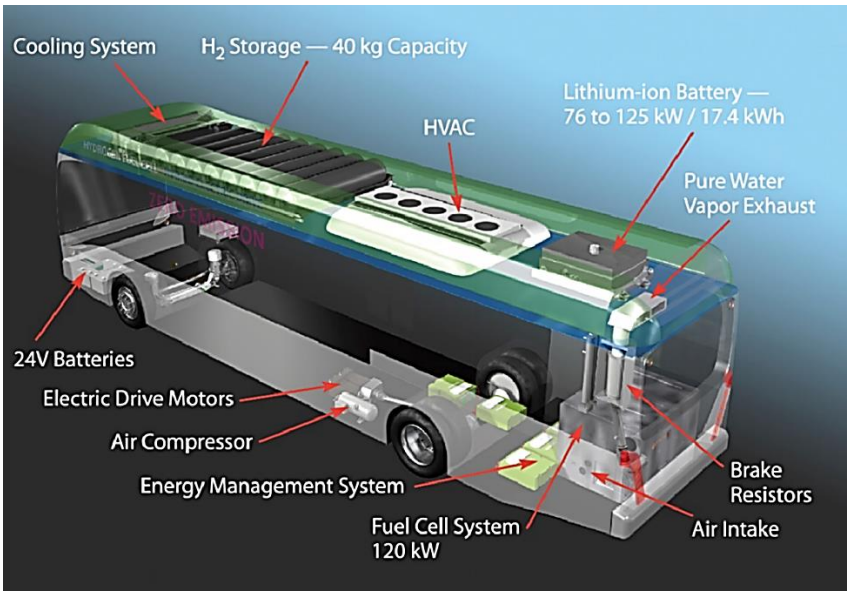


Figura 245. Modelo de ônibus movido a célula a combustível.
Fonte: https://www.arisal.org/2021/02/19/une-strategie-hydrogene-pour-le-grand-est/ acessado em 25/10/2023

Na Figura 245 é possível observar a disposição dos componentes de um ônibus com célula a combustível. O hidrogênio é armazenado em um tanque de 40 kg no teto do ônibus, o que não afeta o centro de gravidade do veículo devido ao hidrogênio ser um elemento muito leve, todavia, a utilização de gasolina ou baterias, por serem muito mais pesadas, afetariam o centro de gravidade do veículo, tornando-o menos estável e, portanto, menos seguro. O sistema de armazenamento de energia do ônibus inclui também um banco de baterias híbridas que armazena 17,4 kWh de energia e

está localizado junto ao sistema de ar-condicionado e um banco de baterias de chumbo, localizado na frente, com baixa capacidade e tensão de 24 V compatíveis com sistemas automotivos convencionais. Há, também, vários outros componentes como motores elétricos, compressor de ar para a célula a combustível, sistema de célula a combustível e entradas de ar. É importante ressaltar que a entrada de ar da célula a combustível necessita ser tratada, pois a presença de contaminantes como enxofre pode comprometer a vida útil do catalisador de platina em carbono da célula.

Em geral, quanto maior for o sistema, menor será a quantidade de passageiros que podem ser transportados, o que pode aumentar o custo do transporte. No setor de transporte público está concentrando grandes esforços no desenvolvimento de opções mais sustentáveis que utilizam hidrogênio como combustível. Empresas como a Toyota, Caetano e Solaris posicionam-se como líderes em desenvolvimento de ônibus de célula a combustível.

A Figura 246 apresenta uma comparação realizada em 2018 entre dois tipos de ônibus de 40 pés movidos a hidrogênio. Um deles utilizava a célula a combustível da empresa BALLARD, o HD6, enquanto o outro utilizava a célula da UTC, Puremotion 120.

Selected FCEB Specifications

	AFCB	Van Hool FCEB
Bus OEM	ENC	Van Hool
Model	Axcess	A300L
Bus length	40 ft	40 ft
Gross vehicle weight	43,420 lb	39,350 lb
Fuel cell OEM	Ballard	UTC Power
Fuel cell model	FCvelocity HD6	Puremotion 120
Fuel cell power (kW)	150 gross power	120 net power
Hybrid system integrator	BAE Systems	Van Hool
Design strategy	Fuel cell dominant	Fuel cell dominant
Energy storage OEM	A123	EnerDel
Energy storage type	Li-ion	Li-ion
Energy storage capacity	11 kWh	21 kWh
Hydrogen storage pressure (psi)	5,000	5,000
Hydrogen cylinders	8	8
Hydrogen capacity (kg)	50	40

Figura 246. Especificações de ônibus elétrico com célula a combustível.
Fonte: https://afdc.energy.gov/

Ambos os ônibus também operam com baterias de íon-lítio, uma de 11 kWh e outra de 21 kWh. A pressão do hidrogênio era de 5.000 PSI em 8 cilindros de armazenamento, sendo disponibilizados 50 kg de hidrogênio para o primeiro modelo e 40 kg para o segundo.

As grandes fabricantes de células a combustível estão compondo uma série de associações e alianças estratégicas e, desta forma, tem sido observada uma mudança significativa no cenário empresarial dos veículos pesados. O foco principal tem se dado no mercado automotivo e como Tier 1 em autopeças de caminhões e ônibus movidos a hidrogênio para uma produção em massa.

A Toyota, por exemplo, começou a trabalhar em parceria com a Ballard para aperfeiçoar suas células a combustível. A fabricante de motores Cummins adquiriu a Hydrogenics em parceria com a Air liquide, que recentemente abandonou sua parcela minoritária neste joint venture. A Iveco e a Nikola rompem cooperação e italiana vai controlar a Ulm, joint venture criada entre elas. Já a Ballard se associou com a MAHLE, enquanto a PowerCell foi adquirida pela Bosch, que fornece tecnologia para a Nicola. Também é importante destacar que atualmente há uma grande quantidade de sistemistas

e montadoras trabalhando com essa tecnologia, o que é um indício do crescente interesse pelo Hidrogênio como alternativa mais sustentável para o setor de transporte pesado.

Embora o preço dos veículos movidos a bateria tenha diminuído, eles ainda são mais caros que os veículos a diesel. Em termos de eficiência, a bateria é a opção mais eficiente, seguida pela célula a combustível de hidrogênio e, por fim, pelo diesel. Com relação à autonomia, a bateria apresenta uma baixa autonomia de 0,5 milhas/kWh, enquanto o diesel tem uma autonomia maior. Mas o hidrogênio é ainda melhor, com uma autonomia de até 9 milhas por quilo.

O tempo de recarga também é um fator importante a ser considerado. A célula a combustível de hidrogênio leva apenas 12 minutos para ser recarregada, enquanto a bateria pode levar até 20 horas. Já o diesel não precisa ser recarregado, mas precisa ser abastecido regularmente. Por fim, a energia específica também é um fator importante a ser considerado. A energia específica da célula a combustível de hidrogênio é de 42 MJ/kg, enquanto a bateria varia de 0,4 a 0,7 MJ/kg e o diesel é de 118 MJ/kg. A Figura 247 apresenta uma tabela com as principais vantagens e desvantagens das três alternativas de fonte de energia apresentadas.

Technology	Advantages	Disadvantages
Diesel	Lowest vehicle cost. No infrastructure investment required. Long range and high payload. Faster refueling time than BEVs. Large market with widely available parts and vehicles.	High greenhouse gas emissions Source of local air pollution (high tailpipe emissions). High refueling and maintenance cost. Low energy efficiency.
Battery	Reduces greenhouse gas emissions. Reduces local air pollution (no tailpipe emissions). Lower refueling and maintenance costs than ICE vehicles. Higher energy efficiency than ICE. Less infrastructure investment required than FCEV.	Infrastructure investment required. Higher vehicle cost than diesel. Long recharging time. Limited range. Limited cargo weight and size due to large battery.
Fuel cell	Reduces greenhouse gas emissions. Reduces local air pollution (no tailpipe emissions). Higher energy efficiency than ICE. Faster refueling time than BEVs. High specific energy.	High initial hydrogen fuel cost. Heavy infrastructure development required. Highest vehicle cost compared to diesel or battery. Slow FCEV development.

Figura 247. Vantagens e desvantagens de veículos a bateria, célula a combustível e ciclo diesel.
Fonte: https://doi.org/10.3390/cleantechnol3020028

4.7 Cases Aéreos

Vamos agora falar de outras aplicações do Hidrogênio, em especial no setor aéreo. Existem duas possibilidades de uso da tecnologia de célula a combustível em aeronaves.

A primeira possibilidade é a substituição da APU convencional (Unidade Auxiliar de Potência) por um sistema de célula a combustível. A APU é responsável por fornecer energia elétrica ao avião quando este está no solo e parado. Em geral, essa unidade é baseada em um motor a combustão que emite muito ruído e poluição, o que tem gerado limitações de tempo de uso nos aeroportos, principalmente na Europa. A substituição da APU por um sistema de célula a combustível é uma opção viável e mais limpa, além de ser uma exigência que as companhias aéreas terão que atender em breve.

A segunda possibilidade é a substituição do sistema de propulsão baseado numa turbina por um motor elétrico associado a uma célula a combustível, mas, isso demanda um maior investimento em pesquisa e viabilidade, uma vez que as normas de segurança para aeronaves são muito rígidas. Apesar de ser mais complicado, há aproximadamente 4 anos que existem normas que preveem a utilização de célula a combustível do tipo PEM em aviões

A utilização da célula a combustível é uma alternativa realista que muitas empresas estão considerando. Há estudos sendo desenvolvidos nessa direção, inclusive em parceria com empresas como a EMBRAER. Essa tecnologia tem sido objeto de várias pesquisas de curto, médio e longo prazo, inclusive para aplicação na aviação. Embora a utilização de hidrogênio como combustível em aviões não seja um objetivo de curto prazo, a substituição da APU por um sistema de célula a combustível é uma possibilidade relativamente próxima.

Para que a implementação da célula a combustível seja viável, é necessário contar com uma infraestrutura confiável para o fornecimento de hidrogênio ou outro combustível alternativo. Essa infraestrutura é importante tanto do ponto de vista da segurança quanto do ponto de vista do fornecimento do combustível.

Além disso, outras tecnologias de combustíveis, como os eletrocombustíveis e os combustíveis sintéticos, têm sido constantemente investigadas, com apoio financeiro significativo. É importante destacar que a busca por um combustível mais limpo é uma preocupação constante dos pesquisadores e desenvolvedores nessa área.

Figura 248. Aplicações aéreas
Fontes: https://www.weflywright.com/ e https://fr.wikipedia.org/ acessados 07/09/2022

Consideramos agora o histórico da utilização de células a combustível na aviação. Como mencionamos anteriormente, a NASA utilizou principalmente células alcalinas em seus projetos nos projetos Gemini e Apollo nas décadas de 1960 e 1970.

Os primeiros voos tripulados com sistemas de APU utilizando células a combustível PEM na história da aviação civil foram realizados em 2007/2008. Foi um avião da Airbus em colaboração com o Centro Aeroespacial Alemão (DLR) e a Michelin, empresa francesa que também atua nessa área.

Um avião de passageiros, chamado HY4, de quatro lugares movido por uma célula a combustível de hidrogênio está sendo desenvolvido pelo Centro Aeroespacial Alemão. Ele fez seu primeiro voo no Aeroporto de Stuttgart em setembro de 2016 e já foi tripulado.

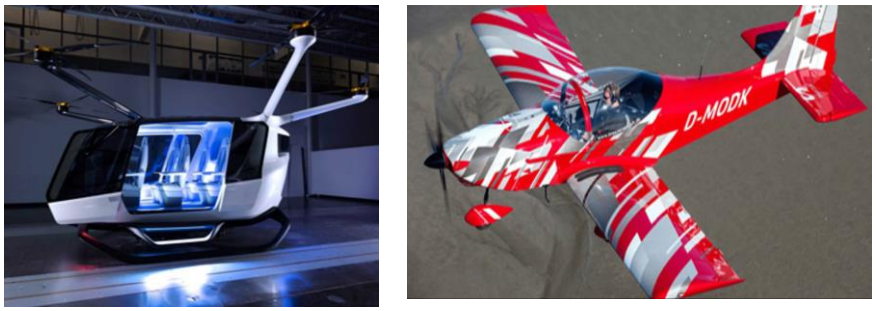


Figura 249. Aeronaves movidas a hidrogênio. Fontes H2-mobile.fr acessado ia 07/09/2022

Em 2019, a empresa americana Alaka'i Technologies apresentou um drone movido por célula a combustível de hidrogênio chamado Skai. Esse drone tem uma capacidade para transportar 5 passageiros e uma autonomia de 400 km.

Já em 2020, a eCap Mobility, uma empresa alemã, firmou uma parceria com a Breezer Aircraft para desenvolver um avião com sistema de célula a combustível. Essa tecnologia promete ser uma alternativa mais limpa e sustentável para a aviação.

Figura 250. Aeronaves movidas a hidrogênio. Fontes H2-mobile.fr acessado ia 07/09/2022

Outros exemplos de empresas que estão investindo na utilização de Hidrogênio na aviação:

A empresa israelense Urban Aeronautics, que fabrica táxis aéreos, em colaboração com a startup HyPoint, desenvolveu uma aeronave de decolagem vertical em 2020. A HyPoint é responsável pela célula a combustível PEMFC utilizada nessa aeronave.

A ZeroAvia, que tem sede em Londres e na Califórnia é também bastante ativa. Em 2020, o avião Piper M realizou um voo bem-sucedido com um sistema de célula a combustível. Agora, eles estão trabalhando na comercialização desse sistema.

Figura 251. Aeronaves movidas a hidrogênio. Fontes H2-mobile.fr acessado ia 07/09/2022

Temos também a Pipistrel, uma empresa eslovena que está projetando o Miniliner, um avião movido a hidrogênio com capacidade para transportar até 20 pessoas. A previsão é que ele entre no mercado entre 2028 e 2030.

Outra empresa que está investindo nessa área é a Airflow, com sede na Califórnia. Eles têm previsão de desenvolver um projeto comercial de avião movido a hidrogênio até 2025.

Além disso, temos a Universal Hydrogen, que está desenvolvendo um kit para a conversão de aeronaves existentes para o sistema de hidrogênio. Isso significa que, assim como é possível trocar um sistema a combustão de gasolina por um sistema a combustão de biogás, agora seria possível utilizar esse kit para converter aviões para o sistema de hidrogênio. Os aviões visados inicialmente são o ATR72 e o Dash-8 de Havilland. Esse kit substituirá o motor a combustão por um motor elétrico, utilizando uma célula a combustível associada a um sistema de bateria.

Figura 252. Aeronaves movidas a hidrogênio. Fontes H2-mobile.fr acessado ia 07/09/2022

A Airbus possui vários projetos em andamento relacionados à utilização do Hidrogênio na aviação. Essa empresa foi responsável pelos primeiros voos de aeronaves com sistemas de célula a combustível. Recentemente, ela apresentou três projetos que visam aumentar a eficiência e a sustentabilidade na aviação. É importante ressaltar que o uso do Hidrogênio na aviação ainda está em fase de desenvolvimento e testes, mas a expectativa é que esse combustível renovável possa reduzir significativamente as emissões de gases de efeito estufa e contribuir para a transição para um sistema de transporte mais sustentável.

Figura 253 Aeronaves movidas a hidrogênio. Fontes H2-mobile.fr acessado ia 07/09/2022

Aqui temos a Boeing, na figura 253, que realizou um voo tripulado movido a célula a combustível em 2021. No entanto, a empresa diferentemente da Airbus está prevendo que levará mais tempo para desenvolver um avião movido completamente a hidrogênio, seja por combustão do hidrogênio ou utilizando células combustíveis. Eles estão prevendo que a APU, um auxiliar de energia, vai chegar em breve, mas ainda estão longe de um avião movido a hidrogênio.

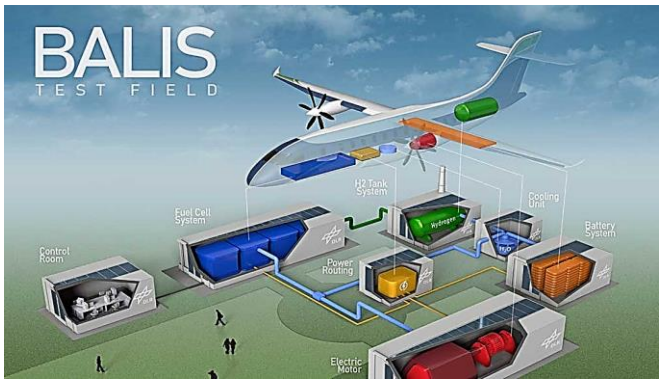


Figura 254. Aeronaves movidas a hidrogênio. Fontes H2-mobile.fr acessado ia 07/09/2022

O Centro Aeroespacial Alemão é uma instituição que tem grande atuação na área de aplicação de célula a combustível em aviação. Em 2021, eles iniciaram o projeto BALIS, que envolve o desenvolvimento de um conjunto de células a combustível movido a hidrogênio com capacidade de 1,5 MW, o suficiente para movimentar uma aeronave de 40 a 60 lugares por 1.000 km. Além do desenvolvimento da tecnologia no próprio avião, há também a preocupação com a infraestrutura em solo. O projeto BALIS visa desenvolver toda a infraestrutura necessária para viabilizar o uso de aviões movidos a hidrogênio, tanto em solo quanto no ar.

Figura 255. Aeronaves movidas a hidrogênio. *Fontes H2-mobile.fr acessado ia 07/09/2022*

Aqui, na figura 255, podemos ver que algumas companhias aéreas, como a Air France, estão em conjunto com a Airbus para desenvolver a infraestrutura necessária para o uso de hidrogênio nos aviões. É importante lembrar que não é apenas o avião que precisa ser adaptado, mas também é necessário desenvolver a infraestrutura de hidrogênio nos aeroportos para poder fornecer esse combustível.

Existem três temas principais que precisam ser considerados: o armazenamento, transporte e distribuição do hidrogênio, a diversificação do uso do hidrogênio nos setores aeroportuários e aeronáuticos e a economia circular em torno do hidrogênio. Todos esses aspectos estão sendo desenvolvidos nos aeroportos para que o uso de hidrogênio na aviação possa ser uma realidade.

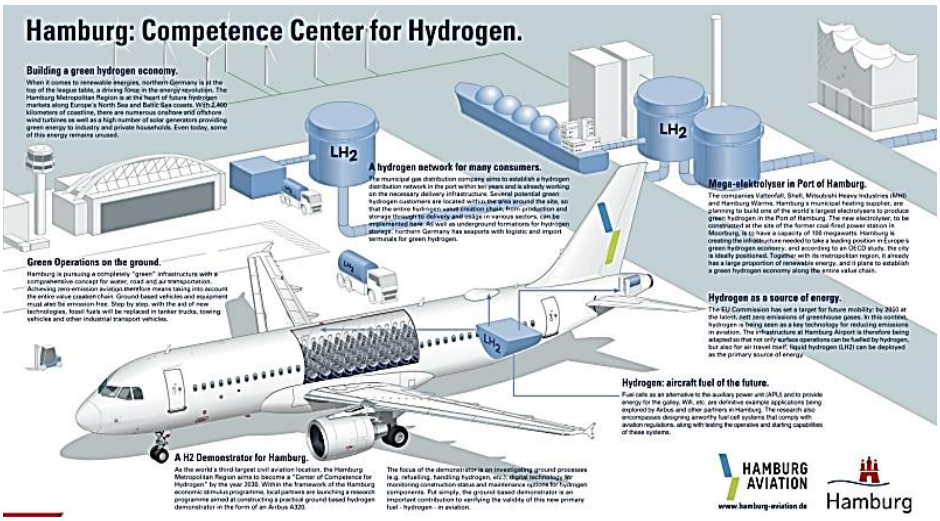


Figura 256. Aplicações aéreas. https://marketing.hamburg.de/ acessado dia 07/09/2022

O Aeroporto de Hamburgo está desenvolvendo um projeto que envolve tanto a produção e distribuição do hidrogênio quanto o fornecimento desse combustível para aeronaves. Esse projeto é importante, pois visa aprimorar a infraestrutura necessária para o uso do hidrogênio na aviação, o que inclui desde a produção até o abastecimento das aeronaves. Dessa forma, o aeroporto está contribuindo para a criação de uma cadeia de produção e distribuição de hidrogênio limpo, permitindo a expansão do uso desse combustível na aviação.

Figura 257. Aplicações aéreas. Fontes H2-mobile.fr acessado ia 07/09/2022

Na figura 257 temos a Cingapura Airlines, uma empresa que também está considerando a possibilidade de se tornar um centro de distribuição de hidrogênio no Aeroporto de Changi. Além das empresas que fabricam aviões e as companhias que os utilizam, os aeroportos também estão envolvidos em várias iniciativas relacionadas ao Hidrogênio.

Figura 258. Desenvolvimento da pilha a combustível da UFMG

Em 2010, no Brasil, a empresa Electrocell desenvolveu um projeto em parcerias com a Embraer com objetivo de estudar a substituição da Ram Air Turbine (RAT) por célula a combustível, a Ram Air Turbine (RAT) é um dispositivo de emergência em aeronaves projetado para fornecer energia hidráulica ou elétrica em situações de emergência, como falha dos motores principais ou perda de outras fontes de energia. A RAT depende da velocidade do ar para gerar energia. Em situações de baixa velocidade do ar ou voo estacionário, a RAT pode não ser tão eficaz. Células de combustível não têm essa limitação e podem fornecer energia mais consistente em várias condições de voo

O LaMPaC (Laboratório de Materiais e Célula a Combustível do departamento de Química da UFMG) realizou entre os anos de 2017 e 2020 um projeto em colaboração com a EMBRAER e o apoio da FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais. Esse projeto visava o desenvolvimento de um modelo de APU (Unidade Auxiliar de Potência), baseada num sistema híbrido SOFC/Turbina a gás para ser utilizada em um avião de grande porte, como pode ser observado na figura 258.

Como mencionado anteriormente, a APU é uma unidade importante que está sempre presente nos aviões. Atualmente ela usa um motor a combustão ruidoso e poluente. Por meio desse projeto buscamos então desenvolver um modelo de APU mais moderna e menos poluente, visando uma solução sustentável para a aviação.

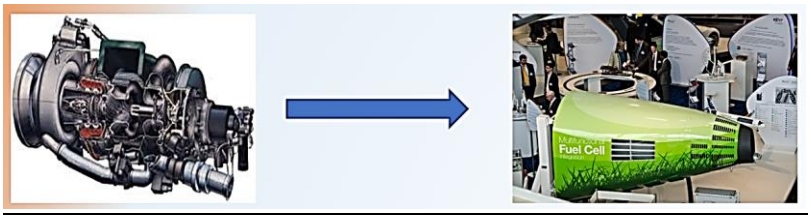


Figura 259. APU. http://b777-300er.exteen.com/20111215/apu-auxiliary-power-unit 05/04/2017

A figura 260 mostra um projeto de APU, utilizando uma célula a combustível. A APU é um equipamento que fornece energia elétrica e pneumática para o avião em solo, quando os motores não estão em funcionamento. No projeto mencionado, foi utilizado como combustível o dodecano, um hidrocarboneto encontrado no querosene de aviação. Um reformador foi previsto para converter o dodecano em hidrogênio e assim alimentar a célula a combustível.

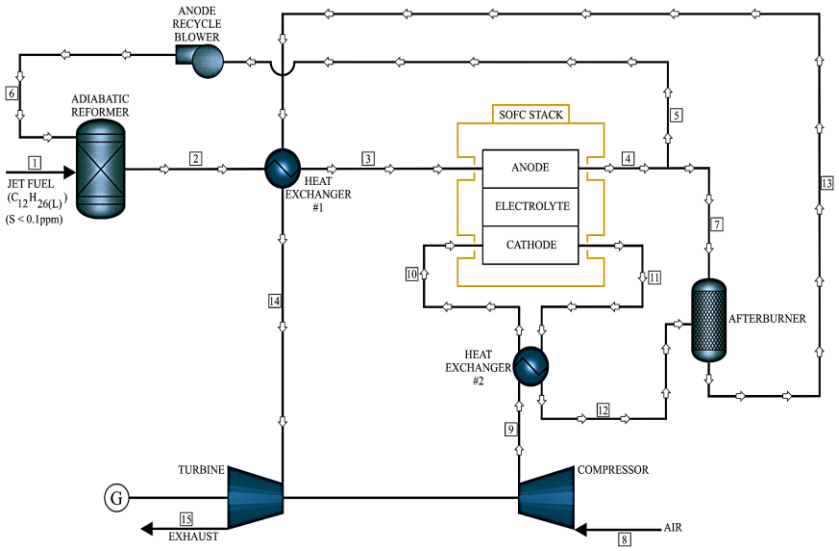


Figura 260. Sistema da APU. Lampac-2022

Nessa imagem é apresentado o projeto de balanço de planta que foi desenvolvido para otimizar a parte hidráulica da APU com a célula a combustível. A otimização foi realizada considerando todas as pressões e temperaturas em cada região do sistema, incluindo a parte relacionada à célula a combustível, que é o coração do sistema. Além disso, há o reaproveitamento do calor em uma turbina e compressor para gerar eletricidade. Também é mencionada a importância do reformador, responsável por transformar o dodecano em hidrogênio, para que possa ser utilizado como combustível na célula a combustível.

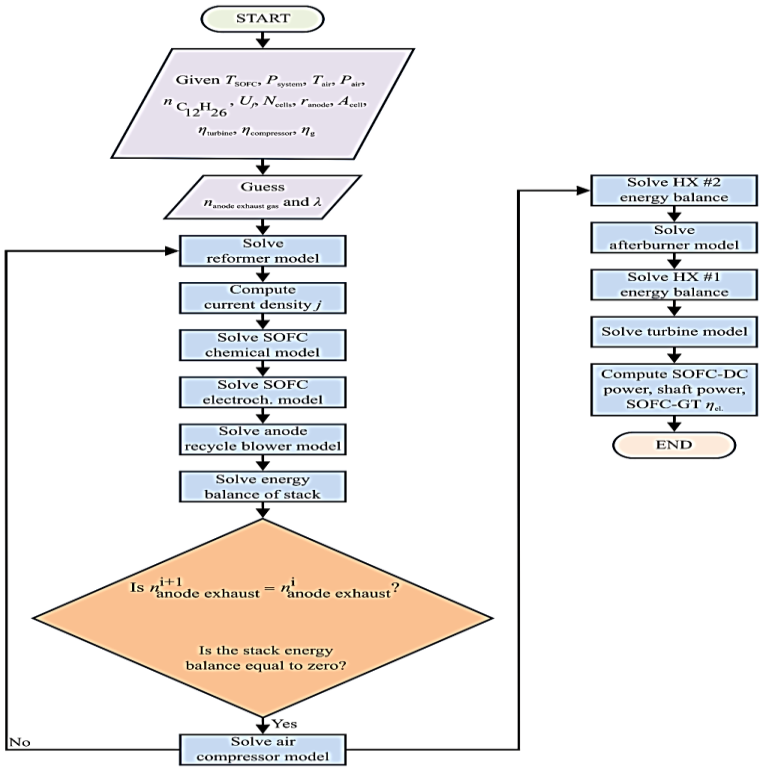


Figura 261. Sistema da APU. Lampac – 2022

Uma parte do algoritmo desenvolvido é ilustrada na figura 261 e os principais parâmetros desse algoritmo são mencionados na figura 262.

SIMULATION CONDITIONS

Power density =0.76 W cm^{-2}
P_{system} = 8 atm
T_{SOFC} = 800°C
T_{air} = −30°C
P_{air} = 0.279 atm
$\eta_{compressor}$ = 80%
$\eta_{turbine}$ = 85%
η_g = 57.6%
r_{anode}=85%
U_f = 60%

Anode inlet temperature = 650°C

Cathode inlet temperature=700°C

SIMULATION RESULTS

	This work	Whyatt & Chick [1]
Single SOFC voltage (V)	0.855	0.825
Net system electrical efficiency(%)	75.6	70
Dodecane consumption (kg/s)	0.00839	0.00875
Air consumption (kg/s)	0.366	0.378
Number of cells in stack (new materials)	657	654
Voltage per stack (109 cells per stack)	93	90
Tafterburner (°C)	735	742
Turbine exhaust gas temperature (°C)	236	276
Air compressor outlet temperature (°C)	496	500
Heat exchanger #2 effectiveness (%)	67.3	70.2
T outlet reformer gas (°C)	633	643
CH_4 concentration reformer outlet gas (%)	3.3	3.5
SOFC-DC power (kW)	274	274

Figura 262. Aplicações aéreas – APU. Lampac -2022

Os dados obtidos foram comparados com outros dados da literatura e validados, sendo publicados em um artigo científico. Também houve uma revisão de um livro recente que trata das APUs utilizadas em aeronaves, com ênfase nas diferenças entre a APU tradicional e a APU com célula a

combustível. Foi destacada a possibilidade de aumentar a eficiência e utilizar diferentes tipos de combustíveis, além da importância de diversificar o portfólio de produtos para atender a diferentes necessidades.

Em resumo, embora o hidrogênio não seja a solução ideal em todos os aspectos, ele é uma opção que se encontra no meio-termo entre a bateria e o diesel. Por isso, é uma boa opção para veículos pesados, e é por isso que todas as montadoras do mundo estão desenvolvendo veículos com célula a combustível de hidrogênio.

Com relação aos sistemas de energia, existe também sistema híbridos combinando a tecnologia de motor a combustão a diesel para tração do veículo pesado e uma APU, Sistema Auxiliar de Energia, usando a tecnologia de célula a combustível, para fornecimento de energia complementar. Esse foi um grande avanço por exemplo nos caminhões frigoríficos que transportam cargas perecíveis e precisam ser refrigerados durante todo o trajeto. Em portos como o de Paranaguá, os caminhões enfrentam filas intermináveis para entrar e muitas vezes acabam perdendo a carga por conta disso. Nesses casos, é necessário ter um sistema de bateria para manter a refrigeração enquanto o caminhão está parado. A célula a combustível tem uma autonomia maior do que o banco de baterias, o que justifica a sua utilização em grandes aplicações de APU para caminhões pesados.

No mercado de veículos movidos a hidrogênio, já existem alguns modelos disponíveis para entrega, como o comercial da Hyundai. A Mercedes também está desenvolvendo um modelo previsto para lançamento em 2024, e fez uma parceria com a Volvo para avançar na tecnologia da célula a combustível. Em 2022, as empresas abriram uma nova empresa para produção dos veículos. Além disso, a Nicola, uma grande concorrente da Tesla, está trabalhando em conjunto com a Bosch e a Iveco para o desenvolvimento de seus próprios veículos movidos a hidrogênio.

A Nicola é uma empresa que tem um plano ambicioso de construir 700 postos de hidrogênio para caminhões nos Estados Unidos até 2028. A Nicola recebeu um grande apoio financeiro de 3 milhões de dólares da CNH para desenvolver seus caminhões com design inovador. A Ford também está ativa no mercado de hidrogênio, tendo se associado à empresa Horizon, da África do Sul, e à JMC, na China. A Horizon começou desenvolvendo kits didáticos de célula a combustível, e com o apoio financeiro e investidores, conseguiu desenvolver sua própria tecnologia e conquistar o mercado.

Outra área em que o hidrogênio está ganhando destaque é no transporte ferroviário. É interessante notar que a tecnologia de hidrogênio utilizada em algumas linhas de trem foi produzida por uma empresa canadense, gerenciada pela empresa francesa e instalada na Alemanha. Já existem linhas de trem utilizando hidrogênio em funcionamento, e há previsão de expansão nos próximos anos. Na Alemanha, a Alstom e a Siemens estão trabalhando com células a combustível, sendo que esta última desenvolveu uma célula a alta temperatura, e já há um trem comercial em operação no país. Também há casos de uso em outros países, como Escócia, Espanha, Japão, França, Polônia, Estados Unidos, Canadá e China. Os trens movidos a hidrogênio são uma opção para as cidades, já que são elétricos e têm 300 kW de potência de motor.

Os casos marítimos também estão evoluindo com o uso de hidrogênio. Os rebocadores elétricos são uma das fortes aplicações das células a combustível nessa área. Alguns submarinos já operam com hidrogênio, o que lhes confere maior autonomia e eficiência. E para evitar a emissão de poluentes, navios não podem entrar com o seu próprio motor em alguns portos do mundo, sendo rebocados ou utilizando células a combustível.

Existem diversas soluções sendo estudadas para transporte marítimo e terrestre de grandes pesos. Um exemplo é o barco Flying Fish, da Holanda. Outra solução em desenvolvimento é o uso de hidrogênio para retomar o projeto do Zepelim, um dirigível que já fez diversas viagens para o Rio de Janeiro, mas que pegou fogo em um dos voos. O uso de hidrogênio em dirigíveis pode se apresentar como uma solução interessante para o transporte de grandes pesos em distâncias consideráveis, como o transporte de peças para a Usina de Itaipu. Entretanto, é importante ressaltar que é necessário avaliar a infraestrutura disponível para suportar esses transportes, como no caso das duas pontes em São Paulo que suportam apenas um peso limitado.

Na Europa, países como Holanda, Noruega e Bélgica já estão desenvolvendo projetos para o uso de hidrogênio em transportes marítimos e terrestres. Essas iniciativas são fundamentais para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis e para a transição para um futuro com baixas emissões de carbono.

O transporte do hidrogênio é um dos grandes desafios para a logística da sua distribuição no mundo. Existem algumas opções para o transporte desse elemento químico, como a transformação em amônia ou em hidrogênio líquido, ou até mesmo a utilização de navios metaneiros. Já é possível transportar amônia e ureia por navios específicos, como os sete navios da Unigel que transportam amônia para a produção de fertilizantes, uma indústria muito importante para o Brasil, que importa 98% dos fertilizantes consumidos. Para o transporte do hidrogênio líquido, a Shell desenvolveu o projeto Frontier em parceria com um navio suíço. O hidrogênio líquido oferece uma maior densidade energética e pode ser transportado por navios pressurizados. É importante para o Brasil ter uma indústria nacional de fertilizantes e investir em estratégias de transporte de hidrogênio para não depender somente de importações.

4.8 Cases Estacionários

Foram apresentadas anteriormente aplicações do Hidrogênio na área móvel, incluindo transporte leve e mais pesado. Em muitos casos, as células a combustível utilizadas eram do tipo PEM. No entanto, há tecnologias alternativas, como a SOFC, que oferecem a possibilidade de utilizar outros combustíveis além do hidrogênio. Essa opção é particularmente interessante no Brasil, onde já existem muitos postos de distribuição de etanol e biogás.

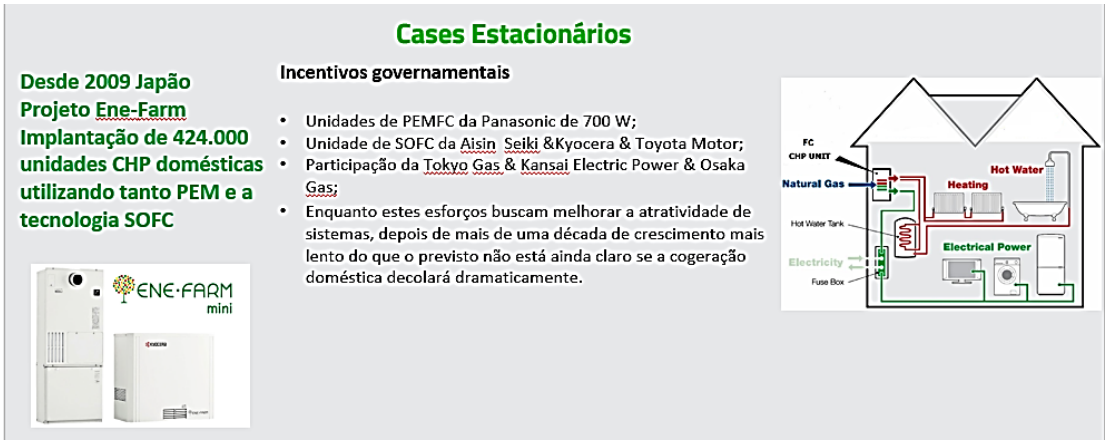


Figura 263. Casos estacionários
Fonte: E4tech. The Fuel Cell Industry Review 2021; E4tech: London, UK, 2021
Ceres-Power-fuel-cell-integration-concept-in-residential-environment-source-Ceres

Enquanto a tecnologia PEM é mais madura e tem sido usada na maioria dos projetos de veículos a hidrogênio, ela é limitada pela presença de impurezas no hidrogênio e no oxigênio. Já a SOFC pode operar em temperaturas mais altas e não tem essa limitação. Por isso, ela é mais presente em casos estacionários, onde a demanda por energia é maior. A figura 263 mostra uma aplicação da célula a combustível em um caso estacionário.

Um exemplo de país que vem investindo na tecnologia de células a combustível é o Japão. Depois do desastre com o tsunami há alguns anos, o país abandonou a matriz baseada em energia nuclear devido aos problemas climáticos e ao risco de vazamento de material nuclear. Desde então, o governo tem se concentrado em fontes de energia mais limpas, como as células a combustível. Ainda é necessário um incentivo governamental para a instalação desses sistemas em residências e empresas.

Neste sentido o Japão desenvolveu o projeto ENE-FARM, que utiliza células de combustível instaladas em casas para fornecer energia e calor. Porém, ainda há desafios a serem superados, como a produção de Hidrogênio a partir de fontes renováveis e a reforma de combustíveis alternativos, como o gás natural, que ainda precisam de um reformador externo ou uma reforma direta no ânodo da célula a combustível.

Além disso, a presença de carbono no hidrocarboneto utilizado como combustível pode causar problemas no funcionamento da célula a combustível a longo prazo, e por isso as pesquisas estão focadas em desenvolver catalisadores e materiais de anodo que permitam diminuir a deposição do carbono. Projetos como o da Nissan, em parceria com o IPEM de São Paulo e a Unicamp, estão trabalhando nessa direção para melhorar a reforma interna e aumentar a eficiência da tecnologia de células de combustível.

No caso do projeto ENE-FARM, existem várias unidades utilizando as tecnologias PEM e SOFC. Diversas empresas estão envolvidas no projeto, como empresas de gás, cerâmica e eletricidade. Inclusive a Kyocera, uma empresa da Coreia do Sul, e a Toyota, que não atua apenas na área de veículos, mas também em projetos como esse.

O projeto ENE-FARM, já está sendo desenvolvido há mais de 10 anos, mas ainda enfrenta dificuldades. Os últimos levantamentos indicam que é necessário mais incentivo para a adoção dessas tecnologias pelas populações. O preço ainda não é tão atrativo, mas os projetos estão caminhando nessa direção. É uma solução importante que merece ser explorada e aprimorada.

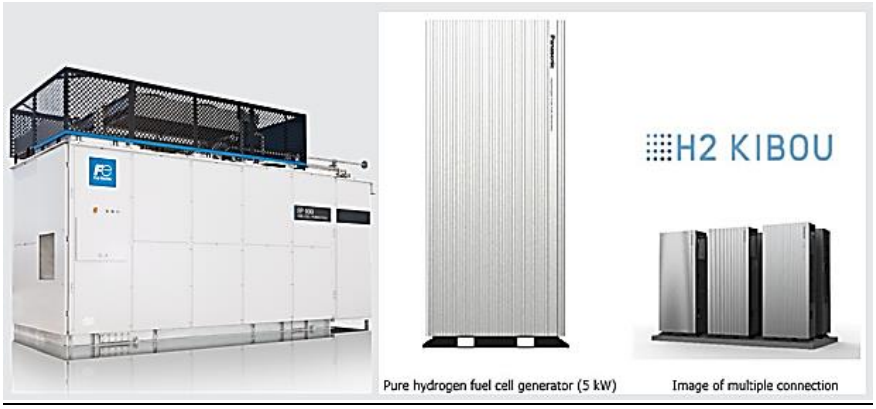


Figura 264. E4tech. The Fuel Cell Industry Review 2021; E4tech: London, UK, 2021

A partir desses projetos financiados pelo governo, as empresas desenvolvem seus próprios produtos e os comercializam, alguns são mostrados na figura 264. Efetivamente muitas empresas recebem incentivos do governo para desenvolver tecnologias relacionadas à produção de hidrogênio. Por exemplo, a Panasonic desenvolve a H2 Kibou, uma célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) modular de 5 kW que pode ser empilhada para chegar a 1 MW. A Toshiba também tem seu sistema, uma célula a combustível polimérica com módulo de 100 kW, e a Toyota com a sua experiência na mobilidade (Toyota Mirai) desenvolve Stacks de maior potência para aplicação estacionaria. Embora a SOFC e a PEM sejam as tecnologias mais maduras e com melhor preço, outras empresas ainda trabalham com diferentes tipos de células combustíveis, como a Fugi Electric, que tem protótipos de 100 kW de PAFC (Célula a combustível de ácido fosfórico).

A Kyocera usa tecnologia SOFC e tem Stack de 3 kW que pode ser empilhada para aumentar a potência. A Ceres é uma empresa inglesa que se dedica principalmente ao desenvolvimento de Stacks de SOFC com suporte metálico para células de combustível de óxido sólido

Outra empresa que trabalha com a tecnologia SOFC é a Bloom Energy, uma empresa norte-americana que possui módulos de 100 kW. Esses módulos podem ser associados e fornecer mais de 130 MW de potência, o que é bastante significativo. A Bloom Energy tem como foco principal fornecer energia estacionária para sistemas que precisam de energia estável, como indústrias, hospitais e bancos.

A Doosan, da Coreia do Sul, trabalha com a tecnologia de ácido fosfórico e com a tecnologia PEM, com módulos que variam de 1 kW a 100 kW. Esses módulos podem ser associados para chegar a uma potência maior, de até 400 kW.

Recentemente, foi instalado um sistema de célula a combustível utilizando a tecnologia de membrana polimérica perto de Nova York, que produz uma potência de 3 MW. Esse sistema permite manter um dos laboratórios da Microsoft e contou com a participação de empresas como a Ballard, Caterpillar e Microsoft.

Figura 265. E4tech. The Fuel Cell Industry Review 2021; E4tech: London, UK, 2021

Outra empresa que tem trabalhado com tecnologias que utilizam o hidrogênio como fonte de energia. Uma delas é a canadense Ballard, especializada em PEMFC, que desenvolve projetos de backup e off-grid, onde a energia é gerada independentemente do sistema de rede convencional. Esses projetos fornecem segurança e garantem energia quando necessário.

Outra empresa canadense que trabalha com hidrogênio é a Cummins, que possui projetos com potência relativamente alta e sistemas de maior porte. Em muitos casos, a Cummins se associa a outras empresas para produzir projetos envolvendo célula a combustível.

SureSource 1500™ – 1.4 Megawatts of Clean & Affordable Power

This solution is ideal for on-site power generation for large installations requiring continuous power and value high-quality heat for facility heating and/or absorption chilling. The system is suitable for a wide range of applications, including wastewater treatment plants, manufacturing facilities, hospitals and universities.

Benefits

Featuring ultra-low emissions, quiet operation and minimal space requirements (about the size of a tennis court), the SureSource 1500 is suitable for locations where combustion-based traditional power generation technologies are not feasible or desirable, such as next to buildings or in space-constrained urban locations

SureSource 1500

Figura 266. MCFC. https://www.fuelcellenergy.com/products/

Na área de sistemas de grande porte, podemos citar a empresa norte-americana Fuel Cell Energy. Eles desenvolveram um sistema de 1,4 MW, ideal para fornecer energia elétrica e calor de alta qualidade em larga escala, um exemplo de planta deste porte são mostrados nas figuras 266 e 267. Esse tipo de sistema é bastante útil em indústrias que demandam muita energia e necessitam de calor para seus processos produtivos. O uso de células a combustível nesse contexto pode trazer uma série de benefícios, como a redução de emissões e maior eficiência energética.

SureSource 3000™ – 2.8 Megawatts of Continuous Power

Comprised of two 1.4 megawatt (MW) modules, the SureSource 3000 generates 2.8 MW of ultra-clean power. Similar to the SureSource 1500, the system is well-suited for on-site applications and caters to customers with an even greater power load requirement. Ideal applications include large universities, manufacturing facilities, wastewater treatment plants or for multi-plant fuel cell parks to support the electric grid.

Benefits

The SureSource plants are scalable so that multiple systems can be combined to provide tens of megawatts of ultra-clean energy to meet a customer's power demand or to supply directly to the electric grid. The clean emissions profile, quiet operation and modest space requirements make these fuel cell parks easy to site in urban areas. This high power density is exemplified in a five-unit, 15 MW fuel cell park located in an urban Bridgeport, Connecticut neighborhood that occupies only 1.5 acres of land and a 21-unit, 59 MW fuel cell park located in South Korea that utilizes just over 5 acres.

SureSource 3000

Figura 267. Fuel cell. https://www.fuelcellenergy.com/products/

Para fornecimento de energia para indústrias onde a demanda é maior, a Fuel Cell Energy desenvolveu um sistema de 2,8 MW. Associando esses sistemas é possível chegar até 15 MW, o que permite fornecer energia e calor em uma escala muito maior.

4.9 Cases Portáteis

Entre 2007 e 2016, várias empresas, especialmente startups, investiram em energia portátil.

A tecnologia de células a combustível baseadas em metanol é uma opção utilizada pela Toshiba desde 2009, devido à facilidade de obtenção do metanol em relação ao hidrogênio. Essa tecnologia permite recarga direta. Um exemplo de aplicação militar também é apresentado, com um sistema capaz de gerar 25W/50W de energia, também baseado em células a metanol. A figura 268 mostra alguns protótipos de célula a combustível para aplicações portáteis.

Figura 268. Aplicações portáteis. Portable Hydrogen Energy Systems: Fuel Cells and Storage Fundamentals and Application Editors: Paloma Ferreira-Aparicio, Antonio M. Chaparro eBook ISBN: 9780128131299 (2018)

Outra tecnologia apresentada é a SOFC da Lilliputian's, que utiliza butano como combustível. Apesar de ser uma tecnologia eficiente, o custo de produção é relativamente alto, o que limita sua aplicação. Por fim, é apresentado um sistema que utiliza células a combustível PEM de 50W, mostrado na figura 269. Esses sistemas demonstram a versatilidade e aplicabilidade das células a combustível em diversas áreas.

Figura 269. Aplicações portáteis. https://www.sfc.com/ acessado 05/10/2022

Apresentamos aqui, figura 269, alguns sistemas mais recentes como o Efoy Pro 2800, capaz de carregar baterias de 12/24V para barcos ou autocaravanas, e que possui uma capacidade de carga de 250 Ah/dia. Esse sistema já conta com conectividades modernas, como o Bluetooth.

Outro sistema mencionado é da própria empresa Efoy, que possui uma potência maior, com 5 kW, e pode ser expandido para até 50 kW. É importante destacar que esses sistemas têm a vantagem de utilizar um combustível mais acessível, como o metanol, em vez do hidrogênio, que ainda enfrenta desafios relacionados à produção e armazenamento.

Aqui, na figura 270, temos informações sobre um sistema recente da empresa inglesa BOC, que aprimorou o seu sistema original HYMERA de 2013 e agora é chamado de HYMERA II. Esse sistema possui uma alta potência, podendo gerar 600 kWh de eletricidade.

Figura 270. Aplicações portáteis. https://www.sfc.com/ acessado 05/10/2022

Além disso, ele é associado a um cilindro com capacidade de 5 m^3 e 300 bar, com a mesma pressão utilizada em aplicações de veículos mais pesados, como ônibus e caminhões. Com o uso desse sistema, é possível ter acesso a uma fonte de energia limpa e renovável, contribuindo para a redução da emissão de gases poluentes e para a preservação do meio ambiente.

Figura 271. Aplicações portáteis. https://www.brambleenergy.com/sdx-range

Adicionalmente, na figura 271 temos um produto da empresa Bramble,, uma empresa inglesa derivada de uma startup do Imperial College. O Imperial College trabalha muito com os sistemas PEM. A Bramble possui sistemas de 13W, 30W, 45W e 60W que podem ser utilizados para diferentes aplicações portáteis, oferecendo diversas possibilidades de potência.

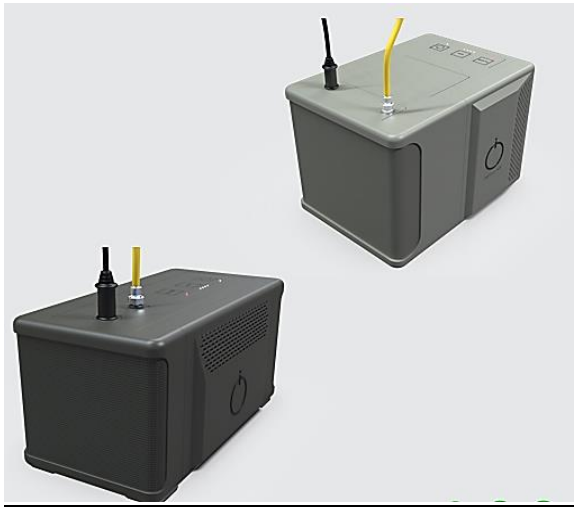


Figura 272. Aplicações portáteis. inergio.ch

Aqui, figura 272, temos um protótipo de uma empresa iniciante chamada INERGIO, proveniente da Escola Politécnica de Los Angeles. Ela apresentou recentemente, em 2020, dois protótipos portáteis baseados em SOFC. Esses dois protótipos são ilustrados aqui. Um deles tem uma faixa de potência de 50 a 100 kW, com peso variando entre 2,5 e 3 kg. O outro sistema possui maior potência, de 200 a 600 W, com peso maior. Ambos os dispositivos podem utilizar propano ou hidrogênio como combustível.

Esses dispositivos portáteis têm aplicação principal em drones, como os drones de entrega da Amazon. Além disso, eles podem ser utilizados em outras aplicações, como veículos, estações meteorológicas que muitas vezes estão longe da rede elétrica, sensores ambientais, antenas de telecomunicações e também em acampamentos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste livro foram abordados vários tópicos importantes que permitem de entender e contextualizar a importância das células a combustível na transição energética.

Uma primeira parte foi consagrada à uma Revisão dos Fundamentos Eletroquímicos de Células a Combustível onde foi destacada a importância de entender os princípios eletroquímicos básicos que regem o funcionamento das células a combustível. Esse conhecimento é fundamental para o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias de células a combustível.

A segunda parte aborda a Diversidade dos Tipos de Células a Combustível com a apresentação dos diferentes tipos de células a combustível e discutido a relevância de cada tipo para aplicações específicas, considerando suas vantagens e limitações.

A terceira parte trata dos Componentes do Balanço de Planta para Aplicações Móveis Enfatizando a importância de compreender os componentes individuais e a integração do sistema em aplicações móveis. Essa parte mostra como o balanço de planta impacta a eficiência, a durabilidade e a viabilidade econômica das células a combustível em veículos e outras aplicações móveis.

Nas duas últimas partes são apresentados diferentes Casos de aplicações da tecnologia de célula a combustível e discutidos os avanços tecnológicos e os desafios enfrentados nesse setor. Foram destacadas e analisadas: Aplicações Estacionárias, como geração de energia para edifícios ou instalações industriais, Aplicações Moveis automotivas, ferroviária, marítima e aérea e Aplicações Portáteis.

Conclusão e Perspectivas Futuras:

Conclu ressaltando a importância das células a combustível como uma tecnologia promissora para a geração de energia limpa e sustentável.

Discuta as tendências futuras, desafios restantes e o potencial de inovação no campo das células a combustível.

6. LEITURA COMPLEMENTAR

- Fuel Cell Fundamentals 3rd Edition
  by Ryan O'Hayre (Author), Suk-Won Cha (Author), Whitney Colella (Author),
  ISBN-10 1119113806

- Energias Renováveis, Geração Distribuída e Eficiência Energética
  José Roberto Simões Moreira, Gerhard Ett et al.
  ISBN: 9788521637356 Edição: 2|2021 Editora: LTC

- Fuel Cells: Data, Facts, and Figures 1st Edition
  by Detlef Stolten (Editor), Remzi C. Samsun (Editor), Nancy Garland (Editor)
  ISBN-10 9783527332403

- Alternativas Não Convencionais para Transmissão de Energia Elétrica - ANEEL
  Gerhard Ett et al.
  ISBN: 9786556280288 Editora Transmitir

- Hydrogen Production: by Electrolysis 1st Edition
  by Agata Godula-Jopek (Editor), Detlef Stolten (Foreword)
  ISBN-10 3527333428

- Hydrogen Production: by Electrolysis
  by Agata Godula-Jopek and Detlef Stolten | Jun 29, 2015
  ISBN-10 3527333428

- KUNDUR, P. S.; BALU, N. J.; LAUBY, M. G. Power system dynamics and stability. Power system stability and control, McGraw-Hill, v. 3, p. 700–701, 2017.

- TIELENS, P.; HERTEM, D. V. The relevance of inertia in power systems. Renewable and sustainable energy reviews, Elsevier, v. 55, p. 999–1009, 2016.

- https://agencia.fapesp.br/cni-premia-inovacao/2995

H2BRASIL

www.quali-a.com/h2brasil

ISBN: 978-65-84854-30-7
CBL
9 786584 854307

Por meio da:

cooperação alemã DEUTSCHE ZUSAMMENARBEIT

giz Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH

H2BRASIL Expansão do Hidrogênio Verde

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA

GOVERNO FEDERAL BRASIL UNIÃO E RECONSTRUÇÃO

Apoio:

intec GOPA International Energy Consultants

INTEGRATION

Organização:

Quali-A