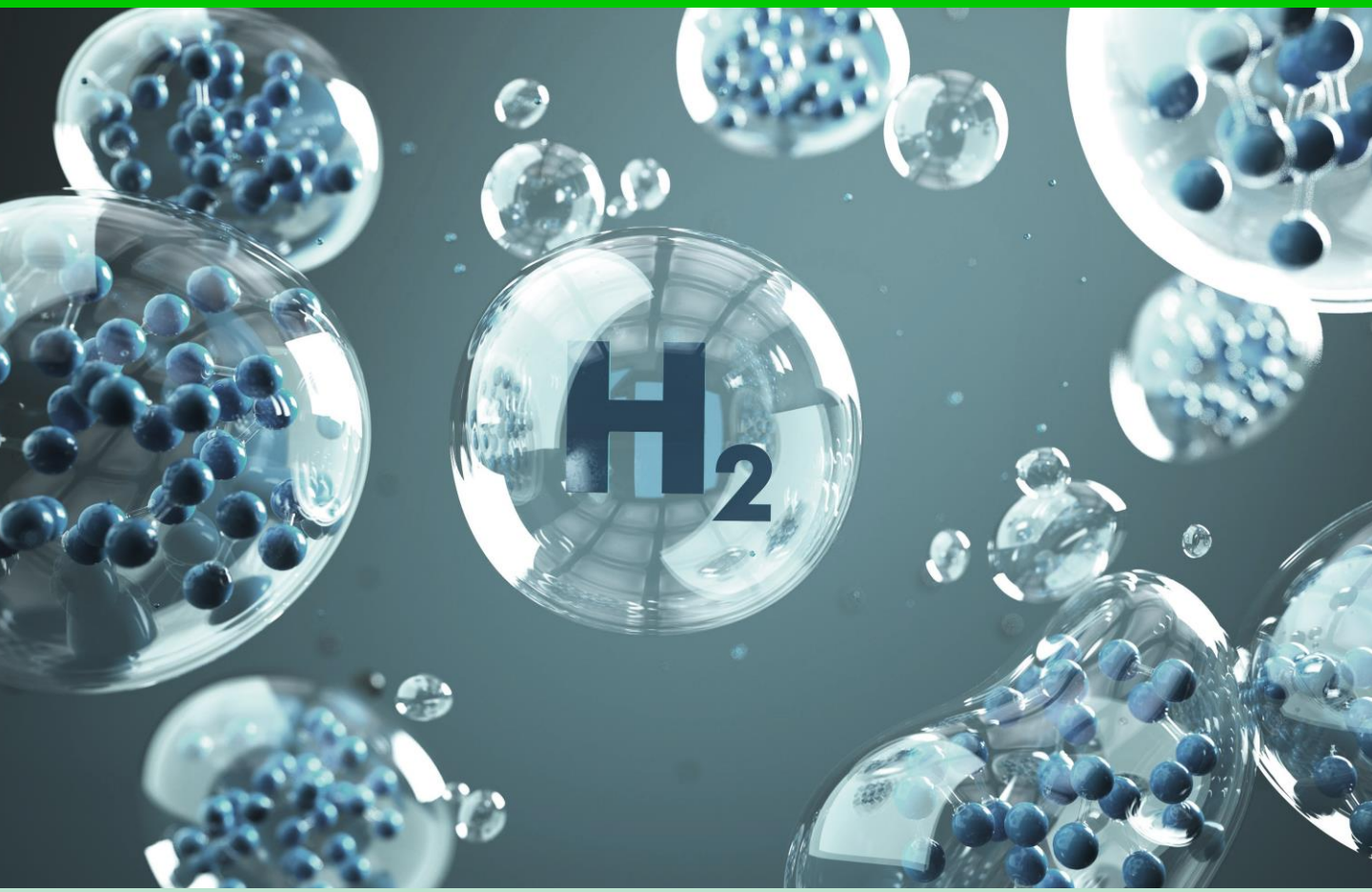
H2BRASIL

Coleção 1: **CONCEITOS DO H2 POWER-TO-X**



VOLUME 2

Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores

DELANO MENDES DE SANTANA, EDILSON MINEIRO SÁ JR, FERNANDA LEITE LOBO, KAREN VALVERDE PONTES, MAIRA DEBARBA MALLMANN, JÚLIA TEIXEIRA FERNANDES, AURÉLIO LAMARE SOARES MURTA

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

A Transição Energética para o Carbono Zero (H2 Pt- X)

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
- Tradução: Francisco Polatscheck
- Revisão: Victor N. Bistritzki

Coordenação dos Cursos e Livros: 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

Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores

Ficha catalográfica

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

Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores [livro eletrônico] : volume 2 / Delano Mendes de Santana ... [et al.] -- Brasília, DF: LaSUS FAU, 2023. --(Coleção 1:conceitos do H2 power-to-X). PDF

Outros autores: Edilson Mineiro Sá Jr, Fernanda Leite Lobo, Karen Valverde Pontes, Maíra Debarba Mallmann, Júlia Teixeira Fernandes, Aurélio Lamares Soares Murta.

Bibliografia.

ISBN 978-65-84854-23-9

1.Energia - Fontes alternativas-Brasil. 2.Rotas de produção de hidrogênio. 3.Eletrolisadores 4. Hidrogênio Verde.

I. Série.

23-177144 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/

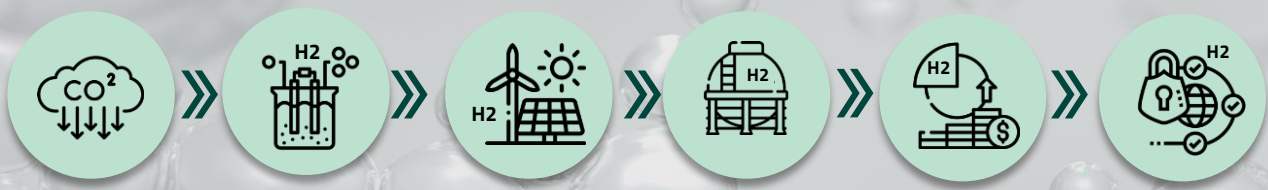
Por meio da: cooperação alemã DEUTSCHE ZUSAMMENARBEIT giz H2BRASIL MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA GOVERNO FEDERAL BRASIL UNIÃO E RECONSTRUÇÃO

Apoio: intec INTEGRATION

Organização: Quali-A

H2BRASIL

Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores*



Volume 1
A Transição Energética para o Carbono Zero (H_2 Pt-X)

Volume 2
Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores

Volume 3
Energias renováveis e sua integração no H2 Verde

Volume 4
Aspectos sobre o armazenamento e transporte hidrogênio

Volume 5
Economia do Hidrogênio e os significados dos termos Pt-X

Volume 6
Princípios básicos de segurança do hidrogênio

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

Conteúdo das aulas:

DELANO MENDES DE SANTANA
EDILSON MINEIRO SÁ JUNIOR
FERNANDA LEITE LOBO
KAREN VALVERDE PONTES
MAÍRA DEBARBA MALLMANN

Adaptação para livro:

JÚLIA TEIXEIRA FERNANDES
AURÉLIO LAMARE SOARES MURTA

Organização do livro:

KLAUS-PETER ALBRECHTSEN
LOTHAR HOPPE
ROSANA ZACARIAS 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 GOPA International Energy Consultants; INTEGRATION

Organização: Quali-A

H2BRASIL

Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores

Dr. Delano Mendes de Santana

Universidade Federal da Bahia (UFBA) | delano.mendes@ufba.br

Engenheiro Químico pela UFBA, Mestre e Doutor em Energia pela UFABC. Engenheiro de Processos na Siemens/Chemtech (2008 a 2013) , e na Braskem (2013 a 2020) . Desde 2020 atua como professor do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e nos programas de pós graduação em Engenharia Industrial (PEI) e Energia e Ambiente (PGENAM). Coordenador do Laboratório de Energia (LEN), onde desenvolve projetos ensino, extensão e pesquisa, com iteração com diversos professores e pesquisadores de variadas instituições do Brasil e do mundo.

Dr. Edilson Mineiro Sá Junior

Instituto Federal do Ceará (IFCE) | edilson.mineiro@ifce.edu.br

Graduado e Mestre em Engenharia Elétrica pela UFC e Doutor em Eletrônica de Potência e Acionamento Elétrico pela UFSC. Desde 2008 é professor efetivo do IFCE do Campus Sobral. Atualmente é professor regular do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e de Computação da UFC do Campus Sobral. Coord. do Laboratório de Eletrônica de Potência e Energias Renováveis (LEPER) e do Grupo de Pesquisa em Mecatrônica, com projetos de ensino, extensão e pesquisa, com diversas empresas e várias instituições. Pesquisador no programa Cientista Chefe da FUNCAP/SEINFRA na área de Energia.

Dra. Fernanda Leite Lobo

Universidade Federal do Ceará (UFC) | fernandalobo@ufc.br

Graduada em Engenharia Civil pela UFAM e Engenharia Elétrica pela UEA, PhD em Engenharia Ambiental pela University of Colorado Boulder. Desde 2019 atua como professora no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) na Universidade Federal do Ceará (UFC) e nos programas de pós-graduação POSDeha e de Engenharia Mecânica (PPGEM). Atua como coordenadora do PPGEM e do grupo de bioeletroquímica do Laboratório de Hidrogênio e Máquinas Térmicas, onde desenvolve pesquisa com células de eletrólise microbiana na produção de hidrogênio verde.

Dra. Karen Valverde Pontes

Universidade Federal da Bahia (UFBA) | karenpontes@ufba.br

Doutora em Eng. Química pela UNICAMP (2008) com período sanduíche na Universidade RWTH-Aachen na Alemanha (2006). Mestre em Eng. Química pela UNICAMP (2005). Graduada em Engenharia Química pela UFBA (2003) com láurea acadêmica. Professora da UFBA e docente permanente do PEI (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial - UFBA), do qual foi coordenadora entre 2009 e 2015, e do Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente (PGEnAm). Associado fundador da Rede Brasil-Alemanha Internacionalização do Ensino Superior (Rebralint) desde 2017.

Dra. Maíra Debarba Mallmann

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) | maira.mallmann@posgrad.ufsc.br

Graduada em Eng. Sanitária e Ambiental pela Universidade do Oeste de Santa Catarina, Mestre e Doutora em Eng. Química pela UFSC. Trabalha como pesquisadora de pós-doutorado em Eng. Química da UFSC na área de catálise para geração de hidrogênio e integra o Grupo de Pesquisa Estratégica em Energia Solar (Fotovoltaica) no Laboratório de Hidrogênio Verde. Foi pesquisadora do Programa Recursos Humanos 11.1 da Agência Nacional de Petróleo trabalhando com catalisadores cerâmicos para reações de reforma de biogás para produção de gás de síntese rico em hidrogênio. Realizou período de doutoramento sanduíche na França entre 2017 e 2018, desenvolvendo suportes catalíticos para reações de evolução de hidrogênio.

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

Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores

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, Mudanças Climáticas, Qualidade Ambiental e Simulação Computacional. Realiza consultorias e capacitações especializadas, em especial, de Etiquetagem de Eficiência Energética das Edificações (PROCEL-EDIFICA/MME), Normas, Certificações, Gestão Empresarial, Neroarquitetura e Biofilia. Prof. de pós do IPOG e sócia da Quali-A, implatada no Impact Hub-Brasília. Fundadora do IDB (Instituto Design Biofílico.

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 Nikolaus 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.

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

Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores

DELANO MENDES DE SANTANA, EDILSON MINEIRO SÁ JR, FERNANDA LEITE LOBO, KAREN VALVERDE PONTES, MAIRA DEBARBA MALLMANN, JÚLIA TEIXEIRA FERNANDES, AURÉLIO LAMARE SOARES 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 por meio dos 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 10 livros como uma oportunidade de democratizar esse conhecimento no Brasil.

Assim, a leitura desse livro, também deve ser feita com esse propósito: uma oportunidade de "ler/ouvir" esses grandes especialistas, durante uma aula sobre H_2Verde. 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 H_2Brasil, 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.

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 utilizados 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, civil, 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 H_2Verde, 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_2Verde. Foi uma ação, inovadora e colaborativa, na 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. Aquecimento global e a problemática do carbono.....9
2. Hidrogênio como elemento químico.....10
3. Propriedades do hidrogênio como combustível.....26
4. Produção de H_2: fontes fósseis e biomassa.....32
5. Gaseificação: Biomassa em Gás de Síntese.....50
6. Produção do H_2V a partir da água: eletrólise.....72
7. Tipos de eletrolisadores..... 79
8. Eletrólise da água na transição energética atual.....99
9. Eletrólise realizada com energias renováveis.....103
10. Economia do Hidrogênio.....104
11. Produção do H_2V a partir da água: eletrólise..... 108
12. Eletrolisadores: desafios técnicos e econômicos.....134
13. Impactos Ambientais dos Eletrolisadores.....146
14. O oxigênio produzido na eletrólise.....174

Considerações Finais 174

Referências.....179

1. Hidrogênio na produção de energia limpa

O hidrogênio verde é um tema de estudo cada vez mais importante quando se trata de produção de energia limpa e sustentável. Neste livro, vamos nos aprofundar nas rotas de produção do hidrogênio, abordando questões relacionadas à engenharia química, processos de produção, operações limitadas e comportamento físico-químico do hidrogênio e do oxigênio.

Embora haja uma parte bastante complexa e aprofundada da engenharia química, não se preocupe! Nos concentraremos nos pontos mais importantes para que você possa compreender o tema de forma clara e objetiva.

Além disso, exploraremos outras áreas, como a mecânica, que está presente na parte dos eletrolisadores e das fontes de energia, e a ambiental, que diz respeito à transição energética e suas emissões de CO_2.

Ao longo do livro, você também encontrará informações sobre as comparações do ciclo de vida dessas rotas tecnológicas, fundamentais para entendermos como o hidrogênio pode ser uma fonte de energia limpa e sustentável para o futuro.

Portanto, prepare-se para explorar um mundo fascinante de conhecimento sobre o hidrogênio verde e suas aplicações na produção de energia limpa! A grande discussão das tecnologias passa por essa questão ambiental de qual é a rota mais aplicada para determinado processo, para determinado cliente e determinado produto. Essa discussão é bem interessante.

Abordaremos também a Mecatrônica e Automação. Essas áreas têm muito a contribuir para o desenvolvimento do Hidrogênio Verde, principalmente em relação ao controle e otimização dos processos de produção.

É importante ter um controle de alto nível, levando em consideração todos os aspectos envolvidos, como os custos e a fonte de energia utilizada. Além disso, abordaremos como o eletrolisador pode ser utilizado para controlar a rede e minimizar perdas.

2. Hidrogênio como elemento químico

O hidrogênio é um elemento químico que tem sido estudado há mais de 250 anos. O escritor Júlio Verne, em seu livro de 1874 (A Ilha Misteriosa) previu que um dia a água seria utilizada como combustível.

> "*Um dia, água será empregada como combustível. O hidrogênio e o oxigênio utilizados isolada ou simultaneamente fornecerão fonte de calor e luz inesgotáveis e de uma intensidade de que o carvão seria incapaz. A água é o carvão do futuro."* Júlio Verne

Fonte: P.E.V. de Miranda, A. Coralli, G.S. Nunes, O Alvorecer da Energia do Hidrogênio e Perspectivas para o Brasil – EPE, RJ, 2019.

Embora a água tenha sido tradicionalmente vista como um recurso natural para beber ou para outros processos, nunca havia sido considerada como combustível.

Porém, Verne acreditava que o hidrogênio e o oxigênio encontrados na água poderiam ser usados como fonte de calor e luz inesgotáveis, assim como o carvão. Ele percebeu que a água poderia ser o "carvão do futuro".

Em 1766, o químico *Henry Cavendish* identificou o hidrogênio pela primeira vez, usando ácido clorídrico com zinco metálico como catalisador para separar o elemento.

Mais tarde, em 1800, *William Nicholson* e Sir *Anthony Carlisle* iniciaram o processo de eletrólise da água, que consiste em separar a água em hidrogênio e oxigênio, usando eletricidade. A eletrólise consome energia, enquanto a célula de combustível reage com o hidrogênio e oxigênio para gerar energia.

Em 1838, o cientista *Christian Friedrich Shoenbein* desenvolveu o efeito célula combustível, que combina hidrogênio com oxigênio para gerar energia.

E em 1889, *Ludwig Mond* e *Charles Langer* construíram a primeira célula combustível.

Apesar de haver imprecisões em relação a quem foi o inventor, a ideia de utilizar hidrogênio como fonte de energia não é nova. O hidrogênio é

o elemento mais abundante na Terra, está presente em quase todas as moléculas e quando combinado com oxigênio, forma a água. O hidrogênio é também o átomo mais simples formado por um próton e um elétron.

Atualmente, o seu uso como fonte de energia está sendo considerado uma alternativa importante para a transição energética e para reduzir as emissões de gases de efeito estufa. O desafio é tornar o processo de produção de hidrogênio mais eficiente e sustentável, para que seja viável como fonte de energia.

O hidrogênio é também o átomo mais simples formado por 1 próton e 1 elétron. Quando se juntam dois elementos, forma-se o hidrogênio (H_2):

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

Figura 1: Fonte: IEA. The Future of Hydrogen- Seizing Today´s Opportunities, June 2019.

Você sabia que o hidrogênio é o elemento mais abundante no universo? Apesar disso, ele não é encontrado facilmente na natureza, pois existem pouquíssimas fontes naturais de hidrogênio disponíveis. Mas não se preocupe, vamos aprender mais sobre como produzir hidrogênio de forma sustentável e limpa.

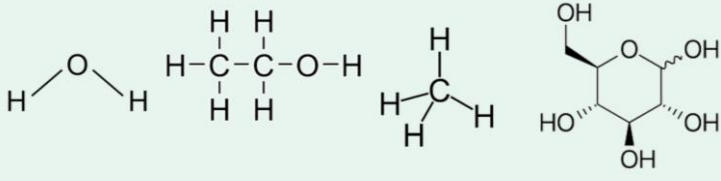


Figura 2: Hidrogênio. Fonte: ALVERÀ, Marco. The Hydrogen Revolution. A Blueprint for the future of clean energy. 2021.

Vamos falar sobre a disponibilidade do hidrogênio na natureza. O hidrogênio, apesar de ser o elemento mais abundante no universo, não é encontrado livre na natureza, pois está sempre combinado com outros elementos. Na maioria dos casos, ele é encontrado na forma de água, onde se liga a um átomo de oxigênio para formar uma molécula de H_2O. Além disso, ele também é encontrado em outras moléculas, como hidrocarbonetos e compostos orgânicos.

No entanto, nem todas as fontes de hidrogênio são igualmente acessíveis. A maioria do hidrogênio presente no planeta está na água, mas grande parte dessa água é salina, o que dificulta sua utilização como fonte de hidrogênio. Por outro lado, existem outras fontes, como a biomassa, que são bem interessantes para a produção de hidrogênio.

O hidrogênio verde é produzido a partir da eletrólise da água utilizando energia renovável. Esse processo não emite gases de efeito estufa e é considerado uma forma mais limpas de produção de hidrogênio. Além disso, é possível utilizar resíduos de biomassa, como cascas de coco, eucalipto e cana-de-açúcar, como fonte de hidrogênio.

É importante ressaltar que, apesar de existirem várias fontes de hidrogênio, a produção de hidrogênio verde ainda é um desafio, pois demanda muita energia e ainda é um processo custoso. Porém, com o avanço da tecnologia e a crescente adoção de fontes de energia renovável, como a solar e a eólica, a produção de hidrogênio verde está se tornando cada vez mais viável.

Vale lembrar também que o hidrogênio é um elemento essencial para a vida. Cerca de 60% dos átomos do nosso corpo são hidrogênio, que está presente na água e em nossa matéria orgânica, como pele e ossos. Além disso, ele também está presente em diversos combustíveis, como o etanol, o metano, o óleo e a gasolina.

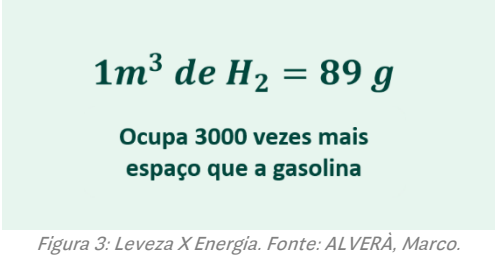


Figura 3: Leveza X Energia. Fonte: ALVERÀ, Marco.

The Hydrogen Revolution. A Blueprint for the future of clean energy, 2021.

O hidrogênio é um elemento químico muito interessante devido a algumas características físico-químicas peculiares. Para entendermos melhor essas características, precisamos compreender algumas de suas "pegadinhas".

Uma dessas pegadinhas é a sua leveza. 1 m^3 de hidrogênio, equivalente a uma caixa d'água grande, pesa apenas 89g, enquanto, se fosse água, pesaria uma tonelada. Outra comparação interessante é que o hidrogênio ocupa 3.000 vezes mais espaço que a gasolina. Essa propriedade torna o hidrogênio ideal para uso em balões, como já foi demonstrado em 1783 por Charles e Robert.

Apesar de se conhecer a leveza do hidrogênio há muito tempo, existem algumas questões que dificultam seu uso em larga escala. No entanto, estamos sempre buscando resolver esses obstáculos para torná-lo uma fonte de energia viável, principalmente pensando na questão da transição energética.

O hidrogênio verde, que é produzido a partir de fontes renováveis, como a energia solar e eólica, surge como uma alternativa promissora para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar as mudanças climáticas. A sua produção pode ser feita por meio da eletrólise da água, onde a energia elétrica é usada para quebrar a molécula de água em hidrogênio e oxigênio.

Com o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e a redução dos custos de produção, o hidrogênio verde tem o potencial de se tornar uma importante fonte de energia limpa e renovável para o futuro.

Leveza X Energia

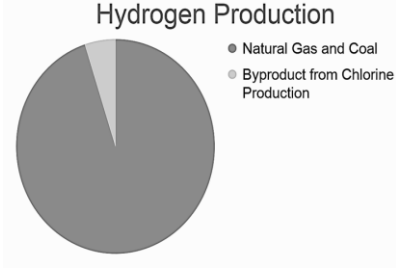
	Carbon content	Hydrogen content	CO_2 emissions per MWh produced [kg]
Coal	>90%	5%	900
Crude oil	84–87%	11–13%	565
Natural gas	75%	25%	365
Hydrogen	0	100%	0

Figura 4: Leveza X Energia. Fonte: ALVERÀ, Marco. The Hydrogen Revolution. A Blueprint for the future of clean energy, 2021.

O hidrogênio verde é uma alternativa aos combustíveis fósseis, que apresenta um baixo teor de carbono em sua composição. Quando comparado com outros combustíveis, como o carvão e o petróleo, ele não contém carbono e possui 100% de hidrogênio em sua composição.

Isso faz com que a relação entre carbono e hidrogênio seja zero. Já o carvão, por exemplo, apresenta mais de 90% de carbono e apenas 5% de hidrogênio, resultando em uma relação carbono/hidrogênio de 18.

Historicamente, temos visto uma tendência de redução na relação carbono/hidrogênio dos combustíveis utilizados. Começamos com o carvão, depois o petróleo e, mais recentemente, o gás natural. Agora, estamos buscando alternativas mais sustentáveis, como o hidrogênio verde.



"*Atualmente, não há nenhuma produção significativa de hidrogênio usando energias renováveis (H_2 Verde)".* IRENA, 2019

Figura 5: Produção de Hidrogênio.
Fonte: IRENA, Hydrogen: a Renewable Energy Perspective. 2019.

O hidrogênio verde é uma excelente opção de combustível, pois sua queima não emite CO_2. Por outro lado, é importante ressaltar que o processo de produção e transporte do hidrogênio pode gerar emissões de gases de efeito estufa, ainda que em menor quantidade do que outros combustíveis. Portanto, mesmo o hidrogênio não é 100% livre de emissões.

É importante destacar que a tendência de diminuição na relação carbono/hidrogênio também acompanha a tendência de redução de emissões de CO_2 por MWh produzido.

Isso é fundamental para garantir a sobrevivência do planeta, pois o CO_2 é responsável por diversos problemas ambientais, como as mudanças climáticas e o efeito estufa. Precisamos reduzir as emissões de CO_2 e caminhar em direção ao uso de combustíveis menos emissores ou, pelo menos, reciclar o carbono na produção desses combustíveis.

Dessa forma, o hidrogênio verde surge como uma alternativa promissora para a transição energética, uma vez que é um combustível

limpo e renovável. Ele pode contribuir para a redução das emissões de CO_2 e para a preservação do meio ambiente, além de ser uma fonte de energia abundante e sustentável para o futuro.

Como estamos hoje em termos mundiais?

O hidrogênio é um dos combustíveis mais utilizados atualmente, com cerca de 120 milhões de toneladas produzidas em todo o mundo em 2019. A maioria desse hidrogênio é puro, mas um terço é produzido em mistura com outros gases, como o metano na petroquímica. Embora haja muita pesquisa em andamento em todo o mundo, atualmente não há produção significativa de hidrogênio a partir de fontes renováveis.

No entanto, existem iniciativas em andamento para mudar isso. Por exemplo, a UNIGEL visa produzir hidrogênio verde, e há também projetos pilotos em desenvolvimento no Brasil. A ideia é formar multiplicadores para que esse conhecimento se espalhe e possa ser aplicado na formação de profissionais que trabalharão nesse mercado emergente.

Embora ainda haja muito a ser feito, é importante avançar nessa área para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e mitigar as mudanças climáticas.

De onde vem o hidrogênio hoje?

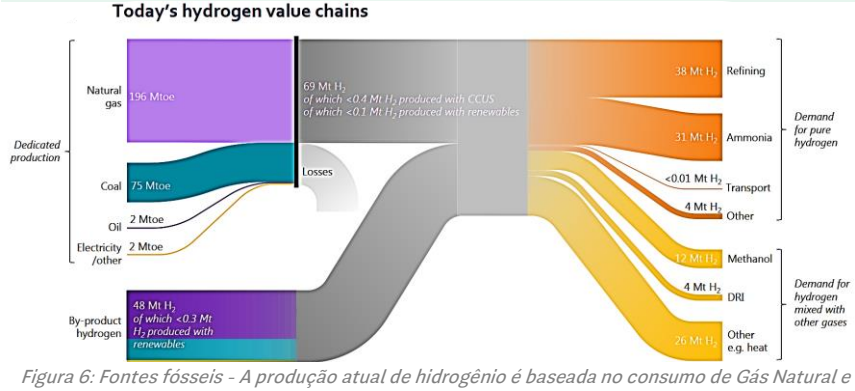


Figura 6: Fontes fósseis - A produção atual de hidrogênio é baseada no consumo de Gás Natural e Carvão. Fonte: International Energy Agency; The Future of Hydrogen - Seizing today's opportunities, 2019.

Na imagem acima, temos algumas referências importantes. O carvão e o gás natural são a base da produção do hidrogênio, produzindo 69

MtH_2. Deste total produzido, temos menos de 0,4 com CCUS (*Carbon Capture, Utilisation and Storage*) e menos de 0,1 com renováveis (quadro cinza em cima).

Outras 48 MtH_2 de hidrogênio não são produzidos diretamente, e sim por subprodutos, com menos de 0,3 Mt produzidas por renováveis.

Então hoje, basicamente, o hidrogênio é produzido por fontes fósseis. Temos muita tecnologia, conhecemos o processo de eletrólise, de produção por gaseificação e reforma, precisamos apenas adaptar para as energias renováveis!

Temos ainda os usos do hidrogênio. Uso no refino para hidrogenação e hidrofloração que tem uma série de processos que utilizam o hidrogênio para quebrar principalmente as moléculas de carbono, para separar alguns compostos a fim de deixar a molécula "pequena".

Assim, ela consegue se encaixar em outras moléculas e transformar os elementos de maneira bem simples, e por isso ele é usado no refino e na produção de amônia.

O hidrogênio é um elemento químico muito versátil, que pode ser utilizado em diversas aplicações, incluindo o transporte e a produção de energia. No entanto, atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido é derivada de fontes fósseis, como o gás natural e o carvão, que causam impactos ambientais significativos.

Para o transporte, o hidrogênio tem potencial para movimentação de grandes distâncias, mas sua utilização ainda é limitada. Além disso, existem outras demandas para o hidrogênio puro, como na produção de metanol e DRI (*Direct Reduced Ironmaking*).

Em alguns lugares, o hidrogênio é misturado com gás natural para uso em aquecimento de residências, fornos e fogões. No entanto, é importante lembrar que hoje a maior parte do hidrogênio é produzida a partir de fontes fósseis.

O hidrogênio pode ser classificado por cores, que indicam a rota utilizada para produzi-lo. É importante notar que a classificação de

cores do hidrogênio não é universal e está mudando constantemente devido ao estágio global de desenvolvimento tecnológico.

As cores mais conhecidas são:

- Hidrogênio Cinza: produzido com combustíveis fósseis, como o gás natural;
- Hidrogênio Marrom: produzido a partir do carvão;
- Hidrogênio Azul: produzido a partir de combustíveis fósseis com a captura de carbono;
- Hidrogênio Verde: produzido via eletrólise da água, utilizando energias renováveis, sendo essa uma categoria muito específica;
- Hidrogênio Rosa: energia nuclear;
- Hidrogênio Branco: de origem natural.

Esses são os usos para o hidrogênio que conseguimos dividir na imagem a seguir:

Representação esquemática de rotas tecnológicas para obtenção de hidrogênio

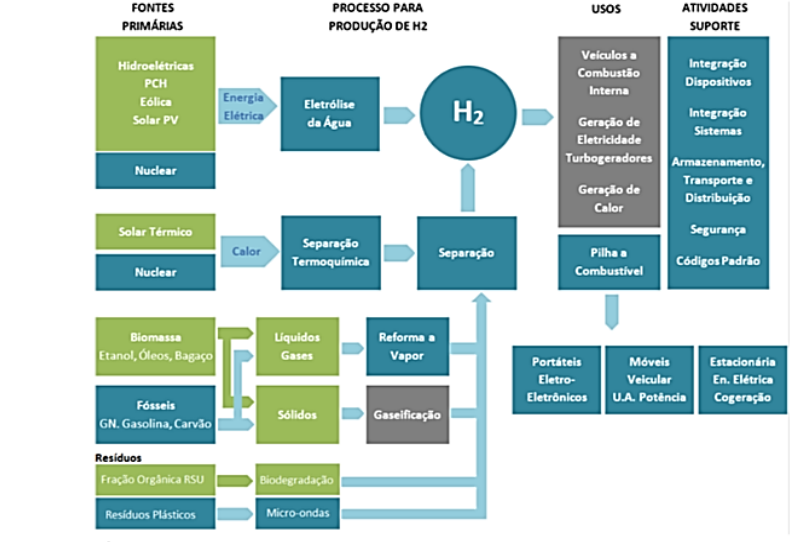


Figura 7: Representação esquemática de rotas tecnológicas para obtenção de hidrogênio. Fonte: EPE. Bases para a consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio, 2021.

Estão ocorrendo mudanças no mundo do hidrogênio! As cores são uma forma de classificação pouco matemática, então basicamente, precisamos focar no que rege todo o processo e, principalmente, na redução da emissão de CO_2, que é nosso grande objetivo.

Assim, as novas normas estão focando no ciclo de vida, uso e emissões de carbono, trazendo indicadores mais diretos e fáceis de entender e discutir, em vez de se preocupar apenas com as cores e rótulos.

Quando se fala em hidrogênio verde, é importante mencionar também o hidrogênio verde de biomassa, conhecido como " verde musgo". Nesse caso, a biomassa é utilizada como matéria-prima, através de um processo de gaseificação ou pirólise, que envolve a queima controlada da biomassa em um ambiente com pouco oxigênio.

Esse processo emite CO_2, mas o ciclo é considerado neutro em carbono, já que a biomassa absorve o CO_2 durante o seu crescimento. Essa forma de produção de hidrogênio verde é uma opção interessante, em termos de redução de emissões de carbono e custos, mas é um processo que precisa de adaptações das tecnologias existentes para a produção de hidrogênio convencional.

Como apresentado na imagem anterior, onde apresentamos a Estratégia Brasileira do Hidrogênio (EBH), definidas pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), destacamos as fontes primárias (como hidroelétricas, eólica, solar e nuclear) e os processos de produção de hidrogênio. Por exemplo, com a energia elétrica é feita a eletrólise da água e geração do hidrogênio verde. Já com a energia nuclear e energia solar térmica (diferente de fotovoltaica) o hidrogênio é gerado pelo calor (separação termoquímica).

Podemos também produzir hidrogênio pela biomassa (etanol, óleos, bagaço) ou por fósseis (gás natural, gasolina e carvão), por meio de líquidos e gases ou até mesmos sólidos. Estes passam por gaseificação e reforma a vapor para separar o CO_2.

Além disso, existem os resíduos sólidos urbanos e resíduos plásticos, que por meio de biodegradação e micro-ondas, também podem gerar hidrogênio.

Quanto aos usos, o hidrogênio pode ser usado, por exemplo, em veículos a combustão interna, células de combustíveis, geração de eletricidade, geração de calor, pilha a combustível, eletroportáteis, eletroeletrônicos, uso veicular, geração estacionária e etc. Já para atividades de suporte, podemos usar o hidrogênio para integração, sistemas, armazenamento, transporte e distribuição.

O nosso foco é a busca pela redução de emissões de CO_2, e por isso, processos com CCUS (*Carbon Capture, Utilisation and Storage*) são bem-vindos. Estamos falando de transição e não apenas de hidrogênio verde via eletrólise. Precisamos de todos eles!

Qual é a ideia do uso do hidrogênio verde? Existem estudos bem interessantes, como apresentado no gráfico a seguir:

Usos do Hidrogênio

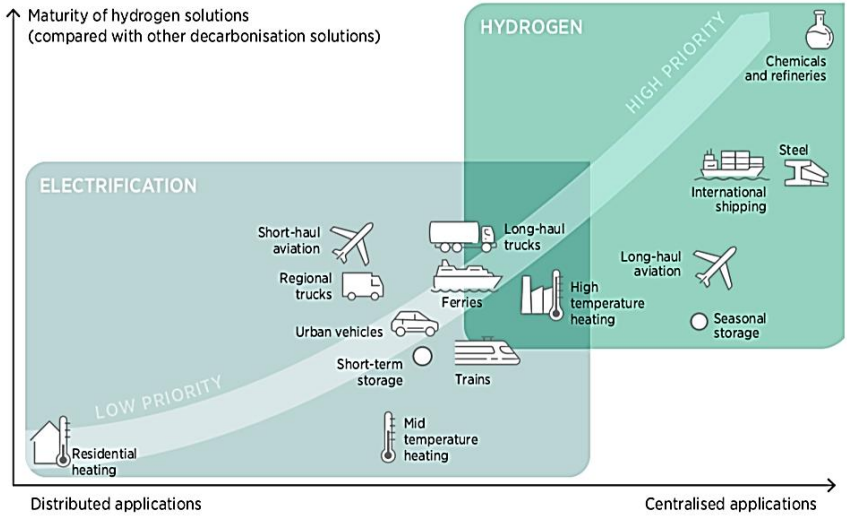


Figura 8: Usos do Hidrogênio. Fonte: IRENA, Global Hydrogen Trade to meet the 1.5 C Climate Goal, 2022.

Quando falamos de hidrogênio e eletricidade, estamos tratando de "descarbonização", ou seja, a retirada do carbono da equação. Outra iniciativa importante é a "desfossilização", que trata de substituir

gradativamente os combustíveis fósseis, usando o carbono de forma renovável, por exemplo, a partir de biomassa.

Os estudos mais recentes indicam que, para o aquecimento residencial, a maior distribuição de energia elétrica favorece a eletrificação. A eletrificação é mais viável para voos de curta duração, caminhões regionais, veículos urbanos, com duração de pouco tempo de armazenamento etc. No gráfico acima, percebemos usos em azul que a eletrificação tem alta prioridade e o hidrogênio baixa prioridade.

Já quando os caminhões de longa duração, navios, necessidade de altas temperaturas e trens, estão numa zona intermediária, de transição, no qual tanto a eletrificação quanto o hidrogênio podem ser utilizados.

Agora, a prioridade de uso de hidrogênio pode ser destacada no caso de químicas e refinarias, onde não há muita escolha, pois não é possível eletrificar. É importante adotar elementos renováveis, e neste ponto é necessário trabalhar com a "desfossilização", destacando-se os navios internacionais, indústria de ferros e aço, voos muito longos e armazenamento temporário.

Assim, precisamos abordar o Hidrogênio Verde dentro do contexto de sua utilização conhecido como *Power-to-X* (PtX).

Power-to-x (combustíveis neutros em termos de carbono).

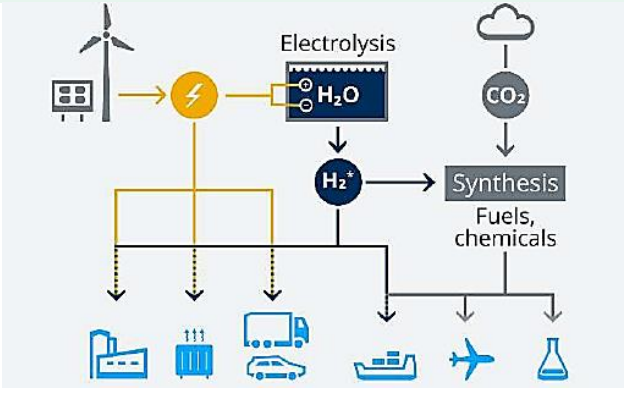


Figura 9: Power-to-x (combustíveis neutros em termos de carbono). Fonte: IRENA, Hydrogen: a Renewable Energy Perspective, 2019.

A ideia é usar a energia elétrica renovável solar e eólica disponível na rede para eletrificar a indústria e os transportes. Além disso, podemos

utilizar a eletrólise da água para produzir hidrogênio e colocá-lo diretamente na rede ou sintetizar produtos com CO_2 capturado, produzindo combustíveis e químicos, por exemplo.

O hidrogênio produzido pode ser utilizado diretamente na indústria de ferro, substituindo o carbono e contribuindo significativamente para a redução de emissões de CO_2. Isso é possível porque, apenas com o hidrogênio, pode-se fazer a redução necessária dos óxidos e minérios sem emitir CO_2. Mais informações sobre isso serão abordadas posteriormente. A substituição de altos-fornos com o crédito de carbono a U$67 por tonelada, faz desse processo de baixo carbono mais barato do que o processo tradicional.

Na Europa, o valor do crédito já chega a 70€. Na Alemanha, por exemplo, pesquisadores relataram que investir em hidrogênio para a produção de ferro e aço é uma opção viável e interessante. O uso do hidrogênio verde tem se mostrado promissor e eficaz para a redução das emissões de CO_2, por exemplo. Uma alternativa promissora na produção de ferro e aço.

O Brasil produz mais 30 milhões de toneladas de aço por ano, sendo o nono produtor mundial em 2021, segundo a *Worldsteel Association*. Isso significa que o Brasil desempenha um papel importante na implementação de tecnologias de hidrogênio na cadeia produtiva desse setor. É importante lembrar do uso para este mercado interno, antes de pensar em exportação.

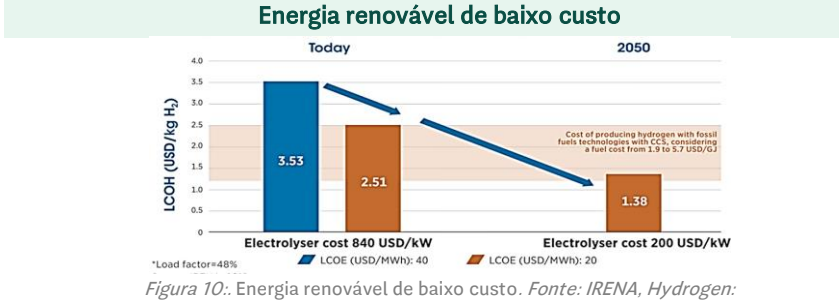


Figura 10:. Energia renovável de baixo custo. *Fonte: IRENA, Hydrogen: a Renewable Energy Perspective, 2019.*

"A energia renovável de baixo custo de 23 USD/MWh é vista atualmente em projetos eólicos em países como o Brasil e a Arábia Saudita." IRENA, 2019.

O hidrogênio verde é uma fonte de energia limpa e renovável que vem ganhando cada vez mais destaque na indústria e no mundo todo. No Brasil, existe uma tendência de redução no custo de produção de hidrogênio verde, graças à geração de energia eólica no nordeste do país em conjunto com um eletrolisador chinês, o que deve torná-lo o mais barato do mundo, com um valor estimado em US$1,38 por kg de hidrogênio.

Apesar de todas as vantagens do hidrogênio como fonte de energia, é importante lembrar que ele é um gás incolor, inodoro e insípido, o que pode dificultar a identificação de possíveis vazamentos ou chamas. Por isso, é fundamental tomar cuidados especiais para trabalhar com ele de forma segura.

Outra curiosidade interessante sobre o hidrogênio, é que seu ponto de fusão é muito baixo (14,1 K ou -259,20°C), o que significa que é difícil encontrá-lo em estado sólido. Para que ele se liquefaça, é necessário resfriá-lo muito, pois as moléculas precisam ficar mais próximas umas das outras. Por isso, ele é comumente encontrado em forma gasosa, com ponto de ebulição de 15,5 K ou -252,8°C.

O hidrogênio verde é uma forma promissoras de energia renovável atualmente. Mas para entendermos melhor as suas características, precisamos saber um pouco mais sobre o hidrogênio em si.

Propriedades do H_2

Propriedades do H2	
PROPRIEDADES	VALORES
Fórmula Química	H_2
Massa Molecular	2,0158 g/mol
Qtde de energia por unidade de massa	145,0 MJ/kg
Massa volumétrica	0,08967 kg/m³
Ponto de ebulição	- 252,88 ºC
Ponto de fusão	- 259,20ºC

1 MJ = 0,278 kWh

1 m³ = 1000 L

Figura 11: Propriedades do H_2. Fonte: ALVES, Helton José. Tecnologias de Produção de Hidrogênio, 2018

Em primeiro lugar, o hidrogênio tem uma massa molecular muito pequena e uma elevadíssima energia por unidade de massa. Isso

significa que, em termos de energia, ele é três vezes mais potente do que a gasolina, por exemplo. No entanto, sua massa volumétrica é muito baixa, o que dificulta seu uso prático.

Para conseguir transportar o hidrogênio da forma tradicional como combustível líquido, é necessário liquefazê-lo. Para isso, é preciso resfriá-lo a temperaturas extremamente baixas (-253 °C), o que requer um processo complexo e ineficiente. Mesmo quando liquefeito, o hidrogênio continua sendo muito leve, com uma densidade de apenas 70 kg/m^3, em comparação com a água (1000 kg/m^3) e a gasolina (600-800 kg/m^3).

No entanto, ainda há muitos desafios a serem superados para tornar o hidrogênio uma fonte de energia viável e eficiente. É necessário desenvolver tecnologias mais eficientes para liquefazer e armazená-lo, além de garantir a segurança em todo o processo. Mas com investimento em pesquisa e desenvolvimento, o hidrogênio verde tem um grande potencial para se tornar uma das principais fontes de energia limpa e renovável do futuro.

Em termos mássicos, o kg do hidrogênio é muito energético, mas em termos volumétricos ele é complicado de se trabalhar por ter uma baixa densidade de energia.

Na figura a seguir, temos algumas informações sobre as propriedades do hidrogênio verde. Quando falamos de energia, é importante destacar que o hidrogênio não é tão interessante em termos de volume.

Propriedades do H_2

Fuel	Energy density kWh/l
H_2 at atmospheric pressure	0.003
H_2 at 200 bar	0.5
H_2 at 700 bar	1.4
Liquid H_2	2.4
Ammonia	4.3
Petrol	9.4

Figura 12: Propriedades do H_2. Fonte: Marco Alverà. The Hydrogen Revolution. A Blueprint for the future of clean energy, 2021.

Em pressão atmosférica, ele apresenta apenas 0,003 kWh/l. Mas se aumentarmos a pressão, podemos melhorar esse valor. A 0,5 kWh/l, por

exemplo, com pressão mais elevada, de 700 bar, ele já chega a 1,4 kWh/l.

Já em seu estado líquido, o hidrogênio apresenta uma densidade energética de 2,4 kWh/l. Comparando com o petróleo, podemos observar que este último possui uma densidade de energia muito maior do que o hidrogênio em termos de volume.

Em relação à massa, um gráfico pode ilustrar melhor as diferenças entre o hidrogênio e outros combustíveis como a gasolina e o álcool hidratado. O hidrogênio possui uma densidade de energia maior em relação à massa, com 145 MJ/kg, enquanto a gasolina tem 47 MJ/kg, o que é aproximadamente três vezes menor, e o álcool hidratado, quase cinco vezes menor.

Mesmo que precisemos de pouca quantidade de hidrogênio para mover um veículo, cerca de 5 a 6 quilos para 500 quilômetros de autonomia, é importante destacar que o grande desafio está em seu volume.

Propriedades do Hidrogênio como combustível

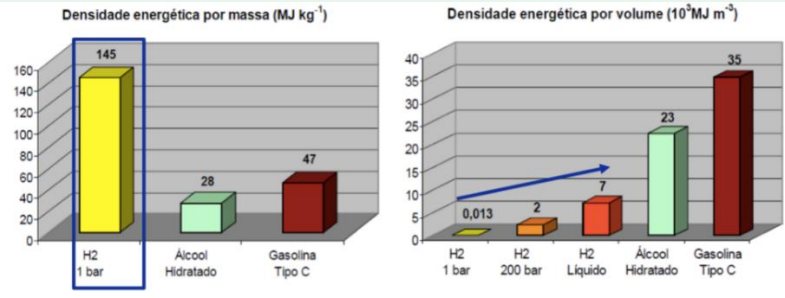


Figura 13: Propriedades do H_2 comprimido.
Fonte: Helton José Alves. Tecnologias de Produção de Hidrogênio, 2018.

Poder calorífico maior do que qualquer outro tipo de combustível: 145 mj/kg

Para veículos leves, a pressão precisa estar próxima de 700 bar, o que exige uma grande compressão. Por isso, a análise do ciclo de vida é essencial para discutir a emissão de CO_2 durante todo o processo não apenas durante a combustão do hidrogênio ou o seu uso em células a combustível.

É fundamental ter em mente a diferença entre massa e volume do hidrogênio, pois isso as análises do ciclo de vida e as performances dos equipamentos utilizados com o hidrogênio influenciam muito.

Comparando-o com outros produtos, podemos ver na tabela seguinte, que a densidade do hidrogênio é muito menor, sendo apenas um décimo da densidade do gás natural.

Propriedades Físicas do Hidrogênio

Property	Hydrogen	Comparison
Density (gaseous)	0.089 kg/m^3 (0°C, 1 bar)	1/10 of natural gas
Density (liquid)	70.79 kg/m3 (-253°C, 1 bar)	1/6 of natural gas
Boiling point	-252.76°C (1 bar)	90°C below LNG
Energy per unit of mass (LHV)	120.1 MJ/kg (33.36 kWh/kg)	3x that of gasoline
Energy density (ambient cond., LHV)	0.01 MJ/L	1/3 of natural gas
Specific energy (liquefied, LHV)	8.5 MJ/L	1/3 of LNG
Flame velocity	346 cm/s	8x methane
Ignition range	4–77% in air by volume	6x wider than methane
Autoignition temperature	585°C	220°C for gasoline

Notes: cm/s = centimetre per second; kg/m^3 = kilograms per cubic metre; LHV = lower heating value; MJ = megajoule; MJ/kg = megajoules per kilogram; MJ/L = megajoules per litre.

Figura 14: Propriedades Físicas do Hidrogênio.
Fonte: IEA. The Future of Hydrogen- Seizing Today´s Opportunities, 2019.

Mesmo quando liquefeito, ele é muito mais leve. No entanto, sua energia por massa é muito grande, com uma densidade energética de 120 MJ/kg, sendo três vezes maior do que a da gasolina.

Outra característica interessante é a sua velocidade de chama, que é muito alta. Isso traz uma questão importante de segurança, uma vez que, se o hidrogênio for usado em combustão, é necessário um queimador específico devido ao deslocamento de chama.

Outro ponto a ser destacado é o range de ignição do hidrogênio, que varia de 4% a 77% em ar por volume, sendo mais amplo do que o do metano. Isso significa que ele entra em combustão com mais facilidade em condições atmosféricas normais, sendo necessário tomar precauções de segurança.

No que se refere à autoignição, a temperatura do hidrogênio é maior do que a da gasolina, o que é positivo em termos de segurança. Porém, é necessária uma menor energia para a sua autoignição, o que demanda atenção especial em termos de segurança.

É importante ter em mente todas essas propriedades do hidrogênio, pois elas afetam diretamente a análise de ciclo de vida e as performances dos equipamentos que utilizam esse elemento. Além disso, é preciso levar em conta questões de segurança, de mecânica e de manutenção ao trabalhar com o hidrogênio, a fim de evitar acidentes.

O hidrogênio pode ser comprimido para aumentar a sua densidade. É comum utilizar o hidrogênio comprimido em pressões de 350 bar ou 700 bar, especialmente em aplicações veiculares. Essa compressão é necessária para armazenar o hidrogênio em um volume reduzido e permitir que ele seja transportado de maneira eficiente.

Propriedades Físicas do Hidrogênio

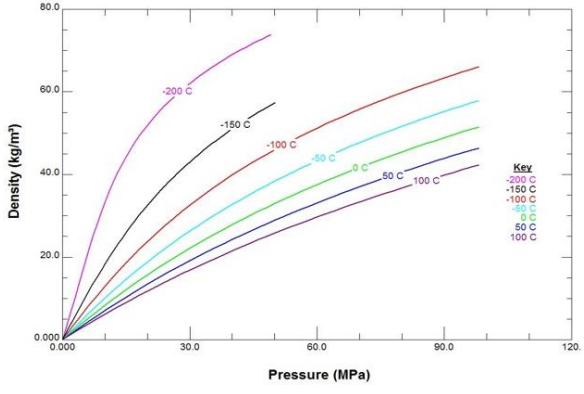


Figura 15: Propriedades Físicas do Hidrogênio. Fonte: NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP): Version 8.0.

3. Propriedades do hidrogênio como combustível

O hidrogênio é um elemento químico que pode ser utilizado como combustível, e uma das suas principais vantagens é que, quando queimado completamente com o ar, produz apenas água e nitrogênio, não emitindo CO_2 como os hidrocarbonetos.

Além disso, a emissão de NO_x, que é um poluente prejudicial, é muito menor do que na queima de gasolina, porque a temperatura da chama é menor.

É importante lembrar que o hidrogênio pode ser utilizado tanto na combustão quanto em células de combustível, que são processos diferentes. Na combustão, o hidrogênio é queimado com o oxigênio e gera energia térmica. Já nas células de combustível, ocorre uma reação de oxidação direta no eletrólito, gerando energia elétrica.

Quando utilizado como combustível, o hidrogênio apresenta algumas propriedades importantes, como alta velocidade de queima, baixa densidade de energia volumétrica, baixa energia de autoignição e janela ampla (em termos de ar) para autoignição. Essas características são importantes no contexto da combustão interna.

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + Q$$

Como combustível, o hidrogênio tem uma ligação hidrogênio-hidrogênio de 431 kj/mol, uma afinidade eletrônica baixa (-72 kJ/mol) e um potencial de ionização alto (1.312 kJ/mol).

Propriedades do Hidrogênio como combustível

Property	Unit	Value
Boiling point	K	20.41
Freezing point	K	13.97
Density (liquid)	kg/m³	70.8
Specific heat at constant pressure	kJ/kg K	14.89
Explosion limits in air	% (vol.)	4–75
Ignition energy in air	mJ (millijoule)	0.02
Ignition temperature	K	585
Flame temperature in air	K	2318
Flame emissivity	%	17–25
Stoichiometric mixture in air	%	29.53
Stoichiometric air/fuel	kg/kg	34.3/1
Flame velocity	cm/s	2.75
HHV and LHV	MJ/kg	141.9–119.90
HHV and LHV	MJ/m³	11.89–10.05

Figura 16: Propriedades do Hidrogênio como combustível. Fonte: Ayhan Demirbas. Biohydrogen. For future Engine Fuel Demands, 2009.

Quando queimado no ar, produz uma chama quente e explosiva, porém invisível. Esse é um aspecto importante a ser considerado, pois a tradicional chama de gases como o gás de cozinha ou o gás natural, é possível ver o início azul e a "ponta da chama" mais amarelada. Já a chama do hidrogênio é invisível!

Essa característica é importante para a segurança do processo, e por isso é necessário um aprofundamento específico de segurança sobre o hidrogênio. É fundamental que a sociedade como um todo saiba como lidar com acidentes envolvendo o hidrogênio, especialmente em situações como um possível acidente com um ônibus, por exemplo. Embora pesquisadores e professores já tenham conhecimento sobre o assunto, é fundamental que esse conhecimento seja disseminado para toda a sociedade.

O hidrogênio apresenta menor energia para pegar fogo em comparação a outros combustíveis, ou seja, a energia de ativação da reação é menor, facilitando a queima.

A energia de autoignição da mistura gasolina-ar é de 0,2 MJ na temperatura e pressão ambiente, enquanto a do hidrogênio-ar é de apenas 0,02 MJ, cerca de 10 vezes menor, o que significa que ele queima com mais facilidade. Além disso, o hidrogênio tem um amplo espectro de queima com o oxigênio, maior do que outros combustíveis.

$$2Na_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 2NaH$$

$$CuO_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Cu_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

$$WO_{3(s)} + 3H_{2(g)} \rightarrow W_{(s)} + 3H_2O_{(g)}$$

Outra propriedade importante do hidrogênio é a sua capacidade de reagir com metais para produzir hidretos metálicos. Isso está sendo bastante discutido como forma de armazenamento de hidrogênio.

Ele também reage com óxidos de metal para produzir água e metais livres. Na indústria de ferro e aço, essa propriedade é muito interessante

para a descarbonização, já que o hidrogênio pode produzir água como subproduto da reação.

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_3OH_{(g)}$$

O dióxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H_2) reagem em altas temperaturas na presença de um catalisador para produzir metanol. Essa reação ocorre no processo conhecido como PtX, onde o X é o combustível produzido. O metanol é uma substância muito utilizada como combustível e na produção de biodiesel, por exemplo. É interessante destacar que todo o metanol utilizado no Brasil é importado, o que representa uma grande oportunidade de mercado no país.

O PtX é um processo que abre portas para diversos setores da indústria, sendo sempre um processo complexo e dinâmico. O hidrogênio é uma molécula fundamental nesse processo, e sua utilização pode criar oportunidades e possibilidades em diferentes contextos.

$$3H_{2(g)} + N_{2_{(g)}} \rightarrow 2NH_{3(g)}$$

O hidrogênio também é utilizado na produção de amônia. Essa é uma aplicação interessante, pois a amônia pode ser utilizada como um método de armazenamento de hidrogênio.

No âmbito da produção de Hidrogênio Verde, é importante conhecer algumas informações interessantes. Uma delas é que 1 kg de hidrogênio produz 33,33 kWh, com base no LHV (poder calorífico inferior).

Além disso, o hidrogênio possui uma alta densidade de energia, o que significa que 1 kg de H_2 tem uma capacidade energética equivalente a 3,77 litros de gasolina.

Porém, sua densidade volumétrica é muito pequena, sendo que 1 Nm^3H corresponde a apenas 0,34 litros de gasolina. Por isso os tanques de hidrogênio para veículos precisam ser pressurizados a 700 bar.

Para produzir 1kg de hidrogênio usando 10 litros de água desmineralizada, são necessários 55 kWh de energia elétrica. No que diz respeito à célula combustível, a cada 1kg de hidrogênio consumido, é possível gerar 16 kWh de energia elétrica. Essas informações são fundamentais para o dimensionamento e projeto de sistemas de produção e utilização de hidrogênio verde.

Em resumo:

Hydrogen physics:

- 1 kg ↔11,1 Nm^3 ↔ 33,3 kWh (LHV) and 39,4 kWh (HHV)
- High mass energy density (1 kg H_2 = 3,77 l gasoline)
- Low volumetric density (1 Nm^3 H = 0,34 l gasoline)

Hydrogen production from water electrolysis (~5 kWh/Nm^3 H_2):

- Power: 1 MW electrolyser ↔ 200 Nm^3/h H_2 ↔ ± 18 kg/h H_2
- Energy: +/- 55 kWh of electricity → 1 kg H_2 ↔ 11.1 Nm^3 ↔ ± 10 liters demineralized water

Power production from a hydrogen PEM fuel cell from hydrogen (+/- 50% efficiency):

- Energy: 1 kg H_2 → 16 kWh

Fonte: THOMAS, Denis. Hydrogenics – State of Play and Developments of Power-to-Hydrogen Technologies, February 2019.

O hidrogênio verde é uma tecnologia que vem sendo desenvolvida para substituir combustíveis fósseis como a gasolina em carros. Com o hidrogênio, é possível alcançar grandes distâncias com um tanque de apenas 5 kg. Para ser mais preciso, é possível percorrer 100 km com apenas 1 kg de hidrogênio, o que significa um alcance total de 500 km com um tanque de 5 kg.

Comparando com um carro que consome gasolina, para percorrer 500 km seria necessário um consumo médio de 50 litros de gasolina. Isso resultaria em um gasto de R$300,00, considerando o valor atual da gasolina de R$6,00/l. Já com o hidrogênio, o custo seria de R$75,00, considerando um valor de R$15,00/kg. É possível perceber com isso que o carro movido a hidrogênio pode ser mais barato, em termos de custo com combustível, do que um carro à gasolina.

Embora a tecnologia do hidrogênio esteja em desenvolvimento, já existem carros, como o Toyota Mirai, que utilizam essa tecnologia.

Esses carros são muito silenciosos e têm uma aceleração interessante, com mais de 150 cavalos de potência.

Carros e ônibus

FCEV	H_2 tank	H_2 consumption	Driving range	Annual driving distance	Annual H_2 consumption
Car (passenger)	5 kg	1 kg/100 km	500 km	15.000 km	150 kg
Bus (12 m)	35 kg	8 kg/100 km	350 km	60.000 km	5 tons

Figura 17: Cars and buses. Fonte: Denis Thomas. Hydrogenics – State of Play and Developments of Power-to-Hydrogen Technologies, February 2019.

Em resumo, o hidrogênio verde é uma tecnologia promissora que pode trazer grandes benefícios para o meio ambiente e para o bolso dos consumidores. Porém precisa de alguns cuidados, resumidos a seguir.

Vantagens:

- A combustão do hidrogênio resulta em água líquida e em vapor;
- Não é toxico e é ambientalmente amigável como vetor energético, com emissões muito baixas;
- É possível produzir hidrogênio usando água e biomassa com recuperação de carbono;
- O hidrogênio pode ser matéria-prima para inúmeros químicos, abrindo uma série de caminhos para o PtX;
- É o melhor combustível para ser usado em células a combustível, sendo muito simples. É apenas hidrogênio e oxigênio produzindo água e gerando energia elétrica;
- A transmissão de energia via hidrogênio é mais economicamente viável do que usando linhas AC de alta tensão para longas distâncias, com estudos indicando que é mais barato do que usar cabos.

Preocupações:

- É insípido, incolor e inodoro;
- Queima em um range maior de concentração de ar;
- Alta velocidade de chama;
- Alto volume específico, portanto, necessidade de armazenamento em altas pressões: Carros: 700 bar (comparativo: Gás Natural – 250 bar).
- Elevado consumo de energia na eletrólise.

Para entendermos melhor o uso do hidrogênio como elemento químico em veículos, é importante destacar que, assim como outros

combustíveis, é necessário fazer manutenção para garantir a segurança do motorista e passageiros.

Embora os carros movidos a hidrogênio sejam seguros, é importante lembrar que o hidrogênio é inflamável e tem um volume maior, além de pressão mais elevada do que o gás natural. Por isso, é necessário ter cuidado e fazer a manutenção correta para evitar possíveis problemas.

Para armazenar o hidrogênio, é utilizado um tanque de alta pressão. Isso significa que é necessário um compressor de elevada potência para que o hidrogênio seja armazenado de maneira eficiente.

Além disso, o hidrogênio não tem cheiro, o que pode ser um problema em caso de vazamentos. Por isso, é importante adicionar elementos à sua composição para que seja possível detectar possíveis vazamentos.

Por outro lado, o hidrogênio tem uma baixa densidade de energia por volume, o que significa que é necessário armazenar uma grande quantidade em um tanque para gerar energia suficiente.

Embora o hidrogênio tenha uma pressão maior do que o gás natural, o peso do cilindro é o que realmente influencia no peso total do veículo. Por ter uma pressão maior, o metal do cilindro é mais espesso e, consequentemente, mais pesado.

É importante então entender as suas características para discutir sua utilização em projetos futuros, levando em consideração aspectos como consumo e balanço de emissões globais.

4. Produção de H_2: fontes fósseis e biomassa

No contexto do hidrogênio, existem diversas fontes energéticas que podem ser utilizadas na produção de hidrogênio, tais como a solar, eólica, térmica e nuclear. Ou mesmo fontes fósseis, como encontrado atualmente na indústria mundial.

No entanto, a biomassa é uma alternativa renovável que pode ser utilizada para produzir hidrogênio. Para isso, são empregados processos semelhantes aos utilizados na produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis.

Em 2020, a demanda de hidrogênio foi de 90 Mt para várias aplicações, como a refinamento de petróleo, produção de amônia para o setor de fertilizantes e produção de metanol, sendo este último usado principalmente na produção de biocombustíveis, como o biodiesel. Além disso, uma menor parcela é utilizada na produção de aço.

DEMANDA DE HIDROGÉNIO

- Hydrogen demand in 2020 was ~90 Mt
  - Oil refining: remove sulfur and hydrocrack heavier crude oil
  - Fertilizers: ammonia production
  - Chemicals: methanol
- Demand ~330 Mtoe, larger than the primary energy supply of Germany
- 9 kg of CO_2 per kg of H_2 produced (Lepage et al., 2021)

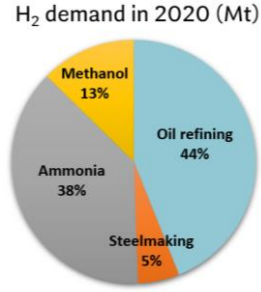


Figura 18: Demanda de Hidrogênio. Fonte: IEA. Hydrogen Report, 2022 (https://www.iea.org/reports/hydrogen)

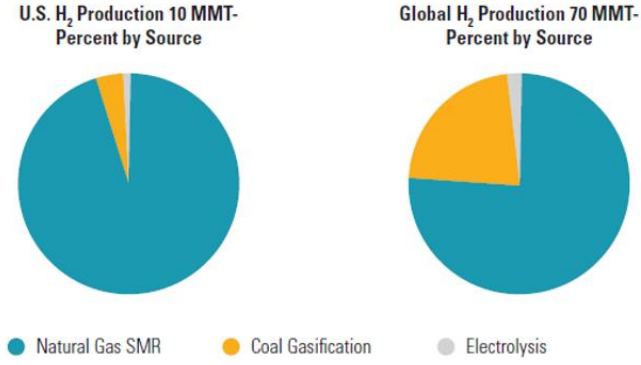


Figura 19: US Department of Energy. Hydrogen Strategy. Enabling a low-carbon Economy, 2020

É importante ressaltar que a demanda de hidrogênio como químico é maior do que a demanda de energia da Alemanha. Porém, atualmente, a discussão gira em torno da utilização do hidrogênio como fonte energética, o que requer a multiplicação da produção desse elemento diversas vezes.

Nos Estados Unidos, pelo menos 90% de gás natural é utilizado para produzir hidrogênio através da reforma a vapor, um processo que será explicado mais adiante.

Já a produção global é obtida por meio da reforma e gaseificação, sendo que os combustíveis fósseis ainda são os principais responsáveis pela produção de hidrogênio. Isso tem um grande impacto ambiental, uma vez que a produção de hidrogênio a partir de carvão emite em média 9 kg de CO_2 para cada quilo de hidrogênio produzido.

É importante encontrar substitutos para os combustíveis fósseis utilizando a tecnologia existente, como a reforma e a gaseificação. Ambos os processos podem ser adaptados para o uso de Biogás e resíduos sólidos, por exemplo. Nesse sentido, é importante compreender os custos e a intensidade de carbono de diferentes métodos de produção do hidrogênio.

Um dos métodos abordados é a reforma a vapor do metano, que consiste em reagir vapor d'água com metano para produzir hidrogênio e dióxido de carbono. Outra opção é a gaseificação do carbono, que pode ser realizada tanto com biomassa quanto com carvão.

Custo da produção de hidrogénio e intensidade de CO_2

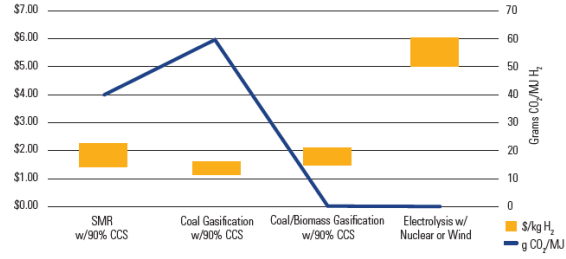


Figura 20: Custo da produção de hidrogénio e intensidade de CO_2. Fonte: US Department of Energy. Hydrogen Strategy. Enabling a low-carbon Economy, 2020

É interessante notar que o custo da biomassa é comparável aos combustíveis fósseis, enquanto a eletrólise do hidrogênio usando energia nuclear ou eólica ainda é mais cara.

Por outro lado, a gaseificação do carvão possui uma intensidade de carbono muito maior que a reforma a vapor do metano, e a gaseificação da biomassa não possui uma pegada de carbono significativa, uma vez que o CO_2 emitido é recuperável no processo de crescimento da biomassa. A gaseificação, especialmente com rotas que utilizam

biomassa, já apresenta um custo mais competitivo com os combustíveis fósseis.

É importante lembrar que os custos apresentados podem variar, dependendo das fontes utilizadas, mas eles nos fornecem uma ordem de grandeza e nos permitem entender as tendências do mercado de hidrogênio.

No gráfico seguinte, podemos visualizar o preço em dólares por quilo de hidrogênio sem a captura e o sequestro de carbono. É apresentada a gaseificação do carvão sem a captura, cujo valor aumenta um pouco com a inclusão da captura. Também é demonstrada a reforma do metano, que apresenta um custo um pouco maior em relação à gaseificação.

Ressalta-se que a margem de erro está relacionada ao tipo de tecnologia utilizada. É possível observar que a eletrólise com energia solar apresenta um custo superior em relação às demais tecnologias.

Esses dados são relevantes para avaliar a competitividade do hidrogênio verde no mercado e para direcionar o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e econômicas.

Custo da produção de hidrogénio e intensidade de CO_2

O preço em dólares por quilo de hidrogênio sem a captura e o sequestro de carbono

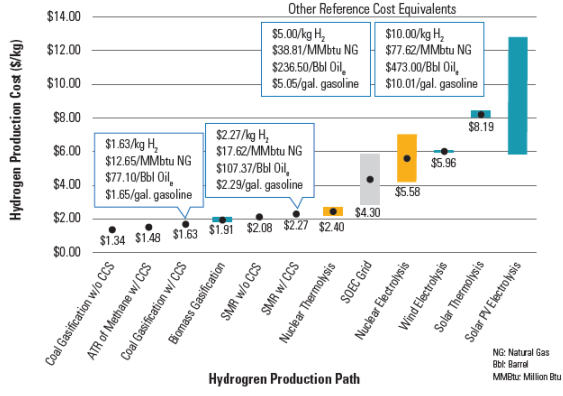


Figura 21: Custo da produção de hidrogénio e intensidade de CO_2. Fonte: US Department of Energy. Hydrogen Strategy. Enabling a low-carbon Economy, 2020.

No processo de produção de hidrogênio verde, existem diversas formas de se obter o gás, sendo uma das principais a reforma a vapor do gás natural, também conhecida como *Steam Methane Reforming*.

Essa técnica consiste em converter endotermicamente hidrocarbonetos em gás de síntese a temperaturas altíssimas entre 1.000°C e 1.200°C. O gás de síntese é composto principalmente por hidrogênio e CO, mas também podem conter CO_2.

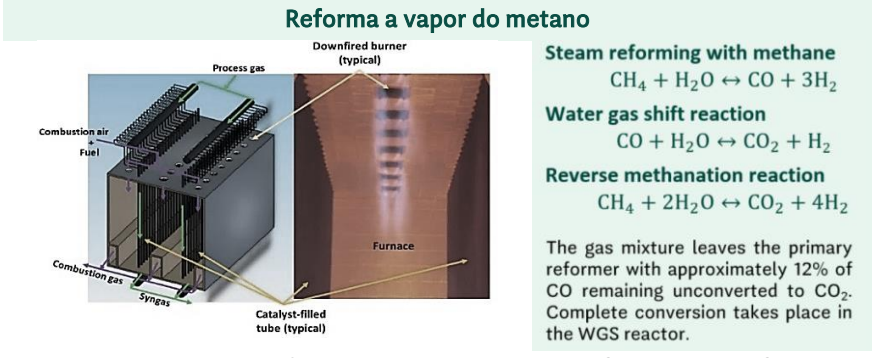


Figura 22: Fonte: QUIRINO. Mathematical modeling and simulating of an industrial top-fired steam methane reforming unit. PhD Thesis. UFBA, 2021.

Além disso, durante a reforma a vapor, ocorre uma reação paralela chamada *Water Gas Shift*, que converte CO e CO_2 em hidrogênio e CO_2. É importante controlar o teor de água para que essa reação ocorra na medida certa.

Para produzir o hidrogênio ou o metanol a partir do gás de síntese, é necessário fazer uma separação e purificação para remover os compostos indesejados. Também é possível intensificar a composição do gás colocando um catalisador específico para a reação desejada.

O processo de produção de hidrogênio é realizado em um reator industrial, alimentado com gás natural e ar. Na fornalha, o gás é queimado para gerar energia à reação de reforma nos tubos do reator.

Ao final da reforma a vapor, a mistura de gás que sai do reformador contém aproximadamente 12% de CO que não foi convertido em CO_2. A conversão completa pode ser feita no reator de shift.

Um exemplo de refinaria que utiliza essa tecnologia é a de *Port Arthur*, localizada no Golfo do México (Texas), como mostrado na figura a seguir:

Fábrica de hidrogénio de Port Arthur (Texas/EUA)

Nessa refinaria, o processo de produção de hidrogênio começa com a exploração do gás natural, que passa por um processo de reforma para gerar um gás de síntese, separado por meio dos processos de PSA (adsorção por oscilação de pressão) e VSA (adsorção por oscilação de vácuo) para purificação. Dessa forma, é possível obter hidrogênio de alta pureza para exportação.

Figura 23: Fábrica de hidrogénio de Port Arthur/Texas. Fonte: Kunz et al. Use of SCR in a Hydrogen Plant Integrated with a Stationary Gas Turbine - Case Study: The Port Arthur Steam-Methane Reformer.

Mas, além da preocupação com o processo industrial em si, também é necessário pensar nas emissões atmosféricas geradas por esses processos.

Refinaria de Port Arthur

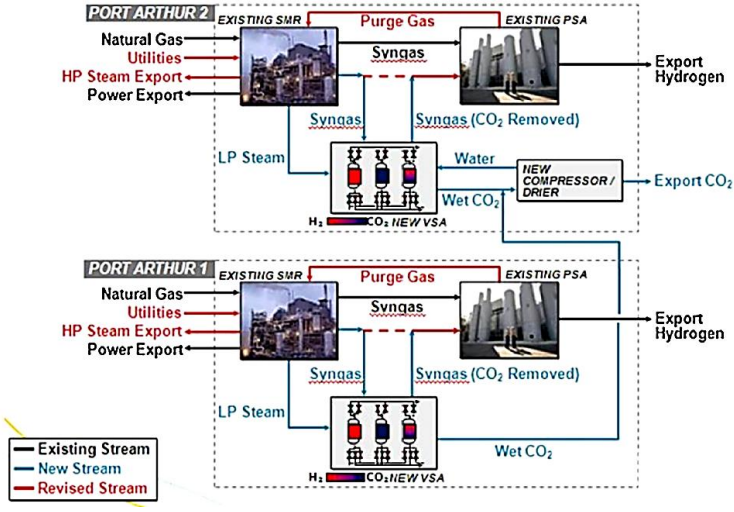


Figura 24: Refinaria de Port Arthur. Fonte: ABANADES et al. Emerging CO_2 capture systems. Int. J. Greenh. Gas Cont, 2015.

Por isso, a refinaria de *Port Arthur* se preocupa em capturar o CO_2 gerado durante a produção de hidrogênio e injetá-lo nos poços de exploração de petróleo, em um processo conhecido como EOR (*Enhanced Oil Recovery*). Esse processo aumenta a recuperação do petróleo e, ao mesmo tempo, ajuda a retirar o CO_2 da atmosfera.

É importante destacar que a captura de CO_2 pode ser utilizada para reduzir a pegada de carbono da produção de hidrogênio, tornando o processo mais sustentável e alinhado aos objetivos de redução de emissões de GEE.

Na refinaria de *Port Arthur*, por exemplo, é possível remover até 99% do CO_2 gerado durante a produção de hidrogênio.

O hidrogênio verde ou renovável é uma tecnologia em crescimento que pode ajudar a reduzir as emissões de carbono. No entanto, ainda é necessário investimento para que a produção seja viável e competitiva em relação aos combustíveis fósseis.

Demanda global de hidrogénio por tecnologia de produção no Cenário Net Zero, 2020-2030.

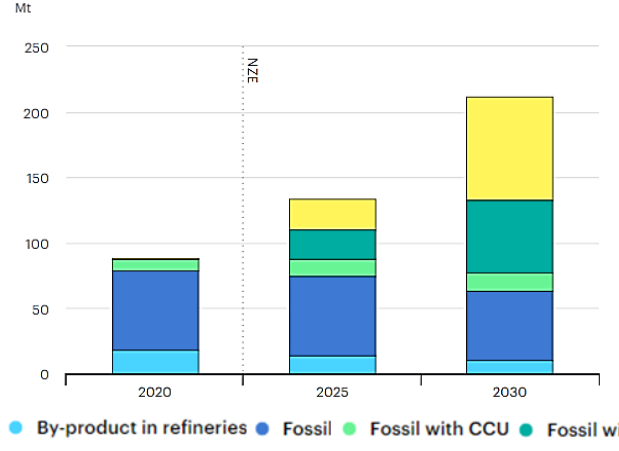


Figura 25: Global hydrogen demand by production technology in the Net Zero Scenario, 2020-2030. Fonte: ABANADES et al. Emerging CO_2 capture systems. Int. J. Greenh. Gas Cont, 2015.

Atualmente, a infraestrutura existente nas refinarias ainda é baseada em combustíveis fósseis e não pode ser abandonada da noite para o dia.

Assim, é possível adaptar e melhorar a infraestrutura existente para produzir hidrogênio com menor emissão de carbono. É importante também aumentar a participação da eletrólise na produção de hidrogênio para atender à crescente demanda por essa fonte de energia limpa.

No Golfo do México, já existem linhas de escoamento de hidrogênio e de CO_2 para injeção em poços de petróleo, o que mostra a realidade da utilização dessas tecnologias na região.

Gasodutos de H_2, gasodutos de CO_2 e campos petrolíferos alvo de CO_2-EOR na região da Costa do Golfo.

Figura 26: H_2 plants, CO_2 pipelines and target CO_2-EOR oil fields at the Gulf Coast region. Fonte: The CCS Project at Air Product's Port Arthur Hydrogen Production Facility, 2018.

Agora, vamos discutir sobre algumas fontes de hidrogênio, mais especificamente o gás natural e o carvão. O carvão é uma fonte de energia bastante utilizada no mundo, juntamente ao petróleo e ao gás natural.

No Brasil, as reservas de carvão são maiores do que as de petróleo e gás natural, mas ele é considerado um combustível mais poluente em comparação aos outros. Já o gás natural é considerado um combustível mais limpo em comparação ao carvão e ao petróleo, mas ainda assim possui uma pegada de carbono.

A gaseificação é um processo de produção de hidrogênio a partir do carvão ou da biomassa, por meio de reações químicas em condições específicas de temperatura, pressão e composição gasosa.

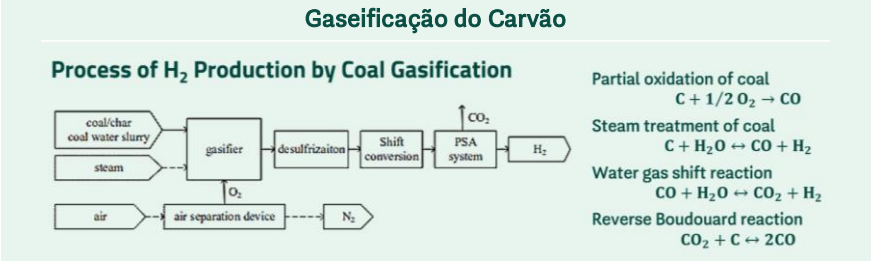


Figura 27: COAL GASIFICATION. Fonte: YANG et al. Analysis of Hydrogen Production Potential Based on Resources Situation in China. E3S Web of Conferences, 2019.

A biomassa tem potencial para a produção de hidrogênio em larga escala. Para gaseificar a biomassa, é necessário colocar a biomassa e a água em um reator de gaseificação, juntamente a um agente gaseificante, que pode ser oxigênio ou ar.

Durante o processo, ocorre a limpeza da biomassa, removendo o enxofre, e a reação de deslocamento, conhecida como "*Reação de Water Gas Shift*", para converter o monóxido de carbono (CO) em dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio.

O processo de gaseificação é importante para a produção de hidrogênio porque cada aplicação do gás de síntese tem uma proporção específica de hidrogênio. Em alguns casos, é necessário aumentar o teor de hidrogênio no gás de síntese, o que pode ser alcançado com o uso de um reator de shift. No entanto, dependendo da aplicação, como a produção de energia, pode não ser necessário aumentar o teor de hidrogênio.

A produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis, como a biomassa, é um importante passo para a transição para uma economia mais sustentável e com menor emissão de gases de efeito estufa.

Apresentamos a seguir um gaseificador de nível industrial utilizado em minas de carvão. Porém, em uma abordagem mais abrangente, é possível utilizar biomassa e resíduos para gerar o gás de síntese através deste equipamento.

Gaseificação do Carvão

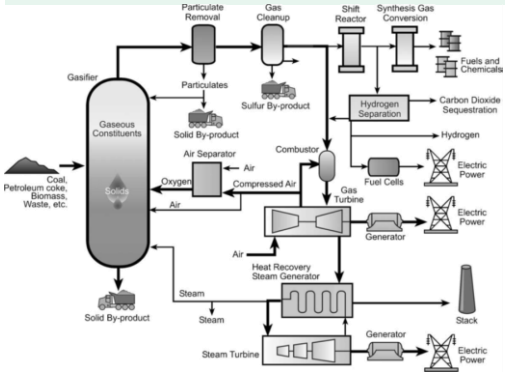


Figura 28: COAL GASIFICATION. Fonte: Stiegel and Ramezan. Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future. Int j Coal Geol, 2006.

O processo consiste em remover as partículas sólidas presentes no gás, realizando o tratamento adequado. É possível, por exemplo, remover o enxofre para produzir hidrogênio em maior quantidade. Para isso, é necessário utilizar o reator de Shift e um reator de síntese. O reator de *Shift* possibilita a produção de metanol e dimetil éter.

Após o tratamento do gás de síntese, é possível converter em combustíveis e químicos, como metanol, dimetil éter, gasolina e polímeros. Outra opção é separar o hidrogênio, utilizando o processo PSA (*Presure Swing Adsorption*), e utilizar o CO_2 para fazer o sequestro.

O hidrogênio produzido pode ser utilizado para diversos fins, incluindo como combustível para gerar energia. Outra opção é gerar energia em uma turbina utilizando o gás de síntese. Atualmente, o uso do gaseificador é muito significativo para gerar energia com o próprio carvão.

As opções para a gaseificação são gerar hidrogênio, combustíveis alternativos e gerar energia pela queima direta do gás de síntese. É uma técnica promissora que vem ganhando cada vez mais destaque, principalmente com o crescimento da demanda por energias limpas e renováveis.

Na imagem a seguir, apresentamos as rotas para a produção de hidrogênio renovável, que são a gaseificação e a reforma.

Economia Integrada do hidrogénio

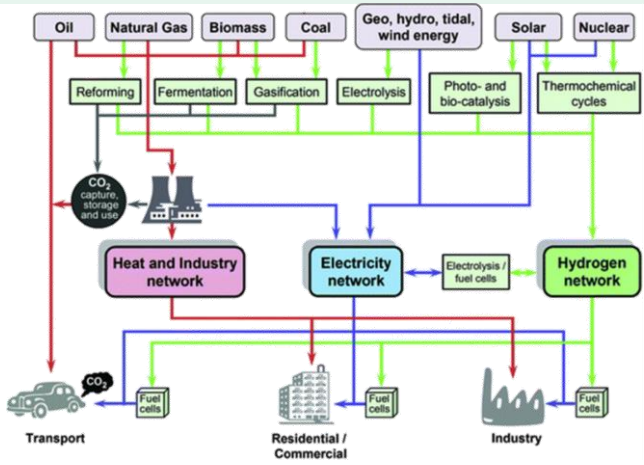


Figura 29: Integrated Hydrogen Economy. Fonte: GONDAL et al. Green hydrogen production potential for developing a hydrogen economy in Pakistan, 2018.

Ao olharmos para o consumo energético global, podemos perceber que os combustíveis fósseis ainda dominam o cenário, sendo o petróleo, o gás natural e o carvão responsáveis pela maior parte da energia produzida no mundo.

No entanto, as energias renováveis têm ganhado espaço e representam hoje 17% da matriz energética mundial, sendo a bioenergia a principal fonte renovável.

Consumo final bruto de energia em 2019

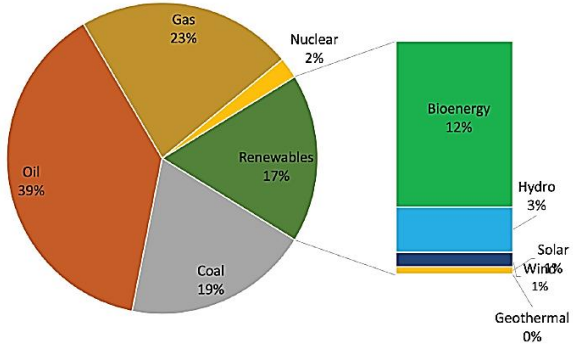


Figura 30: Gross Final Energy Consumption in 2019.Fonte: WBA. Global Bioenergy Statistics, 2021

A bioenergia é a energia gerada a partir de material orgânico, podendo ser gerada por meio de plantações específicas, resíduos agrícolas ou florestais, ou mesmo por meio de resíduos orgânicos. Uma das vantagens da bioenergia é a possibilidade de utilizar tanto biomassa virgem, como é o caso do biodiesel de canola, quanto resíduos, como o etanol de segunda geração.

A biomassa é formada por plantas e animais, ou seja, por matéria orgânica que está viva ou que esteve há pouco tempo. As plantas utilizam a energia solar para crescer, e a biomassa é uma forma de aproveitar essa energia armazenada nas plantas e animais. Além disso, a biomassa é uma fonte de energia renovável, pois pode ser replantada e regenerada.

A bioenergia sustentável é essencial para alcançar as metas de emissões globais zero emissão, e é reconhecida como um dos sete pilares-chave para a descarbonização e o net zero, juntamente a tecnologias como hidrogênio e outras fontes renováveis. A captura e armazenamento de carbono são importantes para tornar a bioenergia uma opção ainda mais sustentável.

Gaseificação da biomassa para a produção sustentável de energia

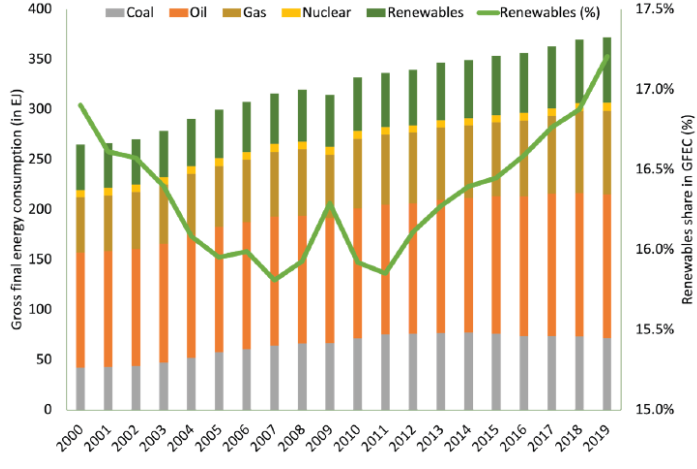


Figura 31: Gaseificação da biomassa para a produção sustentável de energia. Fonte: TEZER et al. Biomass gasification for sustainable energy production: A review. Int J Hyd Energy, 2022.

Na última conferência das partes, realizada em Glasgow, foi feita uma declaração de *Sustainable Bioenergy*, na qual empresas e associações se comprometeram com a bioenergia sustentável como parte do caminho para reduzir as emissões globais.

A bioenergia é vista como crítica para alcançar um cenário de emissões zero e a sua importância foi destacada pela *International Energy Agency* (IEA) e pelas Nações Unidas.

No contexto da transição energética, é fundamental compreender o papel da bioenergia. Embora o curso tenha um foco na eletrólise como forma de produzir hidrogênio em grande quantidade, é importante considerar alternativas.

Atualmente, o hidrogênio não é produzido somente a partir de uma fonte, mas principalmente do gás natural e do carvão. Porém, é importante buscar alternativas para produzi-lo, e que sejam técnica e economicamente viáveis em cada local. A bioenergia pode desempenhar um papel importante na produção de hidrogênio renovável e na bioeconomia como um todo.

Ciclo do carbono bioenergético sustentável

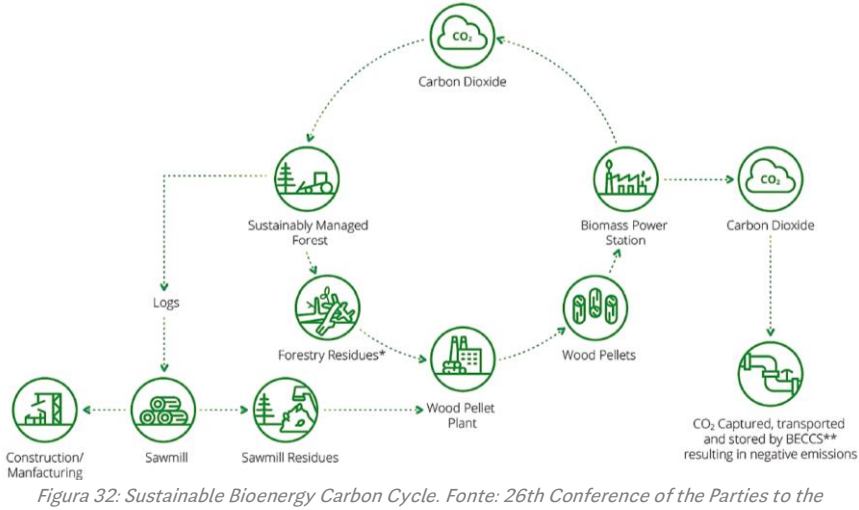


Figura 32: Sustainable Bioenergy Carbon Cycle. Fonte: 26th Conference of the Parties to the UNFCCC. Glasgow Declaration on Sustainable Bioenergy, 2021.

Uma das formas de produção de hidrogênio renovável é através da biomassa residual, que pode ser convertida em pellets para gerar hidrogênio, energia e combustível renovável. Porém, esse processo também gera CO_2, que pode ser capturado e sequestrado para evitar a emissão de gases poluentes na atmosfera.

Esse ciclo da biomassa é fundamental para a produção de hidrogênio, pois além de ser uma fonte renovável de energia, também permite capturar o CO_2 emitido durante o processo. Dessa forma, a indústria do etanol, por exemplo, é considerada neutra de carbono, pois o CO_2 emitido é recuperado pela biomassa. Já processos com biomassa podem ser carbono negativo se o CO_2 gerado for capturado e sequestrado.

A bioenergia é uma parcela importante da energia mundial, e é gerada a partir de diversas fontes de biomassa. Entre as fontes sólidas, podemos citar as aparas e madeiras, enquanto os biocombustíveis líquidos incluem o etanol, por exemplo.

O biogás, resíduos municipais e industriais também são fontes de biomassa que podem ser utilizadas.
Esses dados são de 2019 e indicam que a cana-de-açúcar é uma fonte muito importante de biocombustível líquido, superando outras fontes.

Oferta interna de biomassa a nível mundial em 2019

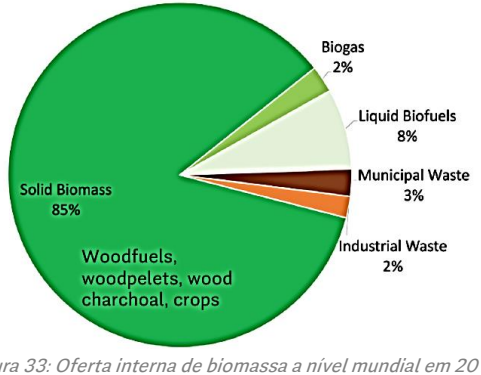


Figura 33: Oferta interna de biomassa a nível mundial em 2019. Fonte: Notas de aula, 2023.

Os principais consumidores são as Américas e a Ásia, e outras fontes importantes incluem o milho e o arroz.

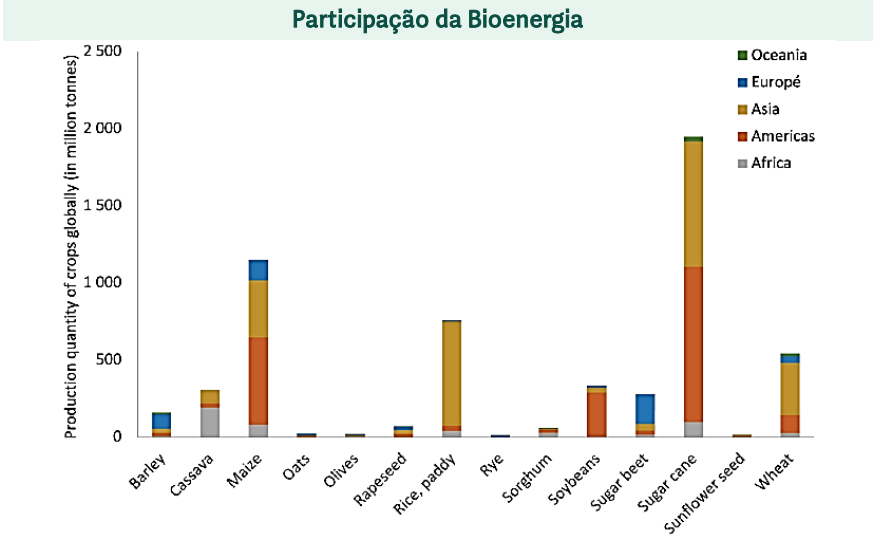


Figura 34: BIOENERGY SHARE. Fonte: Notas de aula, 2023.

No gráfico seguinte, é possível ver que as principais fontes de biomassa no Brasil são o resíduo da agricultura, como o esterco, a cana-de-açúcar e a floresta. O bagaço e o caldo da cana-de-açúcar são considerados excelentes fontes de biomassa.

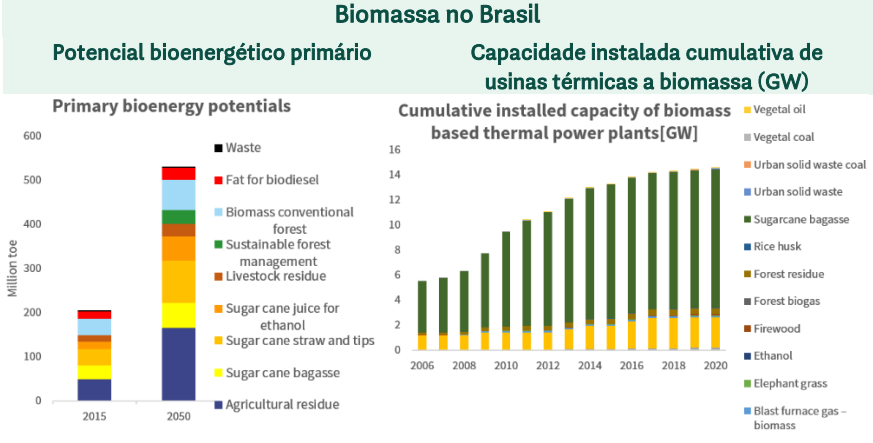
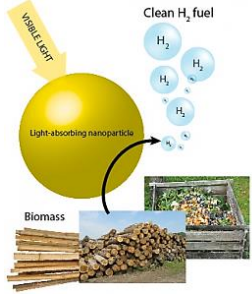


Figura 35: Biomassa no Brasil. Fonte: PNE 2050 – Resource Potentials chap. 5.Sistema de Informação de Geração da ANEEL SIGA, 2021.

Além disso, há um grande potencial para a utilização de outros resíduos agrícolas, como mostra o gráfico. A produção de biogás a partir da associação entre a cana-de-açúcar e o resíduo agrícola é considerada uma das principais fontes para a produção de biogás no Brasil.

O uso da bioenergia é uma importante alternativa na transição energética, e o Brasil possui um grande potencial para a produção de energia a partir de biomassa.

Biomassa para o Hidrogênio



A ideia de utilizar biomassa para produzir hidrogênio é muito interessante.

A figura ao lado demonstra que a biomassa absorve a luz do sol e armazena essa energia juntamente com o carbono do ar, que é utilizada para produzir combustível.

Figura 36: Biomassa para o Hidrogênio.
Fonte: https://iteamsonline.org/investigating-the-market-need-for-the-production-of-hydrogen-from-biomass/

A cana-de-açúcar é uma das principais fontes de biomassa do país, e sua produção pode ser aproveitada de diversas formas para a geração de energia.

Os processos baseados em biomassa-hidrogênio são opções para aumentar a capacidade de produção de hidrogênio, mas precisam de melhorias para produzir grandes volumes competitivos.

> "*Os processos baseados na biomassa-hidrogénio são opções promissoras que contribuem para a capacidade de produção de H_2, mas exigem melhorias para produzir volumes competitivos maiores.*" LEPAGE et al., 2021

Um dos desafios da biomassa é a diversidade, disponibilidade e sustentabilidade. Enquanto o petróleo é encontrado apenas em alguns países, a biomassa está disponível em todo o mundo, e cada economia e comunidade pode ter sua fonte de bioeconomia.

Em um estudo realizado por uma universidade brasileira, foi identificado que o eucalipto é uma das principais fontes de biomassa no país, principalmente para a indústria de celulose. É importante lembrar que

cada país tem sua própria fonte de biomassa, e alguns desafios precisam ser superados para trabalhar com essa fonte.

Além disso, ao usar biomassa residual, é possível retirar um passivo ambiental, seja dos resíduos sólidos ou das emissões atmosféricas que seriam geradas se a biomassa não fosse aproveitada. No entanto, a sustentabilidade da biomassa deve ser avaliada caso a caso, pois nem todas as fontes são igualmente sustentáveis.

A seguir, podemos ver as diferentes fontes de biomassa para produção de combustíveis renováveis, incluindo o hidrogênio. Existem duas categorias principais de biomassa: a virgem e a residual.

A biomassa virgem inclui culturas específicas para a produção de combustíveis, como a cana-de-açúcar, plantas para produção de biodiesel e algas.

Figura 37: Biomassa virgem. Fontes de biomassa. Fonte: Notas de aula, 2023.

Por outro lado, a residual é constituída por diversos tipos de resíduos, tais como resíduos agrícolas, madeira, resíduos florestais, esterco de animais, lodo de esgoto e resíduos sólidos urbanos. Eles são fontes importantes de matéria-prima para a produção de combustíveis renováveis.

No caso da produção de hidrogênio, a biomassa residual é uma opção interessante, pois permite aproveitar materiais que de outra forma seriam descartados e poderiam contribuir para a redução de resíduos.

É importante ressaltar que o aproveitamento desses resíduos requer tecnologias específicas e eficientes para a sua conversão em hidrogênio. Mas os avanços recentes na área têm permitido o desenvolvimento de processos cada vez mais eficientes e sustentáveis.

Figura 38: A biomassa como fonte de combustíveis renováveis.
Fonte: Notas de aula, 2023.

O processo de gaseificação é antigo, assim como a reforma, mas ao trabalharmos com biomassa em vez de carvão ou outros combustíveis fósseis, enfrentamos desafios. A composição da biomassa é diferente da do carvão, sendo composta principalmente de celulose e lignina, com teores de extrativos. Isso traz desafios de adaptação dos processos existentes.

No estudo do hidrogênio, há diversas rotas de conversão da biomassa em hidrogênio. Essas rotas podem ser divididas em termoquímicas e biológicas.

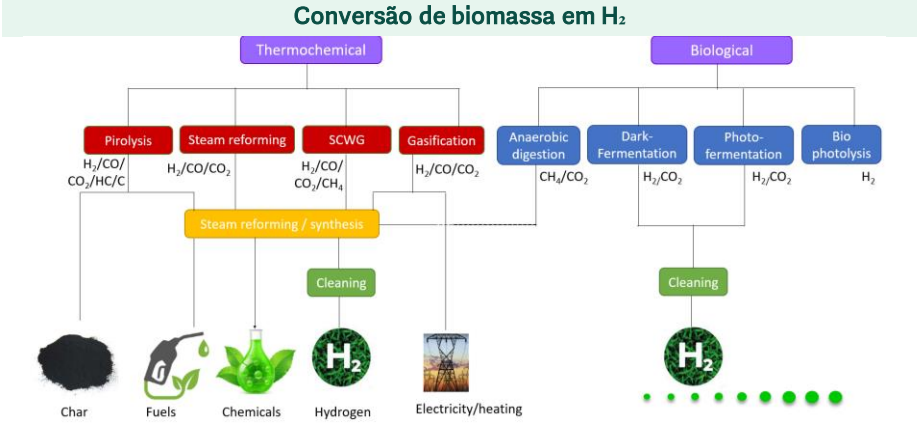


Figura 39: Biomass Conversion to H_2. Fonte: Notas de aula, 2023.

Na parte biológica, temos a fermentação escura, a foto fermentação e a biofotólise, que são processos mais limpos, mas ainda possuem um estágio menor de desenvolvimento tecnológico.

Na rota termoquímica, podemos utilizar a pirólise, a reforma a vapor, a gaseificação e a gaseificação supercrítica, que produzem um gás de síntese com hidrogênio, CO e CO_2.

A gaseificação supercrítica pode produzir metano dependendo das condições de operação. A pirólise gera um resíduo sólido chamado de "char" e um combustível líquido chamado de "bio-óleo", que pode ser reformado para gerar hidrogênio.

A gaseificação convencional pode ser utilizada para produzir eletricidade e melhorar a qualidade do gás de síntese. A gaseificação supercrítica passa pelo gás de síntese para reformar e limpar esse gás.

A rota termoquímica é mais flexível na escolha da matéria-prima, podendo trabalhar com uma ampla faixa de biomassa, incluindo resíduos sólidos municipais, celulósicos e madeira.

Já as rotas biológicas dependem de biomassa rica em açúcar, como cana-de-açúcar, amido e milho. A fermentação é usada para produzir etanol a partir da cana-de-açúcar, e o resíduo é utilizado para a gaseificação.

As rotas termoquímicas são mais rápidas e menos seletivas do que as rotas biológicas, mas possuem maior pureza e custos de produção menores, devido à maturidade tecnológica da gaseificação e reforma. Portanto, ambas as rotas apresentam vantagens e desvantagens, sendo importante escolher a mais adequada para cada caso específico.

5. Gaseificação: Biomassa em Gás de Síntese

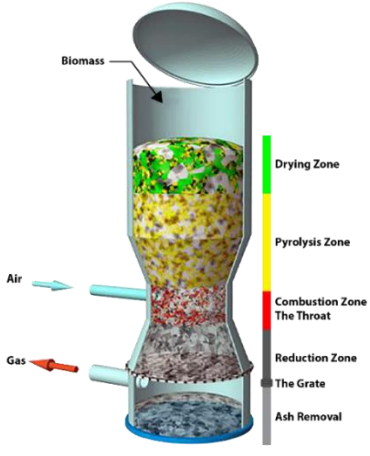
A gaseificação é um processo termoquímico que converte biomassa em um combustível gasoso útil ou em matéria química. O produto resultante é um gás de síntese que consiste em uma mistura de hidrogênio, CO e CO_2, além do produto sólido char.

Podemos destacar na gaseificação:

- Materiais carbonáceos fósseis ou não fósseis são aquecidos a altas temperaturas (> 700 °C);
- Ocorre na presença de agentes gaseificadores: vapor/ar/O_2 ou uma combinação destes;
- O produto resultante é o gás de síntese (uma mistura de H_2, CO e CO_2) e o carvão (produto sólido);
- Pode ocorrer tanto na presença como na ausência de um catalisador.

O processo de gaseificação ocorre em um gaseificador, que possui quatro zonas distintas, conforme a próxima figura.

Gaseificação é conversão termoquímica de materiais carbonosos em combustíveis gasosos ou matérias-primas químicas úteis.



- Na primeira zona, chamada zona de secagem, a umidade presente na biomassa é removida para permitir a ocorrência de reações nas outras zonas.
- A segunda zona é a zona de pirólise, onde a parte sólida da biomassa é convertida em gases e líquidos por meio de reações altamente endotérmicas. A temperatura da reação de gaseificação pode variar entre 700°C e 900°C.
- Na terceira zona, ocorre a reação de combustão, que fornece energia para o sistema. Parte da biomassa é queimada para gerar a energia necessária para as reações endotérmicas nas outras zonas. A entrada de ar é necessária para que ocorra a combustão, podendo ser ar ou oxigênio.
- Na última zona, chamada zona de redução, o produto sólido ou líquido é convertido em gás de síntese e cinzas. A energia para essa etapa também é fornecida pela reação de combustão.

Figura 40: Gaseificação é conversão termoquímica de materiais carbonosos em combustíveis gasosos ou matérias-primas químicas úteis. Fonte: https://www.ankurscientific.com/technology.html#prettyPhoto

Para o processo de gaseificação ser eficiente, é importante que a biomassa tenha uma umidade adequada. Demasiada água na biomassa exigirá energia adicional para vaporizá-la, o que não é desejável.

Por outro lado, a biomassa completamente seca também não é ideal, pois é necessário que ela forneça energia para o sistema.

O agente gaseificante utilizado na gaseificação pode ser vapor, ar, oxigênio ou uma combinação desses. A presença de um catalisador pode ser vantajosa, dependendo da aplicação. A gaseificação é uma tecnologia importante no contexto da produção de hidrogênio verde, que é produzido a partir do gás de síntese obtido na gaseificação.

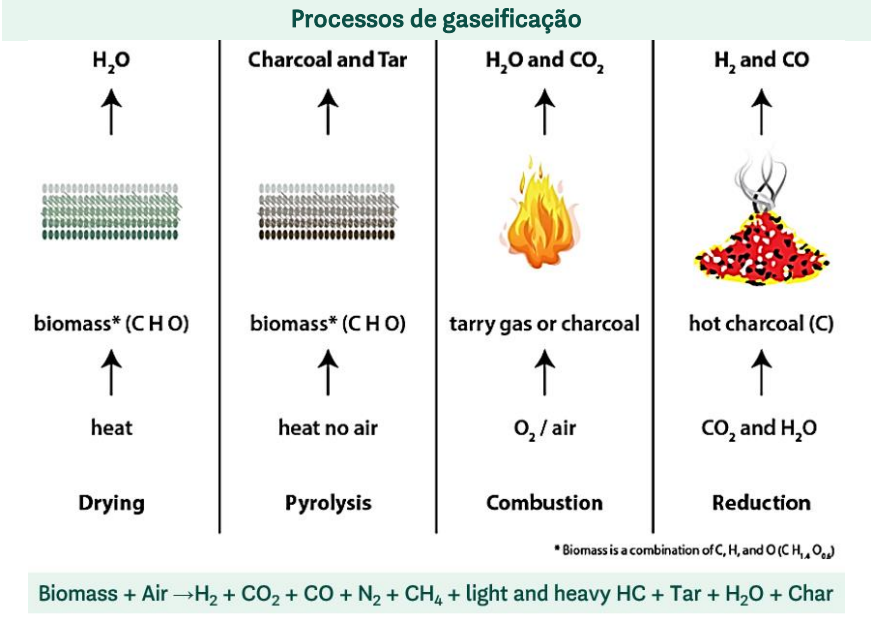
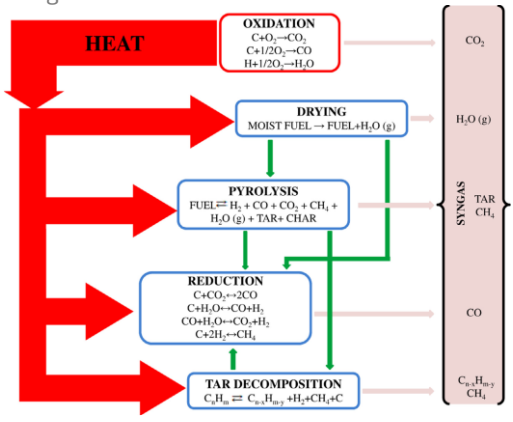


Figura 41: Processos de Gaseificação
Fonte: https://www.ankurscientific.com/technology.html#prettyPhoto

Podemos perceber a secagem que fornece calor e remove a água. A pirólise que vai resultar no *charcoal*, que é o carvão, e no alcatrão, um líquido viscoso. A combustão, quando combinada com ar, pode queimar material para gerar CO_2 e água. Nesse caso, ocorre a combustão completa. E a redução para gerar os gases.

Processos de Gaseificação

Então, a reação geral da gaseificação seria: Biomassa + ar gera o hidrogênio + CO_2 + CO + nitrogênio + metano + hidrocarbonetos leves e pesados + alcatrão (que é um grande problema) + água + carvão.



Podemos dizer que a oxidação fornece calor para as demais reações, como secagem, pirólise e redução. Dependendo da composição do TAR (alcatrão), a decomposição já começa na gaseificação, porém, não é suficiente. São necessários mecanismos para melhorar a redução desse alcatrão.

Figura 42: Processos de Gaseificação. Fonte: Notas de aula, 2023.

A seguir, temos uma explicação sobre as diferenças entre a gaseificação e a combustão, duas técnicas importantes para produzir energia a partir de biomassa.

Diferença entre a gaseificação e a combustão

Combustion	Gasification
Product gas does **not** have useful heating value	Product gas **does** have useful heating value
Combustion **releases** energy into chemical bonds	Gasification **packs** energy into chemical bonds
Takes place in an oxidizing environment giving off heat	Takes place in reducing (oxygen-deficient) environments requiring heat
The purpose is energy conversion	The purpose of gasification or pyrolysis is not just energy conversion, but the production of chemical feedstock is also an important application
Produces SOx and NOx	Produces H_2S, N_2, NH_3, HCN, which can be efficientlly removed using known technology from natural gas cleaning

Figura 43: Diferença entre a gaseificação e a combustão. Fonte: Notas de aula, 2023.

A gaseificação é uma técnica que converte a biomassa em um gás de síntese com alto valor energético, enquanto na combustão, a biomassa é queimada para gerar calor. Na gaseificação, o objetivo não é queimar todo o combustível, como na combustão, mas sim transformar a energia das ligações químicas da biomassa em outro tipo de ligação química que possa ser utilizada.

O gás de síntese produzido pela gaseificação pode ser usado para gerar calor ou como uma plataforma para a indústria química, podendo ser transformado em hidrogênio ou em outros combustíveis e químicos.

A gaseificação é realizada em um ambiente de redução, onde há deficiência de oxigênio, diferentemente da combustão, que ocorre em um ambiente de oxidação.

Enquanto a combustão libera energia das ligações químicas, na gaseificação, o gás produzido carrega a energia das ligações. Por isso, o gás de síntese é uma fonte valiosa de energia, contendo mais energia nas ligações químicas do que os gases de exaustão produzidos pela combustão. Além disso, a combustão gera gases ácidos problemáticos, como SOx e NOx, enquanto na gaseificação são produzidos gases como H_2S, N_2, NH_3 e HCN, que podem ser removidos com tecnologias já existentes.

Por fim, o gás de síntese produzido pela gaseificação pode ser limpo e tratado para remover impurezas como o alcatrão, tornando-se uma plataforma valiosa para a indústria química e para gerar energia de forma mais limpa e sustentável. A técnica de gaseificação já foi utilizada com sucesso na produção de combustíveis líquidos durante a Segunda Guerra Mundial, sendo uma tecnologia com grande potencial de aplicação atualmente.

Muitas pessoas não sabem que a gaseificação, uma das formas de produção de hidrogênio, não é uma tecnologia nova. Na verdade, ela é secular e já era utilizada desde o século 19 para iluminação, aquecimento e gás de cozinha. Com o passar dos anos, a gaseificação se desenvolveu bastante e passou a ser utilizada para produzir calor, o que resultou em um grande avanço na tecnologia. No entanto, com a descoberta do gás natural, a gaseificação acabou perdendo um pouco de espaço.

Foi por volta de 1800 que a eletrólise foi descoberta e, em 1920, surgiu o primeiro eletrolisador para a produção de hidrogênio a nível industrial. Nessa época, diversas tecnologias foram criadas para a produção de hidrogênio.

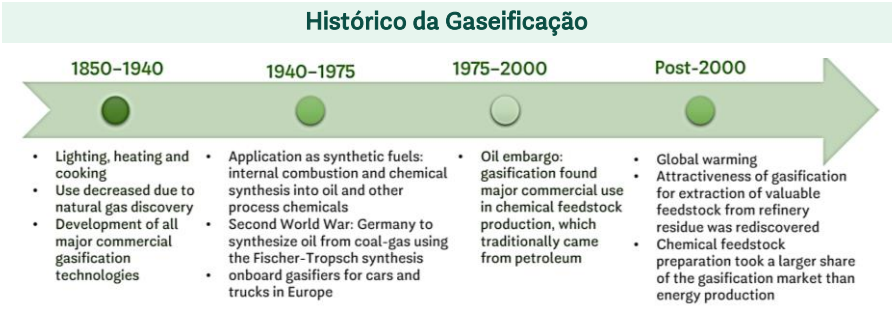


Figura 44: Histórico da Gaseificação. Fonte: Notas de aula, 2023.

Com o tempo, o hidrogênio passou a ser utilizado como combustível sintético em motores de combustão interna e para síntese de químicos, entre outras aplicações.

Na Alemanha, durante a Segunda Guerra Mundial, a gaseificação foi muito utilizada para sintetizar o óleo, já que o país não tinha petróleo. Para isso, foi utilizada a síntese de *Fischer-Tropsch*, uma reação desenvolvida por dois cientistas alemães. Essa reação é capaz de converter o gás de síntese em combustíveis líquidos, como os utilizados em carros, caminhões e até mesmo na aviação. Hoje em dia, já se fala em combustíveis de aviação produzidos a partir da gaseificação da biomassa.

Com a evolução, a gaseificação continuou sendo utilizada para aquecimento e desenvolveu-se bastante, mas perdeu espaço quando o gás natural foi descoberto. Entretanto, a gaseificação voltou a ter um uso comercial na década de 1970, após o embargo do petróleo.

Agora, estamos vivendo uma nova era para a gaseificação devido à transição energética e ao aquecimento global. A ideia é utilizar a tecnologia para extrair valor da biomassa e preparar químicos, que possuem uma parcela maior que a energia. Atualmente, a gaseificação é estudada como uma motivação para lidar com os desafios energéticos e ambientais da atualidade.

A gaseificação da biomassa apresenta desafios, dentre eles, a formação de alcatrão, que é composto por moléculas orgânicas aromáticas

viscosas e que podem se depositar no gaseificador, prejudicando a eficiência do processo de conversão.

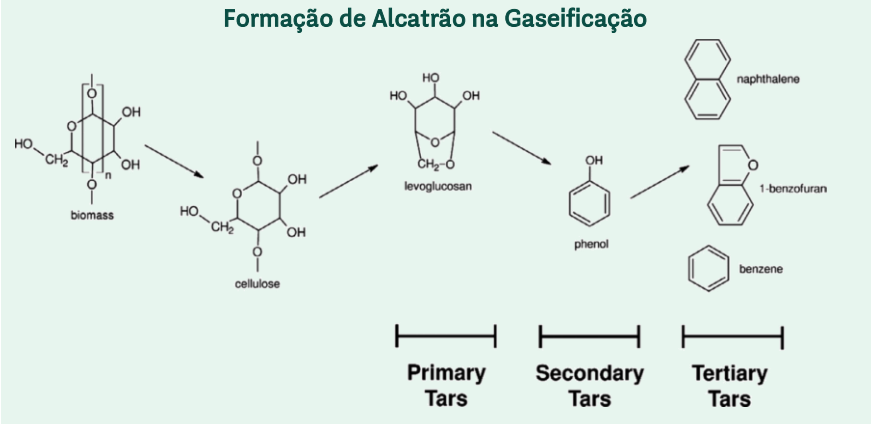


Figura 45: Formação de Alcatrão na Gaseificação. Fonte: Notas de aula, 2023.

Além disso, há um limite de tolerância para o alcatrão. Este, não deve ultrapassar determinado nível para não prejudicar o catalisador utilizado na reação do gás de síntese para a produção de outros produtos. Os alcatrões não podem ser facilmente separados por métodos físicos.

No entanto, o alcatrão não convertido pode ser transformado em gás de síntese, o que aumentaria a eficiência do processo. Por isso, é importante realizar uma reforma do alcatrão após a gaseificação, com o objetivo de especificar o gás e melhorar a eficiência.

Algumas estratégias para diminuir a formação do alcatrão são o projeto adequado do gaseificador, as condições operacionais e o uso de catalisadores. Existem diferentes projetos de gaseificadores utilizados na produção de hidrogênio verde.

Dentre eles, os mais conhecidos são: *Fixed Bed, Fludized Bed e Entrained Bed*.

TIPO DE GASIFICADOR:

Classificação de acordo com o tipo de contacto gás-sólido

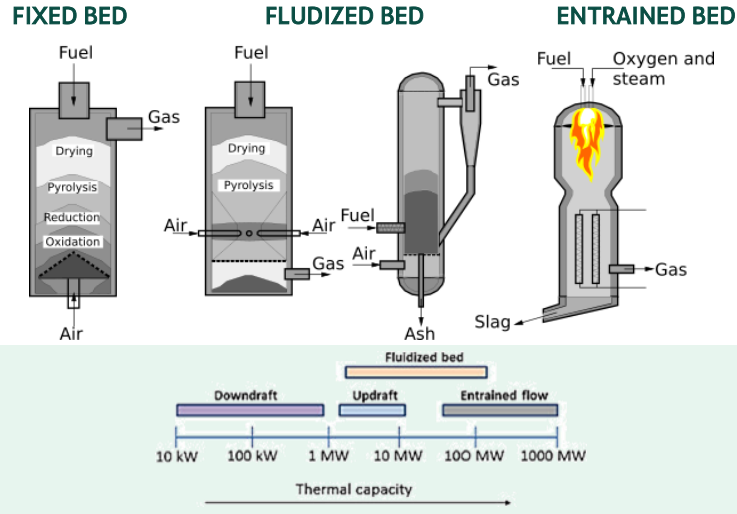


Figura 46: Formação de Alcatrão na Gaseificação. Fonte: MALLIK et al., 2022.

O gaseificador *Fixed Bed* é utilizado em escalas menores, enquanto o *Entrained Bed* é mais comum em grandes produções.

No entanto, é importante ressaltar que dentro de cada projeto há variantes que podem ser utilizadas de acordo com a demanda e as características da matéria-prima utilizada.

A classificação é feita de acordo com o tipo de contacto gás-sólido:

- *Fixed- or moving-bed gasifier:* a biomassa sólida, relativamente grosseira, é gaseificada pelo agente de gaseificação enquanto se desloca lentamente para baixo. Teor de alcatrão na corrente de ar descendente: 0,015-3,0 g/Nm^3;
- *Fluidized bed gasifier:* a biomassa e outros materiais sólidos são misturados vigorosamente pelo agente de gaseificação. Teor de alcatrão: 4-20 g/Nm^3;
- *Entrained Flow Gasifier:* a biomassa sólida finamente triturada é arrastada e rapidamente convertida pelo agente de gaseificação. Teor de alcatrão: 0,01-4 g/Nm^3.

Na gaseificação de biomassa, existem vários parâmetros operacionais importantes que influenciam na eficiência e na qualidade do gás de síntese produzido.

Parâmetros que afetam o rendimento do H_2 na gaseificação a vapor

Parameter	Effect
Biomass types	High celulose and lignina contente increase gaseous products. High cellolose contente biomasses are more easily gasified with shorter residence periods.
Feed particle size	Small granulometry provides a larger contact surface and a better heat transfer during gasification, improving the homogeneous reaction (Steam reforming, WGS). Decreasing granulometry increases H_2 yield and decreases tar and char content.
Temperature	Increasing the temperature produces a higher H_2 yield due to complete homogenous reactions. Increasing the temperature decreases the tar content in the gas produced.
Steam-biomass ratio	Increasing S/B exhibits a higher H_2 yield. Low S/B promotes CH_4 and carbon formation (reformed at higher S/B). Need to be optimised for each process.
Catalyst	Increase H_2 and CO production by shifting reforming reactions and the WGS reaction. Decrease tar content by promoting the conversion reaction (increase H_2 yield). The most suitable catalysts for gasification reaction are Ni-based catalysts, alkaline metal oxides, olivine, and dolomites. Nickel and cerium catalysts prevent carbon deposition and coking
Residence time	Longer residence time increases biomass conversion to gas.

Figura 47: Parameters affecting H_2 iel steam gasification. Fonte: Lepage et al. Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. Biom and Bioen, 2021.

O tipo de biomassa utilizado é um desses fatores, pois as com alto teor de celulose e lignina tendem a aumentar o teor gasoso. Além disso, um tamanho de partícula menor aumenta a área de contato e a transferência de calor, melhorando a reação homogênea e aumentando o rendimento de hidrogênio enquanto diminui o teor de alcatrão.

A temperatura também é um fator importante, pois aumentá-la produz mais hidrogênio e diminui o teor de água, podendo ser aumentada até um ponto ótimo.

A razão entre vapor de água e biomassa também é importante, pois aumentá-la pode aumentar o rendimento de hidrogênio, mas uma razão baixa pode promover a formação de metano e carbono, sendo necessário otimizar essa razão em cada processo.

O uso de catalisadores pode aumentar o teor de hidrogênio e a produção de CO através da reação de *shift,* além de diminuir o teor de alcatrão e promover a conversão do alcatrão não convertido em gás de síntese. Os catalisadores mais adequados para esse fim são baseados em níquel, metal alcalinos e dolomitas, mas podem apresentar o problema de depósitos de *coke*.

Por fim, o tempo de residência é outro fator importante, já que um maior tempo de residência aumenta a conversão, mas também pode diminuir a condutividade. Portanto, é necessário encontrar o tempo ótimo para cada processo.

Todos esses fatores devem ser considerados para garantir uma alta eficiência energética e uma boa qualidade do gás de síntese produzido pelo processo de gaseificação. Para entender como a gaseificação pode ser aplicada na produção de hidrogênio, vamos dar um exemplo de processo.

Catalisadores primários e secundários

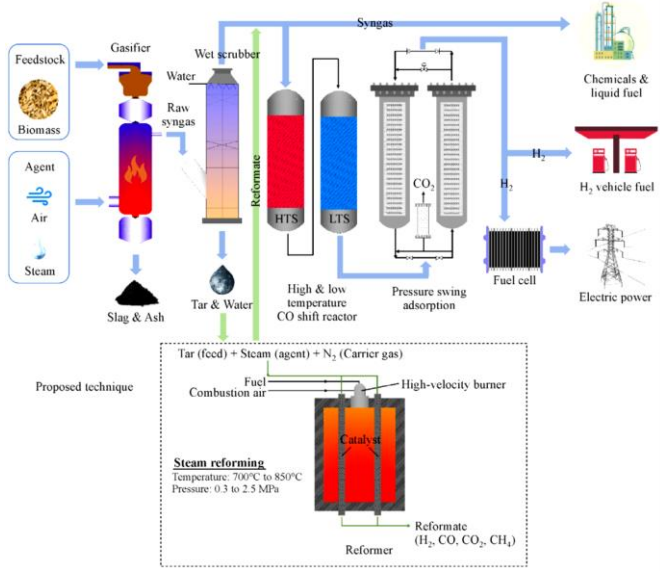


Figura 48: Catalisadores primários e secundários. Fonte: TAN et al. Catalytic steam reforming of tar for enhancing hydrogen production from biomass gasification: a review. Front Ene, 2020.

Primeiro, a biomassa é limpa e preparada para ser utilizada em um reformador a vapor, responsável pela gaseificação. Nesse processo, o catalisador pode ser utilizado de duas formas: primária e secundária.

Na forma primária, a biomassa é impregnada com o catalisador antes de ser inserida no gaseificador, enquanto na forma secundária, o catalisador é adicionado posteriormente para auxiliar na conversão do alcatrão em hidrogênio.

Essa é apenas uma das possibilidades de aplicação da gaseificação na produção de hidrogênio. Alcatrão, vapor e N_2 entram pelos tubos para serem reformados. É necessário haver combustão nessa fornalha para fornecer calor, e assim que o gás reformado é produzido.

Os catalisadores são substâncias que aceleram reações químicas sem serem consumidos. Existem catalisadores primários e secundários utilizados no processo de produção de hidrogênio verde a partir de biomassa.

O catalisador primário é adicionado diretamente à biomassa crua antes da gaseificação, por meio da impregnação ou mistura seca, para reduzir o teor de alcatrão e melhorar o rendimento do hidrogênio. Um exemplo de catalisador primário é a dolomita, uma opção barata e fácil de utilizar.

Dentro do gaseificador, o catalisador primário também pode adsorver o CO_2, mas essa não é uma prática comum. Em alguns casos, a adsorção de CO_2 ajuda o catalisador a remover subprodutos e deslocar o equilíbrio da reação.

Já os catalisadores secundários são adicionados em reatores após a gaseificação. Eles catalisam as reações de reforma e aumentam o rendimento do hidrogênio, deslocando a reação de HGS.

Esses reatores atuam de forma independente, e a reação de *shift* utiliza um catalisador de níquel para catalisar a produção de hidrogênio.

Podemos fazer uma comparação entre a biomassa e o carvão como fontes para produção de hidrogênio.

Em relação à emissão de gases de efeito estufa, eles são semelhantes no primeiro momento, mas é importante lembrar que a emissão de carbono da biomassa será recuperada quando ela crescer novamente.

Por isso, dependendo do escopo da análise ambiental, a rota de biomassa pode ser considerada de emissão zero de carbono.

BIOMASSA X CARVÃO

Análise técnico-econômica: emissão de GEE e investimento total

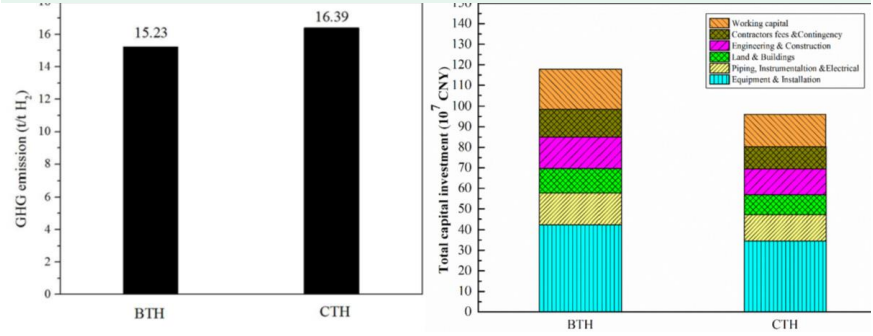


Figura 49: Análise técnico-econômica. Fonte: WANG et al. Techno-economic analysis of biomass-to-hydrogen process in comparison with coal-to-hydrogen process. Energy, 2019.

Análise técnico-econômica: custo da produção

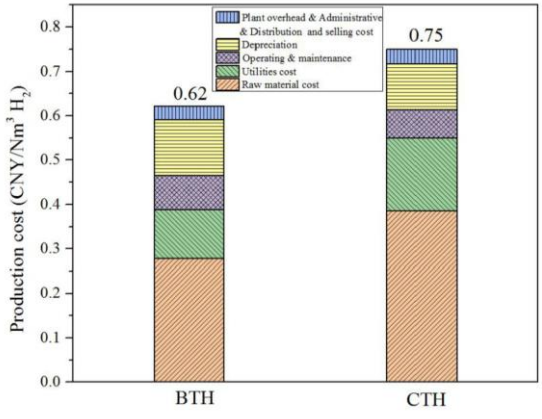


Figura 50: Análise técnico-econômica. Fonte: WANG et al. Techno-economic analysis of biomass-to-hydrogen process in comparison with coal-to-hydrogen process. Energy, 2019.

O objetivo aqui é demonstrar o custo e o investimento total, além do custo de produção. No caso da biomassa, o custo de investimento é maior do que o do carvão, mas o custo de produção é menor do que o do

carvão. Isso se deve principalmente à diferença no custo da matéria-prima.

Embora a biomassa tenha uma matéria-prima inicialmente gratuita, há custos de transporte, manejo e outros. Entretanto, até o momento, a biomassa tem um custo menor do que o carvão para operação.

Destaca-se que, considerando a soma do custo de produção e investimento, o valor de venda do hidrogênio é semelhante para ambas as fontes, sendo um pouco maior para a biomassa em comparação ao carvão.

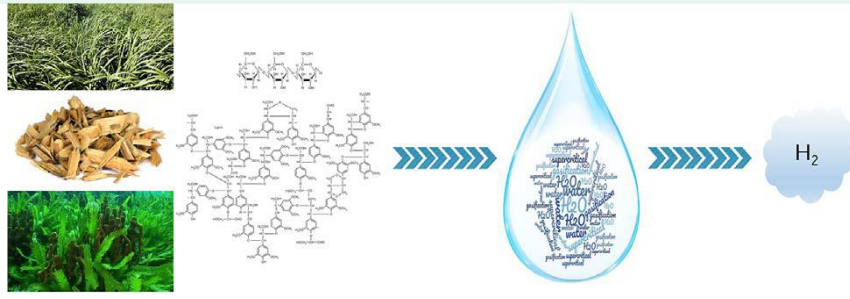
O hidrogênio verde é uma alternativa de energia limpa e renovável que pode ser produzida a partir de diversas matérias-primas, tais como lodo, alga, resíduos da agricultura e floresta, plantações, pneus, esterco, óleo e cozinha, por meio da gaseificação supercrítica.

A vantagem dessa técnica é que não é necessário secar a biomassa, o que reduz a necessidade de gerar energia para retirar a água da biomassa.

O mecanismo de reação é diferente da gaseificação convencional, ainda não completamente elucidado, mas a temperatura de trabalho é mais alta e produz hidrogênio e CO_2 com alta conversão. A temperatura é um fator importante que determina a composição do produto, podendo gerar metano em concentrações mais baixas de temperatura ou hidrocarbonetos de cadeia curta em temperaturas mais elevadas.

Gaseificação Supercrítica com Água

Condições supercríticas (Tc = 374°C, Pc = 22,1 MPa)



Pode utilizar uma grande variedade de matérias-primas para produzir H_2, tais como lamas de depuração, algas, resíduos de culturas agrícolas, biomassa florestal, culturas energéticas, resíduos de pneus, estrume de gado e óleos alimentares usados. É compatível com a biomassa úmida!

$T > 374\ °C$
$P > 22.1\ MPa$

Figura 51: Gaseificação Supercrítica com Água. Fonte: CORREA and KRUSE. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production, 2018.

$$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 12H_2$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_4 + 3CO_2$$

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$$

Por outro lado, a pirólise é uma técnica que pode ser utilizada para produzir biocombustível líquido a partir da biomassa, em condições de ausência de oxigênio. O bio-óleo produzido pode ser transportado mais facilmente do que a biomassa em si, e pode ser utilizado para produzir hidrogênio por meio da gaseificação ou da reforma.

Além disso, a pirólise produz também um combustível sólido, o *charcoal* ou carvão vegetal. A torrefação pode ser utilizada como pré-tratamento da biomassa para torná-la mais densa e facilitar o transporte.

A bioeconomia tem como objetivo descentralizar a geração de energia, permitindo a produção de hidrogênio a partir de matérias-primas disponíveis localmente, o que reduz o custo do transporte. No entanto, a escolha da técnica a ser utilizada para a produção de hidrogênio deve levar em consideração fatores como o tipo de biomassa disponível, os custos operacionais, o projeto do reator e o uso de catalisadores, entre outros.

No contexto da produção de hidrogênio verde, a pirólise é um processo importante para a obtenção de materiais como carvão, gás e bio-óleo. A temperatura em que a pirólise ocorre influencia diretamente o produto final obtido.

Pirólise:

- **Torrefação ou pirólise suave**: ocorre a T < 450°C e resulta num elevado teor de carvão vegetal;
- **Pirólise rápida**: produz um elevado rendimento de bio-óleo, até 75% em peso, a temperaturas médias (450-600°C) com uma taxa de aquecimento elevada (aproximadamente 300°C/min) e um tempo de residência curto;

- **Pirólise instantânea:** semelhante à pirólise rápida, mas a uma temperatura > 600 °C e taxas de aquecimento mais elevadas (>1000°C/s), enquanto o tempo de residência é mais curto (< 1 s), e é utilizada para maximizar o rendimento do gás.

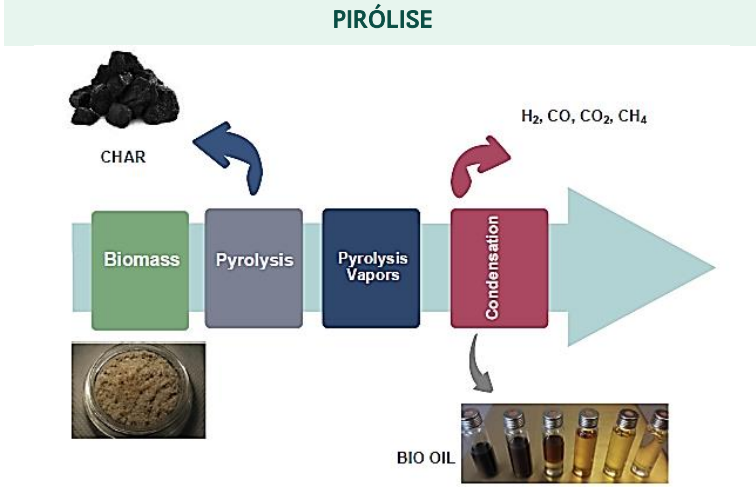


Figura 52: Pirólise. Fonte: SHAHBAZ et al. A state of the art review on biomass processing and conversion technologies to produce hydrogen and its recovery via membrane separation. Int J Hyd Ene, 2020.

A torrefação é um tipo de pirólise que ocorre em temperaturas mais baixas e resulta em um material sólido chamado CHAR. Já a pirólise rápida é feita em temperaturas mais altas (entre 450 e 600°C) e por um tempo de residência mais curto, produzindo um líquido. No caso do gás, a pirólise é ainda mais rápida e exige temperaturas ainda mais altas e um tempo de residência ainda mais curto.

Dessa forma, o produto obtido a partir da pirólise depende tanto da temperatura quanto do tempo em que o material é submetido a esse processo. A escolha da temperatura adequada pode resultar em uma produção mais eficiente do hidrogênio.

Vamos observar uma comparação entre dois processos: a gaseificação e a pirólise da borracha residual, realizada por Ahmed e Gopta em um estudo. O objetivo do estudo foi verificar o rendimento de hidrogênio e gás de síntese em cada um desses processos.

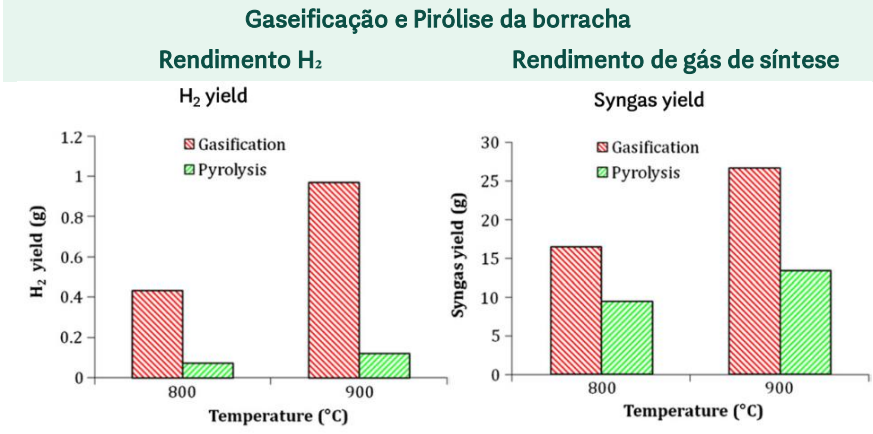


Figura 53: Rubber gasification and pyrolysis . Fonte: AHMED and GUPTA. Characteristic of hydrogen and syngas evolution from gasification and pyrolysis of rubber. Int J Hyd Ene , 2011.

De acordo com os resultados apresentados no primeiro gráfico, a gaseificação teve um rendimento maior do que a pirólise, independentemente da temperatura utilizada. Além disso, quando a temperatura foi aumentada, houve também um aumento no teor de hidrogênio produzido, tanto na gaseificação quanto na pirólise.

No segundo gráfico, o rendimento do gás de síntese foi comparado com os dois processos. Foi observado que, novamente, a gaseificação teve um rendimento maior do que a pirólise, e que o aumento da temperatura contribuiu para aumentar o rendimento do gás de síntese em ambos os processos.

Esses resultados indicam que a gaseificação pode ser uma opção mais eficiente do que a pirólise para produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da borracha residual. É importante lembrar que esses processos fazem parte das tecnologias relacionadas ao hidrogênio verde, que utiliza fontes renováveis para produção de hidrogênio e energia limpa.

A reforma é um processo genérico e flexível. É possível, através da reforma, obter compostos desejados a partir de diferentes materiais. O processo de reforma mais comum hoje é o de gás natural. No entanto, existem outras opções, como a reforma de líquidos, como o etanol.

Revisando diferentes biomassas líquidas que podem ser utilizadas na reforma, temos a classificação:

Efluentes industriais:

- Águas residuais de soro de queijo, águas residuais de lagares de azeite;
- Águas residuais de lagares de azeite (OMW);
- Efluentes de lagares de azeite de palma;
- Solventes derivados da biomassa;
- Ácido acético, acetona, etanol, etileno, etilenoglicol (EG), glicerol, querosene, fenol, tolueno, metanol, propano, glucose etc;
- Lipídios e derivados;
- Óleo de girassol;
- Óleo de cozinha usado;
- Biodiesel.

Um exemplo de reforma de efluentes é a conversão do resíduo do óleo de palma. É possível desenvolver catalisadores específicos para essa finalidade e, assim, obter água, compostos orgânicos e óleo. Além disso, é possível também obter gás de síntese e algum líquido com teor de óleo.

O hidrogênio pode ser produzido a partir da reforma do biogás, um gás composto principalmente de metano e CO_2, obtido da decomposição de matéria orgânica, como o esterco de animais.

Reforma do biogás

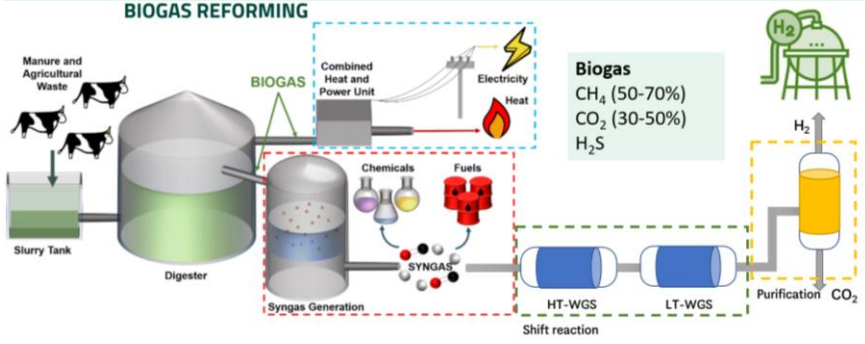


Figura 54: Reforma de biogás. Fonte: Adapted from PRICE et al. Catalytic Upgrading of a Biogas Model Mixture via Low Temperature DRM Using Multicomponent Catalysts. Top Catal, 2020.

Atualmente, já existem fazendas que utilizam biodigestores para produzir o biogás e geradores de energia descentralizados movidos a biogás. No entanto, para gerar energia a partir do biogás, é necessário aquecer o CO_2, o que não é muito eficiente.

Uma alternativa mais eficiente é aproveitar o biogás para produzir o gás de síntese, que pode ser utilizado na produção de químicos e combustíveis renováveis. Para isso, é possível fazer a reforma do biogás, produzindo o gás de síntese. Outra opção é fazer a reforma do biogás, separando o CO_2 para produzir hidrogênio.

A vantagem de usar a reforma do biogás é que ela combina os gases de efeito estufa presentes no biogás. Além disso, a possível produção de metanol após a reforma do biogás permite a captura do CO_2 no processo. No entanto, é preciso ajustar as condições do processo para que a quantidade de hidrogênio produzida seja suficiente para uso.

A reforma do biogás é uma técnica interessante para a produção de hidrogênio a partir de uma fonte renovável e abundante. Essa técnica envolve a conversão do biogás, composto principalmente por metano e CO_2, em hidrogênio e outros produtos químicos.

Para melhorar o processo de reforma, pode-se adicionar vapor para reduzir a formação de *coque* e aumentar o teor de hidrogênio. É importante alcançar uma proporção adequada de hidrogênio para CO na faixa de 1,7-2,2 para produzir hidrogênio em quantidade adequada.

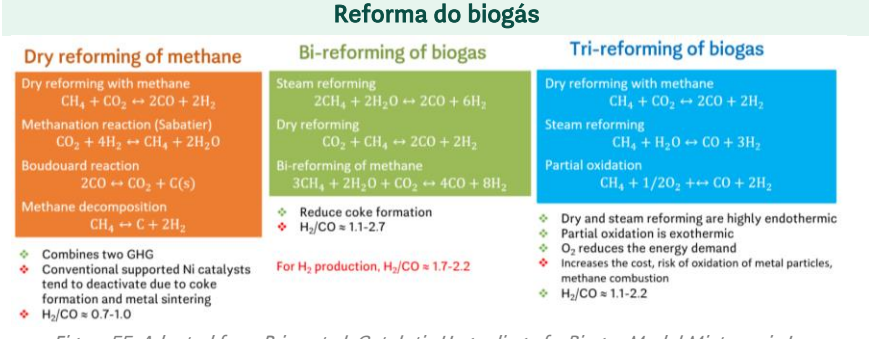


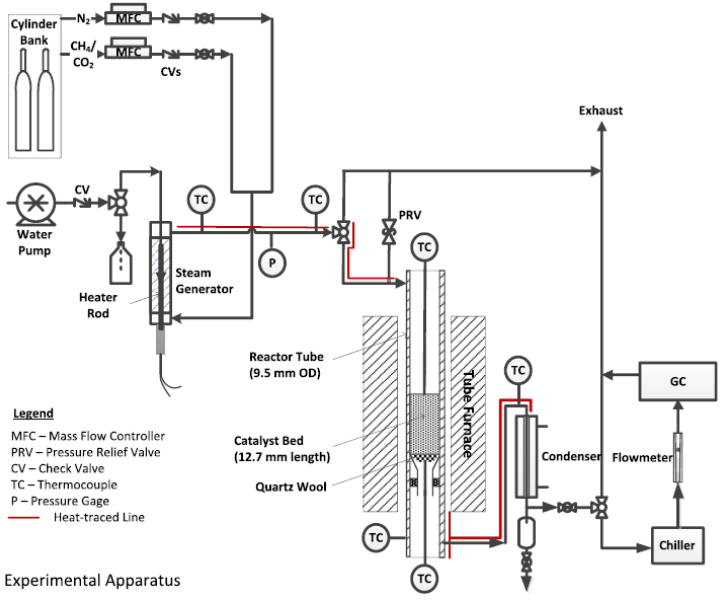
Figura 55: Adapted from Price et al. Catalytic Upgrading of a Biogas Model Mixture via Low Temperature DRM Using Multicomponent Catalysts. Top Catal (2020).

Além disso, é possível realizar a tri-reforma, que adiciona oxigênio para melhorar a eficiência energética do processo, embora isso possa aumentar os custos e levar a modificações de desempenho em termos de composição química. É essencial trabalhar com catalisadores e ajustar os parâmetros operacionais para alcançar as especificações desejadas para a produção de hidrogênio.

A gaseificação e a reforma são dois processos distintos que podem ser utilizados para a produção de hidrogênio. Ambos são processos industriais já estabelecidos, porém precisam ser ajustados para uma matéria-prima renovável.

Para ilustrar isso, podemos observar um reator de laboratório utilizado na reforma do biogás. Essa técnica consiste em utilizar o biogás como matéria-prima para a produção de hidrogênio, a partir da adição de vapor d'água e um catalisador. Essa reação química resulta na redução da formação de subprodutos indesejados, como o coque, e no aumento do teor de hidrogênio na mistura.

Reforma do Biogás



Experimental Apparatus

Micro reator para a reforma a vapor de misturas de biogás

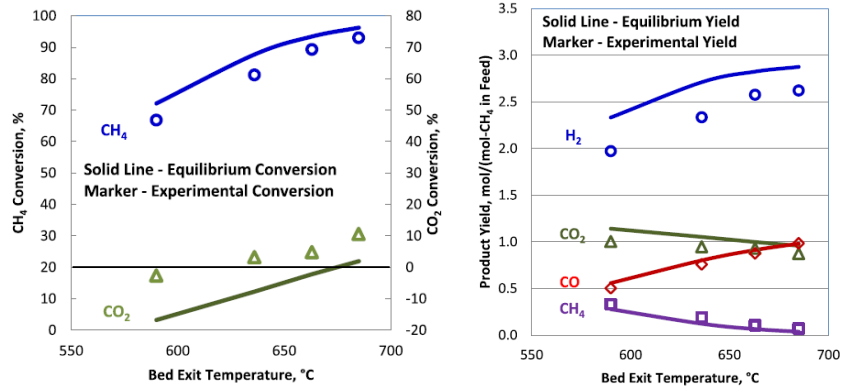


Figura 56: Reforming of Biogas. Fonte: AHMED et al. Catalytic steam reforming of biogas e Effects of feed composition and operating conditions. Int J Hyd Ene, 2015.

Por exemplo, podemos mencionar a planta piloto da BIOROBUR, uma unidade experimental para demonstração. Nessa planta, existem processos de reforma, purificação do gás e a reforma auto térmica que utiliza oxigênio.

BIOROBUR

Sistema de demonstração descentralizado para produzir H_2 verde através da reforma direta do biogás, sem separação preliminar de CO_2, com base no ATR do biogás, com uma eficiência global de conversão do biogás em H_2 verde de 65%.

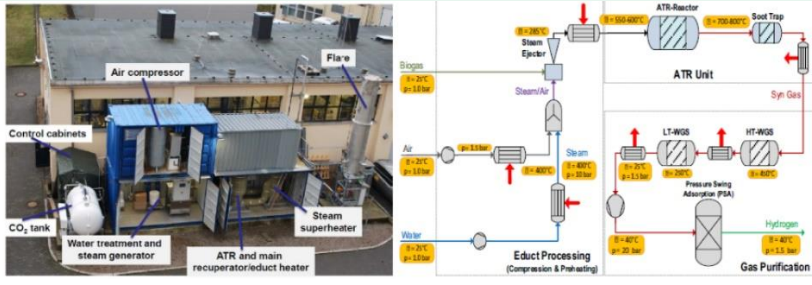


Figura 57: BIOROBUR. Fonte: CAMACHO et al. Techno-economic analysis of green hydrogen production from biogas autothermal reforminha. Clean Techn Envi Policy, 2017.

Aqui são apresentadas comparações de custos e níveis de maturidade tecnológica relacionadas à produção de hidrogênio. Para isso, é utilizada a escala TRL (*Technology Readiness Level*), que mede o nível de

desenvolvimento tecnológico desde a pesquisa básica até a aplicação comercial.

Comparação de diferentes processos de Produção de H_2: TRL, CAPEX e Custo

Process	TRL	Production scale	CAPEX	H2 production cost ($/kg)
Fossil resources				
SMR	9	Large/Available	170.95-240.20 M€	0.77
Coal Gasification	9	Large/Available	257.60 M€	0.92-2.83
Water				
Water electrolysis	9	Small/Available	4.0 M€	2.35-4.80 (nuclear)
			8.9 M€	5.00-10.00 (RES)
Vegeral/algal biomass				
Gasification	7	Mid-size/Available	11 M€	1.24-3.5
			215.3 M€	
Steam reforming	8	Small/Available	9.9 M€	1.83-2.35
Pyrolisis	7	Mid-size/Available	210-287 M€	1.21-2.57
ScWG	4	Pilot plant	57.44 M€	1.51-3.89
Dark Fermentation	5	Pilot plant	/	2.57-2.80
Photo-Fermentation	4	Under research	115.6 M€	2.83-3.89

Figura 58: Comparação de diferentes processos de Produção de H_2. Fonte: CAMACHO et al. Techno-economic analysis of green hydrogen production from biogas autothermal reforming. Clean Techn Envi Policy, 2017.

A reforma a vapor e a gaseificação do carvão são tecnologias com um alto nível de maturidade tecnológica, com TRL 9, ou seja, prontas para a produção em larga escala.

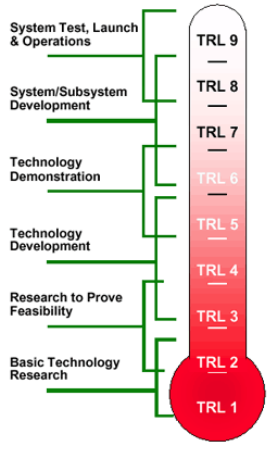
A seguir, apresentamos um gráfico que compara o nível de maturidade de diferentes tecnologias para produção de hidrogênio, medido pelo TRL.

Já a eletrólise da água tem uma escala industrial menor, mas com custo de produção mais elevado. Isso é influenciado pela fonte de energia utilizada, que precisa ser renovável para viabilizar a produção de hidrogênio.

No caso da biomassa vegetal ou de alga, a gaseificação tem um TRL 7, e ainda há desafios a serem superados para alcançar o TRL 9. O custo ainda é um pouco maior do que os custos dos combustíveis fósseis, e o estágio da tecnologia é menor.

A gaseificação supercrítica ainda está em um estágio de pesquisa, e a fermentação biológica está em fase de desenvolvimento.

Nível de maturidade de diferentes tecnologias para produção de hidrogênio, medido pelo TRL

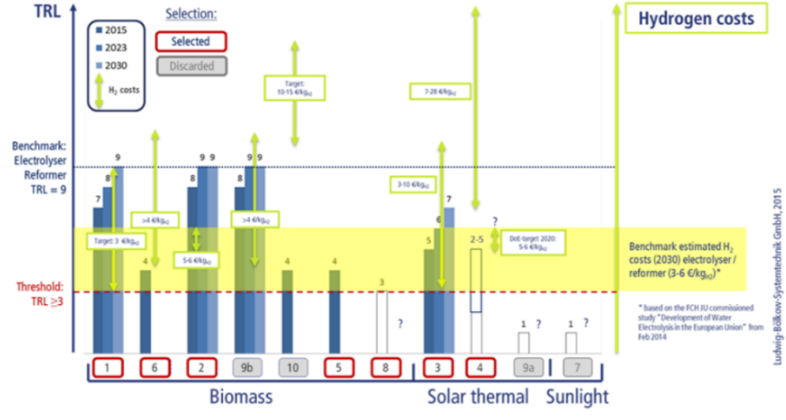


No gráfico, podemos ver que a gaseificação e a reforma, usando matéria-prima fóssil, já possuem TRL 9. Usando energias renováveis, a eletrólise é a mais madura com o mesmo TRL 9. Já o uso da biomassa está em TRL até 8, porém com grande potencial para evoluir e alcançar TRLs mais altos ao longo dos próximos anos.

Figura 59: Fonte: CAMACHO et al. Techno-economic analysis of green hydrogen production from biogas autothermal reforming. Clean Techn Envi Policy, 2017.

Além disso, pode-se destacar as vantagens e limitações da conversão de biomassa para hidrogênio. Entre as vantagens estão a redução da dependência de combustíveis fósseis, a geração de uma fonte sustentável, a diminuição das emissões de gases de efeito estufa e o aumento do valor agregado aos resíduos agrícolas.

TRL e custo das vias verdes H_2 inicialmente propostas



- *Conventional gasification*
- *Raw biogas SMR*
- *Thermochemical cycles*
- *Electrolysis (PEC)*
- *Dark fermentation*
- *SCWG*
- *Microalgae*
- *Photo-fermentation*
- *Electrolysis with organic catalyst (9a) or plasma gasification (9b)*
- *Biogas reforming with plasma purification*

Figura 60: Fonte: Albrecht et al, 2015.

No entanto, as limitações incluem:

- menor densidade de energia da biomassa, que requer uma descentralização da produção;
- alto teor de umidade da biomassa, que dificulta seu transporte e manejo;
- disponibilidade sazonal da matéria-prima;
- formação de alcatrão do material sólido, que é um desafio a ser resolvido para aumentar a maturidade tecnológica da biomassa.

6. Produção do H_2Verde a partir da água: eletrólise

Agora, trataremos da produção de hidrogênio verde a partir da água. Essa é uma rota específica na qual iremos abordar a eletrólise. É o conceito "mais original" do hidrogênio verde, por assim dizer. A eletrólise da água usando energias renováveis. Vamos abordar os fundamentos, os principais tipos de eletrolisadores e descrever alguns exemplos.

Eletroquímica: "Fenômenos Químicos que ocorrem com a troca de energia elétrica"

Quando falamos de eletrolisador, primeiro precisamos falar do fundamento, e o fundamento que dá base para o eletrolisador é a eletroquímica.

Eletroquímica é o ramo da química que estuda as transformações químicas ocorridas por meio da circulação de elétrons que, por sua vez, envolvem reações de oxidação e redução.

Quando um elemento químico perde elétrons, ele é oxidado, passando da sua condição reduzida para a oxidada. Quando ele ganha elétrons, ele é reduzido, passando da sua condição oxidada para a reduzida.

Diagrama de um eletrolisador e da sua fonte de alimentação externa

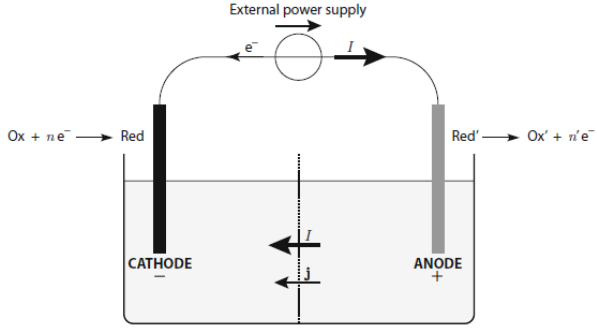


Figure 1.10 - Diagram of an electrolyser and its external power supply
The dotted line represents the membrane possibly implemented to prevent the electrolytes from mixing.

Figura 61: Fonte: LEFROU, C.; FABRY, P.; POIGNET, J.-C. Electrochemistry - The Basics, with examples. 2012. Ticianeli, E.D.; Gonzalez, E. R. Eletroquímica – Princípios e Aplicações. Edusp 2013.

Para realizar essas transformações químicas, é necessário aplicar uma diferença de potencial, uma tensão, que permita a circulação de elétrons pelos materiais envolvidos.

Em um processo de oxidação-redução, no ânodo, temos a reação de oxidação, onde ocorre a perda de elétrons e formação do íon oxidado, enquanto no cátodo temos a reação de redução, onde ocorre o ganho de elétrons e a formação do íon reduzido.

Na eletroquímica, é possível utilizar a água como um meio para realizar essas reações. Quando a água é submetida a uma corrente elétrica, ocorrem reações de oxidação-redução, que resultam na produção de hidrogênio e oxigênio, a partir da divisão da água.

Eletrólise da água é o fenômeno que usa eletricidade para separar a água em dois componentes, hidrogênio e oxigênio.

A hidrólise da água é uma das formas de se obter o chamado hidrogênio verde, que é produzido a partir de fontes renováveis de energia, como a solar e eólica, com baixa emissão de gases de efeito estufa.

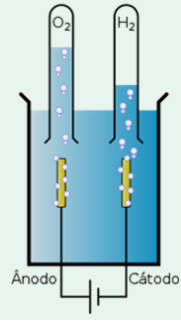
Várias formas de descrever os dois fenómenos de oxidação-redução da água

Medium	O_2/H_2O couple	H_2O/H_2 couple
Acidic	$2\,H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$	$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$
Basic	$4\,OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^-$	$2\,H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,OH^- + H_2$

*Figura 62: Fonte: LEFROU, C.; FABRY, P.; POIGNET, J.-C. **Electrochemistry - The Basics**, with examples. 2012.*

Durante a geração de hidrogênio verde, a água líquida é dividida em hidrogênio e oxigênio por meio da circulação de elétrons do ânodo para o cátodo. Mas o que ocorre exatamente nessa reação?

Na região do cátodo, temos uma estrutura sólida metálica chamada de superfície catalítica, que quebra a molécula da água e dispersa seus íons.



Com essa dispersão, temos a formação do hidrogênio verde e de íons OH-. Essa é a eletrólise da água, que pode ocorrer de diferentes maneiras, dependendo do tipo de eletrodo e eletrólito.

A eletrólise da água é o fenômeno que usa eletricidade para separar a água em dois componentes: hidrogênio e oxigênio.

Em termos de fundamentos, o hidrogênio verde é gerado quando o elétron negativo do OH- da água é atraído pelo polo positivo do eletrolisador, agregando-se e doando seus elétrons, formando o oxigênio, mais água e elétrons.

Assim, o processo de eletrólise da água é um fenômeno que utiliza eletricidade para separar a água em dois componentes: hidrogênio verde e oxigênio, que é um coproduto comercializável. O oxigênio é gerado em alta concentração e pode ser vendido para hospitais, indústrias químicas, entre outros.

A eletrólise é um processo fundamental para a produção de hidrogênio verde. Para entender esse processo, é importante resgatar alguns fundamentos da termodinâmica, que relembraremos a seguir.

Durante a eletrólise, as moléculas são quebradas, o que requer uma quantidade significativa de energia. Além disso, há uma parte elétrica no processo, que é adicionada por meio da corrente elétrica. O consumo total de energia é representado pelo ΔH, que é igual à energia elétrica mais a parte térmica ou aquecimento ΔQ, ou seja, $\Delta H = \Delta Q + \Delta G$.

Influência da temperatura e da pressão na curva I-U caraterística de uma célula de eletrólise PEM

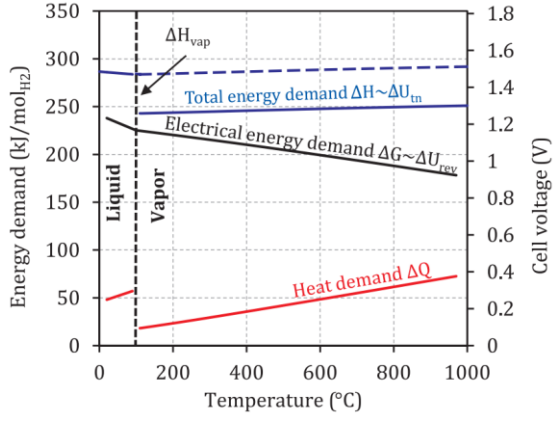


Fig. 1. Total (ΔH), thermal (Q) and electrical (ΔG) energy demand of an ideal electrolysis process as function of the temperature.

Figura 63: Fonte: BUTTLER, A. and H. SPLIETHOFF; Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018.

O ΔG é adicionado pela eletricidade e pelo consumo de energia do eletrolisador. O aquecimento pode ser feito pelas perdas do próprio eletrolisador ou por um aquecimento inicial para aquecer a água, dependendo do tipo de eletrolisador utilizado.

Ao elevar a temperatura, há um pequeno aumento na energia total, representado pela curva azul. Porém reduz-se o consumo de energia elétrica, tornando mais fácil quebrar as moléculas.

Quando os elétrons estão mais "nervosos", eles se concentram e se dispersam com mais facilidade. Portanto, em geral quanto mais alta a temperatura, mais fácil realizar a reação da eletrólise da água.

No entanto, para atingir uma temperatura mais alta, há uma elevação na energia térmica, o que pode levar a maiores perdas de energia no sistema. Em eletrolisadores de grande porte há perdas nos eletrodos, onde essa energia pode ser aproveitada. Então esse balanço energético deve ser avaliado caso a caso.

Portanto, é importante considerar todos os aspectos do processo de eletrólise para avaliar sua eficiência e consumo de energia. Para compreender melhor esse processo, é preciso conhecer os fundamentos da eletrólise e, em seguida, estudar a operação do eletrolisador e o processo de geração de hidrogênio.

É importante lembrar que diferentes tipos de eletrolisadores e processos têm características específicas que precisam ser avaliadas para garantir a eficiência e a sustentabilidade da produção de hidrogênio verde.

No que diz respeito à produção de hidrogênio verde, é importante entender os dados de entalpia ΔH para a reação da eletrólise da água. Se a água estiver em seu estado líquido, a quantidade total de energia necessária para sua quebra é de 285.840 kJ.

$$\Delta H(T) = \Delta G(T) + T \cdot \Delta S(T)$$

$$H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

$$\Delta H_d^\circ(H_2O(l)) = +285.840 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta S_d^\circ(H_2O(l)) = +163.15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
$$\Delta G_d^\circ(H_2O(l)) = \Delta H_d^\circ(H_2O(l)) - T \cdot \Delta S_d^\circ(H_2O(l)) = +237.22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H_2O(vap) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

$$\Delta H_d^\circ(H_2O(vap)) = +241.80 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta S_d^\circ(H_2O(vap)) = +44.10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
$$\Delta G_d^\circ(H_2O(l)) = \Delta H_d^\circ(H_2O(l)) - T \cdot \Delta S_d^\circ(H_2O(l)) = +228.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Figura 64: Fonte: GODULA-Jopek, A., Hydrogen Production: by Electrolysis, Wiley, 1 ed., 2015. IRENA; Hydrogen from renewable power: Technology outlook for the energy transition. 2018, International Renewable Energy Agency: Abu Dhabi, ISBN: 978-92-9260-077-8

No entanto, se a água estiver no estado de vapor, a energia total necessária para quebra é menor, sendo de 241.80 kJ. Isso ocorre porque as moléculas de água no estado vaporizado estão mais separadas e têm menos ligações intermoleculares, o que torna a quebra mais fácil.

Esses dados são importantes para o cálculo da quantidade de energia necessária para produzir hidrogênio verde por meio da eletrólise da água. Outros dados como entropia ΔG também são relevantes, mas serão abordados em outros momentos.

Fundamentos	
Termodinâmica:	**Eficiência:**
• A curva de corrente x tensão descreve o comportamento eletroquímico do eletrolisador; • Com a redução da temperatura, pode-se observar a redução na tensão necessária; • Para a elevação da pressão, observa-se uma maior tensão necessária. • As perdas, normalmente aumentam com o aumento da temperatura e pressão no eletrolisador; • Em baixa densidade de corrente (A/cm^2), observam-se perdas elevadas, devido à natureza do processo.	• A eficiência de um eletrolisador é dada pela seguinte equação: • Definição: Hidrogênio produzido (Energia)/Energia consumida: • $\eta = (nH_2 * HV\ H_2) / (\Delta H) = = (nH_2 * HV\ H_2) / (\Delta Q+\Delta G)$. • Onde nH_2= quantidade de hidrogênio produzido • HV = Poder calorífico (superior ou inferior a depender do processo ou do fabricante). • Muito cuidado ao comparar as eficiências informadas pelos fabricantes. Um maior poder calorífico (PCI ou PCS), pode indicar uma melhor eficiência.

O processo de eletrólise envolve a quebra da água em hidrogênio e oxigênio por meio da passagem de uma corrente elétrica através dela.

Na eletrólise, um gráfico da voltagem potencial (V) versus densidade de corrente pode ser obtido para descrever o comportamento eletroquímico do eletrolisador.

A densidade de corrente é medida em ampere por centímetro quadrado (A/cm^2) e representa a quantidade de energia fluindo no eletrodo e no eletrolisador de acordo com o potencial elétrico aplicado.

Influência da temperatura e da pressão na curva I-U caraterística de uma célula de eletrólise PEM

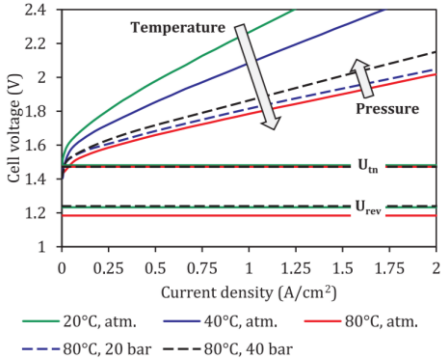


Figura 65: Influência da temperatura e da pressão na curva I-U caraterística de uma célula de eletrólise PEM. Fonte: BUTTLER, A. and H. SPLIETHOFF; Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018.

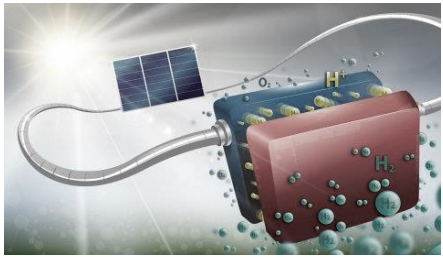


Figura 66: Eficiência de um eletrolisador. Fonte: Buttler, A. and H. Spliethoff; Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018, 82: p. 2440-2454, DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.003.

A redução da temperatura diminui a tensão necessária para o processo, enquanto o aumento da pressão eleva a tensão necessária. As perdas de energia aumentam com o aumento da temperatura e da pressão devido à dispersão e perda para o ambiente.

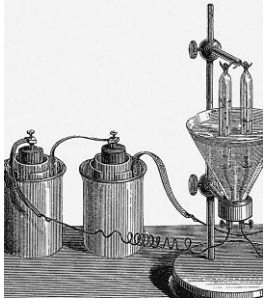
A eficiência de um eletrolisador é dada pela quantidade de hidrogênio produzido em relação à energia consumida, em toneladas, kWh ou em energia kwh (dividido por kWh, gerando um resultado em percentual).

A quantidade de hidrogênio produzido é definida pela quantidade mássica de hidrogênio vezes o poder calorífico do hidrogênio (superior ou inferior, dependendo do processo ou do fabricante). É importante observar que uma eficiência maior pode ser indicada por um poder calorífico superior (PCS) e uma eficiência menor por um poder calorífico inferior (PCI).

O primeiro experimento de eletrólise da água foi realizado em 1800, mas a primeira aplicação industrial ocorreu apenas em 1920. Embora seja um processo antigo, a eletrólise é uma tecnologia importante para a produção de hidrogênio verde a partir de fontes renováveis de energia.

7. Tipos de eletrolisadores

Agora vamos entender os principais tipos de eletrolisadores e os seus princípios básicos.



Algumas curiosidades:

- Em 1800, ocorreu o primeiro experimento de Nicholson e Carlisle;
- Em 1920, ocorreu a primeira aplicação industrial.
- Principais tecnologias:
  - Alkaline electrolysis (AEL);
  - Proton Exchange Membrane electrolysis (PEM);
  - Solid oxide electrolysis (SOEL);
  - Anion Exchange Membrane electrolysis (AEM).

*Figura 67: **Primeiro experimento foi realizado por Nicholson e Carlisle nos anos de 1800.** Fonte: IRENA; Hydrogen from renewable power: Technology outlook for the energy transition. 2018, International Renewable Energy Agency: Abu Dhabi, ISBN: 978-92-9260-077-8*

a) Eletrolisador: Alkaline electrolysis (AEL):

Vamos começar descrevendo seus princípios básicos:

- É a tecnologia mais madura no mercado.
- O principal fabricante é a *Thyssenkrupp*.
- Possui dois eletrodos (+ e -), normalmente em base níquel.
- Utiliza um líquido alcalino como eletrólito, normalmente KOH.
- O diafragma, anteriormente feito em asbestos, mas recentemente em ZrO_2, NiO, etc.
- Cátodo (-): Redução: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
- Anodo (+): Oxidação: $2OH^- \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^-$

Eletrolisador: *Alkaline electrolysis* (AEL)

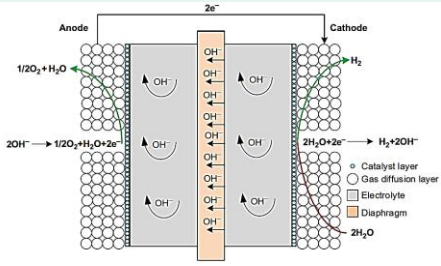


Figura 68: Eletrolisador: Alkaline electrolysis (AEL). Fonte: BUTTLER, A. and H. SPLIETHOFF; Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018.

No processo de eletrólise da água, utiliza-se um eletrolisador que contém dois eletrodos: o cátodo (lado negativo) e o ânodo (lado positivo). Quando os elétrons chegam ao cátodo, ele fica negativo e há uma área porosa na superfície do eletrodo que permite a vaporização e o borbulhamento do hidrogênio de forma mais rápida.

O elétron entra na estrutura molecular da água e quebra a molécula, produzindo hidrogênio e duas moléculas de OH-. O hidrogênio é gasoso e sobe, enquanto o OH- circula pelo diafragma, que permite apenas a passagem dele. O eletrólito pode ser KOH ou NOH, por exemplo.

O OH- doa o seu elétron no eletrodo para que o elétron circule e quebre a molécula da água no outro lado. Esses 2OH- se combinam formando oxigênio, um pouco de água e elétrons. Dependendo da temperatura de operação, a água pode ser vaporizada na condição da camada de difusão gasosa.

Fluxograma de Processo (*Alkaline Electrolysis* - AEL)

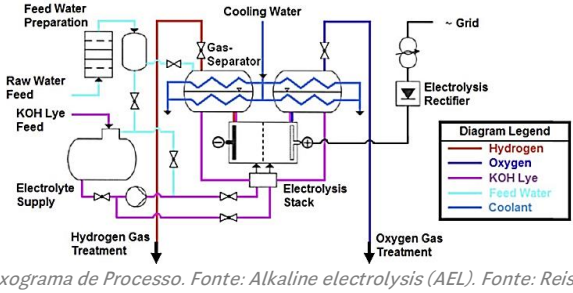


Figura 69: Fluxograma de Processo. Fonte: Alkaline electrolysis (AEL). Fonte: Reissner R, Vaes J, Hosseiny SS. RESelyser: System Concept for a combined RES- Electrolyser plant with optimised efficiency: Part 1 Review of electrolyser system with special emphasis on the HYSOLAR system. [January 04]; 2017.

- A água precisa ser tradada normalmente por processos de desmineralização e deionização;
- Os fluxos de soda (KOH) devem misturados para evitar diluição/concentração, com o uso de bombas de alimentação e circulação;
- Para evitar contaminação dos gases por arraste de eletrólito, utiliza-se vasos separadores.
- A alimentação do eletrolisador precisa ser retificada para converter a corrente alternada (DC) em corrente contínua (CC).

Os produtos desejados são produzidos como bolhas formadas dentro do eletrolisador. É importante ressaltar que a água precisa voltar para produzir oxigênio e hidrogênio. O processo de separação será visto mais adiante, e pode precisar de resfriamento ou de um vaso para separar o oxigênio e o hidrogênio.

Vamos falar agora do processo um pouco mais detalhado para a produção de hidrogênio verde. Primeiro, a água é misturada com KOH e levada para o eletrolisador. No eletrolisador, ocorre a produção de oxigênio e hidrogênio, que são separados em vasos distintos.

Fluxograma de Processo (*Alkaline Electrolysis* - AEL)

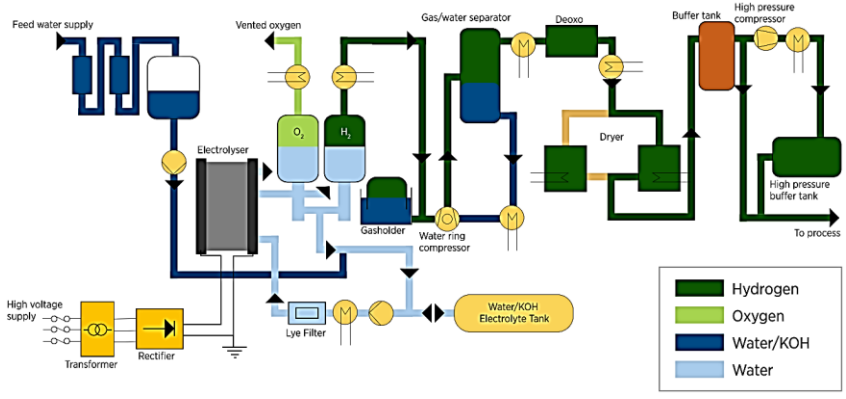


Figura 70: FLUXOGRAMA DO PROCESSO. Fonte: IRENA, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysis to Meet the 1.5°C Climate Goal, International Renewable Energy Agency, 2020.

Para obter o hidrogênio puro, é necessário realizar uma nova separação, retirando o oxigênio novamente e, em seguida, resfriando e comprimindo-o entre 300 e 700 bar. Antes disso, ele é comprimido entre 30 e 40 bar. Para que o processo ocorra, são necessários um

potencial elétrico e um suprimento de energia com retificador para fazer o polo positivo e o polo negativo.

O gráfico seguinte apresenta uma série de experimentos com diversos tipos de eletrolisadores e equipamentos de diferentes institutos de pesquisa, que mostram as curvas de densidade de corrente por perda de carga para diferentes condições de temperatura e pressão. É importante entender as condições do processo.

Podemos observar que, apesar de apresentar uma menor eficiência, pureza alcançável um pouco menor e densidade de corrente mais baixa, a eletrólise alcalina ainda é um processo muito utilizado, devido a sua maturidade tecnológica.

Condições de operação

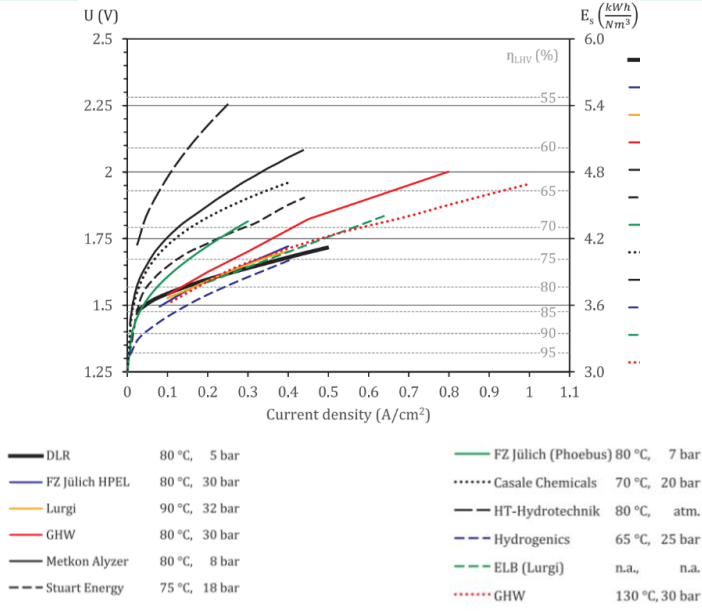


Figura 71: Condições de operação. Fonte: IRENA, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysis to Meet the 1.5°C Climate Goal, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.

Um exemplo é a UNIGEL, que está construindo uma planta na Bahia utilizando essa tecnologia da *Thyssenkrupp.* Mais adiante, veremos outras tecnologias com condições interessantes também.

Aqui destacamos algumas condições de operação:

- Temperatura 60 – 90°C;
- Pressão < 30 bar;
- Densidade de corrente baixa;
- Eficiência até 82%. É um equipamento que não tem uma eficiência tão elevada;
- Pureza alcançável entre 99,5 e 99,9%. Varia pouco;
- Tem uma alta capacidade por módulo;
- Tem um tempo de vida de módulo bem elevado.

A seguir, apresentamos algumas imagens de tecnologia de eletrólise alcalina, que foram registradas durante uma visita realizada na Alemanha por pesquisadores brasileiros.

Tecnologia de eletrólise alcalina

Figura 72: ***Algumas fotos ilustrativas.*** *Fonte: Arquivo fotográfico da Visita Técnica a H2 Herten.*

A primeira foto apresenta o sistema de desmineralização e deionização da água, que é o primeiro passo para obter uma água pura e adequada ao processo de eletrólise.

A segunda imagem mostra o próprio eletrolisador, com um grande cilindro e vasos de separação, além de controles para a operação do sistema. É nesse equipamento que ocorre a eletrólise da água.

A última foto mostra o sistema de compressão do hidrogênio, que pressuriza o gás até 30 bar para armazenamento e transporte.

A seguir, temos imagens de um sistema de controle de tratamento de qualidade em um processo de geração de hidrogênio via eletrólise para uso em células de combustível.

O painel de controle é bem robusto e é utilizado em um ciclo fechado para aproveitamento de energia excedente de turbinas eólicas. O sistema de controle é utilizado para garantir a qualidade do hidrogênio gerado via eletrólise, e o armário de controle é maior que a célula de combustível.

Tecnologia de eletrólise alcalina

Sistema de controle | Sistema de controle | Célula a combustível (próximo módulo)

Figura 73: ***Algumas fotos ilustrativas.*** *Fonte: Arquivo fotográfico da Visita Técnica a H2 Herten.*

Essa parte sobre célula de combustível será abordada em um outro livro, mas é importante destacar que o controle é bastante complexo e possui ainda muitos desenvolvimentos a serem alcançados. Esse sistema piloto tem um armário bem robusto e é uma área de pesquisa muito interessante para o desenvolvimento do hidrogênio verde.

b) Eletrólise por membrana de troca de prótons (PEM)

Vamos agora falar sobre a membrana de troca de prótons e sua relação com a eletrólise. A membrana de troca de prótons é uma das peças centrais na produção de hidrogênio verde por eletrólise. Ela é responsável por separar os íons presentes na solução eletrolítica, permitindo que apenas os prótons se movimento pelo meio eletrolítico e formem o hidrogênio, enquanto os outros íons são impedidos de passar.

- Como princípios básicos, destacamos:
- Essa tecnologia também está madura no mercado, sendo o principal fabricante a *Siemens*:
- Possui dois eletrodos (+ e -), normalmente em metal nobre.
- Utiliza uma membrana de polímero hidratado, que permite o transporte de prótons.
- Não há necessidade de líquido eletrólito.
- Cátodo (-): Redução: $2H+ + 2e- \rightarrow H_2$
- Anodo (+): Oxidação: $H_2O \rightarrow {}^1/_2\, O_2 + 2H+ + 2e-$
- A membrana funciona como eletrólito sólido, porém a sua hidratação é fundamental para a sua performance.

A membrana de troca de prótons geralmente é feita de materiais poliméricos, como o *Nafion*, e é essencial para o funcionamento eficiente e duradouro dos eletrolisadores de hidrogênio verde.

Eletrólise de membrana de troca de prótons (PEM)

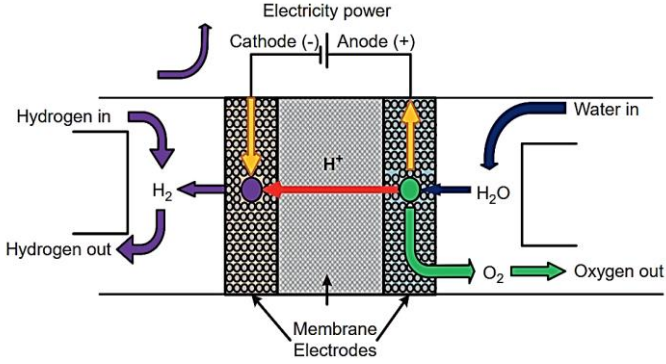


Figura 74: Fonte: Buttler, A. and H. Spliethoff; Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018.

Vamos entender como funciona a membrana de troca de prótons (*PEM*) no processo de produção de hidrogênio verde. A principal fabricante dessa tecnologia é a Siemens, que já possui equipamentos de grande porte no mercado.

A membrana de troca de prótons é um polímero hidratado que permite apenas o transporte de prótons. Quando ocorre a eletrólise da água, a

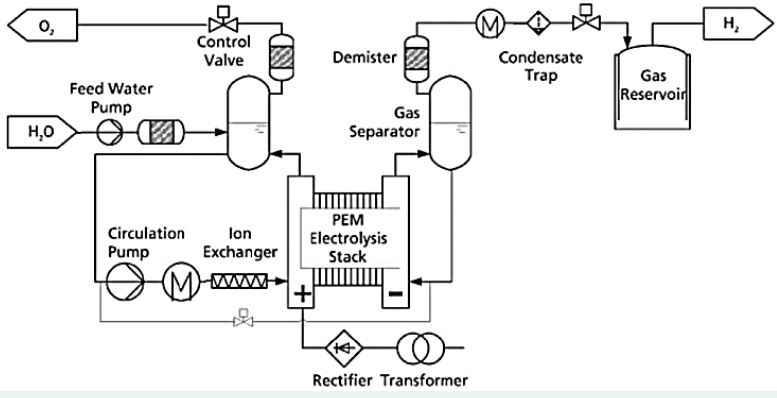
molécula é quebrada em ½ O_2 + 2H+. Os H+ circulam pela membrana enquanto os elétrons fluem para o outro lado.

Aqui, o oxigênio é produzido e os H+, em vez de sair da célula, permeiam a membrana que deixa passar apenas esses prótons. A membrana funciona como um eletrólito sólido e hidratado, permitindo o fluxo de prótons de um lado para outro.

A diferença em relação à eletrólise alcalina é que na *PEM*, quem anda é o H^+ no sentido inverso para receber a reação, enquanto na eletrólise alcalina é o OH^- que descarrega o elétron. A membrana não precisa de solução alcalina como eletrólito como o KOH, o que simplifica o processo. A hidratação da membrana é fundamental para sua performance, pois é necessário ter água para fluir o H^+.

Assim, durante a produção de oxigênio e hidrogênio, a água é consumida. Mas o que é possível fazer a respeito? É aí que entra a questão do fluxograma de processos para criar um processo contínuo.

Fluxograma de Processo (PEMEL)



1º)A água normalmente é alimentada pelo vaso de separação de oxigênio pela bomba de alimentação;
2º) A água precisa ser mantida em circulação pela bomba de circulação;
3°) Da mesma forma, a alimentação do eletrolisador precisa ser retificada para converter a corrente alternada (DC) em corrente contínua (CC).

Figura 75: Fluxograma de Processo. Fonte: BUTTLER, A. and H. SPLIETHOFF; Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018.

Nos laboratórios, o processo não precisa ser necessariamente contínuo. É possível ter um reservatório de água onde seja possível realizar eletrólise por um determinado período de tempo.

O tamanho do reservatório vai depender da produção e vai ditar o tempo de experimento. Alimentação manual também é possível. No entanto, em processos industriais é preciso que o processo seja contínuo.

Mas como funciona a eletrólise por membrana com troca de prótons na *PEM*? A água é normalmente alimentada pelo vaso de oxigênio e entra no vaso com separação de oxigênio. Uma bomba de circulação é responsável por bombear essa água para o PEM. É necessário ter uma pressão mais elevada para que o H^+ passe para o lado (gás separador) e para que se produza o hidrogênio.

O hidrogênio é separado da água e passa pelo *Demister* para eliminar a água, depois é resfriado e armazenado em um reservatório de hidrogênio.

Do outro lado (do outro lado do PEM) é produzido o oxigênio, que é separado da água e depois lavado. A bomba de circulação da água gera uma pressão ΔP e existe todo um sistema de controle e bombeamento envolvido nesse processo.

Tudo isso representa o fluxograma de processo. Existem outros aspectos que serão explorados mais adiante. Há consumo de energia em alguns pontos dessa planta e a eficiência precisa ser aprimorada em relação às energias consumidas. Não se trata apenas da energia elétrica do eletrolisador, mas de outras formas utilizadas no processo que também precisam ser consideradas.

A água precisa ser mantida em circulação para manter a membrana e o sistema hidratado. Da mesma forma, a alimentação do eletrolisador precisa ser retificada em corrente contínua.

A seguir, apresentamos o processo de produção de hidrogênio verde. A água e o oxigênio são alimentados juntos e pressurizados. Em um lado, ocorre a geração do hidrogênio, enquanto no outro lado é produzido o oxigênio.

O hidrogênio gerado é separado e segue para a desoxigenação, onde é retirado qualquer resíduo e, em seguida, é armazenado no reservatório. Ele passa por um compressor e é seco, para então ser disponibilizado como produto final.

Fluxograma do Processo

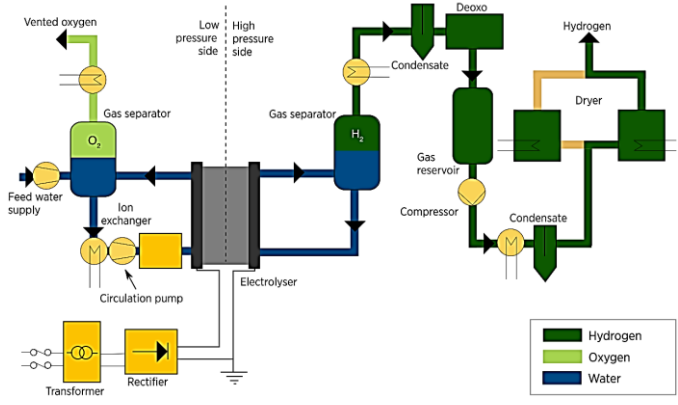


Figura 76: Fluxograma do Processo. Fonte: IRENA, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysis to Meet the 1.5°C Climate Goal, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.

Por outro lado, o oxigênio também é gerado, e é importante ressaltar que ele não é descartado, sendo considerado um produto valioso. É fundamental considerar isso nas análises econômicas.

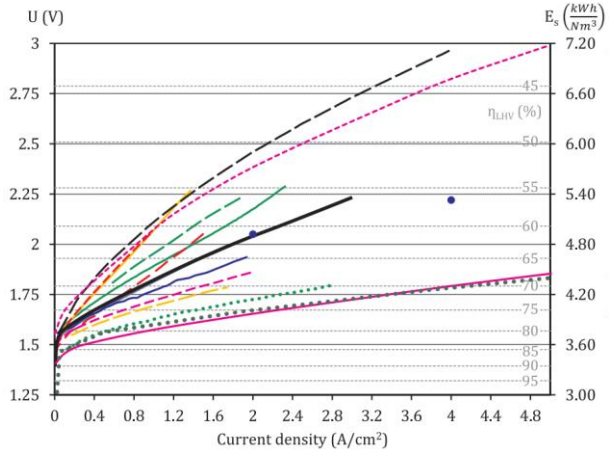
Além disso, é mencionado o sistema de alimentação elétrica responsável por promover a tensão para circulação de elétrons e geração de hidrogênio.

Destacamos as condições de operação:

- Temperatura de operação: de 50 a 80°C que são mais elevadas do que a eletrólise alcalina;
- Pressão de operação: de 20 a 80 bar. Um pouco mais elevada;
- Densidade de corrente é um pouco maior;
- Eficiência um pouco maior;
- Pureza alcançável: maior que 99,99%;
- É possível conseguir módulos menores;
- O tempo de vida útil de cada módulo é equivalente a eletrólise alcalina.

Existem diversas tecnologias que apresentam curvas de potencial diferentes para diferentes densidades de corrente, e essas curvas podem variar de acordo com a temperatura e pressão utilizadas no processo.

Condições de operação



Proton (Baseline)	50 °C,	n.a.
Proton (Advanced[1])	80 °C,	n.a.
Proton	50 °C,	350 bar
Giner	58 °C,	70 bar
Giner[2]	80 °C,	23 bar
Helion[3]	70 °C,	35 bar
CETH2[3]	n.a.,	n.a.
Areva H2Gen[4]	60 °C,	35 bar
Hydrogenics[5]	70 °C,	n.a.
Hydrogenics[6]	55 °C,	10 bar
ITM[7]	55 °C,	atm.
Siemens	n.a.,	50 bar
Siemens	n.a.,	50 bar
Bernt (ZAE/TUM)[1]	80 °C,	atm.
Lewinski (3M)[1]	80 °C,	atm.
Suermann(PSI/ETH)[1]	50 °C,	1-100 bar

Figura 77: Condições de operação. Fonte: SCHMIDT et. al.; Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study; International Journal of Hydrogen Energy; 2017.

Na produção de hidrogênio verde, é importante conhecer essas curvas de potencial para escolher a tecnologia mais adequada e eficiente para o processo. É preciso levar em conta a relação entre a densidade de corrente, a temperatura e a pressão utilizada para maximizar a eficiência e minimizar os custos.

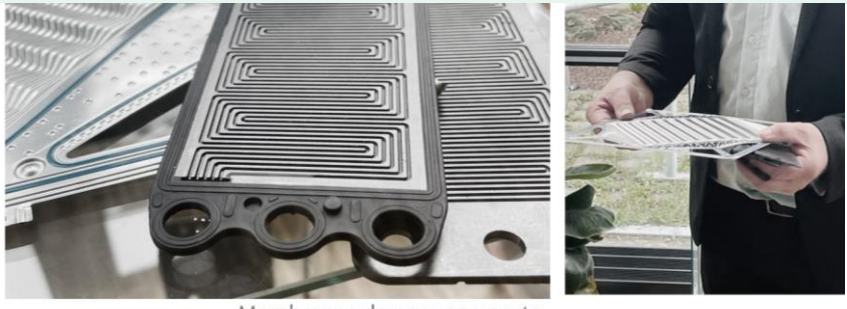
Portanto, a escolha da tecnologia e das condições operacionais adequadas são fundamentais para produzir hidrogênio verde de forma

eficiente e sustentável. É necessário considerar diversos fatores, como a disponibilidade de recursos, o impacto ambiental e a viabilidade econômica do processo.

A seguir, algumas imagens que ilustram as membranas utilizadas no processo de produção de hidrogênio verde.

A ZBT, que é um centro de pesquisa da Alemanha, nos apresentou diversos tipos de membranas, como essas pequenas placas que permitem a passagem de prótons.

Membranas de pequeno porte



Membranas de pequeno porte

*Figura 78: **Algumas fotos ilustrativas.** Fonte: Arquivo fotográfico da Visita Técnica a H2Herten.*

Na imagem a seguir, vemos um *SILYZER 300*, da Siemens, que utiliza o processo de eletrólise PEM.

Membranas de grande porte

17.5 MW	per full Module Array (24 modules)
75 %	System efficiency (higher heating value)
340 kg	hydrogen per hour per full Module Array (24 modules)

Figura 79: Membranas de grande porte. Fonte: https://new.siemens.com/content/dam/internet/siemens-com/global/products-services/energy/renewable-energy/hydrogen-solutions/silyzer/

Esse equipamento possui diversos dispositivos, módulos e vasos de separação, além de membranas colocadas em placas que permitem a passagem dos prótons. Cada módulo tem capacidade de produzir 17,5 MW, e a eficiência é de 75%, com produção de 340kg de hidrogênio por hora.

No entanto, ficamos com uma questão: quais são as vantagens comparando o PEM vs AEL, membrana vs alcalina? Essa é uma questão importante, uma vez que existem diferentes tecnologias para a produção de hidrogênio verde, e cada uma possui características específicas.

As principais vantagens são:

- A membrana possui alta densidade energética com um menor porte de construção, sendo módulos mais compactos. O módulo de eletrólise de PEM é muito menor do que um módulo de eletrólise AEL;
- Ele tem maior eficiência do que a Alcalina;
- Possui um bom range de operação. Ele permite aumentar e reduzir carga de maneira mais flexível. O AEL tem uma inércia maior e não permite uma variação muito grande;
- A dinâmica de comportamento da PEM é mais rápida;
- Possui um projeto, como um todo, mais compacto por conta dos módulos e da pureza dos gases. Como os gases são mais puros, e não há KOH, o sistema como um todo se torna compacto.

As principais desvantagens são:

- Acidez, por conta do H^+ que é um próton ácido e requer metal nobre nos eletrodos. Esse é um ponto bem interessante que iremos falar mais a frente;
- Possui módulos em pequenas potências, sendo necessários muitos módulos para larga escala. Isso pode ser considerado uma vantagem por permitir modularidade. É possível encaixar os módulos para atingir potências da forma desejada. Facilita a manutenção. É colocado aqui como desvantagem porque precisa de muitos módulos para chegar numa potência mais elevada.

c) Eletrolisador: Solid Oxide Electrolysis (SOEL)

Avançando em nossos estudos sobre hidrogênio verde, vamos agora falar sobre eletrólise por óxido sólido. Vamos iniciar explicando o

processo e a operação. Além disso, vamos discutir suas vantagens e desvantagens.

Como princípios básicos, temos:

- Desenvolvida nos anos 1970, ganhando interesse nos últimos anos;
- Cátodo normalmente em Ni-YSZ (Níquel - Yttrium-Stabilized Zircônia);
- Anodo normalmente em LSM-YSZ (Lanthanum Strontium Manganite e Yttrium Stabilized Zirconia);
- Eletrólito em óxido sólido cerâmico;
- Cátodo (-): Redução: $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O_2^-$;
- Anodo (+): Oxidação: $O_2^- \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$.

A eletrólise por óxido sólido é uma técnica que utiliza um eletrólito sólido cerâmico para produzir hidrogênio a partir da água. Nesse processo, o fluxo de íons é diferente da eletrólise alcalina e da de troca de prótons. Em vez de OH- ou H+, é o íon O_2^- que circula.

Eletrólise de Óxido Sólido (SOEL): princípios básicos

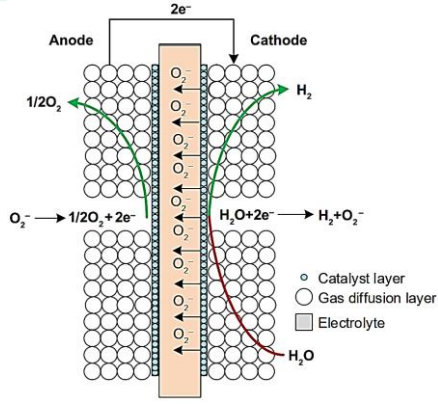


*Figura 80: **Solid Oxide Electrolysis (SOEL).** Fonte: BUTTLER, A. and H. SPLIETHOFF; Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018.*

A reação ocorre da seguinte forma: temos água, um ânodo positivo e um cátodo negativo. Os elétrons saem do ânodo e vão para o cátodo, onde a água recebe elétrons e se oxida, formando H_2O_2-. O H_2 é o produto desejado e o_2- é capturado pelo óxido sólido, que favorece a produção de hidrogênio em seus poros catalíticos.

Esse oxigênio é transferido para outra região, onde é atraído pelo polo positivo, doa seus elétrons e se transforma em oxigênio estável. Isso ocorre porque o fluxo de O_2- é por atração do polo positivo, não precisando de ΔT.

O eletrólito utilizado na eletrólise por óxido sólido é um sólido cerâmico, que permite o fluxo do íon O_2-. As estruturas do cátodo e do ânodo são mais complexas e são compostas por níquel, ítrio estabilizado, zircônia, lantânio e estrôncio. O produto final é o hidrogênio, que é produzido a partir da água com a ajuda do óxido sólido.

No processo de produção de hidrogênio verde, é necessário separar a água em suas partes constituintes, o hidrogênio e o oxigênio. Para isso, a água é alimentada em uma bomba de alimentação e passa por um sistema de aquecimento, onde é vaporizada em temperaturas mais elevadas.

A seguir, o vapor é misturado com hidrogênio, gerando um fluxo de hidrogênio e vapor que entra em um compressor. Esse fluxo é então submetido a um trocador de calor chamado de *High Temperature Preheater*, onde a água é aquecida.

Eletrólise de Óxido Sólido (SOEL): Fluxograma de Processo

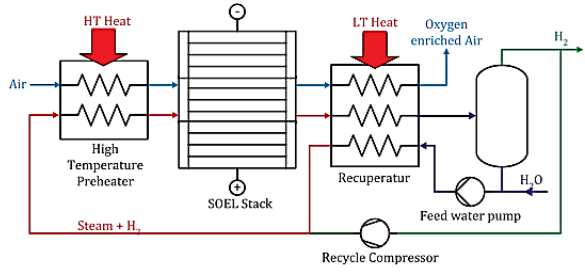


Figura 81: Fonte: BUTTLER, A. and H. SPLIETHOFF; Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018.

A água vaporizada é então direcionada para o Stack, um dispositivo que separa o hidrogênio do oxigênio.

Esse processo gera uma corrente de hidrogênio, que é o produto final, e uma corrente de oxigênio enriquecido com ar, que pode ser utilizado em

outras aplicações. A água é recuperada através da condensação do vapor e é reutilizada no processo.

Para favorecer a produção de oxigênio, é adicionado ar ao processo, o que enriquece o fluxo de oxigênio gerado pelo *Stack*. Esse ar é utilizado como fluxo para deslocar a reação para a produção de oxigênio.

A produção de hidrogênio verde envolve a utilização de tecnologias que visam a otimização da eficiência do processo. É importante destacar que a separação do hidrogênio e do oxigênio é realizada após a eletrólise e a mistura com o vapor, e que a água condensada é recuperada durante o processo.

A seguir, apresentamos um fluxograma de processo do hidrogênio verde, em que a água é adicionada com hidrogênio e então vaporizada antes de passar pela *Stack* .

Fluxograma de Processo

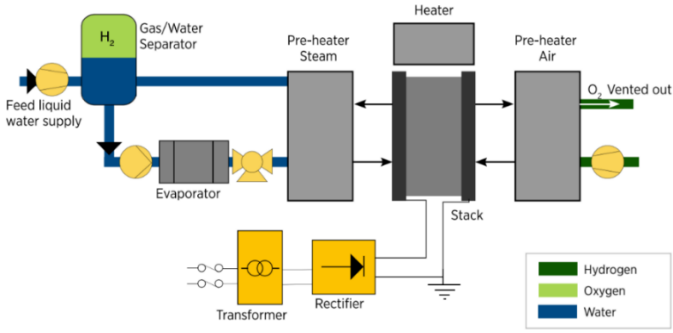


Figura 82: Fluxograma de Processo. Fonte: IRENA, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysis to Meet the 1.5°C Climate Goal, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.

Nesse processo, temos o retorno do hidrogênio, que é comprimido junto à água em vapor para a produção de hidrogênio e oxigênio.

Além disso, temos a alimentação elétrica do *Stack* para gerar o polo positivo e negativo, em que o negativo é responsável pela produção de hidrogênio e o positivo pela produção de oxigênio.

O *Pre-heater Air* é um trocador de calor que aquece a água antes de entrar na *Stack*. O oxigênio produzido é liberado para fora do sistema.

Percebemos, portanto, as condições de operação da eletrólise por óxido sólido. É necessário atingir temperaturas bem elevadas, de cerca de 650 graus Celsius, para que ocorra a passagem de íons pelos sólidos. As pressões são mais baixas, variando de 1 a 15 bar, e a densidade de corrente é equivalente à da PEM, o que resulta em eficiências elevadas.

É possível alcançar uma alta pureza na produção de hidrogênio. Entretanto, a vazão por módulo é baixa e o tempo de vida útil é menor, visto que essa tecnologia ainda está em desenvolvimento.

Destacamos as condições de operação:

- Temperatura de operação: 650 – 1000 °C
- Pressão de Operação: 1 – 15 bar
- Densidade de Corrente: 0.3 – 2.0 A/cm^2
- Eficiência: up to 100% (HHV)
- Pureza alcançável: 99.9%
- H_2 por 95odulo: < 10 Nm^3/h
- Tempo de vida do módulo: < 10,000 h

A seguir, temos um gráfico de potencial de corrente apresenta diferentes tipos de eletrólise por óxido sólido, assim como os já mostrados anteriormente.

Condições de operação

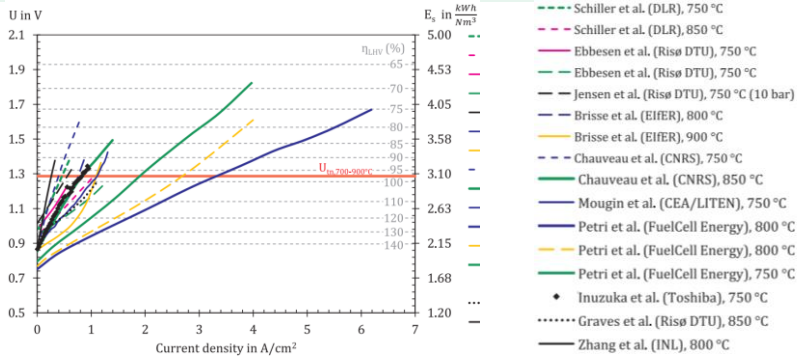


Figura 83: Fonte: A. Hauchet al.,Science370, eaba6118, 2020.

Então, falaremos um pouco das vantagens e desvantagens, considerando a SOEL e as demais.

Vantagens:

- Altas eficiências;
- Não são necessários metais nobres. Esse óxido é cerâmico, e nos eletrodos não precisa de metais nobres;
- É possível fazer co-eletrólise e entrar com o metanol, e com o CO_2 já produzir outros produtos. Você tem uma flexibilidade interessante de produtos e matérias primas;
- Integração energética de alta temperatura. A energia é necessária para chegar ao eletrolisador e pode ser aproveitada de alguma outra forma;
- Possui a flexibilidade de ser reversível como célula a combustível. É possível fazer uma modificação interna muito simples de entradas e saídas.

Desvantagens:

- Ainda está em fase de desenvolvimento tecnológico;
- Por conta de suas temperaturas mais elevadas, esse estágio de desenvolvimento é um projeto mais caro;
- Tem uma menor durabilidade;
- Elevadas temperaturas;
- Tem um comportamento dinâmico lento, quando comparado com a PEM.

Quando queremos utilizar o hidrogênio como forma de armazenar energia para momentos de alta variação na demanda energética, a tecnologia PEM é a mais indicada atualmente.

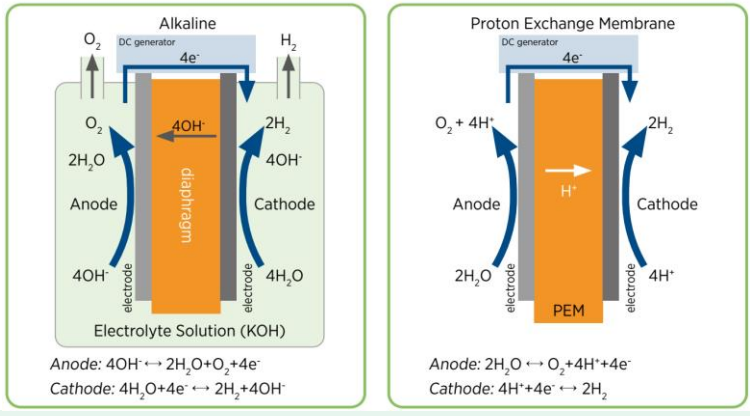
Já em projetos de grande escala, como a ideia da UNIGEL de produzir 10 mil toneladas por ano, a eletrólise alcalina é a escolha ideal, pois é capaz de atender a essa demanda energética constante.

Além disso, existem outras aplicações da tecnologia SOEL, como a co-eletrólise, que permite a produção de outros tipos de produtos, e as estratégias reversíveis, em que é possível gerar tanto hidrogênio quanto energia elétrica, dependendo da demanda do momento.

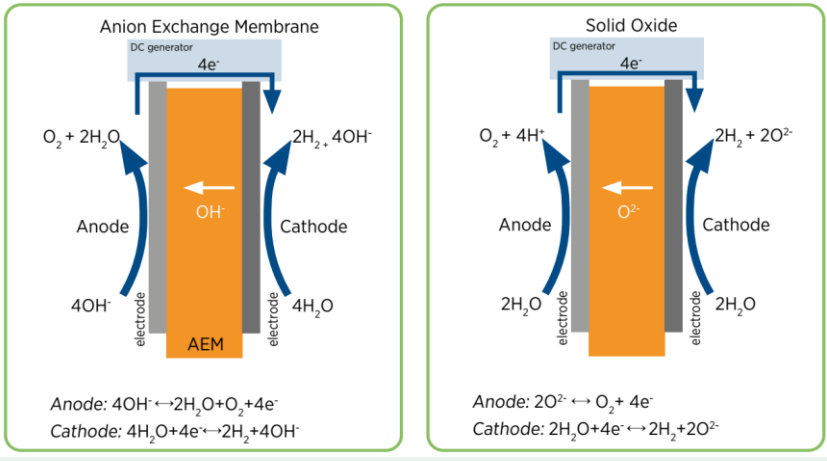
Por exemplo, é possível aproveitar um dia de vento forte para gerar hidrogênio através de uma turbina eólica, e no dia seguinte, quando não houver mais vento, utilizar o mesmo equipamento para gerar energia elétrica.

A seguir, apresentaremos os quatro tipos de eletrólise já mencionados anteriormente:

Quatro Tipos de Eletrólise



- 1) Na eletrólise alcalina, o hidrogênio é produzido pela circulação do íon H- e, ao mesmo tempo, o oxigênio é produzido;
- 2) Na eletrólise por troca de prótons, o hidrogênio é circulado pela membrana que troca íons H+ enquanto a produção de hidrogênio e oxigênio ocorre.



- 3) Na eletrólise por membrana de ânions, ocorre a circulação do íon OH- onde, em um lado de pressão mais elevada, a água é bombeada, produzindo hidrogênio e oxigênio;
- 4) Na eletrólise por óxido sólido, ocorre a movimentação do íon O_2- para a produção de hidrogênio e oxigênio.

*Figura 84: **Quatro Tipos de Eletrólise.** Fonte: IRENA, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysis to Meet the 1.5°C Climate Goal, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.*

Fazendo algumas comparações em relação à temperatura de operação dos quatro tipos de eletrólise, podemos observar que a baixa temperatura ocorre nas três primeiras, enquanto na última a temperatura é elevada. Já na eletrólise sólida, a pressão é mais baixa quando comparada com as outras.

Em relação ao eletrólito, há diferentes materiais utilizados em cada tipo de eletrólise. Na alcalina, é utilizado o KOH. Na PEM, a membrana é feita de um polímero. Na AEM, é adicionada uma base no eletrólito para facilitar a circulação do OH-. Já no óxido sólido, são utilizados metais de zircônia que exigem uma estrutura metálica complexa.

Comparação de Tipos de Eletrólise

	Alkaline	PEM	AEM	Solid Oxide
Operating temperature	70-90 °C	50-80 °C	40-60 °C	700-850 °C
Operating pressure	1-30 bar	< 70 bar	< 35 bar	1 bar
Electrolyte	Potassium hydroxide (KOH) 5-7 molL^{-1}	PFSA membranes	DVB polymer support with KOH or NaHCO3 1molL^{-1}	Yttria-stabilized Zirconia (YSZ)
Separator	ZrO_2 stabilized with PPS mesh	Solid electrolyte (above)	Solid electrolyte (above)	Solid electrolyte (above)
Electrode / catalyst (oxygen side)	Nickel coated perforated stainless steel	Iridium oxide	High surface area Nickel or NiFeCo alloys	Perovskite-type (*e.g.* LSCF, LSM)
Electrode / catalyst (hydrogen side)	Nickel coated perforated stainless steel	Platinum nanoparticles on carbon black	High surface area nickel	Ni/YSZ
Porous transport layer anode	Nickel mesh (not always present)	Platinum coated sintered porous titanium	Nickel foam	Coarse Nickel-mesh or foam
Porous transport layer cathode	Nickel mesh	Sintered porous titanium or carbon cloth	Nickel foam or carbon Cloth	None
Bipolar plate anode	Nickel-coated stainless steel	Platinum-coated titanium	Nickel-coated stainless steel	None
Bipolar plate cathode	Nickel-coated stainless steel	Gold-coated titanium	Nickel-coated Stainless steel	Cobalt-coated stainless steel
Frames and sealing	PSU, PTFE, EPDM	PTFE, PSU, ETFE	PTFE, Silicon	Ceramic glass

Figura 85: Comparação de Tipos de Eletrólise. Fonte: IRENA, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysis to Meet the 1.5°C Climate Goal, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.

Além disso, há diferentes tipos de separadores e eletrodos que também precisam ser considerados nas análises de ciclo de vida.

No que diz respeito ao transporte, existem camadas porosas de vaporização feitas de diferentes materiais, como níquel, platina e titânio. É importante verificar os materiais utilizados nos ânodos e cátodos, como o titânio com uma película de ouro.

Esses pequenos detalhes precisam ser levados em consideração ao comparar as diferentes tecnologias de produção de hidrogênio e ao analisar a eficiência de cada operação.

Cada tecnologia tem suas peculiaridades e sua aplicabilidade em contextos diferentes. Não há uma tecnologia melhor que a outra, e todas são necessárias para alcançar os objetivos da transição energética e redução de emissões.

É importante entender que cada sistema tem suas limitações e que não podemos depender apenas de uma tecnologia específica. Precisamos avançar com todas as tecnologias e distribuir os esforços para desenvolver o que temos de melhor em nosso país.

8. Eletrólise da água na transição energética atual

A eletrólise é uma rota muito importante na transição energética atual, e neste trecho vamos abordar alguns aspectos relevantes sobre ela. Antes, já discutimos outras rotas, como a da biomassa e a do biogás, mas agora o foco será na eletrólise.

No que diz respeito ao uso de eletrólise da água, ela é muito importante para a transição energética atual, especialmente no processo *Power-to-X*, em que há a necessidade de aumentar a concentração de hidrogênio para produzir combustíveis como *Jet Fuel,* por exemplo.

Mesmo em casos em que a biomassa já possua alguma concentração de hidrogênio, é necessário enriquecer a composição para produzir cadeias mais longas de hidrocarbonetos e alcançar os objetivos de desfossilização.

A desfossilização é a estratégia adotada para substituir combustíveis fósseis por renováveis. Ela é importante para alcançar a meta de eliminar os carros à combustão na Alemanha e na Europa até 2035.

Nesse processo, serão produzidos combustíveis renováveis como gasolina, diesel e gás natural por meio do *Power-to-X*, para que possam ser utilizados nos carros à combustão remanescentes até que sejam eliminados do mercado.

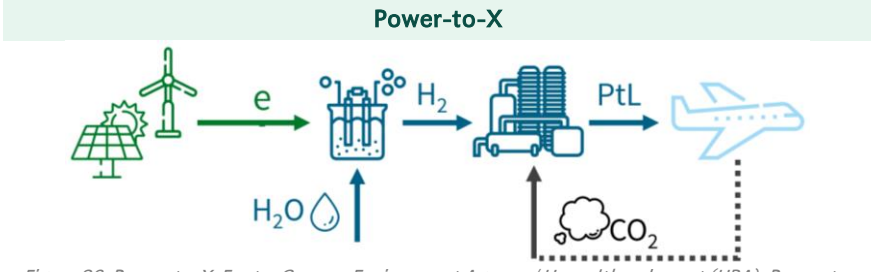


Figura 86: Power-to-X. Fonte: German Environment Agency / Umweltbundesamt (UBA): Power-to-Liquids: Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel , 2016.

A ideia é transformar os postos de gasolina do futuro em postos com gás natural renovável, gasolina renovável, diesel renovável e uma estação de carregamento elétrico. Isso permitirá que os carros mais novos sejam descarbonizados e os carros em uso sejam desfossilizados. Assim, poderemos alcançar uma transição energética mais sustentável e alcançar nossas metas de redução de emissões de gases de efeito estufa.

Na Alemanha, o hidrogênio verde tem sido visto como uma solução para o problema do fornecimento de gás natural, interrompido devido a conflitos com a Ucrânia. Isso mostra como o hidrogênio verde pode ser uma alternativa importante para substituir combustíveis fósseis em diversas aplicações.

Um exemplo disso é a produção de amônia, um dos principais produtos que podem ser produzidos a partir do hidrogênio verde e utilizado na agricultura e em outros setores.

Economia do Hidrogênio: Aplicações do H_2 V

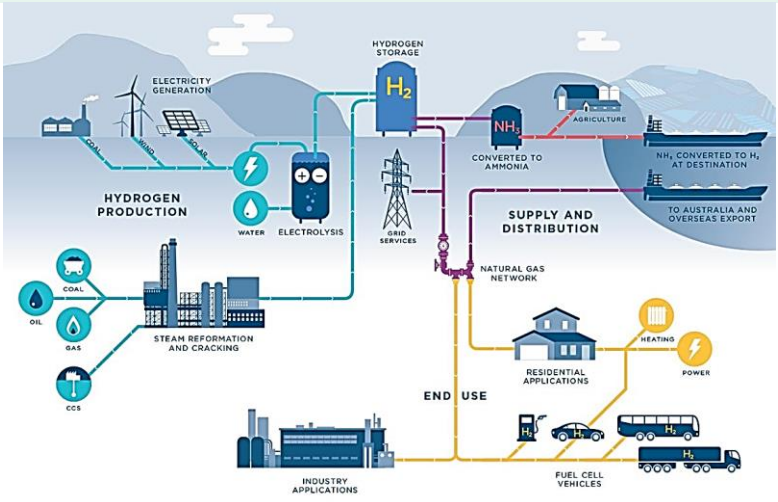


*Figura 87: **Aplicações do H_2 V.** Fonte: https://www.herbertsmithfreehills.com/latest-thinking/a-national-hydrogen-strategy-shaping-possibilities-for-australias-hydrogen-economy.*

Economia do Hidrogênio:

- Estabilizador da rede elétrica.
- Aquecimento em residências (situação da Alemanha com a Ucrânia, por exemplo).
- Agricultura (produção de amônia).
- Processos industriais.

Além disso, o hidrogênio verde também pode ser utilizado em processos industriais, como produção de aço, refinarias e petroquímicas, para ajudar na desfossilização e redução das emissões de gases de efeito estufa.

É importante ressaltar que nem todos os processos industriais podem ser descarbonizados, como é o caso da produção de polímeros e plásticos, essenciais em muitas áreas da nossa vida.

No entanto, é possível utilizar hidrogênio verde como matéria-prima renovável em processos de refino de petróleo, por exemplo, para que a transição energética possa avançar e contribuir para a redução das emissões de gases de efeito estufa.

Power-to-X: combustíveis neutros em termos de carbono

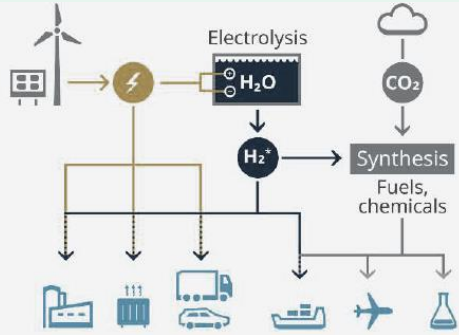


Figura 88: Power-to-X: carbon-neutral fuels. Fonte: <https://www.dw.com/en/power-to-x-the-secret-to-a-100-renewable-energy-system/a-51662014>

O hidrogênio verde é fundamental na conversão do dióxido de carbono (CO_2) em combustíveis neutros em carbono, conhecidos como *carbon-neutral fuels*, como a gasolina, o diesel, o gás natural e o GLP. Para isso, é necessário produzir hidrogênio por meio da eletrólise e utilizar o CO_2 proveniente de biomassa ou de processos industriais de captura.

Existem diferentes técnicas de captura de CO_2, como absorção, adsorção e membrana, e de produção de biomassa, como a gaseificação e a reforma do biogás.

O hidrogênio é importante nesse processo porque é a molécula base para a conversão do CO_2 em hidrocarbonetos, que são os componentes principais dos combustíveis. O CO_2, mesmo quando capturado, não pode ser transformado em hidrocarbonetos sem a presença do hidrogênio.

Embora a biomassa contenha uma pequena quantidade de hidrogênio, é necessária uma quantidade maior para sintetizar compostos de cadeias mais longas, como o metano, o propano, o GLP, a gasolina verde, o eteno ou o metanol.

Portanto, o hidrogênio verde é essencial para a produção de combustíveis neutros em carbono e pode ser utilizado como molécula base para a conversão do CO_2 em hidrocarbonetos de cadeia longa. Isso possibilita a redução das emissões de gases de efeito estufa e a transição para uma economia mais limpa e sustentável.

9. Eletrólise realizada com energias renováveis

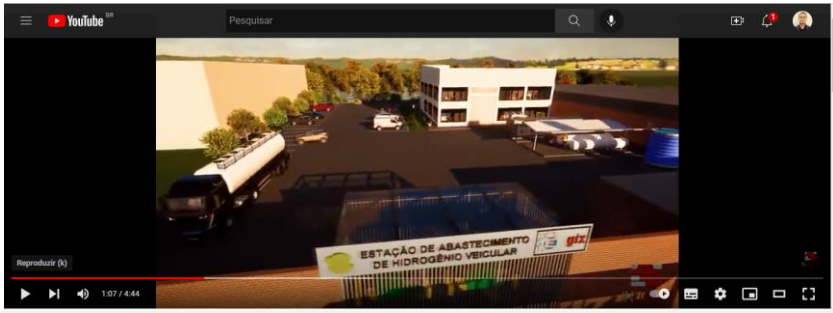
No contexto do hidrogênio verde, é importante lembrar que as fontes de hidrogênio precisam ser produzidas a partir de fontes de energia renovável, como a eólica, hidrelétrica, de ondas de marés ou solar. Esse é um ponto fundamental para garantir que a produção de hidrogênio seja verde e sustentável.

Eletrólise realizada com energias renováveis

Figura 89: Energias renováveis. Fundamental integração com a geração de energia renovável, eólica, hidrelétrica, solar, entre outras. Fonte: NMotas de aulas. 2023.

No Brasil, já estamos avançando para uma produção industrial do hidrogênio verde. Temos um projeto da UNIFEI, patrocinado pela GIZ, para a produção de hidrogênio em uma unidade piloto de 1 MW. Além disso, temos também o projeto da Unidade da UNIGEL, que pretende gerar cerca de 10 mil toneladas por ano de hidrogênio verde.

Dica de vídeo: Unidades Produtivas no Brasil (Unidade Piloto do PTI)
https://www.youtube.com/watch?v=IIpeAh7IQLE



Dica de vídeo: Unidades Produtivas no Brasil (Projeto da UNIFEI – 1 MW)
https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=4wogS7O3Ogc&feature=youtu.be

A fábrica da Unigel poderá ser pioneira no País na produção do insumo em grande escala. Até 2027, a capacidade instalada será de 10 mil toneladas anuais de hidrogênio verde.

Dica de estudo de caso: Projeto da UNIGEL – cerca de 50MW)
https://www.estadao.com.br/economia/unigel-constroi-primeira-fabrica-de-hidrogenio-verde-no-brasil/

10. Economia do Hidrogênio

a) Aspectos econômicos importantes: uma visão mais ampla

O hidrogênio verde é uma das tecnologias mais promissoras para a redução das emissões de gases de efeito estufa e para a transição para uma economia mais sustentável.

Vamos analisar o CAPEX, que é o custo de investimento necessário para a construção de uma unidade de produção de hidrogênio verde.

Custos de investimento - CAPEX

Table 1
State-of-the-art (SoA) and future targets of key performance indicators (KPIs) given by FCH JU [15] for hydrogen production from renewable electricity for energy storage and grid balancing (KPI 1, 2 and 3 are extended by own calculations marked in italics, conversion of values of KPI 2 and 3 are based on energy consumption specified in KPI 1).

		SoA in 2012	2017	2020	2023
KPI 1	Energy consumption @ rated power	57–60 kWh/kg @100 kg/d *5.1–5.4 kWh/Nm³*	55 kWh/kg @500 kg/d *4.9 kWh/Nm³*	52 kWh/kg @1000 + kg/d *4.7 kWh/Nm³*	50 kWh/kg @1000+ kg/d *4.5 kWh/Nm³*
KPI 2	CAPEX @ rated power including auxiliary equipment and commissioning	8 M€/(t/d) *3400 €/kW$_{el}$*	3.7 M€/(t/d) *1600 €/kW$_{el}$*	2.0 M€/(t/d) *900 €/kW$_{el}$*	1.5 M€/(t/d) *700 €/kW$_{el}$*
KPI 3	Efficiency degradation @ rated power and 8000 h operation / year	2–4%/year *5.4–10.7 µV/h*	2%/year *5.2 µV/h*	1.5%/year *3.7 µV/h*	< 1%/year *< 2.3 µV/h*
KPI 4	Flexibility with a degradation < 2% per year (refer to KPI 3)	5–100% of nominal power	5–150% of nominal power	0–200% of nominal power	0–300% of nominal power
KPI 5	Hot start from min to max power (refer to KPI 4) Cold start	1 min 5 min	10 s 2 min	2 s 30 s	< 1 s 10 s

KPI 4 and KPI 5 shall be considered as optional targets to be fulfilled according to the profitability of the services brought to the grid thanks to the addition of flexibility and (or) reactivity (considering also potential degradation of the efficiency and lifetime duration).
"H2 Production … @ rated power" – corrected for 30 bar hydrogen output pressure.

*Figura 90: **Custos de investimento – CAPEX.** Fonte: Buttler, A. and H. Spliethoff; Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018.*

De acordo com a Tabela de Buttler de 2012, o CAPEX era de 8 milhões de euros por tonelada por dia de hidrogênio. Em 2017, o valor caiu para 3,7 milhões de Euros, e em 2020, chegou a 2 milhões de euros. A previsão para 2023 é que o valor chegue a 1,5 milhões de euros. Isso mostra que a tecnologia está avançando e os custos estão sendo reduzidos, o que é fundamental para viabilizar a produção em larga escala.

b) Caso Base – 60 MW

Para entender melhor o custo de produção de hidrogênio verde, vamos fazer uma conta rápida. Considerando o CAPEX de 2 milhões de euros por tonelada por dia de hidrogênio, podemos calcular o custo de produção de uma unidade de 60MW, como a da UNIGEL.

Essa unidade produziria cerca de 1,2 toneladas por hora, ou seja, 10 mil toneladas por ano. Se considerarmos o valor de 120 milhões de dólares para construir essa unidade, o valor de investimento estaria em torno de 600 mil reais.

É importante ressaltar que os preços de venda do hidrogênio ainda não estão bem definidos, uma vez que a indústria está se estabelecendo e não há produção de hidrogênio verde disponível industrialmente. De acordo com a publicação de SÖNNICHSEN, os preços de venda variam de 3,18 a 5,75 dólares por quilograma de hidrogênio.

Isso significa que a receita bruta da UNIGEL estaria em torno de 32 a 58 milhões de dólares por ano. Mesmo considerando o cenário mais otimista, em que a receita cobriria o investimento em apenas 2 anos, é preciso levar em conta outros fatores, como o consumo de energia e o custo de água, que podem comprometer a viabilidade financeira do projeto.

Apesar dos riscos e desafios, investir no desenvolvimento de tecnologias de hidrogênio verde é fundamental para a transição para uma economia mais sustentável. O CAPEX ainda é elevado, mas espera-se que os custos caiam à medida que a tecnologia avança, assim como ocorreu com a energia eólica e solar.

Na figura a seguir, é possível ver o custo do hidrogênio em diferentes partes do mundo:

Custos do hidrogênio – base energia

Custos da produção de hidrogênio a longo prazo através de sistemas solares e eólicos. Os melhores recursos podem não estar próximos dos principais centros de demanda, necessitando de transporte.

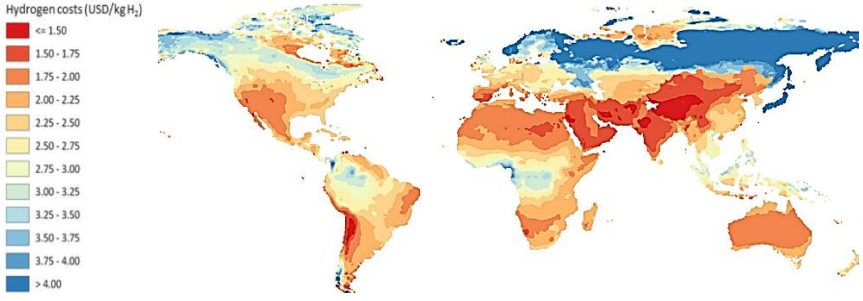


Figura 91: Custos do hidrogênio – base energia. Fonte: IEA (International Energy Agency) – Global Hydrogen Review, October 2021.

Observamos que as regiões mais baratas para a produção estão localizadas no leste da América do Sul, Ásia, Europa Central e Rússia.

Entretanto, essas regiões estão longe dos principais centros de demanda, como Estados Unidos, Europa e Brasil. Isso significa que será necessário transportar o hidrogênio para atender a essa demanda, não sendo uma solução ideal.

No Brasil, por exemplo, temos uma grande demanda por hidrogênio, e seria vantajoso produzi-lo e consumi-lo aqui mesmo. No entanto, isso requer políticas públicas, incentivos e discussões que não estão sob o controle dos pesquisadores, mas é importante destacar essa questão para que sejam consideradas soluções que minimizem o transporte do hidrogênio.

Tendência de redução

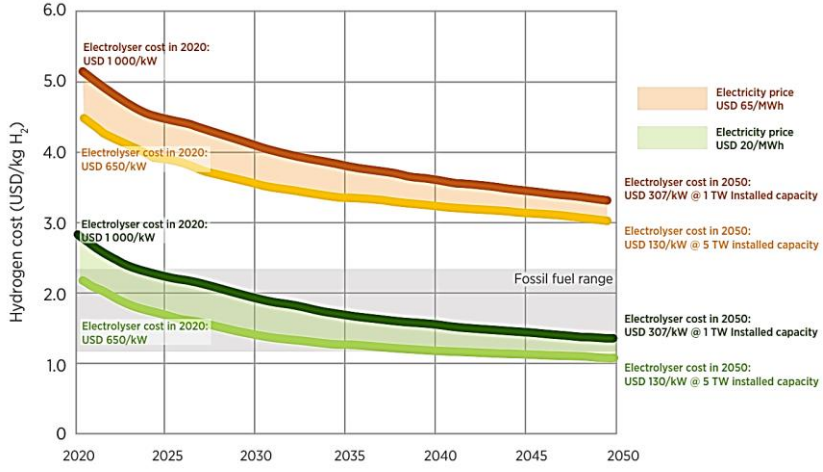


Figura 92: Tendência de redução. Fonte: IRENA, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysis to Meet the 1.5°C Climate Goal, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.

No gráfico anterior é apresentada a tendência de redução de preços do hidrogênio, esperando-se que em 2025, o custo de produção diminua de USD 1.000/kW para USD 307/kW, com uma capacidade instalada de 1TW, chegando a USD 130 para 5TW.

É importante ressaltar que a produção de hidrogênio verde está em constante evolução e é uma área promissora para o futuro. Há muitas pesquisas e investimentos sendo realizados para aprimorar a produção e torná-la mais eficiente e sustentável.

11. Produção do H_2V a partir da água: eficiência da eletrólise

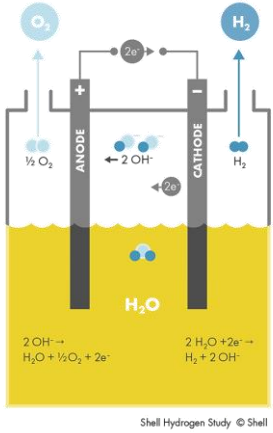


Figura 93: Eletrolisadores existentes no mercado. Fonte: https://www.hydrogeneurope.eu/electrolysers.

Como já visto anteriormente, na produção de hidrogênio verde através da eletrólise da água, é possível visualizar o fluxo de elétrons envolvido no processo.

Ao aplicar uma corrente elétrica na água, ocorre uma separação das moléculas de água em hidrogênio e oxigênio, que se concentram em seus respectivos lados do eletrodo.

No lado negativo, o hidrogênio é atraído pelos elétrons e produzido, enquanto no lado positivo, o oxigênio é produzido.

Contudo, e importante ter uma visão geral dos fluxos de massa e energia que ocorrem nos sistemas de produção de hidrogênio verde. Anteriormente, aprendemos sobre o consumo de energia na eletrólise, mas agora veremos o sistema como um todo.

Visão geral dos fluxos de massa e energia através dos limites do sistema.

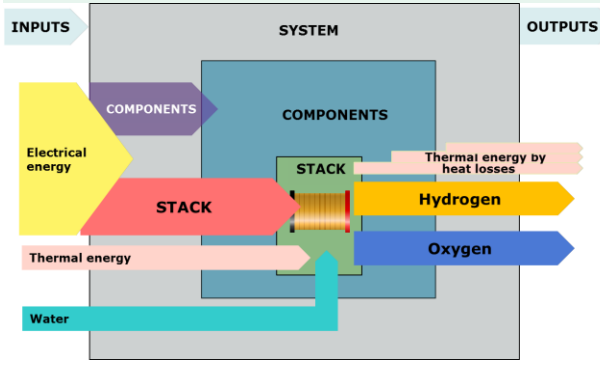


Figura 94: Visão geral dos fluxos de massa e energia através dos limites do sistema. Fonte: Tsotridis G. and Pilenga A., EU harmonised terminology for low-temperature water electrolysis for energy-storage applications, EUR 29300 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018.

Quando elevamos a temperatura no eletrolisador, temos um maior consumo de energia, mas isso resulta em melhorias na eficiência elétrica do sistema. Em temperaturas próximas da vaporização, gastamos menos energia para condensar e recuperar a água. É essencial analisar todos os fluxos de energia envolvidos no processo.

No *STACK*, que é a operação da célula de eletrólise, temos o limite de controle dos componentes e o limite de controle do sistema como um todo, onde há entradas e saídas. Na entrada, temos água e energia, que pode ser elétrica ou térmica. Na saída, hidrogênio e oxigênio.

É importante ter estratégias de cálculo diferentes para os volumes de controle, como o volume de controle da operação unitária, o volume de controle dos componentes, com adição dos compressores, e o volume de controle do sistema como um todo, que envolve também o armazenamento do hidrogênio e oxigênio.

Atualmente, a eficiência do eletrolisador de água varia de 60% a 80%, com base no poder calorífico superior. A análise dos fluxos de massa e energia nos sistemas de produção de hidrogênio verde é crucial para aprimorar a eficiência e reduzir as perdas.

O hidrogênio verde é uma tecnologia que busca produzir hidrogênio a partir de fontes renováveis de energia, como a solar e eólica, através da eletrólise da água. Porém, é importante analisar a eficiência desse sistema, considerando todas as etapas envolvidas, desde a eletrólise até a purificação do hidrogênio produzido.

Existem diversas camadas no sistema de eletrólise, incluindo a parte de suprimento de energia, os processos de separação e o próprio *STACK* que realiza a eletrólise em si.

É possível analisá-la isoladamente, sem levar em conta o suprimento de energia, ou como um sistema completo, incluindo a purificação de água, o resfriamento e o tratamento do gás. No entanto, as definições de eficiência no mercado são arbitrárias e podem variar de acordo com o sistema, autor ou avaliação. considerada. Por isso, é importante comparar corretamente a eficiência dos diferentes sistemas e projetos.

Alguns fabricantes informam apenas a eficiência da eletrólise, sem levar em conta outras perdas e consumos de energia envolvidos nas outras etapas do processo.

Para uma análise mais completa, é necessário considerar a eficiência da planta como um todo, ou seja, quanto hidrogênio é produzido em relação a toda a energia consumida.

Eficiência do sistema de eletrólise – Exemplos de limites do sistema

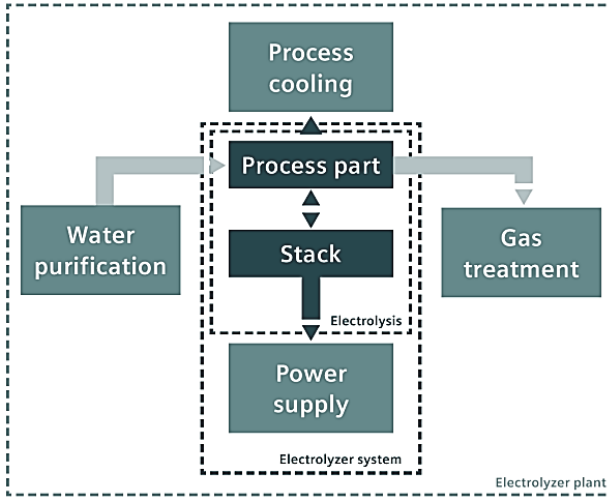


*Figura 95: **Eficiência do sistema de eletrólise – Exemplos de limites do sistema.***
Fonte: Philipp Lettenmeier, Efficiency – Electrolysis, Siemens White Paper, 2019.

A eletrólise em si já está bem desenvolvida em termos de tecnologia, mas ainda há questões a serem resolvidas em relação à parte elétrica, além da otimização e melhoria da eficiência da planta como um todo. Ainda não há um ponto de operação ideal definido para garantir a máxima eficiência.

Com o aumento da potência dos eletrolisadores, é possível implementar soluções mais eficientes e aumentar a eficiência global das plantas. É importante manter um olhar focado no desenvolvimento de tecnologias e na pesquisa para aprimorar a eficiência desse sistema.

Em resumo, o hidrogênio verde é uma tecnologia promissora para produzir hidrogênio a partir de fontes renováveis de energia. No entanto,

é importante analisar a eficiência do sistema como um todo, levando em conta todas as etapas envolvidas e buscando soluções para otimizar e melhorar essa eficiência.

Em relação à eficiência energética, especificamente sobre a eletrólise, apresentamos o gráfico a seguir:

Eficiência do sistema de eletrólise – Exemplos de limites do sistema

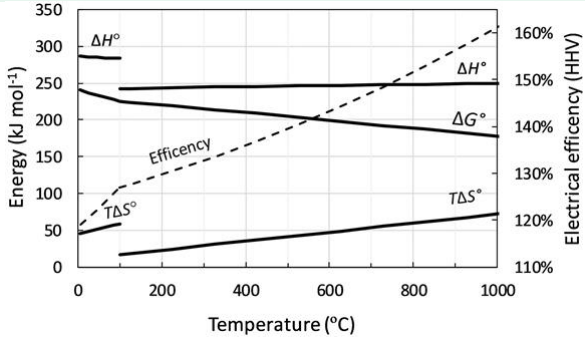


Figura 96: Eficiência elétrica da eletrólise. Fonte: Keith Scott, Electrochemical Methods for Hydrogen Production – Energy & Environment Series, The Royal Society of Chemistry, 2020.

Os eletrolisadores de baixa temperatura precisam de um sistema de arrefecimento para o eletrólito (chiller). Esse eletrólito precisa ser resfriado para que o circuito de corrente elétrica mantenha a própria eletrólise, já que o próprio circuito gera perdas de energia que resultam em aquecimento.

No entanto, esse resfriamento consome energia, sendo que parte dela pode ser dividida em uma parte térmica, ΔQ, e outra parte elétrica, ΔS, como já vimos.

Os eletrolisadores de alta temperatura tendem a apresentar os seguintes benefícios:

- Leve aumento na energia total;
- Redução no consumo de energia elétrica;
- Aproveitamento da energia térmica que seria perdida no sistema de arrefecimento, já que operamos em uma temperatura mais elevada;
- Utilização da elevada temperatura de saída para facilitar a síntese dos combustíveis.

Quando falamos em SOEL, estamos operando a eletrólise no estágio de vaporização da água, o que resulta em menor consumo de energia elétrica, aproveitamento da perda de energia elétrica para a parte térmica e operação em temperaturas mais elevadas, eliminando a necessidade de condensar e retornar a água para o estado líquido.

A água é separada posteriormente por outras formas. O hidrogênio é comprimido juntamente com a água para aproveitar a energia e deslocar o equilíbrio da reação, resultando em uma eficiência global maior.

A tendência é que a eficiência global elétrica aumente devido à redução no consumo de energia e ao aproveitamento da energia térmica. Do ponto de vista elétrico, podemos até mesmo ultrapassar 100% de eficiência devido ao consumo adicional de energia térmica no processo.

No entanto, isso é um ponto de interrogação interessante para a pesquisa e precisa ser calculado e definido com precisão.

Do ponto de vista tecnológico, os eletrolisadores alcalinos são suficientemente desenvolvidos e estão prontos para produzir hidrogênio renovável em taxas significativas.

O equipamento é confiável e seguro, com vida útil total de até 30 anos, troca de eletrodo e diafragma a cada 8 anos, eficiência de operação entre 62 e 82% e capacidade de produção de 1 a 760 Nm³ / h.

Eletrolisadores Alcalinos comerciais

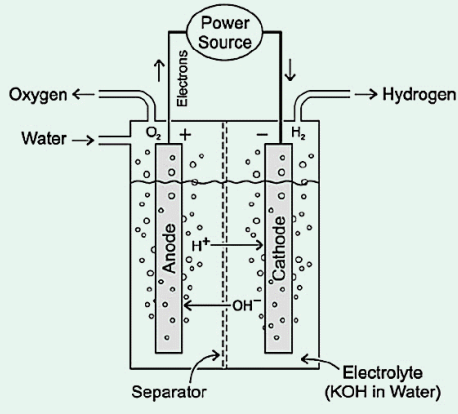


Figura 97: Fonte: 1 - Silveira, J. L., Sustainable Hydrogen Production Processes – Energy, Economic and Ecological Issues, Springer, 2017.

Consiste principalmente em dois eletrodos imersos em uma solução aquosa de KOH ou NaOH (25-30%). Os eletrodos são separados por um diafragma microporoso permeável aos íons OH-, mas impermeável aos gases. O ânodo é geralmente feito de níquel ou aço revestido com

níquel, enquanto o cátodo é feito de aço revestido com diferentes catalisadores.

A distância entre os eletrodos é de até 5 mm e a temperatura de operação geralmente é limitada a 80°C. Existem eletrolisadores alcalinos operando em baixas pressões (até 6 bar) e em altas pressões (de 6 a 30 bar).

Vamos abordar detalhes do processo de produção de hidrogênio verde, começando com a entrada de água no sistema, seguida pela separação, deionização e desmineralização, é adicionado KOH antes da eletrólise.

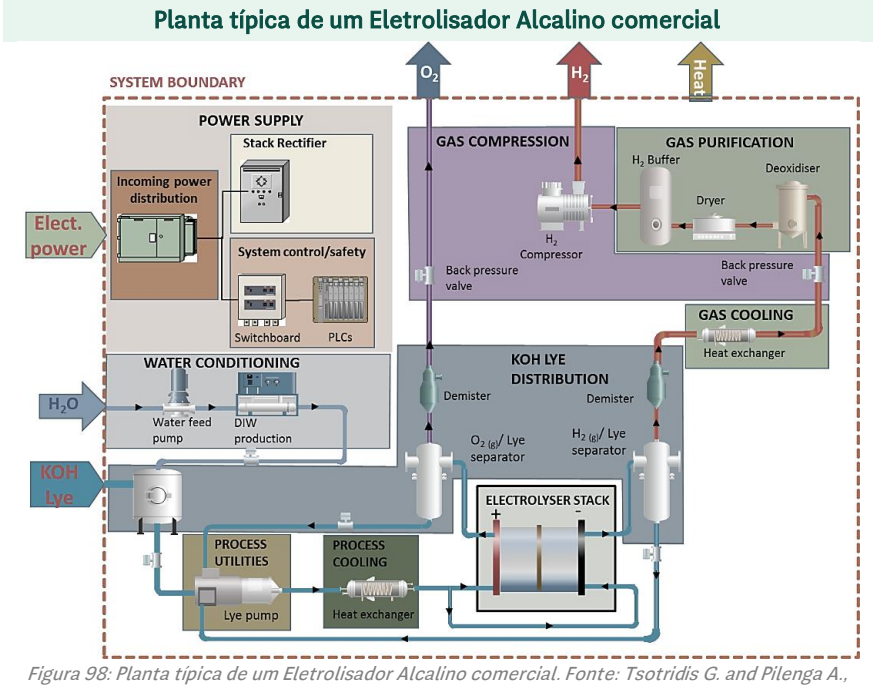


Figura 98: Planta típica de um Eletrolisador Alcalino comercial. Fonte: Tsotridis G. and Pilenga A., EU harmonized terminology for low-temperature water electrolysis for energy-storage applications, EUR 29300 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018.

Para determinar a eficiência da planta, todos os gastos energéticos devem ser avaliados, e para obter o H_2V, todos os gastos energéticos devem ser considerados e oriundos de energias renováveis, inclusive o transporte.

Começando com a entrada de água no sistema, seguida pela separação, deionização e desmineralização, é adicionado KOH antes da eletrólise. Durante a eletrólise, hidrogênio é produzido no lado negativo e oxigênio no lado positivo. A água circula pelo STACK e volta para o processo. Um *Demister* é usado para separação ainda maior do líquido.

O hidrogênio produzido é resfriado e a quantidade de oxigênio é removida antes de ser armazenado em um vaso e comprimido com um compressor. A pressão do hidrogênio fica entre 20 e 30 bar, e, se necessário, um compressor ou um secador pode ser usado para aumentar a pressão ou para mandá-lo para algum lugar, dependendo da especificação do sistema.

É importante considerar todos os gastos energéticos envolvidos na produção de hidrogênio, e para que a produção seja considerada verde, todos esses gastos devem ser oriundos de energias renováveis, incluindo o transporte.

Case seja utilizado um compressor que não seja movido por uma fonte de energia renovável, como a rede elétrica renovável ou uma turbina a vapor, o ciclo que está gerando esse vapor deve ser renovável. Se for usado combustível renovável, ele deve ter alguma condição que não emita CO_2. Para que o processo seja considerado verde, o CO_2 deve ser minimizado no processo.

Além disso, é importante observar o sistema como um todo e não apenas o eletrolisador. É necessário que todos os periféricos do processo sejam renováveis para que a produção de hidrogênio seja considerada verde. A produção de CO_2/tH_2 produzido é um indicador fundamental para entender como está o processo de produção.

A etapa de transporte também é importante. É necessário considerar como o hidróxido de potássio chega à planta. Se for entregue por um caminhão, é importante verificar se ele está "rodando" com combustível renovável ou não, já que isso pode afetar o CO_2 total do processo.

Em resumo, para que a produção de hidrogênio seja considerada verde, é importante observar todos os gastos energéticos envolvidos,

incluindo o transporte, e garantir que todos sejam oriundos de fontes renováveis.

Além disso, é importante observar todo o ciclo de vida do processo, incluindo a produção de CO_2/tH_2 produzido e o transporte de materiais para a planta.

Nas imagens a seguir, são apresentados dois exemplos de eletrolisadores para a produção de hidrogênio verde pela rota alcalina:

Alkaline water electrolysis modules developed by NEL Hydrogen.

"Titan" electrolyzer by Teledyne Company.

Figura 99: Eletrolisador Alcalino comercial. Fonte: Fonte: Gandia, Arzamendi and Dieguez. Renewable Hydrogen Technologies. Production, Purification, Storage, Applications and Safety, Elsevier, 2013.

O primeiro é da empresa *NEL Hydrogen*, composto por um eletrolisador cilíndrico, eletrodos, separações internas e vasos de separação e tratamento de água.

Já o segundo exemplo é da *Teledyne*, que é um pouco menor, mas possui características similares, com um eletrolisador, movimentação de água, vasos de separação, instrumentação e controle.

Ambos os equipamentos fazem parte do processo de produção de hidrogênio verde, obtido através da eletrólise da água, utilizando energia renovável para separar as moléculas de H_2O em hidrogênio e oxigênio.

Para produzir hidrogênio verde em escala comercial, é necessário usar eletrolisadores alcalinos ou PEM (polímero de troca de prótons). No projeto do eletrolisador alcalino, existem algumas especificidades que devem ser levadas em consideração.

O consumo de energia, por exemplo, é um dado importante que varia de acordo com o tamanho do eletrolisador. A *JOHN COCKERILL*, por

exemplo, possui um consumo de energia de 5 MW, enquanto o da UNIGEL é de 50 MW. Outro fator relevante é a compressão de entrega do hidrogênio, feita a 30 bar.

Eletrolisador Alcalino comercial:

Eletrolisador AWE DQ1000 (John Cockerill)

	DQ1000 ELECTROLYSER
H_2 gas production	
Nominal H_2 flow	1000 Nm^3/h (2136 kg/day)
Flow range	40% - 100% **Não admite grandes variações de potência**
Delivery pressure	30 bar (g) without compression
H_2 purity before purification system	99.8%
H_2 purity after purification system	99.999% suitable for fuel cell application
Electrical requirements	
Plant power consumption (AC)	5000 kW
Stack consumption (DC)	4.16 – 4.66 kWh/Nm^3 H_2
Electrical converter power factor	≥ 95%
Primary voltage	3.3 – 20 kV (typical 10 kV) (optional up to 34 kV)

Feed water and electrolyte	
Water conductivity required	< 1 µS/cm (demineralization process available in option)
Demineralized water consumption	0.92 l/Nm^3 H_2
Electrolyte	30% KOH aqueous solution
Dimensions & weight	
Plant footprint	Approx. 400 m^2
Stack dimensions (LxWxH)	6.9 m x 2.2 m x 2.2 m
Stack weight	58 000 kg
Norms & standards	
Marking	CE
Norms compliancy	ISO 22734-1

Figura 100: Eletrolisador AWE DQ1000 (John Cockerill). Fonte: Fonte: John Cockerill, DQ1000 Alkaline Electrolyser – Datasheet.

Além disso, a concentração de hidrogênio produzido é bastante elevada, embora não seja de 100%, sendo necessário analisar a conversão. A tensão costuma variar entre 10 kV ou 34 KV e a condutividade da água deve ser menor que 1µS/cm, exigindo um tratamento prévio da água.

O consumo de água é relativamente baixo, de 0,92 l/Nm^3 H_2, e o eletrólito utilizado é uma solução aquosa de KOH com 30%. O *footprint* dessa planta é grande, em torno de 400 m^2, e a variação de potência admitida pelo eletrolisador alcalino é limitada, entre 40% e 100%. Isso torna o uso do hidrogênio verde produzido por esses equipamentos menos indicado para estabilizar a rede em períodos de variação sazonal, por exemplo.

O projeto da *JOHN COCKERILL* utiliza o eletrolisador alcalino para produzir hidrogênio verde a partir da energia solar e eólica. Porém, como essas fontes de energia são intermitentes, é necessário estabilizar a produção do eletrolisador por meio da conexão com a rede elétrica.

O hidrogênio produzido é armazenado e pode ser utilizado em diferentes setores, como mobilidade, energia e indústria. Para neutralizar as

emissões de CO_2 do processo, o CO_2 proveniente de termoelétricas fósseis é capturado e metanizado, gerando CH_4 que pode ser utilizado como combustível.

Eletrolisador Alcalino comercial: Proposta da John Cockerill

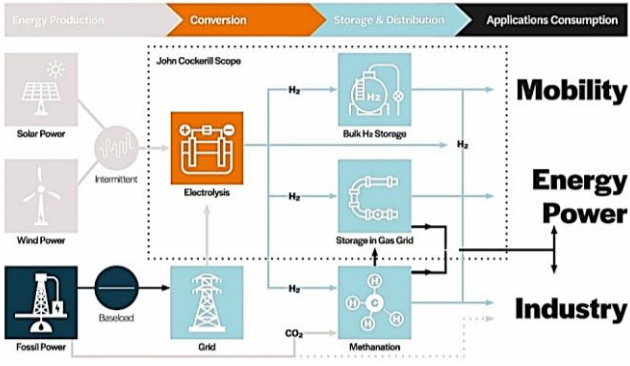
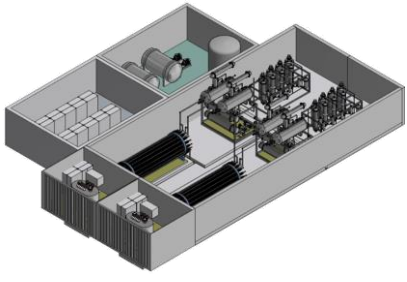


Figura 101: Eletrolisador AWE DQ1000 (John Cockerill). Fonte: Fonte: John Cockerill, DQ1000 Alkaline Electrolyser – Datasheet.

Apesar de reduzir as emissões de gases de efeito estufa, ainda há consumo e emissões, embora em menor quantidade. É importante ressaltar que os eletrolisadores alcalinos não admitem grandes variações na potência de entrada, o que torna necessária a conexão com a rede elétrica ou o uso de acumuladores para evitar intermitências.

A conexão com a rede elétrica é uma solução de transição para o uso do eletrolisador alcalino em casos de aproveitamento da intermitência da energia elétrica.

Exemplo de planta (John Cockerill)



Esse é um exemplo de planta onde temos os eletrolisadores, a parte de separação, de acúmulo, de suprimento de água e de suprimento elétrico.

Figura 102: Exemplo de planta (John Cockerill). Fonte: John Cockeril. John Cockerill.

A seguir apresentamos fotos do sistema Eletrolisador Alcalino comercial (John Cockerill):

Eletrolisador (John Cockerill)

Eletrolisador

Separador

Tanque KOH

Purificação

Figura 103: Eletrolisador (John Cockerill). Fonte: John Cockerill. Acessado em: 04/01/2022.

O PEM é um dos tipos mais tradicionais de eletrolisadores, juntamente ao alcalino, utilizados para produzir hidrogênio verde. A troca iônica ocorre por meio de um polímero tratado, que muitas vezes é chamado de eletrólise por polímero sólido.

Ao contrário do eletrólito líquido do sistema alcalino, a PEM não possui um eletrólito no sistema e apenas a água circula. Isso resulta em uma redução significativa de custos, uma vez que o KOH não é necessário.

Neste caso, uma fina membrana de polímero de divisão é usada, permitindo uma grande proximidade dos eletrodos.

A membrana utilizada neste dispositivo é a Nafion®, desenvolvida pela Dupont, com espessura inferior a 0,2mm. Os eletrodos são compostos por ligas de metais nobres, como Platina e Irídio.

Eletrolisadores PEM comerciais

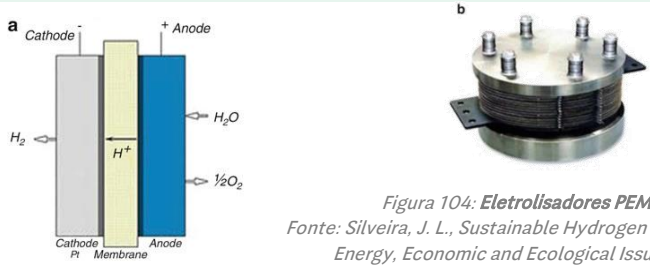


Figura 104: ***Eletrolisadores PEM comerciais.***
Fonte: Silveira, J. L., Sustainable Hydrogen Production Processes – Energy, Economic and Ecological Issues, Spinger, 2017.

No ânodo, a água é oxidada para a produção de oxigênio, prótons e elétrons. Os prótons passam pela membrana para o cátodo onde são transformados em hidrogênio de alta pureza, tipicamente acima de 99,99% de pureza.

Eletrolisadores PEM surgiram para contornar algumas dificuldades que a solução alcalina apresenta, como o aumento significativo na corrosão dos eletrodos. A seguir, veremos um processo típico de uma célula a combustível tipo PEM.

Planta típica de um Eletrolisador PEM comercial

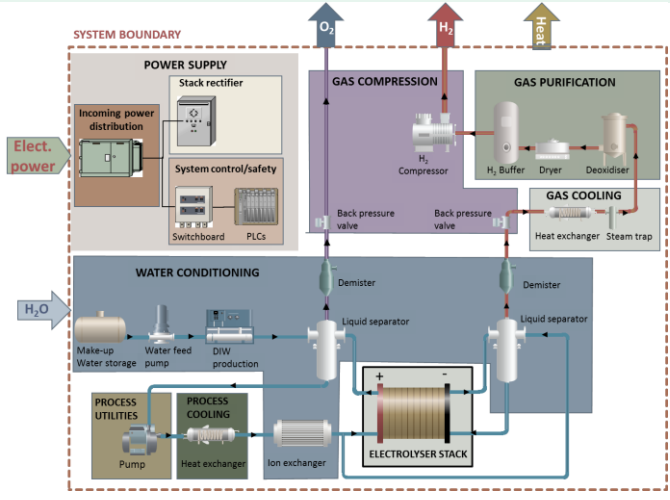


Figura 105: Planta típica de um Eletrolisador PEM comercial. Fonte: Tsotridis G. and Pilenga A., EU harmonized terminology for low-temperature water electrolysis for energy-storage applications, EUR 29300 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018.

Eles não são muito sensíveis aos efeitos das oscilações da potência fornecida. Isso os torna adequados para serem aplicados no armazenamento de energia de fontes renováveis, ao contrário dos eletrolisadores alcalinos que têm sua eficiência comprometida por apresentarem grande inércia no transporte de íons.

Os eletrolisadores PEM foram desenvolvidos para contornar algumas das dificuldades que o sistema alcalino apresenta, como o aumento significativo na corrosão dos eletrodos e o acúmulo de KOH no eletrodo negativo.

Além disso, os eletrolisadores PEM são menos sensíveis aos efeitos das oscilações da potência fornecida, tornando-os adequados para armazenar energia de fontes renováveis. Eles possuem um range de operação grande e a produção e a potência variam de maneira significativa em comparação com o sistema alcalino.

A parte de condicionamento da água é importante para garantir que a água utilizada esteja nas condições adequadas para o processo. Neste caso, não é necessário utilizar KOH (Hidróxido de Potássio), o que simplifica o processo.

O tratamento da água ainda inclui desmineralização, separação e pressurização, mas neste caso, a água não circula, ela permanece pressurizada.

No STACK, encontramos as membranas que permitem o transporte do hidrogênio para o outro lado. De um lado é produzido oxigênio, e do outro, hidrogênio. A água que é separada e volta para o STACK para garantir a hidratação e manter a membrana pressurizada.

Seguindo o caminho do hidrogênio, é necessário resfriá-lo e separar qualquer oxigênio remanescente no sistema de purificação de gás. Em seguida, é seco e enviado para compressão.

O processo de eletrólise da PEM usa membranas para troca de prótons, o que resulta em hidrogênio de elevada pureza. Isso permite que o sistema de purificação seja mais simples, e em média, 30% mais barato que o processo com eletrolisadores alcalinos.

Embora o eletrolisador PEM seja mais caro, todo o processo se torna mais simplificado e eficiente. Dependendo do projeto, esse valor pode variar um pouco mais ou um pouco menos. No processo de tratamento, é importante avaliar o volume de controle completo para identificar possíveis compensações.

Os primeiros modelos do Instituto *Kurchatov* eram bastante pequenos, do tamanho de um isqueiro ou de um celular, com uma membrana central.

Eletrolisador PEM (primeiros modelos)

PEM electrolysis stacks developed by NRC "Kurchatov Institute".

Stack with productivity of 25 l/h.

Stack with productivity of 125 l/h and operating pressure of 30 bar.

Stack with productivity of 1.5 m^3 and operating pressure of 30 bar.

Figura 106: Eletrolisador PEM, primeiros modelos. Fonte: Fonte: Gandia, Arzamendi and Dieguez. Renewable Hydrogen Technologies. Production, Purification, Storage, Applications and Safety, Elsevier, 2013.

Os eletrolisadores PEM podem gerar até 2 toneladas de hidrogênio por hora, como o SILYSER da Siemens, com eficiência de planta superior a 75,5%. Isso é possível graças à seletividade da membrana, que produz hidrogênio de alta pureza, simplificando as separações e o consumo de energia para produzir esse gás.

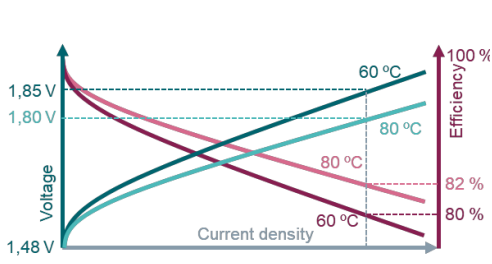
Uma das vantagens do PEM é seu startup rápido, que leva menos de 1 minuto, e sua dinâmica acelerada, com variação de 10% por segundo. Além disso, o sistema suporta variações de potência, possibilitando a operação com fontes intermitentes.

Outra característica interessante é que ele pode operar com uma carga mínima de até 5%, sem prejudicar a hidratação da membrana, desde que o sistema esteja cheio de líquido.

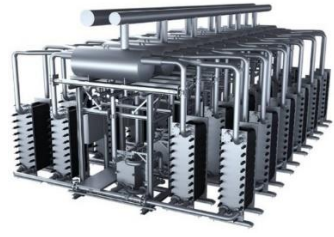
No entanto, o consumo de água é alto, cerca de 10 litros por quilograma de hidrogênio produzido. Apesar disso, a qualidade do hidrogênio gerado é *ultra-high purity* 5.0.

Eletrolisador PEM comercial

- Eletrolisador PEM comercial: 1 MW Module (Silyser 300)
- Suporta variações de potência, o que possibilita a operação com fontes intermitentes.



1 MW Module (Silyser 300)



TECHNICAL DATA

- *Hydrogen production*: 100 – 2,000 kg per hour
- Plant efficiency: > 75,5%
- *Startup time*: < 1 minute
- ***Dynamics*: 0 – 100% in 10% / s**
- Minimum load: ≥ 5%
- *Water consumption* (DI): 10 l per kg hydrogen
- Hydrogen quality: Ultra high purity 5.0

*Figura 107: Eletrolisador PEM comercial- **1 MW Module (Silyser 300). (onte: Siemens.***

Um ponto importante a ser mencionado é que a eficiência do sistema é maior quando operado em temperatura mais elevadas, mesmo que o consumo total de energia seja um pouco maior. Isso ocorre porque as perdas elétricas são aproveitadas para aquecimento, aumentando a eficiência geral do sistema.

Já o *HyBalance Project* (2 MW PEM – *Hidrogenics/Cumins*) utiliza contêineres para organizar os equipamentos necessários.

O contêiner menor é responsável pelo resfriamento, compressão e parte elétrica, enquanto o maior contém os racks, retificadores, célula e o *STACK*, que é o coração da produção de hidrogênio.

Podemos ver a seguir a disposição dos equipamentos de forma mais clara, como se fosse uma planta. No contêiner maior, temos o sistema de bombeamento, purificação e a eletrólise, que é onde ocorre a separação da água em hidrogênio e oxigênio.

HyBalance Project (2 MW PEM – Hidrogenics/Cumins)

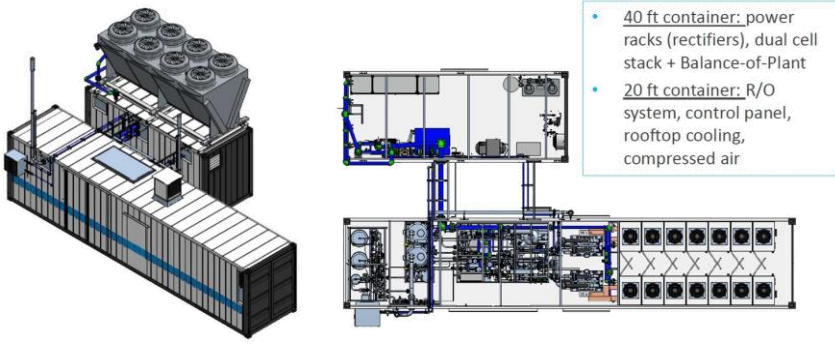


Figura 108: HyBalance Project (2 MW PEM – Hidrogenics/Cumins). Fonte: Denis Thomas (HyBalance), MW-Scale PEM Electrolysis, 24 Setember 2020.

Essa forma de organização permite um melhor controle do processo produtivo e garante a segurança dos operadores, além de facilitar a logística de transporte e instalação do sistema.

O uso de contêineres também permite a adaptação do sistema a diferentes locais e necessidades, tornando a produção de hidrogênio verde mais flexível e acessível.

Vamos agora falar do conceito de eletrolisadores comerciais compactos e modulares para a produção de hidrogênio verde.

Os eletrolisadores comerciais, principalmente os do tipo PEM, são projetados para serem compactos e modulares, permitindo que todos os equipamentos necessários sejam colocados em contêineres.

HyBalance Project (2 MW PEM – Hidrogenics/Cumins)

Esses sistemas têm a capacidade de ser expandidos, permitindo aumentar a produção de hidrogênio de forma simples e eficiente.

*Figura 109: **HyBalance Project (2 MW PEM – Hidrogenics/Cumins).** Fonte: Denis Thomas (HyBalance), MW-Scale PEM Electrolysis, 24 Setember 2020.*

É possível movimentá-los e instalá-los facilmente, conectando-os às unidades de produção de hidrogênio. Caso seja necessário aumentar a produção, basta adicionar outro contêiner ao lado e fazer as conexões necessárias.

Além disso, esses sistemas são bastante interessantes por serem mais simplificados, o que facilita tanto o projeto quanto a instalação. É uma solução versátil e eficiente para a produção de hidrogênio verde em larga escala.

Na próxima imagem, podemos observar informações sobre a instalação de um projeto de produção de hidrogênio verde comercial, realizado pela *HyBalance*, utilizando tecnologia PEM.

O sistema de eletrólise é composto por dois containers, que são responsáveis pela produção do hidrogênio. Ao lado, temos o sistema de compressão, que pressuriza o hidrogênio produzido em uma pressão mais baixa e o leva a 700 ou 300 bar.

HyBalance Project (Hidrogenics/Cumins)

*Figura 110: **HyBalance Project (2 MW PEM – Hidrogenics/Cumins).** Fonte: Denis Thomas (HyBalance), MW-Scale PEM Electrolysis, 24 Setember 2020.*

Existe também uma parte dedicada ao enchimento e reenchimento para transporte e, por fim, a área de armazenamento, que é uma parte crítica do processo, pois o hidrogênio tem um alto volume específico.

É importante ressaltar que a instalação deste projeto é modular e pode ser facilmente expandida, bastando adicionar mais contêineres para aumentar a produção de hidrogênio.

A seguir, podemos observar um projeto de desenvolvimento de produção de hidrogênio em Furnas, Itumbiara:

P&D H_2 V FURNAS Itumbiara

Figura 111: P&D H_2 V FURNAS Itumbiara. Fonte:P&D H_2 V FURNAS

Esse projeto segue a linha da *Hidrogenics*, onde é possível produzir hidrogênio em um contêiner. Ao contrário do projeto anterior, este não está tão compacto porque possui espaço disponível.

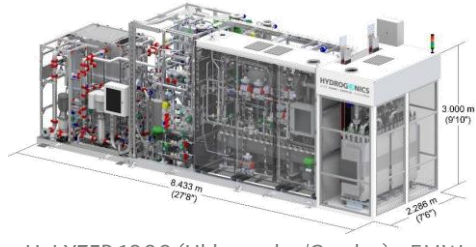
No projeto, podemos encontrar a parte de armazenamento, compressão e distribuição desse hidrogênio, etapas essenciais para a viabilização do uso dessa fonte de energia renovável.

P&D H_2 V FURNAS Itumbiara

Figura 112: P&D H_2 V FURNAS Itumbiara. Fonte:P&D H_2 V FURNAS

Na próxima imagem, podemos ver o *HyLYZER 1000*, um exemplo da *Hidrogenics*:

HyLYZER 1000 (Hidrogenics/Cumins) ≈5MW



HyLYZER 1000 (Hidrogenics/Cumins) ≈5MW

	1500E cell stack (high)	1500E cell stack (small)
Nominal input power (Max)	**2,5 MW** (3 MW)	**1,25 MW** (1,5 MW)
Nominal H2 flow (Max)	**500 Nm³/h** (620 Nm³/h)	**250 Nm³/h** (310 Nm³/h)
Operating pressure	30 barg	30 barg

Figura 113: Fontee: HyLYZER 1000 (Hidrogenics/Cumins). Fonte: Denis Thomas (HyBalance), MW-Scale PEM Electrolysis, 24 Setember 2020.

Ela mostra em detalhes o sistema de eletrólise, com as células e o *STACK*. Além disso, podemos ver todo o sistema de separação, purificação, medição e válvulas. Na parte de trás, há sistemas de separação e produção.

A imagem abaixo também traz algumas informações do projeto do sistema de eletrólise. Em resumo, o *HyLYZER 1000* é um sistema completo e bem desenvolvido de produção de hidrogênio por eletrólise.

Vamos observar informações sobre o projeto de unidades comerciais de hidrogênio verde, mostrando o estado da arte desses sistemas e a dinâmica de tamanho.

4x HyLYZER 1000 (Hidrogenics/Cumins) ≈20 MW

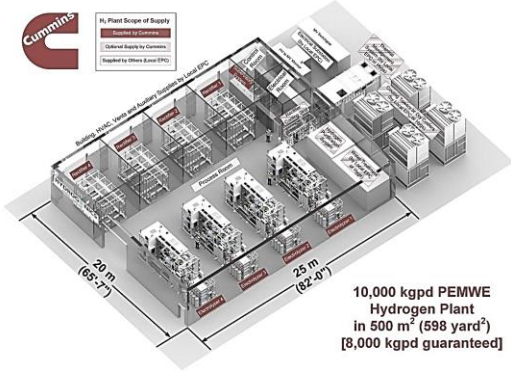


Figura 114: 4x HyLYZER 1000 (Hidrogenics/Cumins). Fonte: Denis Thomas (HyBalance), MW-Scale PEM Electrolysis, 24 Setember 2020.

Esses projetos apresentam um tamanho menor em comparação a projetos de eletrólise alcalina, porém com uma potência significativamente maior.

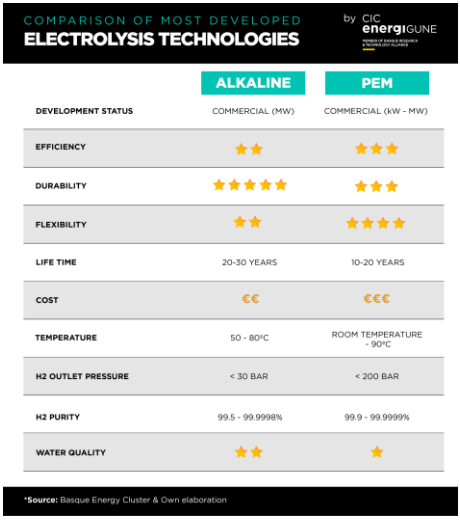
As imagens apresentam reatores para a produção de outros produtos, bem como os eletrolisadores, a parte de purificação, resfriamento, controle e estações. Tudo isso é necessário para a produção de hidrogênio verde comercialmente viável.

É importante destacar que a utilização de sistemas menores e mais compactos permite uma maior flexibilidade em termos de instalação e modulação da capacidade de produção.

Agora, vamos analisar informações comparativas entre as tecnologias alcalina e PEM, as mais utilizadas comercialmente atualmente.

Há fabricantes em diferentes países, como França, Alemanha, Estados Unidos, Inglaterra, Japão e China, que produzem tanto em alcalina quanto em PEM, dependendo da aplicação. Não é possível dizer que uma tecnologia é melhor que a outra, pois cada uma tem seus benefícios específicos para diferentes condições.

Comparação das tecnologias mais desenvolvidas de eletrolisadores



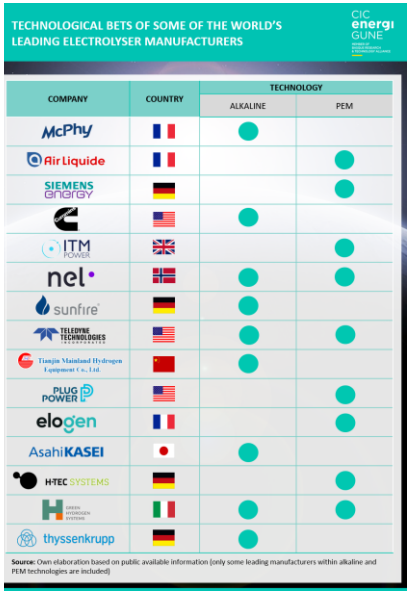


Figura 115: Comparativas entre as tecnologias alcalina e PEM. Fonte: Denis Thomas (HyBalance), MW-Scale PEM Electrolysis, 24 Setember 2020.

Em termos de projeto, ambas as tecnologias estão em escala comercial, sendo que a alcalina tem uma potência maior. A eficiência da PEM é um pouco melhor, mas a durabilidade da alcalina é maior. Já a flexibilidade da PEM é melhor, pois permite variar cargas de forma mais fácil, enquanto o custo da alcalina ainda é mais interessante.

A produção de hidrogênio no alcalino é em 30 bar, enquanto no PEM é de até 200 bar. Em relação à pureza, as diferenças são pequenas, e o alcalino pode ser um pouco mais fácil de trabalhar com a qualidade da água, pois é necessário colocar uma base, que tem sódio ou potássio na sua composição, no entanto não precisa de tanto tratamento quanto o PEM.

Comparação das tecnologias mais desenvolvidas de eletrolisadores

	Alkaline	PEM
Operating temperature	70-90 °C	50-80 °C
Operating pressure	1-30 bar	< 70 bar
Electrolyte	Potassium hydroxide (KOH) 5-7 molL^{-1}	PFSA membranes
Separator	ZrO_2 stabilized with PPS mesh	Solid electrolyte (above)
Electrode / catalyst (oxygen side)	Nickel coated perforated stainless steel	Iridium oxide
Electrode / catalyst (hydrogen side)	Nickel coated perforated stainless steel	Platinum nanoparticles on carbon black
Porous transport layer anode	Nickel mesh (not always present)	Platinum coated sintered porous titanium
Porous transport layer cathode	Nickel mesh	Sintered porous titanium or carbon cloth
Bipolar plate anode	Nickel-coated stainless steel	Platinum-coated titanium
Bipolar plate cathode	Nickel-coated stainless steel	Gold-coated titanium
Frames and sealing	PSU, PTFE, EPDM	PTFE, PSU, ETFE

*Figura 116: Fonte: C**omparativas entre as tecnologias alcalina e PEM**. Fonte: IRENA, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysis to Meet the 1.5°C Climate Goal, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.*

Resumindo, o PEM ganha em flexibilidade, mas perde em custo, durabilidade e qualidade da água em comparação à alcalina.

Tudo depende do tipo de aplicação, e se a flexibilidade é uma necessidade, é necessário operar com PEM, pois caso contrário, a alcalina é uma escolha mais vantajosa em geral.

Vamos agora falar sobre o AEM, uma tecnologia muito similar à alcalina, mas com a circulação do OH^- ocorrendo em uma membrana. Nesse tipo de tecnologia, é utilizada uma membrana de alta pressão do lado do hidrogênio, na qual a pressão é aplicada e a membrana permite a passagem do OH^-.

Eletrolisadores AEM comerciais

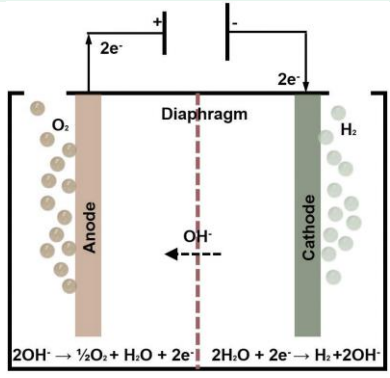


Figura 117: Eletrolisadores AEM comerciais. Fonte: Lei Zhang, Hongbin Zhao, David P. Wilkinson, Xueliang Sun, Jiujun Zhang. Electrochemical Water Electrolysis – Fundamentals and Technologies, CRC Press, 2020.

A sua principal vantagem é que o eletrodo pode ser feito com materiais mais abundantes e não há a necessidade de utilizar KOH, já que o ambiente é alcalino devido à circulação do OH^- na membrana.

Planta típica de um Eletrolisador AEM comercial

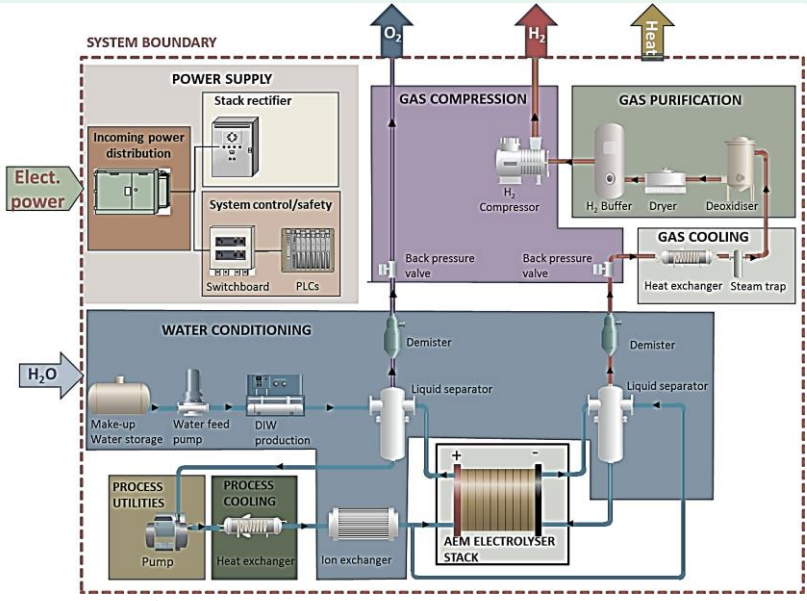


Figura 118: Planta típica de um Eletrolisador AEM comercial. Fonte: Tsotridis G. and Pilenga A., EU harmonized terminology for low-temperature water electrolysis for energy-storage applications, EUR 29300 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018.

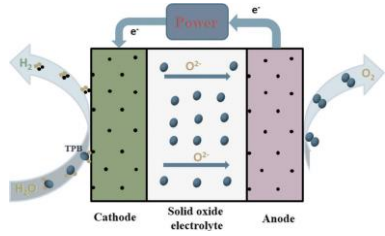
O desempenho das células de eletrólise está diretamente relacionado às membranas, que vêm ganhando importância crescente devido ao interesse dos últimos anos. Para desenvolver em escala comercial, é preciso aprimorar as membranas e a utilização de metais nos eletrodos. A principal diferença entre a AEM e a PEM é a circulação do OH^-, que ocorre na primeira ao invés do H^+.

Um dos problemas é a estabilidade dos AEMs em valores de pH elevados, que é um pré-requisito para a operação da célula de eletrólise. Além disso, a estabilidade e durabilidade da membrana devem ser verificadas em um eletrólito alcalino por milhares de horas.

Vamos apresentar os Eletrolisadores SOE comerciais.

Na superfície dos eletrólitos, ânodo e cátodo, ocorre essa troca de estruturas moleculares onde o oxigênio consegue ser transferido para o outro lado, digamos assim, do eletrolisador.

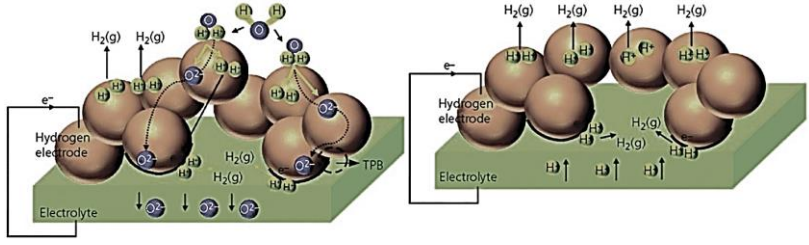
Eletrolisadores SOE comerciais



Hydrogen electrode: $H_2O+2e^- \rightarrow H_2+ O^{2-}$

Oxygen electrode: $2O^{2-} \rightarrow O_2+4e^-$

Overall: $2H_2O \rightarrow 2H_2+O_2$



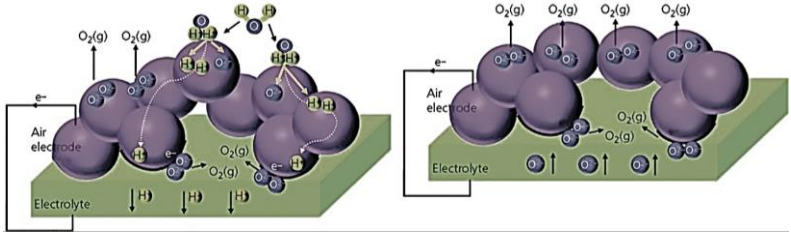


Figura 119: Eletrolisadores SOE comerciais. Fonte: Lei Zhang, Hongbin Zhao, David P. Wilkinson, Xueliang Sun, Jiujun Zhang. Electrochemical Water Electrolysis – Fundamentals and Technologies, CRC Press, 2020.

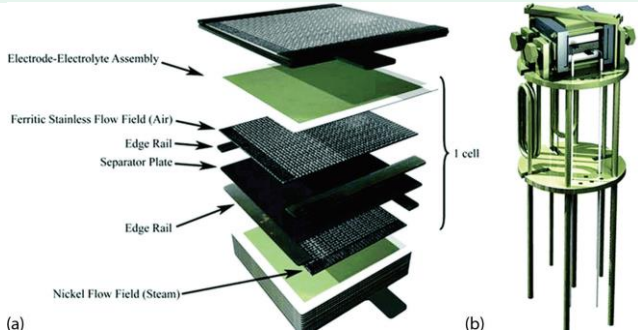
Com essa eletrólise de água em alta temperatura, temos algumas vantagens:

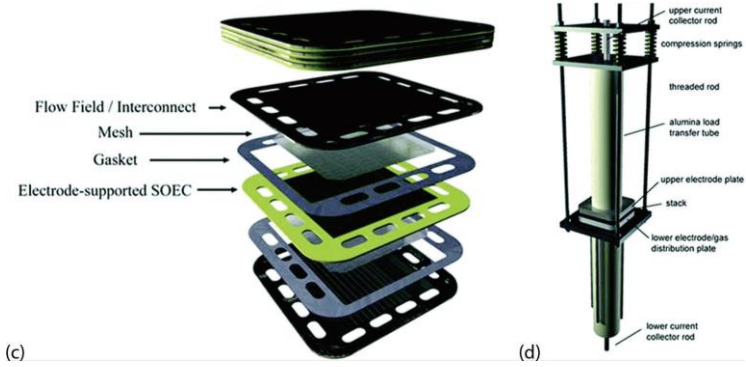
- Reduzir o custo do processo;
- Exigência de menos energia elétrica;
- Operando em altas densidades de corrente, produz uma grande quantidade de hidrogênio de alta pureza;
- Possibilidade de produzir um gás de síntese diretamente a partir do vapor e do CO_2, para uso em diversas aplicações como combustíveis líquidos sintéticos.

Vamos falar sobre o projeto de uma célula de óxido sólido (SOEC) e como ela funciona.

Essa célula é composta por várias camadas que vão se encaixando para formar a estrutura completa. Temos a camada do eletrólito, responsável por conduzir os íons de oxigênio, e a camada para circulação do ar, que fornece o oxigênio necessário para a reação. Entre essas camadas, temos as placas de separação, que ajudam a garantir que os íons se movam corretamente.

Eletrolisador SOE





Schematic representation of the planar-SOEC design concepts. (a) Exploded view of a cermatec 10-cell stack, (b) 3D view of the test fixture for cermatec stack testing, (c) exploded view of an MSRI 5-cell stack, and (d) 3D view of the test fixture for MSRI stack testing. (From Zhang, X., et al., *Int. J. Hydr. Energ.*, 38, 20–28, 2013.)

Figura 120: Eletrolisador SOEC. Fonte: Lei Zhang, Hongbin Zhao, David P. Wilkinson, Xueliang Sun, Jiujun Zhang. Electrochemical Water Electrolysis – Fundamentals and Technologies, CRC Press, 2020.

Podemos ver um tipo de SOEC, uma célula de óxido sólido de eletrólise reversa. O processo é invertido e em vez de eletricidade o hidrogênio é produzido. As placas são usadas para garantir o fluxo de íons e a produção dos componentes.

Primero eletrolisador commercial:

Salzgitter AG – GrINHy2.0 84% efficiency (LHV)

A figura ao lado é o primeiro eletrolisador comercial produzido pela *Salzgitter AG* em março de 2022, com 84% de eficiência.

Figura 121: Primero eletrolisador commercial (março de 2022) - Salzgitter AG – GrINHy2.0 84% efficiency (LHV). Fonte: https://www.pv-magazine.com/2022/04/19/the-hydrogen-stream-salzgitter-claims-record-efficiency-for-largest-high-temperature-electrolyzer/.

12. Eletrolisadores: desafios técnicos e econômicos

Vamos abordar quais são os principais desafios técnicos e econômicos relacionados à produção de hidrogênio verde, com foco na parte elétrica. A eletrólise da água é um processo que demanda bastante energia elétrica, por isso é um ponto crucial que requer pesquisas e avanços tecnológicos.

É preciso aprimorar as técnicas para reduzir o consumo de energia e tornar o processo mais eficiente economicamente. A parte elétrica é uma área em constante evolução e, por isso, há muitas oportunidades para a pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias.

É importante analisar o modelo elétrico em termos de resistência e capacitância, uma vez que a redução dessas resistências é essencial para aumentar a eficiência do eletrolisador.

Eficiência em eletrolisadores de potência (MW)

Avaliação da degradação das células → **Escolha dos Conversores** → **Impacto na Eficiência do Sistema**

As resistências relativas ao eletrodo, eletrólito e sistema de conversão devem ser minimizadas para garantir a máxima eficiência do processo.

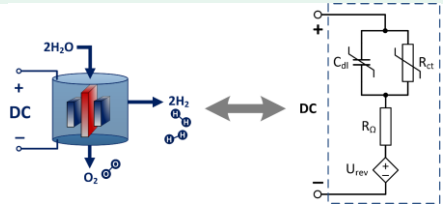
No entanto, é importante ressaltar que essas resistências podem se deteriorar com o tempo, o que afeta a eficiência do sistema.

À medida que a vida útil do eletrolisador diminui, é necessário aumentar a tensão aplicada para obter a mesma corrente.

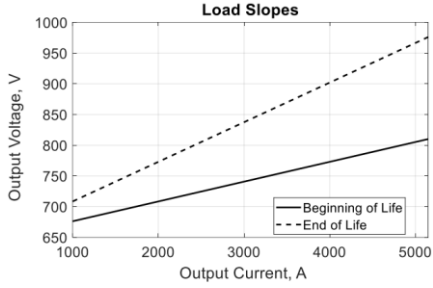
Por exemplo, para uma corrente de 3000A, serão necessários 850V no final da vida útil, em comparação com 750V volts no início da vida útil. Isso representa quase 100V de diferença, o que tem um impacto significativo na eficiência do sistema.

Existem muitas oportunidades para pesquisa e desenvolvimento de tecnologia nessa área. A fronteira do conhecimento está nesses conversores e elementos elétricos, que precisam ser aprimorados para garantir a máxima eficiência do sistema.

O modelo elétrico deve ser avaliado e as resistências do modelo devem ser reduzidas, o que melhora a eficiência do eletrolisador.



Avaliação da degradação das células : Escolha dos Conversores



Impacto na Eficiência do Sistema

Figura 122: Fonte: Chen, Chou, Blaabjerg and Davari. Overview of Power Electronic Converter Topologies Enabling Large-Scale Hydrogen Production via Water Electrolysis, Applied Sciences, 11 February 2022.

É importante lembrar que há muito espaço para avanços tecnológicos que permitam melhorar esses pontos e tornar a produção de hidrogênio verde ainda mais eficiente.

Existem requisitos gerais dos conversores de potência para os eletrolisadores de hidrogênio verde. Esses eletrolisadores operam com uma corrente muito elevada, geralmente entre 5 kA, mesmo quando várias células são conectadas em série para aumentar a tensão resultante. Existem diferentes formas de conectar essas células, como a configuração unipolar ou bipolar, que veremos mais adiante.

Para um sistema de 5 MW, por exemplo, precisamos de uma corrente de 5 kA com uma tensão entre 640 e 1000V, podendo chegar a valores ainda maiores, dependendo do sistema, e alimentação numa frequência de 50 a 60Hz.

Requisitos gerais de conversores de potência para eletrolisadores (MW)

	Present	Future
Input voltage	Typical 6.6–35 kV, 50/60 Hz	
Output voltage	640–1000 V	
Output power	5 MW × 2 (2 sets of electrolyzer stack, 5 kA each)	
Output current ripple	N/A	≤5% of rated current
Efficiency	>94%	>98%
Power factor	>0.90	>0.99
THD_i (2–40th)	<5%	
Standards	IEC 60076 series (transformer) IEC 60146-1-1 (semiconductor converter) [31] IEC 61000-6-2 (immunity) [32] IEC 61000-6-4 (emission) [33] IEC 61000-3-6 (distortion) [34] IEC 61000-3-7 (voltage fluctuations) [35] IEC 61000-3-13 (unbalanced installations) [36]	

Figura 123: Requisitos gerais de conversores de potência para eletrolisadores (MW). Fonte:Chen, Chou, Blaabjerg and Davari. Overview of Power Electronic Converter Topologies Enabling Large-Scale Hydrogen Production via Water Electrolysis, Applied Sciences, 11 February 2022.

É importante lembrar das questões de eficiência e fator de potência, que precisam ser analisados e melhorados para reduzir os problemas na rede elétrica. As elevadas correntes provocam maiores perdas, então, se tivermos uma densidade de corrente menor, é possível diminuir as perdas e ter mais eficiência no sistema de eletrólise, incluindo o conversor de potência.

No contexto de eletrolisadores de potência, existem duas formas de conectar as células: unipolar e bipolar. Na conexão unipolar, cada eletrodo (positivo e negativo) é alimentado individualmente. Já na conexão bipolar, os eletrodos são ligados lado a lado, com uma separação entre eles.

Os eletrolisadores de potência geralmente utilizam a configuração bipolar, pois ela possibilita a conexão em série das células, o que reduz a corrente e, consequentemente, as perdas.

Além disso, essa configuração permite operar em temperaturas e pressões mais elevadas. No entanto, ela também tem um ponto negativo: dificulta a localização de células defeituosas. Como todas as células estão ligadas em série, não é possível isolar uma defeituosa para identificá-la. Por isso, é importante ter atenção a esse ponto.

Conexão de células em eletrolisadores de potência (MW):

Eletrolisador (pilha) unipolar e bipolar

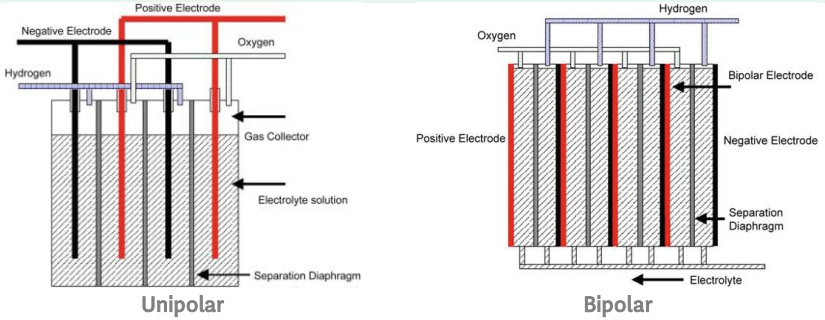
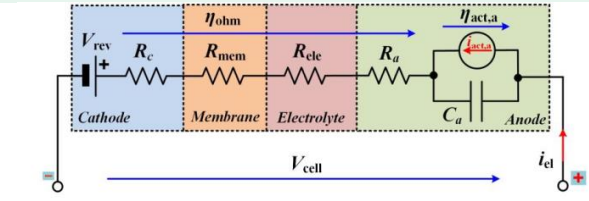


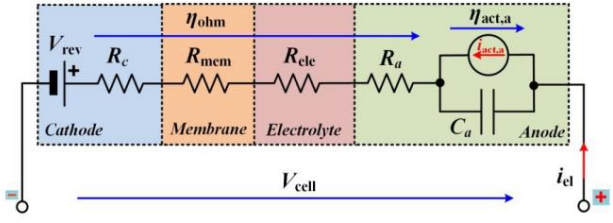
Figura 124: Conexão de células em eletrolisadores de potência. Fonte: Silveira, J. L., Sustainable Hydrogen Production Processes – Energy, Economic and Ecological Issues, Spinger, 2017.

Vamos agora tratar da modelagem dos sistemas elétricos utilizados na produção de hidrogênio verde. Para isso, é necessário representar cada componente do sistema, como o cátodo, a membrana, o eletrólito e o ânodo, bem como as resistências presentes em cada um deles.

Modelo Elétrico – Eletrolisador Alcalino



Simplified equivalent electrical circuit modeling both static and dynamic behaviors for one cell.



Simplified equivalent electrical circuit modeling both static and dynamic behaviors for one cell.

Figura 125: Fonte: F. Gambou, D. Guilbert, M. Zasadzinski, and H. Rafaralahy, "A Comprehensive Survey of Alkaline Electrolyzer Modeling: Electrical Domain and Specific Electrolyte Conductivity," Energies, vol. 15, no. 9, p. 3452, May 2022.

Além disso, é necessário utilizar uma fonte de corrente contínua e um potencial para representar a tensão reversível no ponto de interesse. O sistema gera a corrente elétrica do lado positivo para o lado negativo, e a sobretensão de ativação e o efeito de dupla camada entre o eletrodo e o eletrólito são levados em consideração para modelar as resistências do sistema.

De maneira geral, existem quatro resistências no sistema: no ânodo, no cátodo, na membrana e no eletrólito. Essa é a forma como os sistemas elétricos são normalmente representados para a circulação eletrônica.

Um resumo do Modelo Elétrico – Eletrolisador Alcalino:

- 1) Uma fonte DC, V_{rev}, representa a tensão reversível (localizada no lado do cátodo onde o hidrogênio é gerado);
- 2) Uma fonte de corrente ($i_{act,a}$ ou $i_{act,c}$) conectada em paralelo com um capacitor C_a ou C_c modelando a sobretensão de ativação e especialmente o conhecido efeito de dupla camada entre o eletrodo (ânodo ou cátodo) e o eletrólito;
- 3) Quatro resistências no modelo R_a, R_c, R_{mem} e R_{ele}, respectivamente, o ânodo, cátodo, membrana e eletrólito.

No processo de produção de hidrogênio verde através de eletrólise, existem diferentes tipos de células eletroquímicas. Uma delas é a célula PEM, que significa “Membrana de Troca de Prótons” em inglês.

Os eletrodos, inclusive a sua degradação, afetam os valores das suas resistências equivalentes. A membrana possui a sua resistência equivalente, o que também afeta a eficiência do eletrolisador

Modelo elétrico da célula – Eletrolisador PEM

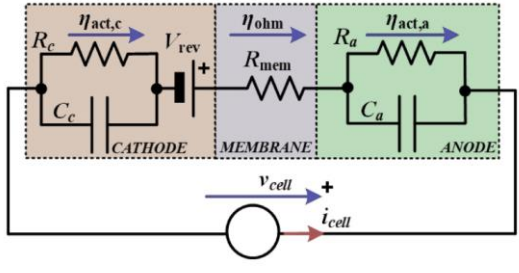


Figura 126: Modelo elétrico da célula – Eletrolisador PEM. Fonte: F. Gambou, D. Guilbert, M. Zasadzinski, and H. Rafaralahy, “A Comprehensive Survey of Alkaline Electrolyzer Modeling: Electrical Domain and Specific Electrolyte Conductivity,” Energies, vol. 15, no. 9, p. 3452, May 2022.

Nesse tipo de célula, a membrana tem uma resistência elétrica, mas a proximidade do eletrólito e da própria membrana tende a diminuí-la. Essa menor resistência influencia na degradação da célula, mas também diminui as perdas e melhora a eficiência elétrica do sistema.

Em resumo, a célula PEM é uma opção para a produção de hidrogênio verde com alta eficiência e menor resistência elétrica. E a eficiência da célula do eletrolisador?

A Eficiência de Faraday é um conceito importante na produção de hidrogênio verde. Ela é calculada dividindo-se o volume real produzido de hidrogênio pelo volume máximo teórico que poderia ser produzido.

A Eficiência de Faraday é afetada por diversas perdas, como perdas de difusão através da membrana, perdas de corrente elétrica, perdas de hidrogênio durante a conversão, contaminação de oxigênio, amostragem, entre outras.

Quando trabalhamos com maiores densidades de corrente elétrica, a Eficiência de Faraday pode aumentar inicialmente.

Eficiência da célula do eletrolisador

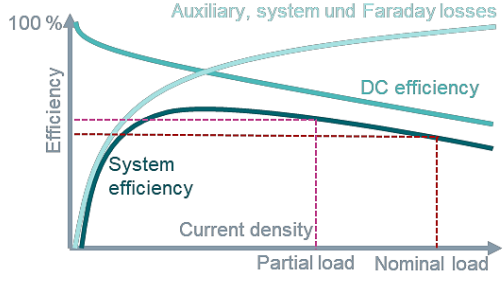


Figura 127: ***Eficiência da célula do eletrolisador.*** *Fonte: Philipp Lettenmeier, Efficiency – Electrolysis, Siemens White Paper, 2019.*

No entanto, com o passar do tempo, perde-se essa eficiência devido às perdas elétricas. Isso ocorre porque, embora a produção de hidrogênio seja maior, a eficiência elétrica diminui.

O ponto ótimo é atingido quando a Eficiência de Faraday começa a aumentar, enquanto a eficiência elétrica começa a diminuir.

A distância entre os eletrolisadores tem um efeito significativo na relação entre corrente e tensão. Quanto menor a distância que os portadores de carga precisam percorrer, menor é a tensão necessária, e a eficiência é correspondente maior. As células PEM facilitam essa condição, pois possuem eletrodos mais próximos.

Efeito das resistências no eletrolisador

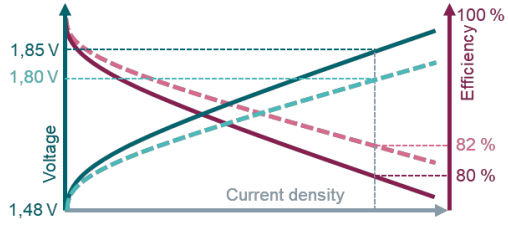


Figura 128: Efeito das resistências no eletrolisador. Fonte: Philipp Lettenmeier, Efficiency – Electrolysis, Siemens White Paper, 2019.

Entretanto, por razões de segurança, é necessário garantir que o oxigênio gerado no ânodo não se misture com o hidrogênio, o que pode gerar risco de explosão. Para evitar isso, é necessário manter uma distância segura, o que resulta em maiores perdas de Eficiência de Faraday e maior contaminação dos gases no produto final.

No processo de produção de hidrogênio verde, a escolha do material utilizado no eletrolisador é importante. Eletrolisadores alcalinos, por exemplo, apresentam uma inclinação mais íngreme. Isso significa que, para o mesmo potencial elétrico, é gerada uma corrente elétrica menor devido às perdas no processo eletroquímico.

Outro aspecto importante a ser considerado é a condutividade iônica e elétrica dos eletrólitos utilizados. Para diferentes materiais no eletrodo, geralmente resulta em uma característica U/I mais íngreme para eletrolisadores alcalinos.

No caso de uma solução de KOH a 30%, por exemplo, a condutividade elétrica é consideravelmente maior do que a da água. Porém, essa diferença pode resultar em correntes de derivação, também chamadas de correntes de perda, que não participam da reação eletroquímica e podem afetar a Eficiência de Faraday. É importante tomar cuidado com esses elétrons que "escapam" devido à condutividade da célula alcalina para garantir a qualidade do hidrogênio produzido.

A temperatura é um fator importante para o desempenho e a vida útil dos eletrolisadores, especialmente nas células PEM.

Efeito das resistências no eletrolisador

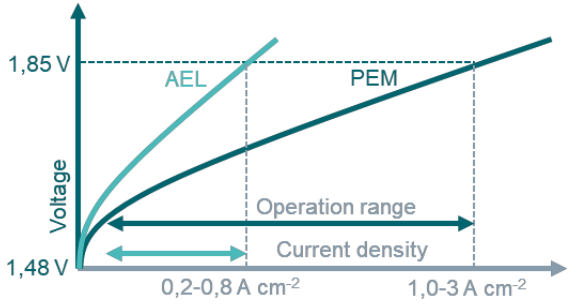


Figura 129: Efeito da temperatura no eletrolisador. Fonte: Philipp Lettenmeier, Efficiency – Electrolysis, Siemens White Paper, 2019.

Quanto mais alta a temperatura, maior é a eficiência, porém menor é a durabilidade. Isso ocorre porque as membranas nas células PEM são mais frágeis.

Efeito da temperatura no eletrolisador

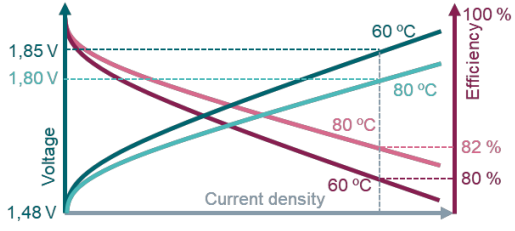


Figura 130: Efeito da temperatura no eletrolisador. Fonte: Philipp Lettenmeier, Efficiency – Electrolysis, Siemens White Paper, 2019.

É necessário encontrar a temperatura ideal de operação que equilibre a eficiência com a vida útil, a fim de reduzir os custos de produção de hidrogênio. Dessa forma, é possível alcançar o equilíbrio ideal entre a alta eficiência e longevidade do eletrolisador.

A seguir, vamos entender o diagrama elétrico para acionamento de eletrolisadores de potência. Para a conversão de energia, é utilizado um retificador multifásico a tiristor de 12 pulsos com filtro passivo sintonizado (12-TR).

Circuitos de acionamento para eletrolisadores de potência (MW)

Circuito de um retificador a tiristor de 12 pulsos com filtro passivo sintonizado (12-TR).

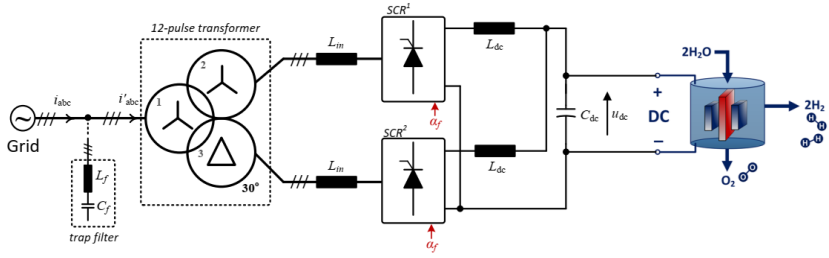


Figura 131: Circuitos de acionamento para eletrolisadores de potência (MW). Fonte:Chen, Chou, Blaabjerg and Davari. Overview of Power Electronic Converter Topologies Enabling Large-Scale Hydrogen Production via Water Electrolysis, Applied Sciences, 11 February 2022.

Este circuito apresenta um fator de potência relativamente baixo, o que prejudica a rede e obriga o uso de outros circuitos para melhorar a qualidade da energia. Esse foi um dos primeiros circuitos utilizados e possui elevado rendimento, mas pode gerar problemas para rede elétrica, principalmente em eletrolisadores de alta potência.

Essa combinação pode apresentar um fator de potência relativamente baixo, o que prejudica a rede elétrica e obriga o uso de outros circuitos para melhorar a qualidade de energia. Além disso, a interação dos eletrolisadores com a rede elétrica ainda é um desafio, assim como a compensação de oscilações e fatores de potência.

Portanto, é importante considerar essas questões ao ligar o equipamento na rede e buscar soluções para compensar essas oscilações e melhorar a qualidade de energia fornecida pelo eletrolisador.

Foi desenvolvido um outro tipo de retificador para eletrolisadores que melhora a questão do fator de potência. Esse circuito é praticamente unitário em uma ampla faixa de potência, o que significa que não são necessários circuitos adicionais.

Circuito de um retificador a diodos de 12 pulsos com chopper multifásico e filtro passivo sintonizado (12-DRMC).

Este circuito apresenta um fator de potência melhor que o 12-TR, mas o rendimento do circuito é menor. O fator de potência é pouco afetado pela variação de potência.

No entanto, o acionamento dos interruptores é mais completo. Quando passamos da corrente alternada para a corrente contínua, temos um efeito menor no fator de potência e na rede elétrica.

Circuitos de acionamento para eletrolisadores de potência (MW)

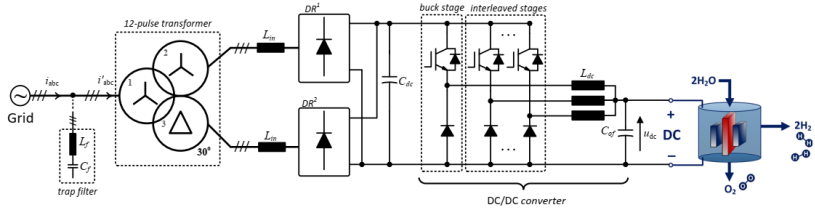


Figura 132: Circuitos de acionamento para eletrolisadores de potência (MW. Fonte:Chen, Chou, Blaabjerg and Davari. Overview of Power Electronic Converter Topologies Enabling Large-Scale Hydrogen Production via Water Electrolysis, Applied Sciences, 11 February 2022.

A forma como essa conversão é feita precisa ser considerada e otimizada para melhorar a qualidade de energia. Alguns detalhes do sistema de conexões, como formatos em paralelo, também são colocados para aprimorar a eficiência do sistema.

Circuitos de acionamento para eletrolisadores de potência (MW)

Circuito de um retificador front-end ativo (AFE).

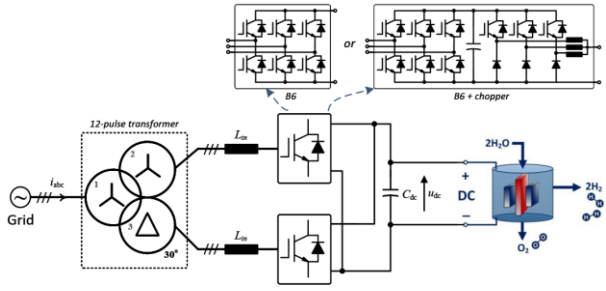


Figura 133: Circuitos de acionamento para eletrolisadores de potência (MW). Fonte:Chen, Chou, Blaabjerg and Davari. Overview of Power Electronic Converter Topologies Enabling Large-Scale Hydrogen Production via Water Electrolysis, Applied Sciences, 11 February 2022.

Este circuito apresenta um fator de potência praticamente unitário em ampla faixa de potência, não sendo necessários circuitos adicionais. Entretanto, o acionamento dos seus interruptores é mais complexo.

No futuro, há tendências e oportunidades para o desenvolvimento de retificadores multicélula modular. Esse tipo de retificador consiste em

vários sistemas em paralelo, montados como células iguais, com as saídas conectadas em paralelo.

Na imagem seguinte, vemos que os conversores são montados como células iguais com as saídas conectadas em paralelo. Isso, possibilita que alguns conversores continuem operando, mesmo com a falha de alguns. Permitindo uma elevada escalabilidade e flexibilidade para o sistema retificador.

Circuitos de acionamento para eletrolisadores de potência (MW)

Tendências e oportunidades futuras – retificador multicélula modular

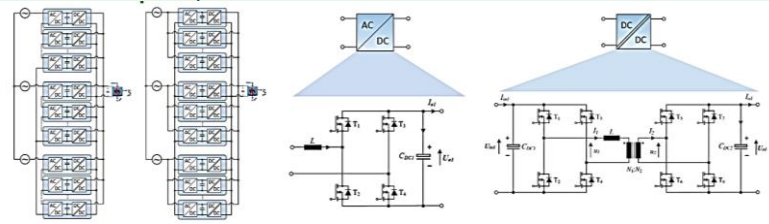
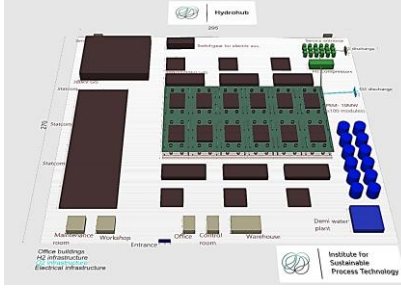


Figura 134: Circuitos de acionamento para eletrolisadores de potência (MW). Fonte:Chen, Chou, Blaabjerg and Davari. Overview of Power Electronic Converter Topologies Enabling Large-Scale Hydrogen Production via Water Electrolysis, Applied Sciences, 11 February 2022.

Essa tecnologia é promissora para o avanço do hidrogênio verde, uma vez que pode melhorar a eficiência energética e a qualidade de energia na produção de hidrogênio.

Na imagem a seguir, apresentamos o exemplo da *Hydrohub GigaWatt Electrolysis Facilities*.

Hydrohub GigaWatt Electrolysis Facilities



Utiliza o STATCOM para melhorar a qualidade de energia e compensar possíveis oscilações e variações que podem ocorrer durante a conversão da energia elétrica.

Figura 135: Hydrohub GigaWatt Electrolysis Facilities. Fonte:Integration of Hydrohub GigaWatt Electrolysis Facilities in Five Industrial Clusters in The Netherlands – Final Report, 2020.

Projetos atuais de elevada potência utilizam filtros de harmônicos para melhorar o fator de potência e evitar prejuízos na rede elétrica.

No entanto, para melhorar ainda mais a qualidade de energia, circuitos adicionais como o STATCOM podem ser utilizados, porém, isso pode elevar os custos do projeto.

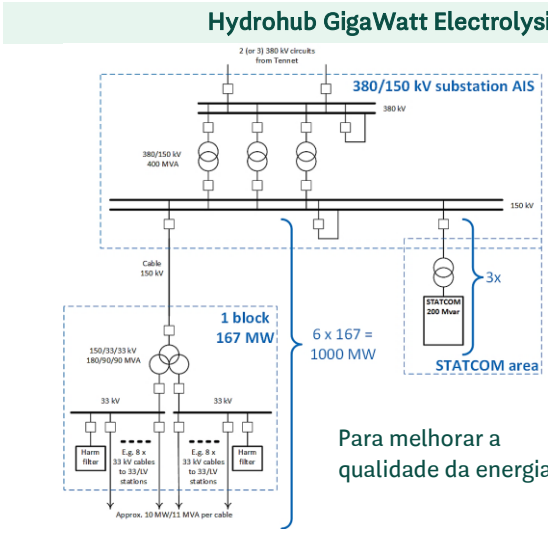


Figura 136: Hydrohub GigaWatt Electrolysis Facilities. Fonte:Integration of Hydrohub GigaWatt Electrolysis Facilities in Five Industrial Clusters in The Netherlands – Final Report, 2020.

Neste momento, apresentamos os desafios técnicos e econômicos que ainda existem no sistema de eletrólise PEM, utilizado para produzir Hidrogênio Verde.

Há desafios na parte de componentes e subsistemas, como os eletrodos, onde é necessário reduzir o custo e a resistência equivalente. A escolha dos metais a serem utilizados é importante para superar esses desafios.

Outro ponto é a membrana, que precisa ter sua resistência elétrica reduzida e sua durabilidade aumentada. Na parte de eletrônica de potência, também existem muitos desafios na qualidade de energia e outros componentes.

Os sistemas de elevada potência ainda estão em desenvolvimento, o que gera desafios técnicos, mas a expectativa é de redução de custo com a difusão da tecnologia. As novas regras e normas para produção de Hidrogênio Verde podem impactar na escolha do eletrolisador.

Além disso, a variação de potência em seu uso é um aspecto importante a ser considerado, podendo levar à necessidade de acumuladores para serem ligados na rede.

Exemplo de sistema de eletrólise (PEM)

Os componentes e os subsistemas ainda possuem desafios técnicos e econômicos (redução de custo).

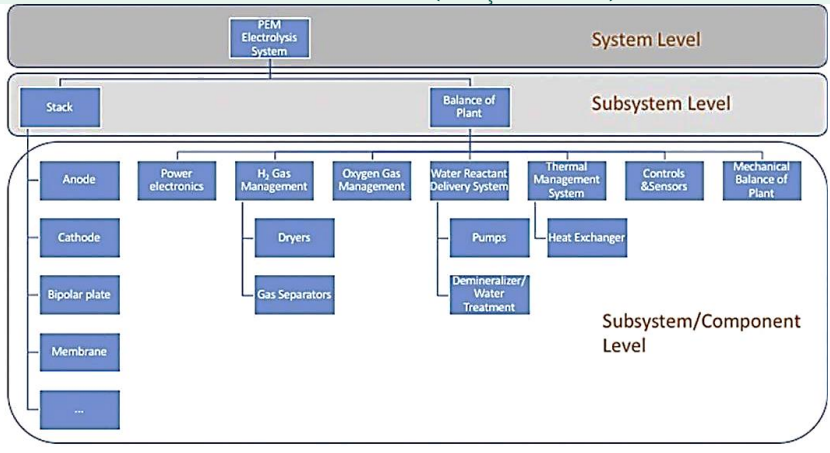


Figura 137: Exemplo de sistema de eletrólise (PEM). Fonte: Keith Scott, Electrochemical Methods for Hydrogen Production – Energy & Environment Series, The Royal Society of Chemistry, 2020.

Portanto, é possível perceber que há uma série de desafios que ainda precisam ser superados, principalmente quando se trata de normatização e definição do que é considerado realmente verde.

13. Impactos Ambientais dos Eletrolisadores

Abordaremos a seguir os impactos ambientais desses equipamentos e o motivo desses impactos ambientais.

- Os impactos ambientais relacionados aos eletrolisadores;
- Análise do Ciclo de vida e seu impacto;
- Eletrólise e a Energia Verde;
- Cogeração de oxigênio e seu uso.

No caso do hidrogênio verde, também existem impactos na sociedade:

a) Aspectos Políticos:

O foco está nas metas de redução das emissões de CO_2, o que levou à assinatura de protocolos e discussões sobre a redução dessas emissões. Muitos governos inclusive estão acelerando a redução da emissão do carbono.

Isso gera parcerias para produção de hidrogênio com outros países, uma vez que nem sempre os menores custos estão nos países que possuem essa tecnologia de redução da emissão de carbono.

Quando falamos de energia, a nossa matriz elétrica possui uma quantidade enorme de energia renovável, representando aproximadamente 83% a 84% da nossa matriz. No entanto, quando consideramos uma matriz energética como um todo, começamos a perceber que utilizamos bastante o petróleo, e essa carga das renováveis é reduzida devido ao uso dos fósseis. O Brasil ainda se diferencia por conta do uso do álcool e do biodiesel.

b) Aspectos econômicos:

O foco está no preço da eletricidade e no preço do hidrogênio, considerando os custos de construção e operação de uma planta eletrolítica. Quando analisamos o preço, está muito relacionado, e ao equipamento também, ao preço da eletricidade em si. A energia entra como algo definitivo para implantação ou não de uma planta de eletrólise.

c) Aspectos Sociais:

O foco está nos hábitos de mobilidade, incluindo a necessidade de mobilidade individual e a aceitação do transporte público. Além disso, é preciso ter cuidado com a questão da mobilidade em geral. A população começa a perceber que o uso do hidrogênio verde, em vez dos combustíveis fósseis com seus problemas ambientais, não é tão prejudicial ao meio ambiente.

d) Aspectos Tecnológicos:

O foco está na melhoria dos eletrolisadores, no tempo de vida e no desenvolvimento de baterias que possam estar agregadas ao eletrolisador. Dependendo do eletrolisador selecionado, não pode haver variação de potência.

O armazenamento de hidrogênio também é outro problema. Não é possível simplesmente usar reservatórios de aço, pois o hidrogênio penetra e degrada o aço. É necessário utilizar revestimentos e materiais específicos para essa finalidade.

e) Aspectos Ecológicos:

O foco está na disponibilidade dos materiais e nos impactos ambientais oriundos dos processos de fabricação dos componentes dos eletrolisadores. É preciso avaliar tanto a origem da matéria-prima quanto a forma como ela é obtida.

f) Aspectos Legais:

O foco está nas certificações relacionadas à produção e utilização do hidrogênio verde. Não basta apenas produzir, é necessário verificar se o certificado daquele lote de hidrogênio utilizado possui certificação legítima. Existe um amplo arcabouço legal sendo desenvolvido nesse sentido.

No Brasil, a Câmera de Comércio de Energia Elétrica (CCEE) está trabalhando nessa certificação, utilizando medidores específicos que acompanham a demanda da rede a cada 5 minutos. Isso permite sincronizar a produção das energias renováveis com o consumo do sistema do eletrolisador, facilitando a obtenção da certificação. Essa prática já é utilizada, por exemplo, no mercado livre de energia.

A produção de Hidrogênio Verde é uma novidade que pode trazer muitos benefícios para o meio ambiente, porém é preciso ter cuidado para não causar novos impactos. É importante entender que a produção do hidrogênio pode gerar emissões tóxicas, resíduos contaminantes e até mesmo afetar a vida marinha. Por isso, é necessário avaliar todo o

processo, desde a mineração dos elementos necessários até a produção do eletrolisador.

Energia verde? IMPACTOS AMBIENTAIS DOS ELETROLISADORES

Impacto Ambiental: "qualquer modificação do meio ambiente, adversa ou benéfica, que resulte, no todo ou em parte, dos aspectos ambientais da organização" ISO 14001:2015

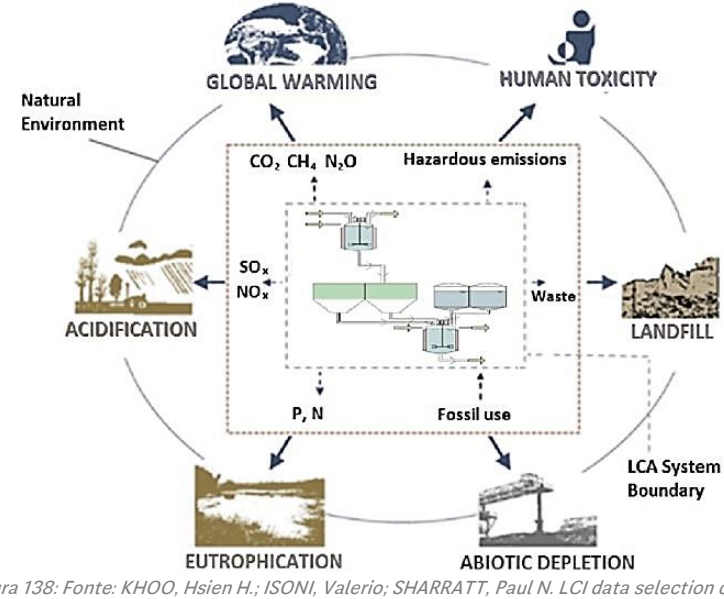


Figura 138: Fonte: KHOO, Hsien H.; ISONI, Valerio; SHARRATT, Paul N. LCI data selection criteria for a multidisciplinary research team: LCA applied to solvents and chemicals. Sustainable Production and Consumption, v. 16, p. 68-87, 2018

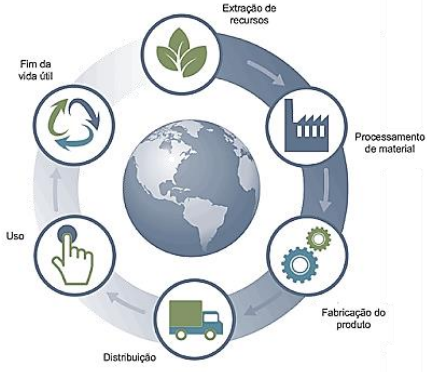
Atualmente, as normas ainda não são muito rigorosas em relação ao impacto ambiental da construção do eletrolisador, mas no futuro isso pode mudar. Por exemplo, se a produção do hidrogênio verde estiver em curso, será necessário que a fabricação do aço utilizado na construção do eletrolisador também seja verde.

Portanto, é fundamental estar atento a todas as questões relacionadas à produção do hidrogênio verde, avaliando cuidadosamente seus impactos ambientais e buscando soluções sustentáveis. O objetivo é que essa transição energética seja feita com o menor impacto possível no meio ambiente.

Mas como avaliar se o H_2 produzido é realmente verde?

Para avaliar se o hidrogênio é realmente verde, é preciso considerar não apenas a sua produção, mas também a fonte de energia utilizada pelo eletrolisador. Atualmente, a norma que define o hidrogênio verde não leva em conta o impacto ambiental da produção de energia usada no processo de eletrolisador.

Como avaliar se o H_2 produzido é realmente verde?



Porém, o objetivo é que, no futuro, toda a produção de hidrogênio seja realmente verde, ou seja, com baixo impacto ambiental em todas as etapas do processo.

ANÁLISE DE CICLO DE VIDA

As emissões e o uso de recursos (matéria-prima e energia) são avaliados em todas as etapas do ciclo de vida.

ZHAO, Guangling et al. Life cycle assessment of H_2O electrolysis technologies. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 43, p. 23765-23781, 2020

Figura 139: Fonte: COLTRO, Leda. Avaliação do Ciclo de Vida–ACV. Avaliação do Ciclo de Vida como Instrumento de Gestão, 1st edn. CETEA/ITAL, Campinas, p. 7-14, 2007.

Para isso, é necessário que haja um foco em encontrar fontes de energia renováveis e sustentáveis para alimentar o eletrolisador.

A avaliação de todo o processo produtivo, desde a obtenção da matéria-prima até a entrega do produto final, é essencial para garantir que o hidrogênio verde seja uma alternativa viável e sustentável para a matriz energética global.

Ferramentas para avaliar os impactos ambientais, potenciais de um produto ou processo, precisam ter:

- Extração e processamento de matérias-primas para a sua construção;
- Fabricação, operação e marketing;
- Uso, reuso e manutenção;
- Reciclagem ou disposição final.

As emissões e o uso de recursos (matéria-prima e energia) são avaliados em todas as etapas do ciclo de vida.

É fundamental ter o controle de todas as etapas do processo para garantir que, no final, não estejamos prejudicando o meio ambiente. As matérias-primas e a energia são fontes avaliadas em todas as etapas do ciclo de vida do hidrogênio verde. Na verdade, olhamos para esse ciclo de vida como um todo, incluindo a produção do eletrolisador, para avaliar os impactos ambientais e é isso que vamos discutir agora.

Diagrama básico da ACV de um eletrolisador

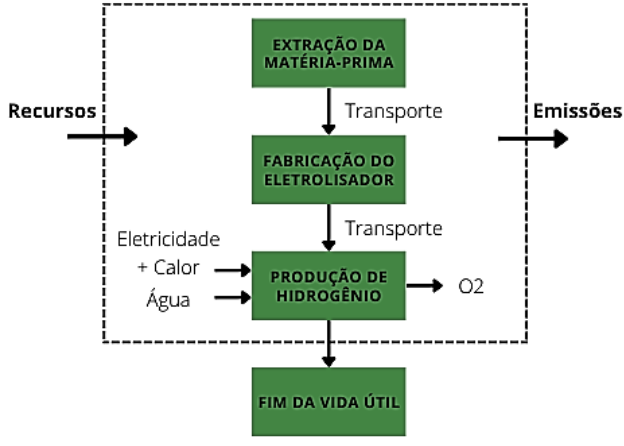


*Figura 140: ANÁLISE DE CICLO **DE VIDA.** Fonte: Notas de aulas. 2023.*

No âmbito da produção de hidrogênio verde, é fundamental termos cuidado com todo o ciclo de vida do eletrolisador. Cada etapa deve ser avaliada, desde a extração da matéria-prima, passando pelo seu transporte e fabricação, até a produção do hidrogênio em si.

Quanto mais durável o eletrolisador e mais utilizarmos eletricidade renovável em sua produção, menor será a liberação de carbono no ambiente, reduzindo os impactos ambientais relacionados à extração da matéria-prima, transporte e fabricação.

É importante lembrar que o ciclo de vida do eletrolisador engloba desde sua fabricação até seu descarte, sempre buscando a reciclagem máxima

possível. Por isso é preciso considerar todos os aspectos envolvidos em sua produção para garantir sua classificação como "verde" de fato.

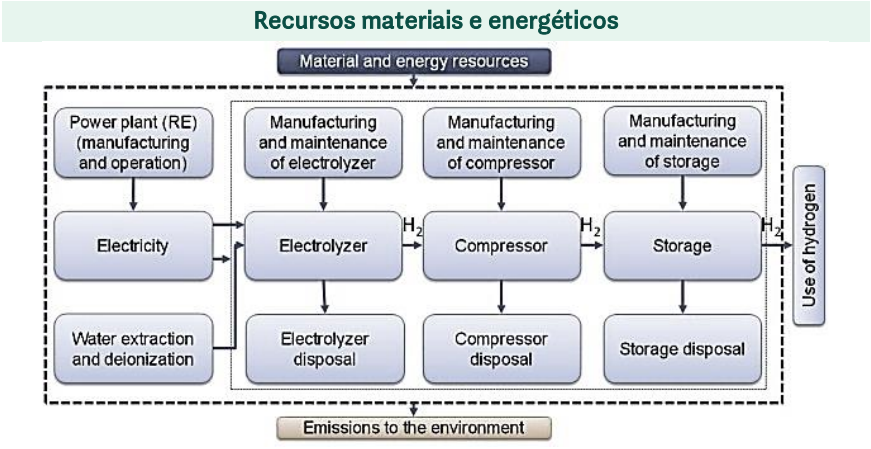


Figura 141: Recursos materiais e energéticos. Fonte: Notas de aulas. 2023.

A eletricidade utilizada no processo de produção do hidrogênio verde precisa ser gerada de forma renovável e com baixa emissão de carbono, conforme já definido pelas normas ambientais.

Além disso, é necessário ter cuidado com a extração e uso da água, uma vez que o descarte inadequado dos resíduos da deionização pode prejudicar o meio ambiente. Para evitar isso, existem pontos específicos de diluição de resíduos.

Outro aspecto relevante é o transporte do hidrogênio até o ponto de consumo, que precisa ser feito de forma que não contribua significativamente para a emissão de gases de efeito estufa, já que isso pode comprometer sua classificação como fonte de energia verde.

Dessa forma, é preciso avaliar todos os parâmetros envolvidos na produção do hidrogênio, desde a extração da matéria-prima até o seu descarte adequado, para garantir que ele seja realmente uma fonte de energia limpa e sustentável, com baixo impacto ao meio ambiente.

Ao analisarmos o ciclo de vida do hidrogênio verde, é importante considerar seus impactos ambientais e tomar cuidados na produção.

Categorias de impacto recomendadas para ACV

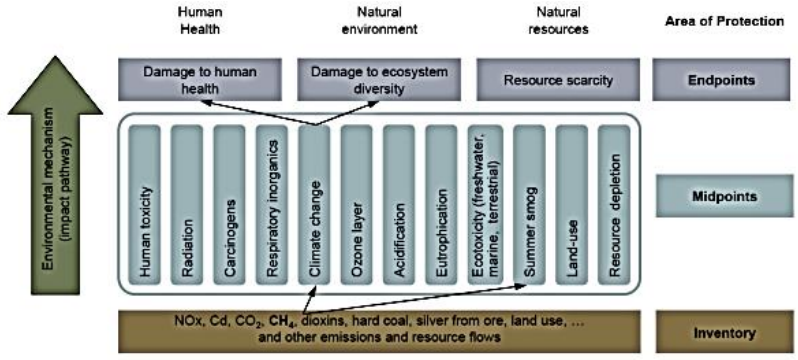


Figura 142: Fonte: MELIDEO, Daniele; ORTIZ-CEBOLLA, Rafael; WEIDNER, Eveline. Life Cycle Assessment of Hydrogen and Fuel Cell Technologies. JCR Joint Research Centre: Brussels, Belgium, 2020.

Dentre os aspectos a serem avaliados estão:

- o aquecimento global;
- a certificação;
- a eutrofização;
- a produção de ozônio;
- o uso de fontes de energia não renováveis;
- a utilização de gases que prejudicam a camada de ozônio;
- a toxicidade em humanos e animais;
- produtos inorgânicos que podem causar problemas respiratórios;
- radiação ionizante oriunda do processo de mineração;
- a ecotoxicidade em geral, o uso da terra e da água.

São muitos aspectos que devem ser considerados para avaliar os impactos do hidrogênio verde. Algumas categorias de impactos que devem ser observadas são:

- a toxicidade humana, radiação;
- carcinogênese (liberação de substâncias que podem ser cancerígenas);
- materiais inorgânicos, gases que podem causar mudanças climáticas;
- acidificação;
- produção de fósforo e, principalmente;
- a liberação de nitrogênio no meio ambiente, o que pode resultar na eutrofização e ecotoxicidade, prejudicando a água doce, a água do mar e o meio ambiente como um todo.

Diante dessas preocupações, é importante analisar cuidadosamente os materiais utilizados na produção de hidrogênio verde e seus respectivos impactos ambientais.

Dentre os critérios de avaliação, o Potencial de Acidificação (AP), deve ser considerada na produção de energia. Isso porque os principais contribuintes para esse processo são o sulfato de enxofre, nitrogênio e amônia.

Sistemas de produção de hidrogénio

Hydrogen production systems
Global Warming Potential (GWP)
Acidification Potential (AP)
Eutrophication Potential (EP)
Photochemical Ozone Creation Potential (POCP)
Non-renewable Primary Energy Demand (PED non-renewable)
Renewable Primary Energy Demand (PED renewable)
Ozone depletion potential (OPD)
Human-Toxicity Potential (HTP)
Respiratory inorganics
Ionising radiation
Ecotoxicity (freshwater, marine, terrestrial)
Resource depletion
Water footprint
Land use

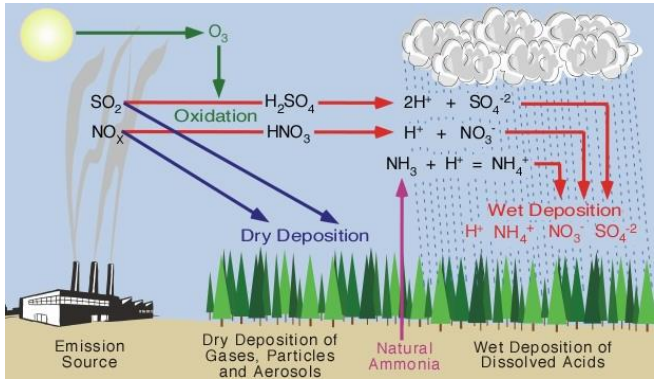
Figura 143: Fonte: Notas de aulas. 2023.

Quando em contato com a água, esses poluentes podem provocar a acidificação, depositando-se no solo, águas subterrâneas, superficiais, organismos biológicos e ecossistemas. Essa medida é feita como se fosse o enxofre equivalente.

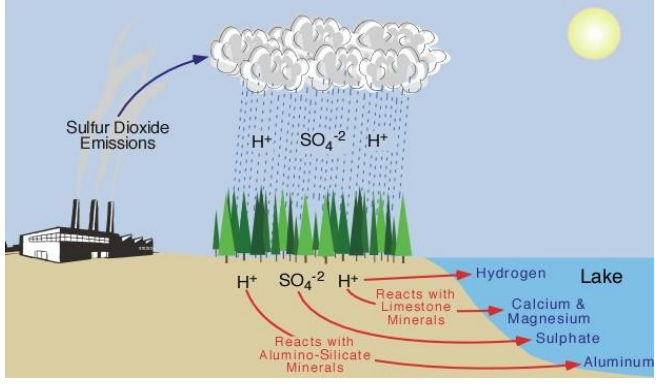
O impacto da emissão de enxofre no ciclo é ilustrado na imagem a seguir. Quando esses materiais são liberados e entram em contato com a umidade da nuvem, reagem, causando chuvas ácidas e sendo absorvidos pelo solo. Essa absorção arrasta silicato de alumínio, alguns sulfatos, cálcio, magnésio e hidrogênio para rios, lagos e mares, gerando problemas de saúde.

CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO: Potencial de acidificação (AP)

Deposição de poluentes acidificados no solo, águas subterrâneas, águas superficiais, organismos biológicos, ecossistemas e materiais, medidos em kg SO_2-equiv. Principais contribuintes: SO_2, NOx e NHx.



Nitrogen oxides and sulfur dioxide released into the atmosphere fall to the ground as acid deposition.



Surface water acidification begins with acid deposition to adjacent terrestrial areas.

Figura 144: Potencial de acidificação (AP). Fonte: Pidwirny, M. (2006). "Acid Precipitation". Fundamentals of Physical Geography, 2nd Edition. April 11, 2012.

O potencial de eutrofização também é uma preocupação a ser considerada na produção de energia. Isso ocorre quando nutrientes como o nitrogênio e o fosfato são lançados no meio ambiente, o que leva ao aumento da biomassa em ecossistemas aquáticos e terrestres.

Isso reduz a quantidade de oxigênio na água, causando uma série de problemas, especialmente para os peixes. Por isso, a presença em excesso desses nutrientes não é benéfica para o meio ambiente, pois causa um desequilíbrio.

Mas como a energia limpa pode reduzir o aquecimento global?

O aquecimento global é um dos maiores desafios da atualidade, causado principalmente pelas emissões de gases de efeito estufa na atmosfera. Mas, felizmente, existem soluções para reduzir essas emissões e uma delas pode ser o hidrogênio verde.

Potencial de aquecimento global (GWP) por MWh de fontes primárias de eletricidade

- Por MWh de fontes primárias de eletricidade;
- Efeito das emissões antrópicas no forçamento radiativo (por exemplo, absorção de radiação térmica) e é medido em kg CO_2-equiv.;
- Principais contribuintes: CO_2, CH_4, N_2O, HCFCs, O_3.

Technology	Min	Median	Max
Currently commercially available technologies			
Coal – PC	740	820	910
Gas – combined cycle	410	490	650
Solar PV – utility scale	18	48	180
Solar PV – rooftop	26	41	60
Concentrated solar power	8.8	27	63
Geothermal	6.0	38	79
Hydropower	1.0	24	2200
Wind offshore	8.0	12	35
Wind onshore	7.0	11	56
Nuclear	3.7	12	110
Pre-commercial technologies			
CCS – Coal – PC	190	220	250
CCS – Coal – IGCC	170	200	230
CCS – Gas- combined cycle	94	170	340
CCS – Coal-oxyfuel	100	160	200
Ocean (tidal and wave))	5.6	17	28
Source (IPCC-WG3 (2014) Annex 3, p10)			

Figura 145: Fonte: HUPPES, Gjalt et al. Instrumentation strategies and instrument mixes for long term climate policy. Available at SSRN 2706117, 2015.

Mas o que é hidrogênio verde? É aquele produzido por meio da eletrólise da água, utilizando-se eletricidade gerada a partir de fontes renováveis, como a solar, eólica ou hidrelétrica. Isso significa que o processo pode ser totalmente limpo, sem emissões de gases poluentes, tornando-o uma alternativa sustentável e promissora para o futuro.

Um dos maiores emissores de gases de efeito estufa é a geração de energia a partir de combustíveis fósseis, como carvão e petróleo. Por isso, é importante avaliar a emissão desses gases em todas as matrizes energéticas, inclusive as renováveis, segundo os critérios de avaliação Potencial de Aquecimento Global (GWP).

No caso das fontes renováveis, como a solar e eólica, é necessário considerar a emissão de carbono equivalente na fabricação dos equipamentos, como os módulos fotovoltaicos e as torres dos aerogeradores.

Na China, por exemplo, onde é produzida grande parte desses equipamentos, a fabricação é feita principalmente a partir do uso do carvão, o que gera emissões de gases poluentes.

Outra fonte renovável é a hidrelétrica, que tem uma emissão relativamente baixa, mas um pico máximo alto. Isso ocorre devido aos impactos na construção, como o desmatamento que gera também metano.

Já a energia nuclear tem uma emissão baixa, mas apresenta riscos que estão sendo trabalhados, o que a torna uma opção ainda pouco viável para produção de hidrogênio.

Portanto, para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e contribuir para a preservação do meio ambiente, é importante investir em fontes de energia limpa e avaliar a emissão de gases em todas as matrizes energéticas e cadeia produtiva.

Uma preocupação grande está relacionada aos gases de efeito estufa, que podem causar danos à camada de ozônio. Ela é importante para absorver a radiação UV-B que atinge a superfície da Terra. Se a camada de ozônio for reduzida, podemos ter problemas de saúde, como câncer

de pele, além de afetar ecossistemas terrestres e aquáticos, ciclos bioquímicos e materiais.

Existe também a produção fotoquímica de ozônio. Mas se estamos perdendo ozônio, não seria interessante produzi-lo? Depende de onde essa produção está acontecendo. Se tivermos a liberação de compostos orgânicos voláteis, VOCs, é possível produzir ozônio na troposfera, que é a camada mais baixa da atmosfera. Porém, isso não é interessante, pois afeta as plantas e reduz a proteção contra alguns insetos. É importante lembrar que a camada de ozônio fica logo acima da troposfera.

A produção de ozônio ocorre quando o dióxido de nitrogênio está presente juntamente à luz ultravioleta e um composto orgânico volátil. Esse composto ajuda a quebrar o nitrogênio, gerando oxigênio que se combina com o oxigênio presente para formar o ozônio.

No entanto, esse ozônio pode reagir com o óxido de nitrogênio, gerando novamente dióxido de nitrogênio e oxigênio. Nesse processo, o ambiente já foi afetado.

Potencial de Depleção de Ozônio (ODP)
Causado pela emissão de GEE, o afinamento dessa camada permite que a maior parte da radiação solar UV-B atinja a superfície da Terra, o que tem efeitos potencialmente prejudiciais à saúde humana e animal, ecossistemas terrestres e aquáticos, ciclos bioquímicos e materiais. A unidade de ODP é kg CFC11-equiv. ou kg R11-equiv.
Criação Fotoquímica de Ozônio (POCP)
Habilidade relativa de VOCs produzirem ozônio na troposfera. Quando a luz solar atinge VOC, eles formam partículas transportadas pelo ar e ozônio troposférico comumente chamado de *smog*. A unidade de POCP é kg Eteno-equiv. Principais contribuintes: NOx, CO e VOCs

$$NO_2 + h \cdot V \Rightarrow O + NO$$

$$O + O_2 \Rightarrow O_3$$

$$NO + O_3 \Rightarrow NO_{2+}O_2$$

Existem três principais tipos de eletrolisadores utilizados: o óxido sólido, o PEM e o alcalino.

É importante considerar os impactos ambientais causados por cada um deles, ao longo do ciclo de vida.

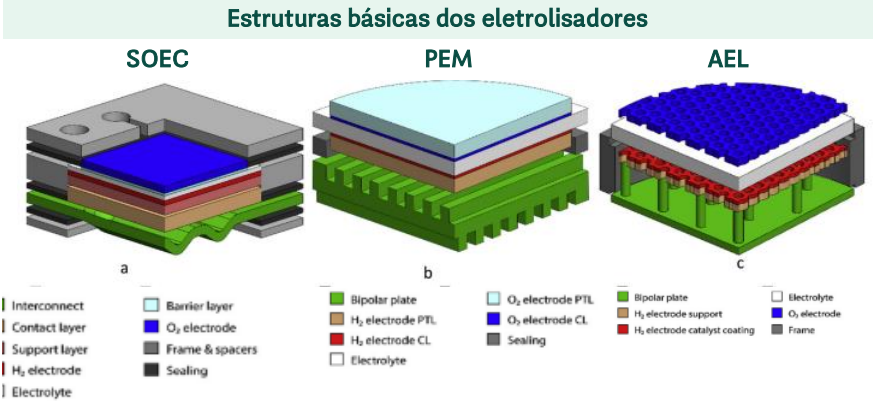


Figura 146: ZHAO, Guangling et al. Life cycle assessment of H_2O electrolysis technologies. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 43, p. 23765-23781, 2020.

O eletrolisador de óxido sólido utiliza eletricidade para separar as moléculas de água em hidrogênio e oxigênio, e é considerado o mais eficiente em termos de conversão de energia. No entanto, é um equipamento complexo e caro, o que pode resultar em altos custos de produção de hidrogênio verde.

Já o eletrolisador PEM é mais compacto e pode operar em baixas temperaturas e pressões, o que reduz os riscos de segurança e aumenta a eficiência energética. Porém, sua produção de hidrogênio é limitada e requer uma alta pureza da água utilizada no processo, o que pode ser um desafio em alguns locais.

Por fim, o eletrolisador alcalino é o mais comum e tem um custo mais acessível em relação aos demais. No entanto, seu processo de produção de hidrogênio requer altas concentrações de eletrólitos alcalinos, o que pode resultar em impactos ambientais significativos.

É importante destacar que a tecnologia de eletrolisador de membrana de troca aniônica é uma inovação recente e ainda não está amplamente difundida na produção de hidrogênio verde.

Devemos ter cuidado com a liberação de compostos orgânicos voláteis, como vapores liberados por tintas ou materiais utilizados no eletrolisador. Isso é observado como um impacto ambiental.

Impactos ambientais ao longo do ciclo de vida dos principais eletrolisadores

Parameter	Unit	AEL	PEM	SOEC
Temperature	°C	60-80	50-80	650–1 000
Pressure	bar	<30	<30	<25
Cell voltage	V	1.8-2.4	1.8-2.2	0.7–1.5
Current density	A/cm^2	0.2-0.4	0.6-2.0	0.3-2.0
Voltage efficiency (HHV)	%	62-82	67-82	<110
Energy consumption stack	kWh/Nm^3	4.2-5.9	4.2-5.5	>3.2
Lifetime	*1 000 h	60-100	20–60	<10
Technology maturity	-	Mature	Commercial	Demonstration
H_2 purity	%	>99.5	99.99	99.9

Figura 147: SUNDIN, Camilla. Environmental Assessment of Electrolyzers for Hydrogen Gas Production. 2019.

Para produzir um eletrolisador alcalino, é necessário lidar com uma série de desafios. Será preciso utilizar níquel na fabricação dos eletrodos, que são utilizados tanto na produção de hidrogênio quanto na produção de oxigênio. Se o eletrolisador for bipolar, ainda será necessário mais níquel.

Processo de Fabricação de um Eletrolisador AEL

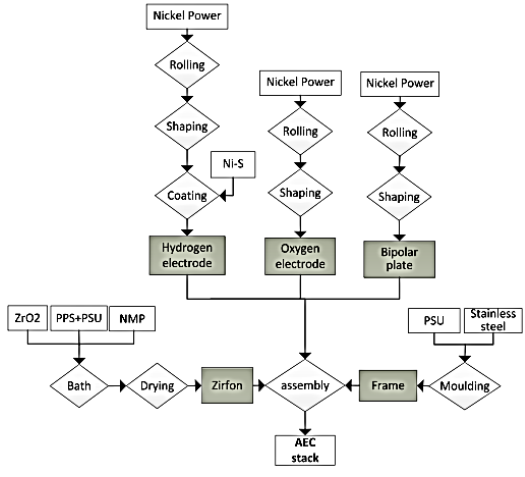


Figura 148: ZHAO, Guangling et al. Life cycle assessment of H_2O electrolysis technologies. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 43, p. 23765-23781, 2020

Para a produção da membrana ou diafragma, é utilizado o Zirfon e outros materiais que podem gerar emissões. Além disso, é necessário considerar o próprio aço.

A seguir, mostramos os materiais necessários em quilogramas para produzir 100kg de hidrogênio. É necessário usar cobre, aço, níquel, alumínio, alguns plásticos e teflon.

E por que esses valores são tão baixos? Isso se deve ao tempo de vida útil do eletrolisador e do eletrodo.

Materiais componentes

Component	Material
Anode	Raney nickel
Cathode	Raney nickel
Membrane	Zirfon
Electrolyte	25% KOH
Cell chamber	Nickel/Steel

Material
Copper
Unalloyed steel
Nickel
Aluminum
Calendered rigid plastic
Polytetrafluoroethylene

kg/100 kg H_2	Application of material
$1.93*10^{-02}$	Cell stack framework
1.93	Cell frames
$1.83*10^{-01}$	Electrodes and cell frames
$4.34*10^{-03}$	Cathodes
$7.52*10^{-03}$	
$7.52*10^{-04}$	Gasket

Figura 149: SUNDIN, Camilla. Environmental Assessment of Electrolyzers for Hydrogen Gas Production. 2019.

Em resumo, essa quantidade de materiais é necessária durante o ciclo de vida do equipamento para produzir 100kg de hidrogênio.

Processo de Fabricação de um Eletrolisador PEM

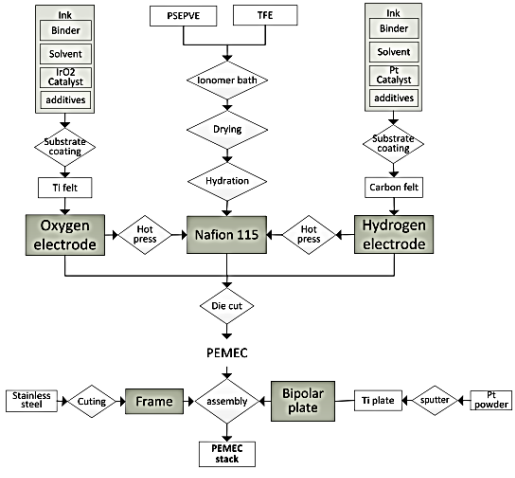


*Figura 150: ZHAO, Guangling et al. Life cycle assessment of H_2O electrolysis technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 43, p. 23765-23781, 2020*

Para produzir hidrogênio verde através de um eletrolisador PEM, alguns materiais são necessários, como irídio, titânio, platina, aço inox, cobre, nafion e carvão ativo.

Materiais componentes

Material (Bareiß, et al., 2019)	Amount kg/MW-stack	Amount Kg/FU
Titanium	528	0.0598
Aluminum	27	0.003
Stainless steel	100	0.011
Copper	4,5	0.001
Nafion	16	0.002
Activated carbon	9	0.001
Iridium	0,75	$8.5E^{-5}$
Platinum	0,075	$8.5E^{-6}$
Electricity (Evangelisti et al., 2017)	kWh/stack	kWh/FU
Electricity needed for stack assembly of an electrolyzer with the size of 1 MW.	5360	0.6

Table 4. The electricity and water consumption during hydrogen gas production (Langås, 2019).

Material or Energy Input	Input per kg produced hydrogen	Amount per FU
Electricity	57,5 kWh	5750 kWh/FU
De-ionized Water	10 liters	1000 liters/FU

Figura 151: Materiais componentes . LUNDBERG, Susanne. Comparative LCA of Electrolyzers for Hydrogen Gas Production. 2019.

No entanto, a quantidade de irídio e platina necessária é bastante baixa, mas o custo desses materiais é alto, o que impacta diretamente no preço do equipamento.

Usina de processamento na África do Sul e Flotado de PGM.

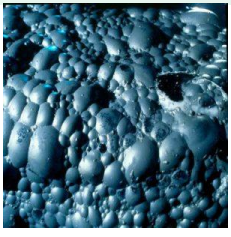


Figura 152: Usina de processamento na África do Sul e Flotado de PGM. Fonte: https://www.thenaturalsapphirecompany.com/education/precious-metal-mining-refining-techniques/platinum-mining-refining

Além dos materiais, a energia elétrica é um fator relevante no processo. É necessário um consumo de 57,5 kWh para produzir 10 litros de água deionizada. É importante ressaltar que a qualidade da água utilizada também impacta no processo.

Em um quadro que apresenta a quantidade de materiais necessários para produzir 100kg de hidrogênio, pode-se observar que as quantidades são baixas, justamente por ser levado em consideração o tempo de vida do equipamento e dos materiais utilizados. No entanto, é

importante destacar que o custo desses materiais impacta diretamente no preço final do equipamento.

Tempo para processar um lote de minério para extração de Platina:

2 a 6 meses. Rendimento: 12 t/oz t | 1 oz t = 31,10349 gramas

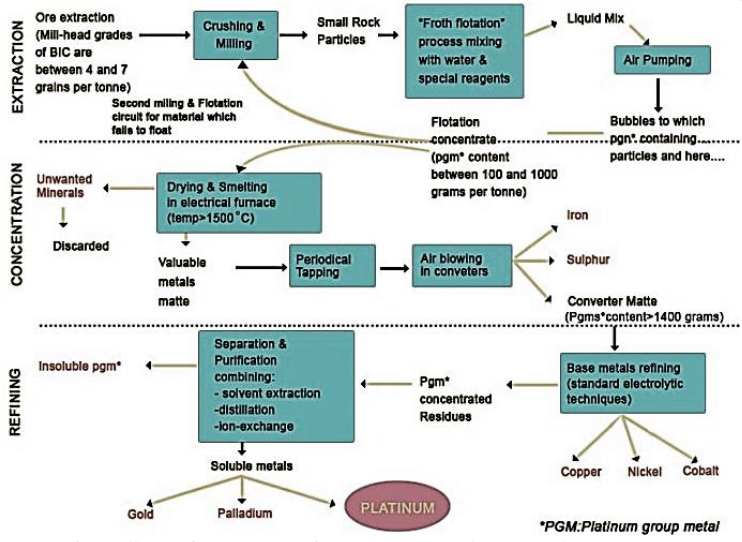


Figura 153: https://www.thenaturalsapphirecompany.com/education/precious-metal-mining-refining-techniques/platinum-mining-refining.

A platina é um mineral que, após ser extraído, passa por um processo de produção que pode durar de 2 a 6 meses. Vamos entender as etapas desse processo.

Primeiramente, o minério é quebrado em pequenas partículas e misturado com água e outros materiais que precisam ser bombeados. Com o tempo, são realizadas secagens, separações e elevação de temperatura para separar o material.

Desse material, são extraídos o ferro, enxofre e um material residual. Do material residual, são extraídos o cobre, níquel e cobalto. No entanto, o sistema ainda concentra e processa os resíduos. A partir desses resíduos, são extraídos o ouro, o paládio e a platina. O processo de extração da platina é complexo, o que torna o material muito caro.

Nessa última etapa, são usados alguns solventes e produtos químicos que podem liberar algum material orgânico volátil que pode ser prejudicial. A relação de rendimento é muito baixa, sendo possível extrair apenas 31,103g de platina a partir de uma tonelada de material.

A extração de metais é um processo complexo e caro, como podemos ver na extração da platina na África do Sul.

Exemplo de mineração por flotação na África do Sul (empresa australiana)

Figura 154: Fonte: https://www.mining-technology.com/projects/smokey-hills/

São necessárias quase 2 milhões de toneladas de minério para obter apenas 7,9 toneladas do material, que ainda não é puramente de platina. Esse processo precisa ser levado em consideração ao avaliar o custo total da produção de hidrogênio verde.

Reserva em outubro de 2016

Category	Tonnage	Commodity	Grade	Contained Metal
Proven	1,909,887 t	4E (Pt, Pd, Rh, Au)	4.54 g/t	279 koz
Probable	979,178 t	4E (Pt, Pd, Rh, Au)	4.59 g/t	145 koz
Proven & Probable	2,889,065 t	4E (Pt, Pd, Rh, Au)	4.55 g/t	423 koz

Figura 155: Reserva em outubro de 2016. Fonte: https://www.mining-technology.com/projects/smokey-hills/

= 7,9 t

É preciso avaliar então se teremos minérios suficientes e economicamente viáveis no futuro para manter a produção de hidrogênio verde com essa tecnologia.

Será necessário pensar em alternativas, como a reciclagem dos eletrodos, para garantir a sustentabilidade da produção. Tudo isso é uma discussão importante para o futuro da energia limpa.

O processo de eletrólise com óxido sólido é um pouco mais complexo do que o da PEM.

Processo de Fabricação de um Eletrolisador SOEC

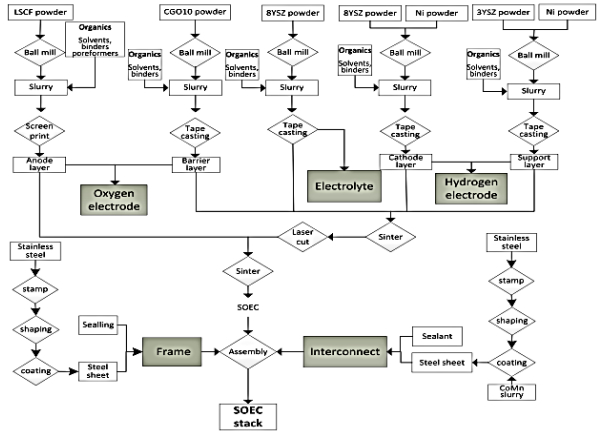


Figura 156: Processo de Fabricação de um Eletrolisador SOEC. Fonte: ZHAO, Guangling et al. Life cycle assessment of H_2O electrolysis technologies. ***International Journal of Hydrogen Energy****, v. 45, n. 43, p. 23765-23781, 2020*

Nesse processo, é necessário formar zircônia e outros materiais cerâmicos, o que exige uma sequência de processos e gastos associados.

Materiais componentes

Material	Amount g/kW-stack	Amount kg/FU
Chromium steel	20,563	0.007
LSCF/LSCo/PrNi	38	0.013
Yttria Stabilised Zirconia (YSZ)	425	0.143
Yttria-doped Ceria (YDC)	262	0.088
Lanthanum Strontium Manganese (LSM)	4	0.001
Glass sealant paste	59	0.02
Ni/YSZ (Smidt et al., 2017; Jun Chi et al., 2018)	313	0.11
Nickel	181	0.61
Nickel as NiO	515	0.173
Electricity (stack assembly)	49,8 (kWh)	16.7

Table 6. The amounts of electricity and de-ionized water per production of one kg hydrogen.

Material or Energy Input	Input per kg produced hydrogen	Input per FU
Electricity	65 kWh	6500 (kWh/FU)
De-ionized Water	9,1 liters	910 (liters/FU)

Figura 157: LUNDBERG, Susanne. Comparative LCA of Electrolyzers for Hydrogen Gas Production. 2019.

No entanto, a maior preocupação não é com os custos, mas sim com o tempo de vida útil dos materiais. Como a eletrólise de óxido sólido é realizada em altas temperaturas, os materiais utilizados sofrem degradação, o que acaba reduzindo a vida útil do equipamento.

Por isso, é importante estudar e desenvolver materiais mais resistentes para garantir que a produção de hidrogênio verde com eletrólise de óxido sólido seja mais viável e sustentável no futuro.

Vamos analisar os Impactos Ambientais do AEL, PEM e SOEC.

Há questões importantes a serem consideradas em relação aos eletrolisadores, que são os equipamentos que realizam a eletrólise da água para produzir o hidrogênio.

Dentre elas, destacam-se algumas questões ambientais relevantes, como:

- **Qual tecnologia de eletrolisador é mais sustentável do ponto de vista ambiental?**

Existem diferentes tecnologias disponíveis, cada uma com suas particularidades e impactos ambientais distintos. É importante avaliar qual delas é a mais adequada para atender às necessidades do projeto em questão, considerando, por exemplo, a disponibilidade de recursos e a escala de produção desejada.

- **Quais etapas do ciclo de vida do eletrolisador têm o maior impacto ambiental?**

O ciclo de vida do equipamento envolve diversas etapas, desde a extração dos materiais necessários para a fabricação até o seu descarte ou reciclagem. É importante avaliar em quais etapas há maior consumo de energia, emissão de gases de efeito estufa ou geração de resíduos, por exemplo, para identificar possíveis oportunidades de melhoria.

- **Como a eletricidade utilizada para produção de hidrogênio por eletrolisadores impacta os resultados da análise de ciclo de vida?**

A eletricidade utilizada para alimentar o eletrolisador é um fator importante a ser considerado na análise de ciclo de vida, já que a sua geração pode ter impactos ambientais significativos. É necessário avaliar a origem da eletricidade utilizada (por exemplo, se é de fontes renováveis ou não), bem como o seu custo e disponibilidade.

Vamos comparar as tecnologias de eletrolisadores. Na comparação do abiótico, observa-se a seguir, que há um impacto devido aos materiais utilizados e outro devido aos combustíveis fósseis, mas o autor do artigo não especifica quais elementos fósseis e minerais são usados.

Comparativo entre os eletrolisadores:

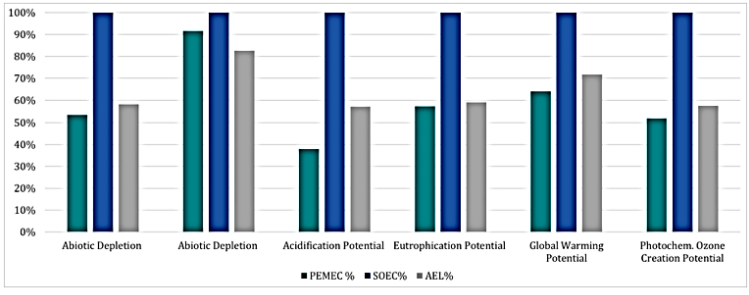


Figure 15. The characterized result of the chosen impact categories for 100 kg produced hydrogen gas. The technology with the highest, potential environmental impact is shown as 100% impact, and the other technologies are related proportionally to that value.

Figura 158: COMPARATIVO ENTRE OS ELETROLISADORES. Fonte: LUNDBERG, Susanne. Comparative LCA of Electrolyzers for Hydrogen Gas Production. 2019.

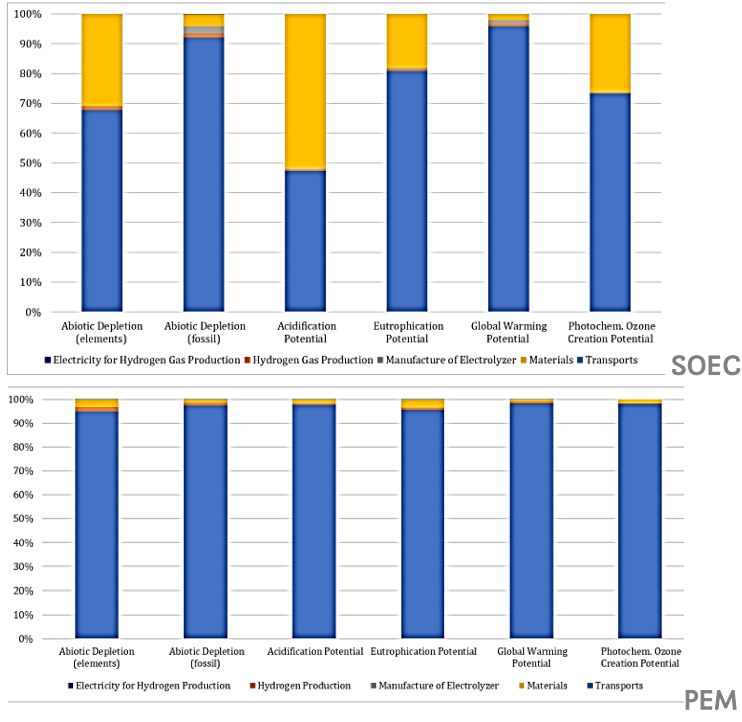
Ao comparar as tecnologias, percebe-se que o óxido sólido possui o maior impacto devido ao tempo de vida útil mais curto. No ciclo de vida, o eletrolisador de óxido sólido precisa ser reposto, tornando seu impacto superior a cada 100kg de hidrogênio produzido.

Com a evolução da tecnologia, serão produzidos eletrolisadores de óxido sólido com tecnologia mais adequada e vida útil mais longa, com isso esses índices podem ser reduzidos e o impacto ambiental do equipamento revisto. Com o desenvolvimento da tecnologia, o óxido sólido pode melhorar esses valores.

Atualmente, o eletrolisador que mais degrada e causa mais impacto ambiental é o de óxido sólido, apesar de no futuro ter a característica de possibilitar a produção mais fácil de combustíveis sintéticos. No entanto, ainda é necessário resolver o problema do seu tempo de vida útil.

Na análise de ciclo de vida dos eletrolisadores, é importante considerar as etapas que têm o maior impacto ambiental. Além disso, é necessário avaliar como a eletricidade utilizada para a produção de hidrogênio por eletrolisadores afeta os resultados da análise de ciclo de vida. Dessa forma, é possível determinar a tecnologia mais ambientalmente sustentável.

Contribuição de cada categoria nos impactos ao longo do ciclo de vida



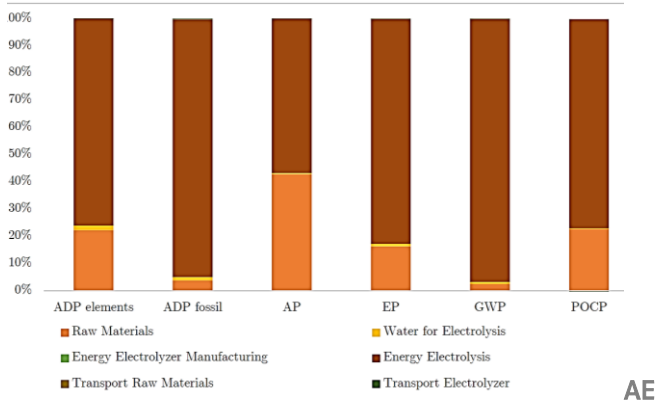


*Figura 159: **impactos ao longo do ciclo de vida**. Fonte: SUNDIN, Camilla. Environmental Assessment of Electrolyzers for Hydrogen Gas Production. 2019. [2]LUNDBERG, Susanne. Comparative LCA of Electrolyzers for Hydrogen Gas Production. 2019.*

Ao avaliar esses gráficos, podemos perceber que a energia é a responsável pelos maiores impactos ambientais. Em todos os casos analisados, é a eletricidade que está sendo produzida. Se olharmos para cada efeito do aquecimento global e impactos ambientais, veremos que a energia tem o maior peso em todos eles.

Para reduzir as emissões de gases poluentes, é necessário que as fontes de energia sejam renováveis.

Fator determinante no impacto ambiental de acordo com a ACV

O fator de maior impacto ambiental, independentemente do tipo de eletrolisador, é a fonte de energia elétrica utilizada.

e 7. Characterization results of environmental impact of four hydrogen production schemes.

	Methanol Steam Reforming	Steam Methane Reforming (SMR)	Catalytic Ammonia Decomposition	Electrolysis
ADP (e) (kg Sb-Eq)	2.44E-4	1.73E-3	3.07E-3	0.0158
ADP (f) (MJ)	2.79E+4	3.85E+5	3.52E+5	1.24E+6
GWP (kg CO_2-Eq)	2.78E+3	4.58E+3	3.66E+4	1.24E+5
AP (kg SO_2-Eq)	11.7	12.3	175	525
EP (kg phosphate-Eq)	0.876	1.02	17.3	36.3
POCP (kg ethene-Eq)	15.3	1.64	16.6	50
ODP (kg R11-Eq)	5.79E-10	3.32E-10	7.29E-9	4.06E-8

Figura 160: Fonte: SUNDIN, Camilla. Environmental Assessment of Electrolyzers for Hydrogen Gas Production. 2019.

No Brasil, em geral, se o eletrolisador for conectado à tomada, o hidrogênio produzido poderia ser considerado verde. No entanto, é importante observar as emissões em cada caso.

Por exemplo, na matriz energética da China, que é baseada principalmente em carvão, a situação é completamente diferente. Cada caso precisa ser avaliado individualmente para determinar a quantidade de poluentes que serão gerados. No Brasil, a produção de energia renovável é muito maior, o que reduz significativamente as emissões.

As matrizes energéticas variam de região para região, dependendo das fontes de energia disponíveis. Em lugares com ventos fortes, por exemplo, a energia eólica é mais vantajosa do que em lugares com pouco vento. Isso contribui para a estabilidade do fornecimento de energia, o que é importante para os eletrolisadores.

O Brasil é um país privilegiado com grande potencial para a produção de energia renovável, incluindo sol, vento e hidrelétricas. Isso torna o país muito interessante para a produção de hidrogênio. A matriz energética brasileira é diferente da maioria dos outros países e tem como objetivo ampliar as energias renováveis.

No entanto, a norma que regulamenta a produção de hidrogênio verde no Brasil precisa ser aprimorada para garantir que a produção seja realmente sustentável. A norma atualmente permite o uso de hidrelétricas antigas, o que pode ser controverso devido aos impactos ambientais que essas usinas já causaram. A norma também não define claramente o que são considerados grandes impactos ambientais, o que pode gerar discussões e dúvidas sobre sua aplicação.

Na Europa, a produção de hidrogênio verde é regulamentada pelas Diretivas de Energias Renováveis, que consideram a biomassa e a hidrelétrica como fontes de energia renovável.

No entanto, a norma europeia recentemente atualizada considera apenas hidrelétricas que não causam grandes impactos ambientais.

As hidrelétricas reversíveis, que podem funcionar como gerador e como bomba, são uma opção interessante para armazenar energia quando as

outras fontes não estão disponíveis. No entanto, é importante avaliar cada caso individualmente para determinar qual fonte de energia renovável é mais adequada para cada região.

Em resumo, é importante garantir que a produção do hidrogênio seja realmente sustentável, avaliando cada caso individualmente e regulamentando de forma clara e precisa a produção de hidrogênio verde.

Eletrolisadores e Energia Verde

- Eólica; Solar (térmica ou fotovoltaica); Energia hidroelétrica;
- Geotérmica; Maré| Ondas; CH_4 não fóssil

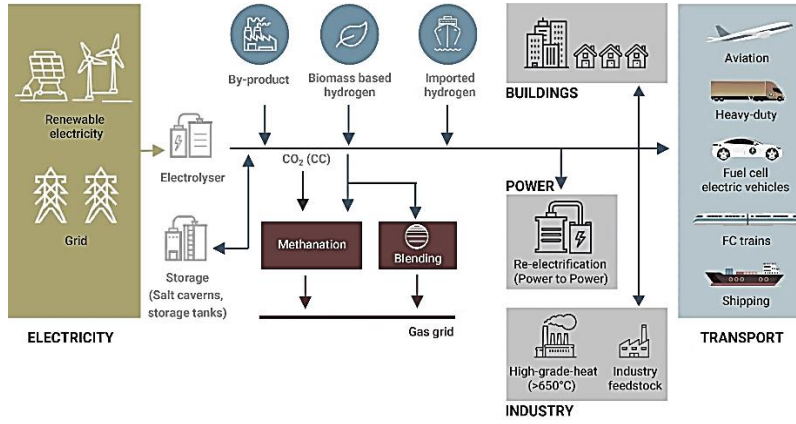


Figura 161: Fonte: https://www.irena.org/energytransition/Power-Sector-Transformation/Hydrogen-from-Renewable-Power

A biomassa também pode ser uma fonte de hidrogênio, desde que sua produção não prejudique o meio ambiente. No entanto, é preciso padronizar o limite de emissão e impacto ambiental de cada efeito para evitar danos à natureza.

O hidrogênio pode ser utilizado em diversas áreas, como na construção, na fabricação de combustíveis sintéticos para aviação, em caminhões e navios. Contudo, há desafios em relação ao transporte e armazenamento do hidrogênio, especialmente no caso de navios.

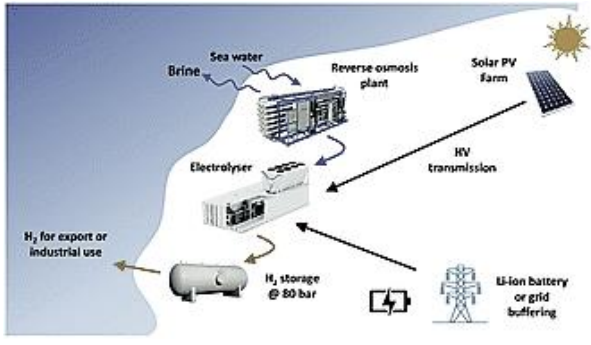
Apesar dos desafios, o hidrogênio verde é uma alternativa promissora para substituir combustíveis fósseis e reduzir a emissão de gases de

efeito estufa, e sua produção está em constante evolução e aprimoramento.

Para aumentar a produção de Hidrogênio Verde, a eletricidade é fundamental. Será necessário investir em mais plantas de energia eólica e fotovoltaica. No Brasil, é esperado um grande crescimento das plantas offshore (localizadas no mar).

Eletrolisadores e Energia Verde:
Principais parâmetros para aumento de escala

Eletrolisador Alcalino (AE)	Eletrolisador de Membrana Polimérica (PEM)
Eletricidade	Eletricidade
Consumo de água	Consumo de água
Materiais: níquel e tetrafluoroetileno	Materiais: membrana (Nafion) metais (Platina, Irídio, Titânio)



Exemplo de sistema integrado

Figura 162: Principais parâmetros para aumento de escala. Fonte: ZHANG, Jinxu et al. Life cycle assessment of three types of hydrogen production methods using solar ²energy. International Journal of Hydrogen Energy, v. 47, n. 30, p. 14158-14168, 2022. PALMER, Graham et al. Life-cycle greenhouse gas emissions and net energy assessment of large-scale hydrogen production via electrolysis and solar PV. Energy & Environmental Science, v. 14, n. 10, p. 5113-5131, 2021.

Para aumentar a escala da produção de hidrogênio verde, é necessário utilizar sistemas de eletrolisadores alcalinos ou PEM. No caso do eletrolisador alcalino, é necessário aumentar a quantidade de materiais utilizados, como o níquel e o teflon.

Já no caso do eletrolisador PEM, é preciso investir na membrana nafion e em metais nobres, como a platina, o irídio e o titânio, dependendo da configuração do projeto.

Tudo isso precisa estar integrado a sistemas de energia renovável, como energia solar e eólica. Com o hidrogênio verde, é possível reduzir o custo da energia, que é o insumo de maior impacto no custo. Isso torna o hidrogênio competitivo, principalmente com o aumento do preço do petróleo.

Principais parâmetros para aumento de escala

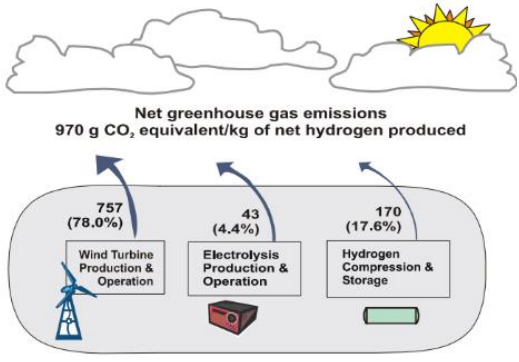


*Figura 163: Fonte: PALMER, Graham et al. Life-cycle greenhouse gas emissions and net energy assessment of large-scale hydrogen production via electrolysis and solar PV. **Energy & Environmental Science**, v. 14, n. 10, p. 5113-5131, 2021.*

Ao considerar o aumento de escala em sua produção, é importante pensar nos impactos ambientais envolvidos na produção de turbinas, além da produção e operação dos equipamentos utilizados na eletrólise.

Felizmente, alguns eletrolisadores já possuem tecnologias que garantem uma vida útil muito alta, o que reduz significativamente o impacto ambiental da produção. No entanto, é importante lembrar que o armazenamento de hidrogênio pode ter impactos negativos devido à utilização de aço.

Atualmente, a produção de aerogeradores tem um grande impacto ambiental, mas à medida que aumenta a produção de hidrogênio verde, esse hidrogênio pode ser utilizado como matéria-prima na produção de aço, o que pode tornar essa produção mais sustentável e diminuir o impacto ambiental.

No caso dos sistemas fotovoltaicos com tecnologia PEM, há uma preocupação com todo o processo de extração e purificação do silício, bem como com a origem da energia utilizada nesse processo.

A produção em massa desses sistemas na China, por exemplo, pode ter um impacto ambiental significativo, devido à matriz energética do país.

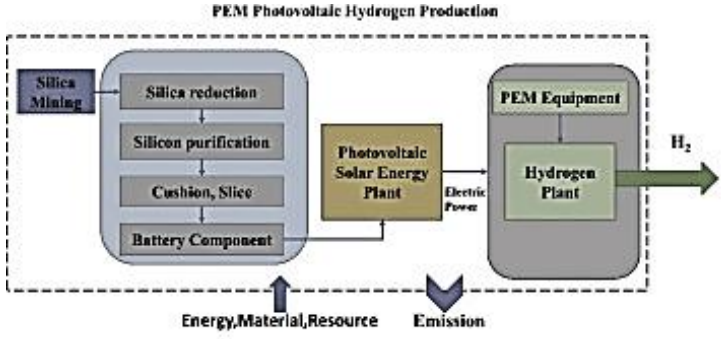


Figura 164: Fonte: ZHANG, Jinxu et al. Life cycle assessment of three types of hydrogen production methods using solar energy. International Journal of Hydrogen Energy, v. 47, n. 30, p. 14158-14168, 2022.

Em resumo, é fundamental pensar em todos os aspectos envolvidos na produção de hidrogênio verde, desde a geração de energia renovável até a utilização de materiais sustentáveis na fabricação dos equipamentos necessários. Somente assim será possível alcançar uma produção verdadeiramente verde e sustentável.

14. O oxigênio produzido na eletrólise

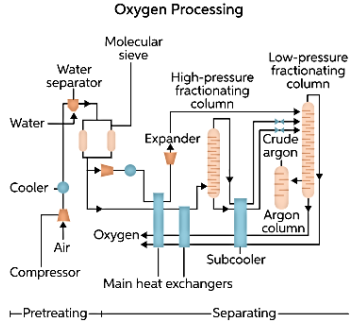
O oxigênio produzido durante o processo de eletrólise não deve ser descartado. Há potenciais aplicações para esse subproduto. Um exemplo seria na produção de aço, onde o oxigênio poderia ser utilizado no processo de queima. Isso abre possibilidades para a criação de novos mercados e usos para o oxigênio proveniente da produção de hidrogênio verde.

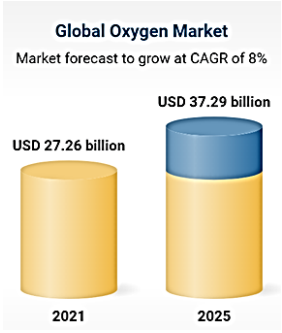
Além disso, o oxigênio pode ser utilizado em diversos setores, como na área médica e hospitalar, no tratamento de efluentes, na indústria do papel, na fabricação de metais não-ferrosos e aço inoxidável, na produção de vidros e até mesmo na construção naval.

Maior consumo: fabricação de aço

MERCADO DO O_2

Quem utiliza e qual o principal método de obtenção?





Oxigênio não é emissão, é subproduto!
www.researchandmarkets.com

RESEARCH AND MARKETS
THE WORLD'S LARGEST MARKET RESEARCH STORE

Outra opção é utilizar o oxigênio na combustão, para melhorar a eficiência e evitar a formação de gases indesejados em altas temperaturas.

Diagrama conceitual da utilização simultânea do hidrogênio e do oxigênio produzido como subproduto.

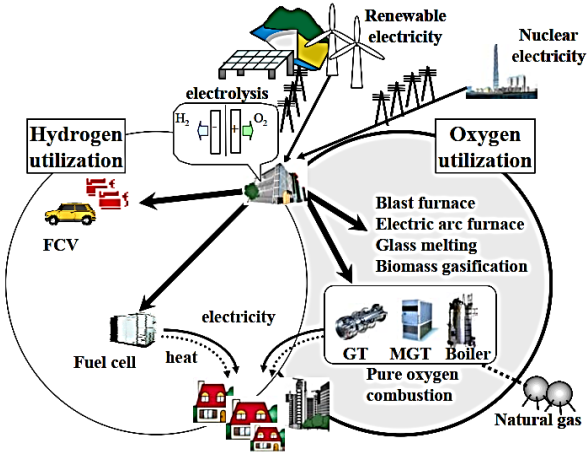


Figura 165: Conceptual diagram of simultaneous utilization of hidrogen and by product oxygen. Fonte: Notas de aulas, 2013.

É possível também utilizá-lo em conjunto com células combustíveis.

Portanto, o oxigênio produzido na eletrólise do hidrogênio verde possui diversas possibilidades de aplicação, gerando benefícios em diferentes áreas, como os exemplos citados na literatura:

- Uso médico/hospitalar;
- Gaseificação de biomassa;
- Aeração em tratamentos de efluentes;
- Branqueamento da celulose;
- Fornos da indústria metalúrgica (aço inoxidável e metais não ferrosos);
- Fornos da indústria de vidros;
- Construção naval.

A planta a seguir, foi construída em 2004 e serve como um caso de estudo. As potências foram reduzidas e foi instalado um aerogerador, um sistema fotovoltaico e outras fontes de energia para simular o barramento elétrico (inclusive um barramento de corrente contínua).

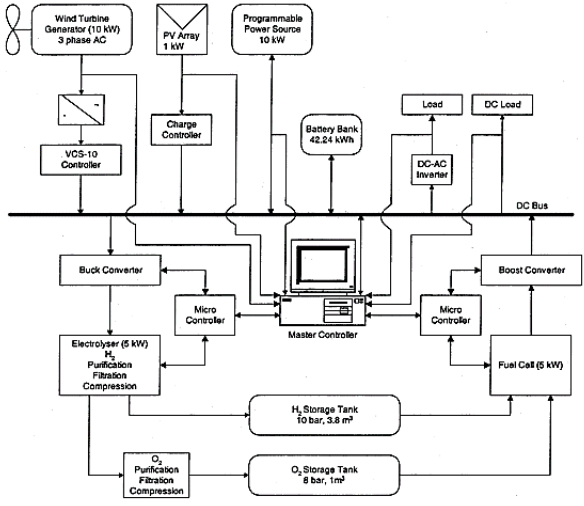


Figura 166: Fonte: SHANGGUAN, Huayuan et al. In situ generated oxygen distribution causes maturity differentiation during electrolytic oxygen aerobic composting. ***Science of The Total Environment****, p. 157939, 2022.*

O hidrogênio, devido à própria característica da célula que fornece corrente em corrente contínua, também é produzido nessa forma. Isso é melhor do que ter um aerogerador que produza corrente contínua.

Além disso, o oxigênio produzido durante a eletrólise pode ter várias aplicações, como na compostagem. Nesse caso, ele pode substituir a aeração convencional e trazer diversos benefícios, como aumentar a maturidade do composto e reduzir o tempo de maturação em 50%.

O oxigênio eletrolítico in situ (IEO) pode substituir a aeração convencional durante a compostagem

- Aumenta a maturidade do composto e reduz o tempo de maturação em 50%
- Mitiga as emissões de NH_3 (61%) e N_2O (46%) e reduz a perda de nitrogênio (21%).
- Inibe significativamente as bactérias associadas ao N e os genes funcionais.
- Pode reduzir em 15% o custo operacional da compostagem aeróbica por meio da economia de energia

Também ajuda a reduzir as emissões de gases como NH_3 e NO_2, além de diminuir a perda de nitrogênio. A presença de oxigênio inibe significativamente as bactérias associadas ao nitrogênio e seus genes funcionais. Por fim, a utilização de oxigênio eletrolítico in situ pode reduzir em 15% o custo operacional da compostagem aeróbica, devido à economia de energia.

Considerações Finais

Esperamos que este livro tenha proporcionado uma introdução abrangente ao conhecimento das "*Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores*". Durante esta exploração, foram abordados diversos aspectos relacionados ao hidrogênio como elemento químico, suas características físico-químicas e seu conteúdo energético.

O livro abordou os principais processos de produção de H2, incluindo o uso de insumos diversos, como fontes fósseis e biomassa, e os tipos de rotas envolvidas, como reforma, pirólise, gaseificação, eletrólise e processos biológicos.

A ênfase foi dada aos processos de produção de hidrogênio, com foco especial na eletrólise da água. Foram detalhadas as reações eletroquímicas, abordando os principais tipos de eletrolisadores atualmente disponíveis no mercado. Também foi discutido o estado da arte dos eletrolisadores em desenvolvimento.

Em suma, o livro ofereceu uma visão abrangente das rotas de produção de hidrogênio e dos eletrolisadores, abordando aspectos fundamentais e tecnológicos. À medida que os leitores avançam em sua jornada de aprendizado sobre o hidrogênio verde, é recomendável a leitura dos próximos volumes, que oferecerão uma visão mais detalhada de todos os aspectos envolvidos na implementação eficaz e eficiente dessa tecnologia.

Referências

AEL: Reissner R, Vaes J, Hosseiny SS. RESelyser: System Concept for a combined RES- Electrolyser plant with optimised efficiency: Part 1 Review of electrolyser system with special emphasis on the HYSOLAR system. [January 04]; 2017. Available from: ⟨http://www.reselyser.eu/⟩.

AGBOSSOU, Kodjo et al. Electrolytic hydrogen based renewable energy system with oxygen recovery and re-utilization. Renewable energy, v. 29, n. 8, p. 1305-1318, 2004.

AHMED and GUPTA. Characteristic of hydrogen and syngas evolution from gasification and pyrolysis of rubber. Int J Hyd Ene, 2011.

ALVERÀ, Marco. The Hydrogen Revolution. A Blueprint for the future of clean energy. 2021.

ALVES, HELTON JOSÉ. Tecnologias de Produção de Hidrogênio. 2018.

DEMIRBAS, Ayhan. Biohydrogen. For future Engine Fuel Demands, 2009.

BASU, P. Biomass Gasification and Pyrolysis. Ed: Academic Press. 2010.

BHANDARI, Ramchandra; TRUDEWIND, Clemens A.; ZAPP, Petra. Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis–a review. Journal of cleaner production, v. 85, p. 151-163, 2014.

BUTTLER, A. and H. SPLIETHOFF; Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018.

CARMO, M. et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, n. 12, p. 4901–4934, 2013.

CHEN, CHOU, BLAABJERG and DAVARI. Overview of Power Electronic Converter Topologies Enabling Large-Scale Hydrogen Production via Water Electrolysis, Applied Sciences, 11 February 2022.

COLTRO, Leda. Avaliação do Ciclo de Vida–ACV. Avaliação do Ciclo de Vida como Instrumento de Gestão, 1st edn. CETEA/ITAL, Campinas, p. 7-14, 2007.

CORREA and KRUSE. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – Review. J Sup Fluids, 2018

DEMIRBAS, AYHAN. Green Energy and Technology. Biohydrogen for future Engine Fuel Demands. Springer. 2009.

DENIS THOMAS (HyBalance), MW-Scale PEM Electrolysis, 24 Setember 2020.

DW. Power-to-X: The secret to a 100% renewable energy system? Disponível em: <https://www.dw.com/en/power-to-x-the-secret-to-a-100-renewable-energy-system/a-51662014>. Acesso em: 19 abr. 2022.

EPE. Bases para a consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio, 2021.

FALLAH VOSTAKOLA, Mohsen; SALAMATINIA, Babak; AMINI HORRI, Bahman. A Review on Recent Progress in the Integrated Green Hydrogen Production Processes. Energies, v. 15, n. 3, p. 1209, 2022.

FU, Tao et al. In-situ electrolytic oxygen is a feasible replacement for conventional aeration during aerobic composting. Journal of Hazardous Materials, v. 426, p. 127846, 2022.

GANDIA, ARZAMENDI and DIEGUEZ. Renewable Hydrogen Technologies. Production, Purification, Storage, Applications and Safety, Elsevier, 2013.

GONDAL et al. Green hydrogen production potential for developing a hydrogen economy in Pakistan, 2018

HOSSEINZADEH, Ahmad et al. Techno-economic and environmental impact assessment of hydrogen production processes using bio-waste as renewable energy resource. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 156, p. 111991, 2022.

HAUCHET, A. al.,Science370, eaba6118(2020). DOI: 10.1126/science.aba6118. Schmidt et. al.; Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study; International Journal of Hydrogen Energy; 2017.

HUPPES, Gjalt et al. Instrumentation strategies and instrument mixes for long term climate policy. Available at SSRN 2706117, 2015.

IEA (International Energy Agency). Hydrogen Report, 2022 (https://www.iea.org/reports/hydrogen)

IEA (International Energy Agency). The Future of Hydrogen - Seizing today's opportunities. 2019, International Energy Agency.

IRENA, Global Hydrogen Trade to meet the 1.5 C Climate Goal. 2022.

IRENA, Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysis to Meet the 1.5ºC Climate Goal, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.

IRENA, Hydrogen: a Renewable Energy Perspective. 2019.

JOHN COCKERILL, https://johncockerill.com/en/energy/green-hydrogen/ . Acessado em: 04/01/2022

Keith Scott, Electrochemical Methods for Hydrogen Production – Energy & Environment Series, The Royal Society of Chemistry, 2020

KEITH SCOTT, Electrochemical Methods for Hydrogen Production – Energy & Environment Series, The Royal Society of Chemistry, 2020.

KHOO, Hsien H.; ISONI, Valerio; SHARRATT, Paul N. LCI data selection criteria for a multidisciplinary research team: LCA applied to solvents and chemicals. Sustainable Production and Consumption, v. 16, p. 68-87, 2018.

KUNZ et al. Use of SCR in a Hydrogen Plant Integrated with a Stationary Gas Turbine - Case Study: The Port Arthur Steam-Methane Reformer.

LACKEY, Jillian; CHAMPAGNE, Pascale; PEPPLEY, Brant. Use of wastewater treatment plant biogas for the operation of Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs). Journal of environmental management, v. 203, p. 753-759, 2017.

LAGUNA-BERCERO, M. A. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. Journal of Power Sources, v. 203, p. 4–16, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.019>.

LEFROU, C.; FABRY, P.; POIGNET, J.-C. Electrochemistry - The Basics, with examples. 2012.

LEI ZHANG, HONGBIN ZHAO, DAVID P. WILKINSON, XUELIANG SUN, JIUJUN ZHANG. Electrochemical Water Electrolysis – Fundamentals and Technologies, CRC Press, 2020.

LEPAGE et al. Biomass and Bioenergy 144 (2021) 105920.

LEPAGE et al. Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. Biom and Bioen, 2021.

LUNDBERG, Susanne. Comparative LCA of Electrolyzers for Hydrogen Gas Production. 2019.

MELIDEO, Daniele; ORTIZ-CEBOLLA, Rafael; WEIDNER, Eveline. Life Cycle Assessment of Hydrogen and Fuel Cell Technologies. JCR Joint Research Centre: Brussels, Belgium, 2020.

MOLINO et al. Journal of Energy Chemistry 25 (2016) 10–25

NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP): Version 8.0).

OSMAN, Ahmed I. et al. Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review. Environmental Chemistry Letters, p. 1-36, 2021.

PALMER, Graham et al. Life-cycle greenhouse gas emissions and net energy assessment of large-scale hydrogen production via electrolysis and solar PV. Energy & Environmental Science, v. 14, n. 10, p. 5113-5131, 2021.

PARTHASARATHY K, NARAYANAN S. Renewable Energy 66 (2014) 570e579

PEMEL: Smolinka T, RAU S, HEBLING C. Polymer electrolyte membrane (PEM) water electrolysis. In: Stolten D, editor. Hydrogen and fuel cells. 1st edWeinheim: Wiley- VCH; 2010. p. 271–89.

PHILIPP Lettenmeier, Efficiency – Electrolysis, Siemens White Paper, 2019

PIDWIRNY, M. "Acid Precipitation". Fundamentals of Physical Geography, 2nd Edition. April 11, 2012

PNE 2050 – Resource Potentials chap. 5. Sistema de Informação de Geração da ANEEL SIGA, 2021

QUIRINO. Mathematical modeling and simulating of an industrial top-fired steam methane reforming unit. PhD Thesis. UFBA (2021)

REISSNER R, VAES J, HOSSEINY SS. RESelyser: System Concept for a combined RES- Electrolyser plant with optimised efficiency: Part 1 Review of electrolyser system with special emphasis on the HYSOLAR system. [January 04]; 2017. Available from: ⟨http://www.reselyser.eu/⟩.

ROSA, ALDO V. da. Fundamentals of Renewable Energy Processes. 2nd edition. Elselvier, 2009.

SAADABADI, S. Ali et al. Solid Oxide Fuel Cells fuelled with biogas: Potential and constraints. Renewable Energy, v. 134, p. 194-214, 2019.

SCHROPP, Elke; NAUMANN, Gabriel; GADERER, Matthias. Prospective Life Cycle Assessment: a Case Study of Hydrogen Production with Water Electrolysis. Procedia CIRP, v. 105, p. 92-97, 2022.

SHAHBAZ et al. A state of the art review on biomass processing and conversion technologies to produce hydrogen and its recovery via membrane separation. Int J Hyd Ene, 2020

SHAHBAZ et al. International Journal of Hydrogen Energy 45 (2020) 15166e15195

SHANGGUAN, Huayuan et al. In situ generated oxygen distribution causes maturity differentiation during electrolytic oxygen aerobic composting. Science of The Total Environment, p. 157939, 2022

SIEMENS, Silyzer 300 – Datasheet.

SILVEIRA, J. L., Sustainable Hydrogen Production Processes – Energy, Economic and Ecological Issues, Springer, 2017.

SMOLINKA, T., GÜNTHER, M., GARCHE, J. (2011) Status and development potential of water electrolysis for producing hydrogen from renewable sources. National Organization Hydrogen and Fuel Cell Technology, Berlin.

SOEL: Buttler, A. and H. Spliethoff; Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018, 82: p. 2440-2454, DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.003.

STIEGEL and RAMEZAN. Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future. Int j Coal Geol, 2006

SUNDIN, Camilla. Environmental Assessment of Electrolyzers for Hydrogen Gas Production. 2019

SUNDIN, Camilla. Environmental Assessment of Electrolyzers for Hydrogen Gas Production. 2019.

TAN et al. Catalytic steam reforming of tar for enhancing hydrogen production from biomass gasification: a review. Front Ene, 2020

TEZER et al. Biomass gasification for sustainable energy production: A review. Int J Hyd Energy, 2022

THOMAS, Denis. Hydrogenics – State of Play and Developments of Power-to-Hydrogen Technologies, February 2019.

TICIANELI, E.D.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica – Princípios e Aplicações. Edusp 2013.

TSOTRIDIS, G. and PILENGA, A., EU harmonized terminology for low-temperature water electrolysis for energy-storage applications, EUR 29300 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-90387-8, doi:10.2760/138987, JRC112082.

UBA _ German Environment Agency / Umweltbundesamt : Power-to-Liquids: Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel, Sept 2016

UNCC. Sustainable Bioenergy at the Heart of Global Net Zero. 26th Conference of the Parties to the UNFCCC Glasgow. November 2021

US Department of Energy. Hydrogen Strategy. Enabling a low-carbon Economy, 2020

WANG et al. Techno-economic analysis of biomass-to-hydrogen process in comparison with coal-to-hydrogen process. Energy, 2019

WBA. GLOBAL BIOENERGY STATISTICS, 2021.

YANG et al. Analysis of Hydrogen Production Potential Based on Resources Situation in China. E3S Web of Conferences (2019)

ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Progress in Energy and Combustion

Science, v. 36, n. 3, p. 307–326, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.

ZHANG, Jinxu et al. Life cycle assessment of three types of hydrogen production methods using solar ^{2}energy. International Journal of Hydrogen Energy, v. 47, n. 30, p. 14158-14168, 2022.

ZHANG, Jinxu et al. Life cycle assessment of three types of hydrogen production methods using solar energy. International Journal of Hydrogen Energy, v. 47, n. 30, p. 14158-14168, 2022.

ZHAO, Guangling et al. Life cycle assessment of H_2O electrolysis technologies. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 43, p. 23765-23781, 2020

H2BRASIL

www.quali-a.com/h2brasil

ISBN: 978-65-84854-23-9

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