

AVALIAÇÃO DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL COMO PRINCIPAL PROMOTOR
DO HIDROGÊNIO COMO VETOR ENERGÉTICO

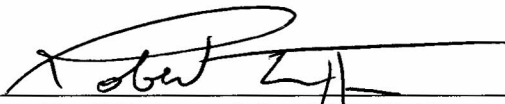
Marcelo Cerveira de Paula

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
PLANEJAMENTO ENERGÉTICO..

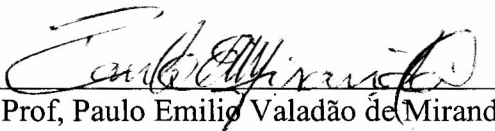
Aprovada por:



Prof. Aluisio Campos Machado, Ph.D.



Prof. Roberto Schaeffer., Ph.D.



Prof, Paulo Emilio Valadão de Miranda.



Dr. Eduardo Torres Serra, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2003

DE PAULA, MARCELO CERVEIRA

Avaliação das Pilhas a Combustível como
Principal Promotor do Hidrogênio como Vetor
Energético [Rio de Janeiro] 2003

X, 137 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Planejamento Energético, 2003)

Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Pilhas a Combustível
2. Fontes Alternativas de Energia

I . COPPE/UFRJ II. Título (série)

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese à memória de meu pai.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram para que eu pudesse atingir a mais esta meta:

Aos meus pais, que me proporcionaram a oportunidade de me educar.

A minha esposa, pelo apoio sempre presente.

Ao Aluisio, pela paciência e pelo estímulo a escrever.

A Shell Hydrogen, pelo interesse em me ajudar.

A Norma, por ter acreditado em mim.

A José Roberto e Ricardo Dutra, pelas dicas e pela amizade.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL COMO PRINCIPAL PROMOTOR DO HIDROGÊNIO COMO VETOR ENERGÉTICO

Marcelo Cerveira de Paula

Março/2003

Orientador: Aluisio Campos Machado

Programa: Planejamento Energético

A pilha a combustível representa uma quebra no paradigma do dueto motor a combustão interna-derivados de petróleo que predomina no mercado de energia desde o início do século XX. O uso desta tecnologia oferece grandes vantagens, contudo, seu desenvolvimento ainda está um pouco longe da comercialização em grande escala. Este trabalho visa descrever o avanço tecnológico da pilhas a combustível, os cenários e as tendências do mercado global de energia e avaliar se é possível a construção de uma economia baseada no hidrogênio como principal vetor energético, nos próximos 50 anos, tendo as pilhas a combustível como principal tecnologia de produção de eletricidade.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as partial fulfillment of the requirements
for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION OF FUEL CELLS AS THE PROMOTER OF HYDROGEN AS THE MAIN ENERGY CARRIER

Marcelo Cerveira de Paula

March/2003

Advisor: Aluisio Campos Machado

Department: Energy Planning

Fuel cells represent a shift turn on the paradigm of the couple internal combustion engine-oil products that prevailed in energy market since the beginning of the XX century. The use of this technology offers great advantages, but its development is still far from mass commercialization. This work describes the technological advance of the fuel cells, the tendencies and scenarios of the global energy market and evaluates if it is possible to construct a hydrogen economy with the fuel cells as the main technology for electricity production.

DEDICATÓRIA	III
AGRADECIMENTOS	IV
1. INTRODUÇÃO	1
2. CONCEITOS BÁSICOS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL	6
2.1. HISTÓRICO DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL	6
2.2. PRINCÍPIO GERAL DE FUNCIONAMENTO DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL	8
2.3. TERMODINÂMICA DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL	14
2.3.1 – <i>Cálculo do Potencial de uma Pilha a Combustível</i>	14
2.3.2 – <i>Cálculo da Eficiência de uma Pilha a Combustível</i>	15
2.4. COMPARAÇÃO ENTRE PILHAS A COMBUSTÍVEL E MÁQUINAS TÉRMICAS	18
3. TECNOLOGIA DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL	21
3.1. PILHA A COMBUSTÍVEL ALCALINA	21
3.1.1. <i>Princípio de Funcionamento</i>	21
3.1.2. <i>Estágio Atual de Evolução</i>	23
3.1.3 – <i>Principais Desafios</i>	25
3.2. PILHA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA POLIMÉRICA	26
3.2.1. <i>Princípio de Funcionamento</i>	26
3.2.2. <i>Estágio Atual de Evolução</i>	30
3.2.3. <i>Principais Desafios</i>	33
3.3. PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÁCIDO FOSFÓRICO	35
3.3.1. <i>Princípio de Funcionamento</i>	36
3.3.2. <i>Estágio Atual de Evolução</i>	39
3.3.3. <i>Principais Desafios</i>	40
3.4. PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO	41

3.4.1. Princípio de funcionamento	41
3.4.2. Estágio Atual de Evolução.....	44
3.4.3. Principais Desafios	48
3.5. PILHAS A COMBUSTÍVEL DE CARBONATO FUNDIDO (MCFC).....	49
3.5.1. Princípio de Funcionamento	49
3.5.2. Estágio Atual de Evolução.....	52
3.5.3. Principais Desafios	53
3.6. OUTROS TIPOS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL	54
3.6.1. Pilha a Combustível de Metanol Direto.....	54
3.6.2. Pilhas a Combustível Regenerativas	56
3.7. QUADRO GERAL DAS TECNOLOGIAS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL	58
4. DESCRIÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS PARA PILHAS A COMBUSTÍVEIS	59
4.1. DERIVADOS LÍQUIDOS DO PETRÓLEO	59
4.1.1. Produção.....	60
4.1.2. Transporte e Armazenagem	60
4.2. GASOLINA DE REFORMA.....	61
4.2.1. Produção.....	61
4.2.2. Transporte e Armazenagem	62
4.3. GÁS NATURAL	62
4.3.1. Produção.....	62
4.3.2. Transporte e Armazenagem	63
4.4. METANOL E ETANOL	64
4.4.1. Produção do Metanol	64
4.4.2. Transporte e Armazenagem - Metanol	66
4.4.3. Produção do Etanol.....	66

4.4.4. Transporte e Armazenagem - Etanol.....	67
4.5. HIDROGÊNIO	67
4.5.1. Produção do Hidrogênio.....	69
4.5.2. Transporte e Armazenagem	73
4.6. QUADRO GERAL DOS COMBUSTÍVEIS PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL	75
4.6. REFORMADOR DE COMBUSTÍVEL	78
5. APLICAÇÕES DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL	81
5.1. APLICAÇÕES EM TRANSPORTES.....	83
5.1.1. O Hiper carro.....	89
5.2. APLICAÇÕES PORTÁTEIS	91
5.3. APLICAÇÕES ESTACIONÁRIAS	93
5.3. INTEGRAÇÃO ENTRE APLICAÇÕES ESTACIONÁRIAS E TRANSPORTES.....	100
6. CENÁRIOS E TENDÊNCIAS PARA O MERCADO GLOBAL DE ENERGIA	102
6.1. CENÁRIO MUNDIAL ATUAL	103
6.1.1. Identificação do Processo de Globalização	103
6.1.2. Inovações Tecnológicas	104
6.1.3. Desenvolvimento Sustentável.....	105
6.2. TENDÊNCIAS NO MERCADO DE ENERGIA	106
6.3. A NOVA INDÚSTRIA DE ENERGIA	107
6.4. CENÁRIOS FUTUROS PARA O MERCADO MUNDIAL DE ENERGIA.....	110
7. OS MERCADOS DE ELETRICIDADE E AS PILHAS A COMBUSTÍVEL	119
7.1. VANTAGENS E DESVANTAGENS DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL.....	121
7.2. SEGMENTOS DE MERCADO, OPORTUNIDADES E BARREIRAS PARA AS PILHAS A COMBUSTÍVEL	123

7.2.1. Geração Centralizada de Grande Porte.....	123
7.2.2. Geração Descentralizada de Médio Porte	124
7.2.3. Geração Descentralizada de Pequeno Porte.....	125
7.2.4. Geração Remota Não Conectada a Rede	126
7.2.5. Mercado Automotivo.....	127
8 – CONCLUSÕES	129
9. BIBLIOGRAFIA.....	131

1. INTRODUÇÃO

O petróleo, o carvão e o gás natural são, nesta ordem, as fontes de energia primária predominantes na matriz energética mundial atualmente. O carvão foi a principal fonte de energia primária desde a revolução industrial até meados da década de 60. Atualmente as reservas de carvão mantêm-se praticamente estáveis, com pequenas variações percentuais nas diferentes classificações [1]. No entanto, apesar de o fornecimento deste energético não estar comprometido a longo prazo, sua produção e seu uso causam impactos negativos ao meio ambiente.

O petróleo começou a ser usado como fonte de energia na segunda metade do século XIX, porém foi ao longo do século XX que ele adquiriu a importância no mercado mundial de energia. O sucesso do motor a combustão interna sobre os carros elétricos no início do século XX e a conversão dos navios movidos a carvão para o uso do petróleo após a primeira guerra mundial foram dois fatores que influenciaram o aumento no consumo de petróleo [2].

Uma das vantagens do carvão, no início do século XX, era a proximidade das minas produtoras, dos principais centros consumidores. Com grandes minas na Inglaterra, Alemanha e EUA, por exemplo, era fácil distribuí-lo localmente. A facilidade no transporte de petróleo, tanto por via marítima quanto por via terrestre (em dutos), anulou a desvantagem de suas reservas ficarem longe dos mercados consumidores. A produção e o uso do petróleo também causam impactos negativos ao ambiente e muito se investe para desenvolver tecnologias menos poluidoras e mais eficientes para o uso do petróleo.

O gás natural é um combustível mais limpo que o carvão e o petróleo. Sua queima libera menos gases causadores do efeito estufa, o que é uma vantagem frente aos outros combustíveis fósseis. Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para utilizar o gás natural na produção de energia tanto no mercado de transportes quanto no mercado de geração estacionária [1].

O uso energia nuclear para gerar eletricidade teve um grande crescimento nas décadas seguintes a segunda guerra mundial. Acreditava-se que esta seria a energia do futuro. O controle do átomo para fins pacíficos traria uma energia limpa e barata. Porém, os custos e os riscos desta tecnologia não foram adequadamente analisados. Principalmente no que diz respeito a acidentes e ao rejeito produzido. Por outro lado, apesar de os custos de construção de uma usina nuclear serem elevados, esta é uma opção que não emite gases causadores do efeito estufa.

A busca de tecnologias de produção de energia menos dependentes do petróleo, mais eficientes e menos agressivas ao ambiente e a saúde das pessoas cresceu bastante desde a década de 70. No início era uma preocupação econômica, depois agregaram-se preocupações ambientais e políticas, ligadas a segurança nacional. Existem várias possibilidades em estudo, de grande e pequena escala, voltadas para o segmento de transporte ou para a geração estacionária. Destacam-se as seguintes:

- Solar
- Eólica
- Biomassa
- Hidráulica de pequeno porte
- Ondas e marés

- Geotérmica
- Hidrogênio

Cada uma destas fontes de energia têm suas vantagens, desvantagens e especificidades, que determinam sua aplicação mais adequada. A energia solar é bastante dispersa e necessita de uma grande área de captação. É uma fonte de energia bastante desenvolvida tecnologicamente e já é comercializada mundialmente, todavia, é mais adequada a produção em pequena escala. A energia eólica também é dispersa e depende da disponibilidade de ventos em velocidade adequada. Contudo, também é bastante evoluída tecnologicamente e disponível comercialmente.

A biomassa é utilizada mundialmente utilizando os recursos característicos de cada região. Um dos maiores programas de uso de biomassa como fonte de energia foi o Proalcool. A energia hidráulica de pequeno porte depende da disponibilidade de rios com características que permitam o aproveitamento hidráulico. É um recurso bastante utilizado, porém os locais adequados para o aproveitamento são limitados. O uso da energia de ondas e marés depende obviamente da geografia regional. Só podem ser aproveitadas nos locais onde há mar e rios. Além disso a tecnologia ainda está em desenvolvimento. A energia geotérmica depende da disponibilidade local de afloramentos de magma em quantidade suficiente para ser aproveitado comercialmente. É uma fonte de energia bastante utilizada e a tecnologia é bastante conhecida.

O hidrogênio não é propriamente uma fonte de energia, mas sim um vetor energético, assim como a eletricidade. O hidrogênio pode ser utilizado como combustível dos foguetes espaciais ou na produção de eletricidade para estas naves. No segundo

caso, é necessário um dispositivo para transformar a energia química em energia elétrica. Este dispositivo chama-se pilha a combustível¹. Neste trabalho será estudada a tecnologia de produção de eletricidade usando pilhas a combustível. A tecnologia de pilhas a combustível chama a atenção pela sua versatilidade: não tem restrições regionais e não depende do clima, pode ser usada em pequena ou grande escala, é modular e pode ser aplicada tanto no segmento de transportes quanto na geração estacionária e na microgeração portátil.

Por outro lado, é uma tecnologia em desenvolvimento, com poucos casos já em estágio comercial. Esta é uma tecnologia de geração de eletricidade eficiente e bastante promissora, que tem recebido investimentos de diversas empresas em todo mundo.

O objetivo deste trabalho é descrever o atual estágio de desenvolvimento das pilhas a combustível, descrever o atual contexto do mercado de energia e suas tendências e, a partir daí, analisar se será possível desenvolver uma economia baseada no hidrogênio como principal vetor energético utilizando as pilhas a combustível como a tecnologia de produção de eletricidade.

Outra motivação para este trabalho é justamente a diversidade de aplicações que as pilhas a combustíveis podem ter e, principalmente, o fato de poderem ser utilizadas na

¹ Há uma controvérsia entre o uso dos termos “pilha a combustível” e “célula a combustível”. A denominação “célula a combustível” é uma tradução literal do termo em inglês *fuel cell*. O termo “pilha a combustível” originou-se do dispositivo eletroquímico “pilha”, que neste caso específico pode ser considerado como uma variação do dispositivo original. Neste trabalho será usado o termo “pilha a combustível” por se considerar o mais correto.

indústria de transporte. É um grande avanço rumo a um futuro mais limpo, já que os automóveis são uma grande fonte de poluição.

O assunto é amplo e para não perder o foco da discussão proposta, alguns temas não farão parte deste trabalho ou serão tratados de forma mais superficial. O impacto da pilha a combustível na redução dos gases causadores do efeito estufa é relevante para o desenvolvimento sustentável da sociedade e um dos seus pontos fortes, mas é um assunto que por si só cabe, e merece, uma tese e poderá ser abordado em trabalhos futuros. Outro tema relevante, e até relacionado com o anterior, é o papel das pilhas a combustível na criação de um modelo de desenvolvimento energético sustentável para a sociedade. Tema bastante complexo e que trabalha com conceitos ainda em formação e necessita de estudo mais aprofundado.

2. CONCEITOS BÁSICOS DE PILHAS A COMBUSTÍVEL

2.1. Histórico das Pilhas a Combustível

As pilhas a combustível são conhecidas há bastante tempo. A descoberta do princípio de funcionamento das pilhas a combustível é atribuída a um professor da Universidade de Bale, Christian Friedrich Schönbein [3]. A primeira pilha a combustível baseada na eletrólise reversa foi construída por Sir William Grove, um pesquisador britânico, contemporâneo de Michael Faraday, em 1839. Grove construiu uma pilha a combustível usando ácido sulfúrico como eletrólito e catalisador de platina. A primeira tentativa de transformar o invento de Grove em um dispositivo de uso prático foi feita pelos cientistas britânicos Ludwig Mond e Charles Langer em 1889. A tentativa não deu certo por causa do elevado custo do catalisador de platina e da baixa densidade de potência. Estes dois pesquisadores foram os primeiros a chamar o dispositivo de *fuel cell* [4].

O desenvolvimento das pilhas a combustível de alta temperatura iniciou em 1899, através da pesquisa com eletrólitos sólidos feita por Nernst. A primeira pilha a combustível a operar a 1000°C foi construída por Baur e Preis em 1937. Francis T. Bacon desenvolveu uma pilha a combustível alcalina, tendo como eletrólito uma solução de hidróxido de potássio e níquel como catalisador. Isto permitiu reduzir o custo de montagem da pilha, pois eliminou o uso de platina [4]. Em 1959 Bacon montou em parceria com um fabricante de equipamentos agrícolas um trator movido a pilha a combustível alcalina e um motor elétrico.

No início da década de 50 a General Electric (GE) iniciou sua pesquisa em pilhas a combustível e seus cientistas foram os primeiros a montar uma pilha a combustível com eletrólito de membrana polimérica. Em 1965 a nave espacial Gemini 5 foi equipada com as pilhas a combustível de membrana polimérica da GE para fornecer eletricidade [4]. Em paralelo ao trabalho da GE, Bacon desenvolveu em conjunto com a Pratt and Whitney uma pilha a combustível alcalina visando também o programa espacial. Esta foi escolhida para equipar as naves do programa Apollo [5]. Além de ter se provado uma excelente fonte de energia, as pilhas a combustível ainda geravam como subproduto a água que era utilizada pelos astronautas.

Depois desse episódio a GE resolveu vender sua divisão de pilhas a combustível. Ao final da década de 70 surgiu um novo participante no mercado, que viria se tornar o líder mundial em tecnologia de pilhas a combustível de membrana polimérica. A Ballard é uma empresa canadense que realizou um importante trabalho de pesquisa e desenvolvimento testando novos materiais e buscando a redução de custos de fabricação de pilhas a combustível de membrana polimérica [4]. A Ballard foi uma das empresas que capitaneou o desenvolvimento das pilhas a combustível nas últimas duas décadas.

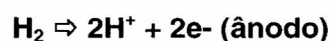
As pilhas a combustível poderiam já ser parte do nosso dia-a-dia não fosse o sucesso do motor a combustão interna sobre o motor elétrico no início do século passado. Outros fatores também influenciaram no desenvolvimento de outras tecnologias em detrimento das pilhas a combustível. O sucesso da máquina a vapor e a farta disponibilidade de carvão a preços baixos para alimentá-la. Em seguida o sucesso do petróleo como fonte de energia, também a preços baixos. E não menos importante, a

dificuldade e os custos de obtenção dos materiais necessários a construção e ao funcionamento das pilhas.

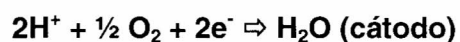
2.2. Princípio Geral de Funcionamento das Pilhas a Combustível

Uma pilha a combustível é algo parecido com uma pilha comum. Ambas convertem energia química diretamente em uma forma de energia mais útil, eletricidade (e calor como subproduto). Mas a pilha tem uma vida útil limitada pela quantidade finita de reagentes. Diferentemente, a pilha a combustível pode teoricamente produzir energia continuamente enquanto for alimentada com reagentes.

Reação geral:



Equação 1

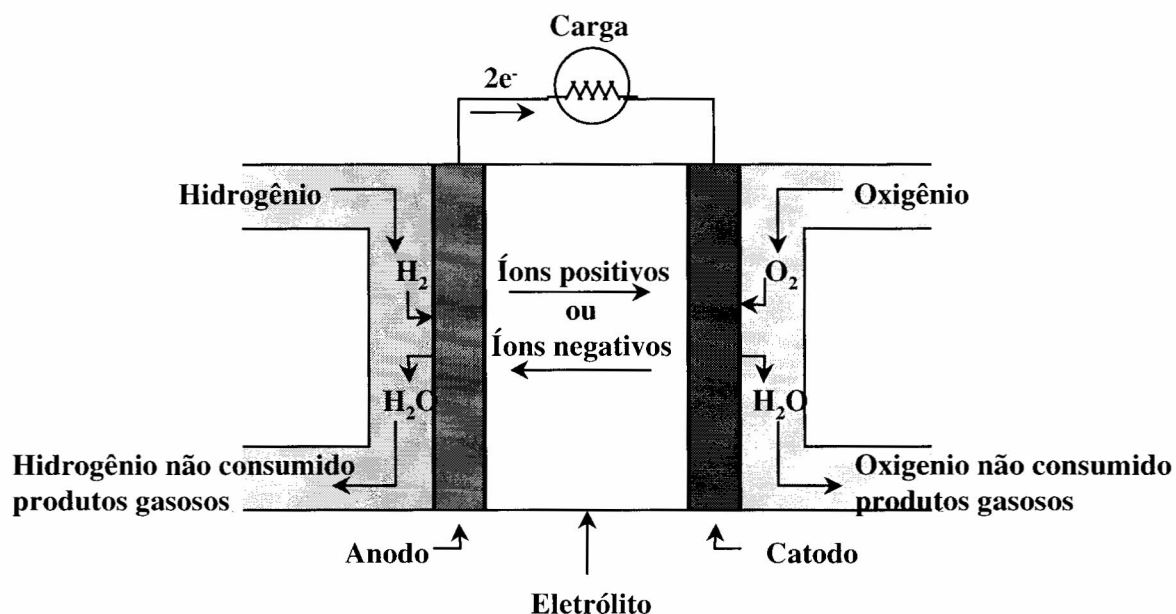


Equação 2

A pilha a combustível é um dispositivo eletroquímico que, genericamente², promove a reação de H_2 com O_2 produzindo H_2O e uma corrente elétrica durante o processo. Na eletrólise a água é separada em seus componentes básicos em presença de um eletrólito e com a passagem de uma corrente elétrica. Algumas pilhas a combustível fazem a operação inversa a eletrólise.

² Excetua-se o caso das pilhas a combustível de eletrólito de carbonato fundido.

Figura 1 - Esquema de geral de funcionamento de uma pilha a combustível



Fonte – Referência [6], com adaptações.

A pilha a combustível é composta basicamente de uma entrada para alimentação de hidrogênio junto ao ânodo, catalisadores, um eletrólito, uma entrada para alimentação de oxigênio junto ao cátodo e saída para os subprodutos e excesso de reagentes, conforme mostra a **Figura 1**. Os produtos de reação são eletricidade, calor e água na forma líquida ou vapor. Diferentemente do motor de combustão interna, o combustível (hidrogênio) e o oxidante (oxigênio - comumente ar) entram separados no sistema, o hidrogênio no ânodo e o ar no cátodo. A espécie iônica que migra pelo eletrólito pode ser um cátion ou um ânion, dependendo do tipo da célula. Isto também influencia o local de formação de água, que poderá ser no cátodo ou no ânodo.

Simplificadamente, o processo pode ser descrito assim: cada hidrogênio perde um elétron no ânodo ficando em sua forma catiônica H^+ , este íon migra através eletrólito para o cátodo. Os elétrons que são liberados no ânodo saem por um circuito externo gerando uma corrente e retornam a pilha pelo cátodo. Cada oxigênio ganha 2 elétrons

no cátodo, assumindo sua forma aniônica O^{2-} até a chegada dos íons de hidrogênio, quando então, reagem para formar água.

O projeto da maioria das pilhas a combustível é semelhante, diferenciando-se principalmente pelo eletrólito e temperatura de trabalho. O eletrólito é o principal diferenciador das pilhas a combustível, vindo deles a denominação de cada tipo de pilha (ver **Tabela 1**). Existem alguns subtipos que são variações principais dos tipos de pilha a combustível.

Um eletrólito é um meio condutor iônico. Na pilha a combustível, o eletrólito, que pode estar na forma líquida ou sólida, é o responsável pelo transporte de reagentes dissolvidos e cargas iônicas entre os eletrodos. O eletrólito também é responsável por vedar a passagem das correntes gasosas de oxidante e combustível evitando um contato direto.

O catalisador é um elemento chave na dissociação do hidrogênio e do oxigênio. Uma das principais fontes de estudo em pilhas a combustível gira em torno do aumento da eficiência e redução da carga dos catalisadores. Geralmente feito de metal nobre, é um dos componentes mais caros das pilhas a combustível, diminuir seu custo tornou-se imperativo para aumentar a viabilidade econômica desta fonte de energia. Os catalisadores são depositados sobre os eletrodos. Os eletrodos são feitos de material poroso que têm como principais funções: catalisar as reações de ionização e deionização dos reagentes, conduzir os elétrons liberados nas reações e servir de barreira para que os gases migrem de um lado para outro antes de ocorrer a reação [8].

Tabela 1 – Nomenclatura, eletrólito e temperatura de trabalho

NOME	SIGLA	ELETROLITO	TEMPERATURA (°C)
Pilhas a combustível alcalinas	AFC ³	Solução de KOH	50 ~ 220
Pilhas a combustível de membrana polimérica	PEMFC ⁴	Polímero perfluorado	40 ~ 125
Pilhas a combustível a metanol direto	DMFC ⁵	Polímero perfluorado	80 ~ 140
Pilhas a combustível a etanol direto	DEFC ⁶	Polímero perfluorado	100 ~ 130
Pilhas a combustível de ácido fosfórico	PAFC ⁷	Ácido ortofosfórico	150 ~ 220
Pilhas a combustível de óxido sólido	SOFC ⁸	Zircônia estabilizada com yttria	900 ~ 1000
Pilhas a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária	ITSOFC ⁹	Óxidos de cério	600 ~ 800
Pilhas a combustível de carbonato fundido	MCFC ¹⁰	Carbonatos de Li e K	600 ~ 700

Fonte – Montagem do autor a partir das referências [7, 8].

³ **AFC** – do Inglês *Alkaline Fuel Cells*.

⁴ **PEMFC** – do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*.

⁵ **DMFC** – do inglês *Direct Methanol Fuel Cells*.

⁶ **DEFC** – do inglês *Direct Ethanol Fuel Cells*.

⁷ **PAFC** – do inglês *Phosphoric Acid Fuel Cells*.

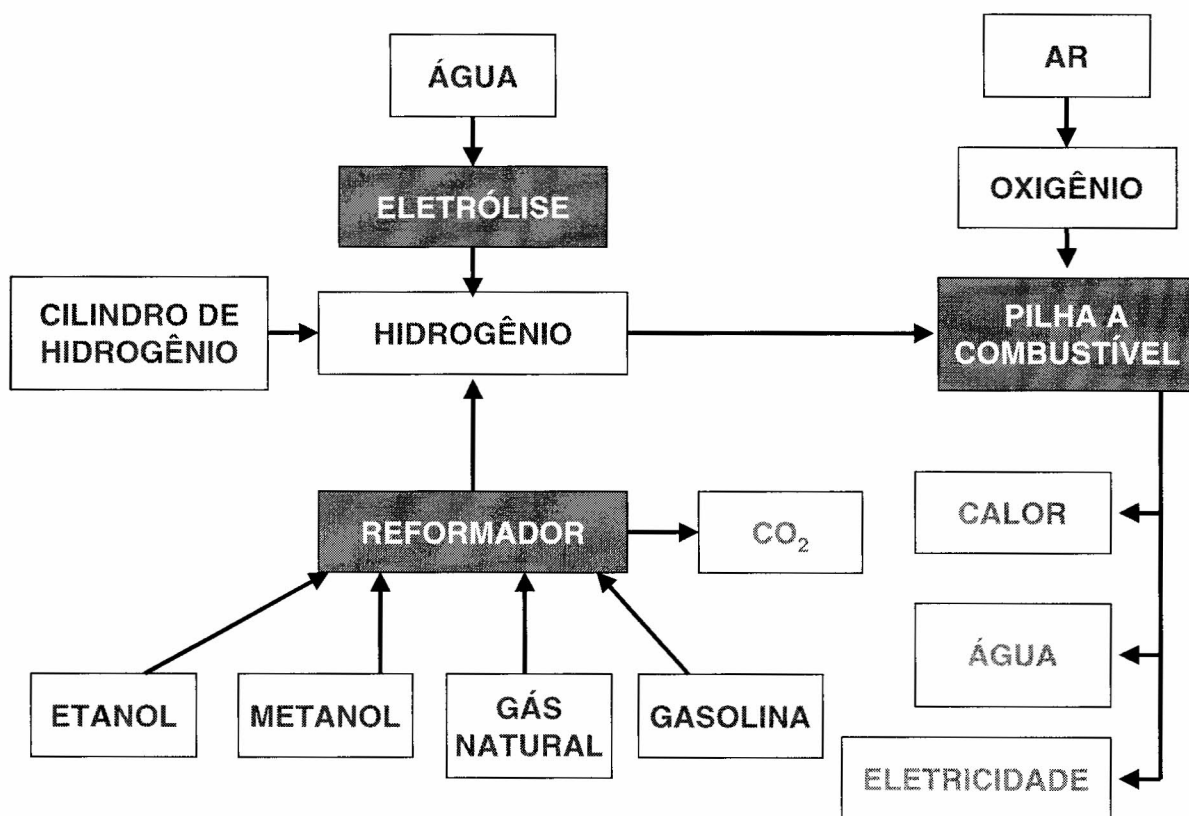
⁸ **SOFC** – do inglês *Solid Oxide Fuel Cells*.

⁹ **ITSOFC** – do inglês *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*.

¹⁰ **MCFC** – do inglês *Molten Carbonate Fuel Cells*.

O hidrogênio não é prontamente disponível na natureza, portanto, o funcionamento de uma pilha está condicionado a uma fonte de hidrogênio. Esta fonte pode vir de vários compostos químicos como hidrocarbonetos (gás natural, gasolina), derivados de biomassa (etanol, metanol) e até da própria água (ver **Figura 2**). Os processos de obtenção variam e podem ser em pequena ou larga escala. Para os veículos movidos a pilha a combustível existe uma grande discussão sobre qual a melhor forma de obter o hidrogênio, as opções são o abastecimento com combustíveis orgânicos e produção de hidrogênio *in situ*, ou abastecimento com o próprio hidrogênio derivado de produção em larga escala.

Figura 2 – Esquema geral de uma pilha e seus equipamentos de apoio

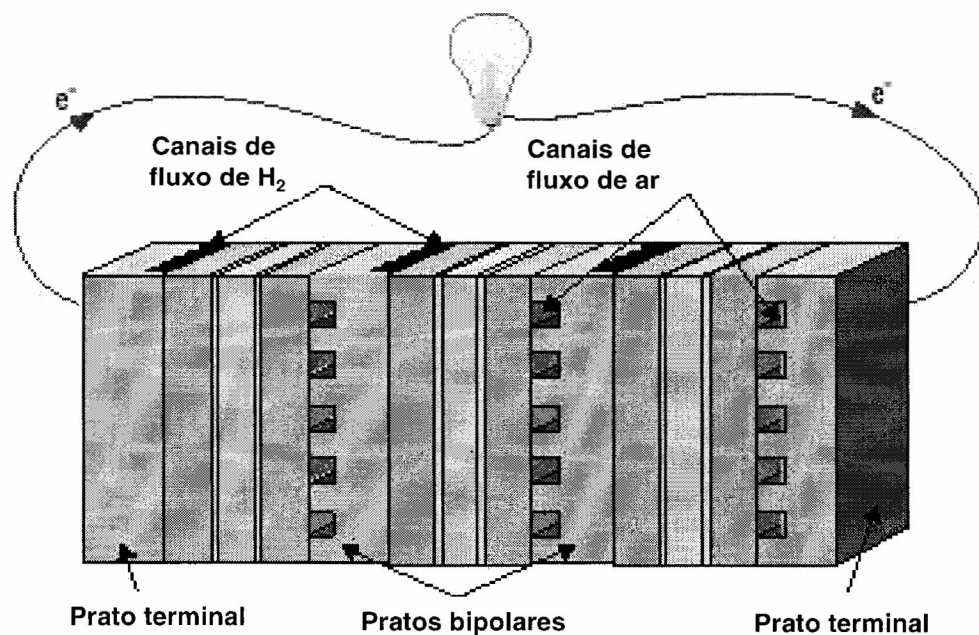


Fonte – Referência [9], com adaptações.

Em função dos diferentes tipos de configuração, temperatura de trabalho, custo, estágio de desenvolvimento e tipo de combustível cada pilha é melhor adaptável a um tipo de aplicação. Por exemplo, as pilhas de membrana polimérica têm sido muito usadas pela indústria automotiva para testes em veículos de passeio e de carga.

Uma única pilha, teoricamente, tem capacidade para gerar uma diferença de potencial em torno de 1.18V apenas. Para tornar viável sua utilização é necessário conectar várias pilhas em série, formando um módulo (ver **Figura 3**). O número de módulos dependerá da potência requerida pela aplicação e do desempenho de cada pilha. A potência de um módulo pode variar de poucos quilowatts a várias centenas. Os módulos também podem ser conectados aumentando ainda mais a potência gerada.

Figura 3 – Módulo com pratos mostrando o fluxo de reagentes



Fonte – Referência [10].

2.3. Termodinâmica das Pilhas a Combustível

2.3.1 – Cálculo do Potencial de uma Pilha a Combustível

O potencial de equilíbrio de uma pilha a combustível depende das reações eletroquímicas que acontecem no seu interior. Isto significa que, como cada tipo de pilha têm um diferente conjunto de reações, cada uma terá um potencial diferente. O potencial de equilíbrio é calculado através da equação de Nernst [8], que para uma pilha H_2/O_2 tem a forma:

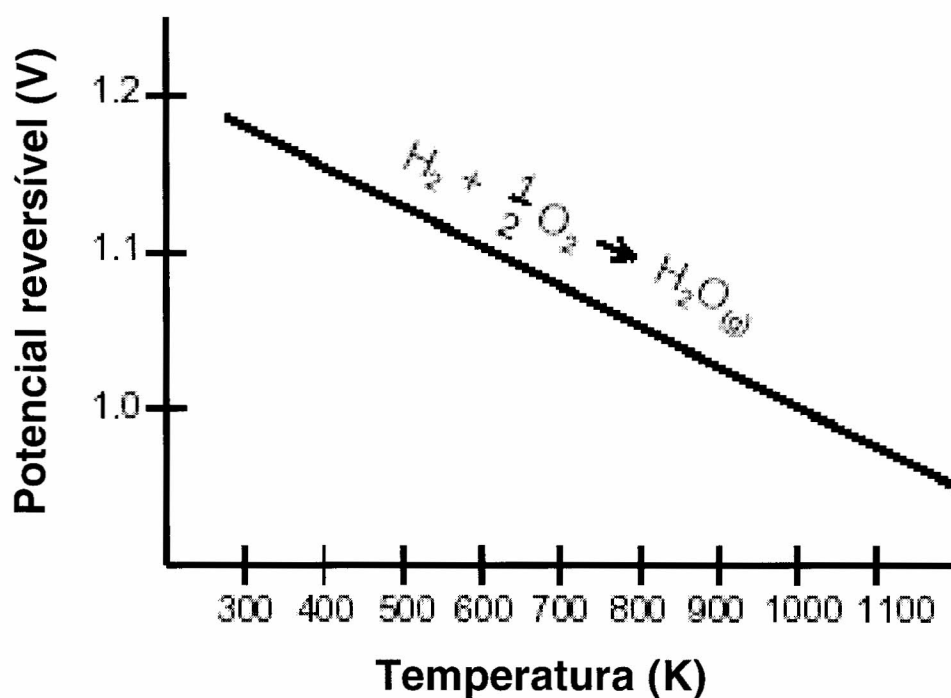
$$E = E^\circ + (RT / 2F) \ln [(P_{H_2})(P_{O_2}^{1/2}) / P_{H_2O}] \quad \text{Equação 3}$$

Onde **E** é o potencial de equilíbrio, **E°** é o potencial padrão, **R** é a constante universal dos gases, **T** é a temperatura absoluta, **F** é a constante de Faraday e **P** é a pressão parcial de cada gás. O potencial padrão é o potencial da pilha operando na condição padrão de temperatura e pressão (298K e 1atm). A equação de Nernst calcula o potencial ideal de equilíbrio em temperaturas e pressões diferentes das ideais. O potencial ideal (**E°**) para uma pilha H_2/O_2 é 1,229V, considerando água líquida como produto, e 1,18V, considerando água vapor como produto.

Outras considerações podem ser feitas para aproximar mais o cálculo da realidade, como por exemplo, se for considerado o uso de ar ao invés de oxigênio, e o gases úmidos ao invés de secos, a voltagem máxima obtida para a pilha a combustível H_2 /ar se reduz para 1,16 V, mantendo a pressão em 1 atm [10].

Vale a pena ressaltar que o potencial ideal (E°) varia inversamente com a temperatura, como mostra a **Figura 4**. Essa figura foi construída considerando a vaporização da água no produto da reação.

Figura 4 – Potencial ideal de uma pilha H_2/O_2 em função da temperatura



Fonte – Referência [8].

2.3.2 – Cálculo da Eficiência de uma Pilha a Combustível

O principal fundamento de uma pilha a combustível é um processo eletroquímico onde ocorre uma reação de oxidação e em contrapartida uma reação de redução. A eficiência de qualquer processo que transforma energia em trabalho pode ser definida pelo trabalho produzido dividido pelo calor que entra no processo [11].

$$\eta = W / Q$$

Equação 4

Segundo a primeira lei da termodinâmica, a variação na energia interna é causada pelo fluxo de calor para o sistema e pelo trabalho exercido pelo sistema, de forma que:

$$dU = dQ - dW$$

Equação 5

Em uma pilha a combustível considera-se dois tipos de trabalho: o trabalho elétrico e o trabalho mecânico (pdV). A **Equação 5** fica, então:

$$dU = dQ - pdV - dW_{elec}$$

Equação 6

A entalpia é definida como a energia interna mais o produto da pressão pelo volume. Pode-se desenvolver até colocá-la em função da energia interna conforme descrito a seguir:

$$dH = dU + d(pV)$$

Equação 7

$$dU = dH - Vdp - pdV$$

Equação 8

Considerando a pressão constante nesse processo e substituindo a **Equação 8** na **Equação 6** e fazendo as devidas simplificações, tem-se que:

$$dH = dQ - dW_{\text{elec}}$$

Equação 9

Para um processo reversível o calor (dQ) é definido como TdS , onde S é a entropia do sistema. Fazendo esta substituição na **Equação 9** e rearranjando em função do trabalho:

$$dW_{\text{elec}} = - (dH - TdS)$$

Equação 10

Como $dH - TdS$ é exatamente a energia livre de Gibbs (ΔG_R) e o calor que entra no processo (a energia inicial) é o negativo da variação de entropia ($Q = - \Delta H_R$) da reação, a eficiência pode finalmente ser definida como:

$$\eta = \Delta G_R / \Delta H_R$$

Equação 11

Para uma pilha a combustível H_2/O_2 operando nas condições padrão de temperatura e pressão e tendo água líquida como produto, a eficiência teórica é dada por [10]:

$$\eta = [-285.800 \text{ J} - (298 \text{ K})(-163,2 \text{ J/K})] / -285.800$$

$$\eta = 83\%$$

A dedução anterior pode também levar ao cálculo do potencial teórico da pilha. O potencial padrão (E°) é função do negativo da energia livre de Gibbs (ΔG) dividida pelo número de elétrons (n) envolvidos na reação multiplicado pela constante de Faraday ($F=96.487 \text{ J/V}$) [6]. Fazendo as devidas substituições chega-se a conclusão que para uma pilha de H_2/O_2 (ambos isentos de umidade), tendo água líquida como produto,

operando a 1 atmosfera de pressão e a temperatura de 25°C (298 K), o potencial ideal da pilha é 1,229V. Este resultado confere com o anteriormente citado na equação de Nernst.

$$E^{\circ} = - \Delta G/nF \quad \text{Equação 12}$$

$$= - (-237.200 \text{ J}/2 \times 96.487 \text{ J/V})$$

$$= 1,229 \text{ V}$$

2.4. Comparação entre Pilhas a Combustível e Máquinas Térmicas

Uma máquina térmica produz trabalho pela transferência de calor entre dois reservatórios de temperatura. Na prática, isto significa que a máquina recebe calor a uma determinada temperatura, produz trabalho e rejeita calor a uma temperatura mais baixa que a inicial. Sua eficiência é determinada pelo ciclo de Carnot. O ciclo de Carnot é idealizado para que todo trabalho feito sobre e pelo sistema seja reversível e adiabático e todo fluxo de calor para e do sistema seja reversível e isotérmico [11]. A eficiência máxima de Carnot é definida pela fórmula a seguir:

$$\text{Eficiência Máxima de Carnot} = \{ T_1 - T_2 \} / T_1 \quad \text{Equação 13}$$

Sendo T_1 a temperatura de entrada no sistema e T_2 a temperatura de saída. A eficiência será máxima quando T_2 tende a zero (zero absoluto) ou T_1 tende ao infinito. Mesmo em condições ideais, uma máquina operando no Ciclo de Carnot não pode converter todo calor gerado em energia mecânica. O que não é convertido se perde.

Portanto, máquinas térmicas tendem a trabalhar em temperaturas elevadas para aumentar sua eficiência, todavia, isso encarece o processo devido ao uso de materiais especiais. Em geral, a temperatura dos gases na entrada de uma turbina é 1200°C (1473 K) e a temperatura de saída fica em torno de 400°C (673 K), para este caso a eficiência seria aproximadamente 54%. A temperatura ambiente e a pressão atmosférica, também são fortes influenciadores da eficiência de turbinas a gás, em alguns casos o ar de entrada nos queimadores deve ser resfriado para aumentar sua eficiência.

Em um artigo, Lutz [11] fez uma comparação termodinâmica entre as pilhas a combustível e o ciclo de Carnot. Em seu trabalho, Lutz demonstra que a expressão de eficiência máxima de uma pilha a combustível pode ser derivada da análise do ciclo de Carnot onde o calor que entra no sistema vem da mesma reação. A eficiência de Carnot resulta da aplicação da segunda lei da termodinâmica a uma máquina térmica perfeita. Este processo pode receber o calor de qualquer fonte, até de uma reação química, e não haverá nenhum outro processo capaz de extrair trabalho do mesmo combustível com maior eficiência. Portanto qualquer processo que se proponha a fazê-lo estará violando a segunda lei da termodinâmica. A **Figura 5** apresenta uma comparação entre a eficiência típica de algumas tecnologias de produção de eletricidade e as pilhas a combustível.

3. TECNOLOGIA DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL

3.1. Pilha a Combustível Alcalina

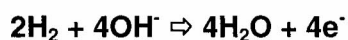
As pilhas a combustível alcalinas tiveram grande sucesso na aplicação espacial durante os anos 60 e tiveram um papel de liderança no desenvolvimento comercial das pilhas a combustível. Apesar do pioneirismo, as pilhas a combustível alcalinas foram um pouco ofuscadas pelo rápido desenvolvimento das pilhas a combustível de membrana polimérica nas décadas seguintes. Todavia, ainda há fabricantes interessados em seu desenvolvimento como, por exemplo, a Zevco [12].

3.1.1. Princípio de Funcionamento

As pilhas a combustível alcalinas são assim chamadas porque operam com uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito. Esta solução pode ter uma concentração de 30-50% em peso para pilhas projetadas para trabalhar a temperatura de até 120°C, e concentração da ordem de 85% em peso para pilhas projetadas para trabalhar até 260°C [8].

A pilha a combustível alcalina funciona com alimentação de hidrogênio como combustível e oxigênio (ar) como oxidante. O hidrogênio chega ao ânodo e reage com o íon hidroxila (OH^-) formando água e liberando elétrons que saem por um circuito externo. No cátodo o oxigênio reage com a água e mais os elétrons que chegam do circuito, e forma íons hidroxila. As reações que ocorrem durante o processo estão descritas abaixo.

Reação do ânodo:



Equação 14

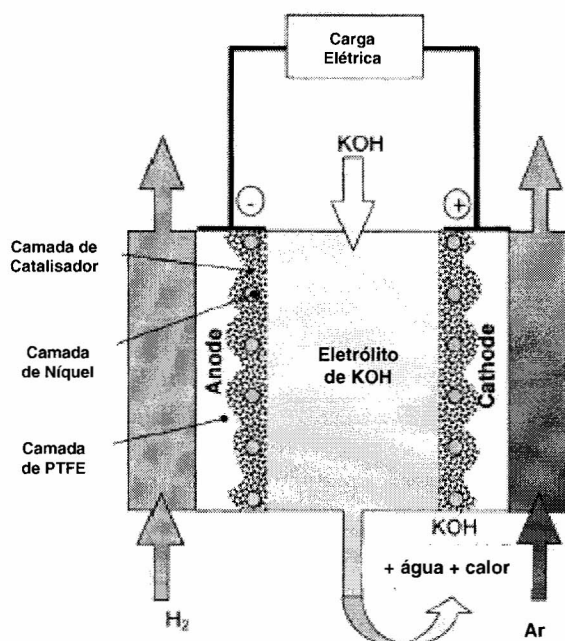
Reação do cátodo:



Equação 15

Os eletrodos são feitos de duas camadas. Uma camada feita de um material orgânico poroso e hidrofóbico para evitar que o eletrólito migre de encontro aos gases. A outra camada é feita de uma mistura de negro de fumo, catalisador e um polímero fluorado (poli tetra flúor etileno – PTFE). O catalisador é feito geralmente de ligas de níquel, mas também é comum o uso de outros metais nobres. A **Figura 6** mostra um diagrama esquemático de uma pilha a combustível alcalina.

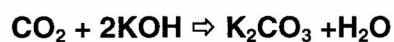
Figura 6 – Diagrama esquemático de uma pilha a combustível alcalina



Fonte – Referência [12].

Uma das restrições desta tecnologia é a necessidade de gás oxidante, geralmente ar, com baixos teores de dióxido de carbono (CO₂). O H₂, alimentado ao ânodo, também deve ser puro. O CO₂ reage com o eletrólito formando precipitado de carbonato de potássio (conforme a reação descrita abaixo) que pode levar ao entupimento dos poros dos eletrodos ou ao bloqueio do fluxo de eletrólito [12]. A corrente de oxidante é purificada fazendo-a passar por um lavador de gases com soda cáustica. Esta é uma técnica que funciona bem, porém, ainda enfrenta problemas de custo e gera uma necessidade de manutenção periódica.

Reação de formação de carbonato:



Equação 16

3.1.2. Estágio Atual de Evolução

A pilha a combustível alcalina teve seu desenvolvimento ofuscado pela pilha de membrana polimérica desde a década 80. As atividades de pesquisa e desenvolvimento desta tecnologia ficaram praticamente estagnadas durante a década de 90. Os principais investidores privados nesta tecnologia são a americana United Technologies, a inglesa Zetek (através de suas subsidiárias) e a canadense Astris Energi. A United Technologies é a fornecedora de pilhas a combustível para o programa espacial americano. Sua pretensão no mercado de pilhas a combustível não vai além disso [12].

A Zetek é a líder em tecnologia de pilhas a combustível alcalinas desenvolve pilhas alcalinas tanto para transporte quanto para aplicações estacionárias. Desde 1998 a Zevco [13], uma de suas subsidiárias, desenvolve protótipos de taxi equipados com pilha a combustível na Inglaterra. Recentemente a Zetek anunciou a construção de uma linha de montagem na Alemanha, com capacidade de produção superior a toda a produção mundial combinada [12]. A Astris desenvolveu pilhas alcalinas H_2/ar com elevada tolerância a dióxido de carbono, além de trabalhar com materiais de baixo custo na confecção de seus protótipos [14].

Em pilhas alcalinas que operam pressurizadas, basicamente utilizadas em aplicações espaciais, o desempenho reportado [12] é impressionante. Uma pilha H_2/O_2 operando a $100^\circ C$ e pressão de 4-4,5atm a densidade de corrente obtida foi de $3,2A/cm^2$ com voltagem de 600mV. Para efeito de comparação, a Zevco reportou [12] recentemente ter obtido uma densidade de corrente de $0,1A/cm^2$ com voltagem de 670mV operando a pressão ambiente. Contudo, não há nenhum sinal de grande melhoria na densidade de corrente ou de potência nos próximos anos.

Uma configuração alternativa foi testada [12] usando uma membrana alcalina sólida, mas não houve muito progresso nesta iniciativa. Seria um caminho interessante, pois poderia combinar as vantagens de um eletrólito sólido com a vantagem de uma cinética mais veloz no ânodo das pilhas a combustível alcalinas.

Outra configuração alternativa é a que apresenta o eletrodo em um leito fluidizado. Nesta configuração o eletrodo está sob a forma de partículas que são misturadas ao eletrólito em um leito através do qual o gás reagente flui. Uma membrana separa as reações de ânodo e cátodo e eletrodos são colocados dentro do leito fluidizado para

coletar a corrente formada. É uma abordagem completamente nova desta tecnologia, que está ainda em seu início e poderá se desenvolver mais no futuro.

3.1.3 – Principais Desafios

Um dos principais desafios das pilhas a combustível alcalinas é melhorar seu desempenho perante seu maior concorrente, as pilhas a combustível de membrana polimérica. Os principais focos de desenvolvimento são:

- Aumentar a tolerância ao CO_2 ;
- Melhorar o sistema de purificação do oxidante (ar);
- Melhorar o desempenho das pilhas alcalinas H_2/ar ;
- Desenvolver processos de produção em massa que permitam uma redução no custo de fabricação;
- Desenvolver novas arquiteturas de construção, como a de leito fluidizado;
- Reduzir o volume, o peso e o custo dos módulos;
- Melhorar o desempenho dos eletrodos testando novos materiais;
- Aumentar a eficiência dos sistemas de recirculação dos reagentes e do eletrólito;
- Aumentar a eficiência do gerenciamento de calor e água do sistema.
- Minimizar a necessidade de manutenção periódica do eletrólito e da solução de lavagem do ar.

3.2. Pilha a Combustível de Membrana Polimérica

As pilhas deste tipo têm este nome porque seu eletrólito é composto por uma membrana polimérica sólida. Também pode ser denominada de pilha a combustível de polímero sólido (*Solid Polymer Fuel Cell* – SPFC) ou de pilha a combustível de troca de prótons (*Proton Exchange Fuel Cell* – PEFC).

Este tipo de pilha trabalha a temperaturas mais baixas que os outros (ver **Tabela 1**), por isso, pode iniciar a produção de energia mais rápido. As pilhas a combustível de membrana polimérica têm a maior densidade de potência dentre todos os tipos de pilhas¹¹, mas em contrapartida, geralmente têm a menor eficiência.

As pilhas a combustível de membrana polimérica encontram aplicação em sistemas de pequeno porte, em módulos com potência variando de poucos Watts a vários quilowatts. Um simples conjunto pode gerar 0,5 – 1 A/cm², a 0,5 – 0,7 V. Para obter uma tensão maior as pilhas unitárias são conectadas em série, formando módulos. O campo de aplicação vai de veículos de pequeno e médio porte e geração distribuída residencial, em pequenos geradores portáteis que poderão substituir motores a diesel, a aplicações menores substituindo as pilhas e baterias usadas atualmente para alimentar telefones móveis, computadores portáteis e brinquedos.

3.2.1. Princípio de Funcionamento

O princípio de funcionamento de uma pilha de membrana polimérica é simples. O hidrogênio (H₂) entra em contato com o catalisador no ânodo e sofre oxidação

¹¹ A única exceção fica apenas para as AFC usadas na indústria aeroespacial.

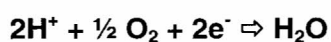
perdendo dois elétrons (um para cada átomo de hidrogênio). O hidrogênio não é totalmente consumido no ânodo, a corrente gasosa que sai do módulo ainda é rica em reagente e pode ser reaproveitada. Os elétrons oriundos do ânodo são retirados por um circuito gerando a corrente elétrica. O íon formado migra pelo eletrólito até chegar ao cátodo, onde se combina com o oxigênio que sofreu a redução, recebendo dois elétrons (dois para cada átomo de oxigênio). Estas duas substâncias se combinam e forma-se água, que sai na forma líquida se a pilha trabalha em temperatura menor do que 100°C.

Reação anódica:



Equação 17

Reação catódica:



Equação 18

O ânodo e o cátodo são conectados na parte de fora por placas feitas de grafite. Estas placas possuem canais por onde passam os reagentes. No lado do cátodo passa a corrente de oxidante e no lado do ânodo passa a corrente de hidrogênio. As placas também fazem contato elétrico e conduzem a corrente para fora do circuito. Existem placas bipolares que são a junção entre uma pilha e outra e são usadas para conectar as pilhas em série. As placas bipolares foram um artifício inventado para reduzir o volume e peso da pilha substituindo duas placas coletoras de corrente por apenas uma. Estas placas são feitas de material impermeável a gases, para evitar que o oxigênio e hidrogênio se encontrem por um curto-circuito e se combinem fora da pilha o que causaria a perda dos elétrons envolvidos nesta reação.

O eletrólito deste modelo de pilha a combustível é uma membrana de um polímero perfluorado sólido. Ela é montada entre duas camadas de eletrodo poroso cobertas com o catalisador. Este eletrólito é um ótimo isolante de elétrons e um ótimo condutor de prótons (íons H^+). O processo de condução dos íons H^+ acontece quando o íon, na forma hidratada (H_3O^+), se liga a um terminal sulfurado do polímero, logo em seguida ele se desliga e imediatamente se liga a outro e assim por diante até chegar ao cátodo. Esta é uma das razões pela qual a membrana deve permanecer úmida. O catalisador comumente usado no ânodo é platina (Pt) e no cátodo é uma liga platina-rutênio (Pt-Ru).

A temperatura de trabalho de uma pilha a combustível de membrana polimérica é função da estabilidade térmica da membrana e de suas características de condutividade iônica, pois a temperatura influencia no desempenho da membrana [6]. A membrana necessita uma boa umidade para ter condutividade iônica suficiente, com isso, a temperatura máxima de trabalho deve ficar próxima a $100^{\circ}C$. Por um lado, isto se torna uma vantagem porque não se precisa esperar muito tempo para que a pilha a combustível de membrana polimérica entre em operação. Por outro lado, as pilhas a combustível que trabalham em temperaturas mais elevadas usam menos catalisadores, porque a temperatura age como um facilitador do processo. Em temperaturas muito baixas surge um outro problema. O congelamento da água pode causar a ruptura da membrana e de outros componentes da pilha.

As pilhas a combustível de membrana polimérica têm uma certa flexibilidade de configuração em consequência da sua pressão de trabalho. Esta pilha consegue trabalhar com diferentes pressões de reagentes, além de suportar pressões elevadas

(foram testadas pilhas trabalhando até 8 atm de pressão). Entretanto, para trabalhar com pressões elevadas é preciso levar em conta um estudo de custo-benefício. O uso de compressores mais potentes aumenta a eficiência, porém, custam mais caro e aumentam o consumo de energia.

Nos automóveis, a pilha a combustível e seus componentes auxiliares devem ter um tamanho pequeno o suficiente para não roubar espaço dos passageiros. Isto leva a discussão sobre a pressurização ou não dos sistemas de alimentação dos gases. Os sistemas pressurizados têm melhor eficiência mas ocupam um maior espaço. Nestes sistemas também é de extrema importância o controle da diferença de pressão de ambos os lados da membrana de forma que não haja rompimento da mesma. Os sistemas despressurizados ocupam um volume menor mas, em contrapartida, têm uma eficiência menor.

As pilhas a combustível de membrana polimérica podem funcionar com ar ao invés de oxigênio puro, mas necessitam de hidrogênio puro para seu funcionamento. As pilhas a combustível que trabalham com elevadas temperaturas operacionais conseguem produzir hidrogênio *in situ*, porém, este não é o caso das pilhas a combustível de membrana polimérica. A fonte de hidrogênio pode ser qualquer uma. Um cilindro de hidrogênio, por exemplo, poderia ser utilizado. A vantagem desta opção nem sempre é compensada pelo preço do hidrogênio puro e pressurizado, cuja estrutura de armazenamento não está tecnicamente madura. A segunda opção é ter um “conversor” de hidrogênio acoplado a pilha. Este conversor é um dispositivo denominado reformador que produz hidrogênio a partir de hidrocarbonetos. A vantagem desta opção é usar uma estrutura de armazenagem já conhecida (para hidrocarbonetos), mas o hidrogênio produzido não é puro e gases, como monóxido de

carbono, que são subprodutos deste processo, envenenam os catalisadores. Isto é a causa de quedas de desempenho e diminuição da vida útil das pilhas.

A eficiência elétrica de uma pilha a combustível de membrana polimérica pode chegar a 50%, mas geralmente fica próximo de 42%. Como a temperatura dos efluentes da pilha é baixa, o calor gerado é de baixa qualidade e seu uso não influencia em muito a eficiência global do processo. O trabalho do Energy Center of Winsconsin (ECW) [6] cita que dependendo do processo usado na conversão do combustível, as pilhas a combustível de membrana polimérica podem chegar a ter a eficiência mais baixa entre as pilhas a combustível.

3.2.2. Estágio Atual de Evolução

A tecnologia de pilhas a combustível de membrana polimérica encontra-se atualmente em estágio pré-comercial. Várias empresas investem no desenvolvimento desta tecnologia, com destaque para a Ballard. A Ballard é uma empresa de origem canadense que vem se destacando no desenvolvimento de pilhas a combustível de membrana polimérica, desde o final da década de 70. Atualmente é a líder mundial nesta tecnologia [4], participando de associações com outras empresas, como Ford e DaimlerChrysler, no desenvolvimento de aplicações para esta tecnologia.

Devido a sua flexibilidade de aplicação as pilhas a combustível de membrana polimérica pode ser fabricada em módulos com potência desde poucas centenas de Watts a 250kW. A **Tabela 2** mostra alguns fabricantes, seu protótipos e os mercados a que se destinam.

De acordo com Nowell [15], os principais desafios que conduziram, e ainda conduzem, a evolução das pilhas a combustível de membrana polimérica são a redução de custos para produzir as placas de eletrodos, a redução do uso de platina nos catalisadores e o desenvolvimento de uma membrana barata e eficiente. Grande progresso foi conseguido em cada uma destas 3 áreas.

Ainda segundo Nowell [15], a Ballard Power systems conseguiu reduzir os custos de fabricação de placas por um fator de 100 vezes. A Johnson Matthey, trabalhando em conjunto com a mesma Ballard, chegou a um custo em platina para o sistema de US\$ 140 por carro, que é comparável ao custo de platina dos conversores catalíticos usados no sistema de exaustão dos carros. A Dupont tem como meta reduzir o custo das próximas gerações de membranas para aproximadamente 10 US\$/kW para grandes volumes de produção.

Tabela 2 – Principais fabricantes de pilhas a combustível de membrana polimérica

Fabricante/Comercializador	Mercado Alvo
Ballard Power Systems	Transportes Estacionário: residencial (1-5 kW) e mercado comercial (250kW)
Energy Partners	Transportes Estacionário: residencial
H-Power	Transportes Estacionário: residencial (2-5 kW)
International Fuel Cells	Transportes
Plug Power Systems	Transportes Estacionário: residencial
Honeywell (Allied Signal)	Transportes Estacionário: residencial
Nuvera	Transportes Estacionário: residencial
Fuji Electric	Estacionário: residencial
Delphi (Divisão da GM)	Transportes
Shatz-Energy	Estacionário: Eletrificação rural residencial
Avista Labs	Estacionário: Residencial, comercial, industrial
DCH Technology	Estacionário: Fonte de energia portátil

Fonte – Referência [6, 16], com adaptações.

3.2.3. Principais Desafios

Em outubro de 1999 o Departamento de Energia (DOE) dos Estados Unidos organizou um *workshop* para analisar e discutir quais os desenvolvimentos necessários a evolução das pilhas a combustível. Deste *workshop* saiu um relatório (Basic and Applied Research Needs for Polymer-Electrolyte Membrane Fuel Cells – Workshop Proceedings – 1999) [17] com várias recomendações que seriam incluídas no plano plurianual de pesquisa e desenvolvimento do DOE. As recomendações foram listadas em 3 principais áreas, citadas abaixo.

→ Catálise Eletroquímica

- Melhorar o entendimento da estrutura do eletrodo e os mecanismos/cinética da catálise eletroquímica.
- Otimizar a estrutura da camada de catalisador e sua interface com a membrana polimérica.
- Melhorar a cinética de redução de oxigênio.
- Desenvolver um novo catalisador baseado em Pt que tenha tolerância a 500 ppm de CO a 80°C.
- Otimizar o *design* do sistema catalisador de PtRu.
- Foco em esforços de longo prazo para desenvolver alternativas aos catalisadores de metais preciosos que sejam totalmente compatíveis com CO.
- Desenvolver novos catalisadores para melhorar o processo de oxidação direta de metanol.

→ Membranas Poliméricas

- Melhorar a compreensão do mecanismo de transporte iônico e sua relação com a estrutura e morfologia do eletrólito.
- Aumentar o entendimento sobre as propriedades químicas e físicas das membranas.
- Projetar e sintetizar novas membranas poliméricas com melhor condutividade de prótons e capazes de ter um bom desempenho em temperaturas mais elevadas e menor umidade.
- Usar modelagem molecular para ajudar nos projetos das membranas.
- Desenvolver métodos para melhorar a condutividade de prótons sem aumentar a migração de metanol.

→ Catálise do Processador de Combustível

- Melhorar a compreensão do mecanismo de reação e da cinética da oxidação parcial e da reforma por vapor.
- Desenvolver melhores catalisadores para remoção de enxofre.
- Estudar processos alternativos de reforma de combustível e remoção de CO.

Ainda segundo o relatório [17], um ponto chave para o desenvolvimento útil das pilhas a combustível de membrana polimérica é o entendimento dos fatores que afetam o seu tempo de vida útil. É muito importante entender melhor os mecanismos de degradação da membrana e do catalisador em função do tempo e das condições operacionais. Além de realizar estudos sobre a sensibilidade das membranas e

catalisadores a contaminantes do combustível (ex. amônia, sulfeto de hidrogênio), do ar (ex. dióxido de enxofre) e dos materiais usados nas pilhas (ex. íons metálicos).

As evoluções propostas pelo *workshop* [17] visam principalmente:

- Obter maior eficiência, principalmente através do aumento da tensão operacional.
- Obter menor custo, principalmente pela redução no uso de metais preciosos, tanto na pilha quanto no reformador de combustível, e pelo desenvolvimento de um processo de fabricação contínuo de baixo custo para os componentes da pilha, como os assentamentos membrana-eletrodo e as placas bipolares.
- Desenvolver pilhas que trabalhem em temperaturas mais elevadas para facilitar o gerenciamento de água e calor, e para aumentar a tolerância da pilha ao monóxido de carbono.
- O tempo de partida deve diminuir; impurezas no combustível processado devem ser acomodadas ou eliminadas; e o tamanho e o peso dos componentes dos processadores de combustível devem ser reduzidos.

3.3. Pilhas a Combustível de Ácido Fosfórico

A pilha de ácido fosfórico é a tecnologia de pilha a combustível mais madura até o momento e está pronta para comercialização. Esta tecnologia está em estudo por mais de 20 anos e já foi exaustivamente testada. Seu desenvolvimento foi mais acelerado porque dentre as tecnologias de pilhas a combustível de baixa temperatura esta foi a única que apresentou uma considerável tolerância a hidrocarbonetos reformados (geralmente uma mistura de hidrogênio, dióxido de carbono, água,

monóxido de carbono, nitrogênio e traços de hidrocarbonetos subprodutos da conversão), o que aumentou suas chances de aplicação a curto prazo. Esta tecnologia possui algumas características semelhantes as da pilha a combustível de membrana polimérica como será mostrado mais adiante.

Este tipo de pilha não é ideal para aplicação automotiva, mas sim para geração estacionária de pequeno porte onde o calor gerado pode ser usado para aquecer ambientes e/ou água em hospitais, hotéis e até em residências. Apesar de ser a tecnologia de pilhas a combustível mais comercial até o momento, a pilha a combustível de ácido fosfórico pode ser ultrapassada a longo prazo pela tecnologia de óxido sólido que tem potencial para custar mais barato e gerar mais calor, e também pela tecnologia de membrana polimérica que poderá atingir um custo menor se for produzida em massa para a indústria automotiva.

3.3.1. Princípio de Funcionamento

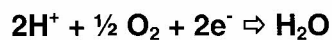
As pilhas de ácido fosfórico, obviamente, têm como eletrólito ácido fosfórico (H_3PO_4) a 100% de concentração. O eletrólito fica confinado em uma matriz de carbetto de silício envolvida em Teflon. Os eletrodos são feitos de carbono recobertos de platina (catalisador), assim como nas pilhas de membrana polimérica. O ácido fosfórico age como meio de transporte para os íons de hidrogênio (prótons) formados no ânodo migrarem até o cátodo, onde reagirão com os íons de oxigênio para formar água. As reações que ocorrem nesta pilha são semelhantes as que ocorrem na pilha de membrana polimérica, conforme descrito a seguir.

Reação anódica:



Equação 19

Reação catódica:

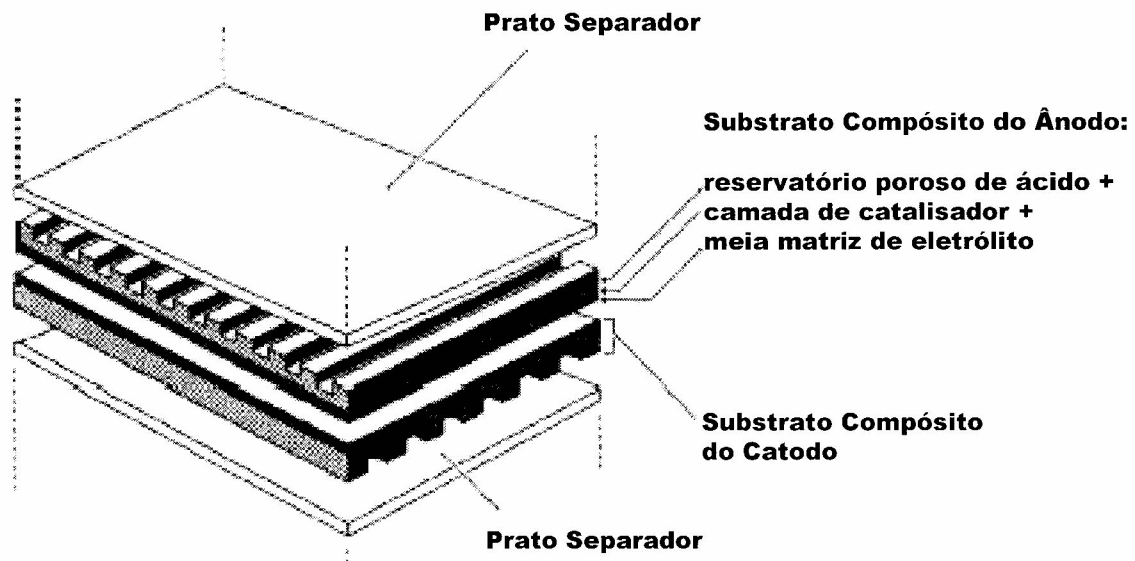


Equação 20

O esquema de montagem de uma pilha a combustível de ácido fosfórico também é parecido com a pilha de membrana polimérica (ver **Figura 7**). É feito com placas de carbono bipolares com sulcos que por um lado levam o combustível (hidrogênio) ao ânodo e por outro levam o oxidante (oxigênio, ar) ao cátodo. A água formada no processo sai com a corrente de exaustão do oxidante. Como a temperatura da pilha fica em torno dos 190-200°C a água geralmente sai na forma de vapor de baixa pressão (15psi). A temperatura deve ser mantida na faixa citada pois acima de 210°C o ácido fosfórico começa a se decompor e em temperaturas mais baixas a água se condensa e dilui o eletrólito. O calor em excesso pode ser removido usando-se água a 100°C ou gases como trocadores de calor.

O fato de ter um eletrólito líquido implica em um maior controle na evaporação, migração e inundação do ácido fosfórico. Eventualmente o eletrólito deve ser recomposto depois um certo período de horas trabalhadas. O meio ácido também promove a corrosão dos componentes de carbono, o que contribui para a redução da vida útil da pilha. O catalisador de platina pode suportar até 2% em volume de monóxido de carbono na corrente de hidrogênio, acima disso a tensão já começa a cair. No hidrogênio derivado da reforma o teor de monóxido de carbono pode chegar a 4 - 6%.

Figura 7 – Esquema de empilhamento para formar módulos



Fonte – Referência [8], com adaptações.

As pilhas de ácido fosfórico têm uma densidade de potência menor que as pilhas a combustível de membrana polimérica, basicamente porque:

- pilhas a combustível de membrana polimérica têm ácidos mais fortes em seu eletrólito;
- As membranas poliméricas são mais finas, o que causa menores perdas por resistência;
- A matriz de carbeto de silício da pilha a combustível de membrana polimérica tem uma limitação física de espessura para manter a estabilidade mecânica;
- A pilha a combustível de ácido fosfórico deve ser mantida acima de 45°C mesmo quando não está em uso, porque abaixo desta temperatura o ácido se solidifica, podendo causar danos aos eletrodos ou a matriz de carbeto de silício.

Estas características foram alguns dos motivos pelos quais o uso de pilha a combustível de ácido fosfórico em veículos foi praticamente descartado após alguns testes.

3.3.2. Estágio Atual de Evolução

As pilhas a combustível de ácido fosfórico são as mais desenvolvidas dentre todos os tipos. Já estão disponíveis para comercialização e o único fabricante nos EUA (até meados de 2001) é a International Fuel Cells Corporation (IFC) que, através de sua subsidiária ONSI, comercializa seu modelo PC25. Fabricantes de outros países também investem neste tipo de tecnologia, como Mitsubishi Electric, Fuji Electric e Toshiba Corporation no Japão [18]. Na Europa, a Ansaldo tem uma licença para comercializar os produtos da ONSI [6].

A eficiência típica das pilhas a combustível de ácido fosfórico fica em torno de 37 – 42% (considerando o poder calorífico inferior) é pequena em relação aos outros modelos, mas as pilhas de ácido fosfórico têm como vantagens sua maior tolerância aos contaminantes, o potencial de cogeração (usando o vapor d'água que sai como subproduto) e o fato de já estar pronta para comercialização.

O desempenho das pilhas a combustível de ácido fosfórico vêm melhorando com o aumento da temperatura e da pressão de trabalho. Atualmente consegue-se produzir pilhas unitárias pressurizadas com 0,75V, densidade de corrente $645\text{mA}/\text{cm}^2$ e densidade de potência $0,188\text{ W}/\text{cm}^2$ [8]. A Mitsubishi Electric pesquisou novas ligas de catalisadores e processos para produzir eletrólitos mais finos para aumentar a eficiência das pilhas de ácido fosfórico. Trabalhando com pilhas à pressão atmosférica, a Mitsubishi conseguiu obter 0,65V, com $300\text{mA}/\text{cm}^2$ e $0,195\text{W}/\text{cm}^2$.

Diversos avanços foram obtidos em pesquisas para aumentar a eficiência e vida útil das pilhas de ácido fosfórico nas seguintes áreas:

- Melhoria dos catalisadores;
- Eletrodos com melhor difusão de gases;
- Melhor proteção contra a corrosão dos eletrodos;

3.3.3. Principais Desafios

Tecnicamente as pilhas a combustível de ácido fosfórico estão bastante evoluídas e neste quesito não há grandes desenvolvimentos a serem feitos. O principal item de melhoria para que esta tecnologia tenha maior atratividade comercial é redução de custos. Com custos de US\$ 3000 a 4000/kW será difícil manter as pilhas a combustível de ácido fosfórico no mercado [6]. O ideal seria atingir uma redução de 50-65% nos custos através de aumento na escala de produção e redução nos custos de fabricação tanto nos elementos da pilha quanto nos equipamentos auxiliares e no processador de combustível.

Os fabricantes de pilhas a combustível de ácido fosfórico investiram muito em aumentar a estabilidade e a vida útil da pilha, além de melhorar os componentes da pilha para aumentar sua confiabilidade e reduzir o custo [8]. Para melhorar o funcionamento do sistema ainda é preciso:

- Melhorar o gerenciamento da inundação do eletrólito evitando sua diluição;
- Melhorar a resistência a corrosão dos componentes, principalmente dos eletrodos;
- Diminuir os custos dos materiais usados na fabricação da pilha;
- Aumentar a densidade de potência.

3.4. Pilhas a combustível de Óxido Sólido

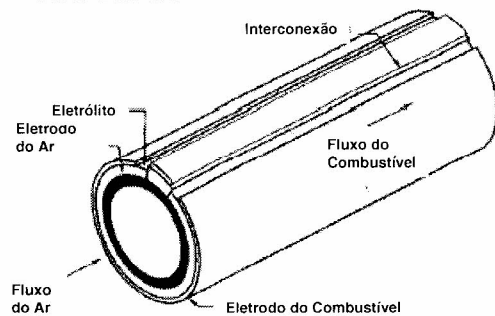
3.4.1. Princípio de funcionamento

As pilhas a combustível de óxido sólido possuem um eletrólito feito de um tipo especial de cerâmica. Trabalham normalmente a 1000°C , o que permite que o hidrocarboneto combustível seja injetado diretamente na pilha onde sua reforma é feita *in situ*. Este tipo de pilha tem alta eficiência, principalmente se acoplada a um sistema de cogeração. Este tipo de pilha pode atuar em quase todos os tipos de aplicações estacionárias (comercial, industrial, residencial) tanto para geração de eletricidade, quanto de calor. Existem dois tipos de configuração para esta pilha: planar e tubular (ver **Figura 8**). A planar é mais adequada a pequenos aproveitamentos (menores que 300 kW). A configuração tubular é a mais avançada e é mais apropriada para grandes projetos de geração e cogeração [6].

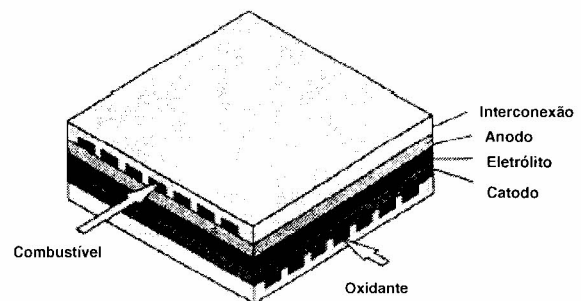
O eletrólito deste tipo de pilha é feito de cerâmica sólida. O material mais usado é um tipo de óxido de zircônio (ZrO_2) com Ytria (Y_2O_3) que é um excelente condutor de ânions em altas temperaturas. O uso de um eletrólito sólido traz a vantagem de reduzir a corrosão e elimina alguns problemas relacionados ao uso de eletrólitos líquidos. Além disso, esta configuração com o eletrólito em fase sólida é mais simples que as configurações das pilhas de ácido fosfórico e de carbonato fundido porque envolve apenas 2 fases (gás-sólido) no processo de transferência de cargas na interface eletrólito-eletródo [6].

Figura 8 – Pilhas a combustível de óxido sólido – possíveis configurações

• **TUBULAR**



• **PLANAR**



Fonte – Referência [8], com adaptações.

O ânodo é feito em uma base porosa de níquel/zircônia (Ni-ZrO_2) e o cátodo é feito de manganato de lantânio dopado com magnésio (Mg-LaMnO_3). A pilha tubular é construída em torno de um suporte tubular poroso de zircônia em cujas paredes externas fica depositado o cátodo. Uma camada de eletrólito é depositada sobre o cátodo e por cima desta camada é que o ânodo é depositado. As pilhas são conectadas por contatos semicondutores de alta temperatura.

Nesta tecnologia são os ânions de oxigênio (O^-) que migram para encontrar a molécula de hidrogênio. O fluxo de oxidante (normalmente ar) passa pelo tubo de zircônia e migra até o cátodo. O combustível (gás natural, por exemplo) chega por fora do tubo e passa pelo ânodo onde sofre reforma e os produtos reagem com os ânions (O^-) para formar CO_2 e H_2O . Os elétrons resultantes destas reações são capturados pelo ânodo e entram no circuito elétrico externo. No cátodo o oxigênio encontra os elétrons que chegam do circuito externo e são reduzidos a O^- , estes por sua vez, migram pelo eletrólito até o ânodo, recomeçando o ciclo (ver **Figura 9**).

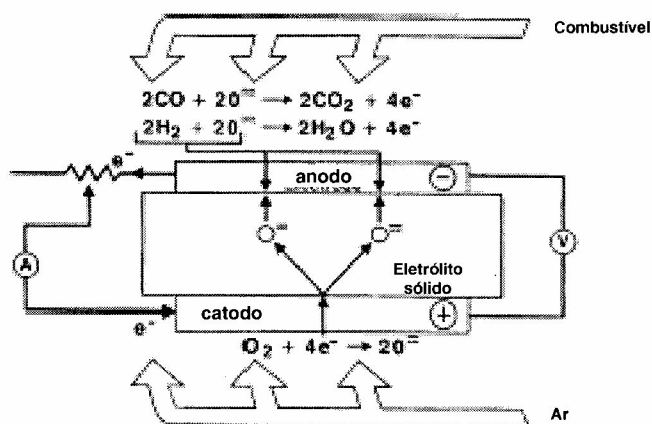
Reações anódicas:



Reação catódica:



Figura 9 – Diagrama de funcionamento de uma pilha a combustível de óxido sólido



Fonte – Referência [8]

Em outras pilhas o monóxido de carbono age como um veneno, mas nas pilhas de óxido sólido ele também participa das reações do ânodo e pode entrar junto com o combustível. As pilhas a combustível de óxido sólido também são bem mais tolerantes a presença de enxofre no combustível do que outras tecnologias de pilhas. Isto as torna mais aptas a trabalhar com combustíveis não tão convencionais, como biomassa e carvão gaseificados, por exemplo.

A pilha a combustível de óxido sólido tem potencial para atingir elevada eficiência [6]. Os sistemas de geração com pilhas a combustível de óxido sólido podem ser integrados a uma turbina a gás e atingir 70-75% de eficiência elétrica (considerando o poder calorífico inferior). Isto representa uma significativa vantagem em relação a outras tecnologias. Adicionalmente, os fabricantes esperam que as pilhas de óxido sólido tenham vida útil de 10 a 20 anos, isto é, de 2 a 4 vezes mais que as outras pilhas.

As pilhas a combustível de óxido sólido têm também algumas desvantagens. Elas estão, em sua maioria, relacionadas a elevada temperatura de trabalho destas pilhas. Os materiais usados na construção deste tipo de pilha têm que resistir a altas temperaturas. Geralmente são usados materiais cerâmicos, compósitos e ligas metálicas especiais que possuem um processo de fabricação complicado e de custo elevado.

3.4.2. Estágio Atual de Evolução

A evolução das pilhas a combustível de óxido sólido é muito dependente do desenvolvimento de novos materiais e processos para fabricação de seus componentes. Os custos de produção ainda são bastante elevados. As matérias-primas custam aproximadamente US\$ 7 – 15/kW, o processo de fabricação pode elevar este valor para US\$ 700/kW [6].

Recentemente as pesquisas para melhorar a tecnologia de pilhas de óxido sólido proporcionaram mais um passo para a redução dos custos. Uma nova variação desta

tecnologia está sendo desenvolvida para trabalhar a uma faixa de temperatura de 550-800°C. esta nova variante se chama pilha a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell - ITSOFC). Esta é uma tendência importante porque se traduz em redução de custo do módulo e dos seus equipamentos auxiliares. As vantagens e desvantagens desta nova tecnologia são descritas abaixo [8].

- Vantagens:

- Esta faixa de temperatura é mais adequada aos processos de reforma e remoção de enxofre.
- Menor tendência a sinterização e “fragilização” dos materiais.
- Esta faixa de temperatura causa uma melhora nas propriedades dos materiais permitindo uma maior flexibilidade de geometrias e uma redução no uso de material
- A quantidade de material adequado ao uso nesta tecnologia é maior em temperaturas mais baixas.
- Em geral, os equipamentos auxiliares também terão uma redução de custos se a temperaturas de saída do combustível e do oxidante forem menores do que 800°C.
- As perdas de calor serão menores em temperaturas mais baixas. Principalmente as perdas por radiação, que são em função da temperatura elevada a quarta potência.
- O tempo para atingir a temperatura operacional também será menor.
- Os processos indesejáveis que são ativados termicamente, terão uma influência menor em temperaturas mais baixas.

- Desvantagens:
 - A tensão da pilha será menor para uma temperatura de trabalho menor.
 - Os materiais usados na fabricação dos módulos foram desenvolvidos para trabalhar na faixa de temperatura entre 800°C e 1000°C. Ainda não foram desenvolvidos materiais para trabalhar na faixa intermediária de temperatura.

Como existem dois formatos diferentes os esforços dos fabricantes se dividem e progridem de forma diferente. As pilhas em formato tubular estão em um estágio de desenvolvimento mais avançado que as pilhas planares e, portanto, mais próximas da comercialização. Em compensação, as pilhas planares têm um custo inferior aos de sua concorrente. A Siemens Westinghouse, líder em tecnologia SOFC, investe no formato tubular [19]. Outro bom exemplo de pesquisa e desenvolvimento em SOFC planar é o trabalho realizado pela SOFCo, uma empresa formada pela McDermott International Inc. e a Ceramatec Inc [20].

Como parte de um convênio com o *National Energy Technology Laboratory* (NETL), laboratório vinculado ao Departamento de Energia dos Estados Unidos, a SOFCo está desenvolvendo pilhas de custo mais baixo usando a tecnologia de cerâmica em multicamadas. Este processo trouxe algumas vantagens [6]:

- O número de etapas é menor, o que possibilita uma redução nos custos de fabricação.
- Maior contato interfacial entre os componentes eletroquimicamente ativos, possibilitando uma maior eficiência.

A estrutura de custos do processo é bem conhecida e provou-se comercialmente viável na indústria eletrônica.

Tabela 3 – Mercados alvo dos principais fabricantes

Fabricante	Tecnologia	Tamanho do Produto	Mercado
Siemens Westinghouse	Tubular (1000°C)	1-5 MW (inicialmente) [†] < 50MW (longo prazo)	Cogeração e geração distribuída comercial e industrial de grande porte
SOFCo	Planar (700 – 800°C, 1000°C)	10-50 kW	Aquecimento, ventilação e condicionamento de ar comercial
Ztek	Planar (1000°C)	25-50 kW 250-300 kW	Aquecimento, ventilação e condicionamento de ar comercial Cogeração comercial [‡]
Honeywell (Allied Signal)	Planar (600 – 800°C)	Tamanho portátil (500W) 250kW	Energia portátil SOFC-GT comercial
TMI	Planar (700 – 800°C, 1000°C)	20-100 kW	Aquecimento, ventilação e condicionamento de ar comercial
Global Thermoelectric	Planar (700 – 800°C)	1-150 kW	Aplicações remotas, residenciais, comerciais

Fonte – Referência [6].

[†] A pilha SOFC SureCell da Siemens Westinghouse será inicialmente produzida em unidades de 1,3 MW, mas tamanhos menores (300 kW) poderão ser vendidos em mercados internacionais.

[‡] O gerador Ztek de 250 kW deverá ser uma SOFC integrado a uma turbina a gás.

3.4.3. Principais Desafios

Para reduzir os custos dos materiais envolvidos na fabricação de SOFC, a pilha deverá trabalhar em temperaturas mais baixas. Busca-se uma nova pilha que trabalhe em uma temperatura na faixa de 600 - 800°C (pilha a combustível de óxido sólido de temperatura intermediária – ITSOFC). Diminuir os custos desta tecnologia é fundamental, por exemplo, para desenvolver todo o potencial de mercado que o sistema pilha de óxido sólido acoplado à turbina a gás possui. Os principais pontos a desenvolver são [6]:

- O desenvolvimento de técnicas de produção dos componentes das pilhas mais baratas e confiáveis.
- Estabelecer critérios de garantia de qualidade (técnicas de avaliação não destrutivas para detectar defeitos de fabricação no produto acabado).
- Refinar o controle dos fluxos térmicos na pilha (resfriamento por ar, reforma interna, etc.)
- Estudar novas aplicações para melhor integrar e tirar vantagem desta nova tecnologia.
- Desenvolver novos e melhores materiais:
 - Eletrodos mais tolerantes a contaminantes;
 - Melhores materiais de conexão;
 - Estabelecimento das propriedades físicas e mecânicas dos componentes da pilha *versus* a temperatura para projetar e modelar o desempenho do sistema.

3.5. Pilhas a combustível de Carbonato Fundido (MCFC)

3.5.1. Princípio de Funcionamento

As pilhas a combustível de carbonato fundido evoluíram a partir de um trabalho na década de 60 para tentar desenvolver uma pilha a combustível que operasse diretamente com carvão. Atualmente a operação direta com carvão está descartada, mas a operação com produtos derivados da gaseificação do carvão é uma opção viável.

Este tipo de pilha trabalha em temperaturas elevadas (da ordem de 650°C) e, assim como na pilha a combustível de óxido sólido, o calor em excesso pode ser usado para gerar vapor em condição suficiente para acionar uma turbina para produzir mais eletricidade. Este tipo de operação faz com que a pilha a combustível de carbonato fundido tenha uma eficiência global da ordem de 60% (considerando o poder calorífico superior). É uma tecnologia promissora para geração estacionária em grande escala, principalmente se for utilizada em sistemas de cogeração.

A pilha a combustível de carbonato fundido utiliza uma mistura de sais de carbonato fundida como eletrólito. A composição do eletrólito varia, mas tipicamente consiste de uma mistura de sais de lítio-potássio ou lítio-sódio. Quando a pilha atinge a temperatura de 650°C o eletrólito torna-se líquido e um ótimo condutor de íons negativos. Os íons carbonato (CO_3^-) são formados a partir da reação do CO_2 com o oxigênio injetados no cátodo. Estes íons migram através do eletrólito até o ânodo para reagirem com o hidrogênio ali injetado, resultando em H_2O e CO_2 . Esta última reação

libera dois elétrons que seguem pelo circuito até o cátodo para participar da reação entre o oxigênio e o gás carbônico (ver **Figura 10**).

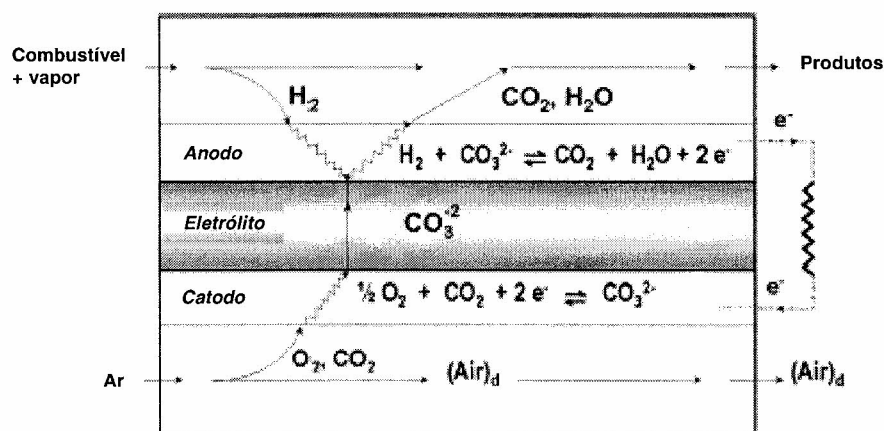
Reações anódicas:



Reação catódica:



Figura 10 – Diagrama esquemático do funcionamento de uma pilha a combustível de carbonato fundido



Fonte – Referência [21], com adaptações.

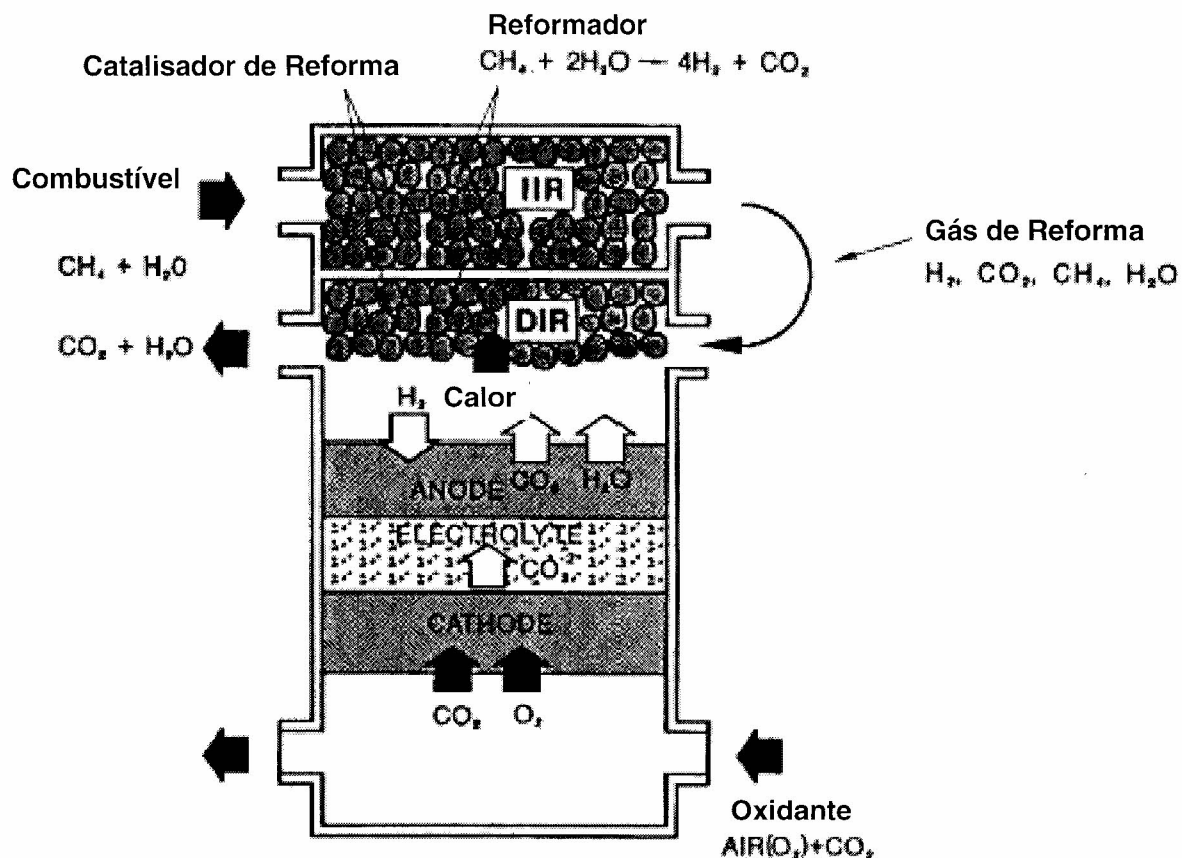
Assim como a nas pilhas de óxido sólido, nas pilhas de carbonato fundido, são os íons negativos produzidos no cátodo que migram pelo eletrólito para reagir com o hidrogênio no ânodo. A novidade neste tipo de pilha é que as moléculas de CO não

representam um veneno e, pelo contrário, até participam da reação anódica. Uma consequência direta deste fato é a possibilidade de empregar vários tipos de combustíveis para utilização neste tipo de pilha. Por causa da elevada temperatura de funcionamento, o combustível utilizado para gerar hidrogênio sofre reforma dentro da própria pilha. Isto reduz custos e simplifica a operação.

A reforma interna pode ocorrer em duas configurações alternativas [8]. Na reforma interna indireta (IIR), a seção de reforma é separada, porém fica adjacente a pilha, de forma que se beneficie do calor gerado pela reação exotérmica da pilha para promover a reação endotérmica de reforma. “A desvantagem é que a conversão do metano (combustível normalmente usado nestes casos) não é tão boa quanto na alternativa de reforma direta”. Na reforma interna direta (DIR) o reformador fica dentro da pilha. Esta configuração também se beneficia da troca de calor com uma vantagem a mais. Quando o hidrogênio é consumido na reação da pilha, sua pressão parcial diminui, o que desloca o equilíbrio da reação de reforma no sentido da formação de produtos. A **Figura 11** mostra um esquema onde há uma combinação das duas alternativas IIR e DIR.

Os gases de saída da corrente de combustível são ricos em CO_2 e ainda contêm hidrogênio não utilizado. Pode-se incluir ao processo uma membrana separadora que remova o hidrogênio da corrente de saída e o realimente ao processo, e o CO_2 restante pode seguir para se misturar a corrente de oxidante.

Figura 11 – Esquema de reforma interna da pilha a combustível de carbonato fundido



Fonte – Referência [8], com adaptações.

3.5.2. Estágio Atual de Evolução

Nos últimos 20 anos poucas mudanças foram feitas na composição e estrutura das pilhas a combustível de carbonato fundido. Porém seu desempenho evoluiu bastante e a densidade de potência, que era da ordem de $10\text{mW}/\text{cm}^2$ no final da década de 70, já chega a pouco mais de $150\text{mW}/\text{cm}^2$ hoje em dia [8]. Um fato relevante foi a evolução dos catalisadores que já foram baseados em metais mais nobres e atualmente são baseados em ligas de níquel para o ânodo e óxidos de níquel para o cátodo.

O principal fabricante norte-americano de pilhas a combustível de carbonato fundido é a Fuel Cell Energy (antiga Energy Research Corporation). No Japão os principais fabricantes são Hitachi Ltd., Ishikawajima-Harima Heavy Industries, Mitsubishi Electric Company. Na Holanda a BCN (Brandstofel Nederland) também trabalha com esta tecnologia. Atualmente as pilhas a combustível de carbonato fundido já estão disponíveis para comercialização. O custo de produção deste tipo de pilha pode chegar a faixa de 200 a 400 US\$/kW se a produção chegar a 200-400MW/ano [6].

Tabela 4 – Fabricantes norte-americanos de pilhas a combustível de carbonato fundido

Fabricante	Potência do Produto	Mercados
Fuel Cell Energy	300kW-3.0MW	Desde pequenos empreendimentos comerciais ou industriais e residências a <i>shopping centers</i> e transporte marítimo.

Fonte – Referência [6], com adaptações.

3.5.3. Principais Desafios

Uma desvantagem da pilha de carbonato fundido está relacionada com a corrosividade do eletrólito. Na temperatura de trabalho da pilha o carbonato fundido torna o meio corrosivo o que restringe o uso de materiais e ajuda a diminuir a vida útil da pilha. Os fabricantes têm o desafio de desenvolver materiais mais resistentes a corrosão de baixo custo, controlar a dissolução do cátodo (óxido de níquel) no eletrólito e o gerenciamento do próprio eletrólito. Estes são os principais fatores que afetam a vida útil deste tipo de pilha, cujo alvo é chegar a 40.000 horas de funcionamento [6].

Os principais trabalhos em pilhas a combustível de carbonato fundido têm o objetivo de melhorar o desempenho da pilha, aumentar sua vida útil e diminuir o custo de seus componentes. As áreas principais áreas em foco são:

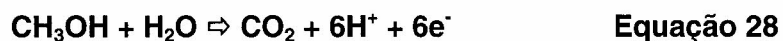
- Eletrodos
- Eletrólito e sua estrutura de suporte
- Resistência a contaminantes

3.6. Outros Tipos de Pilhas a Combustível

3.6.1. Pilha a Combustível de Metanol Direto

Este tipo de pilha é o único a receber o nome pelo combustível usado. É uma pilha a combustível de membrana polimérica, na qual é injetado metanol diretamente na pilha sem a necessidade de um reformador. O metanol líquido reage dentro da pilha para formar CO_2 e eletricidade. De fato, não há oxidação do hidrogênio neste tipo de pilha, o metanol líquido é que sofre a oxidação, conforme as reações a seguir:

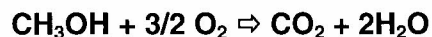
Reação anódica:



Reação catódica:



Reação geral da pilha:



Equação 30

Esta configuração permite que a pilha entre em operação mais rapidamente, pois como não há reformador, não se necessita de aquecimento prévio. Além disso, nas pilhas a combustível de metanol direto não há emissão de monóxido de carbono. Segundo Nowell [15] “por causa da sua simplicidade, tamanho compacto e emissões próximas de zero, o potencial para a pilha a combustível a metanol direto é grande mas seu desenvolvimento comercial ainda está bem atrás da pilha de membrana polimérica com reformador de metanol”.

Existem ainda obstáculos a serem ultrapassados para garantir a viabilidade comercial desta tecnologia. Para se atingir uma densidade de corrente suficientemente grande é necessário uma quantidade de platina no catalisador muito maior que a atualmente utilizada na pilha de membrana polimérica com reformador. O valor obtido para uma tensão de 0,5V está na faixa de 200-340mA/cm², com uso de O₂, e 150-180mA/cm² [22], com o uso de ar. Isto é resultado da baixa cinética de reação no ânodo causada pela adsorção de monóxido de carbono, formado em uma etapa intermediária do processo, ao catalisador de platina. Este efeito é diminuído em parte, pelo uso de catalisador de platina e rutênio (Pt-Ru) no ânodo.

Outra desvantagem é falta de uma membrana específica para trabalhar com oxidação direta de metanol. Este é um dos motivos da tendência do metanol a cruzar a pilha através da membrana, indo do ânodo para o cátodo. Este fenômeno diminui o desempenho do cátodo e desperdiça combustível [6].

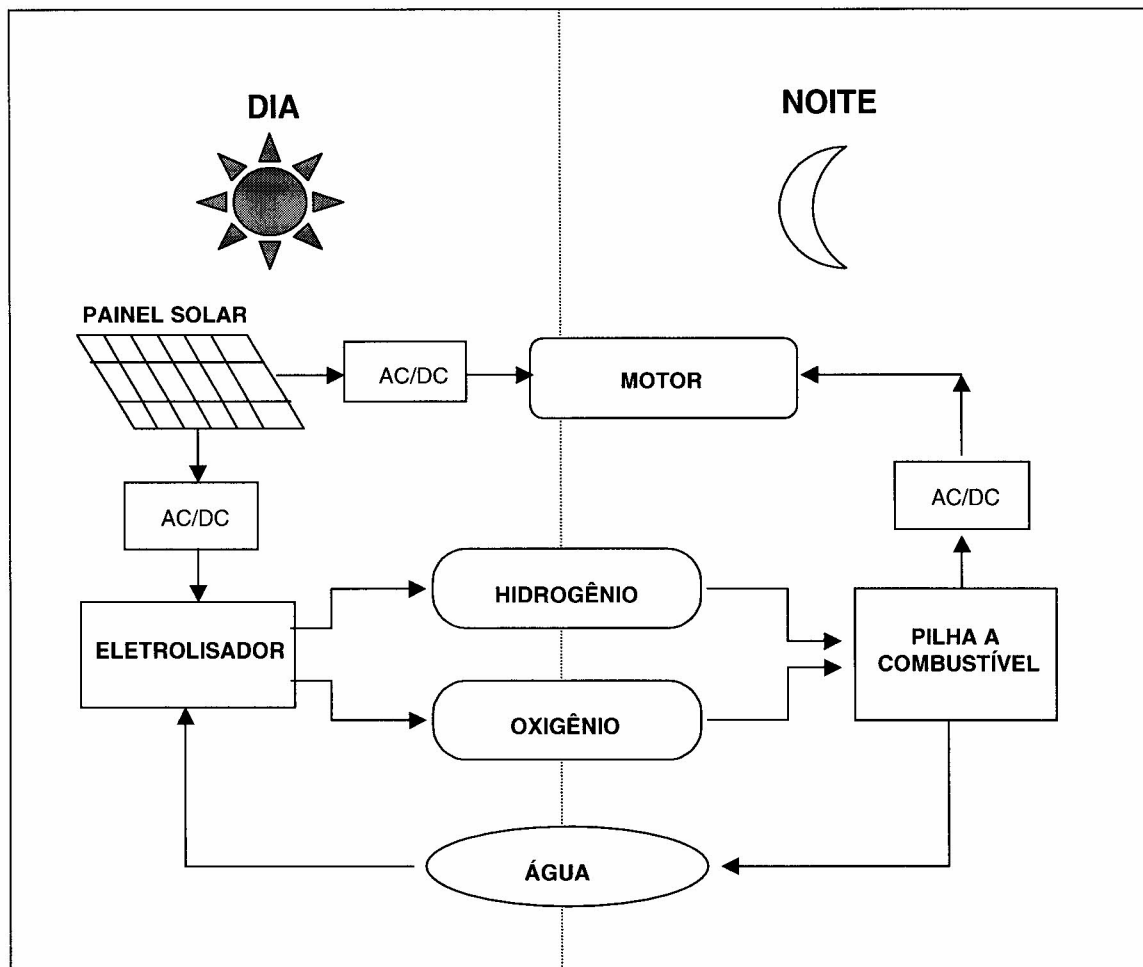
O uso de um combustível líquido e já conhecido, como o metanol, pode influenciar positivamente na aceitação popular das pilhas a combustível. Além disso, as modificações na infra-estrutura de abastecimento e distribuição não seriam muito grandes (no Brasil poderia ser utilizada a infra-estrutura do etanol com algumas modificações). Porém, a toxicidade do metanol ainda é uma barreira a seu uso. Uma alternativa ao uso do metanol nesta tecnologia, seria o uso de etanol. O etanol poderia ser utilizado em uma pilha a combustível a etanol direto. No Brasil, já se faz pesquisa sobre esta tecnologia [7].

Este tipo de pilha é ideal para pequenas aplicações como baterias para telefones celulares e computadores portáteis e como fonte de energia para equipamentos como cortadores de grama, aspiradores de pó, *scooters* e motocicletas. Aplicações na área automotiva não são o principal foco das pilhas a combustível de metanol direto, porém há alguns desenvolvimentos em andamento [15].

3.6.2. Pilhas a Combustível Regenerativas

Este tipo de pilha funciona em circuito fechado. Na verdade, é uma variação do arranjo de qualquer sistema de uma pilha a combustível. No um esquema da **Figura 12**, durante o dia o painel fotovoltaico gera energia para consumo e o excedente é usado para fazer eletrólise da água. O oxigênio e o hidrogênio formados são armazenados separadamente e quando necessita-se de eletricidade, a noite por exemplo, eles são alimentados a uma pilha a combustível. A água resultante da reação na pilha é, então, realimentada ao eletrolisador fechando o ciclo. Desta maneira armazena-se energia na forma de hidrogênio e não em uma bateria.

Figura 12 – Sistema regenerativo



Fonte – Referência [10], com adaptações.

3.7. Quadro Geral das Tecnologias de Pilhas a Combustível

O quadro abaixo (**Tabela 5**) sintetiza algumas informações sobre os principais modelos de pilhas a combustível mostrados até aqui.

Tabela 5 – Comparativo dos 5 principais tipos de pilhas a combustível

Característica	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	SOFC	MCFC
Eletrólito	Solução de KOH	Polímero perfluorado	Polímero perfluorado	Ácido ortofosfórico	Zircônia estabilizada com yttria	Carbonatos de Li e K fundidos
Temperatura de operação (°C)	50 ~ 220	40 ~ 125	80 ~ 140	150 ~ 220	600 ~ 1000	600 ~ 700
Processamento de combustível	Externo	Externo	Interno	Externo	Interno	Interno ou externo
Aplicação	Espaciais e militares, transporte	Transporte e geração de baixa potência	Transporte e portáteis	Transporte pesado, geração de média potência, cogeração	Geração de potência intermediária e de base, cogeração	Geração de potência intermediária e de base, cogeração
Estágio de desenvolvimento	Comercial	Pré-comercial	Desenvolvimento	Comercial	Pré-comercial	Pré-comercial

Fonte – Referências [7 , 8].

4. DESCRIÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS PARA PILHAS A COMBUSTÍVEIS

A escolha do combustível a ser utilizado é um ponto crucial para o desenvolvimento das pilhas a combustível. Esta escolha está subordinada ao tipo de pilha e ao tipo de aplicação em que esta será utilizada. Existem várias possibilidades, com vantagens e desvantagens para cada uma delas. Neste capítulo será apresentada uma visão geral sobre os possíveis combustíveis a serem utilizados com as pilhas a combustível enfocando os aspectos de logística e infra-estrutura de abastecimento e, capacidade e custo de produção.

4.1. Derivados Líquidos do Petróleo

Os hidrocarbonetos derivados de petróleo são uma grande fonte de hidrogênio, e seriam uma das melhores alternativas para as pilhas a combustível até o desenvolvimento de uma estrutura adequada para distribuição, armazenagem e uso de hidrogênio, pois já são bastante conhecidos e tecnologicamente avançados. O uso de derivados de petróleo tem a vantagem de já contar com uma infra-estrutura de produção global que foi estabelecida ao longo do último século.

Um possível efeito direto da alta eficiência e do uso crescente das pilhas a combustível em relação ao motor de combustão interna, seria o menor uso de combustível. Isto, a longo prazo, poderia até aumentar o excedente de combustível no mercado mundial e reduzir o uso de petróleo.

4.1.1. Produção

Os hidrocarbonetos derivados de petróleo são produzidos em larga escala mundialmente através do refino. Por outro lado, estes combustíveis tal como são produzidos hoje, não poderiam ser usados diretamente, eles precisariam de um tratamento para retirar impurezas, principalmente o enxofre, o que implicaria em um custo adicional para incluir novos equipamentos às refinarias.

As impurezas presentes nos derivados de petróleo são prejudiciais ao funcionamento da pilha a combustível. O enxofre, por exemplo, age envenenando o catalisador de platina. O diesel não é um bom combustível para pilhas sensíveis ao enxofre e não é muito cogitado para trabalhar com esta tecnologia.

4.1.2. Transporte e Armazenagem

Uma importante vantagem dos derivados de petróleo é a imensa infra-estrutura mundial de distribuição de combustíveis construída ao longo do século XX. Será muito dispendioso mudar as características da estrutura de distribuição existente e o uso de um combustível compatível com esta estrutura será obviamente preferido, pelo menos em um período de transição.

Por serem líquidos a temperatura ambiente estes derivados do petróleo são facilmente transportados e armazenados. O transporte é feito por vários modais. Oleodutos, navios, caminhões tanque, balsas e vagões tanques são comumente usados no transporte destes combustíveis. A armazenagem é feita a temperatura ambiente, em tanques aéreos ou subterrâneos, de tamanhos diversos, feitos normalmente de aço.

Geralmente os tanques das refinarias e dos depósitos das distribuidoras são aéreos e verticais, com volumes da ordem de milhões de litros. Já os tanques em postos de gasolina, são geralmente horizontais e subterrâneos, com volumes da ordem de 30 mil litros.

4.2. Gasolina de Reforma

4.2.1. Produção

A gasolina de reforma é sintetizada a partir do gás natural e oferece algumas vantagens sobre a gasolina de refino. Além de ser um produto mais puro, é uma das opções para uso do gás natural, que tem um custo elevado de transporte tanto no estado gasoso quanto no estado liquefeito. O processo de síntese de destilados médios via gás natural tem se desenvolvido muito nos últimos anos em função da busca por um combustível com menos impurezas (principalmente enxofre), que proporcione uma queima mais limpa e que tenha um melhor rendimento no motor de combustão interna. Shell, ExxonMobil, Sasol e Syntroleum são os maiores investidores neste tipo de tecnologia sendo todos os processos baseados na síntese de Fischer-Tropsch [23]. A gasolina (ou nafta) derivada deste processo é composta praticamente por hidrocarbonetos parafínicos, com baixíssimo teor de hidrocarbonetos aromáticos e naftênicos.

4.2.2. Transporte e Armazenagem

O transporte e armazenagem da gasolina de reforma encontra as mesmas facilidades de qualquer outro derivado líquido do petróleo. Por ser líquida a temperatura ambiente, a gasolina sintética também pode ser transportada por via hidroviária, ferroviária, rodoviária ou por dutos.

4.3. Gás Natural

O gás natural é uma das melhores opções de combustível para trabalhar com pilhas a combustível. Existe em grande quantidade, pode ser utilizado em aplicações estacionária ou em transporte e sua infra-estrutura de distribuição cresce constantemente em todo mundo. É um combustível praticamente isento de impurezas (principalmente enxofre), o que é um pré-requisito fundamental para trabalhar com pilhas a combustível. O gás natural pode ser utilizado como tal ou pode ser convertido em derivados líquidos como gasolina, por exemplo.

4.3.1. Produção

As reservas mundiais provadas mostram que o gás natural é um recurso abundante. Em 2001 as reservas eram estimadas em 164 trilhões de metros cúbicos e o consumo anual era de 2 trilhões de metros cúbicos [24], isto implica em 82 anos de consumo antes que todas as reservas provadas se esgotem (mantidos aqueles níveis de consumo e caso nenhuma outra descoberta seja feita). Segundo Moncrief [23], “há grande interesse em disponibilizar reservas de gás sub-utilizadas e reduzir a queima

do gás natural associado a produção de óleo”. Estas reservas estão espalhadas pelo mundo, sendo que 70% estão presentes na antiga União Soviética e no oriente médio [24]. Portanto, encontrar usos para o gás natural é uma atividade rentável e incentivada por países produtores e consumidores deste insumo.

A queima de gás natural associado nos *flares* das plataformas de petróleo é uma atividade condenada por ambientalistas e vários países já possuem leis para diminuir e/ou eliminar os *flares*. As pilhas a combustível podem ser utilizadas para consumir este gás e ainda produzir energia para as plataformas.

4.3.2. Transporte e Armazenagem

O transporte do gás natural pode ser feito por via terrestre, através de gasodutos que cruzam grandes distâncias, ou por via marítima, na forma liqüefeita, em navios metaneiros. O transporte de gás natural por longas distâncias é dificultado por sua baixa densidade energética¹². Como o transporte de líquidos é bem mais fácil e vantajoso do que o transporte de gases, seria ideal transformar o gás natural em líquido antes de transportá-lo. Existem basicamente dois métodos de transporte: comprimir e transportar por gasoduto ou liqüefazer e transportar em tanques criogênicos por navio. Neste segundo caso, ao chegar no seu destino, o navio descarrega o produto em uma estação de regaseificação e o gás é armazenado em tanques criogênicos em forma de esfera, quando então, poderá ser transportado por gasoduto, se for necessário.

¹² A quantidade de energia por unidade de volume. Gás natural em condição ambiente possui uma densidade energética de aproximadamente 8.900 kcal/m³, comparado com 8.900.000 kcal/m³ do óleo cru e 534.000 kcal/m³ do GNL.

Um terceiro método, mais recente, é transformá-lo quimicamente em derivados líquidos, como gasolina, por exemplo [23]. Dentro das cidades o gás natural é normalmente distribuído por gasodutos.

4.4. Metanol e Etanol

O metanol é outra boa fonte de hidrogênio que poderá ser usada para abastecer as pilhas a combustível. A princípio, o metanol seria usado como um combustível intermediário, temporário, até a construção de uma estrutura baseada no hidrogênio.

O etanol é também uma alternativa como fonte de hidrogênio para as pilhas a combustível. Ele tem a vantagem de não ser tóxico como o metanol e seu processo de reforma é compatível com o da gasolina, podendo inclusive ser utilizado em mistura com esta. O grande desafio para que o etanol seja utilizado como combustível para as pilhas a combustível é o desenvolvimento de um reformador técnica e economicamente viável.

4.4.1. Produção do Metanol

O Metanol pode ser produzido a partir do gás natural, a partir da nafta, da gaseificação do carvão e de biomassa, o que o torna bastante versátil tendo em vista a diversidade de matérias-primas. Por outro lado, cada um dos processos tem um custo diferente e devem ser cuidadosamente estudados antes de se escolher algum.

Segundo o American Methanol Institute (AMI) [15] a produção mundial de metanol em 1998 era aproximadamente 43 bilhões de litros com um índice de utilização de aproximadamente 80%. A capacidade de produção de metanol não seria um problema imediato, além de ter uma boa diversidade de matérias-primas, o processo de fabricação deste produto é bastante conhecido por toda a indústria. Um estudo encomendado pelo próprio AMI [15] afirma que “segundo suas previsões de penetração no mercado de automóveis, pode-se tirar várias conclusões a respeito da demanda de metanol. Em condições iniciais de penetração, foi estimado que até o ano 2010 os fabricantes de automóveis já terão adicionado cerca de 2 milhões de veículos movidos a pilha a combustível a metanol no mercado mundial. Assumindo que cada veículo consuma 1.670 litros de metanol por ano, isto geraria uma demanda adicional de 3.340 milhões de litros de metanol por ano, ou seja, menos de 8% da atual capacidade de produção”.

De acordo com Ashley [25] a Metanex Corp., o maior produtor de metanol no mundo, firmou um acordo com a Mitsubishi Corp. e a Mitsui & Co. para promover o uso de pilhas a combustível a metanol em aplicações automotivas no Japão. Os sócios do projeto irão trabalhar em um processo de conscientização de agências governamentais e não-governamentais japonesas para convencê-las a apoiar uma legislação que permita o uso de metanol como combustível. Ao mesmo tempo aproximam-se da indústria automotiva japonesa para garantir uma especificação única para o combustível.

Uma das vantagens do uso do metanol é a ausência de enxofre, um dos principais contaminantes das pilhas a combustível. Porém, o grande inimigo do metanol ainda é sua toxicidade. Será preciso criar novos padrões de segurança para manuseio deste

produto nos postos de serviço e o uso de equipamentos de proteção individual, como luvas e óculos de segurança, será, provavelmente, obrigatório. Isto afetaria diretamente os postos de auto serviço, onde o próprio cliente abastece o veículo. O metanol também é um poluente mais perigoso que a gasolina porque ao contrário desta, ele se mistura a água tornando sua separação mais complicada.

4.4.2. Transporte e Armazenagem - Metanol

O metanol é um combustível líquido a temperatura ambiente e, por isso mesmo, é de fácil transporte e armazenagem, podendo inclusive aproveitar a estrutura já existente para distribuição de derivados do petróleo com algumas modificações. No Brasil, a estrutura de distribuição montada para o etanol poderá ser adaptada para trabalhar com o metanol. Estima-se [25] que nos EUA o custo para incluir tanques de metanol em apenas um terço dos postos de distribuição nas cidades da Califórnia, New York e Massachusetts ficaria em torno de 400 milhões de dólares. O custo estimado de cada tanque de metanol fica entre 50 e 60 mil dólares.

4.4.3. Produção do Etanol

O etanol é principalmente obtido por via bioquímica através da fermentação. A matéria prima utilizada no Brasil para este processo é a cana-de-açúcar. Portanto, a produção depende da sazonalidade do plantio da cana. Como esta também é a matéria prima para a produção de açúcar, há um conflito entre a produção deste e a de etanol quando os preços oscilam no mercado internacional. A produção mundial de etanol por fermentação se aproxima de 19 bilhões de litros por ano [32], sendo o Brasil um dos maiores produtores e exportadores deste produto. A produção e uso do etanol

teve grande incentivo durante a década de 80, logo após o choque do petróleo, com o Proalcool. O etanol foi utilizado como combustível diretamente na forma hidratada, ou na forma anidra misturado à gasolina.

4.4.4. Transporte e Armazenagem - Etanol

O etanol já conta com uma rede de distribuição no Brasil, sendo comercializado por todas as distribuidoras de petróleo, tanto puro na forma hidratada, quanto misturado à gasolina na forma anidra. Seu transporte e armazenagem são feitos por meios convencionais como dutos, caminhões e vagões tanque e balsas.

4.5. Hidrogênio

O hidrogênio é o mais simples e abundante elemento no universo, ele é visto como uma das melhores formas para se armazenar energia e, possivelmente, a forma dominante no futuro. Ele pode ser produzido de várias formas, a partir de fontes renováveis, como biomassa ou energia solar fotovoltaica, e de fontes não renováveis, como gás natural. Segundo a página na internet do *Office of Energy Efficiency and Renewable Energy* (EERE) [26], “o hidrogênio contém a maior quantidade de energia por unidade de peso que qualquer outro combustível conhecido (ver **Tabela 6**). Quando resfriado até o estado líquido, seu volume se reduz a 1/700 do volume no estado gasoso. Esta é uma das razões pela qual ele é usado como combustível de foguetes, onde se requer um combustível leve, compacto e com elevado conteúdo energético”.

O uso de hidrogênio como combustível também traz algumas vantagens ao meio ambiente. Sua produção por vias renováveis traz benefícios ambientais reduzindo emissões de gases de efeito estufa. Seu uso em pilhas a combustível produz apenas água como subproduto. Por outro lado, existem questões técnicas e econômicas relacionadas a segurança operacional, produção, armazenagem e transporte que precisam ser resolvidas para que seu uso seja disseminado.

Tabela 6 – Densidade energética gravimétrica e volumétrica de alguns combustíveis (baseado no poder calorífico inferior)

Combustível	Por massa	Por volume
Hidrogênio a pressão atmosférica	120 MJ/kg	11 kJ/L a CNTP
Hidrogênio gasoso comprimido, 3.600psi	120 MJ/kg	2.700 kJ/L a 3600 psi
Gasolina (aproximado)	44 MJ/kg	31.800 kJ/L líquido
Metanol	20 MJ/kg	15.900 kJ/L líquido
Gás natural (metano puro)	50 MJ/kg	36 kJ/L a CNTP
Metano comprimido, 3.600psi)	50 MJ/kg	8.700 kJ/L a 3.600psi

Fonte – Referência [27].

Todos os outros combustíveis citados anteriormente têm em comum o fato de precisarem de economia de escala para serem competitivos, isto é, são produzidos em larga escala de forma centralizada e distribuídos posteriormente aos pontos de consumo. O hidrogênio pode ser produzido desta forma, mas também de forma descentralizada, em pequena escala, o que abre novas oportunidades para seu aproveitamento. Isto reforça o novo modelo de descentralização da energia, de

produção próxima ao ponto de consumo, que reduz as perdas e permite uma melhor adequação da geração as necessidades de consumo.

O hidrogênio também pode ser utilizado como uma forma de armazenar energia, por exemplo, para armazenar a energia solar. Ao invés de acoplar baterias a um painel fotovoltaico, pode-se acoplar um eletrolisador e produzir hidrogênio.

4.5.1. Produção do Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante em nosso planeta, quase 70% dele é formado por este elemento. As principais fontes de hidrogênio são compostos orgânicos e água. A fabricação de hidrogênio é uma atividade conhecida há muito tempo, com rotas de produção tecnologicamente bem desenvolvidas em todo mundo. Segundo Shreve [28], as principais rotas de produção de hidrogênio são a eletrólise, a reforma de hidrocarbonetos por vapor e a dissociação térmica do metano. Novos métodos de produção têm sido propostos de forma a atender, principalmente, as demandas ambientais emergentes nos últimos anos. Num futuro próximo, o desenvolvimento destas novas técnicas de produção trará uma versatilidade que permitirá uma melhor adaptação deste combustível as condições das diferentes regiões geográficas no mundo. A seguir estão listadas as principais matérias-primas e rotas de produção de hidrogênio citadas por Padró *et al.* [29] em seu trabalho:

- Reforma a vapor de metano (gás natural) - “a reforma a vapor de metano é o mais comum e barato método para produzir hidrogênio; quase 48% de todo hidrogênio produzido no mundo usa este método. A reforma a vapor também pode ser aplicada a outros hidrocarbonetos como etano e nafta.

Matérias-primas mais pesadas, no entanto, não podem ser usadas porque podem conter impurezas e a corrente de alimentação no reformador tem que estar na forma de vapor. Outros processos como a oxidação parcial são mais eficientes para hidrocarbonetos maiores. A reforma a vapor de metano é um processo bastante desenvolvido e totalmente comercializável. Áreas potenciais para melhorias incluem o uso de pré-reformadores e reatores de média temperatura.”

- Gaseificação de carvão - “A produção de hidrogênio por gaseificação de carvão é uma tecnologia comercial já estabelecida no mercado, mas só é competitiva com a reforma a vapor de metano onde o gás natural e/ou óleo são caros (ex. África do Sul e China). Três tipos básicos de gaseificadores são usados: leito fixo, leito fluidizado e fluxo interno. Por causa das significativas reservas de carvão em muitas áreas do mundo, o carvão poderia substituir o gás natural e o petróleo como principal matéria-prima para produção de hidrogênio. Entretanto, esta tecnologia tem impactos ambientais (na extração da matéria-prima, por exemplo) que podem ser significativos no futuro.” As afirmações de Padró [29] devem ser levadas em consideração, mas com restrições. Em termos de reservas, não há dúvidas que o carvão poderia substituir o gás natural e o petróleo na produção de hidrogênio, mas os impactos ambientais desta tecnologia e as novas tecnologias menos agressivas ao meio ambiente que estão em desenvolvimento tendem a restringir seu uso.
- Oxidação parcial de hidrocarbonetos - “Hidrogênio pode ser produzido por oxidação parcial não catalítica (isto é, gaseificação) de hidrocarbonetos

como, por exemplo, óleo residual. Qualquer hidrocarboneto que possa ser comprimido ou bombeado pode ser utilizado como matéria-prima nesta tecnologia. Entretanto, a eficiência global deste processo (50%) é menor que no processo de reforma a vapor de metano (65% - 75%) e oxigênio puro é necessário. Duas tecnologias comerciais são disponíveis para esta conversão: o Processo de Gaseificação da Texaco e o Processo de Gaseificação da Shell.”

- Gaseificação de biomassa - “Assim como a gaseificação de carvão, a biomassa pode ser gaseificada usando uma variedade de métodos, principalmente gaseificação indireta e direta. O processo de gaseificação indireta, usa um meio (tipicamente areia) para transferir calor do queimador para o vaso de gaseificação. No processo de gaseificação direta, o calor para o vaso de gaseificação é fornecido pela queima de uma parte do suprimento de biomassa.”
- Pirólise de biomassa - Neste processo, a biomassa é decomposta termicamente em alta temperatura (450–550°C) em atmosfera inerte para formar um bio-óleo composto de aproximadamente 85% de orgânicos oxigenados e 15% de água. Este bio-óleo é então alimentado a um processo de reforma por vapor, que usa tecnologia convencional para produção de hidrogênio. Uma rota alternativa é extrair os componentes fenólicos do bio-óleo em uma etapa anterior ao processo de reforma, para produzir uma resina fenólica adesiva como co-produto. Esta resina pode ser vendida, o que aumentaria a viabilidade econômica deste processo. Os componentes restantes seguiriam para o processo de reforma, como na

primeira opção. O gás produzido em ambas as alternativas é purificado usando um sistema padrão de troca por adsorção pressurizada (PSA).

- Eletrólise - Uma pequena parte (4%) do hidrogênio no mundo é produzido por eletrólise da água¹³. Para usuários que requerem um hidrogênio de altíssima pureza, a eletrólise pode ser um meio economicamente viável de consegui-lo. Todavia, esta hipótese também traz alguns problemas que podem ser ilustrados tomando o exemplo citado pela Agência Internacional de Energia (IEA) [30]. Para substituir com hidrogênio todo o combustível usado no setor de transportes na França iria requerer quatro vezes mais a atual quantidade de energia consumida naquele país (aproximadamente 700TWh de consumo adicional). Para produzir esta eletricidade seria necessário construir 60 novas plantas nucleares de 1500MW, ou cobrir 6% do território francês com aproximadamente 350.000 turbinas eólicas, ou ainda, cobrir 1% do território francês com painéis fotovoltaicos. Uma alternativa que reduz o uso de eletricidade é a eletrólise de vapor em alta temperatura. Neste processo, uma parte da energia que conduz o processo de quebra das ligações H-O sai do vapor e não da eletricidade. Por exemplo, a 1000°C, mais de 40% da energia necessária pode ser suprida como calor.
- Energia solar concentrada – Esta é uma tecnologia promissora a longo prazo. Duas principais configurações de processo são usadas neste método. Na primeira, eletrólise em temperatura ambiente, a energia solar

¹³ A mínima quantidade de eletricidade necessária para eletrolisar 1 mol de água a 25°C é 65,3 Wh. Para produzir 1 m³ de hidrogênio é necessário gastar 4,8 kWh de eletricidade [26].

concentrada é usada para produzir o vapor que alimenta uma turbina que gera a corrente alternada que é fornecida ao eletrolisador. A segunda configuração é a eletrólise de vapor a alta temperatura. Neste sistema, o concentrador produz o vapor que vai para a turbina gerar energia e o vapor que vai para a eletrólise.

Existem outros métodos de produção de hidrogênio, além dos citados acima, sendo desenvolvidos. Por exemplo, o método de fotoeletrólise (pouco pesquisado) [31] e o método fotobiológico, onde são usados microorganismos que produzem hidrogênio, como subproduto de seus metabolismos, com ajuda da luz.

4.5.2. Transporte e Armazenagem

O hidrogênio é o combustível perfeito para trabalhar com as pilhas a combustível. No entanto, muitas questões relacionadas ao seu uso deverão ser respondidas antes que este combustível possa substituir definitivamente os combustíveis fósseis. Lovins [32] cita que os dois principais obstáculos a superar são:

- “Uma nova e grande infra-estrutura para produzir e distribuir hidrogênio a granel, custando dezenas ou centenas de bilhões de dólares somente para o EUA, é normalmente assumida como pré-requisito para que o uso de hidrogênio se dissemine.”
- “Avanços tecnológicos na estocagem de hidrogênio também são necessários porque a tancagem necessária para estocar hidrogênio comprimido nos carros ainda é muito grande para se adaptar de forma

aceitável nos veículos pequenos e médios, enquanto que armazenagem criogênica é muito complexa e cara.”

Por ser um gás, o hidrogênio têm grandes dificuldades de armazenagem e transporte. Certamente ele pode ser armazenado no estado líquido, mas para isso, necessita ser refrigerado a -253°C e um material especial deve ser usado para armazená-lo nestas condições. Além disso, usa-se o equivalente a 25-30% de sua energia no processo de refrigeração¹⁴. O hidrogênio pode também ser armazenado na forma gasosa. Para usos em larga escala o hidrogênio pode ser armazenado em cavernas, campos de gás e minas [26]. Sua distribuição seria feita através de gasodutos semelhante a distribuição de gás natural.

As principais formas de armazenagem de hidrogênio são [31]:

- Tanques de gás comprimido – o hidrogênio é armazenado em tanques de alta pressão. É uma tecnologia já disponível, apesar de seu alto custo, principalmente devido ao material de construção dos tanques e da tecnologia de compressão.
- Hidrogênio liquefeito – a conversão de hidrogênio gasoso para o estado líquido permite que uma maior quantidade de hidrogênio seja estocada. Mas é um processo caro porque envolve a estocagem em temperaturas extremamente baixas e requer grande quantidade de energia.

¹⁴ Para refrigerar 1 kg de hidrogênio gasta-se 11,1 kWh [26].

- Hidretos químicos - esta é uma tecnologia em que o hidrogênio se combina com metais ou ligas metálicas por compressão formando hidretos metálicos estáveis. Os hidretos permitem que o hidrogênio seja armazenado em alta densidade e se decompõe quando aquecidos liberando o hidrogênio.
- Adsorção por carbono - existem dois métodos para armazenagem de hidrogênio por adsorção em carbono: em temperaturas criogênicas e em temperatura ambiente. O método consiste em adsorver o hidrogênio em nanotubos de carbono.
- Microesferas - micro esferas de vidro são bombardeadas por hidrogênio em alta temperatura, quando o gás pode passar através da parede de vidro. Em baixa temperatura o vidro torna-se impermeável ao hidrogênio, armazenando-o dentro da esfera.

4.6. Quadro Geral dos Combustíveis para Pilhas a Combustível

A **Tabela 7** mostra um quadro comparativo das opções de combustíveis com suas aplicações, vantagens e desvantagens. A **Tabela 8** mostra os principais combustíveis e produtos da reforma e seus efeitos nas pilhas a combustível.

Tabela 7 – Comparação entre combustíveis

Combustível	Aplicação	Vantagem	Desvantagem
Derivados de petróleo (refinados)	Automotiva	Infra-estrutura pronta, Gasolina pode trabalhar misturada com etanol, Produto bem conhecido pela população,	Possui impurezas nocivas ao catalisador, Custo do reformador, Gera CO/CO ₂ no processo de reforma,
Gasolina sintética	Automotiva	Infra-estrutura pronta, Isenta de impurezas, Pode trabalhar misturada com etanol, Produto bem conhecido pela população,	Gera CO/CO ₂ no processo de reforma, Custo do reformador, Custo de produção
Gás natural	Estacionária	Infra-estrutura desenvolvida, Ideal para cogeração,	Gera CO/CO ₂ no processo de reforma, Preço elevado,
Metanol	Automotiva, portátil	Combustível líquido de fácil transporte e armazenagem, Não há emissão de CO na oxidação direta, Pode ser produzido de fonte renovável,	Alta toxicidade e periculosidade, Sua chama é invisível,

Combustível	Aplicação	Vantagem	Desvantagem
Etanol	Automotiva, portátil	Combustível renovável, Infra-estrutura desenvolvida, Pode trabalhar misturado a gasolina, Não há emissão de CO na oxidação direta,	Custo de produção, Custo do reformador,
Hidrogênio	Automotiva, estacionária	Isento de impurezas, Única emissão é água, Não necessita reformador,	Infra-estrutura de armazenagem e transporte em desenvolvimento e de custo elevado.

Fonte – Montagem do autor.

Tabela 8 – Constituintes dos combustíveis e seus efeitos nas pilhas a combustível

Constituintes do Combustível	Alcalina	Membrana Polimérica	Ácida	Carbonato Fundido	Óxido Sólido
H ₂	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível
CO	Veneno	Veneno	Veneno >3%	Combustível	Combustível
CH ₄	Veneno	Diluidor	Diluidor	Combustível	Combustível
NH ₃	Veneno	Veneno	Veneno	Diluidor	Combustível
Cl ₂	Veneno	Veneno	Veneno	Veneno	Veneno?
S ₂	Veneno	Veneno	Veneno	Veneno	Veneno

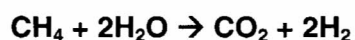
Fonte – Referência [7].

4.6. Reformador de Combustível

O sucesso inicial do emprego de pilhas a combustível na substituição do motor a combustão interna em automóveis está muito ligado à questão do combustível. O combustível ideal para alimentar a pilha a combustível é o hidrogênio, mas enquanto não se desenvolve uma infra-estrutura capaz de dar suporte ao uso deste combustível, o ideal seria usar hidrocarbonetos ou outros combustíveis líquidos durante um período de transição. Portanto, os reformadores de combustível assumem um papel fundamental neste processo.

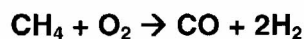
O reformador de combustível é um equipamento auxiliar a pilha que tem a função de gerar hidrogênio a partir de hidrocarbonetos. Existem 3 tipos de reforma:

- Reforma a vapor – neste caso, o hidrocarboneto reage com vapor de água a alta temperatura, gerando hidrogênio e CO₂.



Equação 31

- Oxidação Parcial – neste caso, o hidrocarboneto é queimado em baixa concentração de oxigênio, gerando hidrogênio e monóxido de carbono.



Equação 32

- Reforma Autotérmica – neste caso, primeiro é feita uma oxidação parcial do hidrocarboneto e com o calor gerado, produz-se vapor d'água para uma

reação de reforma por vapor. As reação são as mesmas mostradas acima **(Equação 31, Equação 32)**.

O processo de reforma funciona, basicamente, promovendo uma oxidação das moléculas de hidrocarbonetos transformando-as em hidrogênio e monóxido de carbono (CO) ou dióxido de carbono (CO₂). Como o CO é prejudicial ao funcionamento da pilha a combustível de membrana polimérica, porque envenena o catalisador de platina no ânodo, é necessário acoplar um módulo de oxidação seletiva que o transforme em CO₂, este sim, inerte ao processo. Porém, o uso do reformador de gasolina obviamente aumenta o custo total do processo.

O reformador de gasolina desenvolvido em conjunto pela General Motors (GM) e ExxonMobil consegue ter uma eficiência de conversão de 80%. “Isto possibilitaria construir uma pilha a combustível que usaria 40% da energia contida na gasolina”, pouco mais que o dobro do que um carro comum faz hoje em dia trabalhando com um motor de combustão interna [25]. A GM está particularmente comprometida com o desenvolvimento de pilhas a combustível que utilizem gasolina e argumenta: “se o futuro aponta para o hidrogênio como principal combustível, porque investir em uma estrutura para usar o metanol?” é melhor concentrar os esforços para aproveitar a estrutura atual [25]. Outra vantagem para o reformador de gasolina é que ele pode também trabalhar com uma mistura de gasolina e etanol ou até com etanol puro, com a ajuda de sensores e controladores eletrônicos.

Um dos problemas do reformador de gasolina é que ele trabalha em temperaturas elevadas (850-1000°C) e o mecanismo das reações de reforma é complicado e sensível. A necessidade de alta temperatura torna lento o processo para colocar em

funcionamento o reformador. Os materiais usados para fabricar este equipamento são especiais, pois devem ser resistentes à temperatura de trabalho, por isso, mais caros, sem mencionar que ao final do processo um dos subprodutos é monóxido de carbono.

Outra questão ainda por ser resolvida é a escolha entre fazer a reforma no veículo ou no posto de serviço. Fazer uma reforma catalítica dentro do posto de serviço é mais fácil, pois o sistema trabalhará estático e em regime estacionário, como em uma refinaria normal. Neste caso a eficiência do processo pode chegar a 90%. Colocar uma refinaria debaixo do capô de um carro é mais complicado e neste caso a eficiência poderia chegar a 85% [25]. Outro problema a ser enfrentado é a fragilidade do catalisador, deve-se protegê-lo para prevenir sua quebra em condições de vibração – frequentemente encaradas em situação normal de condução de um veículo. Mas esta escolha depende do desenvolvimento da tecnologia de armazenagem de hidrogênio e do desenvolvimento de reformadores menores que ocuparão menos espaço e terão menor peso.

O reformador de metanol trabalha em temperatura moderada (300°C). A desvantagem é que o processo de reforma de metanol ainda é bastante complexo, com várias etapas acontecendo em temperaturas diferentes. O processo mais usado no momento é a reforma a vapor. Este processo demora aproximadamente 30 minutos para iniciar seu funcionamento, pois precisa primeiro gerar vapor para iniciar a reforma. Isto causa um transtorno para o usuário do veículo equipado com esta tecnologia. A próxima geração de reformadores do principal fabricante deste equipamento, a XCELLSiS, será baseada na reforma por catálise, o que diminuirá consideravelmente o tempo para entrar em funcionamento, como também, terá um peso menor e ocupará menos espaço [25].

5. APLICAÇÕES DAS PILHAS A COMBUSTÍVEL

As pilhas a combustível encontram uso em diversas áreas, desde baterias para celular até fornecimento de energia para trens e navios. Suas características de modularidade, eficiência e baixas emissões tornam esta tecnologia atrativa para vários setores. Outras fontes de energia, como eólica e solar, possuem algumas características semelhantes (como modularidade, por exemplo), contudo possuem certas limitações (como por exemplo, a ausência de sol ou vento) e não têm a mesma gama de aplicações (a aplicação de energia solar ou eólica no setor automotivo não é adequada) que as pilhas a combustível.

Neste trabalho, as aplicações estão divididas em três segmentos: o de geração de energia no setor de transportes, o de geração estacionária e o segmento de portáteis. Aplicações para estes segmentos estão sendo estudadas em paralelo por pesquisadores no mundo inteiro, indicando vantagens e desvantagens das pilhas a combustível frente às tecnologias concorrentes. Apesar do grande número de empresas investindo na pesquisa da tecnologia de pilhas de combustíveis e dos avanços alcançados ainda discute-se muito quais as melhores configurações, combustível e estratégias de desenvolvimento.

Os programas de desenvolvimento de pilhas a combustível têm sido dirigidos sob o ponto de vista da tecnologia. Primeiro desenvolve-se a tecnologia para depois buscar mercado para ela. Esta estratégia tende a ser mais dispendiosa de tempo e recursos pois sempre busca a excelência tecnológica ou custos baixos como atrativo ao mercado. Contudo, em um mercado competitivo e de acelerado desenvolvimento de tecnologias concorrentes é mais difícil atingir a viabilidade comercial desta forma. É

fundamental entender os desafios do mercado, suas necessidades e oportunidades para desenvolver um programa de comercialização de pilhas a combustível de sucesso [33, 34].

Uma estratégia de comercialização integrada, do desenvolvimento à comercialização, deve considerar todos os mercados potenciais, inclusive as aplicações de alto valor agregado e estudar as potenciais sinergias entre os diferentes segmentos de mercado visando acelerar a comercialização do produto. Devem ser feitas [34] três considerações em uma estratégia integrada:

- Orientação ao mercado;
- Baixos custos e riscos de desenvolvimento, iniciando com uma escala pequena e aumentando progressivamente;
- Coincidir os estágios de desenvolvimento com os requisitos dos mercados de alto valor agregado para acelerar o *scale up* e a comercialização.

Os principais segmentos a focar em uma estratégia de comercialização das pilhas a combustível seriam [34]:

- Segmentos estacionários de alto valor agregado (sistemas que não podem sofrer interrupção e energia de *backup* para sistemas de informática, por exemplo);
- Segmentos de energia portátil;
- Segmentos de geração remota;
- Segmentos automotivos de alto volume;

A seguir serão descritos os principais segmentos de mercado onde as pilhas a combustível poderão atuar.

5.1. Aplicações em Transportes

O segmento de transportes é um dos setores da economia mais intensos em uso de energia e tem um grande impacto no meio ambiente. Nos Estados Unidos ele representa o maior mercado consumidor de energia, sendo responsável por 27% da energia consumida e 65% do petróleo usado naquele país [35]. Apesar de a tecnologia de fabricação ter reduzido o consumo de combustível por veículo e por quilômetro rodado em aproximadamente 40% nos últimos 30 anos, a quantidade de veículos e a quilometragem rodada aumentou muito. Segundo Patil [35], essa é uma tendência projetada para continuar.

Atualmente, este setor tem sido confrontado com uma crescente demanda por novos produtos e serviços de transporte enquanto sofre pressões da sociedade e dos governos para reduzir o consumo de energia e os impactos ao meio ambiente. O futuro dos transportes passa necessariamente por uma revolução tecnológica que propicie atingir uma meta de sustentabilidade deste setor.

Estudos feitos nas duas últimas décadas têm demonstrado que a aplicação de pilhas no setor de transportes é uma das mais promissoras, justamente por se mostrar compatível com as projeções de futuro para este setor. Sua versatilidade para aplicação em veículos pequenos, médios e grandes é um dos principais atrativos.

O mercado mundial do segmento de transportes é gigantesco – algo em torno de 500 milhões de automóveis, segundo Patil [35] - e o sucesso das pilhas a combustível neste setor é fundamental para a disseminação desta tecnologia, pois fornecerá escala de produção suficiente para minimizar seus custos e um constante aperfeiçoamento. A utilização de pilhas a combustível em veículos leves (carros de passeio) já é um dos mais estudados e desenvolvidos usos desta tecnologia. Vários fabricantes de carros estudam esta tecnologia e a maioria já tem algum protótipo para testes (ver **Tabela 9**).

Dentro do segmento de transportes, as pilhas a combustível podem ter duas aplicações distintas:

- Unidade de força auxiliar – como o próprio nome diz é uma unidade auxiliar de geração de energia. Sua função é fornecer eletricidade para os equipamentos do veículo e não participa da cadeia motriz. Este sistema pode ser aplicado em praticamente todas as áreas dentro do setor de transportes, desde carros de passeio até as pesadas máquinas fora de estrada. Neste sistema, as pilhas a combustível devem ser compactas, pois o espaço disponível normalmente é pequeno. Por essa razão, o esquema de pilha a combustível mais reformador é desfavorecido em função das pilhas de oxidação direta.
- Unidade de força principal – nesta configuração a pilha a combustível é o principal fornecedor de energia para o veículo. Tanto os equipamentos auxiliares, quanto a cadeia motriz recebem eletricidade gerada pela pilha. Neste esquema o veículo é movido por um motor elétrico. As pilhas a combustível de membrana polimérica mostraram-se, até agora, as mais adequadas para esta aplicação. Acopladas a um reformador ou na

configuração de oxidação direta, a pilha a combustível de membrana polimérica pode ser aplicada em motocicletas, carros de passeio, ônibus e em aplicações maiores. As pilhas a combustível alcalinas e as de ácido fosfórico também são testadas para esta finalidade, porém em menor escala e com menor sucesso do que as pilhas de membrana polimérica. Em aplicações de grande porte como navios e trens, as pilhas de alta temperatura tornam-se também uma boa alternativa.

As aplicações em transportes de grande porte como trens e navios, por exemplo, têm configurações diferentes. Para embarcações de grande porte as tecnologias que melhor se adaptam são as pilhas a combustível de óxido sólido e as de carbonato fundido, pois produzem energia e calor (para geração de vapor) e são menos sensíveis a poluentes, podendo trabalhar com combustíveis mais sujos. Neste caso, há necessidade de uma pilha de médio porte, o problema de espaço é menos relevante e o calor pode ser aproveitado dentro da embarcação. Pilhas a combustível são perfeitas para fornecer energia para submarinos, porque, tanto as pilhas quanto os motores elétricos, são bastante silenciosos. Além disso, as pilhas a combustível e todo o conjunto de equipamentos auxiliares possuem poucas partes móveis e contribuirão para a redução da manutenção. A marinha americana já faz testes com pilhas e reformadores de combustível tanto para submarinos quanto para navios de superfície [36].

Tabela 9 - Alguns fabricantes de veículos e seus protótipos

Fabricante	Veículo	Tipo de Pilha	Tipo de Combustível
Daihatsu	Move EV-FC	PEM (com reformador de metanol acoplado)	Metanol
DaimlerChrysler	Jeep Commander 2	PEM (com reformador de metanol acoplado)	Metanol
DaimlerChrysler	Necar 5	PEM (com reformador de metanol acoplado)	Metanol
Ford	P2000 HFC	PEM	Hidrogênio comprimido
Ford	THINK FC5	PEM (com reformador de metanol acoplado)	Metanol
GM	HydroGen1 (Zafira)	PEM	Hidrogênio líquido
GM	Percept	PEM	Hidrogênio (armazenado como hidreto)
Honda	FCX V3	PEM	Hidrogênio (armazenado como hidreto)
Hyundai	Santa Fe FCEV	PEM	Hidrogênio (não informa a tecnologia de armazenagem)
Nissan	Xterra FCV	PEM	Hidrogênio pressurizado
Volkswagen	Bora HyMotion	PEM	Hidrogênio líquido

Fonte – Referências [5, 37], com adaptações.

Os fabricantes de automóveis já fazem suas previsões de comercialização e a maioria indica que seus veículos estarão prontos para as vendas até 2005. A Ford, por exemplo, montou uma divisão com o objetivo específico de desenvolver veículos movidos a combustíveis alternativos, é a Th!nk Technologies. O Focus FCV, veículo movido a pilha a combustível desenvolvido pela Ford, está agendado para ser comercializado em 2004, mas segundo Ashley [25], o diretor de engenharia da divisão Th!nk acredita que o maior desafio técnico a ser alcançado, reduzir o custo da energia produzida pela pilha a combustível, não será resolvido pela Ford antes de 2010. “Para atingir o mesmo nível de produção de energia de um motor a combustão padrão em um sedan médio, uma pilha a combustível precisa produzir de 60 a 90 kW. Quando a NASA começou a utilizar a tecnologia de pilhas a combustível em seus programas espaciais uma pilha PEM custava aproximadamente US\$500.000 por kW [25]”.

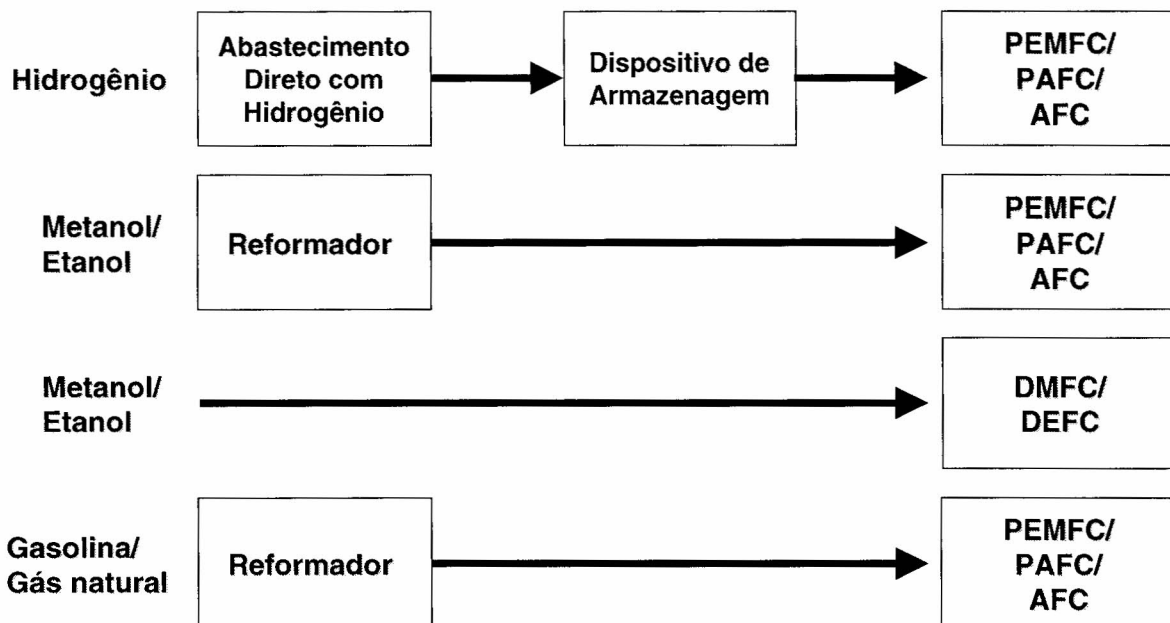
O conceito de um carro elétrico é diferente de um carro movido a motor a explosão. O propulsor de um carro movido a eletricidade é um motor elétrico. Este propulsor “é capaz de converter em tração mais de 90% da eletricidade produzida” para alimentá-lo, além disso “não gasta energia nenhuma quando o veículo está em ponto morto ou desengrenado” [38]. E durante a frenagem, o motor pode ter a função de gerador e recuperar a eletricidade quando o veículo está desacelerando. O motor elétrico é mais leve e tem um número menor de peças móveis do que um motor a explosão, por isso sofre um desgaste menor e conseqüentemente os gastos com manutenção serão reduzidos. Um motor elétrico não usa lubrificante como um motor a explosão, e é mais simples para abrir e consertar. A pilha a combustível também é um dispositivo com poucas partes móveis e que necessita de pouca manutenção. Uma outra vantagem para a pilha a combustível, é que ela consegue manter uma alta eficiência mesmo em situações de baixa carga.

Os carros com motor elétrico são mais silenciosos e menos poluentes (podendo chegar a meta de nenhuma ou muito pouca emissão de gases do efeito estufa, principalmente se usarem energia gerada por combustíveis renováveis). São ideais para rodar nas grandes cidades. A Califórnia estabeleceu uma parceria - *The California Fuel Cell Partnership* – com empresas automotivas, petrolíferas e fabricantes de pilhas a combustível com o intuito de desenvolver veículos leves e ônibus movidos a pilhas a combustível como parte de um programa para diminuir a poluição nas cidades daquele estado [39]. Participam desta parceria:

- No setor automotivo – DaimlerChrysler , Ford, General Motors, Honda, Hyundai, Nissan, Toyota, Volkswagen.
- No setor de energia – Ballard Power Systems, UTC Fuel Cells, BP, ExxonMobil, Shell Hydrogen, ChevronTexaco.
- No governo – California Air Resources Board, California Energy Commission, South Coast Air Quality Management District, U.S. Department of Energy e o U.S. Department of Transportation.

A pilha a combustível de membrana polimérica é a tecnologia mais favorecida para aplicações automotivas porque é compacta, opera em baixa temperatura, permite uma saída de energia ajustável e entra em funcionamento relativamente rápido. Apesar disso, ainda há várias opções de configuração competindo em paralelo (como mostra a **Figura 13**) e a tendência é que algumas tecnologias e configurações coexistam durante um período intermediário até que se possa migrar completamente para a economia do hidrogênio onde este combustível substituirá definitivamente o petróleo.

Figura 13 – Possíveis configurações de pilhas a combustível para veículos leves



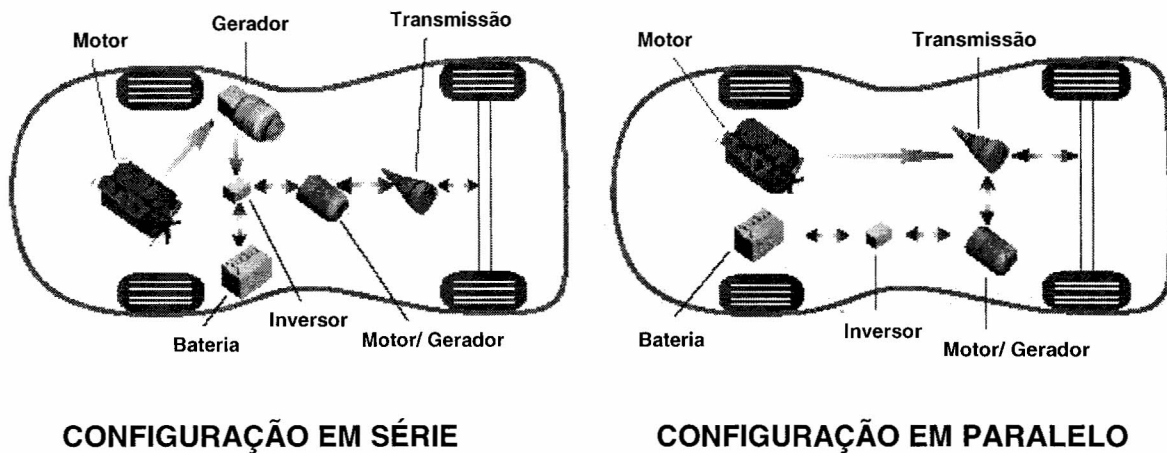
Fonte – Referência [40], com adaptações.

5.1.1. O Hiper carro

O conceito de hiper carro (*Hypercar*^{TM 15} em inglês) foi desenvolvido pelo *Rocky Mountain Institute*. O Hiper carro é um veículo que agrega todos os desenvolvimentos de última geração em tecnologia automotiva (ver **Figura 14**). O hiper carro foi concebido para ser extremamente econômico. Usando materiais mais leves em sua construção e com um *design* mais aerodinâmico, além de motores elétricos, este veículo pode superar em muito o atual nível de consumo de um carro típico.

¹⁵ Hypercar é uma marca registrada do *Rocky Mountain Institute*.

Figura 14 – Configurações do carro híbrido



Fonte – Referência [41], com adaptações.

Segundo Lovins [38], um dos criadores deste conceito, as principais diretrizes na evolução deste conceito foram:

- 1 - Tornar o veículo ultraleve, com peso de duas a três vezes menor que o dos atuais carros de aço;
- 2 - Diminuir a resistência oferecida ao seu deslocamento, de modo que ele possa deslizar no ar e rodar na estrada com mais facilidade;
- 3 - Quando os passos 1 e 2 tiverem reduzido a metade ou em dois terços a energia necessária para mover o veículo, tornar sua propulsão elétrico-híbrida.

Na propulsão elétrica convencional o veículo é movido por um ou mais motores elétricos alimentados por baterias, que para dar uma boa autonomia ao veículo precisam ter grande capacidade de armazenagem, tornando-se volumosas e pesadas e ocupando quase todo espaço disponível no veículo. Este problema pode ser resolvido colocando-se um gerador no carro. O carro híbrido possui um gerador que pode ser impulsionado por um motor a combustão interna, por exemplo. Pode parecer

um contra-senso colocar um motor a combustão interna e um motor elétrico no mesmo carro, mas é facilmente explicável. Existem 2 configurações possíveis (ver **Figura 14**), os motores podem ser colocados em paralelo ou em série. Na configuração em paralelo tanto o motor a combustão quanto o motor elétrico podem impulsionar o veículo. Dependendo da situação o motor elétrico e o motor a combustão trabalham sozinhos ou juntos, quem decide é um sistema de controle eletrônico que analisa as condições do veículo escolhe a opção mais vantajosa. Neste caso, o motor a combustão pode ter um tamanho menor que o motor de um carro convencional similar, isto diminui o peso do veículo e reduz o consumo de combustível.

Na configuração em série o motor a combustão movimenta apenas o gerador e o motor elétrico impulsiona o veículo. Neste caso, o motor a combustão é acionado sempre que a carga da bateria estiver baixa. Ele trabalha em regime constante e atinge elevada eficiência.

Em ambos os casos há vantagens e desvantagens, contudo significam um avanço em relação a configuração existente nos carros atualmente fabricados. O importante é que esta configuração híbrida poderá pavimentar o caminho para as pilhas a combustível, que se encaixam perfeitamente no conceito de hipercarro, pois são mais eficientes que o motor a combustão, além de serem menos poluentes.

5.2. Aplicações Portáteis

Estas são aplicações de pequeno porte para substituir as baterias recarregáveis em aparelhos domésticos, computadores, brinquedos e celulares. Este é um grande

mercado que após um período de crescimento exponencial na década passada, está agora em um estágio mais maduro e com um alto nível de competição. Há uma clara tendência neste segmento de desenvolvimento de equipamentos cada vez menores que demandam uma energia de alta qualidade e aumento do intervalo de recarga [16]. As pilhas a combustível a metanol direto têm um grande potencial para atender este mercado, porém alguns avanços ainda são necessários.

As baterias recarregáveis trabalham em temperatura ambiente e as pilhas a combustível de metanol direto ainda trabalham em temperaturas de pelo menos 60°C, acima do que seria ideal para esta aplicação. A densidade de potência mínima requerida para que uma pilha a combustível possa substituir uma bateria de lítio é de 32mW/cm². Este valor é o dobro do que uma pilha a combustível a metanol direto de última geração consegue obter em condições de laboratório [16].

A grande vantagem da pilha a combustível a metanol direto em relação as baterias de lítio é o intervalo de recarga. Um módulo de pilha a metanol direto, com dimensões semelhantes a uma bateria de lítio para celular, composto de 10 células de 5 cm² cada, conectadas em série e fornecendo uma corrente de 0,45A, uma potência de 1,6W e operando a 0,355V em cada célula, consome 2,1ml de metanol a cada 2 horas de conversação em um celular. Isto quer dizer que, um cartucho de 50ml de metanol permitiria um período de conversação ininterrupta de 48h ou 4800 horas em *stand-by* [16].

A Motorola e o Los Alamos National Laboratories (LANL) [42] estão trabalhando juntos para desenvolver uma pilha a combustível a metanol líquido para fornecer energia para celulares. Este equipamento será baseado em uma pilha a combustível a metanol

direto, onde o combustível será acoplado em um cartucho substituível. A quantidade de ar necessário e a quantidade de dióxido de carbono formado serão tão pequenas que bastará apenas pequenos orifícios no equipamento para que a entrada/saída dos gases seja feita de maneira satisfatória sem que o usuário sequer perceba [42].

Uma peculiaridade deste mercado é que as baterias de lítio têm um custo por kW bastante elevado [16]. Isto deixa as pilhas a combustível a metanol direto muito próximas da viabilidade econômica e com potencial para entrar no mercado em breve.

Um mercado já com alguma atividade, mas pouco mencionado, é o de pilhas a combustível de demonstração. São pilhas portáteis, voltadas para o mercado de educação em escolas e universidades. Estas pilhas têm a finalidade meramente educativa e podem ser compradas pela *internet* em páginas de alguns fabricantes [7].

5.3. Aplicações Estacionárias

As aplicações estacionárias podem ser divididas de acordo com a faixa de potência em geração de pequena, média ou grande escala, conforme mostra a **Tabela 10**.

As aplicações de pequena potência são focadas principalmente nos segmentos doméstico e residencial. Considera-se segmento doméstico as aplicações para uma residência somente. O segmento residencial engloba as aplicações de um conjunto de residências, como um condomínio, ou um edifício de apartamentos. Nestes segmentos as pilhas a combustível podem fornecer eletricidade e calor também. O calor seria usado principalmente para aquecimento de ambientes. Isto cria um problema, pois

nem sempre as demandas por calor e eletricidade surgem na proporção de 1:1. O combustível mais adequado a esta aplicação é o gás natural, que pode ser distribuído através das redes de gasodutos.

Tabela 10 – Classificação das aplicações estacionárias das pilhas a combustível

	Potência	Campo de aplicação
Pequena geração	1-5kW	Doméstica ¹⁶
	5-10kW	Residencial
Média escala	10-100kW	Residencial/Comercial
	50-300kW	Comercial/Industrial
Grande escala	250kW-10MW	Usina de geração

Fonte – Referência [16], com adaptações.

Do ponto de vista econômico, uma configuração viável [7] para um sistema conectado a rede, seria usar a pilha a combustível como uma carga de base e o que excedesse ao potencial de geração da pilha, seria comprado da rede. Esta é uma configuração que privilegiaria o uso do potencial da pilha ao máximo. Isto reduziria o tempo de retorno do investimento e evitaria a compra da eletricidade excedente pela distribuidora, o que é um assunto polêmico.

As pilhas a combustível de membrana polimérica e de ácido fosfórico são as mais adequadas a este segmento. Estas pilhas seriam acopladas a um reformador, para processar o combustível, e a seus equipamentos auxiliares. As pilhas a combustível

¹⁶ Doméstica: considera-se apenas 1 casa. Residencial: considera-se um conjunto de casas.

de óxido sólido também podem ser fabricadas em módulos de baixa potência e podem ser fortes concorrentes, principalmente se houver demanda por calor de alta temperatura. As empresas Sanyo, Siemens-Westinghouse, Sulzer-Hexis e Plug Power são exemplos de fabricantes que desenvolvem produtos para este segmento.

Ainda no segmento de baixa/média potência, aplicações que necessitam de energia de alta qualidade e com confiabilidade e segurança, podem se beneficiar das vantagens das pilhas a combustível. Os centros de processamento de dados (CPD), postos de saúde e consumidores que necessitam de energia ininterrupta estão entre os usuários em potencial para a tecnologia de pilhas a combustível.

As aplicações de médio/grande porte estão na faixa de tamanho em que as pilha a combustível melhor se adaptam. Os motivos são [16]:

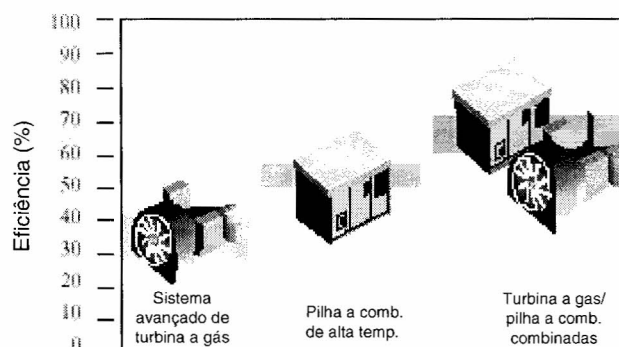
- As necessidades dos usuários podem ser totalmente satisfeitas pelas pilhas a combustível.
- Para estas aplicações, quase todos os tipos de pilhas a combustível podem ser utilizados.
- A experiência com os protótipos já montados indicam que a tecnologia é suficientemente confiável para produzir módulos na faixa de 200kW de potência.
- A tecnologia modular das pilhas a combustível pode se adaptar melhor as necessidades do consumidor.
- Plantas de cogeração de alto desempenho e plantas associadas a microturbinas podem ser projetadas.
- O gás natural pode ser utilizado como combustível.

Este segmento é constituído de estabelecimentos e prédios comerciais, e indústrias. As pilhas a combustível de membrana polimérica, de ácido fosfórico, de óxido sólido e de carbonato fundido são as mais adequadas a este segmento. As pilhas a combustível podem trabalhar acopladas a microturbinas para aumentar a eficiência global do sistema, como mostra a **Figura 15**.

As pilhas de óxido sólido e de carbonato fundido são ideais para a cogeração, pois trabalham em temperaturas elevadas (600 – 1000°C). O uso do calor residual aumenta a eficiência global do processo. É nas aplicações de médio porte que esta tecnologia encontra sua melhor aplicação. A geração distribuída é uma excelente opção para reduzir as perdas no sistema de distribuição de energia e para garantir energia de qualidade para usuários que necessitam de maior segurança. Os motores a diesel poderão, então, ser substituídos por estas pilhas bem menos poluentes e de baixa manutenção inclusive para a geração remota, tornando-se mais uma opção para a eletrificação rural. São perfeitas também para grandes centros urbanos, onde as restrições ambientais são maiores.

A cogeração e a geração distribuída são fortes tendências no mercado de energia estacionária e podem contribuir para a disseminação do uso das pilhas a combustível. A cogeração é uma forma mais racional de produção de energia, pois também aproveita o calor que geralmente sai como subproduto para algum determinado uso. Isto aumenta a eficiência global do processo gerando uma economia. A produção da energia próxima ao local de consumo chama-se geração distribuída. A vantagem deste processo é eliminar o transporte e a distribuição por longas distâncias e com isso reduzir as perdas. Este conceito tem ganho adeptos principalmente entre usuários que necessitam de energia de alta qualidade e confiabilidade.

Figura 15 – Comparação entre a eficiência de uma turbina, uma pilha de alta temperatura e um sistema com turbina acoplada a uma pilha de alta temperatura



Fonte – Referência [8].

Estas pilhas podem ser usadas, por exemplo, em plataformas de petróleo para suprir energia e calor usando o próprio gás produzido pelo poço, evitando a queima nos *flares*. O dióxido de carbono produzido pelo processo poderia ser reinjetado no poço evitando que vá para a atmosfera. Este gás ajuda a manter a pressão dentro do poço e aumenta a produção de óleo. A empresa também se beneficiaria de um crédito nas emissões de gases do efeito estufa.

As pilhas a combustível são a melhor opção para a substituição das tecnologias atualmente utilizadas para a geração estacionária como turbinas a gás e motores a combustão, porque:

- Têm uma menor frequência de manutenção e possivelmente um menor custo.
- Emitem menos poluentes que as tecnologias atuais, principalmente CO, SO_x e NO_x.
- Têm maior eficiência.

- São modulares.

Sua modularidade é um forte atrativo, pois pode-se facilmente adicionar ou retirar um dos módulos para atender com mais precisão a demanda necessária fica mais fácil até transferi-los para outras localidades. Entretanto, para aplicações em geração de grande porte, as turbinas a ciclo combinado ainda são muito competitivas em relação a preço e eficiência. A **Tabela 11** mostra as pilhas a combustível e as principais tecnologias de geração de energia para o mercado estacionário no mundo.

Uma aplicação estacionária que começa a ser estudada na Inglaterra é a armazenagem de energia. Uma empresa chamada Regenesys [43] usará eletricidade excedente para produzir hidrogênio armazenando-o para depois usá-lo para produzir eletricidade através de pilhas a combustível. No Brasil, as usinas termelétricas a gás natural só entram em funcionamento no momento em que o preço da eletricidade compensa os seus custos. Estas usinas poderiam, teoricamente, ser utilizadas para produzir hidrogênio, seja para posterior produção de eletricidade, seja para consumo em veículos. Todavia, esta opção necessita de um estudo econômico e técnico mais aprofundado.

A empresa International Fuel Cells foi uma das primeiras a comercializar um produto para esta aplicação. O produto PC-25 é um módulo de 200kW baseado em tecnologia de pilha a combustível de ácido fosfórico. Sua eficiência está na faixa de 40%, podendo chegar a 80% se for feita cogeração.

Tabela 11 – Pilhas a combustível e seus concorrentes para geração estacionária

Segmento de Mercado	Capacidade Típica (MW)	Tecnologias Concorrentes
Prédios comerciais sofisticados	0.2 – 2	Eletricidade comercial Motor gerador
Auto-geração e cogeração no setor comercial	0.2 – 2	Eletricidade comercial Motor gerador
Geração Distribuída	5 – 20	Turbina de ciclo combinado a gás Turbina a gás de recuperação
Auto-geração no setor público	50 – 500	Motor gerador
Cogeração industrial	5 – 200	Turbina a gás Eletricidade comercial
Estação geradora de grande porte	100 – 500	Turbina de ciclo combinado a gás Carvão Pulverizado Combustão em leito fluidizado circulante

Fonte – Referência[44].

5.3. Integração entre Aplicações Estacionárias e Transportes

Existe uma tendência para que o uso da tecnologia de pilhas de combustíveis em transportes se inicie por grandes frotistas – como empresas de ônibus, táxis e transportadoras de carga – e depois se dissemine para os automóveis de passeio. Neste caso, a estrutura de armazenagem e abastecimento do combustível (seja ele qual for) fica dentro da garagem da frota, o que facilita o acompanhamento de testes. Os veículos que estiverem parados na garagem podem ser utilizados para gerar energia para toda a instalação. Ou ainda, pode haver uma pilha estacionária gerando energia e sendo complementada com a energia gerada pela frota. O hidrogênio poderia ser gerado também na garagem, através de um reformador lá instalado e o abastecimento deste reformador seria feito com gás natural, por exemplo. A aplicação em frotas seria a mola mestra e o campo de provas para impulsionar o desenvolvimento desta tecnologia para os veículos leves e também ajudaria a reduzir os custos das pilhas aumentando a escala de produção. Futuramente, quando a tecnologia estiver estabelecida, as relações entre consumidores e empresas de energia poderão e certamente irão mudar, pois como cada veículo será um micro gerador em potencial, a estrutura de produção, distribuição e comercialização de energia terá que se adaptar a uma nova realidade.

Da mesma forma e simultaneamente, pilhas para aplicações tipicamente estacionárias de cogeração e geração distribuída podem iniciar um processo de comercialização imediato com aproveitamento da estrutura de distribuição de gás natural existente. Hospitais, hotéis e pequenas indústrias poderiam se beneficiar desta tecnologia de imediato e também gerariam escala de produção para os fabricantes de pilhas, ajudando a diminuir os preços.

As tecnologias para geração estacionária onde se pode aproveitar o calor além da eletricidade são diferentes das tecnologias para uso em transporte de pequeno e médio porte (para cogeração é mais comum usar as pilhas de alta temperatura, para transporte é mais comum usar as pilhas de baixa temperatura). Portanto, apenas os ganhos de escala em transporte de grande porte, (como navios e trens) afetariam as tecnologias de cogeração.

Alguns autores defendem uma integração total entre geração estacionária e em transportes. Lovins [32] afirma que “um caminho rápido, prático e lucrativo para a comercialização de pilhas a combustível e hidrogênio pode ser realizado coordenando-se as tendências convergentes em várias indústrias”. Lovins defende que os veículos leves a pilha a combustível devem ser abastecidos já com o hidrogênio e que deve haver uma integração imediata entre o mercado de pilhas de combustíveis para edifícios e para transportes. Haveria reformadores estacionários dentro dos prédios para gerar hidrogênio para suas pilhas a combustível e também para alimentar os veículos. E quando os veículos estivessem parados no estacionamento, seriam conectados a rede e suas pilhas gerariam energia para o sistema. É uma possibilidade interessante desde que a tecnologia esteja prontamente disponível e que as empresas de energia estejam estruturadas para esta nova realidade.

6. CENÁRIOS E TENDÊNCIAS PARA O MERCADO GLOBAL DE ENERGIA

A “economia do hidrogênio” é o termo usado para designar uma economia com o uso de hidrogênio como principal vetor energético. Esta nova economia é defendida por alguns acadêmicos [32,38] como a melhor opção para um futuro sustentável. A migração para uma economia baseada no hidrogênio e não mais no petróleo envolve uma mudança geopolítica em que o mundo não se dividirá em produtores e consumidores de petróleo, mas sim, naqueles que detém e aqueles que não detém a tecnologia do hidrogênio.

As pilhas a combustível são a tecnologia mais adequada para produção de eletricidade a partir do hidrogênio. Portanto, para difundir o uso do hidrogênio como vetor energético e promover a economia do hidrogênio é necessário desenvolver plenamente a tecnologia de pilhas a combustível.

Nos capítulos anteriores foram apresentadas as tecnologias de pilhas a combustível e seus estágios de desenvolvimento, os combustíveis que poderão ser utilizados com esta tecnologia e as aplicações adequadas ao seu uso. Foram descritos também os principais problemas tecnológicos relacionados a estes tópicos e que devem ser ultrapassados para que esta tecnologia se desenvolva. Neste e nos próximos capítulos serão descritos os aspectos econômicos e mercadológicos que afetam o desenvolvimento das pilhas a combustível e consequentemente a economia do hidrogênio.

6.1. Cenário Mundial Atual

A indústria do petróleo passa por um momento de transformação. O atual cenário mundial e as tendências que se apresentam trazem fortes impactos neste segmento de mercado e o induzem a uma mudança em busca de sobrevivência. Além das questões políticas que afetam os países produtores, os principais fatores que afetam a indústria do petróleo são a globalização, as inovações tecnológicas e o desenvolvimento sustentável.

6.1.1. Identificação do Processo de Globalização

A globalização é um conceito complexo e polêmico ainda em formação. Este fenômeno tem intensificado-se ao longo do século 20. Alguns dos motores deste fenômeno são os avanços no segmento de transportes – hoje pode-se viajar cada vez mais rápido – e os avanços nas tecnologias de informação e meios de comunicação – hoje é muito mais fácil se comunicar e obter informações do que há 20 anos atrás. A economia mundial criou laços mais estreitos e as mudanças econômicas em um país podem afetar outro, ou outros, mesmo a grande distância. Boa parte disso se deve à facilidade de movimentar capital de um lugar para outro. A globalização também acentua as desigualdades entre os países, o que faz surgir uma nova questão: como usar os benefícios da globalização para melhorar a vida das pessoas e reduzir os problemas sociais que afetam os países pobres?

O Prêmio Nobel de Economia, Joseph Stiglitz citou [45] recentemente em uma conferência no Brasil que “a globalização pode ser uma força muito importante para o crescimento econômico, para ajudar os pobres, e tem sido em certa parte do mundo,

em que conseguiram controlar a globalização. Com muita frequência, a globalização não é muito bem administrada, muitas vezes não funcionou em benefício dos países em desenvolvimento e não privilegiou os pobres através do mundo. A globalização, por definição, aumentou o grau de interdependência econômica”.

Os consumidores – cidadãos comuns ou empresas – podem escolher seus fornecedores tanto dentro quanto fora de seu país com enorme facilidade usando os recursos da internet. Multinacionais fazem acordos globais de fornecimento com seus clientes e com seus fornecedores, também multinacionais. A indústria automobilística é um grande exemplo deste movimento. Os fabricantes de auto peças fabricam seus produtos nos lugares onde os custos são menores e exportam para seus clientes no mundo todo. Da mesma forma, o conceito de carro mundial de algumas montadoras segue princípios de fabricação e comercialização análogos.

Na indústria do petróleo, grandes navios petroleiros cruzam os mares para comercializar este produto nos quatro cantos da Terra. Oleodutos e gasodutos cruzam fronteiras e criam uma rede de distribuição entre regiões produtoras e consumidoras de óleo e gás.

6.1.2. Inovações Tecnológicas

A tecnologia se desenvolve com velocidades cada vez maiores. É incrível a rapidez de obsolescência dos equipamentos de informática. A tecnologia da informação é um dos responsáveis por essa revolução. Além de facilitar a comunicação, ela criou ferramentas que as empresas sequer imaginavam há poucos anos atrás. Isto fez com que as empresas desenvolvessem novas formas de relacionamento entre elas e seus

fornecedores, consumidores e empregados. A nova geração de internet, que usa tecnologia sem fio irá, provavelmente, causar outra revolução aumentando a mobilidade das pessoas e empresas.

A reboque desta nova onda virão novos computadores, mais rápidos, menores e com maior capacidade de processamento e armazenagem de dados. As próximas gerações de automóveis já virão totalmente integradas com as tecnologias de informação permitindo que o condutor faça várias tarefas ao mesmo tempo que dirige, sem que isso afete a sua segurança. Os grandes frotistas já se beneficiam destas inovações, que permitem um maior controle sobre seus veículos, podendo localizá-los com maior precisão e comunicar-se com eles em qualquer lugar. O monitoramento de processos a distância também poderá ser feito com maior rapidez e segurança, devido a nova tecnologia de telefonia sem fio. Estas inovações tecnológicas logicamente precisarão de energia para alimentá-las. Mas suas características e seu regime de uso demandarão novas formas de energia, mais eficientes e seguras. Por exemplo, os equipamentos portáteis precisarão de baterias mais duradouras sem que isso afete o seu tamanho e praticidade.

6.1.3. Desenvolvimento Sustentável

O conceito de desenvolvimento sustentável vem sendo desenvolvido ao longo dos últimos 30 anos e hoje cada vez mais ele se incorpora no dia-a-dia dos negócios. Cada empresa tenta entender e traduzir este novo conceito para a sua própria cultura, seu próprio negócio. A pergunta ainda sem uma resposta definitiva é como conseguir o retorno financeiro pedido pelos acionistas atuando com responsabilidade social,

respeitando o ambiente e promovendo o desenvolvimento econômico da sociedade em que está inserida?

Isto faz com que todo negócio realizado pela empresa leve em conta os fatores ambiental e social além do financeiro. O que pode se tornar uma oportunidade, por exemplo, com a redução das emissões, e com projetos de sequestro de carbono, uma empresa poderá negociar certificados de emissão no mercado e obter um lucro diretamente relacionado com a preservação do meio ambiente.

Através da internet o cidadão de qualquer país – agora um cidadão global – tem acesso a informações das atividades das empresas em qualquer lugar do planeta, portanto, não basta agir localmente. A empresa tem que ter a mesma atitude, em todo lugar que atua. Acabou a era do “confie em mim” para a era do “mostre-me o que você faz”.

6.2. Tendências no Mercado de Energia

O mercado de energia está mudando com o atual cenário mundial. Algumas tendências que vinham se consolidando ao longo dos últimos anos agora já fazem parte do jogo. As legislações ambientais estão cada vez mais rígidas e cobram das empresas uma postura mais responsável perante o meio ambiente. As multas por danos ao ambiente estão ficando maiores já atingem um nível que pode afetar o resultado dos negócios. As preocupações com a mudança climática deixaram de ser conversa apenas de ambientalistas e acadêmicos para incorporar as reuniões de negócio. O Greenpeace está comprando ações com direito a voto de empresas de

petróleo para participar das tomadas de decisão [46]. Surgem novos negócios com a possibilidade de comércio de certificados emissão e de repente investir em medidas para evitar a emissão de gases de efeito estufa passa a ser um negócio lucrativo.

Surge também a figura do auto-produtor, aquele que produz sua própria energia e, quando sobra, pode vendê-la a outros. Pode ser uma empresa ou até mesmo uma residência. O produtor independente surge como uma consequência de uma outra tendência, a geração distribuída e a cogeração de energia e calor. A geração distribuída é o caminho contrário ao da geração centralizada, adotado na maioria dos países industrializados até agora. Gerar a energia próximo aos centros consumidores poupa investimento em transmissão e reduz as perdas decorrentes desta etapa. Portanto, é mais eficiente.

A cogeração de energia e calor é uma forma mais inteligente de gerar energia. Se o calor é gerado durante o processo, porque não aproveitá-lo? Com isso o calor que era um subproduto da produção de energia passa a ser aproveitado para gerar vapor, que gera mais energia, ou para qualquer outra finalidade. Assim, antigos consumidores tornam-se possíveis concorrentes, pois geram sua própria energia e o excedente pode ser oferecido ao mercado.

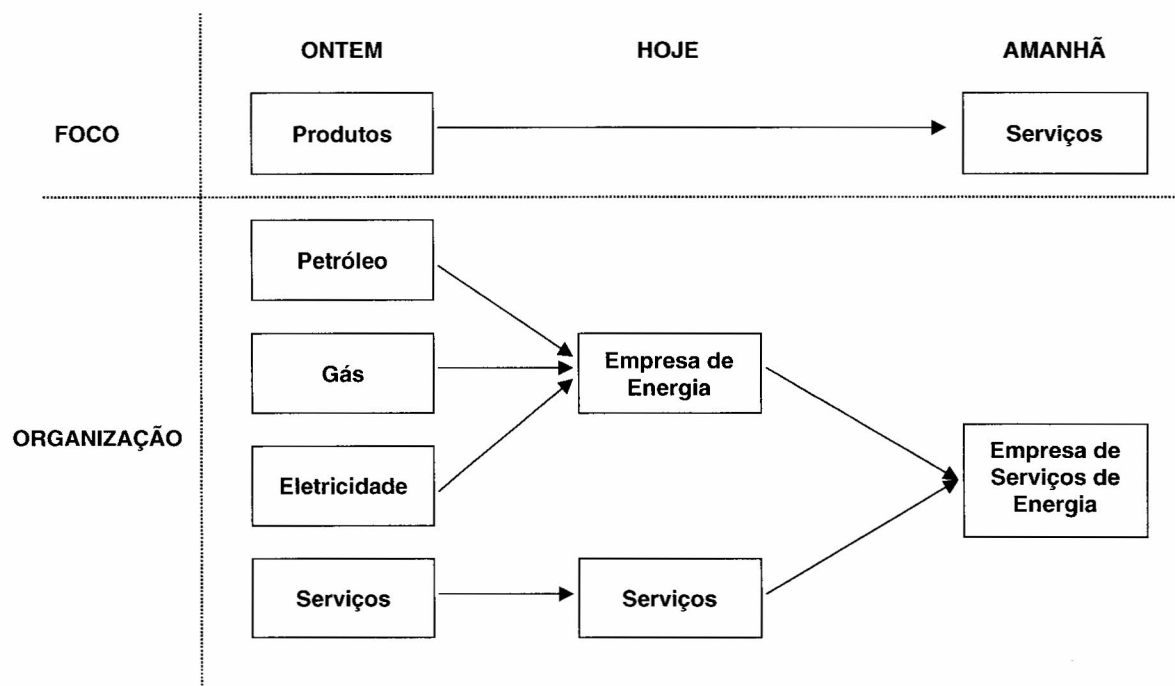
6.3. A Nova Indústria de Energia

Diante deste quadro, as empresas já começaram a mudar. As grandes empresas petrolíferas de atuação vertical na cadeia de produção de energia, já não mais denominam-se empresas de petróleo, mas sim, empresas de energia, evidenciando

que o novo foco não estará mais no petróleo. As empresas devem aprender a usar as novas tecnologias de geração de energia e de informação para criar uma nova estrutura baseada em serviços e relacionamentos ao invés de produtos. A tecnologia será um aliado que permitirá um atendimento mais personalizado das necessidades dos consumidores.

O perfil do consumidor está mudando. O novo consumidor será um grande usuário da tecnologia de informação. As tecnologias de transmissão de dados sem fio estão cada vez mais integradas ao automóvel. Os novos carros trarão tecnologias mais limpas e necessitarão de combustíveis diferentes e melhores. A pilha a combustível movida a hidrogênio é apontada como a tecnologia dominante a ser usada pela indústria automobilística. Apesar de ser um grande usuário de tecnologia, o usuário final está mais interessado em solução para os seus problemas de energia e não em tecnologia [33]. Isto afeta a maneira como as empresas de energia colocarão as pilhas no mercado. A longo prazo, as soluções energéticas usando geração distribuída com pilhas a combustível será apenas mais um produto no *portfolio* do prestador de serviços de energia (ver **Figura 16**).

Figura 16 – Nova organização da indústria de energia



Fonte – Montagem do autor.

O consumidor passará, então, a comprar desta nova empresa, serviços e não mais os produtos que eram oferecidos antes – eletricidade, gás e combustível. Esta será a maneira de fugir do lugar comum, da equalização e da briga por preços. Gasolina, eletricidade e gás são *commodities* e seus preços ditados pelo mercado, que será bem mais internacionalizado.

Na busca por uma nova maneira de se relacionar com o cliente surgirão competências para as quais as empresas podem não estar preparadas, por exemplo:

- Como comprar e vender pela internet?
- Como tirar vantagens da tecnologia de comunicação sem fio?
- Em qual fonte renovável deve-se investir?
- Como contabilizar as reduções nas emissões de gases do efeito estufa da empresa? E como usar isso como forma de marketing?

- Como investir em projetos sociais?

Para tentar adquirir estas competências existem dois caminhos. Ou a empresa cresce e se desenvolve nestas novas áreas do conhecimento ou ela se junta a outras. O que se tem visto nos últimos 3 anos é uma grande quantidade fusões, aquisições e *joint-ventures* entre as grandes empresas na área de energia:

- Shell Solar e Siemens se uniram para formar uma das maiores empresas de energia solar do mundo [46].
- Shell Hydrogen e International Fuel Cells se uniram para formar uma nova empresa de comercialização de pilhas a combustível [40].
- British Petroleum comprou a AMOCO e a ARCO [47].
- Exxon adquiriu a Mobil [48].
- ExxonMobil trabalha junto com a GM para desenvolver uma tecnologia eficiente de reforma de gasolina para gerar hidrogênio para pilhas a combustível [5].

6.4. Cenários Futuros para o Mercado Mundial de Energia

Serão usados neste trabalho cenários abrangentes sobre o mercado mundial de energia e a partir deles, o caso das pilhas a combustível será analisado. Os casos apresentados no capítulo 9 do relatório *World Energy Assessment* (WEA) usado pelo Programa de Desenvolvimento das Nações Unidas [49], são bastante abrangentes e têm um período de análise extenso (de 2000 a 2100), o que aumenta a incerteza das considerações do trabalho. Porém, apesar de apresentar os cenários em sua totalidade, na análise final serão considerados os dados até 2050.

A metodologia de cenários não é uma tentativa de prever o futuro, mas sim um exercício para definição de caminhos a seguir e de ações para atingir objetivos futuros. Os estudos multidisciplinares sobre o futuro tiveram origem nas análises estratégicas aplicadas durante a Segunda Guerra Mundial e depois foram aplicados em diversas áreas. A evolução desta ferramenta a levou a metodologia de estudos sobre o futuro de preditiva para um enfoque mais exploratório e prospectivo [50].

Cada cenário possui características próprias e condições de contorno bem delineadas tornando-o uma visão particular de um possível futuro. Conforme a definição do WEA [49], “cenários são ferramentas úteis para investigar alternativas para o desenvolvimento futuro e suas implicações, para aprender sobre o comportamento de sistemas complexos, e para definição de políticas”. Esta ferramenta é utilizada por empresas, por exemplo, para identificar possíveis oportunidades e ameaças ao negócio, ou por governos para definição de políticas públicas de desenvolvimento.

Os cenários que serão apresentados foram desenvolvidos em conjunto pelo *World Energy Council* (WEC) e pelo *International Institute for Applied Systems Analysis* (IIASA). São apresentados 3 casos (A, B e C) com alternativas de desenvolvimento global com as tendências futuras de crescimento econômico, crescimento populacional e uso da energia, visando um desenvolvimento sustentável¹⁷. Estes cenários têm a finalidade de “oferecer um guia para definição de políticas para gerenciamento, por exemplo, de uma transição ordenada do atual sistema energético, que se baseia

¹⁷ O WEA entende que o conceito de desenvolvimento sustentável é ainda incompleto e que é cedo para definir qual o caminho é mais sustentável que outro. Porém, o conceito oferece clareza suficiente para discernir aqueles caminhos que não levam a um futuro sustentável.

largamente em combustíveis fósseis, para um sistema energético mais compatível com um desenvolvimento sustentável em todas as suas dimensões”.

O caso mediano (caso B – curso médio), comporta um cenário que aponta para o rumo que o mundo tende a seguir caso as condições continuem as mesmas (*business-as-usual*). Este cenário considera “um crescimento econômico moderado e um modesto desenvolvimento tecnológico” onde as mudanças ocorrem de forma gradual. Seus indicadores apontam para um futuro onde a distribuição de renda entre o hemisfério norte e o sul continua desigual, a universalização ao acesso a energia caminha a passos muito lentos, assim como a difusão tecnológica.

O caso A compõe-se de 3 cenários (A1 – amplo óleo e gás; A2 – retorno ao carvão; A3 – futuro não-fóssil) de elevado crescimento econômico. No cenário A3 há uma conjunção de um crescimento econômico mais equalitário com a utilização de tecnologias menos agressivas ao meio ambiente com expressiva participação de tecnologias renováveis e nuclear, o que dá um perfil de maior sustentabilidade ambiental em relação aos cenários A1 e A2.

O caso C é composto por 2 cenários (C1 – novos renováveis, C2 – renováveis e nuclear) ecologicamente direcionados que enfocam o elevado crescimento dos países em desenvolvimento. A principal diferença entre os dois cenários é que o C1 considera uma gradual eliminação da energia nuclear até 2100 e o C2 não faz esta consideração. Porém, ambos assumem elevadas taxas (sobre emissões e consumo de energia) para promover maior equidade econômica, transferindo riqueza do hemisfério norte para o hemisfério sul, e para promover as energias renováveis, o aumento da eficiência no uso final da energia, e a melhoria do meio ambiente. Este é o

cenário que mostra as melhores condições para atingir um alto grau de sustentabilidade econômica e ambiental mundialmente.

O cenário A3 é descrito como vislumbrando um futuro com um grande progresso tecnológico e elevados níveis de desenvolvimento econômico subsequentes. Inicialmente há uma mudança estrutural para um maior uso gás natural e depois para opções de energia renovável e nuclear, e altos níveis de eficiência energética. Os impactos ambientais¹⁸ são conseqüentemente bem pequenos neste futuro. A equidade é alcançada através de um rápido desenvolvimento, com as atuais regiões em desenvolvimento atingindo altos níveis de riqueza ao final do século 21. A distância entre os níveis de desenvolvimento diminui, aumentando a equidade no mundo. Este cenário também inclui características de sustentabilidade. Isto é alcançado fundamentalmente através do vigoroso desenvolvimento, todavia sem uma redistribuição de renda ativa. Um rápido desenvolvimento econômico e tecnológico permite o acesso a uma base de recursos em constante expansão, com uma intensidade em energia e materiais decrescente e um grande declínio nos impactos ambientais adversos.

A **Tabela 12** mostra uma visão geral dos 3 casos e seus respectivos cenários. Algumas de suas características são mostradas em faixas para os 3 cenários do caso A e para os 2 cenários do caso C.

O caso C é descrito como sendo ecologicamente direcionado e apresenta um futuro rico e “verde”, representando um caminho de desenvolvimento fundamentalmente

¹⁸ O texto de Nakicenovic [49] não menciona explicitamente mas está claro que ela se refere a impactos ambientais negativos.

diferente. Este caso inclui tanto um progresso tecnológico substancial quanto uma cooperação internacional sem precedentes claramente na proteção do meio ambiente e na equidade internacional – inclui um elevado grau de proteção ao meio ambiente em todas as escalas, da poluição doméstica do ar até o clima, com uma ativa redistribuição de riquezas e níveis bastante elevados de conservação e eficiência energética.

O caso C também preenche a maior parte dos outros critérios associados com o desenvolvimento sustentável (ver **Tabela 13**), como aumento da equidade, tanto em um sentido econômico quanto ecológico, entre regiões e países.

Tabela 12 – Sumário dos 3 casos de desenvolvimento energético em 2050 e 2100 comparados com 1990

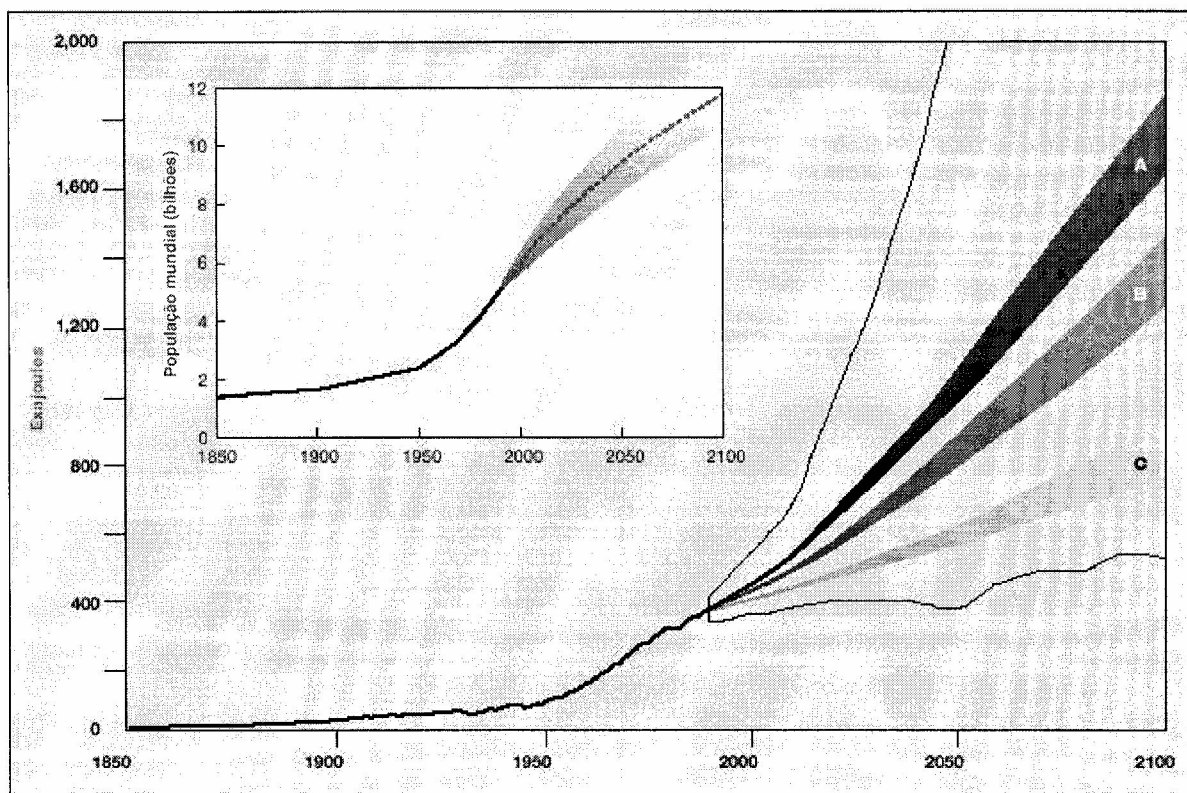
		Caso A	Caso B	Caso C
		Alto crescimento	Crescimento médio	Ecologicamente direcionado
População (bilhões)*	1990	5.3	5.3	5.3
	2050	10.1	10.1	10.1
	2100	11.7	11.7	11.7
Produto mundial bruto (trilhões de dólares)	1990	20	20	20
	2050	100	75	75
	2100	300	200	220
Produto mundial bruto (variação percentual anual)		Alta	Média	Média
	1990-2050	2.7	2.2	2.2
	1990-2100	2.5	2.1	2.2
Intensidade energética primária (megajoules por dólar de 1990 – produto mundial bruto)	1990	19.0	19.0	19.0
	2050	10.4	11.2	8.0
	2100	6.1	7.3	4.0
Taxa de melhoria na intensidade energética primária (variação percentual anual)		Média	Baixa	Alta
	1990-2050	-0.9	-0.8	-1.4
	1990-2100	-1.0	-0.8	-1.4
Consumo de energia primária (exajoules)	1990	379	379	379
	2050	1,041	837	601
	2100	1,859	1,464	880

Limitação de materiais tóxicos ⁺	Médio	Alto	Baixo	Alto
Limitação das emissões de gases do efeito estufa	Baixo	Alto	Baixo	Muito alto
Melhoria na eficiência de suprimento	Médio	Muito alto	Alto	Muito alto
Aumento da eficiência no uso final	Baixo	Alto	Médio	Muito alto
Aceleração da difusão tecnológica	Baixo	Muito alto	Médio	Médio

Fonte – Referência [49].

⁺ Para esta linha apenas, os indicadores qualitativos não são baseados em parâmetros quantitativos dos cenários, mas foram especificados pelos autores baseando-se em informações adicionais.

Figura 17 – Demanda global por energia primária, 1850-1990, e nos 3 casos, 1990-2100



Fonte – Referência [49].

A **Figura 17** mostra uma ampla faixa de demanda energética futura para outros cenários na literatura [49]. A pequena linha vertical que aumenta a faixa do cenário para o ano base de 1990, indica a incerteza obtida na literatura para a demanda energética no ano-base. O pequeno quadro inserido mostra o crescimento da população global de 1850 a 2000, com projeções a 2100.

A **Tabela 13** mostra características dos cenários A1, B e C3. Estes cenários são os que melhor se alinham com as tendências do mercado de energia mostradas anteriormente. As pilhas a combustível tendem a se desenvolver em um cenário de maior difusão tecnológica, maior eficiência no uso final da eletricidade e maior

eficiência de suprimento e maior restrição à emissão de gases causadores do efeito estufa.

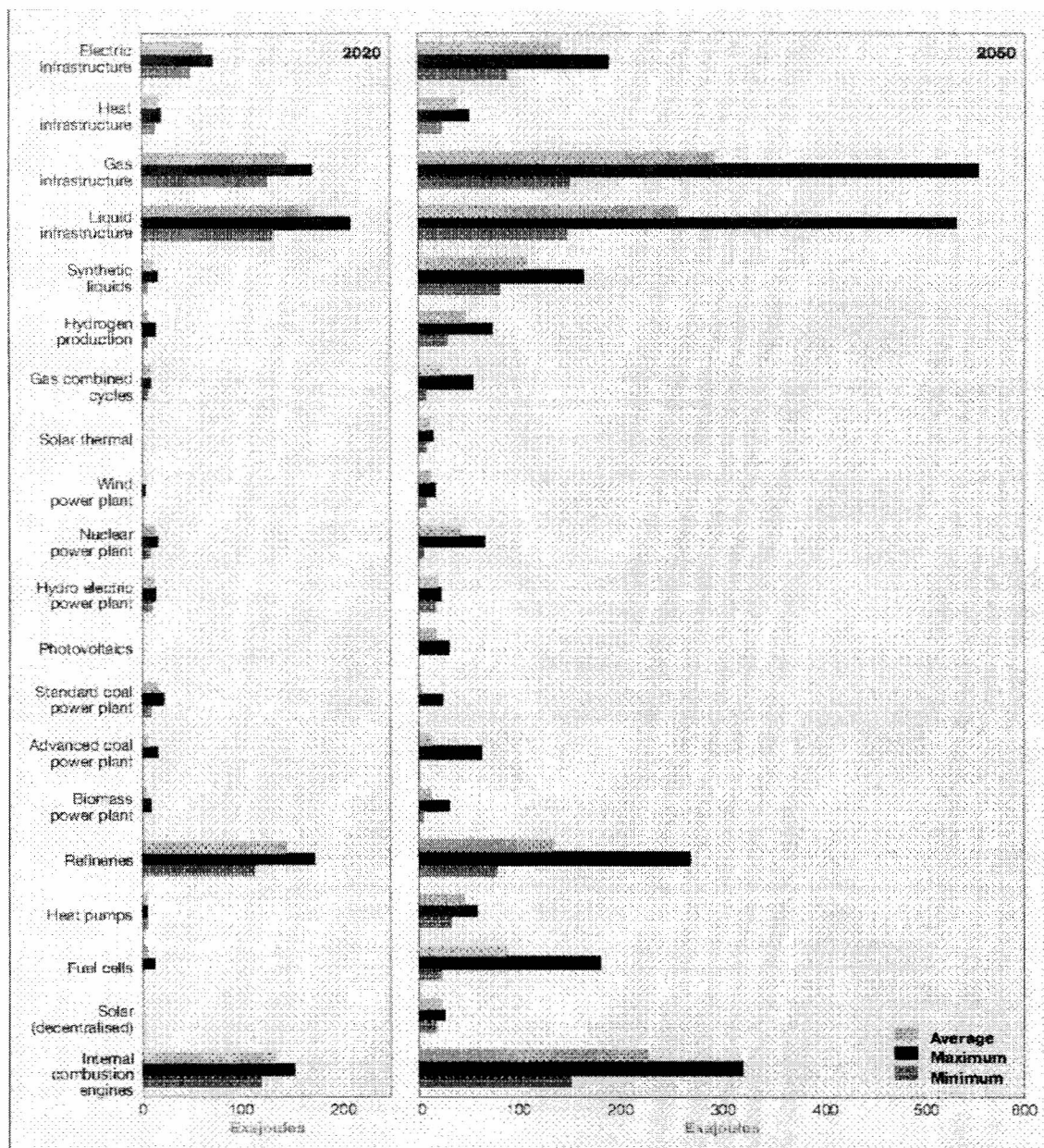
7. OS MERCADOS DE ELETRICIDADE E AS PILHAS A COMBUSTÍVEL

As pilhas a combustível são citadas por alguns especialistas, pesquisadores e executivos de empresas da área de energia [6,10,25,32] como sendo uma das tecnologias de geração de eletricidade que poderão vir a ser predominantes no futuro. De fato, as pilhas a combustível têm vários atributos que as permitem estar alinhadas com as tendências citadas anteriormente para a indústria de energia. Contudo, sua introdução no mercado de geração de energia elétrica depende da resolução de alguns problemas tecnológicos e econômicos, já citados ao longo deste trabalho.

Neste capítulo será feita uma exposição, com base nas tendências de mercado mostradas anteriormente, das vantagens e desvantagens das pilhas a combustível, as barreiras a entrada das pilhas no mercado, os nichos de mercado em que elas mais se adequam em um futuro próximo e seus principais concorrentes.

O potencial mundial de mercado estimado para as pilhas a combustível em 2050 segundo os cenários apresentados anteriormente é de $6,9 \times 10^9$ MWh para um caso pessimista e de 50×10^9 MWh para um caso otimista. A **Figura 18** mostra estes potenciais em comparação com outras tecnologias.

Figura 18 – Potencial global de mercado para usinas de eletricidade, produção de combustíveis sintéticos, novos equipamentos de uso final de energia e infraestrutura de energia nos 6 cenários em 2020 e 2050



Fonte – Referência [49]

7.1. Vantagens e Desvantagens das Pilhas a Combustível

As principais vantagens das pilha a combustível são:

- Modularidade: permite a produção em massa de módulos padronizados e facilita o transporte e montagem no local de aplicação. Módulos pequenos também facilitam a geração próxima ao ponto de consumo evitando a instalação de linhas de transmissão.
- Maior eficiência: as pilhas a combustível têm uma eficiência elevada se comparada a outras tecnologias de produção de eletricidade. As pilhas de alta temperatura podem ser utilizadas para cogeração, ou podem se acopladas a turbinas a gás para produção de mais eletricidade aumentando ainda mais a eficiência do processo. Mesmo em valores baixos da curva de potência, as pilhas a combustível conseguem manter uma elevada eficiência.
- Qualidade e segurança: a eletricidade gerada pelas pilhas a combustível é de alta qualidade e a segurança no fornecimento é mais um atrativo para alguns nichos de mercado.
- Baixa emissão de poluentes: as pilhas a combustível emitem pouco ou nenhum gás de efeito estufa. Quando o hidrogênio puro é utilizado, a única emissão é vapor d'água. Isto pode ser usado para obter créditos de emissão de CO₂.
- Baixa manutenção: as pilhas a combustível não tem peças móveis e por isso não há desgaste por atrito. Isto abre uma oportunidade para ter um baixo custo de operação das pilhas a combustível.

- Baixa emissão de ruídos: as pilhas a combustível não fazem barulho, justamente por não terem partes móveis e por não terem explosões. É uma grande vantagem para veículos de uso urbano.
- Produção de eletricidade e calor: as pilhas a combustível de alta temperatura produzem eletricidade e calor como subproduto. Este calor pode ser aproveitado na cogeração.
- Versatilidade: as pilhas a combustível podem ser fabricadas em módulos com potências que variam de alguns Watts a centenas de kilowatts. Isto faz com as pilhas a combustível possam ser aplicadas em vários segmentos de mercado.

As principais desvantagens das pilhas a combustível são:

- Custo elevado: o custo de produção das pilhas a combustível ainda é mais elevado do que outras fontes de energia, excetuando-se em alguns nichos de mercado.
- Emissão de poluentes: apesar de as pilhas a combustível de baixa temperatura não emitirem gases do efeito estufa, os equipamentos utilizados para produção de hidrogênio os emitem. Principalmente se o hidrogênio for produzido com o uso de combustíveis fósseis.
- Combustível indefinido: o combustível para uso em automóveis elétricos alimentados por pilhas a combustível ainda não está definido. A indústria automotiva ainda estuda as hipóteses de usar gasolina (o que não traria muitos ganhos ambientais), metanol ou hidrogênio.

- Escala: projetos para geração centralizada em grande escala exigiriam um módulo muito grande ou vários módulos pequenos, o que aumentaria o custo inicial.
- Tecnologia ainda em desenvolvimento: ainda não se conhecem todos os parâmetros de funcionamento, principalmente no setor automotivo, e muitos testes ainda devem ser realizados antes de a tecnologia se estabelecer no mercado.

7.2. Segmentos de Mercado, Oportunidades e Barreiras para as Pilhas a Combustível

7.2.1. Geração Centralizada de Grande Porte

Este mercado é beneficiado pela economia de escala de algumas tecnologias. O tamanho dos empreendimentos é muito grande em relação ao tamanho dos módulos de pilhas a combustível atualmente fabricados. Porém, as pilhas a combustível de alta temperatura podem ter alguma competitividade quando acopladas a turbinas.

As principais tecnologias competidoras são: as turbinas a gás e de ciclo combinado, que possuem um custo competitivo, elevada eficiência e, quando trabalham com gás natural, produzem baixas as emissões de CO₂; a energia nuclear, , tem a vantagem de não emitir CO₂ e a desvantagem de ter os custos de instalação e operação extremamente elevados; a energia hidráulica é bastante usada neste segmento, porém depende da disponibilidade de aproveitamentos hídricos adequados e é dependente do regime de chuvas. Esta fonte de energia tem a vantagem de ser

renovável, porém as grande áreas alagadas causam um impacto ambiental significativo.

As legislações que restringem as emissões de gases causadores do efeito estufa podem oferecer uma oportunidade para que as pilhas a combustível possam concorrer neste mercado. As pilhas a combustível emitem menos poluentes e podem ser instaladas mais próximas aos centros urbanos diminuindo o investimento em transmissão.

7.2.2. Geração Descentralizada de Médio Porte

Este é um segmento formado pelos mercados de geração de eletricidade para distribuição e para uso industrial e comercial conectados ou não a rede. O custo inicial elevado é uma barreira, porém, os segmentos industrial e comercial valorizam a confiabilidade da energia e usualmente utilizam a cogeração, sendo um mercado promissor para as pilhas a combustível de alta temperatura.

Os principais concorrentes são os motores a combustão interna (a gás principalmente) e as pequenas turbinas a gás e as pequenas centrais hidrelétricas. Os motores e as turbinas têm a vantagem de contar com uma estrutura de distribuição, manutenção e operação bem estabelecida e preços competitivos, porém suas emissões são mais elevadas e emitem mais ruído.

A cogeração utilizando resíduos industriais é muito comum neste segmento, e nem sempre seria possível utilizar estes resíduos como combustível para as pilhas a combustível de alta temperatura. As pequenas centrais hidrelétricas têm um custo

inicial maior, porém os custos operacionais são baixos. Se a hidrelétrica for a fio d'água, os impactos ambientais são pequenos, porém geralmente ficam distantes do ponto de consumo e necessitam de uma estrutura de transmissão. Outro competidor neste segmento é a energia eólica. Esta fonte de energia é totalmente limpa e competitiva em custo. Em alguns lugares tem a vantagem de ser complementar a energia hidráulica. Porém é dispersa e depende de uma velocidade mínima dos ventos para que seja viável. Usualmente fica longe das fontes de consumo, também necessitando de uma estrutura de distribuição.

Uma oportunidade que se apresenta neste mercado, é a necessidade tanto de calor quanto de eletricidade, o que permite um melhor aproveitamento das pilhas a combustível. Este mercado também valoriza a qualidade e a segurança no fornecimento de eletricidade, itens em que as pilhas a combustível são bastante competitivas.

7.2.3. Geração Descentralizada de Pequeno Porte

Este segmento é formado basicamente pelo pequeno comércio, condomínios e residências. Neste segmento as pilhas a combustível de baixa temperatura seriam as mais adequadas, e o calor de baixa temperatura gerado poderia ser utilizado para aquecer água ou ambientes. As pilhas a de óxido sólido de pequeno porte também são indicadas. O baixo nível de ruído produzido pelas pilhas, as baixas emissões seriam os pontos fortes das pilhas a combustível, além de contar com a diminuição da estrutura de transmissão como vantagem. Este segmento tem a característica de, em certos casos, não ter uma relação 1:1 entre o uso eletricidade e calor, portanto, torna-se necessário equacionar o equilíbrio entre produção de calor e eletricidade.

O maior competidor neste segmento é a eletricidade distribuída pela rede. A produção de energia de forma centralizada é uma questão cultural e um paradigma a ser quebrado. São poucos os lugares que têm uma legislação para a compra da energia excedente em um sistema descentralizado residencial, por exemplo. Os motores a combustão de pequeno porte a diesel ou a gás e as microturbinas também seriam competidores fortes. Os motores têm como desvantagem o ruído, a poluição e a estrutura para estocagem de diesel. As microturbinas ainda estão em estágio de desenvolvimento, mas são uma tecnologia promissora, pela eficiência e pelo baixo nível de emissões. Os painéis fotovoltaicos também competem neste segmento. Apesar do custo elevado, geralmente recebem subsídios governamentais que incentivam o seu uso. Não poluem, não emitem ruídos, são modulares e de baixa manutenção.

Este é um mercado que tende a crescer, principalmente com os incentivos a geração descentralizada, por causa de legislações restritivas a emissão de gases de efeito estufa e por causa de colapsos nas redes de transmissão nas grandes cidades. As pilhas a combustível podem tirar proveito da rede de distribuição de gás natural e usá-lo como combustível. Todavia, o custo desta tecnologia ainda é uma barreira.

7.2.4. Geração Remota Não Conectada a Rede

Neste mercado as pilhas a combustível de baixa temperatura são as mais indicadas. Sua modularidade e baixa necessidade de manutenção são as principais vantagens. Os painéis fotovoltaicos, as turbinas eólicas e os motores a combustão interna são os principais competidores neste segmento.

Os painéis fotovoltaicos são bastante competitivos neste segmento e sua modularidade e baixa necessidade de manutenção são seus pontos fortes. As turbinas eólicas também são competitivas economicamente e podem trabalhar sozinhas ou em sistemas híbridos com painéis fotovoltaicos e motores a combustão. Os motores a combustão interna têm um custo de instalação baixo, porém o custo de operação elevado devido a estrutura de distribuição de diesel necessária para chegar nos locais remotos. Contudo quando estes motores usam combustíveis renováveis, como óleos vegetais produzidos localmente, tornam-se mais competitivos neste quesito.

Este é um mercado promissor. Os esforços para levar eletricidade à população que ainda não tem acesso a este item fomentador de desenvolvimento traz uma oportunidade de crescimento principalmente nos países do terceiro mundo.

7.2.5. Mercado Automotivo

Este é um mercado enorme que busca alternativas ao uso de derivados de petróleo. As pilhas a combustível de membrana polimérica são as mais adequadas a este mercado e praticamente todos os esforços de pesquisa e desenvolvimento são focados nesta tecnologia. As pilhas a combustível ainda têm um custo elevado para este mercado, porém acredita-se que a produção em massa poderia fazer o custo diminuir. As vantagens das pilhas a combustível são as baixas emissões, a baixa produção de ruído e a baixa manutenção. A indefinição em torno de qual combustível seria o melhor combustível para os veículos a pilha a combustível é ainda uma barreira. Se o combustível usado for a gasolina, praticamente não haveria ganhos em emissões. Se o combustível for metanol, há o problema da toxicidade deste produto.

Se o combustível for hidrogênio, há o problema da estrutura de distribuição e armazenagem deste produto. Se o combustível for etanol há um ganho ambiental e pode-se aproveitar a infra-estrutura de distribuição existente.

O motor a combustão interna é competitivo economicamente, porém é um grande emissor de gases do efeito estufa, além de ter vida útil limitada. As alternativas para diminuir as emissões dos motores a combustão interna são o uso de combustíveis renováveis e o uso de uma configuração híbrida com um motor elétrico. O uso de etanol, tanto misturado à gasolina quanto puro, em sistemas híbridos pode aumentar a atratividade desta configuração.

Há uma grande oportunidade para o desenvolvimento de veículos movidos a motor elétrico alimentados por pilha a combustível a etanol direto. Esta tecnologia é mais simples que a opção que reformador e apresenta ganhos ambientais reais. As pilhas a combustível podem também ser utilizadas como unidade de força auxiliar podendo ser aplicada também em veículos híbridos para fornecer eletricidade para outros itens que não o trem de força do veículo.

8 – CONCLUSÕES

O objetivo final desta tese foi a avaliação das pilhas a combustível como indutor de uma economia baseada no hidrogênio como principal vetor energético ao final dos próximos 50 anos. Seguem as conclusões abaixo.

- A tecnologia das pilhas a combustível está pronta para ser produzida em massa e entrar já em comercialização? Foi visto nos capítulos dedicados a descrever a tecnologia das pilhas a combustível que apesar do avanço obtido nos últimos anos a maioria das pilhas não está em estágio comercial, porém, em alguns nichos de mercado (em dispositivos portáteis, por exemplo) elas poderão ganhar competitividade em breve.
- As tecnologias de produção, transporte e armazenagem de hidrogênio estão maduras o suficiente para permitir a construção de uma infraestrutura que dê suporte a uma economia do hidrogênio? As tecnologias limpas para produção de hidrogênio e as tecnologias de armazenagem ainda estão em estágio de desenvolvimento, contudo, daqui a 50 anos essas tecnologias poderão estar em estágio comercial.
- Existe demanda no mercado global de tecnologias de produção de eletricidade por um produto como as pilhas a combustível? Sim existe, porém, existem outras tecnologias concorrentes com aplicações similares que já se encontram em estágio comercial. Os cenários mostrados no capítulo 7 e a análise de oportunidades e barreiras das pilhas a combustível

em comparação com as outras tecnologias mostram que há espaço para as pilhas a combustível e provavelmente esta tecnologia terá uma penetração significativa no mercado global de energia. Todavia, a tendência observada é mais para uma diversificação, do que para a concentração em uma única tecnologia.

Pode-se concluir que existe potencial para desenvolvimento das pilhas a combustível, contudo, não há evidências suficientes para concluir que este desenvolvimento irá propiciar uma economia baseada no hidrogênio como principal vetor energético nos próximos 50 anos.

9. BIBLIOGRAFIA

-
- [1] WORLD ENERGY COUNCIL, *Survey of Energy Resources*, London, 2001.
- [2] YERGIN, D., *O Petróleo – Uma História de Ganância, Dinheiro e Poder*, São Paulo, Scritta Editorial, 1992.
- [3] STAMBOULI, A. B., TRAVERSA, E., “Fuel Cells, an Alternative to Standard Sources of Energy”, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 6, pp. 297-306, 2002.
- [4] HALL, J., KERR, R., “Innovation Dynamics and Environmental Technologies: the Emergence of Fuel Cell Technology”, *Journal of Cleaner Production*, uncorrected proof accepted in 10 May 2002.
- [5] JOST, K., “Células a Combustível – Conceitos e Tecnologia”, *Engenharia Automotiva e Aeroespacial*, ano 1, n.1, pp. 30-45, Agosto 2000.
- [6] ENERGY CENTER OF WISCONSIN, *Fuel Cells for Distributed Generation - A Technology and Marketing Summary. Report 193-1*, Energy Center of Wisconsin, Wisconsin, March 2000.
- [7] MIRANDA, P. E. V., BUSTAMANTE, L. A. C., PAULA, M. C., et al., *Análise Prospectiva da Introdução de Tecnologias Alternativas de Energia no Brasil – Pilhas a Combustível*, Cenergia, PPE, Coppe, UFRJ, agosto, 2002.

[8] EG&G SERVICES, PARSONS, INC., SCIENCE APPLICATIONS INTERNATIONAL CORPORATION, *Fuel Cell Handbook*, 5th edition, USA, Oct. 2000.

[9] GAZETA MERCANTIL, 1º Caderno, pag. A6, SP, janeiro, 2001.

[10] THOMAS, S., ZALBOWITZ, M., *Fuel Cells - Green Power*. Los Alamos National Laboratory, New Mexico.

[11] LUTZ, A. E., LARSON, R. S., KELLER, J. O., "Thermodynamic Comparison of Fuel Cells to the Carnot Cycle", *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1103-1111, 2002.

[12] MCLEAN, G. F., NIET, T., PRINCE-RICHARD, S., et al., "An Assessment of Alkaline Fuel Cell Technology", *International Journal of Hydrogen Energy*, pp.507-526, 2002.

[13] ZEVCO, www.zevco.co.uk (página visitada em 2001)

[14] ASTRIS ENERGI, www.astrisfuelcells.com (página visitada em 2001)

[15] NOWELL, G. P., *Looking Beyond the Internal Combustion Engine - The Promise of Methanol Fuel Cell Vehicles*. State University of New York at Albany.

[16] CACCIOLA, G., ANTONUCCI, V., FRENI, S., "Technology up Date and New Strategies on Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, pp. 67-79, 2001.

-
- [17] OFFICE OF NAVAL RESEARCH, *Basic and Applied Research Needs for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*. Workshop Proceedings, U.S. Department of Energy, Baltimore, Oct 6-8, 1999.
- [18] HOJO, N., OKUDA, M., NAKAMURA, M., "Phosphoric Acid Fuel Cells in Japan", *Journal of Power Sources*, pp. 73-77, 1996.
- [19] SIEMENS WESTINGHOUSE, www.siemens.de (página visitada em 2002)
- [20] CERAMATEC INC., www.ceramatec.com (página visitada em 2002)
- [21] LEAL, E. M., SILVEIRA, J. L., "Study of Fuel Cell Co-generation Systems Applied to a Dairy Industry", *Journal of Power Sources*, pp. 102-108, 2002.
- [22] BALDAUF, M., PREIDEL, W., "Status of the Development of a Direct Methanol Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, pp. 161-166, 1999.
- [23] MONCRIEFF, I., PARTRIDGE, T., THIJSEN, J., *Gas-to-Liquids Conversion – Ready for the 21st Century*, Arthur D. Little, 1998.
- [24] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, *World Energy Outlook*, 2001.
- [25] ASHLEY, S., "Fuel Cells Start to Look Real", *Automotive Engineering International*, pp. 64-80, March 2001.

[26] OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY,

www.eren.doe.gov/RE/hydrogen.html (página visitada em 2000).

[27] UNNEWEHR, L. E., NASAR, S. A., *Electric Vehicle Technology*, John Wiley &

Sons, Inc, 1982.

[28] SHREVE, R. N., BRINK Jr., J. A., *Indústrias de Processos Químicos*. 4 ed.

Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

[29] PADRÓ, C.E.G., PUTSCHE, V., *Survey of the Economics of Hydrogen*

Technologies. Technical Report NREL/TP-570-27079, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, Sep. 1999.

[30] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, *Moving to Hydrogen Economy: Dreams*

and Realities, IEA/SLT(2003)5, Paris, january, 2003.

[31] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, *Hydrogen for Future*. U.S.

Department of Energy, 1995.

[32] LOVINS, A. B., WILLIAMS, B. D., "A Strategy for Hydrogen Transition". *10th*

Annual U. S. Hydrogen Meeting, National Hydrogen Association, Vienna, Virgínia, 7-9 April 1999.

-
- [33] RASTLER, D., "Opportunities and Challenges for Fuel Cells in the Evolving Energy Enterprise", *Fuel Cells Bulletin*, No. 19, EPRI Solutions, Palo Alto, California, USA.
- [34] BOS, P., B., "Commercializing Fuel Cells: Managing Risks", *Journal of Power Sources*, pp.21-31, 1996.
- [35] PATIL, P., ZEGERS, P., *Fuel Cell Traction: An Option for a Cleaner Global Society*, U.S. Department of Energy, Office of Transportation Technologies, USA.
- [36] PRIVETTE, R. M., HOLLAND, R., SCOLES, S. W., et al., "PEM Fuel Cell System Evaluation for Navy Surface Ship Applications". *34th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, RDTPA 99-08, Vancouver, B.C., Canada, August 1-5, 1999.
- [37] HYDROGEN CAR WEBSITE, www.h2cars.de (página visitada em 2002)
- [38] LOVINS, A., LOVINS, L. H., HAWKEN, P., *Capitalismo Natural – Criando a Próxima Revolução*. 1 ed. São Paulo, Cultrix, 2000.
- [39] CALIFORNIA FUEL CELL PARTNERSHIP, www.cafcp.org (página visitada em 2001)
- [40] CHIRU, I., Presentation, www.shellhydrogen.com/... (página visitada em 2001)

[41] OFFICE OF TRANSPORTATION TECHNOLOGIES, *The Technical Background for Hybrid Electric Vehicles*, U.S. Department of Energy, Office of Transportation Technology, USA, Jul. 1999.

[42] SULLIVAN, J., "Motorola Looks at Fuel Cells for Lasting Handset Power", *Wireless Insider*, February 21, 2000.

[43] PUBLIC POWER INSTITUTE, www.publicpowerinstitute.org/regenesys.html (página visitada em 2002).

[44] FEDERAL ENERGY TECHNOLOGY CENTER, *Fuel Cells – Opening New Frontiers in Power Generation*, U.S. Department of Energy, Federal Energy Technology Center, Nov. 1999.

[45] JB ON LINE,
www.jobonline.com.br/jb/papel/economia/2002/09/23/joreco20020923005.html (página visitada em 2002)

[46] SHELL INTERNATIONAL, www.shell.com/news (página visitada em 2001).

[47] BRITISH PETROLEUM, www.bp.com/news (página visitada em 2001).

[48] EXXON, www.exxon.com/news (página visitada em 2001).

[49] NAKICENOVIC, N., KRAM, T., MAKAROV, A., et al., *Energy Scenarios*. In: World Energy Assessment: Energy and the Challenges of Sustainability, United Nations Development Programme, USA, Sep. 2000.

[50] BERKHOUT, F., HERTIN, J., "Socio-economic Scenarios for Climate Impact Assessment", *Global Environmental Change*, pp. 165-168, 2000.