

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Uso da tecnologia “Power-to-Gas” como opção para armazenamento de excesso de  
energia elétrica

Rafael Andrade Machado

São Paulo

2014

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Uso da tecnologia “Power-to-Gas” como opção para armazenamento de excesso de  
energia elétrica

Trabalho de formatura apresentado à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Graduação em Engenharia

Rafael Andrade Machado

Orientador: Prof. Dr. Marcos de Mattos Pimenta

Área de Concentração:  
Engenharia Mecânica

São Paulo

2014

**Machado, Rafael Andrade**

**Uso da tecnologia “Power-to-Gas” como opção para  
armazenamento de excesso de energia elétrica / R.A. Machado.  
– São Paulo, 2014.**

**76 p.**

**Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade  
de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.**

**1. Energia elétrica (Produção; Armazenagem) 2.Tecnologia  
Power to Gas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.  
Departamento de Engenharia Mecânica II.t.**

# RESUMO

A crescente demanda por energia elétrica em todo o mundo é um dos grandes problemas da humanidade nesta nova era, e a busca constante por fontes renováveis e limpas de energia se tornou um dos desafios para as próximas décadas. Fontes com poucas emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera, que não agredam o meio ambiente e que sejam de fácil implementação tornaram-se alvo de muitas pesquisas.

Mas com o desenvolvimento de energias renováveis como eólicas e solares surgem também outros problemas, como a inerente imprevisibilidade da produção (produção intermitente) e uma rara resposta imediata à demanda, o que dificulta sua implementação.

Neste trabalho, busca-se, através de pesquisas e modelos, identificar as possíveis formas de armazenamento de energia elétrica em formas de fácil controle e implementação. Será feita uma análise das principais formas disponíveis no mercado e em pesquisa e o dimensionamento de um sistema segundo a tecnologia Power-to-Gas.

Pretende-se ao final do trabalho verificar se a alternativa Power-to-Gas está pronta para o mercado e representa uma opção de armazenamento de energia.

# ABSTRACT

The growing demand of energy worldwide is one of the great problems of the humanity in this new era, and the constant search for renewable and clean sources of energy has become one of the challenges for the coming decades.

Sources with low CO<sub>2</sub> emissions on the atmosphere, which don't harm the environment and are easy to implement have become subject of many studies.

But with the development of renewable energy, such as wind and solar, other problems appear, such as the inherent unpredictability of production (intermittent production) and a rare immediate response to demand, which hinders its implementation.

In this work will be discussed through research and models possible ways of storing electrical energy in forms of easy control and implementation. An analysis of the main ways available in the market and in research will be shown such as an analysis of the Power- to- Gas technology.

At the end, will be verified if the alternative Power-to-Gas is ready to be used in the market as an option to store energy.

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	O consumo de energia no mundo .....	1
1.2	Fontes renováveis de energia.....	2
1.3	Armazenamento de energia elétrica .....	5
1.4	Objetivos .....	5
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	6
2.1	Gestão de energia .....	6
2.2	Armazenamento de energia .....	8
2.2.1	Central hidroelétrica reversível ( <i>Pumped hydro storage - PHS</i> ).....	10
2.2.2	Armazenamento de energia em ar comprimido ( <i>Compressed Air Energy Storage -CAES</i> ) .....	11
2.2.3	Volante ( <i>Flywheel energy storage - FES</i> ) .....	13
2.2.4	Baterias .....	14
3	APRESENTAÇÃO DA TECNOLOGIA POWER TO GAS .....	17
3.1	Hidrogênio.....	17
3.2	Apresentação do conceito „Power to Gas“ .....	18
4	ESTADO DA ARTE.....	22
4.1	Eletrólise.....	22
4.1.1	Eletrólise alcalina.....	27
4.1.2	Eletrólise a membrana polimérica ( <i>Polymer electrolyte membrane - PEM</i> ) .....	28
4.1.3	Eletrólise de vapor de alta temperatura.....	29
4.2	Aplicações de hidrogênio .....	31
4.2.1	Metano .....	32

4.2.2	Metanização .....	34
4.2.3	Obtenção do CO e CO <sub>2</sub> .....	36
4.2.4	Injeção de hidrogênio na rede de gás natural .....	40
4.2.5	Células a combustível .....	44
4.2.6	Armazenamento de hidrogênio .....	47
5	MODELO DA TECNOLOGIA P2G .....	50
5.1	Apresentação do modelo .....	50
5.2	Detalhamento do modelo .....	51
5.3	Análise de custos .....	53
5.3.1	Eletrolisador .....	54
5.3.2	Água .....	54
5.3.3	Célula a combustível .....	55
5.3.4	Absorção de CO <sub>2</sub> .....	55
5.3.5	Metanização .....	55
5.3.6	Termelétrica .....	56
5.4	Análise de casos .....	56
6	RESULTADOS .....	59
6.1	Caso 1 .....	59
6.2	Caso 2 .....	60
7	ANÁLISE DOS DADOS .....	63
7.1	Comparação do sistema P2G do ponto de vista econômico .....	63
7.2	Tecnologia P2G no Brasil .....	64
7.3	Tecnologia P2G no Mundo .....	65
8	Conclusão .....	67
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	69

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 1: Consumo energético mundial segundo diferentes fontes (BP, 2013).....	1
Fig. 2: Flutuação da potência instantânea em 16 de Março de 2004 em Cap-Cl (Quebec – Canada) em um parque eólico (com 76 turbinas) (IBRAHIM; ILINCA; PERRON, 2007).....	
Fig. 3: Representação do consumo de energia no sistema alemão durante uma semana em 2012 (HEY, 2012).....	4
Fig. 4: Energia disponível anual na Usina Hidreletrica de Itaipu (ESPÍNOLA, 2008)	4
Fig. 5: Campos de aplicação das diferentes técnicas de armazenamento de acordo com a energia armazenada e potência (IBRAHIM; ILINCA; PERRON, 2007) .....	10
Fig. 6: Central hidroelétrica reversível com energia de bombeamento fornecido por turbinas eólicas (IBRAHIM; ILINCA; PERRON, 2007) .....	11
Fig. 7: Esquema da tecnologia de armazenamento por ar comprimido (CHEN et al., 2008) .....	12
Fig. 8: Exemplo do emprego da tecnologia no nivelamento do consumo e redução de pico (LINDEN, 2006) .....	13
Fig. 9: Diagrama esquemático de uma bateria recarregável de íons lítio (VARELA et al., 2002).....	16
Fig. 10: Termodinâmica da eletrólise da água (JENSEN; LARSEN; MOGENSEN, 2007) .....	18
Fig. 11: Componentes principais da tecnologia “Power-to-Gas” (GAHLEITNER, 2013) .....	19
Fig. 12: Utilização do hidrogênio (Adaptado de WEEDA, 2012) .....	19
Fig. 13: Concepção de uma matriz energética composta 100% por energia renovável com fornecimento de energia elétrica, calor e transporte, armazenadores e redes de energia elétrica, calor e gás. (Adaptado de (STERNER; JENTSCH; HOLZHAMMER, 2011) ) .....	20



Fig. 14: Curvas da tensão da célula e tensão termoneutra em relação à temperatura (Adaptado de HEY, 2012).....	24
Fig. 15: Curvas de tensão em relação a densidade de corrente nos eletrodos (Adaptado de HEY, 2012).....	26
Fig. 16: Princípio da eletrólise alcalina unipolar (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012) .....	27
Fig. 17: Princípio da eletrólise alcalina bipolar (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012). ....	28
Fig. 18: Esquema da eletrólise a membrana polimérica (MARSHALL et al., 2005)	29
Fig. 19: Esquema de operação da eletrólise de vapor de alta temperatura (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012). ....	30
Fig. 20: Diferentes formas de utilização do hidrogênio (SBC Energy Institute, 2013) .....	32
Fig. 21: Evolução do número de gasodutos em território nacional entre os anos de 1999 e 2012 (CECCHI; FIDELIS, 2013).....	33
Fig. 22: Produção do metano em equilíbrios termodinâmicos para uma composição de gás estequiométrica ( $\text{CO}_2 = 20\%$ , $\text{H}_2 = 80\%$ ) (SCHLERETH; HINRICHSEN, 2013). ....	34
Fig. 23: Obtenção de dióxido de carbono através de biogás (adaptado de HEY,2012) .....	38
Fig. 24: Índice de Wobbe para diferentes gases com e sem a adição de 10% de hidrogênio (ALTFELD; PINCHBECK, 2013). ....	41
Fig. 25: Número de metano para diferentes gases com e sem a adição de 10% de hidrogênio (ALTFELD; PINCHBECK, 2013). ....	42
Fig. 26: Influência da adição de hidrogênio na velocidade da chama (ALTFELD; PINCHBECK, 2013).....	43
Fig. 27: Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/Oxigênio(VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002).....	45

Fig. 28: modelo adotado para estudo da tecnologia P2G.....	50
Fig. 29: características de um eletrolisador alcalino de alta pressão (WALLMARK; ALVFORS, 2002) .....	51
Fig. 30: Curva de oferta de energia eólica. ....	56
Fig. 31: Curva de demanda do consumo de 35 mil habitantes.....	57
Fig. 32: Potência líquida ao longo do dia.....	57
Fig. 33: Representação do caso 1. Os elementos em cinza serão desconsiderados na simulação.....	58
Fig. 34: Representação do caso 2. Os elementos em cinza serão desconsiderados na simulação.....	58
Fig. 35: Potência líquida com o uso da eletrólise.....	59
Fig. 36: Volume de hidrogênio armazenado no sistema. ....	60
Fig. 37: Curva de carga do segundo caso.....	61
Fig. 38: Volume de metano ao longo do dia. ....	61
Fig. 39: Matriz energética brasileira (Empresa de Pesquisa Energética, 2013).....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades e características de tecnologias para o armazenamento de energia eléctrica (Adaptado de HEY, 2012) .....	16
Tabela 2: Reações eletroquímicas das três formas mais comuns de eletrólise (Adaptado de HEY, 2012).....	26
Tabela 3: Emissão de CO <sub>2</sub> em diversos processos industriais (AUSFELDER, 2008) .....	39
Tabela 4: Tipos de Células a Combustível (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 1999). ....	46

## LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

CAES	<i>Compressed Air Energy Storage</i>
$C_a$	Custo da água
$C_{ah}$	Custo associados ao armazenamento de hidrogênio em tanques
$C_{cc}$	Custo associado à célula a combustível
$C_{co2}$	Custo da absorção de $CO_2$
$C_h$	Custo da produção de hidrogênio pela eletrólise
$CH_4$	Metano
$C_m$	Custo da associado à produção de metano
$C_t$	Custo associado à produção da termelétrica
CO	Monóxido de carbono
$CO_2$	Dióxido de carbono
$\dot{C}_m$	Taxa de $CO_2$ usado na metanização
$\dot{C}_t$	Taxa de absorção de $CO_2$
DME	Dimetil Éter
E	Potencial elétrico
$e^-$	Elétron
$E_{cel}^o$	Tensão mínima para início da eletrólise
$E_{th}^o$	Tensão termoneutra
EA	Eletrólise Alcalina
EVAT	Eletrólise de vapor de alta temperatura
F	Constante de Faraday
FES	<i>Flywheel Energy Storage</i>
FT	Fischer-Tropsch

GNL	Gás Natural Liquefeito
$H^+$	Íon de hidrogênio
$H_2$	Hidrogênio
$H_2O$	Água
$H_2S$	Gás sulfídrico
HENG	<i>Hydrogen Enriched Natural Gas</i>
KOH	Hidróxido de potássio
Q	Calor trocado
$\dot{M}_r$	Taxa de produção de metano
$\dot{M}_s$	Taxa de uso de metano pela termelétrica
MtG	<i>Methanol-to-gasoline</i>
n	Número de átomos
$NaBH_4$	Borohidreto
NaOH	Hidróxido de sódio
$NH_3$	Amônia
NM	Número de Metano
$O_2$	Oxigênio
$O^{2-}$	Íon de oxigênio
$OH^-$	Hidroxila
P2G	<i>Power to Gas</i>
PEM	<i>Polymer electrolyte membrane</i>
PHS	<i>Pumped Hydro Storage</i>
$P_a$	Potência elétrica utilizada para a absorção de $CO_2$
$P_{c1}$	Potência elétrica utilizada pelo motor do eletrolisador
$P_{c2}$	Potência elétrica utilizada pelo motor de compressão de $CH_4$
$P_{c3}$	Potência elétrica utilizada pelo motor que absorve $CO_2$

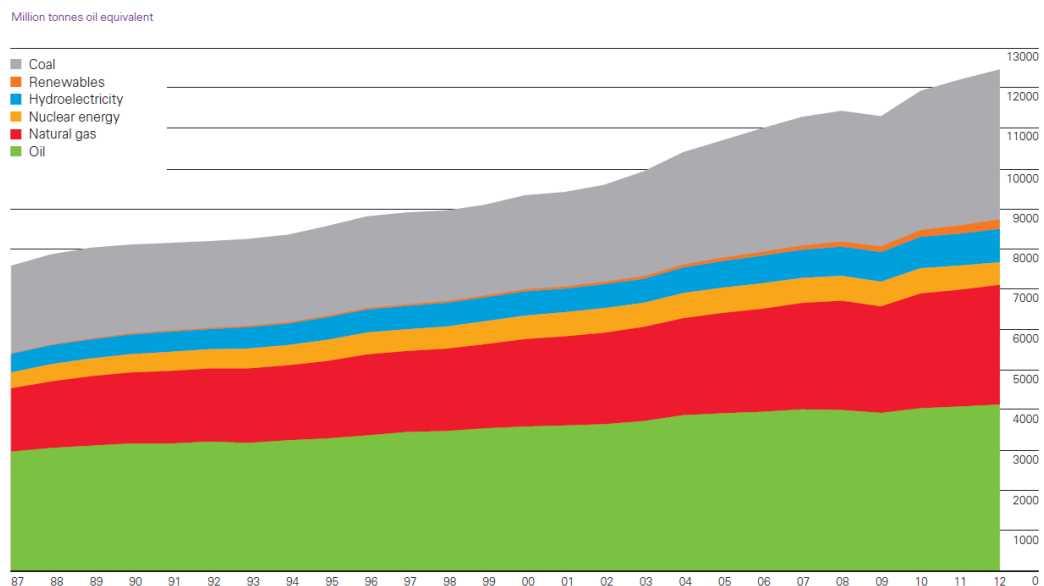
$PCS$	Poder calorífico do $CO_2$
$PCS_H$	Poder calorífico do hidrogênio
$PCS_M$	Poder calorífico do metano
$P_e$	Energia elétrica utilizada pelo eletrolisador
$P_f$	Energia elétrica convertida pela célula a combustível
$P_l$	Energia elétrica líquida disponível na rede
$P_t$	Energia elétrica convertida pela termelétrica
$P_w$	Energia elétrica oriunda de fontes renováveis
$SEC_{c1}$	Consumo específico de energia do compressor entre o eletrolisador e os tanques de armazenamento de $H_2$
$SEC_{c2}$	Consumo específico de energia do compressor entre o processo de metanização e a rede de gás natural.
$SEC_{c3}$	Consumo específico de energia do compressor entre a absorção de $CO_2$ e os tanques de armazenamento.
$T$	Temperatura
$t$	Tempo
$U_o$	Voltagem da célula reversível
$U_{real}$	Tensão real
$U_E$	Perda ôhmica nos eletrodos
$U_{An}$	Sobretensão de ativação do ânodo
$U_{Cat}$	Sobretensão de ativação do cátodo
$U_B$	Sobretensão causada pela formação de bolhas
$U_{Ele}$	Sobretensão causada pelo eletrólito
$U_D$	Sobretensão causada pelo Diafragma/Membrana
$\dot{V}_e$	Taxa de produção de hidrogênio
$\dot{V}_f$	Taxa de hidrogênio utilizada pela célula a combustível
$\dot{V}_m$	Taxa de hidrogênio utilizada para a metanização

W	Índice de Wobbe
W	Trabalho
YSZ	Zircônia estabilizada com ítria
$\Delta G^{\circ}$	Variação da energia livre de Gibbs sob condição padrão
$\Delta H$	Diferença de entalpia
$\Delta H^{\circ}$	Diferença de entalpia nas condições padrão
$\Delta S$	Diferença de entropia
$\Delta S^{\circ}$	Diferença de entropia nas condições padrão
$\Delta t$	Intervalo de tempo
$\eta_a$	Eficiência da absorção de CO <sub>2</sub>
$\eta_e$	Eficiência do modelo de eletrólise
$\eta_{elec}$	Eficiência da eletrólise
$\eta_f$	Eficiência da célula a combustível
$\eta_t$	Eficiência da termelétrica

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 O consumo de energia no mundo

O crescimento da população global e o desenvolvimento da sociedade atual acarretaram em um aumento no consumo energético em todo o mundo. A figura 1 evidencia o crescente aumento da demanda energética ao longo dos anos (em milhões de toneladas equivalentes de petróleo).



**Fig. 1: Consumo energético mundial segundo diferentes fontes (BP, 2013)**

É possível observar que a matriz energética mundial ainda é amplamente formada por combustíveis fósseis. Sua queima está intimamente ligada à liberação de gases nocivos ao meio ambiente, como o dióxido de carbono, colaborando para efeitos negativos no planeta como o aumento do efeito estufa.

É também possível observar que, apesar de ainda muito relevantes, essas fontes de origem fóssil como carvão e petróleo dividem cada vez mais espaço com fontes renováveis de energia, como hidroelétricas (*Hydroelectricity*) e outras (*Renewables*).



As presentes preocupações ambientais e políticas de governos pró-sustentabilidade fizeram com que essas fontes tivessem um aumento considerável na participação da matriz energética de diversos países.

No ano de 2011, as fontes renováveis de energia já representavam cerca de 19% de toda a produção elétrica mundial (REPN, 2013). Esse número cresce cerca de 2,5% ao ano sendo uma das fontes energéticas que mais cresce no mundo (EIA, 2013).

## **1.2 Fontes renováveis de energia**

A capacidade de produção energética por fontes renováveis ultrapassou 1.470 GW em 2012 em todo o mundo, um aumento de cerca de 8,5% a partir de 2011 (REPN, 2013). Países como a Dinamarca se beneficiam de um aumento contante de fontes renováveis de energia, que já representam cerca de 30% de toda a geração de energia elétrica no país. Anualmente cerca de 250 bilhões de dólares são investidos mundialmente em tecnologias renováveis (REPN, 2013).

As principais fontes renováveis disponíveis no mercado e em pesquisa são as fontes eólicas, solares e hidroelétricas. Juntas são responsáveis por mais de 70% de toda a produção de energia elétrica por fontes renováveis no mundo (excluindo biomassa) (REPN, 2013). No Brasil, fontes hidroelétricas e eólicas são responsáveis por cerca de 67% de toda a composição da matriz de energia elétrica (ENCINA, 1999).

Apesar de serem fontes limpas de produção e que colaboram para redução dos danos no meio ambiente, como o efeito estufa, as fontes renováveis apresentam problemas quando integradas ao sistema elétrico. Mesmo com um aumento considerável, as fontes renováveis de energia ainda apresentam uma produção muito abaixo da demanda no mercado. Em 2012 a demanda de cerca de 12500 milhões de toneladas equivalentes de petróleo teve apenas 1000 milhões de toneladas equivalentes de petróleo, ou 8%, coberta por energias renováveis. (BP, 2013).

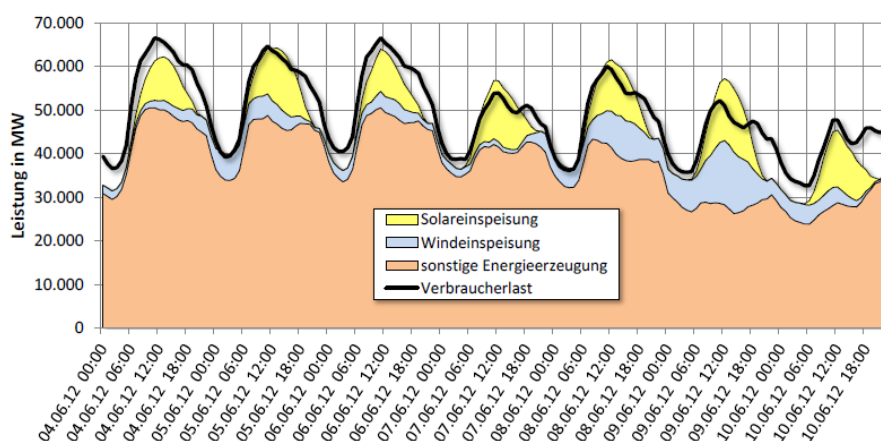
Outra desvantagem das fontes renováveis de energia é a inerente imprevisibilidade da produção (produção intermitente) e uma rara resposta imediata à demanda. Usinas hidroelétricas, eólicas e solares dependem de fatores climáticos para seu funcionamento, como chuva, sol ou vento, de tal maneira que sua produção não pode ser prevista com demasiada antescendência. Isso faz com que possa ocorrer um excesso de produção em horários de pouca demanda, ou uma falta em horários de pico. Isso leva a uma produção não orientada à demanda e com muitas perdas.

Na figura 2 é possível observar a produção irregular de energia elétrica em parques eólicos. Situação semelhante ocorre em usinas solares e hidroelétricas, com produções variáveis ao longo do dia dadas as condições do ambiente.



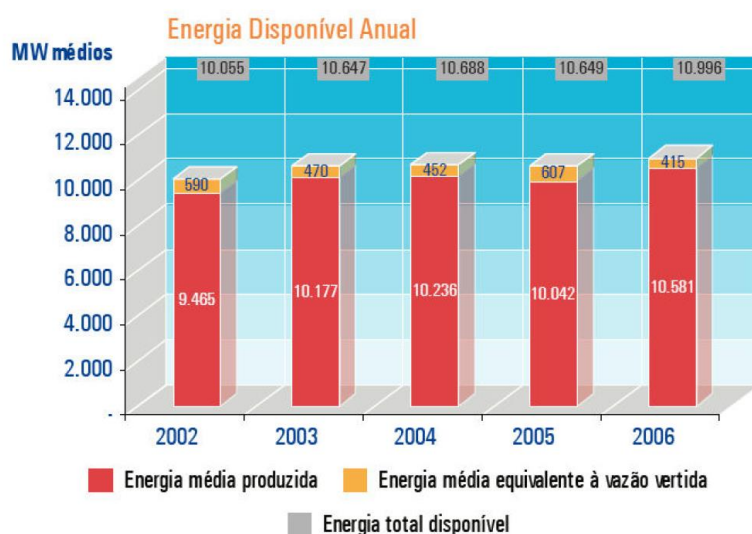
**Fig. 2:** Flutuação da potência instantânea em 16 de Março de 2004 em Cap-Chat (Quebec – Canada) em um parque eólico (com 76 turbinas) (IBRAHIM; ILINCA; PERRON, 2007)

Na figura 3 é possível observar o descompasso entre a produção (*Leistung*) e a demanda (*Verbraucherlast*) de energia elétrica durante uma semana, desprezando plantas com potências inferiores a 100MW (HEY, 2012). Energia solar (*Solareinspeisung*) e energia eólica (*Windeinspeisung*) apresentam um fornecimento intermitente e variável enquanto as demais energias (*sonstige Energieerzeugung*) tentam suprir a demanda faltante, o que não é suficientemente eficiente originando a desarmonia entre consumo/demanda.



**Fig. 3: Representação do consumo de energia no sistema alemão durante uma semana em 2012 (HEY, 2012)**

Em usinas hidrelétricas a situação é semelhante. Em Itaipu, usina fruto de uma parceria entre Paraguai e Brasil, a flutuação da produção elétrica (Energia média produzida) e a parcela que foi desperdiçada por falta de demanda (Energia média equivalente à vazão vertida) pode ser observada na figura 4. No ano de 2006 por exemplo existiu um vertimento turbinável (ou quantidade de água que passa pelos vertedouros quando o reservatório encontra-se cheio, mesmo com capacidade de geração disponível, porém sem demanda suficiente para absorver essa geração) equivalente a 415 MW em 2006, o que representa cerca de 4% de sua capacidade de produção.



**Fig. 4: Energia disponível anual na Usina Hidreletrica de Itaipu (ESPÍNOLA, 2008)**

### **1.3 Armazenamento de energia elétrica**

Para eliminar os picos de produção desperdiçados pelo excesso gerado e responder melhor à demanda, são desenvolvidos atualmente diversos tipos de armazenamento de energia. Estima-se que atualmente a capacidade de armazenamento de energia mundial atinja meros 2,6% da capacidade de produção (IBRAHIM; ILINCA; PERRON, 2007)

### **1.4 Objetivos**

O presente trabalho tem como objetivo analisar e modelar as principais etapas de funcionamento de um sistema de armazenamento de energia elétrica a partir da tecnologia “Power-to-Gas”.

Para o estudo da tecnologia, um modelo de uma planta Power-to-Gas será desenvolvido e simulado utilizando-se os principais componentes no processo. Os conceitos envolvidos serão detalhados e evidenciados ao longo do trabalho. Serão apresentados complementarmente outros sistemas de armazenamento existentes no mercado e em pesquisa.

Em conjunto com a análise dinâmica da planta, será feita uma análise econômica para investigar a viabilidade do projeto e a possibilidade de implantação.

## **2 REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 Gestão de energia**

Antes de armazenar energia elétrica sob a forma de energia potencial, cinética ou química, é necessário identificar na rede quando existe energia disponível, ou seja, quando a oferta é maior que a demanda. Para tal, será discutido a seguir como é feita a gestão de energia na rede.

A rede de energia é sempre perfeitamente equilibrada - em cada milésimo de segundo, a energia utilizada pelo consumidor é igual à energia fornecida pela rede (CARLYLE, 2013). No entanto, a rede tem vários mecanismos que ajudam a manter as cargas equilibradas em escalas de tempo diferentes.

Se a rede tivesse uma capacidade nula de amortecer a variação de carga, ou seja, não existe um sistema para regular a demanda/oferta, uma demanda excessiva poderia resultar na queda da tensão para os consumidores. Do mesmo modo, a produção excessiva conduziria a sobre-tensão na rede (PRADA, 1999). Ambos os cenários são indesejáveis e devem ser contornados com tecnologia moderna. Além disso, dispositivos e equipamentos domésticos e industriais precisam de tensão de entrada bastante estável para funcionar conforme as especificações de projeto.

A tarefa de amortecer as variações da demanda/oferta é dada aos geradores síncronos (ou seja, as turbinas giram em um múltiplas relações de transmissão de frequência de rede) (Oak Ridge National Laboratory, 2003). A sua energia cinética de rotação atua como um amortecedor para a rede.

Geradores síncronos sempre giram na mesma frequência da rede, mas a quantidade de torque aplicado pela turbina determina o quão avançada é a fase do gerador em relação à rede. A abertura de válvulas na turbina aumentam seu torque, o que faz a bobina do gerador girar alguns graus à frente do campo magnético da rede. Quanto maior essa diferença de fase, mais energia o gerador transmite à rede.

Enquanto todos os geradores conectados à rede estão equilibrados com a demanda de energia, o torque aplicado pela turbina é precisamente equilibrada pela força eletromotriz nas bobinas. Assim, os geradores mantêm a mesma frequência. Mas se a demanda cai, não é consumida toda a energia fornecida pelos geradores – Esse excesso de energia na rede acelera os geradores e então a frequência da rede aumenta quando a demanda é menor que a oferta (HIRST, 2002).

De maneira análoga, a demanda excessiva puxa mais energia dos geradores do que as turbinas são capazes de fornecer. Assim, todos os geradores da rede diminuem simultaneamente suas frequências. Se a frequência da rede cai, aumenta-se o fornecimento de combustível para as turbinas, aumentando assim o torque novamente. Da mesma forma, em alta frequência as turbinas são desaceleradas com o fechamento de válvulas e diminuição do torque. Isso é chamado de "reserva de resposta de frequência". O fluxo de combustível leva até 10 segundos para responder à mudanças. A inércia de rotação de todas as turbinas e geradores conectados à rede preenche essa lacuna no curto prazo.

Capacitores de linha de energia e os campos magnéticos dentro de transformadores de tensão podem também agir como armazenadores de energia para amortecer essa variação para períodos de curta duração. (Eles são instalados principalmente para melhorar a qualidade da energia, mantendo a tensão e a corrente em sincronia.) A capacidade total de armazenamento destes dispositivos capacitivos / indutivos é muito pequena em relação à demanda da rede e só funcionam por alguns milissegundos (CARLYLE, 2013).

A rejeição de cargas é um outro mecanismo que fornece mais proteção no abastecimento durante quedas extremas de energia, como quando várias usinas ficam fora da rede ao mesmo tempo. Os principais consumidores industriais de energia, como o beneficiamento de alumínio e outras, têm muitas vezes contratos com serviços públicos em troca de taxas de energia reduzidas. Se a frequência da rede cai abaixo de um certo nível, a planta irá desliga-se, como forma de compensar o déficit de abastecimento. O problema oposto - excesso de oferta - é geralmente um problema menor, visto que as usinas podem desacelerar geradores. Se esse sistema

falhar, o fornecimento de energia dos geradores pode ser separados da rede e colocado em curto diretamente com o solo (CARLYLE, 2013).

Esses dois mecanismos - rejeição de cargas e reserva de resposta de frequência – são suficientes para promover um amortecimento da carga num período curto (cerca de 10 minutos). Durante esse período turbinas de resposta rápida são conectadas à rede para corrigir o desequilíbrio. Esta reserva é geralmente cara para ser operada, por isso é usada depois de um certo período sob certas circunstâncias.

Em um cenário composto apenas por fontes renováveis, a regulação de energia torna-se um desafio maior ainda. A alta demanda não pode ser respondida com a queima acelerada de combustíveis fósseis para aumentar o torque dos geradores, nem o aumento de frequência na rede pode ser tratado desligando-se algumas turbinas.

A solução para este problema é a aplicação de sistemas de armazenamento de energia elétrica na rede. Nos capítulos a seguir serão detalhados os diferentes tipos de armazenadores de energia elétrica e suas principais aplicações.

## **2.2 Armazenamento de energia**

O armazenamento de energia pode cumprir diferentes tarefas em um sistema energético (DELL; RAND, 2001)

- **Regulação do sistema:** O armazenamento de energia pode servir para atender a curto prazo, flutuações aleatórias na demanda e assim evitar a necessidade de regulação da frequência pela planta principal;
- **Reserva girante:** O armazenamento de energia elimina a necessidade de existir usinas de média produção, que são utilizadas em prontidão para atender às demandas súbitas e imprevisíveis, bem como situações de emergência de energia que resultam da falha de unidades geradoras e / ou linhas de transmissão;

- Suavizar os picos: O armazenamento de energia acomoda os picos de minutos/horas na curva de demanda diária;
- Nivelamento da carga: Armazenamento de eletricidade excedente gerada durante a noite (ou seja, fora do horário de pico) para atender o aumento da demanda durante o dia (horário de pico);
- Energia renovável: Armazenamento de energia elétrica gerada por fontes renováveis, de modo a adequar a oferta à demanda flutuante.

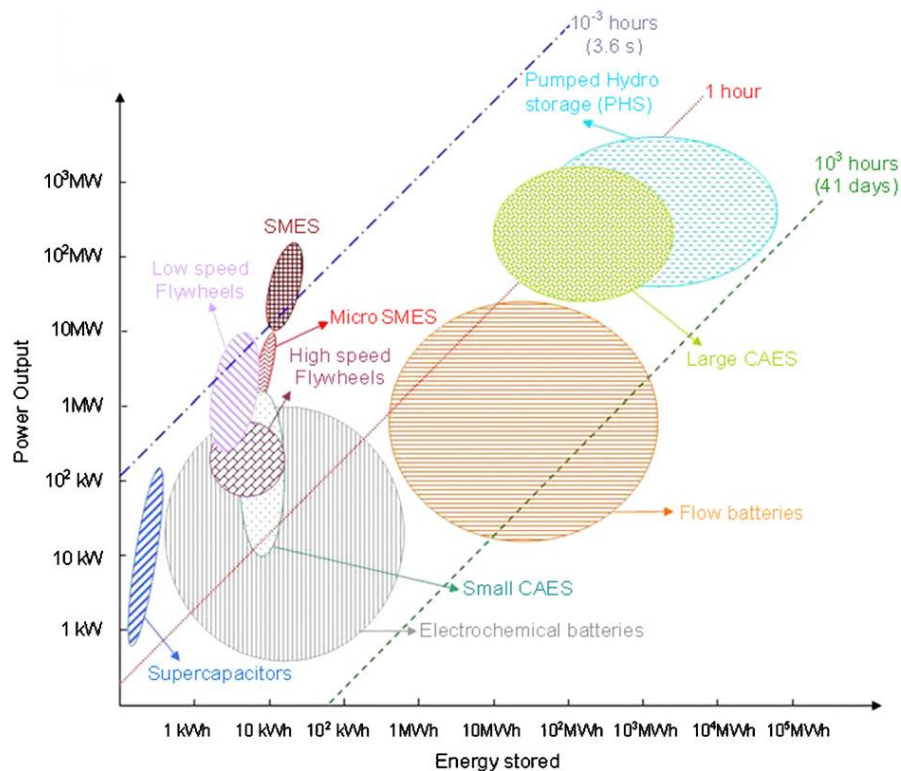
Atualmente existem diversos tipos de armazenamento de energia no mercado e em pesquisa. Alternativas mecânicas, químicas ou térmicas já estão sendo desenvolvidas em diversos setores. As técnicas de armazenamento podem ser divididas em quatro categorias, de acordo com as suas aplicações (IBRAHIM; ILINCA; PERRON, 2007)

1. Aplicação de baixa potência em áreas isoladas, essencialmente para alimentar transdutores e terminais de emergência;
2. Aplicação de média potência em áreas isoladas (sistemas elétricos individuais, abastecimento da cidade);
3. Aplicação de conexão de rede com pico de nivelamento;
4. Aplicações de controle de qualidade de energia.

As duas primeiras categorias são para sistemas de pequena escala, onde a energia pode ser armazenada como energia cinética (*Flywheel*), energia química, ar comprimido, hidrogênio (células de combustível), ou em supercapacitores ou supercondutores. Categorias três e quatro são para sistemas de grande porte, onde a energia pode ser armazenada como energia gravitacional (sistemas hidráulicos), energia térmica (sensível, latente), energia química (acumuladores, baterias), ou ar comprimido (ou juntamente com o armazenamento de gás líquido ou natural).

Na figura 5, estão representados os diferentes campos de aplicação das técnicas de armazenamento de acordo com a energia armazenada (*Energy stored*) e a potência (*Power Output*).



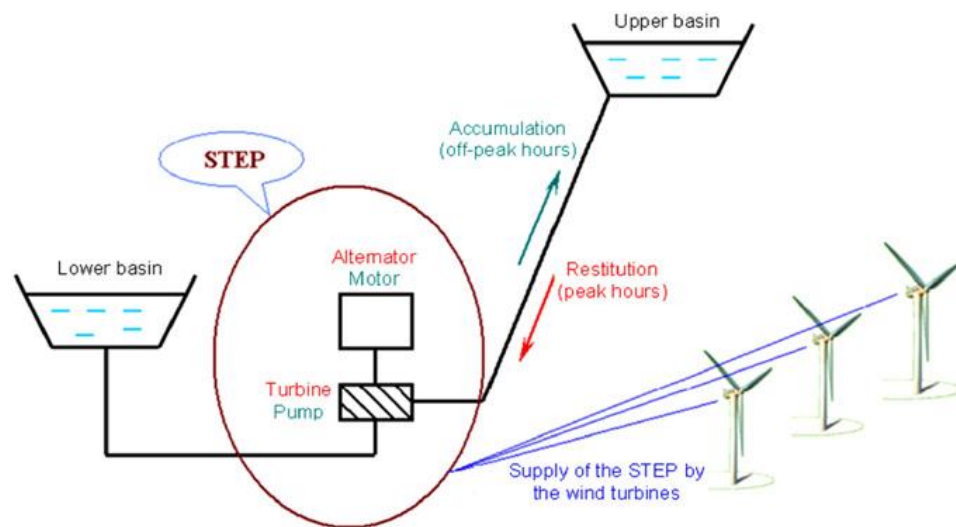


**Fig. 5:** Campos de aplicação das diferentes técnicas de armazenamento de acordo com a energia armazenada e potência (IBRAHIM; ILINCA; PERRON, 2007)

A seguir são detalhadas as principais tecnologias no mercado e em desenvolvimento existentes para armazenamento de energia.

### 2.2.1 Central hidroelétrica reversível (*Pumped hydro storage - PHS*)

Essa é atualmente a maneira mais utilizada para armazenar energia no mundo (IBRAHIM; ILINCA; PERRON, 2007). Como apresentado na figura 6, a tecnologia consiste basicamente em dois reservatórios localizados em diferentes alturas (*Lower basin* e *Upper basin*), uma bomba (*Pump*) que é acionada quando a demanda é baixa e há um excesso de energia elétrica, enviando água para o reservatório superior (Accumulation), e uma turbina (Turbine), que é movimentada quando a demanda é alta e água desce para o reservatório inferior (*Restitution*). Mar aberto pode ser usado, por exemplo, como o reservatório inferior.



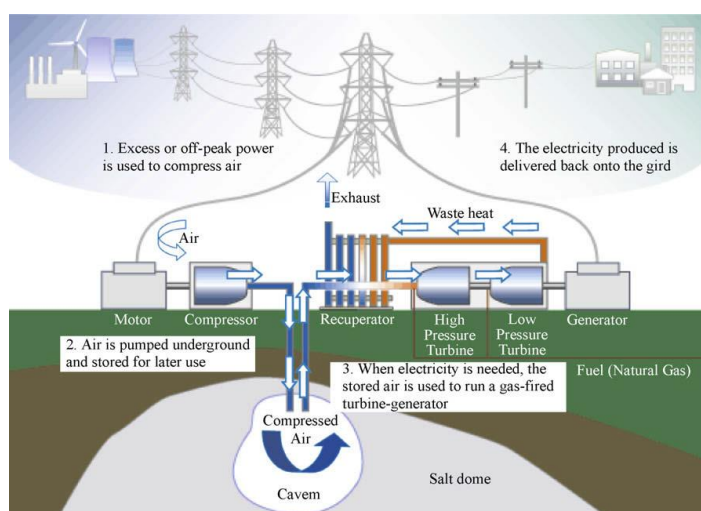
**Fig. 6: Central hidroelétrica reversível com energia de bombeamento fornecido por turbinas eólicas (IBRAHIM; ILINCA; PERRON, 2007)**

A capacidade de armazenamento do sistema depende do tamanho do reservatório superior e da diferença de altura entre os reservatórios. A qualidade dos equipamentos utilizados, como a bomba e a turbina, também contribui para o rendimento final da técnica, que apresenta eficiência entre 65 e 85% (CHEN et al., 2008). A potência de saída é variada, girando em torno de 2,3 MW podendo chegar a até 1GW. Na Alemanha, a maior Central hidroelétrica reversível, localizada em Goldisthal, tem capacidade de 8.480 MWh. A rede alemã conta com uma capacidade de armazenamento segundo essa tecnologia de até 40 GWh (AEE, 2012).

### **2.2.2 Armazenamento de energia em ar comprimido (*Compressed Air Energy Storage -CAES*)**

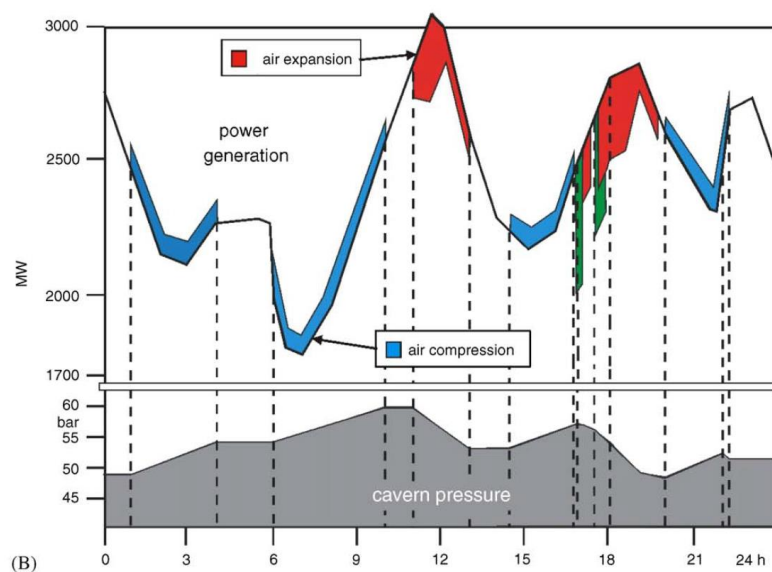
O armazenamento de energia em ar comprimido é atualmente a única tecnologia no mercado capaz de competir com as centrais hidroelétricas reversíveis, com uma capacidade de armazenamento que pode chegar a até 1000MW (LINDEN, 2006), característica que depende da capacidade de armazenamento do reservatório.

Na figura 7 é possível observar a tecnologia atual. O sistema é composto por cinco componentes principais (CHEN et al., 2008): (1) Um motor / gerador que emprega um sistema de embreagens para proporcionar um encaixe alternativo para o compressor ou turbina. (2) Um compressor de ar de dois ou mais estágios com refrigeradores, para obter economia de compressão e reduzir o teor de humidade do ar comprimido. (3) Uma turbina, contendo ambas as turbinas de alta e baixa pressão. (4) uma cavidade / reservatório para o armazenamento de ar comprimido, que pode ser cavernas rochosas subterrâneas criadas por escavação com rochas relativamente rígidas e impermeáveis ou campos de gás ou petróleo esgotadas, por exemplo, etc. (5) controles de equipamentos e auxiliares, tais como armazenamento de combustíveis e unidades de trocadores de calor.



**Fig. 7: Esquema da tecnologia de armazenamento por ar comprimido (CHEN et al., 2008)**

Os desafios para o uso dessa tecnologia são novamente os fatores ambientais que devem ser favoráveis. Locais com formação geológica adequada são essenciais para suportar as altas pressões de compressão, que estão situadas entre 40 e 70 bar. (IBRAHIM; ILINCA; PERRON, 2007). A figura 9 mostra como a tecnologia pode auxiliar no nivelamento do consumo e na diminuição dos picos com compressão do ar em período de baixa demanda (*air compression*) e expansão em horários de pico (*air expansion*). A pressão dentro do reservatório varia conforme o armazenamento.



**Fig. 8: Exemplo do emprego da tecnologia no nivelamento do consumo e redução de pico (LINDEN, 2006)**

### 2.2.3 Volante (Flywheel energy storage - FES)

Nesse método, energia elétrica é convertida em energia cinética de rotação. Durante a carga, o volante (*Flywheel*) é girado por um motor; já na descarga, o mesmo motor age como um gerador de eletricidade a partir da energia de rotação do volante. A energia total do sistema é dependente do tamanho, massa e velocidade do volante, porém um aumento de um desses fatores, além de gerar um aumento da capacidade de armazenamento, pode aumentar a tensão no material e exige tecnologia mais sofisticada para os rolamentos, por exemplo (CIBULKA, 2009).

A tecnologia pode ser dividida em volantes de alta velocidade e volantes de baixa velocidade. Para a primeira técnica, o volante pode girar com velocidades entre 25.000 a 80.000 RPM. O momento de inércia, a massa e a dimensão do volante são relativamente pequenos e para reduzir o atrito, ele gira no vácuo e é suspenso por mancais magnéticos. Na segunda tecnologia as velocidades chegam a até 10.000 RPM. O volante é suspenso por mancais convencionais e feito de aço, o que diminui

os custos de construção, já que para o volante de alta velocidade é necessário um composto de materiais (FURLONG et al., 2002).

Além de muito compacta (pesam 1/10 da alternativa com base em baterias químicas e ocupam apenas 1/3 do espaço), essa tecnologia tem como benefício uma carga e descarga rápida, com tempo de vida útil longo (comparada à outras alternativas), sem necessidade de manutenção, silenciosa e não poluente (DELGADO; SARAIVA; ALMEIDA, 2000).

#### **2.2.4 Baterias**

Uma fonte eletroquímica de potência (ou bateria) pode ser definida como um equipamento capaz de converter diretamente a energia liberada numa reação química em energia elétrica (VARELA et al., 2002). Neste dispositivo, têm-se dois eletrodos (cátodo e ânodo) que são constituídos geralmente de metais diferentes, que fornecem a superfície na qual ocorrem as reações de oxidação e redução. Estes eletrodos são postos em dois compartimentos separados, imersos em um meio contendo íons em concentrações conhecidas e conectados por uma placa, ponte salina ou membrana porosa, podendo ser composta por argila não-vitrificada, porcelana ou outros materiais, que mantém a concentração dos íon positivos e negativos em equilíbrio na solução. Finalmente, os dois eletrodos são conectados por um circuito elétrico, localizado fora da célula, denominado circuito externo. Elétrons saem do ânodo (onde ocorre a oxidação do material) e migram para o cátodo (que sofre redução), garantindo o fluxo de elétrons entre os eletrodos (CHEN et al., 2008).

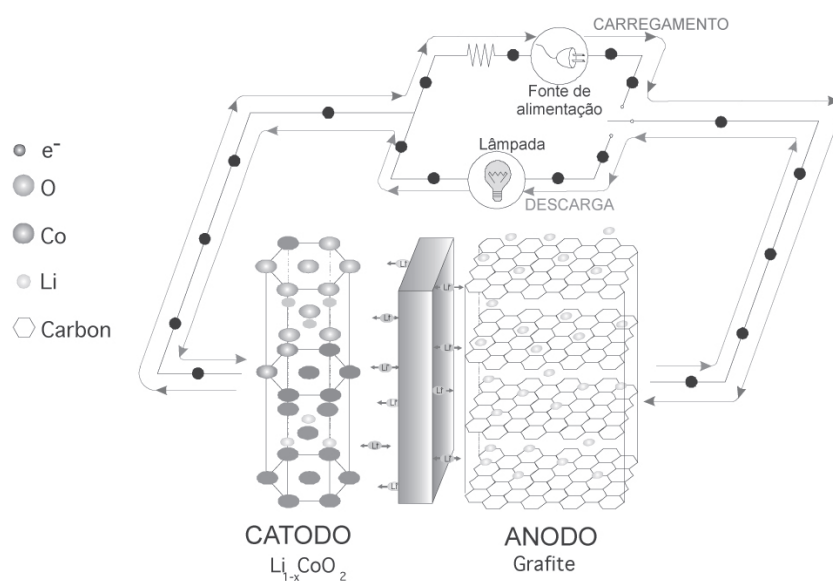
As baterias atualmente disponíveis no mercado podem ser diferenciadas considerando-se a maneira como funcionam, sendo, portanto classificadas em: (a) baterias primárias, as quais constituem sistemas não recarregáveis devido à ocorrência de reações paralelas, que prejudicam a estabilidade dos componentes. Ex.: zinco/dióxido de manganês (Leclanché), zinco/óxido de prata, lítio/dióxido de

enxofre, (b) baterias secundárias, as quais constituem sistemas cujas reações eletroquímicas podem ser revertidas por meio da aplicação de uma corrente externa, sendo, portanto recarregáveis. As baterias secundárias são usadas no armazenamento de energia eólicas, por exemplo ou em aplicações que requerem alta potência. Um sistema eletroquímico é considerado secundário quando é capaz de suportar 300 ciclos completos de carga e descarga com retenção de 80% da sua capacidade (PESQUERO et al., 2003).

Atualmente as baterias mais usadas no mercado são as baterias secundárias de chumbo/ácido e as baterias de íons lítio.

As baterias de chumbo/ácido apresentam a característica peculiar de envolver em ambos os eletrodos o mesmo elemento químico, o chumbo. Quando no estado carregado, um único par de eletrodos apresenta um potencial de 2,15 V. O tipo de bateria chumbo/ácido é usado predominantemente na área automotiva e consiste de seis conjuntos de eletrodos conectados em série na forma de placas, contidos em vasos independentes (PESQUERO et al., 2003). Apesar do chumbo ser um material tóxico, a maioria dos dispositivos são comparados com as baterias de chumbo/ácido, que no momento tem 90% do material podendo ser reciclado (VARELA et al., 2002).

Nas baterias de íons lítio são utilizados, como o próprio nome sugere, apenas íons lítio, os quais estão presentes no eletrólito na forma de sais de lítio dissolvidos em solventes não aquosos. Os eletrodos são formados, geralmente, por compostos de estrutura aberta, denominados compostos de intercalação. A grande vantagem é a conciliação de um potencial negativo de ânodos de inserção de íons lítio com um alto potencial associado ao cátodo de inserção de lítio. Geralmente o grafite é o material mais comumente usado no ânodo, pois além de apresentar uma estrutura lamelar, é capaz de intercalar reversivelmente os íons lítio sem alterar significativamente a sua estrutura. O cátodo é composto, geralmente, de um óxido de estrutura lamelar ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  etc.) ou espinélio ( $\text{LiMnO}_2$ ), sendo o óxido de cobalto litiado o material mais frequentemente utilizado (VARELA et al., 2002). Na figura 9 é possível observar um diagrama de funcionamento de uma bateria de íons lítio.



**Fig. 9: Diagrama esquemático de uma bateria recarregável de íons lítio (VARELA et al., 2002)**

Na tabela 1 é possível observar as diferentes formas de armazenamento de energia descritas acima e suas respectivas características.

**Tabela 1: Propriedades e características de tecnologias para o armazenamento de energia eléctrica (Adaptado de HEY, 2012)**

	Bateria	PHS	CAES	FES
<b>Forma de energia</b>	Química	Mecânica	Mecânica	Mecânica
<b>Potência</b>	<70 MW	50 - 2.000 MW	100 - 300 MW	< 15 MW
<b>Capacidade de armazenamento</b>	< 40 Wh	500 - 15.000 MWh	500 - 3.000 MWh	5 - 10 kWh
<b>Tempo de descarga</b>	> 1.000s	> 20.000s	> 50.000s	10 - 30s
<b>Densidade de energia</b>	30 - 350 Wh/kg	0,3 - 1,4 Wh/kg	20 - 50 Wh/kg	5 - 130 Wh/kg
<b>Densidade de potência</b>	30 - 2.500 W/kg	0,1 - 0,2 W/kg	2 - 12 W/kg	200 - 1.800 W/kg
<b>Número de ciclos</b>	500 - 40.000 Ciclos	> 50 a	40 a	aprox. $1 \times 10^6$ Ciclos
<b>Eficiência</b>	70 - 80 %	0,8	0,55	85 - 90 %
<b>Taxa de auto-descarga</b>	,0001 %/h	0,05 %/d	0 %/d	3 - 20 %/h
<b>Investimento</b>	3.738 - 4.673 R\$/kW	1.869 - 3.894 R\$/kW	2.025 R\$/kW	2.025 R\$/kW

### **3 APRESENTAÇÃO DA TECNOLOGIA POWER TO GAS**

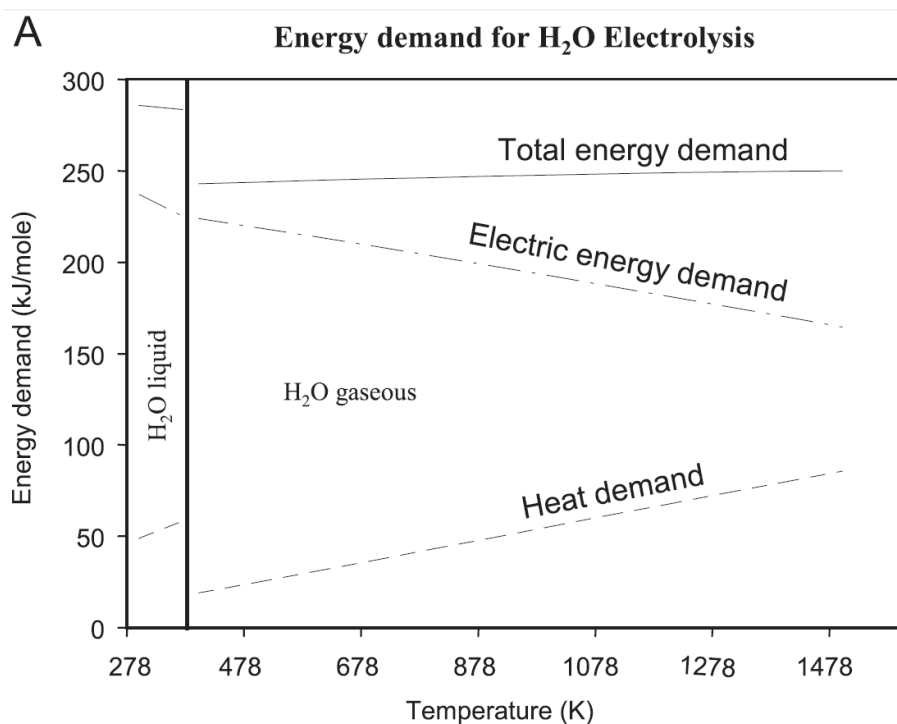
#### **3.1 Hidrogênio**

Hidrogênio é o elemento mais abundante do universo e presente em cerca de 70% da superfície da terra (MOMIRLAN; VEZIROGLUB, 2004). Ele apresenta a mais alta energia por unidade de peso comparativamente com qualquer combustível fóssil, uma vez que o hidrogênio é leve e não possui pesados átomos do carbono (SANTOS; SANTOS, 2005).

O consumo de hidrogênio no mundo cresce a uma taxa de 2% ao ano (MASON, 2006). A maior parte do hidrogênio disponível atualmente é produzido a partir de gás natural (composto principalmente por metano) através de um processo de reforma do vapor (MOMIRLAN; VEZIROGLU, 2002). Esta técnica consiste em expor o gás natural ou outros hidrocarbonetos a vapor a altas temperaturas para produzir o hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. A eficiência do processo varia entre 70 – 90% (SANTOS; SANTOS, 2005).

Outro método importante na obtenção do hidrogênio é através da eletrólise da água. O eletrolisador é responsável pela produção de hidrogênio a partir da água e uma fonte de energia elétrica. A corrente elétrica que atravessa os eletrodos do eletrolisador dissocia a água em suas bases moleculares ou seja, hidrogênio e oxigênio. O hidrogênio livre é absorvido no cátodo até que as bolhas são formadas e, em seguida, liberadas. Para reduzir os efeitos de polarização e de concentração e gradientes de calor, o eletrólito circula continuamente no sistema. O rendimento global do processo é da ordem de 95% (SANTOS; SANTOS, 2005). Existem diversos fatores que afetam o rendimento global do processo. Na Figura 10 é possível observar a relação entre a energia demandada na eletrólise da água com o aumento da temperatura. Nota-se que o processo torna-se cada vez mais endotérmico a medida que a temperatura aumenta. O processo de eletrólise será explicado com detalhes mais adiante.



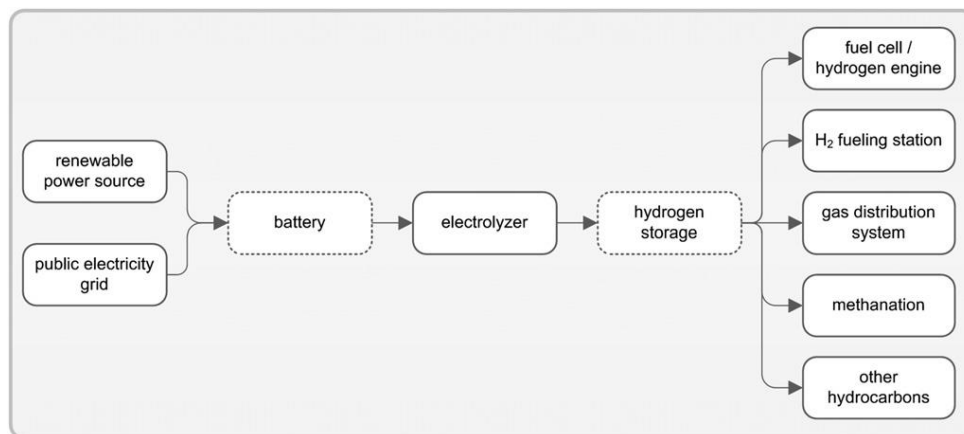


**Fig. 10: Termodinâmica da eletrólise da água (JENSEN; LARSEN; MOGENSEN, 2007)**

Existem também outros métodos de produção de hidrogênio menos utilizados, como a gaseificação de biomassa e pirólise e através de processos fotobiológicos. Ambos necessitam de investimentos e apresentam rendimento comparativamente baixos.

### **3.2 Apresentação do conceito „Power to Gas“**

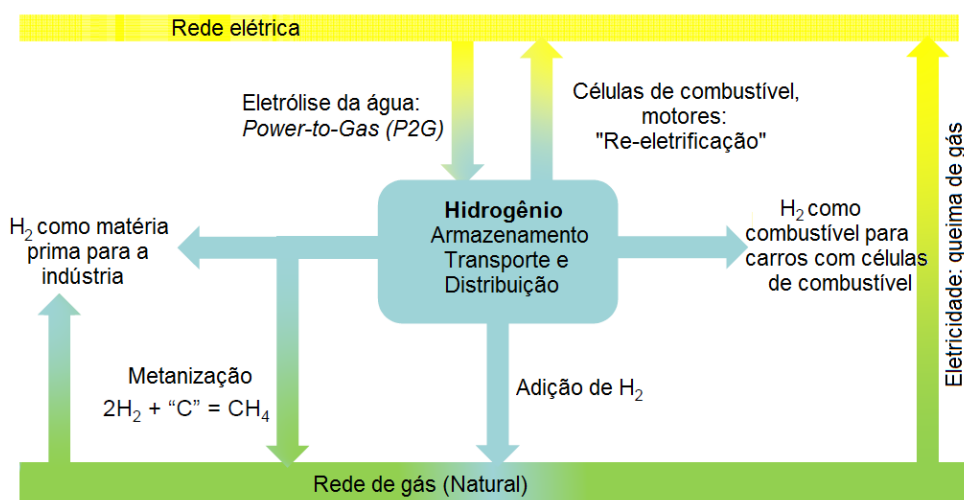
A ideia básica do conceito “Power-to-Gas” (P2G) é a conversão de energia elétrica em energia química na forma de gás. Como já foi evidenciado, a importância de tecnologias de armazenamento de energia elétrica, principalmente oriundas de fontes renováveis, desempenha um papel cada vez maior na organização da matriz energética mundial (HEY, 2012). A figura 11 apresenta um esquema da tecnologia P2G.



**Fig. 11: Componentes principais da tecnologia “Power-to-Gas” (GAHLEITNER, 2013)**

O sistema P2G é composto por diversas etapas e pode, de acordo com a necessidade, sofrer variações ao longo do processo. Inicialmente deve existir uma fonte de energia elétrica, vinda de fontes renováveis ou da rede pública, para alimentar o sistema. Opcionalmente essa energia pode ser armazenada em baterias secundárias. O que não é armazenado nas baterias é utilizado no eletrolisador para a produção de hidrogênio.

Na próxima etapa, o hidrogênio pode ser opcionalmente armazenado em reservatórios ou em cavernas, de acordo com a disponibilidade, ou utilizado de outras formas, como indica a figura 12.

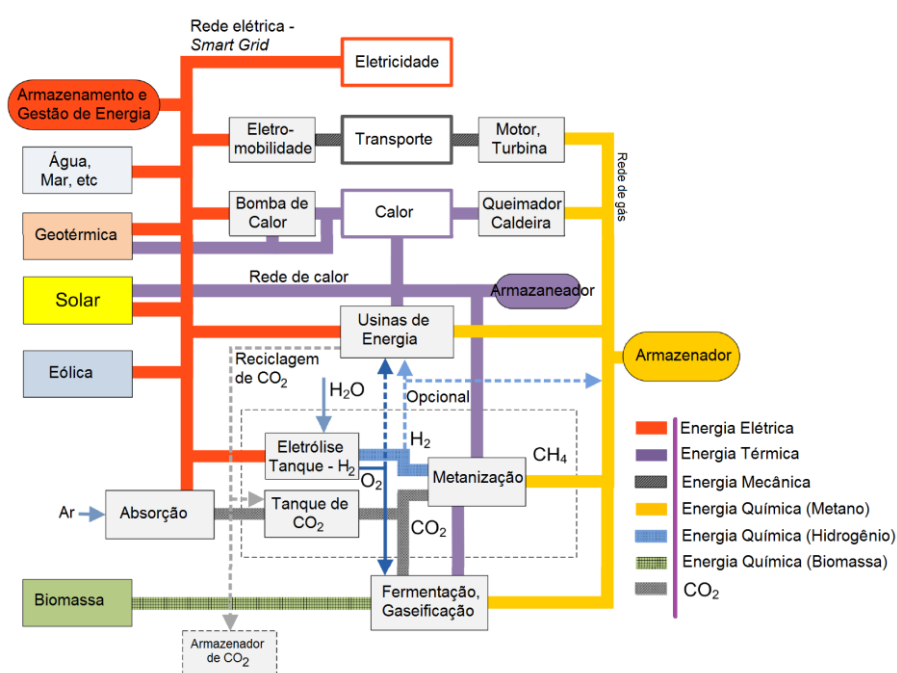


**Fig. 12: Utilização do hidrogênio (Adaptado de WEEDA, 2012)**

Depois de produzido através da eletrólise, o hidrogênio pode servir como matéria prima para a indústria (na produção de amônia, por exemplo). Além disso, o hidrogênio pode ser, em doses pré-estabelecidas, injetado na rede de gás natural, ou, através de um processo de metanização, ser integralmente despejado na rede de gás.

O hidrogênio pode ainda ser utilizado em células de combustível para produção de energia elétrica ou em carros que possuam essa mesma tecnologia. O gás natural poder ser também usado na produção de energia elétrica através da queima em motores ou em outros ciclos termodinâmicos.

Na figura 13 temos um esquema de uma matriz formada completamente por fontes de energias renováveis.



**Fig. 13: Concepção de uma matriz energética composta 100% por energia renovável com fornecimento de energia elétrica, calor e transporte, armazenadores e redes de energia elétrica, calor e gás. (Adaptado de (STERNER; JENTSCH; HOLZHAMMER, 2011) )**

Neste caso, energia elétrica vinda de fontes renováveis como solar, geotérmica, eólica e do mar são armazenadas parcialmente e geridas por um sistema de controle inteligente de rede (*Smart Grid*). Excesso de energia é usado na absorção de ar para obtenção de CO<sub>2</sub>, que é armazenado em tanques. Excesso de energia elétrica também é usada na eletrólise da água produzindo hidrogênio, que combinado com dióxido de

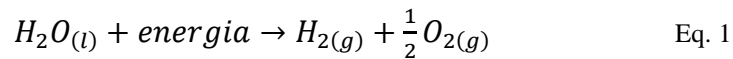
carbono por um processo de metanização gera metano despejado na rede de gás. Biomassa, através de fermentação e gaseificação também pode produzir metano que é usado na rede.

O metano pode ser queimado em motores, caldeiras ou em ciclos termodinâmicos sendo uma opção para o transporte e para a rede de calor. A rede de calor também é alimentada por bombas de calor, energia solar e por usinas de energia e trocadores de calor. Nas usinas, o dióxido de carbono produzido pode ser reciclado e enviado aos tanques de CO<sub>2</sub> que servirá de reagente para o processo de metanização.

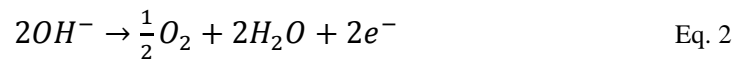
## 4 ESTADO DA ARTE

### 4.1 Eletrólise

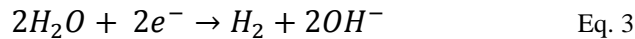
O componente mais importante da tecnologia P2G é representado pelo eletrolisador, responsáveis pela geração do hidrogênio. Como já dito, a eletrólise é um processo eletroquímico que, a partir de uma corrente elétrica, divide a molécula de água em hidrogênio e oxigênio segundo a equação 1:



No ânodo, a equação para produção de oxigênio pode ser representada por:



Analogamente, tem-se no cátodo:



Para uma análise completa do eletrolisador, deve-se recorrer às leis e princípios da termodinâmica. A primeira lei da termodinâmica aplicada a um sistema aberto é dada por (SHAABAN et al., 1994):

$$Q - W = \Delta H \quad \text{Eq. 4}$$

Onde Q é o calor fornecido ao sistema, W o trabalho líquido realizado e  $\Delta H$  é dado pela diferença de entalpia no sistema. O trabalho realizado no sistema é o da energia elétrica aplicada ao eletrolisador, logo W pode ser escrito como:

$$W = -n \cdot F \cdot E \quad \text{Eq. 5}$$

Onde n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday e E o potencial elétrico. Para um processo que ocorre isotermicamente e sem perdas (reversível), temos que o calor trocado é dado por:

$$Q = T\Delta S \quad \text{Eq. 6}$$

Da equação de Gibbs-Helmholtz segue-se que:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad \text{Eq. 7}$$

Onde  $\Delta G^o$  é a variação da energia livre de Gibbs sob condições padrão,  $\Delta H^o$  e  $\Delta S^o$  são respectivamente as variações de entalpia e entropia nas condições padrão e T é a temperatura. A energia livre ou energia livre de Gibbs é a energia útil do sistema que é usada para realizar trabalho. Se  $\Delta G^o = 0$  diz-se que o processo está em equilíbrio, para  $\Delta G^o > 0$  o processo não é espontâneo e para  $\Delta G^o < 0$  o processo é espontâneo.

Desta forma, temos que a tensão mínima necessária para iniciar o processo de eletrólise,  $E_{cel}^o$ , é dado na célula de eletrólise, em condições padrão (pressão e temperatura constantes), pela equação 8:

$$E_{cel}^o = \frac{-\Delta G^o}{nF} \quad \text{Eq. 8}$$

Para as condições padrão (temperatura igual a 25°C e pressão igual a 1bar), temos os seguintes valores (MORTIMER; MÜLLER, 2010):

$$\Delta H^o = 286 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta S^o = 162 \frac{J}{K \cdot mol}$$

$$\Delta G^o = 237 \frac{kJ}{mol}$$

$$F = 96.485,3365 \frac{C}{mol}$$

$$n = 2$$

Logo, temos:

$$E_{cel}^o = \frac{-\Delta G^o}{nF} = \frac{-(\Delta H^o - T\Delta S^o)}{nF} = 1,23V$$

Ou seja, 1,23V é a mínima tensão para o processo de eletrólise ter início. No caso de uma célula eletroquímica fechada, as condições alteram-se um pouco em relação às condições padrão de células abertas ((P, T) = constante para a célula aberta e (V, T)

= constante para células fechadas) porque a alteração no volume da célula é menor em comparação com a pressão.

Na dissociação da água, a entropia do sistema aumenta, ou seja, o potencial requerido entre os eletrodos é maior do que o potencial reversível, assim, a energia do sistema é removida. Se nenhuma energia adicional sob a forma de calor é fornecido, ou seja  $Q=0$ , a energia extraída deve ser fornecido por processos eletroquímicos irreversíveis (BAYER, 2000).

Logo, a partir das equações 6, 7 e 8, obtém-se a chamada tensão termoneutra que deve ser aplicada numa eletrólise sem fornecimento adicional de calor dada por:

$$E_{th}^o = \frac{\Delta H^o}{nF} = 1,48V \quad \text{Eq. 9}$$

As curvas da tensão da célula e a tensão da célula termoneutra são mostrados na Figura 14 como uma função da temperatura.

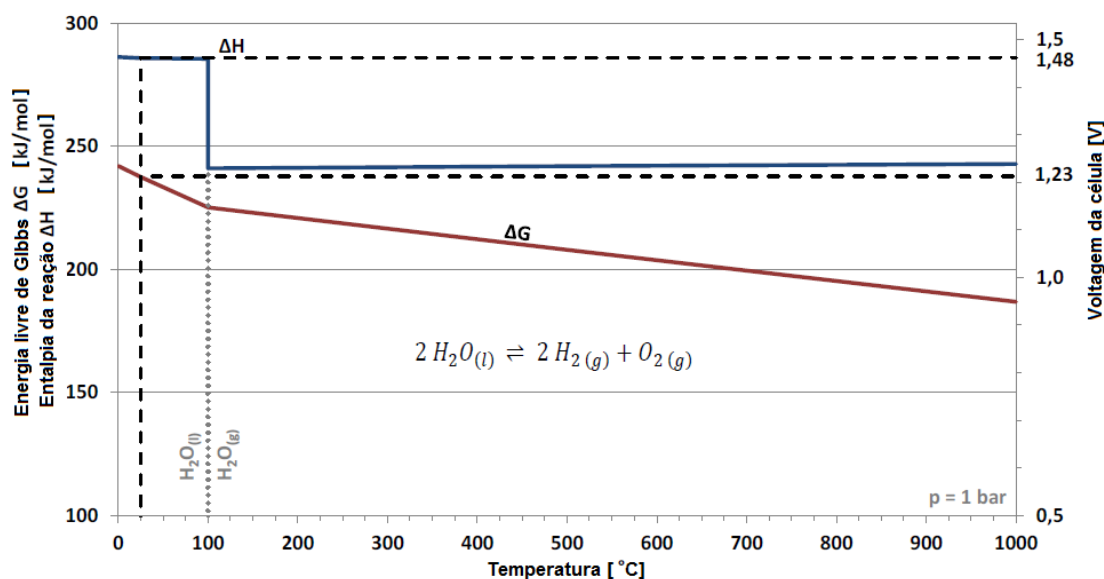


Fig. 14: Curvas da tensão da célula e tensão termoneutra em relação à temperatura (Adaptado de HEY, 2012)

O potencial a ser aplicado nos eletrodos deve ser maior que o calculado pela equação 9 ( $E_{th}^o = 1,48$ ). Neste caso, parte da energia elétrica é dissipada nos eletrodos sob a forma de calor, e fará a temperatura dos eletrodos do eletrolisador aumentar.

Na prática verifica-se que a tensão de operação do eletrolisador é significativamente maior do que a voltagem da célula reversível para a decomposição de água. A tensão em que a eletrólise ocorre efetivamente é referida como tensão real. A diferença entre a tensão real da célula e a tensão da célula reversível é resultada pela sobretensão. A tensão real é dada por (BAYER, 2000; SCHMIDT, 2003; ULLMANN; BARTHOLOMÉ, 1973):

$$U_{real} = U_o + U_E + U_{An} + U_{Cat} + U_B + U_{Ele} + U_D \quad \text{Eq. 10}$$

Onde:

$U_o$  : Voltagem da célula reversível. Como já discutido, diminui com aumento de temperatura e aumenta com aumento de pressão e depende da concentração de eletrólitos na solução;

$U_E$  : Perda ôhmica nos eletrodo

$U_{An}$  : Sobretensão de ativação do ânodo

$U_{Cat}$  : Sobretensão de ativação do cátodo

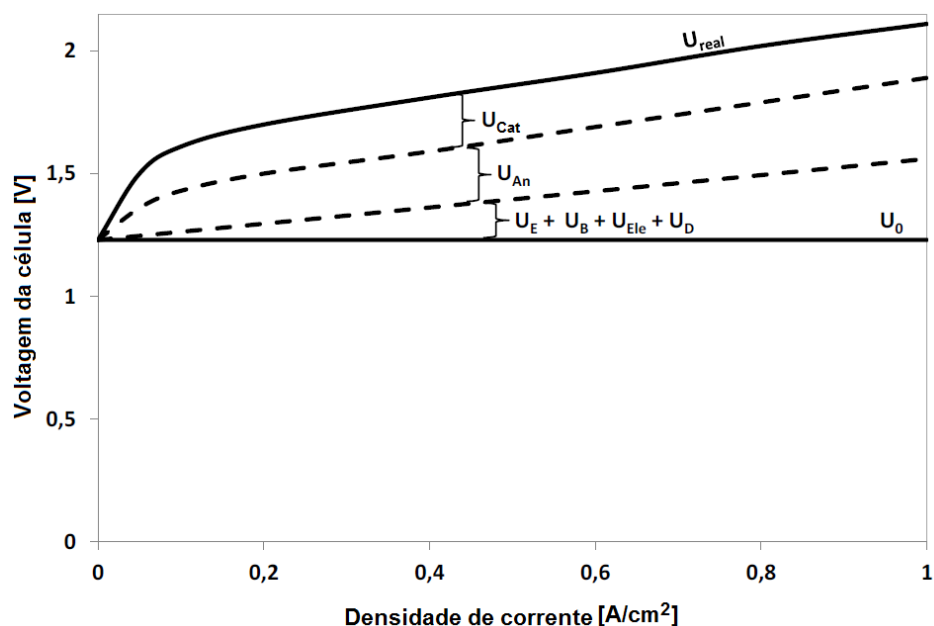
$U_B$  : Sobretensão causada pela formação de bolhas

$U_{Ele}$  : Sobretensão causada pelo eletrólito

$U_D$  : Sobretensão causada pelo Diafragma/Membrana (Variação de eletrólise que será discutida com mais detalhes posteriormente)

Na figura 15 é possível ver esquematicamente a relação entre o potencial aplicado nos eletrodos e a corrente. O produto da sobretensão pela corrente elétrica resulta na perda pela forma de calor na célula. A unidade de corrente é dada em relação a superfície do eletrodo.





**Fig. 15: Curvas de tensão em relação a densidade de corrente nos eletrodos (Adaptado de HEY, 2012)**

A eficiência da eletrólise pode ser representada como a relação entre a tensão da célula reversível e a tensão real aplicada nos eletrodos, logo:

$$\eta_{elec} = \frac{E_{th}^0}{U_{real}} = \frac{1,48V}{U_{real}} \quad \text{Eq. 11}$$

Atualmente existem três métodos relevantes de eletrolisadores disponíveis no mercado (COSTA, 2009):

- Eletrólise alcalina (EA)
- Eletrólise a membrana polimérica (*Polymer electrolyte membrane - PEM*)
- Eletrólise de vapor de alta temperatura (EVAT)

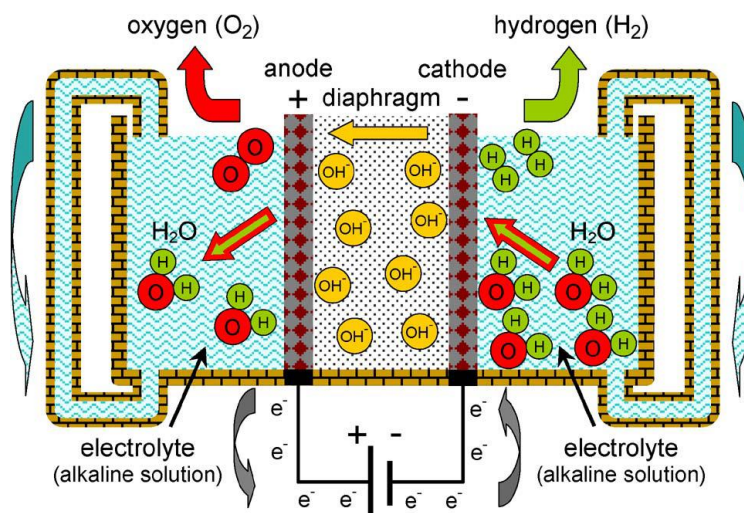
Na tabela 2, é possível observar os diferentes tipos de eletrólise e suas respectivas características:

**Tabela 2: Reações eletroquímicas das três formas mais comuns de eletrólise (Adaptado de HEY, 2012)**

Tecnologia	Temperatura	Eletrolito	Carregador de carga	Cátodo	Ânodo
AE	40 - 90 °C	Base	OH <sup>-</sup>	2 H <sub>2</sub> O + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> + 2 OH <sup>-</sup>	2 OH <sup>-</sup> → ½ O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2 e <sup>-</sup>
PEM	20 - 100 °C	Ácido	H <sup>+</sup>	2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O → ½ O <sub>2</sub> + 2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>
EVAT	700 - 1000°C	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> + O <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup> → ½ O <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup>

#### 4.1.1 Eletrólise alcalina

A eletrólise alcalina envolve normalmente uma solução aquosa com cerca de 30% de hidróxido de potássio (KOH) ou de hidróxido de sódio (NaOH), empregados principalmente por suas altas condutividades (HOLLADAY; HU; KING; WANG, 2008). Ela pode ser unipolar ou bipolar. O processo unipolar é representado pela figura 16. Duas moléculas de água são reduzidas e fornecem uma molécula de hidrogênio e dois íons  $OH^-$ . O hidrogênio escapa da superfície do cátodo recombinado-se numa forma gasosa e os íons de hidroxila migram sob a influência do campo elétrico entre cátodo e ânodo através da membrana porosa ao ânodo, onde são combinados com outros íons de hidroxila formando água. O oxigênio é liberado nas reações do ânodo assim como o hidrogênio, sob a forma de gás (ZOULIAS et al., 2002)

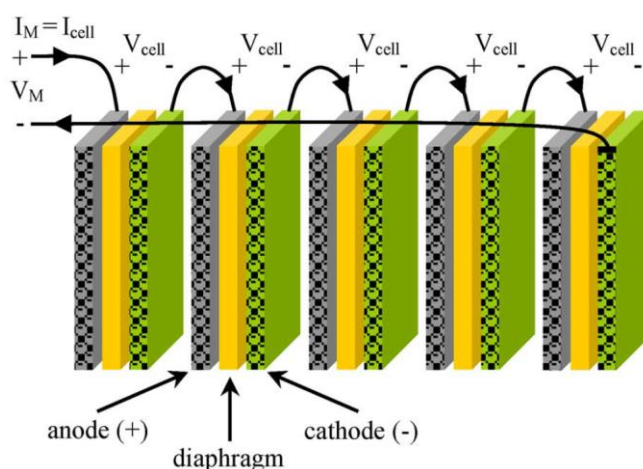


**Fig. 16: Princípio da eletrólise alcalina unipolar (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012)**

Níquel com um revestimento catalítico, tal como a platina, é o material mais comum do cátodo. Para os metais do ânodo, níquel ou cobre são revestidos com óxidos metálicos, tais como: manganês, tungstênio ou de rutênio (HOLLADAY; HU; KING; WANG, 2008).

No caso bipolar, representado na figura 17, as células de hidrogênio são conectadas em série. (SILVA, 2011). As principais razões para o arranjo bipolar são a economia de espaço e em barramentos elétricos e material. No que diz respeito aos eletrólitos, é

observado sob condições de trabalho que uma recirculação convectiva é estabelecida em virtude dos gradientes de temperatura interna e do líquido transportado pelos gases. O movimento do líquido tem efeitos benéficos. Primeiro, ele ajuda na homogeneização das concentrações das espécies químicas no interior dos poros dos eletrodos. Isso facilita a evolução de produtos gasosos e aumenta a taxa de transferência de calor, permitindo uma refrigeração eficaz do módulo de eletrólise (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012).



**Fig. 17: Princípio da eletrólise alcalina bipolar (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012).**

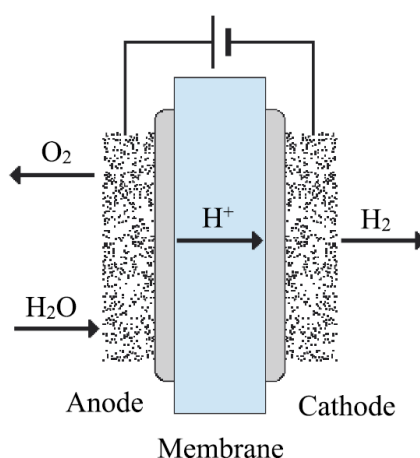
A densidade de corrente típico é de 100-300 mA/cm<sup>2</sup> e eletrolisadores alcalinos tipicamente atingem eficiências de 50-60% (HOLLADAY; HU; KING; WANG, 2008).

#### **4.1.2 Eletrólise a membrana polimérica (*Polymer electrolyte membrane - PEM*)**

Eletrólise a membrana polimérica está disponíveis comercialmente para aplicações de baixa escala, com produção máxima de hidrogênio da ordem de 30 Nm<sup>3</sup> / h com um consumo de energia de 174 kW (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012). Nesta tecnologia, o eletrólito é uma fina membrana polimérica à prova de gás (inferior a 0,2 mm de espessura), com uma estrutura reticulada e carácter fortemente ácido, devido à presença dos grupos funcionais de ácido sulfônico (-SO<sub>3</sub>H). Estes grupos

são responsáveis pela capacidade de condução do próton pelo material através de um mecanismo de permuta iônica (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012).

Água é introduzida no ânodo, onde é dividida em prótons e oxigênio. Os protons viajam, através da membrana, para o cátodo, onde são recombinaados em hidrogênio (HOLLADAY; HU; KING; WANG, 2008). O gás oxigênio fica para trás com a água que não reagiu. Nesta tecnologia não há necessidade de uma unidade de separação. O processo pode ser representado pela figura 18.



**Fig. 18: Esquema da eletrólise a membrana polimérica (MARSHALL et al., 2005)**

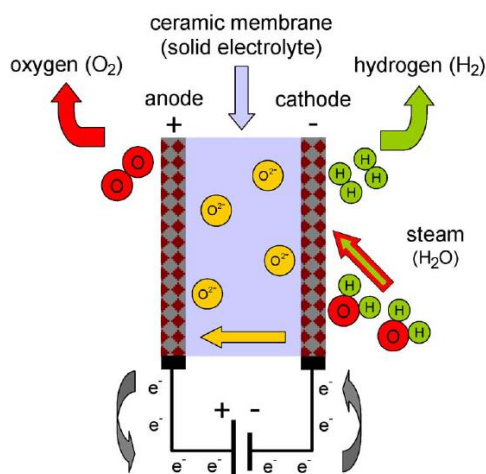
Os aspectos que restringem este sistema é o elevado custo dos materiais, tais como membrana de eletrólito e eletrocatalisadores com base em metais nobres, bem como os complexos componentes do sistema para garantir um funcionamento seguro e fiável (MARSHALL et al., 2005). Estes dispositivos podem operar em densidades de corrente que são bastante mais elevados do que os seus homólogos alcalinos, atingindo valores ainda acima de 1,6 A/cm<sup>2</sup>. As eficiências variam de 48% a 65%, aproximadamente (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012).

#### **4.1.3 Eletrólise de vapor de alta temperatura**

A eletrólise de vapor de alta temperatura não é disponível atualmente no mercado, mas pode desenvolver uma forma eficiente, acessível e confiável de produção de

hidrogênio. Este tipo de eletrólise foi desenvolvida nos anos 1968-1990 (HAUCH et al., 2008). Durante o mesmo período, muitos projetos de pesquisa têm sido realizados nesta área. A partir da década de 1990, este ramo de pesquisa foi drasticamente reduzido e somente nos últimos 5 anos, houve novamente um maior interesse em eletrólise de vapor de alta temperatura.

O processo que ocorre nessa tecnologia, representado na figura 19, é muito semelhante à eletrólise a membrana polimérica. Vapor é introduzido no cátodo, onde a água é reduzida e produz hidrogênio (sob a forma de gás) e íons de oxigênio. Os íons são transferidos através do eletrólito sólido até o ânodo, onde são combinados e fecham o circuito, liberando os elétrons restantes.



**Fig. 19: Esquema de operação da eletrólise de vapor de alta temperatura (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012).**

Uma fina película à prova de gás, feita de zircônia estabilizada com ítria (YSZ), é tipicamente usada como eletrólito. Este material exibe uma boa condutividade iônica frente às altas temperaturas de funcionamento do sistema. O cátodo é constituído geralmente de um objeto metalo-cerâmico de níquel e YSZ. O ânodo é normalmente por (LaMnO<sub>3</sub>), (LaFeO<sub>3</sub>) ou (LaCoO<sub>3</sub>) parcialmente substituído com estrôncio, a fim de promover defeitos estruturais e eletrônicos que aumentam a atividade eletrocatalítica (HAUCH et al., 2008).

Os benefícios desta tecnologia são compreendidos do ponto de vista termodinâmico (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012). De fato, enquanto a demanda total de

energia para a eletrólise da água aumenta muito ligeiramente com o aumento da temperatura de reação, a demanda de energia elétrica diminui significativamente. Isto significa que a proporção da energia necessária que pode ser fornecida sob a forma de calor aumenta com a temperatura de eletrólise. Para se ter uma idéia, a tensão termoneutra da célula aumentos de 1,48 para 1,52 V se a temperatura vai de 25 ° C a 1000 ° C. No entanto, dentro desta gama de temperaturas, a tensão da célula reversível diminui de 1,23 para 0,91 V. Como resultado, teoricamente até 40,1% da energia necessária para a produção de hidrogênio a partir de eletrólise de vapor a 1000 ° C pode ser fornecida na forma de calor (URSÚA; GANDÍA; SANCHIS, 2012).

Um dos grandes desafios dessa tecnologia é o desenvolvimento de materiais ideais para operarem com o vapor a alta temperatura. Além disso, é necessário alcançar custos competitivos das células, produzidas com baixa resistência interna e estáveis a longo prazo (HAUCH et al., 2008).

## **4.2 Aplicações de hidrogênio**

Depois de obtido a partir do processo de eletrólise, o hidrogênio, como já mencionado anteriormente, pode ser utilizado na matriz energética sob diferentes formas (WEEDA, 2012). Hidrogênio pode ser adicionado diretamente na rede de gás natural (sob condições e proporções específicas), ser transformado a partir de um processo de metanização em metano e outros combustíveis, ser utilizado na indústria química para a produção de amônia, por exemplo, ou podem ser utilizadas células de combustível para gerar energia elétrica para a rede ou para veículos.

A seguir serão discutidas a combinação do hidrogênio e outros elementos para a síntese artificial de metano e a injeção do hidrogênio diretamente na rede de gás natural.

### 4.2.1 Metano

Como descrito anteriormente, o hidrogênio pode ser convertido em diferentes combustíveis, assim como representado na Figura 20 .

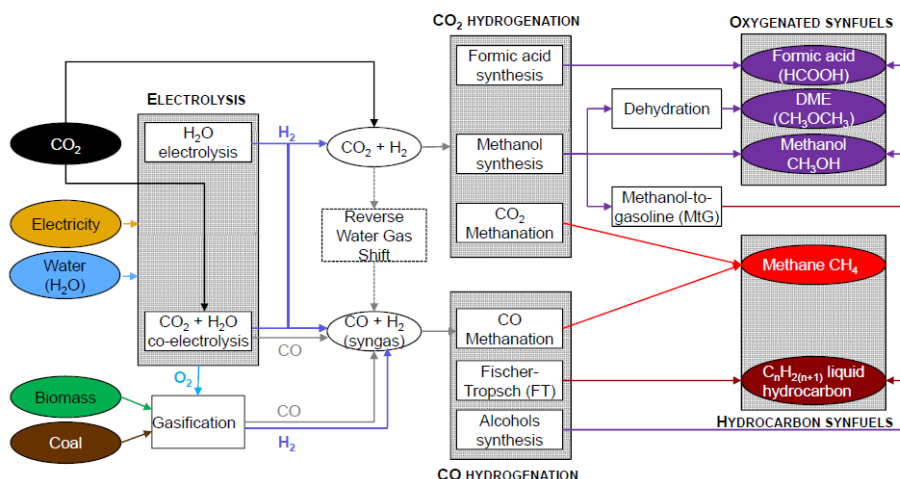


Fig. 20: Diferentes formas de utilização do hidrogênio (SBC Energy Institute, 2013)

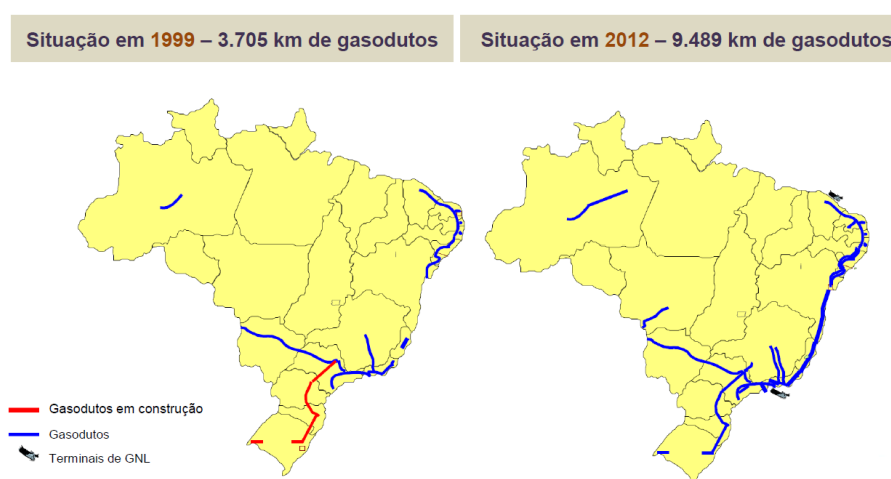
Depois da eletrólise da água e produção de hidrogênio, este é combinado com dióxido de carbono e pode participar de diferentes processos de hidrogenação (*CO<sub>2</sub> Hydrogenation*). A combinação destas duas substâncias podem ser a base para a síntese de ácido fórmico (*Formic acid synthesis*). Além disso metanol também pode ser sintetizado e, através de sua desidratação, Dimetil Éter (*DME*) pode ser produzido. Como outra possibilidade, metanol pode passar por um processo químico (*Methanol-to-gasoline (MtG)*) e sintetizar hidrocarbonetos líquidos (*liquid hydrocarbon*).

Como parte dos processos da tecnologia P2G, dióxido de carbono é combinado com o hidrogênio para a produção de metano. Metano também pode ser obtido através de biomassa e carvão. Através da gaseificação desses componentes, monóxido de carbono e hidrogênio são produzidos e combinados, sintetizando assim o metano. Monóxido de carbono e hidrogênio também podem participar de um processo chamado Fischer-Tropsch (FT), para a produção de hidrocarbonetos líquidos, além da síntese de álcool usado em ácidos fórmicos e na produção de metanol. Entre todos

os produtos teoricamente produzíveis através da utilização do hidrogênio, podemos citar a produção de metano como principal fim.

Atualmente o metano é responsável por 25% de todo o fornecimento de energia no mundo (BP, 2013). No Brasil, ele é responsável por 10% da matriz energética e apresenta um crescimento constante de 7% ao ano ao longo dos últimos 12 anos (CECCHI; FIDELIS, 2013). Uma das vantagens do uso do metano na matriz é sua alta densidade energética (ER-RBIB; BOUALLOU, 2013).

No Brasil, é necessário que haja uma infraestrutura bem desenvolvida e que possa interligar diferentes regiões para suprir a demanda desse recurso. Na figura 21 é possível observar a expansão do número de gasodutos em território nacional. Observa-se que durante 1999 e 2012 o crescimento do número de gasodutos no país foi de mais de 150%.



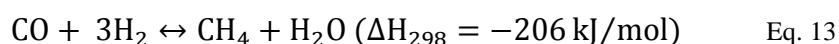
**Fig. 21: Evolução do número de gasodutos em território nacional entre os anos de 1999 e 2012 (CECCHI; FIDELIS, 2013).**

A capacidade de armazenar energia sob a forma de metano e injetá-lo na rede de gás natural é uma das características que torna a tecnologia P2G tão atrativa. Desta forma o transporte energético através de gasodutos também poderia ser feito por um custo e manutenção muito mais baixos que os atuais.



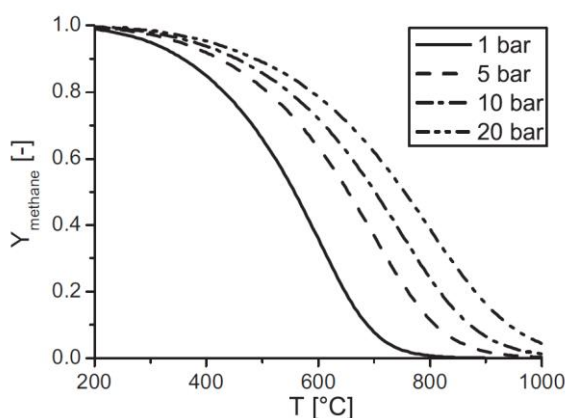
### 4.2.2 Metanização

Um modo comum de conversão de CO<sub>2</sub> em metano é a partir do uso das reação de Sabatier (HOEKMAN et al., 2010). O mesmo processo pode ser usado tanto na conversão de CO<sub>2</sub> em metano quanto na conversão de CO. O processo pode ser dado segundo as seguintes equações 12 e 13:



É possível observar que ambas as reações são extremamente exotérmicas. Dependendo das reações específicas catalíticas, o processo pode ocorrer a temperaturas entre 250 e 400°C. Com temperaturas mais altas, a integridade do catalisador (geralmente níquel e rutênio) pode se transformar em um problema e a reação contrária (isto é, no sentido esquerdo, com a produção de CO<sub>2</sub> e CO, ou reforma do metano), torna-se cada vez mais significativa. A reforma do metano, como já mostrado anteriormente, é um dos processos de produção de H<sub>2</sub>. Geralmente é conduzida entre 800 e 1000°C (HOEKMAN et al., 2010).

Na figura 22, podemos observar a influência da pressão e temperatura na produção de metano. Para temperaturas mais altas, o processo contrário à formação de metano é favorecido. Em relação à pressão, quanto maior a pressão, maior a produção de metano na reação.



**Fig. 22: Produção do metano em equilíbrios termodinâmicos para uma composição de gás estequiométrica (CO<sub>2</sub> = 20%, H<sub>2</sub> = 80%) (SCHLERETH; HINRICHSSEN, 2013).**

Na metanização catalítica, ou seja, com o uso de catalisadores, podemos definir dois processos diferentes: a metanização de 2 fases e a metanização de 3 fases (HEY, 2012).

A metanização de 2 fases é composta pela fase sólida do catalisador (com partículas que podem variar entre 1mm a 50 $\mu$ m) e pela gasosa dos reagentes (hidrogênio e dióxido de carbono que farão parte do processo). O catalisador é exposto a um fluxo de gás e acelera o processo de metanização (SCHLERETH; HINRICHSSEN, 2013).

É importante neste processo que haja um fluxo mínimo e constante de gás para que a temperatura se mantenha própria para a reação. Os reatores também devem ser aquecidos externamente para fornecerem calor para o processo. Por esses motivos fluxos variáveis de gás não são adequados à essa tecnologia (HEY, 2012).

A metanização de 3 fases é composta novamente pela fase sólida do catalisador, que desta vez é misturado à um líquido que favorece a transferência de calor, e a parte gasosa dos reagentes. A mistura de catalisador e líquido é atravessada pelos reagentes formando uma coluna de bolhas no reator (BAJOHR; GÖTZ, 2013).

As vantagens deste processo tornam a tecnologia atrativa. A existência do líquido no reator promove um melhor controle da temperatura da reação, trocando calor mais rápido e eficientemente. O processo agora pode ocorrer praticamente isotermicamente. Isso pode diminuir o número de reatores necessários (visto que normalmente mais de um reator é usado para controlar melhor a temperatura do processo) e aumentar a escala da produção (BAJOHR; GÖTZ, 2013).

A metanização catalítica também apresenta pontos negativos como o fato de que o sistema deve operar a altas temperaturas e pressões. Além disso a matéria prima para os catalisadores apresenta custo elevado e a pureza dos gases deve ser alta (REUTER, 2013).

Uma outra opção é a utilização de processos biológicos para a obtenção de metano. Esse método consiste na utilização de bactérias que atuam em temperaturas relativamente baixas (20 - 80°C) e substituem o catalisador (REUTER, 2013).

Essa tecnologia ainda está em pesquisa e atualmente é utilizada em pequena escala. Ainda é necessário um estudo mais detalhado para controlar melhor o processo (HEY, 2012). O que torna a tecnologia vantajosa é presença de temperaturas e pressões baixas (comparadas à metanização catalítica). Além disso, com um fornecimento constante de hidrogênio nos reatores é possível obter rendimentos próximos a 80%.

#### **4.2.3 Obtenção do CO e CO<sub>2</sub>**

No processo de metanização, dióxido e monóxido de carbono são peças chave na reação segundo a equação de Sebatier (HOEKMAN, 2009). É importante notar que a origem desses gases é muito importante, visto que existe mais de uma forma de obtenção, e diverge segundo custos e disponibilidade de implantação no local da planta P2G (HEY, 2012).

##### ***4.2.3.1 Dióxido de carbono da atmosfera***

Umas das maiores vantagens da obtenção de dióxido e monóxido de carbono da atmosfera é a alta flexibilidade da planta (LACKNER et al., 1999). O sistema pode ser implantado em qualquer lugar independentemente da existência de emissores de gás carbônico ao redor. Essa solução mostra-se muito eficiente em locais afastados como desertos e plantas em alto-mar, o que reduziria o preço do transporte do gás.

Existem atualmente diferentes técnicas na área, mas os altos investimentos ainda são um problema para o desenvolvimento da tecnologia (LACKNER et al., 2001). As técnicas mais utilizadas são através da condensação à baixa temperatura, processo de membrana, adsorção e absorção.

O processo de condensação requer temperaturas muito baixas para a separação do dióxido de carbono. O processo de membrana, no entanto, pressões muito altas. Por

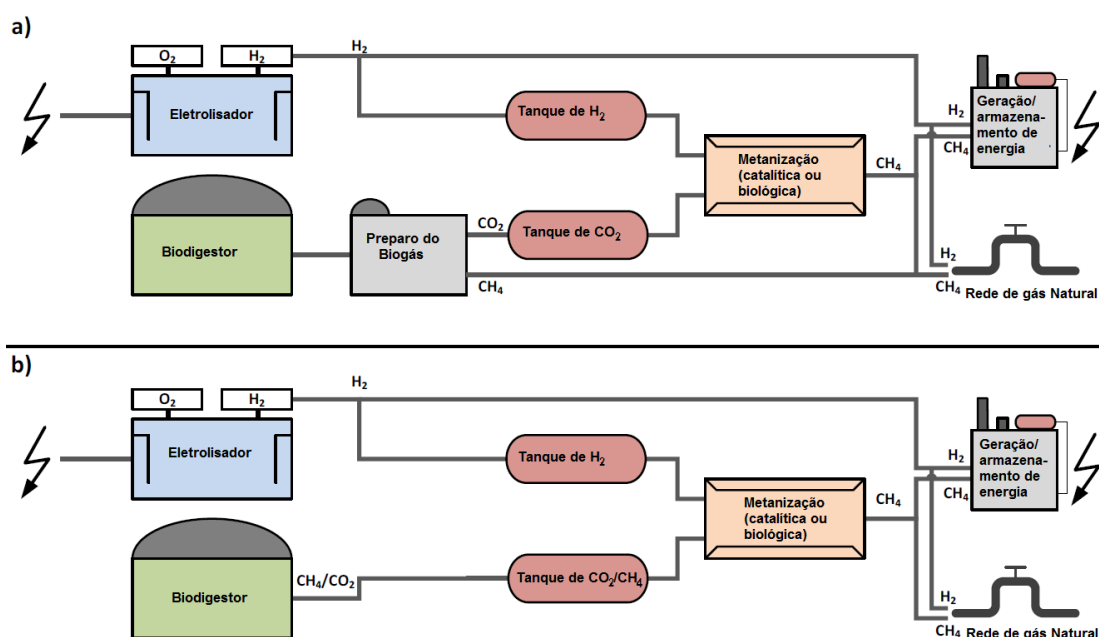
estas razões, estes dois processos tem um gasto intenso de energia e são utilizados principalmente para a produção industrial de nitrogênio, oxigênio e argônio, em vez de gás carbônico (STERNER, 2009). A separação do CO<sub>2</sub> do ar por adsorção e absorção é feito normalmente com soluções alcalinas como hidróxido de cálcio, sódio ou potássio, mas é também um processo de grande consumo de energia e susceptível à contaminação do produto (STERNER, 2009).

#### ***4.2.3.2 Dióxido de carbono de biomassa***

Uma outra opção de obtenção de dióxido de carbono é através do biogás. Biogás é o nome dado a qualquer gás que foi produzido pela quebra biológica da matéria orgânica na ausência de oxigênio. A mistura gasosa é normalmente composta de gás metano (CH<sub>4</sub>) e gás carbônico (CO<sub>2</sub>), com pequenas quantidades de gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) e umidade (POMPERMAYER; JÚNIOR, 1998)

A porcentagem de CO<sub>2</sub> presente no biogás pode chegar a 50% dependendo do regimes de operação do biodigestor (STERNER et al., 2011). Esse excesso de CO<sub>2</sub> como produto da reação poderia ser usado para alimentar o processo de metanização. Além de ser uma fonte limpa de obtenção de dióxido de carbono (sem a queima de combustíveis fósseis), essa técnica pode ser usada para aumentar o rendimento global do processo de obtenção do metano (HEY, 2012)

Na figura 23 podemos ver um exemplo de montagem de um sistema utilizando biomassa como fonte de dióxido de carbono.



**Fig. 23: Obtenção de dióxido de carbono através de biogás (adaptado de HEY,2012)**

No esquema pode-se observar que uma mistura de metano e dióxido de carbono deixa o biodigestor. Essa mistura pode ser separada, como mostra a figura a), onde apenas  $CO_2$  é enviado para o processo de metanização (catalítico ou biológico) e reage com o hidrogênio. Outra alternativa é a injeção completa do biogás no metanizador, isso reduziria custos do preparo do biogás. Depois o metano poderia ser despejado diretamente na rede de gás natural ou já usado na geração de energia elétrica e armazenamento.

#### 4.2.3.3 *Dióxido de carbono de processos industriais*

Em muitos processos industriais, o  $CO_2$  é produzido como um componente de gases residuais ou resíduos. Em alguns casos, encontra-se sob uma forma tão pura que poderia ser aproveitado diretamente na alimentação do processo de metanização (STERNER et al., 2011).

Na tabela 3 podemos observar diversos processos industriais que poderiam ser fonte de dióxido de carbono e suas respectivas porcentagens de emissão do gás.

**Tabela 3: Emissão de CO<sub>2</sub> em diversos processos industriais (AUSFELDER, 2008)**

	Setor	Emissões de CO <sub>2</sub> provenientes de grandes fontes estacionárias em todo o mundo (Gt)	Porcentagem do total das emissões provenientes	Concentração de CO <sub>2</sub> no gás de escape
Energético	Energia (principalmente geração de eletricidade)	10,5	45%	3 – 4% (túrbina a gás)  14% (Ciclo combinado de gaseificação interna)
	Transporte	5,6	24%	-
Indústria	Aço	1,5	6%	15 – 27%
	Cimento	0,93	4%	14 – 33%
	Refinaria	0,8	3%	3 – 13%
	Indústria química	0,412	2%	Em NH <sub>3</sub> – 100%
	Outras	3,4	14%	-

#### ***4.2.3.4 Dióxido de carbono da queima de combustíveis fósseis***

A queima de combustíveis fósseis também acarreta na liberação de dióxido e monóxido de carbono na atmosfera segundo equações de combustão (STERNER et al., 2011). Esses gases de escape poderiam ser usados para alimentar o processo de metanização.

O combustível é queimado em condições cuidadosamente controladas. Após a retirada das cinzas e de moléculas de água presentes nos gases de escape, CO<sub>2</sub> do gás de combustão é absorvido numa solução de monoetanolamina base que é, subsequentemente, aquecida pelo próprio processo de combustão para libertar o gás CO<sub>2</sub> bruto. O CO<sub>2</sub> é então conduzido a um compressor (livre de óleo) e purificado, a alta pressão, por permanganato de potássio. Após a secagem completa, o CO<sub>2</sub> recebe uma purificação final em um filtro de carvão ativo antes de ser consensado e enviado à tanques de armazenamento.

Um ponto positivo dessa tecnologia seria a possibilidade de reaproveitar o carbono antes de ser despejado diretamente na atmosfera. Porém a técnica envolve discussões quanto à entidade responsável pela liberação do dióxido de carbono na atmosfera (termelétrica/responsável pelos queimadores, produtor de metano ou consumidor final do metano). Além disso o uso de dióxido de carbono proveniente de fontes fósseis coloca em xeque a capacidade do sistema P2G de produzir/armazenar energia elétrica sem aumentar o nível de CO<sub>2</sub> na atmosfera e contribuir para a redução do efeito estufa e outros danos ao meio ambiente (STERNER et al., 2011).

#### **4.2.4 Injeção de hidrogênio na rede de gás natural**

Uma outra alternativa para o hidrogênio segundo a tecnologia P2G é a injeção deste diretamente na rede de gás natural. Como mencionado, o Brasil conta com uma extensa rede de distribuição de gás natural (CECCHI; FIDELIS, 2013) e essa característica poderia ser usada em benefício da tecnologia. Além disso, a queima de gás natural com hidrogênio pode reduzir significativamente a emissão de gases prejudiciais na atmosfera como o NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> e outros (HÜTTENRAUCH; MÜLLER, 2010).

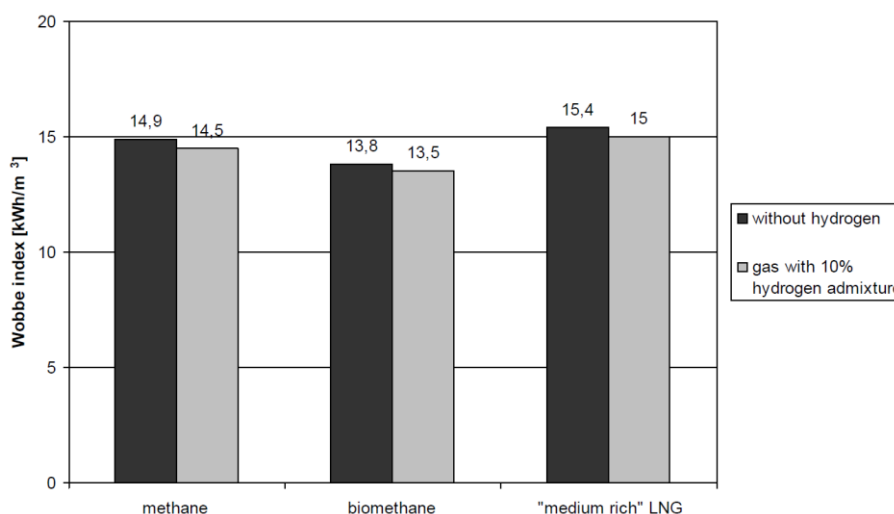
Atualmente o projeto NATURALHY promove diversos debates quanto a regulamentação dessa tecnologia (FLORISSON et al., 2009) , mas as conclusões ainda são divergentes.

Teoricamente, gás natural e hidrogênio podem ser misturados em qualquer proporção, mas normalmente isso é feito com 10 a 20% de volume de hidrogênio. Esse é o conhecido gás natural enriquecido com hidrogênio (ou *HENG - Hydrogen Enriched Natural Gas*) (GARMSIRI; ROSEN; SMITH, 2013). Nessas concentrações, HENG é geralmente compatível com a estrutura de transmissão e distribuição existente de gás natural, assim como compatível com os equipamentos no final da rede.

Para a análise do efeito da injeção de hidrogênio na rede de gás natural é necessária a observação de 3 parâmetros (ALTFELD; PINCHBECK, 2013): o índice de Wobbe, o número de metano e a velocidade da chama laminar.

O índice de Wobbe (W) é um indicador da permutabilidade dos diferentes gases combustíveis (HÜTTENRAUCH; MÜLLER, 2010). Independentemente de poder calorífico, gases com o mesmo W tem a mesma carga de calor em um queimador, por isso esse índice é o parâmetro de combustão mais importante para os aparelhos a gás (exceto motores) e é especificado em todos os países (ALTFELD; PINCHBECK, 2013).

A figura 24 indica o efeito da mistura de 10% em volume de hidrogênio em diferentes gases usando o índice de Wobbe. O teste é feito com metano puro, biometano (96% em volume de metano e 4% de CO<sub>2</sub>) e GNL “meio rico” (92% em volume de metano e 8% composto por outros hidrocarbonetos).

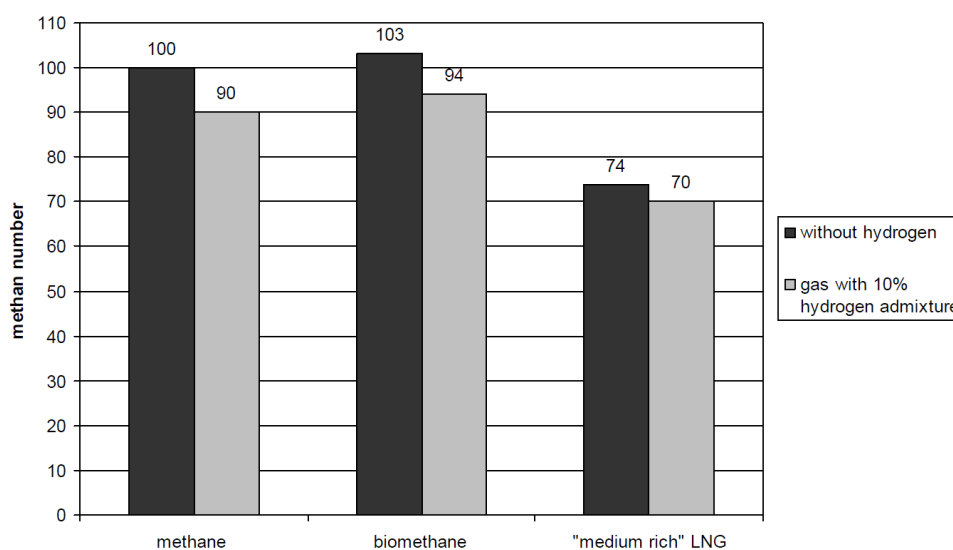


**Fig. 24: Índice de Wobbe para diferentes gases com e sem a adição de 10% de hidrogênio (ALTFELD; PINCHBECK, 2013).**



Os valores obtidos são usados segundo a temperatura de referência de 25 ° C (combustão) e pressão de 1,02325 bar. A mistura de hidrogênio diminui ligeiramente o valor de W (10% de hidrogênio diminui W de cerca de 3%), porém as variações existentes entre os diferentes gases são significativamente maiores do que os efeitos causados pela adição de hidrogênio.

O número de metano (NM) descreve o comportamento de batida de gases combustíveis em motores de combustão interna e depende fortemente da composição específica do gás (especialmente as quantidades de hidrocarbonetos superiores) e da porcentagem de hidrogênio no gás combustível. O NM de metano puro é de 100, para o hidrogênio puro é 0 e para o GNL rico: 65-70, de acordo com o método utilizado na medição (ALTFELD; PINCHBECK, 2013). A Figura 25 mostra o NM dos gases sem / com 10% de mistura de hidrogênio.



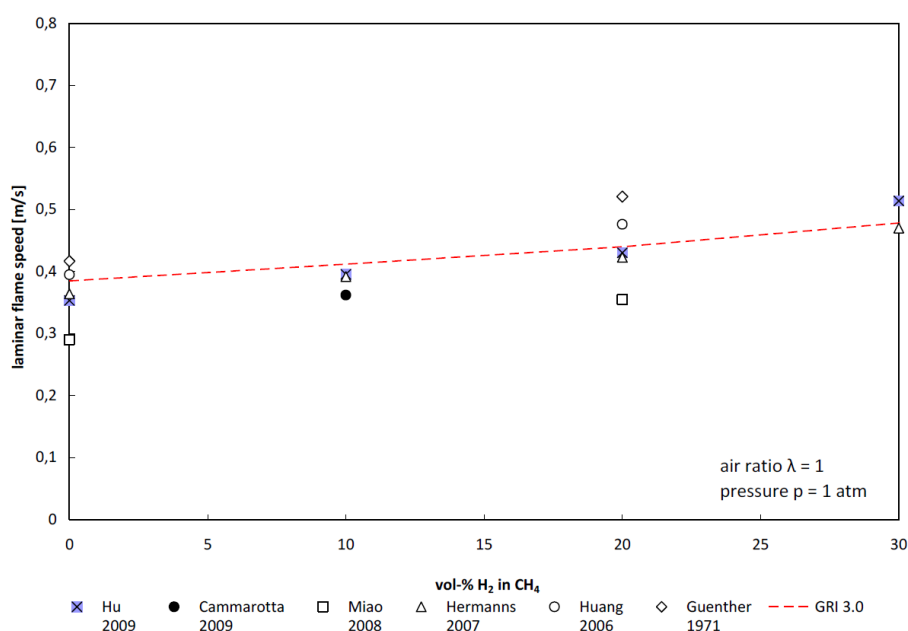
**Fig. 25: Número de metano para diferentes gases com e sem a adição de 10% de hidrogênio (ALTFELD; PINCHBECK, 2013).**

Como era de se esperar, o número de metano diminuiu em todos os casos com a adição de hidrogênio na rede. Em situações extremas como com o GNL “meio rico” os níveis podem se tornar inaceitáveis do ponto de vista das máquinas no final da rede (usinas de calor e energia combinados, veículos a gás natural, etc).

Velocidade da chama é um parâmetro de combustão complexo relacionado com a estabilidade da chama . Ambas as velocidades de chama turbulenta e laminar podem

ser definida, mas, infelizmente, elas são difíceis de medir e não são, portanto, especificadas no regulamento e normas técnicas.

A Figura 26 ilustra que os dados experimentais para a velocidade da chama laminar, de diferentes autores (CAMMAROTTA, 2009; GUENTHER, 1971; HERMANNNS, 2007; HU, 2009; HUANG, 2006; MIAO, 2008) tem desvios significativos, mas há uma tendência para o aumento da velocidade da chama com o aumento da adição de hidrogênio (HÜTTENRAUCH; MÜLLER, 2010). Há tipicamente um aumento de aproximadamente 5 % da velocidade laminar da chama com a adição de 10% em volume de hidrogênio.



**Fig. 26: Influência da adição de hidrogênio na velocidade da chama (ALTFELD; PINCHBECK, 2013).**

Como dito anteriormente, ainda não existe um consenso quanto à melhor e mais segura porcentagem de hidrogênio que pode ser adicionada à rede de gás natural sem danificar os componentes (HÜTTENRAUCH; MÜLLER, 2010). Existem diversos aspectos que devem ser levados em consideração e que fogem o escopo deste trabalho como a integridade da tubulação e fontes de armazenamento, o efeito em diferentes motores de combustão e turbinas, queimadores industriais e domésticos, detecção de vazamentos, vedação, etc.

Apesar da adição de hidrogênio na rede de gás natural ser uma etapa da tecnologia P2G, não será considerada durante o trabalho pela alta divergência entre as fontes e a falta de estudos conclusivos na área, mas segue como sugestão para estudos futuros, visto que apresenta grande potencial na rede nacional.

#### **4.2.5 Células a combustível**

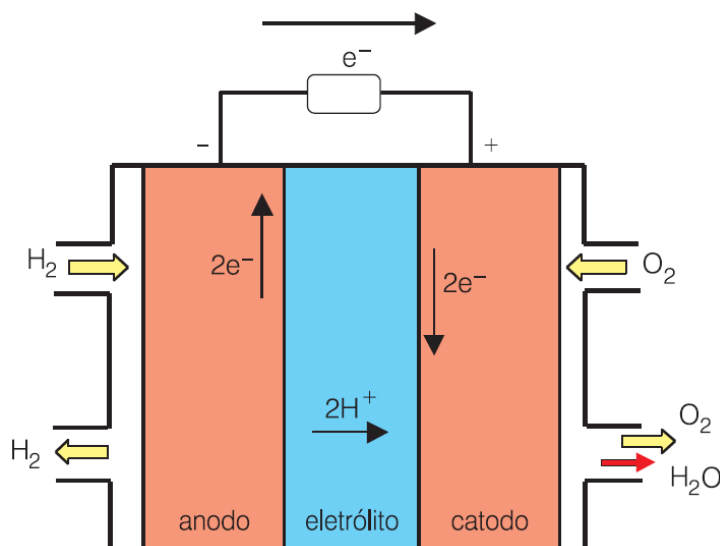
Outra maneira de integrar o hidrogênio à tecnologia P2G é através do uso de células combustíveis. As células a combustível são células galvânicas capazes de transformar energia química disponível em energia elétrica. Com a tecnologia atual, o único combustível que proporciona correntes de interesse prático é o hidrogênio, apesar de já existirem células que utilizam diretamente metanol e outros hidrocarbonetos como combustível (VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002).

As células a combustível já são usadas em centrais elétricas com baixa produção (menos de uma dezena de MW). Por esse motivo são colocadas normalmente perto dos equipamentos consumidores, podendo assim serem consideradas uma tecnologia de geração dita distribuída (SANTOS; SANTOS, 2004).

Com o uso de geração descentralizada poupa-se no investimento da construção de grandes linhas de transporte de energia, na proteção da rede e de outros equipamentos auxiliares, bem como na manutenção dessas infraestruturas. Outro aspecto que deve ser considerado é o custos, uma vez que as perdas energéticas com a produção descentralizada são consideravelmente reduzidas em linhas e nos transformadores, bem como na quantidade de aparelhagem de proteção necessária (SANTOS; SANTOS, 2004).

A composição básica de todas as células a combustível é semelhante. Um exemplo é representado na figura 27. A célula unitária consiste em dois eletrodos porosos (em rosa), cuja composição depende do tipo de célula, separados por um eletrólito (em azul) e conectados externamente por meio de um circuito. Os eletrodos são expostos

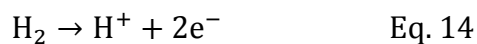
a um fluxo de gás (ou líquido) para suprir os reagentes (o combustível e o oxidante) (ALMEIDA; MOURA, 2006).



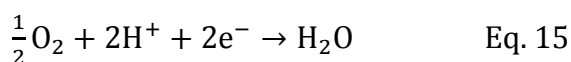
**Fig. 27: Esquema de uma célula a combustível hidrogênio/Oxigênio(VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002).**

O hidrogênio gasoso penetra pela estrutura porosa do ânodo, dissolve-se no eletrólito, liberando elétrons e formando prótons ( $H^+$ ). Os elétrons liberados na oxidação do hidrogênio chegam ao cátodo por meio do circuito externo e então participam da reação de redução do oxigênio. Os prótons  $H^+$  são transportados ao cátodo, onde reagem com o oxigênio formando água (produto final da reação (VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002).

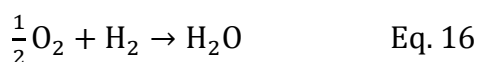
Em meio ácido a reação no ânodo é:



Analogamente, tem-se no cátodo:



Conseqüentemente, a reação global da célula a combustível é dada por:



A variação da energia livre de Gibbs na reação é, a 25 °C, de  $\Delta G^0 = - 237 \text{ kJ/mol}$  (VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002), isso indica que a reação é espontânea.

Existem atualmente no mercado diversos tipos de células a combustível. A classificação das células é normalmente feita em função do eletrólito utilizado, mas elas também podem ser classificadas segundo a temperatura de operação. Na tabela 4 é possível observar as diferentes células disponíveis, o eletrólito utilizado, faixas de temperatura de operação, vantagens e desvantagens e aplicações.

**Tabela 4: Tipos de Células a Combustível (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 1999).**

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH <sup>-</sup> )	60 – 90	- Alta eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO <sub>2</sub> - Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	80 - 90	- Altas densidade de - Operação flexível	- Custo da membrana potência e eficiência - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores e catalisador - Espaçonaves - Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	160 - 200	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias - Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	650 - 700	- Tolerância a CO/CO <sub>2</sub> - Eletrodos à base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO <sub>2</sub> - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>2-</sup> )	800 – 900	- Alta eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré-reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor

Outra característica das células a combustível é a quantidade considerável de calor liberada durante o seu funcionamento, o qual pode ser utilizado para outros fins, como o aquecimento de água ou a geração de vapor (ALMEIDA; MOURA, 2006). Quando as temperaturas dos gases de escape são baixas, estes podem ser aproveitados para o aquecimento de água, do ambiente ou geração de vapor de baixa pressão. Para células de altas temperaturas é possível aproveitar o calor libertado para produzir vapor a alta temperatura e pressão, adequado para a produção de eletricidade em ciclo combinado, podendo ser obtidos rendimentos superiores aos das melhores centrais térmicas convencionais (ALMEIDA; MOURA, 2006).

#### **4.2.6 Armazenamento de hidrogênio**

Outro ponto importante de discussão com o uso da tecnologia P2G é o armazenamento do hidrogênio produzido. Depois de passar pelo processo de eletrólise o hidrogênio precisa ser armazenado, mesmo que temporariamente, antes de seguir para a metanização ou para o uso em outros processos químicos.

O grande problema do armazenamento do hidrogênio é a baixa densidade energética por volume à pressão e temperatura constantes. Hidrogênio pode ser armazenado basicamente sob 3 formas (RIIS et al., 2005): gasosa, líquida ou sólida. Cada forma apresenta desafios, vantagens e desvantagens e deve ser analisada de acordo com a necessidade e especificações do projeto.

##### ***4.2.6.1 Hidrogênio sob a forma gasosa***

O armazenamento sob a forma gasosa mais comum é através de tanques de alta pressão. Hidrogênio é injetado no reservatório podendo atingir pressões que variam entre 35 e 70MPa (RIIS et al., 2005). Além de apresentar riscos inerentes devido às altas pressões de operação, essa técnica ainda precisa sofrer melhorias como na pesquisa por materiais do reservatórios (capazes de suportar altas tensões e que não permitam a difusão do hidrogênio e nem reajam com ele), compressores mais eficientes e na redução de custos de operação (ZÜTTEL, 2003).

Uma opção semelhante ao CAES (*compressed air energy storage*) é a injeção do hidrogênio em cavernas ou outras formações geológicas semelhantes. Além de apresentar uma capacidade elevada de armazenamento, essa técnica opera com pressões mais reduzidas (cerca de 20MPa). Ponto positivo é a difusibilidade do hidrogênio por entre as paredes do reservatório, o que poderia levar a perdas e possíveis contaminações (CROTOGINO; HAMELMANN, 2007)

#### **4.2.6.2 Hidrogênio sob a forma líquida**

Hidrogênio líquido é armazenado em tanques criogênicos com temperaturas próximas a 20K. As pressões neste caso (atmosféricas) são muito menores do que no caso gasoso. O ciclo de liquefação de Joule-Thompson (ou ciclo de Linde), é usado para chegar nestas condições (ZÜTTEL, 2003).

Hidrogênio é comprimido e resfriado através de um trocador de calor. Depois de passar por uma válvula estranguladora é expandindo isoentalpicamente e liquefeito. O gás resfriado não liquefeito é separado do líquido e devolvido para o compressor através de um trocador de calor. O ciclo de Joule-Thompson trabalha para gases como o nitrogênio, que apresentam uma temperatura de inversão maior que a temperatura ambiente. Hidrogênio, no entanto, aquece mediante expansão à temperatura ambiente. Para isso, a temperatura deve ser inferior à sua temperatura de inversão de 202 K. O hidrogênio é normalmente pré-resfriado com nitrogênio líquido (78 K), antes de ocorrer o primeiro passo de expansão (ZÜTTEL, 2003).

Esse processo, mesmo utilizado em algumas indústrias, como espacial e aérea, apresenta elevados custos, o que impossibilita sua aplicação em larga escala. Além disso o gasto energético com a compressão do hidrogênio acarreta em perdas da ordem de 30 – 50% da energia total contida no hidrogênio (ALMEIDA; MOURA, 2006).

Existe ainda uma outra opção de armazenar o hidrogênio sob a forma líquida, dissolvendo-o ou usando uma solução de  $\text{NaBO}_2$  formando borohidreto ( $\text{NaBH}_4$ ). Os desafios neste caso encontram-se no processo de reversão da reação ou em tecnologia apropriada para usar o borohidreto diretamente (RIIS et al., 2005).

#### ***4.2.6.3 Hidrogênio sob a forma sólida***

Armazenamento de hidrogênio em materiais sólidos tem o potencial de tornar-se uma maneira segura e eficiente de armazenar energia, tanto para aplicações fixas quanto móveis (veicular) (RIIS et al., 2005).

A reação ocorre com a união do hidrogênio com outros metais, os hidretos metálicos. Esses podem absorver o gás em alta pressão e depois libertá-lo em condições ambiente ou com trocas de calor. Alguns destes materiais são compostos de ferro-titânio, lantânio-níquel e algumas ligas à base de magnésio (OLIVEIRA et al., 2011).

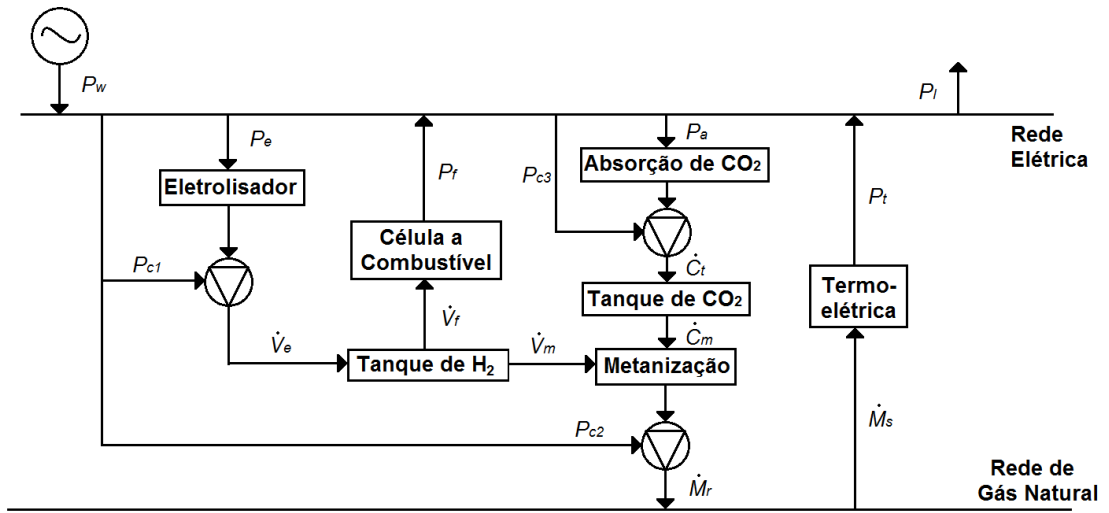
No mercado já estão disponíveis alguns hidretos metálicos, mas ainda é necessário um ramo de pesquisa abrangente para se obter melhores resultados. Os desafios e características para o projeto são grandes, como desenvolver a capacidade dos hidretos de armazenar enormes quantidades de hidrogênio, baixas pressões de operação à temperatura ambiente, rápida liberação do gás, leve e a um custo acessível (OLIVEIRA et al., 2011).



## 5 MODELO DA TECNOLOGIA P2G

### 5.1 Apresentação do modelo

Neste capítulo um modelo simplificado da tecnologia P2G será desenvolvido, bem como o equacionamento do sistema e as hipóteses adotadas. Um diagrama do modelo pode ser observado na figura 28.



**Fig. 28: modelo adotado para estudo da tecnologia P2G**

Energia elétrica,  $P_w$ , vinda de fontes renováveis é injetada na rede. O excesso de energia é utilizado pelo eletrolisador,  $P_e$ , para a produção de hidrogênio e é comprimido pelo compressor, com potência  $P_{c1}$ , em tanques de hidrogênio com uma taxa de produção de hidrogênio  $\dot{V}_e$ . Parte do hidrogênio armazenado,  $\dot{V}_f$ , é usado por células a combustível e convertido novamente em eletricidade,  $P_f$ . Outra parte,  $\dot{V}_m$ , é consumida no processo de metanização. A potência  $P_a$  é extraída da rede para absorção do CO<sub>2</sub> atmosférico, que é comprimido em tanques com um compressor de potência  $P_{c3}$ . A taxa de entrada de CO<sub>2</sub> no tanque,  $\dot{C}_t$ , e a taxa de saída,  $\dot{C}_m$ , são usadas para a determinação do processo de metanização, que converte CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em metano, sendo este despejado na rede de gás natural a uma taxa  $\dot{M}_r$  e por um compressor de potência  $P_{c2}$ . O metano por sua vez pode ser usado a uma taxa  $\dot{M}_s$ .

para alimentar a rede novamente, com uma potência  $P_t$ . A carga disponível líquida é simbolizada por  $P_l$ .

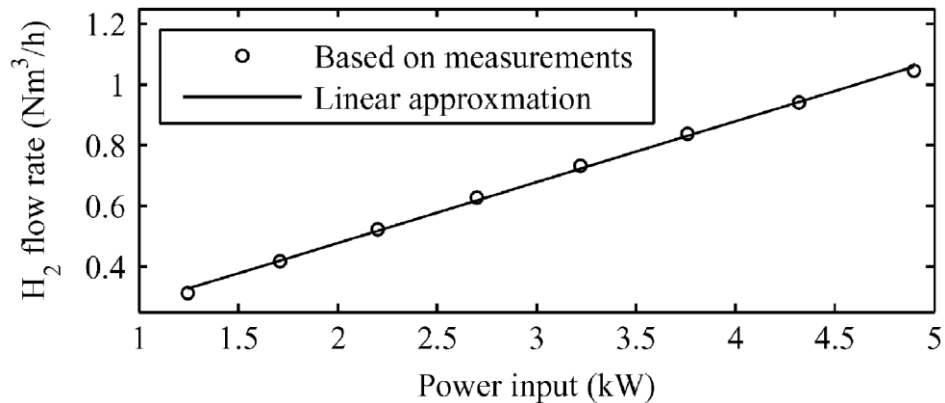
## 5.2 Detalhamento do modelo

Um modelo matemático do sistema foi desenvolvido com base nas equações de balanço de energia elétrica, de fluxo de  $H_2$ , de fluxo de  $CO_2$  e fluxo de metano. O saldo de armazenamento de  $H_2$  para o tempo com passo  $t$  é expresso como:

$$\frac{V(t+1)-V(t)}{\Delta t} = \dot{V}_e(t) - \dot{V}_f(t) - \dot{V}_m(t) \quad \text{Eq. 17}$$

em que  $\Delta t$  é o intervalo de tempo,  $V(t)$  é o nível de armazenamento de  $H_2$  no início do passo de tempo  $t$ ,  $\dot{V}_e$  é a taxa de produção de  $H_2$  do eletrolisador,  $\dot{V}_f$  é a taxa de consumo de  $H_2$  da célula a combustível e  $\dot{V}_m$  é a taxa de consumo de  $H_2$  no processo de metanização.

As relações entre potência e taxa de fluxo de  $H_2$  no eletrolisador e na célula a combustível foram linearizados para facilitar a análise do sistema. Essa hipótese é razoável quando observada as características lineares de um eletrolisador alcalino de alta pressão (WALLMARK; ALVFORS, 2002) representado na figura 29.



**Fig. 29:** características de um eletrolisador alcalino de alta pressão (WALLMARK; ALVFORS, 2002)

Desta maneira, o processo de eletrólise pode ser representado pela seguinte relação:

$$\dot{V}_e = \eta_e \times \frac{P_e}{PCS_H} \quad \text{Eq. 18}$$

onde  $P_e$  é o consumo de energia do eletrolisador e  $\eta_e$  é a eficiência elétrica do eletrolisador, tendo em conta as perdas de funcionamento do equipamento e perdas de conversão de energia.  $PCS_H$  é o poder calorífico superior de  $H_2$  ( $PCS_H = 3,509 \text{ kWh/Nm}^3$ ).

$H_2$  é então comprimido e, em seguida, armazenado em tanques pressurizados. A potência total de compressão,  $P_{c1}$ , é representada por:

$$P_{c1} = SEC_{c1} \times \dot{V}_e \quad \text{Eq. 19}$$

Onde  $SEC_{c1}$  é o consumo específico de energia do compressor entre o eletrolisador e os tanques de armazenamento de  $H_2$ . Analogamente ao eletrolisador, tem-se a potência da célula a combustível dada por:

$$P_f = \eta_f \times \dot{V}_f \times PCS_H \quad \text{Eq. 20}$$

onde  $\eta_f$  é uma aproximação linear da eficiência elétrica da célula a combustível, incluindo as perdas de conversão de energia. A eficiência global de um sistema de célula a combustível está perto de constante na faixa de operação normal (KORPÁS; HOLEN, 2006).

O saldo de armazenamento de  $CO_2$  para o tempo com passo  $t$  é expresso como:

$$\frac{C(t+1)-C(t)}{\Delta t} = \dot{C}_t(t) - \dot{C}_m(t) \quad \text{Eq. 21}$$

em que  $\Delta t$  é o intervalo de tempo,  $V(t)$  é o nível de armazenamento de  $CO_2$  no início do passo de tempo  $t$ ,  $\dot{C}_e$  é a taxa de produção de  $CO_2$  na absorção e  $\dot{C}_m$  é a taxa de consumo de  $CO_2$  no processo de metanização.

A obtenção do dióxido de carbono necessário para a metanização é descrita por:

$$\dot{C}_t = \eta_a \times \frac{P_a}{PCS} \quad \text{Eq. 22}$$

Onde  $\eta_a$  é o rendimento global do processo e pode ser considerado linear. O  $CO_2$  obtido é então comprimido pelo compressor de potência  $P_{c3}$ :

$$P_{c3} = SEC_{c3} \times \dot{C}_t \quad \text{Eq. 23}$$

Onde  $SEC_{c3}$  é o consumo específico de energia do compressor entre a absorção de  $CO_2$  e os tanques de armazenamento.

No processo de metanização,  $H_2$  e  $CO_2$  reagem na formação de metano segundo a equação 12. Na CNTP temos que a relação entre  $\dot{M}_r$ ,  $\dot{V}_m$  e  $\dot{C}_m$  é dada por:

$$\dot{V}_m + 4\dot{C}_m = \dot{M}_r \quad \text{Eq. 24}$$

Metano é então comprimido pelo compressor de potência  $P_{c2}$  segundo a equação:

$$P_{c2} = SEC_{c2} \times \dot{C}_t \quad \text{Eq. 25}$$

Onde  $SEC_{c2}$  é novamente o consumo específico de energia do compressor entre o processo de metanização e a rede de gás natural.

Na rede de gás natural, metano pode ser usado por usinas termelétricas para a injeção de energia elétrica  $P_t$  na rede elétrica. Esse processo é dado segundo a equação:

$$P_t = \eta_t \times \dot{M}_t \times PCS_M \quad \text{Eq. 26}$$

Onde  $\eta_t$  é o rendimento do processo de queima do metano,  $\dot{M}_t$  é o consumo de metano e  $PCS_M$  é o poder calorífico superior do metano.

O balanço de potência na rede pode ser dado pela equação:

$$P_l - P_w = P_f - P_e + P_t - P_a - P_{c1} - P_{c2} - P_{c3} \quad \text{Eq. 27}$$

### 5.3 Análise de custos

Na aplicação da tecnologia P2G, diversas fontes de custos são evidenciadas e devem ser consideradas para a análise da implantação da alternativa.

Para esta análise é considerado para cada componente os custos por unidade produzida/armazenada/utilizada de um certo elemento e os custos de investimento inicial diluídos pelo tempo. Para tal, foi usado o método do valor uniforme líquido, em que todos os equipamentos tem seus respectivos investimentos diluídos igualmente durante os anos de funcionamento para efeito de comparação.

Os valores dos custo são fornecidos, para padronização de medidas, em dólares americanos, US\$.

Os custos do processo são oriundos de diversas fontes:

- Eletrolisador;
- Água;
- Célula a Combustível;
- Armazenamento de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>;
- Absorção de CO<sub>2</sub> do ar;
- Metanização;
- Termelétrica.

### 5.3.1 Eletrolisador

Os custos de produção do hidrogênio,  $C_h$ , por m<sup>3</sup> produzido pode ser dado por (National Renewable Energy Laboratory, 2009):

$$C_h = 0,30 \times \dot{V}_e \quad \text{Eq. 28}$$

Os custos associados ao armazenamento de hidrogênio em tanques,  $C_{ah}$ , é dado por (National Renewable Energy Laboratory, 2009):

$$C_{ah} = 0,17 \times \dot{V}_e \quad \text{Eq. 29}$$

### 5.3.2 Água

No processo estequiométrico de eletrólise, 0,8L de água são necessários para a produção de 1Nm<sup>3</sup> de hidrogênio. No processo real, é necessário 1,5L, logo, o custo da água,  $C_a$ , associado ao processo, considerando o preço da água para processos industriais de US\$1,50/L, é de:

$$C_a = 0,0015 \times 1,20 \times \dot{V}_e \quad \text{Eq. 29}$$

### 5.3.3 Célula a combustível

O custo da célula a combustível,  $C_{cc}$ , teve uma vertiginosa queda ao longo dos anos. Hoje, com os métodos produtivos mais avançados, o custo do KWh é de aproximadamente US\$00,15 (KUBERT, 2011). Logo, temos a equação:

$$C_{cc} = 00,15 \times P_f \quad \text{Eq. 30}$$

### 5.3.4 Absorção de CO<sub>2</sub>

A obtenção de CO<sub>2</sub> desempenha importante papel durante a metanização. A soma dos custos de captura e absorção de CO<sub>2</sub> podem ser representados pela equação (CHARLES, 2009):

$$C_{co2} = 60,00 \times 0,001997 \times \dot{C}_t \quad \text{Eq. 31}$$

### 5.3.5 Metanização

Os custos associados à produção do metano a partir do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> pode ser equacionados por (KEMA, 2013):

$$C_m = 1,45 \times \dot{M}_r \quad \text{Eq. 32}$$

### 5.3.6 Termelétrica

Os custos associados ao uso de termelétricas para a injeção de energia elétrica na rede poder ser expresso por (BRACIANI, 2011):

$$C_t = 00,06 \times P_t \quad \text{Eq. 33}$$

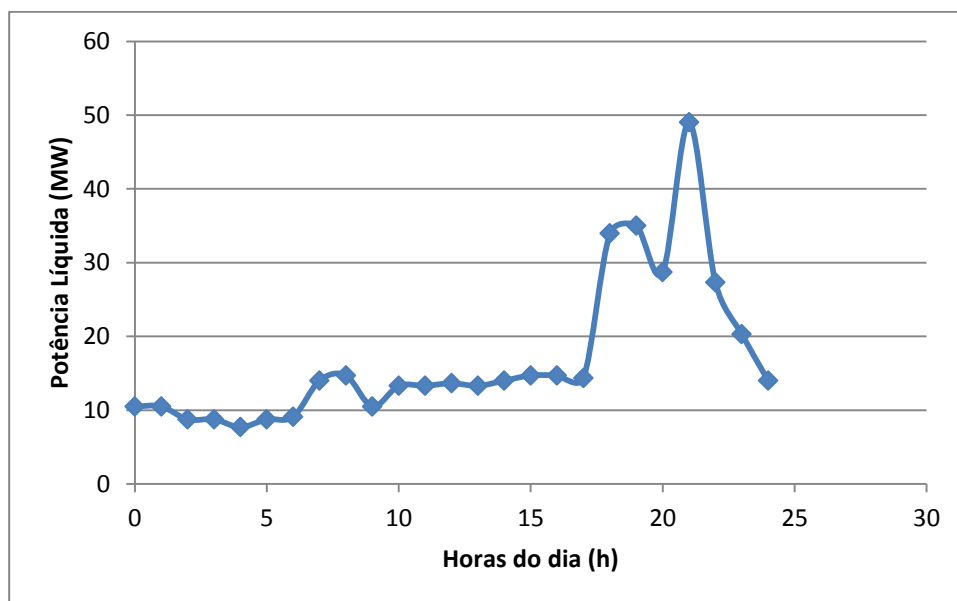
## 5.4 Análise de casos

Para a análise da tecnologia P2G, o modelo desenvolvido foi testado assumindo-se flutuação da demanda e oferta ao longo do dia. A oferta é feita por 76 turbinas eólicas com potência instalada de 57MW (IBRAHIM; ILINCA; PERRON, 2007). A curva de oferta de energia eólica é apresentada na figura 30.



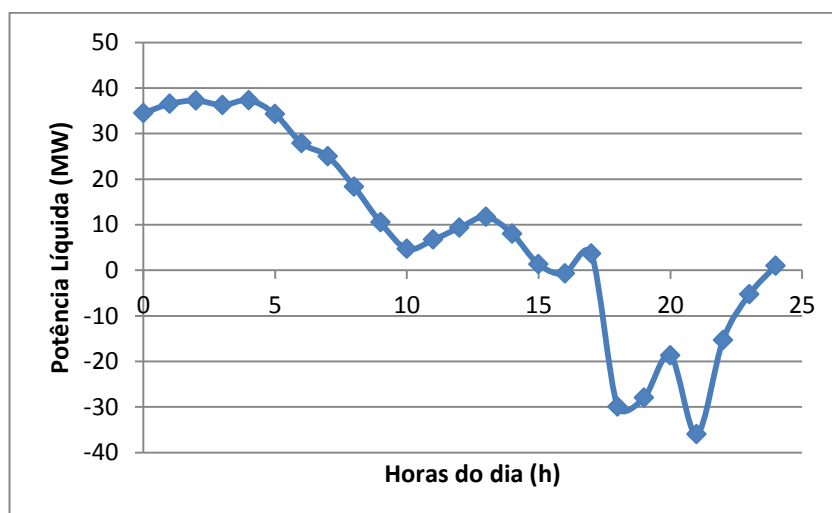
**Fig. 30: Curva de oferta de energia eólica.**

A demanda é assumida como sendo o consumo de 35 mil pessoas ao longo do dia (FRANCISQUINI, 2006). A curva de demanda para essa situação pode ser observada na figura 31.



**Fig. 31: Curva de demanda do consumo de 35 mil habitantes.**

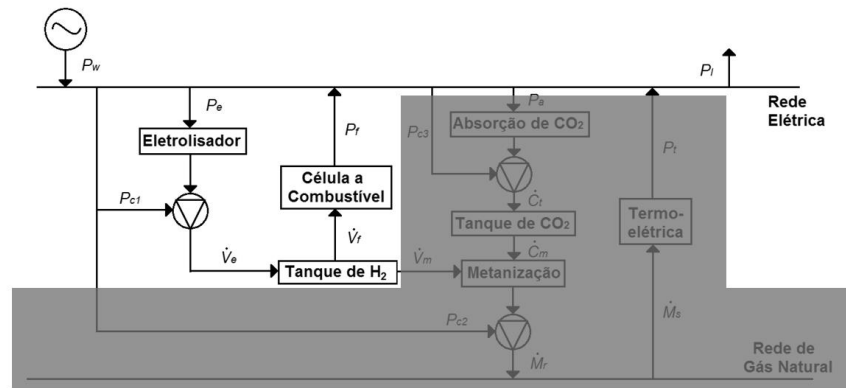
A figura 32 apresenta a variação líquida entre demanda e oferta. Valores positivos indicam uma oferta superior à demanda e valores negativos são representados por uma demanda maior que a oferta.



**Fig. 32: Potência líquida ao longo do dia**

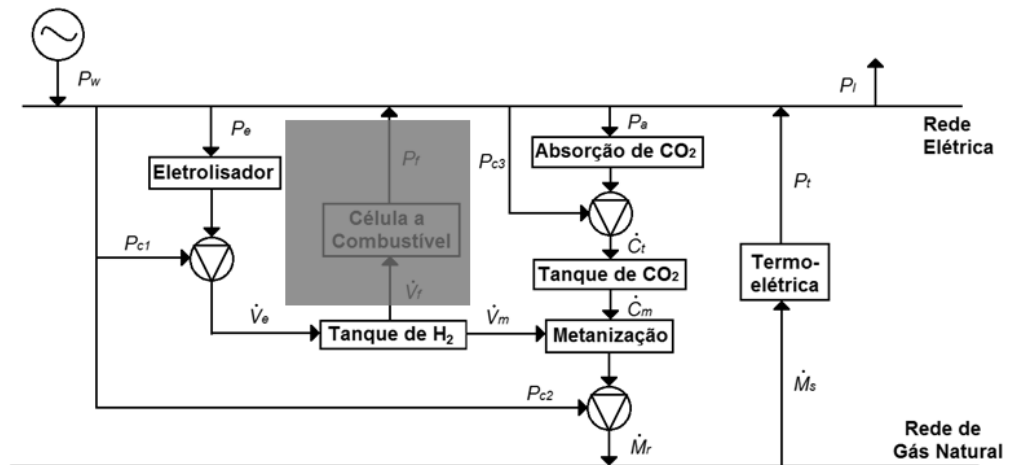
A tecnologia P2G será testada segundo duas configurações distintas. No caso 1, o sistema é colocado em operação usando-se apenas a tecnologia envolvendo a célula a combustível, ou seja, existe a eletrólise da água para a produção de hidrogênio e o mesmo é usado somente nas células a combustível. Uma representação do sistema é mostrado na figura 33.





**Fig. 33: Representação do caso 1. Os elementos em cinza serão desconsiderados na simulação.**

No caso 2, o sistema é colocado em operação para a produção de metano e depois todo o metano produzido é queimado em termelétricas e convertido em energia elétrica para a rede. É importante salientar que nos dois casos, toda a energia em excesso será usada na tecnologia. A figura 34 representa o caso tratado.



**Fig. 34: Representação do caso 2. Os elementos em cinza serão desconsiderados na simulação.**

## 6 RESULTADOS

Usando-se as equações já descritas anteriormente para modelar os processos envolvidos no uso da tecnologia P2G, foi possível analisar o desempenho de cada configuração descrita (casos 1 e 2).

### 6.1 Caso 1

Neste caso apenas a eletrólise existe no processo. A figura 35 mostra a variação líquida da potência, em MW, usando-se a célula a combustível ao longo do dia.

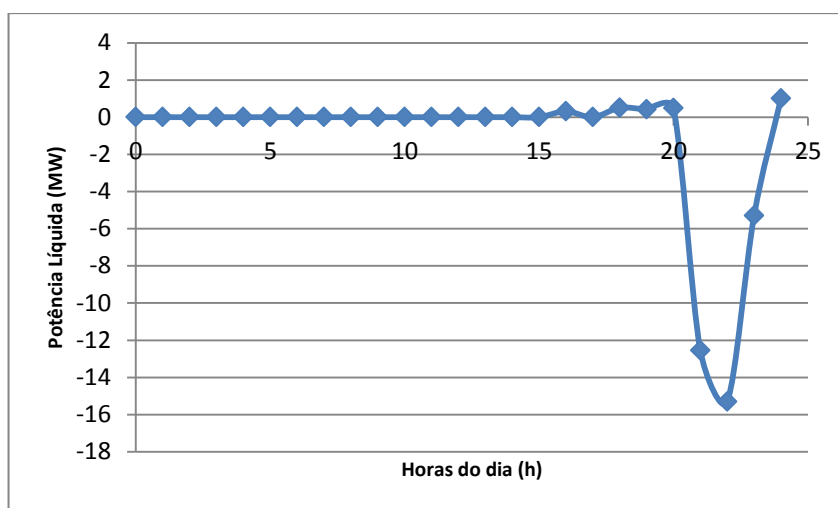
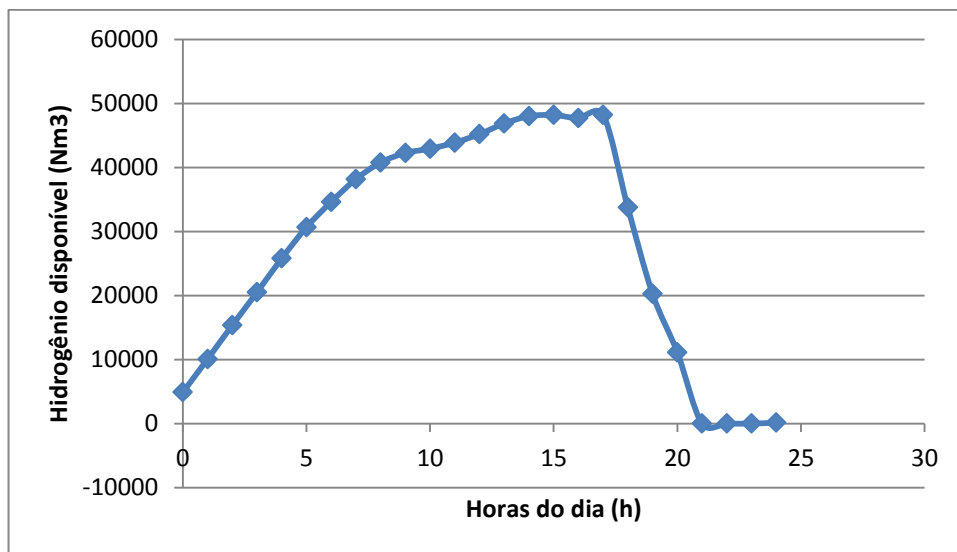


Fig. 35: Potência líquida com o uso da eletrólise.

É possível observar pela figura que existiu uma redução considerável do pico de oferta com o uso do processo, ou seja, o excesso de energia elétrica foi armazenada sob a forma de hidrogênio e depois convertido em energia elétrica novamente. Porém, é ainda possível concluir que a energia advinda do processo de eletrólise não foi suficiente para suprir toda a demanda, o que deve ser feito por outros meios.

A figura 36 mostra o volume de hidrogênio, em  $\text{Nm}^3$ , armazenado ao longo do dia através do sistema de eletrólise.



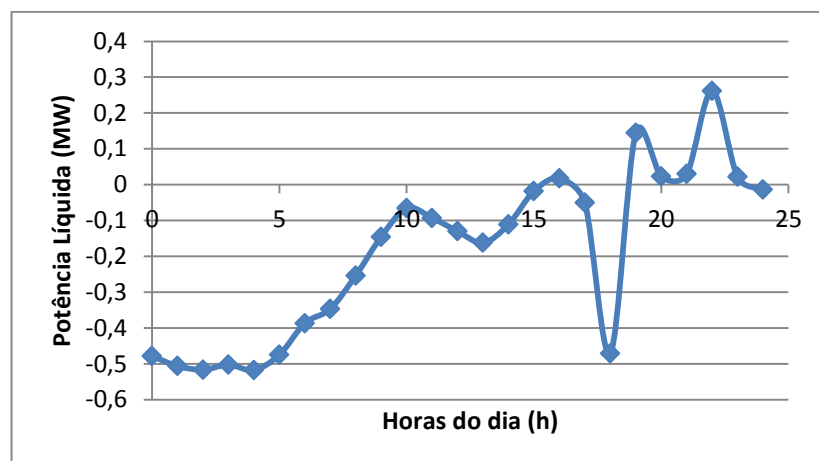
**Fig. 36: Volume de hidrogênio armazenado no sistema.**

Observa-se que o volume armazenado ao longo do dia cresce em horários de muita oferta e decresce em horários de pico de consumo, como no período da tarde. A partir das 21 horas não existe mais excedente de hidrogênio no sistema que possa ser convertido em energia elétrica, logo outras fontes energéticas são necessárias para o abastecimento da população, como com o uso de termelétricas.

O custo da operação também foi considerado pelas equações descritas anteriormente e simulado no processo, atingindo o valor aproximado de 0,38US\$/kWh.

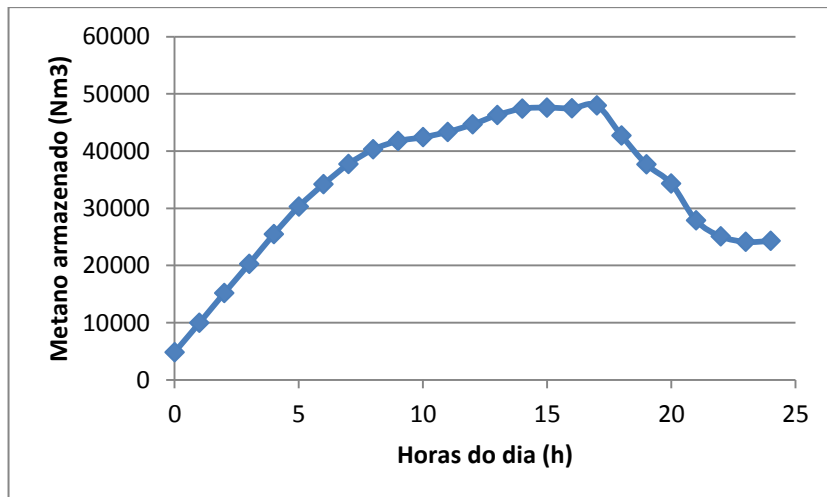
## 6.2 Caso 2

No segundo caso, em que existe o processo de metanização, temos a curva de carga apresentada na figura 37.



**Fig. 37: Curva de carga do segundo caso.**

Obsrva-se que a flutuação da carga é praticamente nula com o uso do processo de metanização (varaindo entre 0,3MW e -0,5MW), o que confere ao sistema alto grau de flexibilidade. Idealmente nenhum outro sistema precisaria ser utilizado para suprir a demanda. A figura 38 mostra o volume de metano, em Nm<sup>3</sup>, produzido durante o processo ao longo do dia.



**Fig. 38: Volume de metano ao longo do dia.**

Pode-se observar que ao final da simulação ainda existe um volume residual de metano. Esse fato deve-se ao poder calorífico do metano que é superior ao do hidrogênio, apesar de o rendimento das termelétricas serem inferiores ao das células a combustível.

Mas a aparente vantagem do processo de metanização sob o processo com o uso de células a combustível deve ser debatido frente ao preço desta tecnologia, que de acordo com a simulação é de aproximadamente 0,86US\$/kWh devido aos altos custos envolvido a metanização.

## **7 ANÁLISE DOS DADOS**

Com base nos resultados obtidos anteriormente na simulação e com dados de outros sistemas semelhantes de armazenamento de energia, será discutida nesta seção a introdução do sistema P2G sob diferentes aspectos e circunstâncias.

### **7.1 Comparação do sistema P2G do ponto de vista econômico**

O sistema P2G é projetado para grandes instalações e aplicações devido aos altos custos da tecnologia, que são dissolvidos no uso em grande escala. As tecnologias que são concorrentes deste sistema são as já apresentadas central hidroelétrica reversível (PHS) e o armazenamento de energia em ar comprimido (CAES). Ambas apresentam aplicações que variam entre 50 e 2000MW e 100 e 300MW respectivamente.

O armazenamento de ar comprimido tem um custo aproximado de 0,11US\$/kWh (Arizona Research Institute for Solar Energy, 2010). Já o custo da tecnologia de armazenamento de energia elétrica através de centrais hidroelétricas reversíveis é de aproximadamente 0,02US\$/kWh (BARROWS et al., 2009). O uso de termelétricas, dependendo da carga necessária (dentro ou fora do pico) e do tipo de combustível utilizado (gás natural, carvão, etc), pode variar entre 0,03US\$/kWh e 0,34US\$/kWh (BARROWS et al., 2009).

Os custos com as tecnologias PHS e CAES são consideravelmente menores do que os custos advindos do uso da tecnologia P2G obtidos na simulação. A tecnologia P2G também encontra desvantagens financeiras quando comparada com a utilização de termelétricas.

Porém, deve-se ressaltar que a tecnologia P2G não necessita de ambientes propícios ou geograficamente favorecidos para sua instalação, conferindo à planta menos restrições de implantação. Para o emprego da tecnologia de ar comprimido, por

exemplo, é necessária a localização de cavernas com formações rochosas adequadas para o armazenamento de ar sob alta pressão.

Para o sistema de bombeamento de água, um desnível entre os reservatórios e uma vasta área alagada são necessários para obter-se o melhor desempenho do processo. Isso faz com que a relação entre energia e área utilizada seja muito melhor no caso da tecnologia P2G. Em Itaipu, umas das maiores e mais eficientes usinas hidroelétricas do mundo, a relação é de  $10\text{MW/Km}^2$  (ITAIPU BINACIONAL, 2010) enquanto que para o uso da tecnologia P2G a relação é de aproximadamente  $7000\text{MW/Km}^2$  (ETOGAS, 2013).

Além disso, a tecnologia P2G é uma fonte de energia limpa, onde não existe a liberação de  $\text{CO}_2$  na atmosfera (no caso do uso de células a combustível) ou pode ser reduzida no processo de metanização, o que apresenta uma vantagem considerável quando comparada com o uso de termelétricas.

## 7.2 Tecnologia P2G no Brasil

A matriz energética brasileira é composta predominantemente por fontes renováveis de energia, assim como apresentado na figura 39.

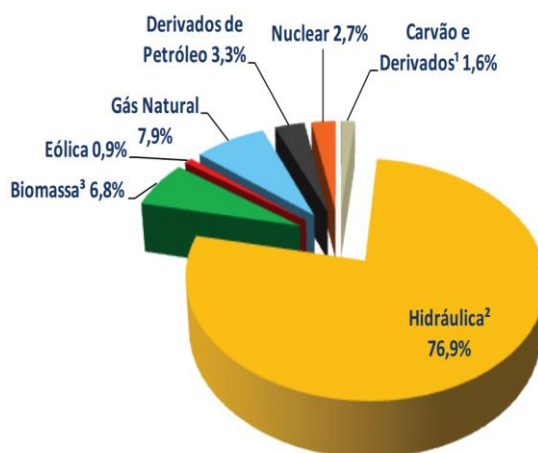


Fig. 39: Matriz energética brasileira (Empresa de Pesquisa Energética, 2013)

As fontes renováveis (hidráulica, biomassa e eólica) são responsáveis por cerca de 85% de todo o fornecimento elétrico nacional (Empresa de Pesquisa Energética, 2013) . Elas são conhecidas como “despacháveis”, ou seja, quando existe a oferta de uma delas, elas são imediatamente incorporadas ao sistema e “despachadas” na rede. Quando a demanda sobe e as fontes renováveis não são mais suficientes para supri-la, deve existir o uso de outros sistemas, como as termelétricas, para atender à matriz.

As hidrelétricas, através do represamento da água, oferecem uma opção de armazenamento de energia (potencial) no reservatório. Já outras fontes renováveis, de baixa expressão na conjuntura nacional, apesar de não terem um armazenamento integrado, tem uma preferência superior para serem “despachadas” no sistema e por isso não é necessário o armazenamento de energia.

Desta forma, o uso da tecnologia P2G no Brasil é limitada pela baixa oferta de energia renovável do tipo eólica e solar, que são despachadas imediatamente na rede e que sozinhas não são suficientes para suprir a alta demanda energética do país e por isso não apresentam excesso de geração e necessidade de armazenamento.

Todavia, existem outras formas em que a tecnologia P2G poderia ser usada no Brasil. Atualmente existem no país cerca de 6 milhões de habitantes que não tem acesso à energia elétrica (ALTEC, 2009). O uso de um sistema de energia renovável (como eólico e solar) integrado com a capacidade de armazenagem do excesso produzido poderia ser uma solução para as pessoas que vivem em comunidades afastadas e sem acesso à energia elétrica. Os altos custos da tecnologia podem ser compensados pela autonomia do sistema e pela impossibilidade de transmissão de energia elétrica a tais comunidades.

### **7.3 Tecnologia P2G no Mundo**

Como dito anteriormente, o conceito e os elementos da tecnologia P2G já são conhecidos, mas por questões econômicas, culturais e políticas ainda não são largamente desenvolvidos no mundo.



Na Alemanha, com o atual abandono da energia nuclear (SCHMIDT, 2013), é necessário o desenvolvimento de tecnologia capazes de manter o fornecimento a patamares aceitáveis na sociedade. A tecnologia P2G já é uma realidade em diversos projetos-pilotos no país e deve chegar ao mercado a um preço competitivo ao longo dos anos (Danish Gas Technology Centre, 2013).

Em outros países da Europa, o desenvolvimento também é avançado, embasado principalmente nas políticas sustentáveis adotadas pelo continente. França e Itália são também fortes expoentes de desenvolvimento da tecnologia em terras européias.

Os Estados Unidos participam do desenvolvimento da tecnologia utilizando sistemas híbridos, como com o uso de biogás e outros aditivos (Danish Gas Technology Centre, 2013). O Japão também desenvolve projetos semelhantes, motivado por um viés político que estimula o fechamento de usinas nucleares após o desastre nuclear na cidade de Fukushima.

## 8 Conclusão

O presente trabalho teve como objetivo analisar e modelar as principais etapas de funcionamento de um sistema de armazenamento de energia elétrica a partir da tecnologia “Power-to-Gas”.

A tecnologia P2G é constituída por um complexo número de elementos e sistemas e pode apresenta diferenças construtivas em sua montagem. No presente trabalho foram apresentados dois conjuntos diferentes de instalação. No primeiro caso foi considerado o uso de células a combustível para converter energia química em elétrica, e no segundo caso, o processo de metanização foi inserido no sistema para converter hidrogênio em gás natural, que é queimado posteriormente em termelétricas e a energia é convertida em energia elétrica.

Através dos modelos adotados neste trabalho foi possível analisar o custo da tecnologia segundos os casos adotados. No primeiro caso, o custo da tecnologia foi de aproximadamente 0,38US\$/kWh e a quantidade de hidrogênio armazenada não foi suficiente para atender toda a demanda projetada, sendo necessário o uso de outro sistema auxiliar para garantir o fornecimento, como termelétricas. Já no segundo caso, a demanda foi completamente atendida pela tecnologia, mas existiu um aumento considerável do preço, de aproximadamente 0,86US\$/kWh.

Comparado com outras formas de armazenamento de energia de mesmo porte, como a central hidroelétrica reversível (PHS) e o armazenamento de energia em ar comprimido (CAES), a tecnologia P2G mostra-se mais cara, todavia, não existem grandes limitações geográficas para sua instalação. A tecnologia não necessita de um desnível de reservatórios e grandes áreas para alagamento (como é o caso em PHS), e não é necessário o encontro de cavernas com formações rochosas adequadas para sua implementação (no caso de CAES).

No Brasil, a tecnologia P2G apresenta considerável desvantagem de uso e não torna-se economicamente viável, visto que energias renováveis sem capacidade de armazenamento próprias e que poderiam fazer uso do processo (como é o caso da

energia eólica e fotovoltaica), não são expressivas no país. Todavia, existe a possibilidade de uso da tecnologia em comunidades afastadas, onde a conexão com a rede elétrica é inexistente ou inviável.

No mundo, existem diversas pesquisas e projetos-piloto com o uso da tecnologia, que pode se tornar uma realidade dentro de poucos anos. Com atuais incentivos e desligamento de usinas nucleares, a tecnologia torna-se cada vez mais presente e estudada.

Este trabalho deixa alguns campos em aberto, que podem ser considerados para trabalhos futuros. Por exemplo:

- Estudo da viabilidade da injeção de hidrogênio diretamente na rede de gás natural;
- Considerar a aplicação da tecnologia P2G em comunidades afastadas sem acesso direto à rede elétrica;
- Estudar outras configurações do sistemas, como sistemas híbridos.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEE, Agentur für Erneuerbare Energien. **Renews Spezial**. Berlin, 2012.

ALMEIDA, A. T.; MOURA, P. S. **Hidrogênio e células de combustível**. Coimbra: Gazeta de Física, 2006. 29 v.

ALTEC. **Inovação Social e Sustentabilidade: Estudos de Casos no Uso de Energia Elétrica em Comunidades Carentes no Brasil**. XIII Seminario Latino-Iberoamericano de Gestión Tecnológica. 25, 26 e 27 de novembro 2009.

ALTFELD, K.; PINCHBECK, D. **Admissible Hydrogen Concentrations in Natural Gas Systems**. 2013

Arizona Research Institute for Solar Energy. **Study of Compressed Air Energy Storage with Grid and Photovoltaic Energy Generation**. University of Arizona, 2010

AUSFELDER, B. **Diskussionspapier Verwertung und Speicherung von CO<sub>2</sub>**. Dechema e.V., 2008.

BAJOHR, S.; GÖTZ, M. **Development of a methanation process for PtG appliances**. EDGaR/DVGW Conference Arnhem, February 7 – 8, 2013.

BARROWS, C.; FERNANDEZ, A.; MARPOE, B.; WITMER, L. **Assessing the costs of energy storage: An integrated wind turbine and energy-storage system**. 2009.

BAYER, M. **Entwicklung alternativer Elektroden und Aktivierungskonzepte für die alkalische Hochleistungselektrolyse**. Dissertação – Universidade de Ulm, Ulm, 2000.

BP. **Statistical Review of World Energy**. 2013.

BRACIANI, U. **Estrutura de Custos para Implantação das Usinas de Geração de Energia Elétrica no Brasil**. Dissertação – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

- CARLYLE, R. **What Is The Holding Capacity Of The US Power Grid?** Forbes, 2014. Disponível em: < <http://www.forbes.com/sites/quora/2013/10/07/what-is-the-holding-capacity-of-the-us-power-grid/>>. Acesso em: 16 Abr. 2014.
- CECCHI, J. C.; FIDELIS, M. A. B. **Regulação do Gás Natural:** a expectativa de aumento da produção decorrente do Pré-Sal e das alternativas não convencionais. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Abril, 2013.
- CHARLES, D. **Stimulus Gives DOE Billions for Carbon-Capture Projects.** Science, 2009: p. 1158
- CHEN, H.; CONG, T. N.; YANG, W.; TAN, C.; LI, Y.; DING, Y. **Progress in electrical energy storage system: A critical review.** Pequim: Elsevier Limited and Science in China Press, 2008.
- CIBULKA, J. **Kinetic Energy Recovery System by Means of Flywheel Energy Storage.** Advanced Engineering, 2009: 27-38.
- COSTA, R. C. M. **Eletrolisador microcontrolado da água.** 2009. 138 f. Tese (Bacharelado em Engenharia da Computação) - Centro Universitário de Brasília, Brasília, 2009.
- CROTOGINO, F.; HAMELMANN, R. **Wasserstoff-Speicherung in Salzkavernenzur Glättung des Windstromangebots.** 2007
- Danish Gas Technology Centre. **Global screening of projects and technologies for Power-to-Gas and Bio-SNG.** Hørsholm, 2013.
- DELGADO, J. D. B.; SARAIVA, P. A.; ALMEIDA, A. T. **A qualidade da energia eléctrica na actualidade e o uso de novas tecnologias reparadoras.** Coimbra: Millenium, 2000.
- DELL, R. M.; RAND, D. A. J. **Energy storage — a key technology for global energy sustainability.** Journal of Power Sources, 2001: p. 2–17.

- EIA, U.S. Energy Information Administration. **International Energy Outlook 2013**. 2013.
- Empresa de Pesquisa Energética. **Balanço Energético Nacional 2013 - Ano Base 2012: Relatório Síntese**. Rio de Janeiro, 2013.
- ENCINA, A. S. S. **Um Modelo de Otimização do Despacho de Máquinas em Usinas Hidrelétricas**. Campinas, 1999.
- ESPÍNOLA, M. O. G. **Estudo da viabilidade técnica e econômica do aproveitamento da energia vertida turbinável da Usina Hidrelétrica de Itaipu para a síntese de amônia**. Campinas, 2008.
- ETOGAS. **Power-to-gas: Aktueller Stand**. Stuttgart, 2013.
- FLORISSON, O. et al. **NaturalHy – Preparing for the hydrogen economy by using the existing natural gas system as a catalyst**. 2009. Disponível em: <<http://www.naturalhy.net/>>. Acesso em: 16 Abr. 2014.
- FURLONG, E. R.; PIEMONTESE, M.; PRASAD, P.; DE, S. **Advances in energy storage techniques for critical power systems**. Atlanta, 2002.
- GARMSIRI, S.; ROSEN, M. A.; SMITH, G. R. **Integration of Wind Energy, Hydrogen and Natural Gas Pipeline Systems to Meet Community and Transportation Energy Needs: A Parametric Study**. The 3<sup>rd</sup> World Sustainability Forum. 2013.
- GAHLEITNER, G. **Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications**. International Journal of Hydrogen Energy, 2013: 2039-2061.
- HAUCH, A. et al. **Highly efficient high temperature electrolysis**. J. Mater. Chem., 2008: 2331–2340.
- HEY, B. **Power-to-Gas als Möglichkeit zur Speicherung eines Energieüberangebots und als Bestandteil eines flexiblen Demand Side Managements**. Hamburgo, 2012.

- HIRST, E. **Price-Response Demand as Reliability Resources**. Tennessee, 2002.
- HOEKMAN, S. K. et al. **CO<sub>2</sub> recycling by reaction with renewably-generated hydrogen**. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009: 44–50.
- HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING D. L.; WANG Y. **An overview of hydrogen production technologies**. Estados Unidos: Elsevier B.V., 2008.
- HÜTTENRAUCH, J.; MÜLLER, G. S. **Zumischung von Wasserstoff zum Erdgas**. Leipzig: DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, 2010
- IBRAHIM, H.; ILINCA, A.; PERRON, J. **Energy storage systems—Characteristics and comparisons**. Canadá: Elsevier Ltd., 2007.
- Institute of Physics. **Fuel Cells**. 2012. Disponível em: <  
<http://www.iop.org/resources/topic/archive/fuel/>>. Acesso em: 31 Mai. 2014.
- ITAIPU BINACIONAL. **Reservatório**. Itaipu Binacional, 2010. Disponível em: <  
<https://www.itaipu.gov.br/energia/reservatorio>>. Acesso em: 09 Out. 2014.
- JENSEN, S. H.; LARSEN, P. H.; MOGENSEN, M. **Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources**. Roskilde: Elsevier Ltd., 2007.
- KEMA Energy & Sustainability. **Systems Analyses Power to Gas**. Deliverable 1: Technology Review. Groningen: 2013
- KORPÅS, M.; HOLEN, A. T. **Operation Planning of Hydrogen Storage Connected to Wind Power Operating in a Power Market**. IEEE Transactions on Energy Conversion, 2006: 742–749.
- KUBERT, C. **Fuel Cell Technology: A Clean, Reliable Source of Stationary Power**. Montpellier: 2011.
- LACKNER, K. S. et al. **Capturing Carbon Dioxide From Air**. 2001.
- LACKNER, K. S. et al. **Carbon Dioxide Extraction From Air: Is it an Option?** 24th Annual Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Março 8–11, 1999. Clearwater: 885-896

- LINDEN, S. V. D. **Bulk energy storage potential in the USA, current developments and future prospects.** Energy (Elsevier Limited), 2006: 3446–3457.
- MARSHALL, A. et al. **Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers - Reduced energy consumption by improved electrocatalysis.** Trondheim: Elsevier Ltd., 2005
- MASON, J. E. **World energy analysis: H<sub>2</sub> now or later?** Farmingdale: Elsevier Ltd., 2006.
- MOMIRLAN, M.; VEZIROGLU, T. N. **Current status of hydrogen energy.** Bucarest: Elsevier Science Ltd., 2002.
- MOMIRLAN, M.; VEZIROGLU, T. N. **The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet.** International Journal of Hydrogen Energy, 2004: p. 795 – 802.
- MORTIMER, C. E.; MÜLLER, U. **Chemie: Das Basiswissen der Chemie.** Stuttgart: Thieme, 2010.
- National Renewable Energy Laboratory. **Current (2009) State-of-the-Art Hydrogen Production Cost Estimate Using Water Electrolysis.** Colorado, 2009.
- Oak Ridge National Laboratory. **Spinning Reserve From Responsive Loads.** Springfield, 2003.
- OLIVEIRA, A. C. R. et al. **O uso do hidrogênio como fonte energética.** XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Belo Horizonte, 04 a 07 de outubro de 2011.
- PESQUERO, N. C.; BUENO, P. R.; J. A. VARELA; LONGO, E. **Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio.** Araraquara, 2003.
- POMPERMAYER, R. S.; JÚNIOR, D. R. P. **Estimativa do potencial brasileiro de produção de biogás através da biodigestão da vinhaça e comparação com**



- outros energéticos.** 1998. 10 f. Artigo (Bacharelado em Engenharia Agrícola) - Universidade de Campinas, Campinas, 1998.
- PRADA, J. **The Value of Reliability in Power Systems - Pricing Operating Reserves.** Massachusetts, 1999.
- RIIS, T. et al. **Hydrogen Storage – Gaps and Priorities.** 2005
- REPN, Renewable Energy Policy Network. **RenewableS 2013 Global Status Report.** 2013.
- REUTER, M. **Power to Gas: Microbial Methanation, a Flexible and Highly Efficient Method.** MicrobEnergy GmbH, 2013.
- SANTOS, F. M. S. M.; SANTOS, F. A. C. M. **Células de Combustível.** Millenium, Jun 2004.
- SANTOS, F. M. S. M.; SANTOS, F. A. C. M. **O combustível "Hidrogênio".** Millenium, Maio 2005.
- SBC Energy Institute. **Hydrogen-based energy storage solutions.** Electrolysis & Flexibility. IEA Workshop on Hydrogen Technology Roll-Out in Europe, Julho 2013.
- SHAABAN, ALY H. **Pulsed DC Anode Depolarization in Water Electrolysis for Hydrogen Generation.** Air Force Civil Engineering Support, Agosto 1994.
- SHIMIDT, F. **Mesmo abandonando energia nuclear, Alemanha segue ativa na pesquisa.** Deutsche Welle, 2013. Disponível em: < <http://www.dw.de/mesmo-abandonando-energia-nuclear-alemanha-segue-ativa-na-pesquisa/a-16810194>>. Acesso em: 09 Out. 2014.
- SILVA, M. A. O. **Estudos eletroquímicos de eletrólise a membrana polimérica para a produção de hidrogênio.** 2011. 97 f. Tese (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materias) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011.

- STERNER, M. **Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems: Limiting global warming by transforming energy systems.** 2009.
- STERNER, M. et al. **Energiewirtschaftliche und ökologische Bewertung eines Windgas-Angebotes.** Kassel: Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES), 2009.
- STERNER, M.; JENTSCH, M.; HOLZHAMMER, U. **Energiewirtschaftliche und ökologische Bewertung eines Windgas-Angebotes.** Kassel, 2011.
- SCHLERETH, D.; HINRICHSSEN, O. **A fixed-bed reactor modeling study on themethanation of CO<sub>2</sub>.** Munique: Elsevier B. V., 2013.
- SCHMIDT, V. M. **Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung.** Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- ULLMANN, F.; BARTHOLOMÉ, E. **Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie.** Weinheim: Chemie, 1973.
- URSÚA, A.; GANDÍA, L. M.; SANCHIS, P. **Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends.** Pamplona: IEEE, 2012. 10 v.
- VARELA, H.; HUGUENIN, F.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. **Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio.** Química Nova, 2002: p. 287-299.
- VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. A. **Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis.** Química Nova na Escola, 2002.
- WALLMARK, C.; ALVFORS, P. **Design of stationary PEFC system configurations to meet heat and power demands.** J. Power Sources, 2002: 83–92
- WEEDA, M. **Hydrogen: missing link for a sustainable energy system.** 2012.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. **Tecnologia de células a Combustível.**  
1999

ZOULIAS, E. et al. **A Review on water electrolysis.** 2002.

ZÜTTEL, A. **Materials for Hydrogen Storage.** Fribourg, 2003