

MARCELO LINARDI

O IPEN E A ECONOMIA DO HIDROGÊNIO



SENAI-SP editora

O IPEN E A ECONOMIA DO HIDROGÊNIO

MARCELO LINARDI

Coautores

Ademar Benévolo Lugão
Almir Oliveira Neto
Ana Paula Freire Artaxo Netto
Anderson Zanardi de Freitas
Chieko Yamagata
Delvonei Alves de Andrade
Denise Maria Zezell
Dolores Ribeiro Ricci Lazar
Edgar Ferrari da Cunha
Edvaldo Roberto Paiva da Fonseca
Eliana Navarro dos Santos Muccillo
Elisabete Inácio Santiago
Emilia Satoshi Miyamaru Seo
Estevam Vitorio Spinacé

Fabio Coral Fonseca
Fatima Maria Sequeira de Carvalho
Fernando Moreira
Isolda Costa
Mery Piedad Zamudio Igami
Miguel Luiz Miotto Negro
Paulo Artaxo
Reginaldo Muccillo
Sonia Regina Homem de Mello Castanho
Valter Ussui
Vanderlei Sérgio Bergamaschi
Walter Kenji Yoshito
Wilson Aparecido Parejo Calvo

SENAI-SP editora

Agradecimentos

A todos os pesquisadores e dirigentes do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) que deram conteúdo a esta obra de divulgação institucional na grande área de energia, a qual engloba a economia do hidrogênio.

Ao SENAI-SP, pela parceria acadêmica exitosa e pela editoração deste e de outros três livros do IPEN.

A todos os funcionários do instituto nas funções administrativas, que o mantêm em pleno funcionamento, com sucesso, apesar da escassez de recursos humanos nos últimos tempos.

Aos esforços da área de Comunicação, cuja colaboração é imprescindível a esta obra.

Ao Jair Ribeiro Soares Jr., pela revisão geral da obra, especialmente no trato da língua portuguesa.

Prefácio

O sonho do IPEN do final da década de 1990 de criar um laboratório direcionado a estudos em células a combustível e hidrogênio, vislumbrando uma introdução da **economia do hidrogênio** no médio prazo, está agora, quase 30 anos depois, consolidado nesta obra institucional, que certamente constitui uma contribuição importante para o Brasil. Em 2022, chegamos finalmente a um cenário favorável nessa área, o qual celebra toda a trajetória descrita neste livro.

O mais recente relatório do **Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas** (IPCC) mostra que o mundo provavelmente atingirá ou excederá 1,5°C de aquecimento nas próximas duas décadas, e 90 países estão comprometidos com as metas de zero emissão até 2050. O hidrogênio vem sendo considerado o pilar da descarbonização e, desde fevereiro de 2021, foram anunciados, em todo o mundo, 131 projetos de grande escala, em um total de 359 projetos e investimentos de cerca de US\$ 500 bilhões até 2030. Mais de 30 países possuem estratégias para o hidrogênio, e a capacidade de sua produção pode ultrapassar 10 milhões de toneladas/ano em 2030. Até 2050, a demanda por hidrogênio verde (de origem renovável) deverá chegar de 300 milhões de toneladas (nas previsões mais pessimistas) e a 800 milhões de toneladas (no cenário mais otimista), promovendo o desenvolvimento socioeconômico, tecnológico, a sustentabilidade e a proteção do meio ambiente.

Internamente, entre as maiores riquezas do Brasil estão as inúmeras fontes de produção de hidrogênio, em sua maioria renovável, de norte a sul, de leste a oeste. Temos sol, vento, água, biomassa, energia geotérmica, energia dos oceanos, biocombustíveis e, ainda,

vários tipos de resíduos. Além disso o país possui importantes fatores que contribuem para sua competitividade, como matriz elétrica 83,7% renovável e mercado livre de eletricidade. Outros fatores importantes, principalmente no Nordeste, são a alta taxa de irradiação solar e o fator de capacidade eólico, superiores a muitas regiões no mundo. Como a produção de hidrogênio pode ser feita por meio de biomassa (processo de gaseificação) e de etanol e biogás (processos de reforma), novas oportunidades de negócios podem surgir no país para esses setores.

Particularmente, o que torna o setor do hidrogênio verde muito atrativo é sua ampla cadeia de valor, que inclui os setores elétrico e o de gases industriais. Um *hub* de hidrogênio verde representa um *cluster* de energia, envolvendo plantas de dessalinização e de aproveitamento de água de reúso, parques de energia renovável, plantas de eletrólise da água, reforma de biocombustíveis, gasificação de biomassa e de resíduos plásticos e os setores potenciais consumidores, chamados de *off-takers*. Além de o hidrogênio ser utilizado nos diversos processos de produção, em substituição a matérias-primas fósseis, também pode ser misturado na infraestrutura de gás natural (de 2 a 20%, dependendo do uso final do gás).

Por meio dos processos chamados *power to X*, o hidrogênio pode ser usado também para a produção de combustíveis sintéticos, como diesel sintético, gasolina sintética, querosene de aviação e metanol. Além disso, o processo Haber-Bosch pode produzir amônia, utilizada na produção de fertilizantes. A produção tradicional de amônia utiliza gás natural ou carvão para produzir hidrogênio, bem como para gerar a energia. Como resultado, a produção tradicional de amônia é uma das indústrias que mais emitem carbono no mundo. No Brasil, o setor de fertilizantes importa 80% da amônia e seus derivados, causando um déficit histórico na balança comercial. O setor do hidrogênio verde abre as portas para a produção de amônia verde nacional. A amônia e o metanol são opções para escalonar o transporte de hidrogênio por via marítima e também estão sendo considerados para mistura ou substituição do óleo em embarcações pesadas. Nos setores de aviação e ferroviário,

novas misturas ou a substituição total de combustíveis fósseis podem reduzir as emissões drasticamente. Após 20 anos de desenvolvimento, as montadoras automotivas chegaram à conclusão de que, quanto maior o porte, maior é a vantagem para os veículos a célula a combustível em autonomia (a mesma de um veículo convencional), tempo de abastecimento (de 3 a 5 minutos) e custo. Dessa forma, o setor de veículos pesados tem recebido maiores investimentos, e o hidrogênio armazenado na forma liquefeita está sendo utilizado para ganhar espaço e autonomia. Os veículos leves possuem tanques de hidrogênio comprimido a 700 bar.

Outra grande motivação que hoje contagia governos, a academia e o setor privado, levando-os a investir no setor de hidrogênio verde, é sua exportação. O Brasil, que possui inúmeras fontes de energia renovável, pode se tornar um grande produtor e exportador para países da Europa e da Ásia, contribuindo para a mitigação de metas de descarbonização de suas economias. A referência internacional para a competitividade do hidrogênio verde é de 2,0 US\$/kg, e a Bloomberg NEF 2020 prevê que ele deve se tornar mais barato que o hidrogênio negro (ou cinza) na maior parte do mundo (0,8 a 1,6 US\$/kg) até 2050. O Brasil tem a possibilidade real de ser bastante competitivo, seguido de Chile e Argentina. Além disso, 70% do custo do hidrogênio verde provém do custo da eletricidade renovável, utilizada em sua produção.

Vislumbramos o sonho do hidrogênio tornando-se realidade, quando tantos pesquisadores e especialistas do IPEN e de outros institutos de ensino e pesquisa têm trabalhado, incansavelmente, durante os últimos 30 anos, nesse tema, no Brasil. De fato, considerando a imensa porta de oportunidades que se abriu em 2021, o que importa que tenha demorado tanto tempo? As experiências bem-sucedidas serviram de legado e as experiências frustradas serviram de aprendizado. E, agora, é preciso aproveitar esse momento do “nascido do sol” do hidrogênio, pelo qual todos nós esperávamos e que é tão maravilhoso que parece que ainda estamos sonhando. Mas não estamos. A nossa garantia é que o hidrogênio passou a ser finalmente considerado vetor energético importante, e a sua demanda mundial está vinculada às metas de

descarbonização. Não se trata de mais uma “onda” ou “moda”, e sim de um processo sem volta. Em fevereiro de 2021 o governo do estado do Ceará lançou o primeiro *hub* de hidrogênio verde no Pecém, atraindo milhões de dólares em investimentos, o que motivou outros estados a seguirem o mesmo caminho, como o Porto do Açu, no Rio de Janeiro, Suape, em Pernambuco, e outros anunciados no Rio Grande do Norte e em Minas Gerais. Em setembro, o Governo Federal apresentou, no âmbito da 76ª Assembleia Geral da Organização das Nações Unidas (ONU), dois pactos energéticos de descarbonização para o Brasil: biocombustíveis e hidrogênio. Por meio do pacto em biocombustíveis, o Brasil assumiu o compromisso de reduzir voluntariamente 620 milhões de toneladas de emissões de carbono em dez anos, considerando apenas o setor de combustíveis de transporte. No pacto em hidrogênio, foi assumido o compromisso de dedicar recursos públicos a pesquisa, desenvolvimento, treinamento e geração de conhecimento em hidrogênio limpo, de diversas fontes. Além disso, os Ministérios de Minas e Energia, da Ciência, Tecnologia e Inovação e o da Economia estão trabalhando juntos em dois programas nacionais: **Combustível do Futuro** e **Plano Nacional do Hidrogênio**.

O hidrogênio no Brasil pode combinar a rota da eletrificação com a de biocombustíveis e o sonho brasileiro de ter um **veículo a hidrogênio movido a etanol** pode virar, finalmente, realidade, conforme descrito nesta obra, fruto do trabalho de pesquisadores do IPEN. Empresas que nasceram de *startups*, como a Hytron, na Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), são hoje atores do setor global de hidrogênio. A Hytron tornou-se uma empresa multinacional, mas o centro de competência de sua tecnologia de eletrolisadores e reformadores de etanol, gás natural e biometano permanece no Brasil.

Finalizando esta carta ao leitor, além do resgate histórico, esta obra tem o mérito de demonstrar, inquestionavelmente, o legado científico, tecnológico e de formação de recursos humanos especializados que o IPEN deixou em áreas da **economia do hidrogênio** para o Brasil. Longe de esta história encerrar-se aqui, esperamos que as instituições

de pesquisa e desenvolvimento do país continuem contribuindo para a realização do referido sonho, trabalhando sempre conjuntamente com os órgãos de governo responsáveis.

MONICA SARAIVA PANIK

Diretora de Relações Institucionais da Associação

Brasileira do Hidrogênio (ABH2)

Mentora da Mobilidade a Hidrogênio da SAE Brasil

Sumário

Introdução	17
Breve histórico institucional	31
Infraestrutura e ensino	39
A economia do hidrogênio	57
Células a combustível	73
O Programa Brasileiro	87
Resultados institucionais	105
Publicações de destaque e patentes	167
Grandes projetos	231
Considerações finais	249
ANEXO I - O IPEN e a mídia	257
ANEXO II - Projeto RMB	267
ANEXO III - Equipe	275
ANEXO IV - Hidrogênio e meio ambiente	281

Introdução

Esta obra tem a finalidade de contar a história, os desdobramentos e as realizações científicas e tecnológicas do IPEN, nas áreas técnicas e gerenciais, relacionadas à denominada **economia do hidrogênio**, enquanto essa memória está viva em seus protagonistas. A Instituição sente-se orgulhosa de ter contribuído, de maneira significativa, e dentro do possível, diante das restrições financeiras, para o desenvolvimento desta importante área no Brasil. O período cronológico deste trabalho inicia-se em 1998 e vai até a atualidade, ou seja, 2022. Como consequência dessas realizações, o IPEN tornou-se referência nacional e internacional na área, conforme comprovam parcerias institucionais e projetos de inovação tecnológica com empresas nacionais e estrangeiras, como, a Nissan e a Shell (ver *ANEXO I*).

Quando se pensa em **economia do hidrogênio**, a pergunta que se deve fazer não é “**se**”, mas sim “**quando**” ela será estabelecida (ver Capítulo *A economia do hidrogênio*). Assim, na esperança de continuidade dessas pesquisas, esta obra também tem o importante objetivo de apontar erros e acertos do passado, servindo de aprendizado em novas ações governamentais e em metas concretas de agenda de futuro.

A criação do IPEN está relacionada diretamente à área de energia. Essa área do conhecimento permeia vários departamentos do instituto até os dias de hoje^{1,2}. Várias linhas de pesquisa são, de fato, desenvolvimentos em materiais, com aplicações diretas ou indiretas em energia. De certa forma, diferentemente da universidade, o IPEN vai além da bancada, pois tem vocação para projetos de pesquisa e desenvolvimento que levam a produto, protótipos e/ou processos até escala

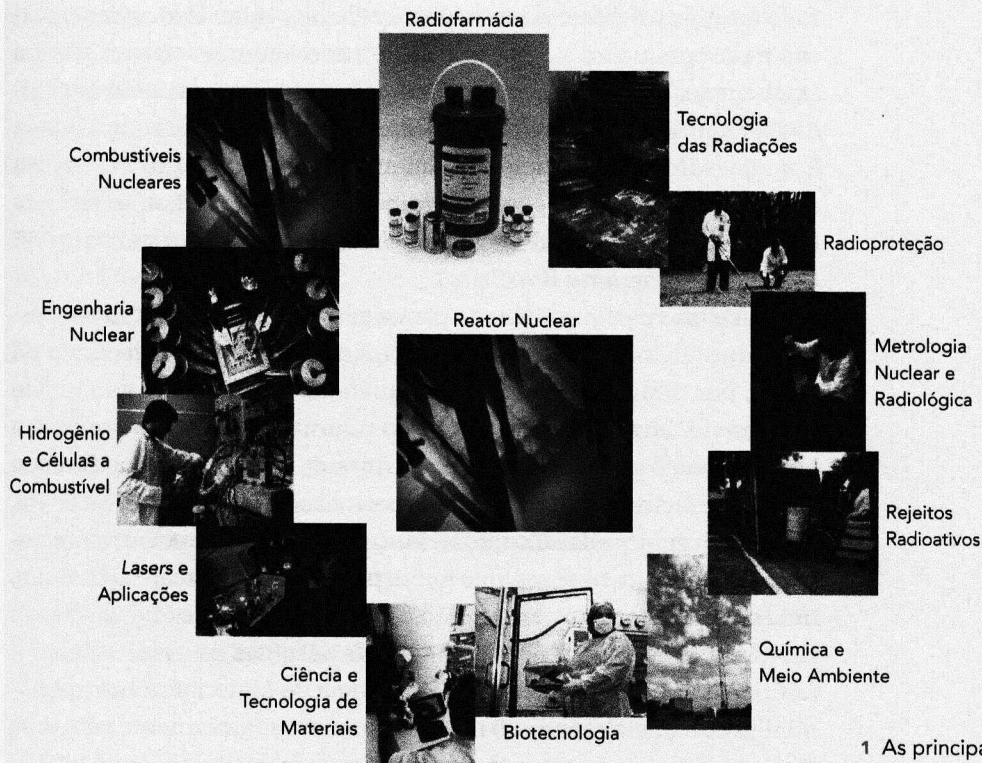
piloto, favorecendo, assim, a inovação tecnológica, como demonstra seu passado, no desenvolvimento da tecnologia nuclear no país¹. Portanto, o IPEN é uma instituição de pesquisa, desenvolvimento, ensino, produção e serviços nas áreas nuclear/energia¹, saúde², nanotecnologia³ e correlatas. Os recursos orçamentários para custeio e investimento das atividades do IPEN são repassados pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Além dos recursos advindos da CNEN, o IPEN capta recursos junto a fundações de apoio à pesquisa, agências de fomento – nacionais e internacionais – e por intermédio de parcerias com empresas e outras instituições públicas.

O Instituto está organizado em subdivisões. As principais são: Reator Nuclear de Pesquisa (Física Nuclear e Radioquímica), Radiofarmácia, Tecnologia das Radiações, Biotecnologia, *Lasers* e Aplicações, Química e Meio Ambiente, Ciência e Tecnologia de Materiais, Combustíveis Nucleares, Engenharia Nuclear, Radioproteção, Rejeitos Radioativos, Metrologia Nuclear e Radiológica, Hidrogênio e Células a Combustível, Ensino e Gestão de C&T&I. Como ilustrado na Figura 1, as atividades do IPEN nasceram a partir da instalação de seu reator nuclear de pesquisa, que ocupa posição central no Instituto.

A reconhecida e destacada atuação do IPEN, da pesquisa à prestação de serviços para a sociedade, é de valor econômico, social e estratégico para o Estado de São Paulo e para o Brasil, e vai ao encontro da sua missão: “Nosso compromisso é com a melhoria da qualidade de vida da população brasileira, produzindo conhecimentos científicos, desenvolvendo tecnologias, gerando produtos e serviços e formando recursos humanos nas áreas nuclear e correlatas”.

A trajetória do escopo desta obra começa no final da década de 1990. Seguindo uma tendência mundial, o então Superintendente do IPEN, Claudio Rodrigues, juntamente com o Diretor de Pesquisa e Ensino, José Octávio Armani Paschoal, tiveram a iniciativa de criar na casa um laboratório direcionado a estudos em células a combustível e hidrogênio, já vislumbrando uma introdução da economia do hidrogênio no médio prazo. De fato, vários institutos nucleares do mundo tomaram iniciativas

semelhantes nessa década, como institutos na Holanda e na Alemanha, por exemplo⁴. Nessa mesma época, em 1998, foi solicitado ao pesquisador Wagner de Oliveira um levantamento bibliográfico comentado sobre a evolução dessa área no mundo, sendo considerado tal documento, portanto, o marco inicial desse desenvolvimento no IPEN⁴.



Logo na sequência, teve início, em 2000, o denominado **Programa de Células a Combustível**, que recebeu, internamente, a sigla Procel e foi pensado para ser transversal, ou seja, permear os diversos departamentos do Instituto. Essa nova frente de estudos, na área de fontes energéticas eficientes e de baixo impacto ambiental, valeu-se da experiência

1 As principais subdivisões do IPEN, com o reator nuclear de pesquisa em posição central. Fonte: Acervo do IPEN.

institucional progressa no desenvolvimento de materiais, tão importantes quanto exigentes, na área nuclear.

Os principais objetivos desse programa institucional incluíram a geração de conhecimento científico-tecnológico, a inovação e a formação de recursos humanos na área de células a combustível. A atuação institucional previa salvaguardar a propriedade intelectual em todo o desenvolvimento tecnológico e de inovação. O foco de aplicação do programa foi a geração distribuída de energia elétrica. Foram também atribuições do programa a participação no grupo de definição da política brasileira para o hidrogênio do Ministério de Minas e Energia (MME) e a participação intensiva na organização e operação do Programa de Hidrogênio do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), sucedido pelo MCTI, que incluiu a Inovação em sua sigla (ver Capítulo *O Programa Brasileiro*).

Inicialmente, foi convidado para a gerência desse programa o pesquisador Reginaldo Muccillo, que, após poucos meses, declinou da tarefa, por motivos pessoais. Na sequência, foi nomeado gerente do programa Marcelo Linardi, que havia retornado recentemente de seu pós-doutorado na Universidade de Darmstadt, na Alemanha, onde atuou na área de Eletroquímica. O referido pesquisador, de posse dessa tarefa, salientou o enorme desafio que tal função significava e apelou por recursos humanos e financeiros, que foram prometidos. Foi realizada, assim, uma chamada interna para adesão ao novo programa, e obteve relativo sucesso, com a adesão de três centros de pesquisa da casa. Dois laboratórios do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais foram disponibilizados, inicialmente, ao novo programa, conjuntamente com uma verba institucional para adequações e reformas. Projetos individuais de pesquisa da Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), de autoria de Marcelo Linardi, somaram-se aos recursos iniciais para Pesquisa & Desenvolvimento (P&D). Os dois primeiros artigos científicos do IPEN, nessa área, foram publicados em 1999 e 2000, no prestigiado periódico nacional *Química Nova*^{5,6}, e foram muito referenciados por estudantes e pesquisadores brasileiros nas décadas seguintes.

Esses artigos de revisão foram elaborados conjuntamente com o pesquisador Hartmut Wendt, da Universidade de Darmstadt, Alemanha, supervisor de pós-doutorado de Linardi.

De modo a formar uma massa crítica nesse novo campo de atuação, Marcelo Linardi convidou o citado Professor Hartmut Wendt para ministrar cursos específicos, de alto nível, no IPEN. Após um pronto aceite do professor, buscaram-se recursos financeiros junto à Fapesp para essa tarefa. Dois cursos foram ministrados, já em 2001, com uma carga horária de oito horas semanais, cada um, por dois meses. A matrícula nos cursos, que era gratuita, foi aberta à comunidade científica nacional. Houve aproximadamente 30 atendentes por curso, que convalidaram os créditos no Programa de Pós-Graduação do IPEN. Os cursos foram: **Eletrocatalise e Tecnologias Modernas em Energia**, ambos ministrados em língua inglesa.

Além do oferecimento desses cursos amplos, a visita de Wendt ao IPEN teve outras duas finalidades básicas:

- dar apoio técnico-científico ao projeto institucional de células a combustível, que consistiu na implantação, montagem e operabilidade de equipamentos e células unitárias; e
- realizar outros dois cursos introdutórios de duas semanas, com carga de dez horas semanais: Montagem e operação de células combustíveis de tipo PEMFC (do inglês, *proton exchange membrane fuel cell*) e Tecnologias de Células PEMPC e SOFC (do inglês, *solid oxide fuel cell*).

Desse modo, o Procel cresceu e houve uma necessidade urgente de ampliação laboratorial. A busca por espaços físicos para a implantação dos laboratórios dessa nova área de pesquisa não foi uma tarefa fácil. O então superintendente, Claudio Rodrigues, determinou o descomissionamento, seguido da descontaminação, de uma área ocupada com as instalações do antigo Procon (Projeto Conversão, encerrado em 1997, que processou um total de cerca de 35 toneladas de UF), já desativadas.

Nessa árdua tarefa, o Instituto contou com as valiosas contribuições dos pesquisadores Wagner de Oliveira e Ivan Santos, bem como do gerente da proteção radiológica, Demerval L. Rodrigues, entre outros⁴.

Um acontecimento muito importante para a consolidação desse novo programa no IPEN foi a concessão ao instituto de um projeto CTPETRO/Finep/Inovar (CT-PETRO nº 23020075), no valor aproximado de **1 milhão de reais** (ver Capítulo *Grandes projetos*), com aplicação dos recursos em 2002, sob a coordenação de Marcelo Linardi. Esses recursos adicionais possibilitaram a implantação, de fato, de uma excelente infraestrutura de P&D, com o apoio do Laboratório do professor Wendt, da Universidade de Darmstadt, na Alemanha, que também doou equipamentos de pesquisa em células a combustível ao IPEN.

Após a disponibilização de áreas antigas do IPEN dedicadas ao desenvolvimento do ciclo do combustível nuclear, aliada às verbas disponíveis do projeto CTPETRO, a mudança para novas instalações maiores e melhores foi possível já em 2003. A direção do IPEN escolheu, nessa etapa, para gerente do Procel o pesquisador José Augusto Perrotta, da área nuclear do Instituto mas com grande experiência em gestão de projetos, muito necessária nessa fase do programa. Perrotta foi gerente do Procel de 2003 a 2005. Sob sua gestão, houve um grande esforço de divulgação do programa e de seus objetivos, tanto na comunidade científica em geral quanto no meio político ligado a C&T&I. Uma intensa participação do IPEN na gestão do Programa Nacional ocorreu nessa gestão (ver Capítulo *O Programa Brasileiro*). Também nesse período foram implantados os laboratórios do programa, determinados pelos acontecimentos descritos na sequência.

Assim, nessa mesma época, em 2003, o professor Hartmut Wendt foi convidado a retornar ao Brasil para participar de debates científicos sobre o planejamento e as metas dos desenvolvimentos da área de células a combustível no IPEN. Decidiu-se, como consequência dessas reuniões, o estabelecimento das seguintes três subáreas do Procel:

novas misturas ou a substituição total de combustíveis fósseis podem reduzir as emissões drasticamente. Após 20 anos de desenvolvimento, as montadoras automotivas chegaram à conclusão de que, quanto maior o porte, maior é a vantagem para os veículos a célula a combustível em autonomia (a mesma de um veículo convencional), tempo de abastecimento (de 3 a 5 minutos) e custo. Dessa forma, o setor de veículos pesados tem recebido maiores investimentos, e o hidrogênio armazenado na forma liquefeita está sendo utilizado para ganhar espaço e autonomia. Os veículos leves possuem tanques de hidrogênio comprimido a 700 bar.

Outra grande motivação que hoje contagia governos, a academia e o setor privado, levando-os a investir no setor de hidrogênio verde, é sua exportação. O Brasil, que possui inúmeras fontes de energia renovável, pode se tornar um grande produtor e exportador para países da Europa e da Ásia, contribuindo para a mitigação de metas de descarbonização de suas economias. A referência internacional para a competitividade do hidrogênio verde é de 2,0 US\$/kg, e a Bloomberg NEF 2020 prevê que ele deve se tornar mais barato que o hidrogênio negro (ou cinza) na maior parte do mundo (0,8 a 1,6 US\$/kg) até 2050. O Brasil tem a possibilidade real de ser bastante competitivo, seguido de Chile e Argentina. Além disso, 70% do custo do hidrogênio verde provém do custo da eletricidade renovável, utilizada em sua produção.

Vislumbramos o sonho do hidrogênio tornando-se realidade, quando tantos pesquisadores e especialistas do IPEN e de outros institutos de ensino e pesquisa têm trabalhado, incansavelmente, durante os últimos 30 anos, nesse tema, no Brasil. De fato, considerando a imensa porta de oportunidades que se abriu em 2021, o que importa que tenha demorado tanto tempo? As experiências bem-sucedidas serviram de legado e as experiências frustradas serviram de aprendizado. E, agora, é preciso aproveitar esse momento do “nascido do sol” do hidrogênio, pelo qual todos nós esperávamos e que é tão maravilhoso que parece que ainda estamos sonhando. Mas não estamos. A nossa garantia é que o hidrogênio passou a ser finalmente considerado vetor energético importante, e a sua demanda mundial está vinculada às metas de

descarbonização. Não se trata de mais uma “onda” ou “moda”, e sim de um processo sem volta. Em fevereiro de 2021 o governo do estado do Ceará lançou o primeiro *hub* de hidrogênio verde no Pecém, atraindo milhões de dólares em investimentos, o que motivou outros estados a seguirem o mesmo caminho, como o Porto do Açu, no Rio de Janeiro, Suape, em Pernambuco, e outros anunciados no Rio Grande do Norte e em Minas Gerais. Em setembro, o Governo Federal apresentou, no âmbito da 76ª Assembleia Geral da Organização das Nações Unidas (ONU), dois pactos energéticos de descarbonização para o Brasil: biocombustíveis e hidrogênio. Por meio do pacto em biocombustíveis, o Brasil assumiu o compromisso de reduzir voluntariamente 620 milhões de toneladas de emissões de carbono em dez anos, considerando apenas o setor de combustíveis de transporte. No pacto em hidrogênio, foi assumido o compromisso de dedicar recursos públicos a pesquisa, desenvolvimento, treinamento e geração de conhecimento em hidrogênio limpo, de diversas fontes. Além disso, os Ministérios de Minas e Energia, da Ciência, Tecnologia e Inovação e o da Economia estão trabalhando juntos em dois programas nacionais: **Combustível do Futuro** e **Plano Nacional do Hidrogênio**.

O hidrogênio no Brasil pode combinar a rota da eletrificação com a de biocombustíveis e o sonho brasileiro de ter um **veículo a hidrogênio movido a etanol** pode virar, finalmente, realidade, conforme descrito nesta obra, fruto do trabalho de pesquisadores do IPEN. Empresas que nasceram de *startups*, como a Hytron, na Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), são hoje atores do setor global de hidrogênio. A Hytron tornou-se uma empresa multinacional, mas o centro de competência de sua tecnologia de eletrolisadores e reformadores de etanol, gás natural e biometano permanece no Brasil.

Finalizando esta carta ao leitor, além do resgate histórico, esta obra tem o mérito de demonstrar, inquestionavelmente, o legado científico, tecnológico e de formação de recursos humanos especializados que o IPEN deixou em áreas da **economia do hidrogênio** para o Brasil. Longe de esta história encerrar-se aqui, esperamos que as instituições

de pesquisa e desenvolvimento do país continuem contribuindo para a realização do referido sonho, trabalhando sempre conjuntamente com os órgãos de governo responsáveis.

MONICA SARAIVA PANIK

*Diretora de Relações Institucionais da Associação
Brasileira do Hidrogênio (ABH2)
Mentora da Mobilidade a Hidrogênio da SAE Brasil*

Sumário

Introdução 17

Breve histórico institucional 31

Infraestrutura e ensino 39

A economia do hidrogênio 57

Células a combustível 73

O Programa Brasileiro 87

Resultados institucionais 105

Publicações de destaque e patentes 167

Grandes projetos 231

Considerações finais 249

ANEXO I - O IPEN e a mídia 257

ANEXO II - Projeto RMB 267

ANEXO III - Equipe 275

ANEXO IV - Hidrogênio e meio ambiente 281

Introdução

Esta obra tem a finalidade de contar a história, os desdobramentos e as realizações científicas e tecnológicas do IPEN, nas áreas técnicas e gerenciais, relacionadas à denominada **economia do hidrogênio**, enquanto essa memória está viva em seus protagonistas. A Instituição sente-se orgulhosa de ter contribuído, de maneira significativa, e dentro do possível, diante das restrições financeiras, para o desenvolvimento desta importante área no Brasil. O período cronológico deste trabalho inicia-se em 1998 e vai até a atualidade, ou seja, 2022. Como consequência dessas realizações, o IPEN tornou-se referência nacional e internacional na área, conforme comprovam parcerias institucionais e projetos de inovação tecnológica com empresas nacionais e estrangeiras, como, a Nissan e a Shell (ver *ANEXO I*).

Quando se pensa em **economia do hidrogênio**, a pergunta que se deve fazer não é “**se**”, mas sim “**quando**” ela será estabelecida (ver Capítulo *A economia do hidrogênio*). Assim, na esperança de continuidade dessas pesquisas, esta obra também tem o importante objetivo de apontar erros e acertos do passado, servindo de aprendizado em novas ações governamentais e em metas concretas de agenda de futuro.

A criação do IPEN está relacionada diretamente à área de energia. Essa área do conhecimento permeia vários departamentos do instituto até os dias de hoje^{1,2}. Várias linhas de pesquisa são, de fato, desenvolvimentos em materiais, com aplicações diretas ou indiretas em energia. De certa forma, diferentemente da universidade, o IPEN vai além da bancada, pois tem vocação para projetos de pesquisa e desenvolvimento que levam a produto, protótipos e/ou processos até escala

piloto, favorecendo, assim, a inovação tecnológica, como demonstra seu passado, no desenvolvimento da tecnologia nuclear no país¹. Portanto, o IPEN é uma instituição de pesquisa, desenvolvimento, ensino, produção e serviços nas áreas nuclear/energia¹, saúde², nanotecnologia³ e correlatas. Os recursos orçamentários para custeio e investimento das atividades do IPEN são repassados pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Além dos recursos advindos da CNEN, o IPEN capta recursos junto a fundações de apoio à pesquisa, agências de fomento – nacionais e internacionais – e por intermédio de parcerias com empresas e outras instituições públicas.

O Instituto está organizado em subdivisões. As principais são: Reator Nuclear de Pesquisa (Física Nuclear e Radioquímica), Radiofarmácia, Tecnologia das Radiações, Biotecnologia, *Lasers* e Aplicações, Química e Meio Ambiente, Ciência e Tecnologia de Materiais, Combustíveis Nucleares, Engenharia Nuclear, Radioproteção, Rejeitos Radioativos, Metrologia Nuclear e Radiológica, Hidrogênio e Células a Combustível, Ensino e Gestão de C&T&I. Como ilustrado na Figura 1, as atividades do IPEN nasceram a partir da instalação de seu reator nuclear de pesquisa, que ocupa posição central no Instituto.

A reconhecida e destacada atuação do IPEN, da pesquisa à prestação de serviços para a sociedade, é de valor econômico, social e estratégico para o Estado de São Paulo e para o Brasil, e vai ao encontro da sua missão: “Nosso compromisso é com a melhoria da qualidade de vida da população brasileira, produzindo conhecimentos científicos, desenvolvendo tecnologias, gerando produtos e serviços e formando recursos humanos nas áreas nuclear e correlatas”.

A trajetória do escopo desta obra começa no final da década de 1990. Seguindo uma tendência mundial, o então Superintendente do IPEN, Claudio Rodrigues, juntamente com o Diretor de Pesquisa e Ensino, José Octávio Armani Paschoal, tiveram a iniciativa de criar na casa um laboratório direcionado a estudos em células a combustível e hidrogênio, já vislumbrando uma introdução da economia do hidrogênio no médio prazo. De fato, vários institutos nucleares do mundo tomaram iniciativas

semelhantes nessa década, como institutos na Holanda e na Alemanha, por exemplo⁴. Nessa mesma época, em 1998, foi solicitado ao pesquisador Wagner de Oliveira um levantamento bibliográfico comentado sobre a evolução dessa área no mundo, sendo considerado tal documento, portanto, o marco inicial desse desenvolvimento no IPEN⁴.



1 As principais subdivisões do IPEN, com o reator nuclear de pesquisa em posição central. Fonte: Acervo do IPEN.

Logo na sequência, teve início, em 2000, o denominado **Programa de Células a Combustível**, que recebeu, internamente, a sigla Procel e foi pensado para ser transversal, ou seja, permear os diversos departamentos do Instituto. Essa nova frente de estudos, na área de fontes energéticas eficientes e de baixo impacto ambiental, valeu-se da experiência

institucional progressa no desenvolvimento de materiais, tão importantes quanto exigentes, na área nuclear.

Os principais objetivos desse programa institucional incluíram a geração de conhecimento científico-tecnológico, a inovação e a formação de recursos humanos na área de células a combustível. A atuação institucional previa salvaguardar a propriedade intelectual em todo o desenvolvimento tecnológico e de inovação. O foco de aplicação do programa foi a geração distribuída de energia elétrica. Foram também atribuições do programa a participação no grupo de definição da política brasileira para o hidrogênio do Ministério de Minas e Energia (MME) e a participação intensiva na organização e operação do Programa de Hidrogênio do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), sucedido pelo MCTI, que incluiu a Inovação em sua sigla (ver Capítulo *O Programa Brasileiro*).

Inicialmente, foi convidado para a gerência desse programa o pesquisador Reginaldo Muccillo, que, após poucos meses, declinou da tarefa, por motivos pessoais. Na sequência, foi nomeado gerente do programa Marcelo Linardi, que havia retornado recentemente de seu pós-doutorado na Universidade de Darmstadt, na Alemanha, onde atuou na área de Eletroquímica. O referido pesquisador, de posse dessa tarefa, salientou o enorme desafio que tal função significava e apelou por recursos humanos e financeiros, que foram prometidos. Foi realizada, assim, uma chamada interna para adesão ao novo programa, e obteve relativo sucesso, com a adesão de três centros de pesquisa da casa. Dois laboratórios do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais foram disponibilizados, inicialmente, ao novo programa, conjuntamente com uma verba institucional para adequações e reformas. Projetos individuais de pesquisa da Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), de autoria de Marcelo Linardi, somaram-se aos recursos iniciais para Pesquisa & Desenvolvimento (P&D). Os dois primeiros artigos científicos do IPEN, nessa área, foram publicados em 1999 e 2000, no prestigiado periódico nacional *Química Nova*^{5,6}, e foram muito referenciados por estudantes e pesquisadores brasileiros nas décadas seguintes.

Esses artigos de revisão foram elaborados conjuntamente com o pesquisador Hartmut Wendt, da Universidade de Darmstadt, Alemanha, supervisor de pós-doutorado de Linardi.

De modo a formar uma massa crítica nesse novo campo de atuação, Marcelo Linardi convidou o citado Professor Hartmut Wendt para ministrar cursos específicos, de alto nível, no IPEN. Após um pronto aceite do professor, buscaram-se recursos financeiros junto à Fapesp para essa tarefa. Dois cursos foram ministrados, já em 2001, com uma carga horária de oito horas semanais, cada um, por dois meses. A matrícula nos cursos, que era gratuita, foi aberta à comunidade científica nacional. Houve aproximadamente 30 atendentes por curso, que convalidaram os créditos no Programa de Pós-Graduação do IPEN. Os cursos foram: **Eletrocatalise e Tecnologias Modernas em Energia**, ambos ministrados em língua inglesa.

Além do oferecimento desses cursos amplos, a visita de Wendt ao IPEN teve outras duas finalidades básicas:

- dar apoio técnico-científico ao projeto institucional de células a combustível, que consistiu na implantação, montagem e operacionalidade de equipamentos e células unitárias; e
- realizar outros dois cursos introdutórios de duas semanas, com carga de dez horas semanais: Montagem e operação de células combustíveis de tipo PEMFC (do inglês, *proton exchange membrane fuel cell*) e Tecnologias de Células PEMFC e SOFC (do inglês, *solid oxide fuel cell*).

Desse modo, o Procel cresceu e houve uma necessidade urgente de ampliação laboratorial. A busca por espaços físicos para a implantação dos laboratórios dessa nova área de pesquisa não foi uma tarefa fácil. O então superintendente, Claudio Rodrigues, determinou o descomissionamento, seguido da descontaminação, de uma área ocupada com as instalações do antigo Procon (Projeto Conversão, encerrado em 1997, que processou um total de cerca de 35 toneladas de UF), já desativadas.

Nessa árdua tarefa, o Instituto contou com as valiosas contribuições dos pesquisadores Wagner de Oliveira e Ivan Santos, bem como do gerente da proteção radiológica, Demerval L. Rodrigues, entre outros⁴.

Um acontecimento muito importante para a consolidação desse novo programa no IPEN foi a concessão ao instituto de um projeto CTPETRO/Finep/Inovar (CT-PETRO nº 23020075), no valor aproximado de **1 milhão de reais** (ver Capítulo *Grandes projetos*), com aplicação dos recursos em 2002, sob a coordenação de Marcelo Linardi. Esses recursos adicionais possibilitaram a implantação, de fato, de uma excelente infraestrutura de P&D, com o apoio do Laboratório do professor Wendt, da Universidade de Darmstadt, na Alemanha, que também doou equipamentos de pesquisa em células a combustível ao IPEN.

Após a disponibilização de áreas antigas do IPEN dedicadas ao desenvolvimento do ciclo do combustível nuclear, aliada às verbas disponíveis do projeto CTPETRO, a mudança para novas instalações maiores e melhores foi possível já em 2003. A direção do IPEN escolheu, nessa etapa, para gerente do Procel o pesquisador José Augusto Perrotta, da área nuclear do Instituto mas com grande experiência em gestão de projetos, muito necessária nessa fase do programa. Perrotta foi gerente do Procel de 2003 a 2005. Sob sua gestão, houve um grande esforço de divulgação do programa e de seus objetivos, tanto na comunidade científica em geral quanto no meio político ligado a C&T&I. Uma intensa participação do IPEN na gestão do Programa Nacional ocorreu nessa gestão (ver Capítulo *O Programa Brasileiro*). Também nesse período foram implantados os laboratórios do programa, determinados pelos acontecimentos descritos na sequência.

Assim, nessa mesma época, em 2003, o professor Hartmut Wendt foi convidado a retornar ao Brasil para participar de debates científicos sobre o planejamento e as metas dos desenvolvimentos da área de células a combustível no IPEN. Decidiu-se, como consequência dessas reuniões, o estabelecimento das seguintes três subáreas do Procel:

1. Células do tipo PEMFC. As células a combustível que utilizam uma membrana polimérica como eletrólito (ver Capítulo *Células a combustível*) têm as grandes vantagens de operarem a baixa temperatura (70 a 180°C) e serem flexíveis para os usos portátil, automotivo (transportes em geral) e, não menos importante, para a geração estacionária de energia elétrica e calor, pois o eletrólito não é líquido na temperatura de operação⁷. Elas são, portanto, o tipo de célula mais flexível de todos, considerando as aplicações possíveis desse dispositivo. Desse modo, tal nicho foi escolhido para desenvolvimentos no IPEN, do P&D até a escala piloto e estudos de confiabilidade. Os objetivos intrínsecos eram eletrocatalise, membranas, materiais alternativos e engenharia, sempre almejando a redução de custos, principal gargalo desse tipo de tecnologia.
2. Células do tipo SOFC. Esse tipo de célula também possui um eletrólito sólido (ver Capítulo *Células a combustível*), entretanto opera a altas temperaturas (600 a 800°C). Desse modo, são excelentes para aplicações estacionárias de geração de energia elétrica e térmica, sendo as mais favorecidas, termodinamicamente, para a eficiência energética de conversão (energia química em energia elétrica e energia térmica)⁷. Os objetivos intrínsecos nesse grupo de P&D seriam o desenvolvimento de materiais alternativos de ânodo, cátodo e eletrólito, visando à redução de temperatura e operação, bem como ânodos tolerantes à oxidação direta de etanol. Nesse grupo não foi objetivado o aumento de escala, que demandaria vultosos recursos financeiros, restringindo-se o desenvolvimento apenas a materiais e suas devidas caracterizações.
3. Produção de hidrogênio a partir do etanol. Devido à grande vocação brasileira para a produção e a utilização de bioetanol (ver Capítulo *A economia do hidrogênio*), decidiu-se estudar e desenvolver processos químicos de reforma catalítica do etanol para a produção de hidrogênio verde⁷. Os objetivos intrínsecos nesse grupo de pesquisa eram a catálise heterogênea, os processos, a otimização e o subsequente desenvolvimento em escala piloto (*scaling up*).

Além disso, aproveitando a estada do pesquisador alemão no IPEN, foi realizada a inauguração do novo Laboratório de Células PEMFC **Hartmut Wendt**, em sua homenagem (Figura 2). Esse laboratório, transferido do prédio do Centro de Materiais, foi devidamente ampliado e equipado, permitindo testes de até quatro células PEMFC unitárias e um módulo de células de até 1 kW de potência elétrica, com todo o controle e os rigores científicos necessários, além de equipamentos para desenvolvimentos em eletrocatalise, nanopartículas e membranas poliméricas condutoras de prótons.

2 Placa comemorativa da inauguração do Laboratório de Células a Combustível do Tipo PEMFC, em 2003, que recebeu o nome de Hartmut Wendt, em homenagem à valiosa contribuição do pesquisador à criação dessa área de P&D no IPEN. Crédito: Foto de Edvaldo Fonseca.



A visão do Programa Célula a Combustível era se tornar modelo nacional em pesquisa e desenvolvimento tecnológico nessa área. Desse modo, foram definidos os seguintes objetivos gerenciais principais:

- Desenvolvimento de pesquisa e tecnologia na área de células a combustível dos tipos PEMFC e SOFC.
- Desenvolvimento de pesquisa e tecnologia na área de produção e purificação de hidrogênio, para operação de células a combustível.
- Desenvolvimento de infraestrutura laboratorial, buscando a sustentação, o estado da arte e a excelência nas áreas de atuação em células a combustível para aplicação estacionária.
- Desenvolvimento de protótipos de células a combustível do tipo PEMFC, utilizando tecnologia própria, buscando otimização de componentes, processos, sistemas e desempenho operacional.
- Desenvolvimento de sistemas integrados para geração de energia elétrica distribuída, permitindo ao IPEN gerar energia elétrica independente (de demonstração) com base em tecnologia de células a combustível PEMFC.
- Transferência tecnológica para o segmento produtivo e garantia de fluxo de recursos para projetos de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PD&I).
- Prestação de serviços de engenharia e laboratoriais, atendendo a demandas do segmento produtivo na qualificação e certificação da tecnologia de células a combustível.
- Oferecimento de cursos e orientação a alunos de pós-graduação do Programa IPEN/Universidade de São Paulo (USP), além de cursos de treinamento em geral.
- Estudos de mercado e de impacto social, ambiental, financeiro e tecnológico na matriz energética nacional.

O programa Procel continuou crescendo, produzindo e formando recursos humanos especializados. Consequentemente, o Conselho Técnico Administrativo do IPEN aprovou, em reunião do dia 5 de novembro de 2007, a criação do **Centro de Células a Combustível e Hidrogênio**, em substituição ao Programa de Células a Combustível, como uma nova unidade administrativa de P&D do Instituto. Assim, foi criado o CCCH, sigla desta unidade, cujo primeiro gerente foi Marcelo

Linardi, que foi reconduzido, sucessivamente, exercendo esse cargo de 2007 até o final de 2013. Na sequência, assumiu o cargo Fabio Coral Fonseca, e nele permanece até a atualidade. Na Figura 3 tem-se uma visão geral dos painéis de operação de células PEMFC unitárias, marco inicial do laboratório. Em 2020 a sigla foi mudada, por questões administrativas, para SECCO.

3 Laboratório de Células PEMFC do CCCH. Crédito: Foto de Marcelo Linardi.



O ensino também foi parte integrante desse desenvolvimento. Desse modo, em 1999, foi criado o conteúdo do curso de Pós-Graduação, que foi aprovado pela USP em 2000, inserido no programa **Tecnologia Nuclear** do Instituto, nível 6, na Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). O curso tem a sigla **TNM5778** e denomina-se **Introdução à Tecnologia de Células a Combustível**. É oferecido anualmente e conta, em média, com aproximadamente dez

atendentes/ano, desde 2000. O IPEN também oferece, desde 2010, o curso de Graduação **IPN0030 - Introdução à Tecnologia das Células a Combustível e Economia do Hidrogênio**, como matéria optativa na Escola Politécnica da USP.

O IPEN possui um histórico de realizações importantes na área nuclear no Brasil. Sua experiência de gestão de PD&I e coordenação de atividades multidisciplinares resultou em importantes conquistas, tais como o domínio do ciclo do combustível nuclear, a engenharia, a construção e a operação de reatores nucleares de pesquisa, a produção de radiofármacos etc. Logo, o IPEN sempre mostrou uma vocação para a inovação tecnológica, ou seja, visando à transferência de tecnologia para o setor produtivo e/ou estatal, a exemplo dos desenvolvimentos de tecnologia nuclear nacional^{1,2,3}. Nesse caso, com o desenvolvimento de células a combustível, não foi diferente.

Uma empresa de células a combustível nasceu no IPEN, a Electrocell, e interagiu com os grupos de P&D, de maneira bastante complementar, até muito recentemente (ver Capítulo *Células a combustível*). A perfeita sinergia entre a empresa e o Instituto gerou várias inovações no país. A contribuição do Programa Nacional do setor foi também muito importante para essa sinergia, que, entretanto, foi vítima da falta de continuidade do programa (ver Capítulo *O Programa Brasileiro*). Resta a esperança de que os erros e acertos dessa história sirvam de reflexão em programas de governos futuros.

Finalizando este capítulo introdutório, vale a pena citar a realização pelo IPEN, sob iniciativa do então gerente Perrotta, de uma série de eventos de divulgação, interação e contatos na grande área da **economia do hidrogênio**, foco desta obra. Foram realizados três encontros, denominados **Encontros IPEN de Células a Combustível**, em São Paulo, no auditório do IPEN. O primeiro, em 2003, já incluía convidados externos. O segundo foi realizado em 2005; e o terceiro, em 2007. Houve grande interesse da comunidade científica e do público em geral, com aproximadamente cem participantes por evento, sempre com convidados específicos para as palestras. Nas Figuras 4, 5 e 6 são mostradas

fotografias dos quadros comemorativos desses eventos. Na segunda metade da década de 2000, os esforços para reunir a comunidade da área foram concentrados pela Unicamp, na realização de seus famosos *workshops* internacionais, que tinham o grande mérito de congregar, de maneira eficiente, toda a comunidade científica e política da área, com convidados nacionais e *experts* estrangeiros. Denominava-se **International Workshop on Hydrogen and Fuel Cells** e recebeu a sigla: **WICaC**; em português, *Workshop* Internacional de Células a Combustível e Hidrogênio. Foi realizado de 2002 a 2012, em seis edições. O IPEN ainda organizou, em 2006, conjuntamente com o Instituto Nacional de Tecnologia (INT), situado no Rio de Janeiro, o evento denominado **1º Encontro Brasileiro de Energia do Hidrogênio**. As palestras de convidados nacionais e internacionais foram proferidas tanto em São Paulo quanto no Rio de Janeiro e contaram com a participação ativa de membros do Governo Brasileiro, do MME e do MCT.

4 Primeiro Encontro IPEN de Célula a Combustível, 2003. Crédito: Foto de Edvaldo Fonseca.



1º Encontro sobre
Célula a Combustível
22 e 24 de outubro de 2003

ipen
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

COORDENAÇÃO: José Augusto Perrotta	COLABORADORES: Gelson Toshio Otani Sueli Cunha Santos Maria do Rosário Ferreira Eduardo Shitakubo Luiz Fernando Grespan Setz Marcelo Yoshizaki Matheus Chianca Ferreira Reinaldo A. Vargas Rubens Chiba Sandra Rodrigues Brandão Thais Aranha de Barros Santoro Wajliria Gomes dos Santos Margarete Lopes Bustos
ORGANIZAÇÃO: Cristiane A. Barros de Menezes Desirée M. Zouain Élis de Oliveira Lima Filho Fabio Coral Fonseca Fátima M. S. de Carvalho Izaura Borges de Souza Maxcelo Linardi	

2º Encontro sobre



17 a 19 de outubro de 2005



COORDENAÇÃO: Marcelo Linardi

ORGANIZAÇÃO: Cali Mohamed Farra Filho
Eliana L. Godói Chibone
Élio de Oliveira Lima Filho
Estevan V. Spinace
Fabrício Cural Fonseca
Fátima M. S. de Carvalho
Margarita Lopes Buitos
Valdemar Ferreira Dias

COLABORADORES: Alexandre Bedart de Andrade
Gustavo Schettep
Joeliana Zini
Luiz Fernando dos Santos
Luiz Fernando Grespan Sietz
Martha Lucia Mora Bejavano
Rafael Henrique Lazzari Garcia
Rafael Augusto Vinagre
Renata Alves Butler
Rosely dos Reis Orsini
Rubens Chiba

CPQ/IPEN:
Dr. José Carlos Bressiani

MCT:
Dr. Adriano Duarte Filho

MME:
Dra. Egineia Céliada de Santana Araújo

5 Segundo Encontro IPEN de Célula a Combustível, 2005. Crédito: Foto de Edvaldo Fonseca.

3º Encontro sobre



29 e 30 Novembro de 2007



Coordenação: Marcelo Linardi
Organização: Estevan V. Spinace
Eliana L. Godói

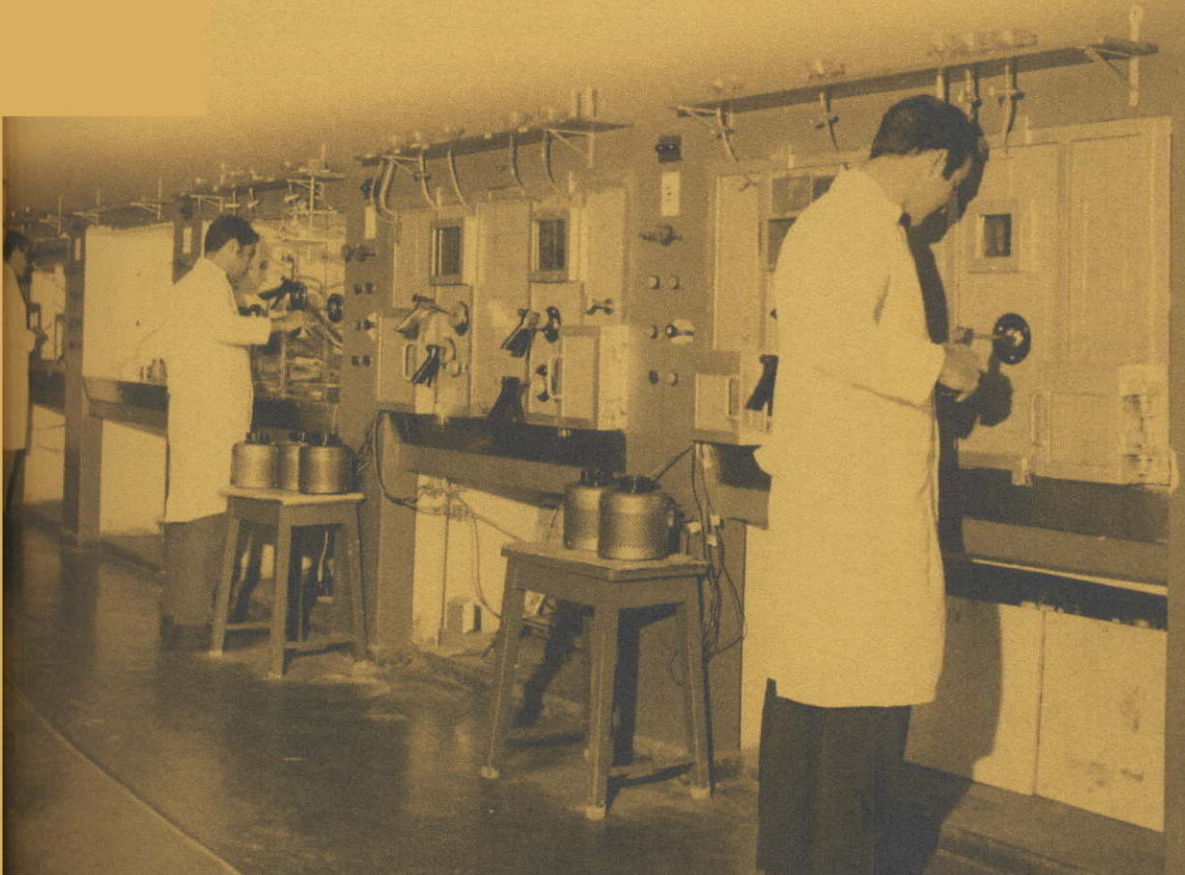
Colaboradores: Margarida J. Saeki
Alexandro Gellert Paris
Reynaldo Assunção Vargas
Walter Kenji
Ermete Antolini
Luiz Antônio Waack Barbace

6 Terceiro Encontro IPEN de Célula a Combustível, 2007. Crédito: Foto de Edvaldo Fonseca.

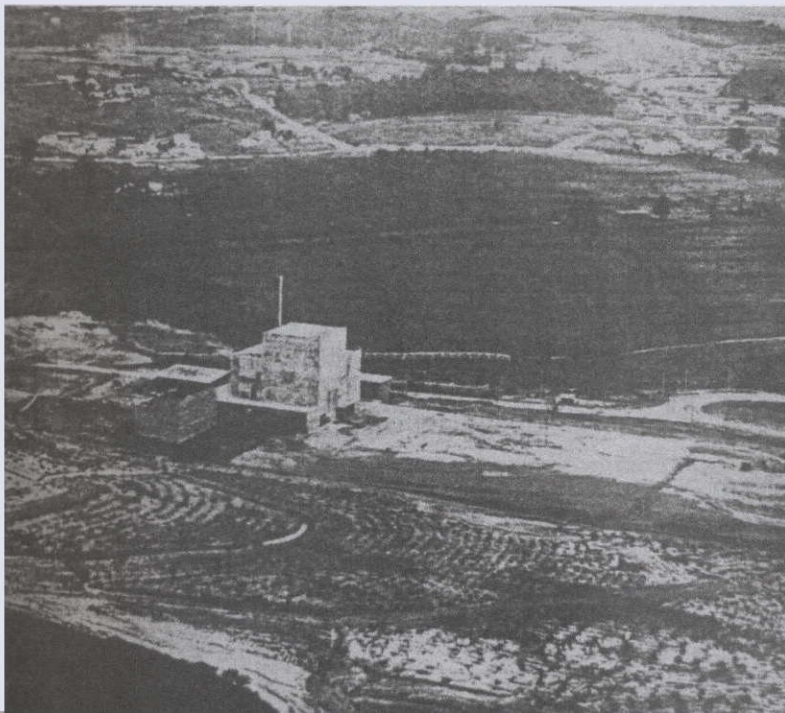
Referências bibliográficas deste capítulo

1. LINARDI, M. (org.). *O IPEN e a inovação tecnológica*. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2016.
2. LINARDI, M. (org.). *O IPEN e a saúde*. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2019.
3. LINARDI, M. (org.). *O IPEN e a nanotecnologia*. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2020.
4. RODRIGUES, C. Comunicação pessoal. [s.d.].
5. WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
6. LINARDI, M.; WENDT, H.; ARICÓ, E. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n.3, p. 470-476, 2002.
7. LINARDI, M. *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*. São Paulo: Artliber, 2010.

Breve histórico institucional



O IPEN foi fundado em agosto de 1956 em uma parceria entre a USP e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), que envolvia a instalação, em São Paulo, de um reator nuclear de pesquisas. Inicialmente foi nomeado como Instituto de Energia Atômica (IEA), com a missão de realizar pesquisas na área nuclear. O reator nuclear IEA-R1, inaugurado em 1958 (Figuras 1 e 2), foi o primeiro a operar no hemisfério sul, fruto do **Programa Átomos para a Paz**, proposto na ONU, em 1953, pelo então presidente norte-americano Dwight Douglas Eisenhower¹.



1 Vista aérea da região do reator nuclear de pesquisa do Instituto de Energia Atômica, na época da construção (1955). Crédito: Zoli, cedida pelo piloto Cintra Gordinho.



2 Reator Nuclear de Pesquisa IEA-R1 em operação, com a característica radiação eletromagnética azul, denominada *Tcherenkov*, que ocorre quando uma partícula carregada eletricamente atravessa um meio isolante a uma velocidade superior à da luz nesse meio. Crédito: Foto de Marcello Vitorin.

O IPEN é, atualmente, uma autarquia estadual vinculada à Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo (SDECT), associado à USP em sua finalidade de ensino e, desde novembro de 1982, gerido técnica, administrativa e financeiramente pela CNEN. Por sua vez, a CNEN está vinculada ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) do Governo Federal. O IPEN, localizado no *campus* da USP, ocupa uma área de cerca de 500.000 m², e seus laboratórios e instalações totalizam 102.000 m² de área construída¹.

Academicamente, o IPEN possui, desde 1976, um programa de pós-graduação em **Tecnologia Nuclear**, vinculado à USP, que obteve **nota 6** da Capes, portanto de excelência, e está credenciado para mestrado e doutorado. Essa avaliação da Capes tem sido mantida ao longo dos seus 45 anos. O programa já outorgou, até 2020, cerca de 3 mil títulos: 2 mil mestrados e mil doutorados. Em 2016 foi regulamentado o programa de pós-doutorado, para incentivar a vinda de profissionais que pudessem contribuir com as pesquisas desenvolvidas no IPEN (Figura 3)².

A instituição também foi responsável pelo Mestrado Profissional **Lasers em Odontologia**, em parceria com a Faculdade de Odontologia da USP (FO/USP). No período de vigência, de 1999 a 2012, foram outorgados 164 mestrados. Esse programa foi considerado modelo pela Capes, em sua categoria¹.

Em 2018, foi aprovado pela Capes um novo programa de Pós-Graduação no IPEN, de caráter profissional (*stricto sensu*), como desdobramento do programa existente. Diferentemente do Programa Tecnologia Nuclear, o novo programa não está vinculado à USP, portanto tem a governança no próprio IPEN. Com o nome de **Tecnologia das Radiações em Ciências da Saúde**, contempla, inicialmente, apenas o mestrado profissional, que compartilhará parte dos docentes do programa anterior. As atividades desse novo programa iniciaram-se em agosto de 2019. Em 2021, já contava com a primeira defesa de dissertação e somava 26 alunos².

O IPEN possui também um programa de iniciação científica para alunos de graduação, com o objetivo de estimular os jovens a ingressar na carreira de investigação científica. O instituto oferece, desde 2000, disciplinas optativas para estudantes de graduação da USP, sendo que 33 disciplinas foram credenciadas pela Universidade.

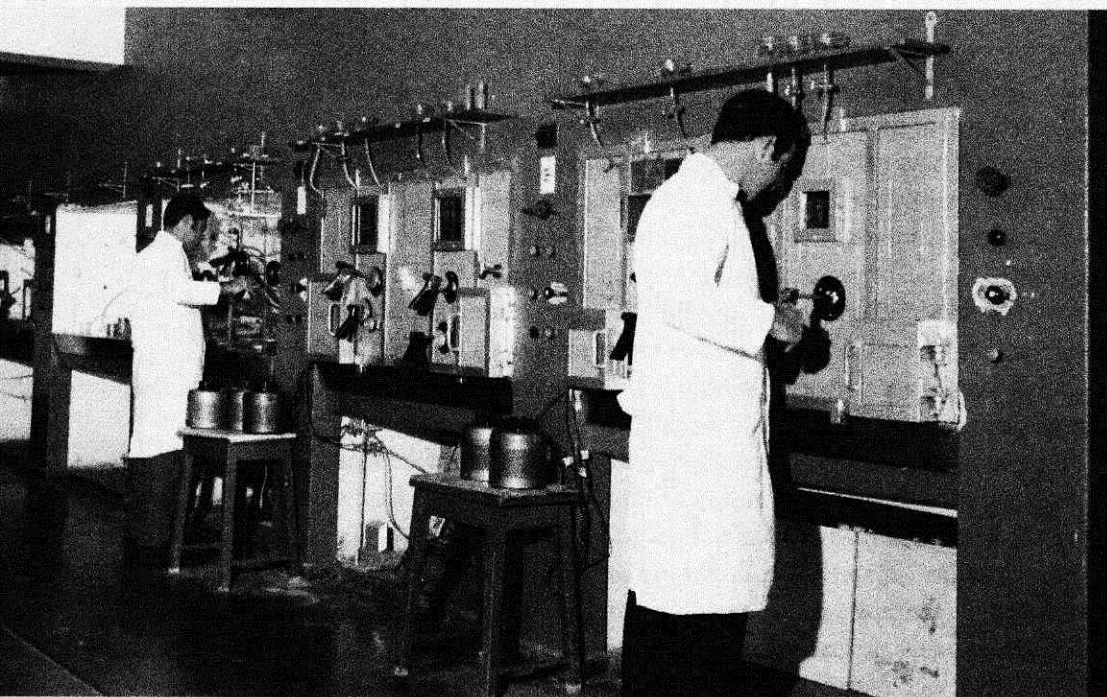
Em 2021, o Instituto contava com aproximadamente 600 funcionários, dos quais 200 são pesquisadores doutores. Dentre estes, cerca de cem estão credenciados a orientar alunos de pós-graduação em diversos níveis. A produção científica pode ser sumarizada, em média, por ano, em 250 artigos em revistas internacionais arbitradas, e com a formação de 50 doutores e 80 mestres. A geração de patentes varia muito ao longo dos anos, mas vem crescendo desde a década de 2000.



3 Bolsista de pós-doutorado, sob supervisão dos pesquisadores do IPEN, realizando síntese de nanopartículas metálicas. Crédito: Foto de Lucas Freitas de Freitas.

4 Células quentes (*hot cells*), utilizadas na produção de radiofármacos no início das atividades institucionais na área, nas décadas de 1950 e 1960. Fonte: Acervo do IPEN.

A Instituição é um polo gerador de ideias, inserida na comunidade USP, cogestora de uma incubadora de empresas de base tecnológica e cercada de uma gama de indústrias, de portes diversos, na região metropolitana. Congrega, assim, vários elementos para um solo fértil na geração de inovação tecnológica. Desde a sua criação, foi a grande responsável pelo desenvolvimento da energia nuclear no Brasil, realizando pesquisas, criando tecnologias, produtos e prestando serviços, que contribuíram para o desenvolvimento social e econômico do país. O IPEN é também referência nacional no setor de produção de materiais radioativos para a medicina nuclear³ (Figura 4) e nascedouro de grandes projetos nacionais, como o do ciclo do combustível nuclear e, em parceria com a Marinha Brasileira, do submarino de propulsão nuclear. Atualmente, participa do projeto do Reator Multipropósito Brasileiro (RMB), da CNEN (ver *ANEXO II*).



A partir da década de 1990, outras áreas, além da área nuclear, de interesse da C&T&I nacionais, foram incorporadas ao portfólio de P&D do IPEN, entre elas: materiais, *lasers*, biotecnologia, energias renováveis, nanotecnologia⁴ e meio ambiente. Na área de energias renováveis, destacam-se os dois grupos de P&D em células a combustível dos tipos PEMFC e SOFC, e o grupo de desenvolvimentos de processos de obtenção de hidrogênio. Esses grupos são o foco deste livro.

A atuação sempre teve como foco as demandas atuais de C&T&I nacionais e do mercado, que se juntam àquelas que se mantiveram nas áreas da ciência, tecnologia e aplicações nucleares e radiofarmácia. Assim, o Instituto, dispondo de um quadro de pesquisadores especializados, tornou-se também referência nacional naquelas áreas correlatas à atividade nuclear, destacando-se sua atuação em áreas como materiais avançados, nanotecnologia, meio ambiente, *lasers* e aplicações, biotecnologia, células a combustível e hidrogênio, aplicações diversas das radiações, entre outras.

Os resultados efetivos dessa história se identificam nas várias áreas do conhecimento, com repercussões importantes na melhoria de qualidade de vida da sociedade brasileira e no desenvolvimento econômico do país. Os resultados geram reflexos também na agenda de inovação no Brasil, pelo seu desdobramento para a melhoria da competitividade e o atendimento das empresas brasileiras em vários setores da economia.

Referências bibliográficas deste capítulo

1. LINARDI, M. (org.). *O IPEN e a inovação tecnológica*. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2016.
2. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN). *Página institucional*. Disponível em: www.ipen.br. Acesso em: 29 nov. 2021.
3. LINARDI, M. (org.). *O IPEN e a saúde*. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2019.
4. LINARDI, M. (org.). *O IPEN e a nanotecnologia*. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2020.

Infraestrutura e ensino



O IPEN é, hoje, um grande instituto de pesquisas com forte caráter multidisciplinar. Essa particularidade, associada a equipamentos de porte único no Brasil, contribui para o surgimento de linhas de pesquisa inéditas e inovadoras. Tais equipamentos únicos são relacionados à utilização das radiações ionizantes, seja para caracterizações físicas, químicas ou isotópicas, seja para imagens ou, ainda, para modificações estruturais, esterilizações, indução de reações nucleares etc. Os principais equipamentos de porte dessa categoria para a produção e a pesquisa disponíveis no IPEN são listados a seguir¹.

Reator nuclear de pesquisas (IEA-R1), de 4,5 MW térmicos de potência. O reator IEA-R1 atingiu sua primeira criticalidade em 16 de setembro de 1957 e vem operando regularmente desde então. É um reator de pesquisa tipo piscina, moderado e refrigerado a água e que utiliza elementos de berílio e grafite como refletores. Atualmente opera em ciclos de 64 horas contínuas semanais a 4,5 MW de potência e permite irradiar materiais com fluxos de nêutrons térmicos de até $1,0 \times 10^{14}$ n/cm².s e nêutrons epitérmicos e rápidos da ordem de 10^{13} n/cm².s. Dispõe de 144 posições no núcleo para irradiações longas, um sistema pneumático para irradiações curtas (de até 5 minutos) e nove tubos de irradiação horizontais (*beam holes*) que fornecem feixes de nêutrons colimados para experimentos de física nuclear, física de estado sólido, pesquisas em terapia de câncer por captura de nêutrons em boro e serviços de neutrografia.

Reator nuclear de pesquisa de potência zero (IPEN/MB-01) (Figura 1). Esse reator foi fruto de uma parceria entre a CNEN e o então Ministério da Marinha, por meio do IPEN e da então Coordenadoria de

Projetos Especiais (Copesp), atual Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP). O reator entrou em operação em 9 de novembro de 1988. O projeto envolveu tanto a parte neutrônica, blindagem e instrumentação nuclear quanto seus sistemas auxiliares. Os grupos de operação do reator IPEN/MB-01, de física de reatores, de termo-hidráulica, de segurança nuclear e outros, possuem um histórico único no desenvolvimento da tecnologia nuclear no Brasil. Além disso, o Instituto participou ativamente no comissionamento desse reator. Em 2019, seu núcleo foi substituído, com o apoio financeiro da Finep, num programa envolvendo o IPEN, a empresa Amazul e o CTMSP, para adaptar um núcleo similar ao do RMB (ver *ANEXO II*). Sua concretização mostra a capacidade científica e tecnológica dos diversos órgãos de pesquisas nucleares do Brasil, sendo um instrumento fundamental não só para a validação da metodologia de cálculo do RMB mas também para a realização de diversos outros experimentos de alta tecnologia.

1 Visão externa do Reator Nuclear de Pesquisa IPEN/MB-01, cuja segunda e mais recente configuração do núcleo obteve sua primeira criticalidade no dia 3 de março de 2010, contendo 19 elementos combustíveis de siliceto de urânio (USi) com enriquecimento a 19,75%, tipo placas, idênticos aos mesmos do reator do projeto RMB (ver *ANEXO II*). Crédito: Foto de Leslie de Molnary.



- Acelerador cíclotrons de 30 MeV da Ion Beam Applications (IBA, Bélgica) (Figura 2). Adquirido em 1998, o *Cyclone 30* pode acelerar prótons com energias entre 15 MeV e 30 MeV e corrente de feixe de até 350 μA . O ^{18}F , radioisótopo produzido em um acelerador cíclotron que apresenta meia-vida (T) menor do que duas horas, está associado à deoxiglicose (ou ^{18}F -FDG). O ^{18}F -FDG é empregado em exames oncológicos, cardiológicos e neurológicos com uma qualidade de imagem alta para as tecnologias desenvolvidas até o momento. O IPEN foi pioneiro no Brasil na produção de ^{18}F , sendo o indutor da proliferação de seu uso. Esse radionuclídeo revela, pela emissão de pósitrons, as áreas do organismo com metabolismo intenso de glicose, como o cérebro, o coração e os tumores, mesmo em estágio muito inicial. A imagem das interações da radiação emitida pelo radionuclídeo é obtida por meio de uma câmera de Tomografia por Emissão de Pósitron (sigla PET, em inglês) ou, ainda, Tomografia Computadorizada por Emissão de Fóton Único (sigla SPECT, em inglês).



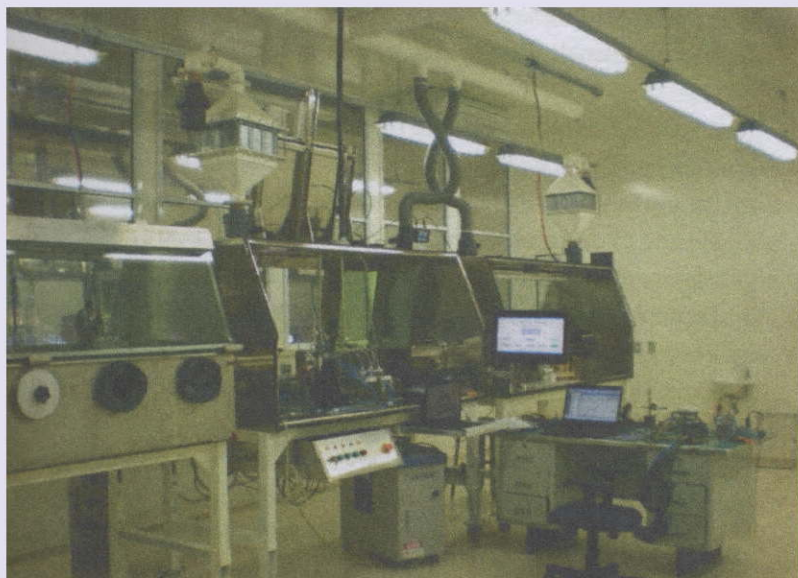
- Acelerador cíclotrons Cyclone-18, de 18 MeV (IBA, Bélgica). O IPEN inaugurou, em 2004, as instalações para a operação do cíclotron chamado *Babyciclotron*. Esse equipamento é totalmente dedicado à geração de flúor para a produção de radiofármacos para medicina nuclear. O Cyclone-18 é um acelerador de íons negativos com energia fixa de 18 MeV e é capaz de irradiar materiais com feixe de prótons com intensidades de corrente de até 100 μA . O equipamento

2 Acelerador Cíclotrons Cyclone 30, de 30 MeV, da Ion Beam (IBA, Bélgica). Crédito: Foto de Henrique Barcellos de Oliveira.

possui oito saídas de feixe, aos quais podem ser acoplados os respectivos porta-alvos. Além do ^{18}F , o Cyclone-18, com porta-alvos apropriados (não disponíveis atualmente), pode ser utilizado para produzir ^{13}N , ^{11}C , ^{124}I , ^{76}Br , ^{64}Cu , ^{89}Zr e ^{86}Y .

- Dezesseis celas controladas de processamento de radiofármacos em operação e outras 14 celas novas em processo de instalação (*hot cells*). A medicina nuclear é uma especialidade que utiliza radioisótopos ou radiotraçadores para o diagnóstico ou tratamento de doenças. Eles estão entre as melhores ferramentas nas modalidades diagnósticas para a detecção de câncer. O $^{99\text{m}}\text{Tc}$, que é biocompatível e possui meia-vida de 6 horas, posiciona-se como um dos principais isótopos utilizados para a marcação de anticorpos e um dos mais utilizados em medicina nuclear, em função de suas características físicas adequadas. O $^{99\text{m}}\text{Tc}$ decai por transição isométrica, emitindo fótons de energia 140 keV, os quais são adequados para a detecção e o estudo de imagens¹. O $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é o principal radiofármaco produzido, hoje, no IPEN, para mais de 400 hospitais e clínicas do Brasil. O manuseio seguro e a produção de *kits* geradores de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ somente são possíveis em instalações apropriadas, específicas do IPEN.
- Uma cela de produção de ^{192}Ir para braquiterapia de alta taxa de dose (Figura 3). Equipamentos em fase de instalação. Nessa cela serão produzidos no IPEN *pellets* de ^{192}Ir para tratamento de câncer. No tratamento por braquiterapia, as cápsulas radioativas são inseridas diretamente em tumores, possibilitando uma irradiação em doses mais elevadas, pois, sendo localizada, preserva parcialmente tecidos periféricos.

- Irradiador multipropósito de ^{60}Co . Em 2002, objetivando difundir o processamento por radiação nos processos produtivos industriais, foram consolidados no IPEN o projeto e a construção de um Irradiador Multipropósito de ^{60}Co , com tecnologia nacional. Essa unidade se encontra em operação desde 2004. A instalação tem uma capacidade licenciada pela CNEN de 37 PBq (1 MCi) e uma atividade instalada de aproximadamente 12,3 PBq (0,3 MCi), em 2015. Dessa forma, a instalação tem apoiado tanto a pesquisa como a inovação, ou seja, o setor produtivo. Como exemplos de materiais irradiados para pesquisa com grande potencial em inovação podem ser citados: alimentos, cachaça, polímeros, hidrogéis, efluentes líquidos e sólidos, vírus, insetos, fungos e leveduras, fertilizantes orgânicos, concreto, contaminantes ambientais, compostos de grafeno etc. Um aspecto muito interessante desse equipamento é seu uso para desinfestação e desinfecção de bens culturais, como livros, pinturas, molduras, plumagem indígena, esculturas, tecidos etc.



3 Células quentes (*hot cells*) concebidas no IPEN para manipulação de materiais radioativos no Laboratório de Produção de Fontes Radioativas para Radioterapia. Crédito: Foto de Maria Elisa Chuery Martins Rostelato.

- Dois aceleradores de elétrons. No final da década de 1970, um acelerador industrial de elétrons modelo DC100/25/4, com energia máxima de 1,5 MeV e corrente de feixe máxima de 25 mA, foi instalado no IPEN, sendo o primeiro no Brasil. Nos anos de 1980 iniciaram-se os primeiros ensaios e testes de irradiação de elétrons em materiais. Na década de 1990, o IPEN instalou mais um acelerador de 1,5 MeV com corrente de feixe máxima de 65 mA. O Instituto oferece apoio a diversas instituições de pesquisa, universidades e empresas no desenvolvimento de pesquisas que utilizam a tecnologia de processamento por radiação com feixes de elétrons.
- Difrátômetro de nêutrons de alta resolução. Projetado no final da década de 1970, esse equipamento foi inteiramente construído pelo IPEN e nos anos 2000 passou por uma grande modernização, possibilitando a realização de medidas de amostras em pó. Possui porta-amostras de vanádio com volumes que variam entre 0,5 e 6,5 cm³. Tem resolução angular típica da ordem de 0,5 grau e amplitude angular (2θ) entre 15° e 160°. Utiliza nêutrons de comprimento de onda de 1,4 Å e o fluxo de nêutrons na amostra é da ordem de 5×10^4 cm⁻².s⁻¹.
- Tomógrafo para imageamento com nêutrons. O equipamento para imageamento, projetado e construído pelo IPEN, está instalado no reator nuclear IEA-R1. O tomógrafo permite o estudo da estrutura interna de materiais ricos em hidrogênio (orgânicos, adesivos, sangue, água, óleos), por meio de diversas técnicas: radiografia, radiografia de materiais com pouca espessura, tempo real e tomografia. Para o tempo real, a resolução em tempo é de 1 s, e a espacial máxima é de aproximadamente 200 μm.
- Equipamentos de metrologia nuclear. A metrologia das radiações e seus laboratórios foram criados no IPEN no início da década de 1960, com o objetivo de dar apoio ao Serviço de Proteção Radiológica no atendimento aos requisitos internacionais de Segurança Radiológica.

A metrologia é fundamental para que sejam mantidos níveis adequados de segurança, de forma a dar suporte a medições que abrangem as áreas de indústria, meio ambiente, agricultura, geração de energia e saúde. Suas ações envolvem dosimetria termoluminescente, monitoração individual, interna e externa *in vivo*, desenvolvimento de novos materiais dosimétricos, calibração de instrumentos detectores de radiação e dosímetros clínicos, dosimetria de doses altas e cálculo de dose. Também realiza serviços de monitoração ambiental e de área.

- Equipamentos para manuseio de rejeitos radioativos. O IPEN dispõe de um setor para rejeitos radioativos, encarregado de dar destino adequado e seguro a todo rejeito radioativo gerado tanto na produção quanto na pesquisa no Instituto, segundo todas as normas do setor. Essa área também presta serviços exclusivos, de alto valor agregado, a usuários de materiais radioativos das áreas industrial, médica e de pesquisa.

Além dessa lista específica que envolve radiações, o IPEN dispõe de outros equipamentos importantes, de porte, úteis em P&D, especialmente para nanotecnologia, como:

- STM-SNOM (HORIBA, França). SNOM (*scanning near-field optical microscopy*), associado à espectroscopia de infravermelho (micro-FTIR). A microscopia óptica de varredura por campo próximo fornece uma variedade de métodos de análise de superfície para a caracterização física de materiais, associados à espectroscopia óptica para determinação da estrutura nanométrica e da composição química das moléculas. A visualização de moléculas individuais com reconhecimento químico é um objetivo de longa data em catálise, nanotecnologia molecular e biotecnologia. O sistema STM-SNOM permite resolução abaixo de um nanômetro. Essa característica torna-se possível pela capacidade de sintonia extremamente precisa fornecida pelo microscópio de tunelamento de varredura.

- *Laser* de pulsos ultracurtos de Ti:Safira para produção de nanopartículas metálicas. Modelo Element PRO 400, da Femtolasers Produktions GmbH, com emissão polarizada centrada em 800 nm, largura temporal de 10 fs, energia por pulso de ~ 6 nJ e taxa de repetição de 85 MHz. Esse feixe é injetado em um sistema amplificador multipasso de um estágio, também de titânio-safira, modelo Femtopower Double 10 kHz, da Femtolasers. Após passar por esse amplificador, o feixe ainda apresenta polarização vertical, mas com energia de aproximadamente 200 mJ e taxa de repetição de 10 kHz. O feixe amplificado é, então, injetado no sistema opto-mecânico modelo PRJ0221-Femtolasers, da Lasea - Laser Engineering Applications. Nesse sistema, o feixe é levado até a lente de focalização, a qual produz um ponto focal sobre a superfície da amostra processada. Essa amostra é colocada sobre um estágio translador de três eixos, com precisão nanométrica e controlado por programação ISO de códigos G. O sistema ainda incorpora monitor de energia, controle da taxa de repetição, visor da área processada e possibilita a expansão espacial do feixe em até cinco vezes. Esse sistema permite a microusinagem em uma gama muito grande de materiais, com dimensões micrométricas e precisão nanométrica, além de poder ser utilizado para ablacionar metais e produzir nanopartículas como produto dessa ablação.
- Espectrômetro FTIR Cary 660 (Agilent), acoplado a um microscópio FTIR 620 (Agilent) com detector *focal plane array* de 32 × 32 pixels (área de pixel de 5.5 × 5.5 mm). Esse sistema de imagem espectral por microespectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier constrói imagens no infravermelho de amostras que, para o caso de tumores, são correlacionadas com a imagem histológica da amostra e permitem acompanhar a eficácia do tratamento do tumor com nanopartículas, entre outras aplicações.

- Analisador de distribuição de tamanho de partículas Litesizer™ 500 (*Anton-Paar*). Este é um instrumento para caracterização de nano e micropartículas em dispersões e soluções, que pode determinar o tamanho da partícula, o potencial zeta e a massa molecular, por meio da medição da dispersão de luz dinâmica (DLS), da dispersão de luz eletroforética (ELS) e da dispersão de luz estática (SLS). O equipamento também é capaz de realizar medição do índice de refração da amostra.
- Analisador de superfície ASAP 2020, da Micromeritics. As propriedades de superfícies são fundamentais para diversas áreas de pesquisas associadas a catálise, cromatografia, deposições em superfícies, nanomateriais, entre outras. Uma das medidas fundamentais em relação a essas superfícies corresponde à área superficial específica e à porosidade do material (tamanho, volume e distribuição de tamanho de poros). A magnitude dessa área está relacionada diretamente à reatividade do material. O modelo é equipado com duas estações independentes de tratamento de amostras e uma estação de análise, que funcionam simultaneamente, um medidor específico de pressão de saturação, seis entradas de gás de análise e uma entrada de gás hélio, para medida do volume vazio do tubo da amostra, além de sistemas de vácuo independentes, para análise e tratamento simultâneo da amostra. Entre as técnicas disponíveis estão área de superfície BET, isotermas de adsorção e dessorção, área de superfície de Langmuir, volume total de poros, área e volume de mesoporos BJH.
- Mini *spray dryer* Büchi B-290. Este equipamento permite a produção de nanopartículas pela técnica de nebulização, cujo processo de formação de partículas se baseia na pulverização de uma solução ou suspensão de polímero em uma câmara de secagem.

- Cinco microscópicos eletrônicos de varredura (MEV) – marcas Hitachi, Philips e Jeol –, sendo um de alta resolução com canhão de elétrons por emissão de campo com detector de espectroscopia de dispersão em energia (EDS) acoplado.
- Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) – modelo JEM 2100, marca Jeol – e um microscópio de varredura por sonda – modelo Multimode 8, marca Bruker. Ambos são essenciais para a caracterização de nanomateriais, incluindo materiais nanoestruturados, estudos como determinação de formas, composição, estrutura cristalina e distribuição de tamanhos de nanopartículas, nanotubos, nanofios e nanocompósitos. Desde 2014 essas instalações possuem Sistema de Gestão de Qualidade, segundo a norma NBR ISO/IEC 17025, que confere ao laboratório rastreabilidade, confidencialidade e imparcialidade nas análises, validadas com a utilização de materiais de referência certificados para a conferência e a calibração dos microscópios.
- Sistema de deposição a *laser* pulsado *Laser* Excimer, 248 nm e 700 mW (Twente Solid State Technology B.V., Holanda). Este equipamento permite a deposição de filmes finos, incluindo nanocamadas, em câmara de vácuo, com aquecimento de até 800°C.
- Equipamentos de caracterização de nanopartículas diversos: espectrômetro PAC digital com quatro detectores de LaBr, marca Saint Gobain, modelo 1 POL. Espectrômetro PAC analógico com quatro detectores de BaF, marca HIL, modelo 4DT. Espectrômetro de HPGe com aquisição digital, marca Canberra.

Além de seu parque de equipamentos e instalações peculiares, o Instituto possui outras particularidades, que colaboram, de maneira enfática, com o ambiente de PD&I e, conseqüentemente, com seu sucesso. Entre elas destacam-se o fato de sediar a Incubadora de

Empresas de Base Tecnológica de São Paulo USP/IPEN e o de possuir políticas de Equipamentos Multiusuários e um Escritório de Gestão de Projetos.

A existência, no *campus* do IPEN, da Incubadora de Empresas de Base Tecnológica de São Paulo USP/IPEN², gerenciada pelo Centro de Inovação, Empreendedorismo e Tecnologia (CIETEC), certamente contribui com o ambiente inovador do Instituto. A incubadora possui objetivos específicos para fortalecer a agenda do empreendedorismo inovador no país, incentivando e apoiando a criação de micro e pequenas empresas nascentes (*startups*). Essas empresas são intensivas em conhecimento, e os indicadores de desempenho da incubadora, nesses seus mais de 24 anos de existência, identificam resultados que a colocam entre as mais relevantes incubadoras no Brasil e no exterior. Em 2020, a Incubadora abrigava cem empresas, com faturamento total aproximado de R\$ 43 milhões³.

O Sistema de Equipamentos Multiusuários Institucional foi definido pela Circular CNEN/IPEN nº 035, 8 de dezembro de 2015⁴, que também institui a Comissão Consultiva para esse fim. O sistema tem como propósito normatizar a utilização multiusuária de equipamentos para apoio aos pesquisadores ou alunos, internos ou externos ao IPEN, bem como para a prestação de serviços a empresas. A disponibilização dos equipamentos é realizada por meio do Portal do IPEN na internet, onde também estão listados os serviços específicos oferecidos e os critérios de uso, além dos valores cobrados a título de ressarcimento de despesas e da forma de pagamento, se for o caso. Para grupos de P&D, há possibilidade de parcerias, sem custo.

O Escritório de Gestão de Projetos (EGP) tem por objetivo maior apoiar os pesquisadores no gerenciamento administrativo e operacional de projetos científicos e tecnológicos, a partir da elaboração do projeto e da captação de recursos financeiros, em instituições de fomento, até a prestação de contas final de cada projeto⁴. A visão do EGP do IPEN é a de trabalhar junto ao corpo técnico para que seja feito o gasto otimizado do recurso público alocado para cada projeto, dentro dos parâmetros

definidos pela lei e pelos regulamentos das entidades financiadoras. O EGP do IPEN está credenciado na Fapesp para atuar como Escritório de Apoio Institucional ao Pesquisador (EAIP).

O IPEN possui há 45 anos um Programa de Pós-Graduação Acadêmico (*stricto sensu*), **Tecnologia Nuclear**¹, na grande área Engenharias II da Capes, visando ao aprimoramento científico dos diplomados em vários cursos de graduação, vinculado à Pós-Graduação da USP, por meio da Portaria USP nº 905, de 16 de março de 1976.

O programa de Pós-Graduação em **Tecnologia Nuclear** tem por finalidade a formação de pesquisadores em nível de mestrado e doutorado no campo nuclear, incluindo as áreas correlatas (Figura 4). Recomendado pelo Ministério da Educação e Cultura (MEC), por meio da Capes, obteve no decorrer dos últimos anos o **conceito 6** nos cursos de mestrado e doutorado, o que o coloca como curso de excelência. Esse tradicional programa contava, em 2020, com um total de **441 alunos** nos níveis de mestrado e doutorado. A ele o Instituto associou seu **Programa de Iniciação Científica e Tecnológica (PICT)**, que agregava, em 2020, cerca de **153 alunos**¹. São objetivos principais do PICT: despertar a vocação científica e incentivar novos talentos potenciais entre estudantes de graduação; constituir um instrumento de formulação de política de iniciação à pesquisa para alunos de graduação; e estimular a maior articulação entre a graduação e a pós-graduação. São três as áreas de concentração abrangidas pelo Programa de Tecnologia Nuclear: (1) Aplicações; (2) Materiais; e (3) Reatores.

O caráter multidisciplinar do curso o insere, especialmente, em várias linhas de pesquisa com foco na área da saúde, como (a) medicina nuclear; (b) radiologia; (c) radiofarmácia; (d) aplicações de fontes radioativas, em especial para diagnóstico e tratamento de câncer; (e) nanocompósitos para liberação de fármacos; (f) efeitos biológicos da radiação; (g) meio ambiente e saúde; e (h) materiais em saúde.



4 Bolsistas de mestrado e doutorado recebem orientação de cerca de cem pesquisadores do IPEN, em diversas áreas do conhecimento. Crédito: Foto de E. R. Paiva.

Nas áreas correlatas, o Programa dispõe de linhas de pesquisa em diversas áreas do conhecimento, como aplicações de *lasers* e fotônica; síntese de hormônios humanos e suas aplicações; estudos de imunologia e atenuação de toxinas pela radiação ionizante; estudos de proteção radiológica aos trabalhadores das áreas nucleares; estudos na área da Saúde Pública, como água potável, esgotos e lodos de estações de tratamento de esgotos, utilizando a radiação ionizante proveniente de aceleradores industriais de elétrons; estudos para desinfestação de flores e alimentos; estudos para síntese de biomoléculas de interesse farmacológico, como proteínas, peptídeos e polímeros etc.

Em 2020 foram alcançados, nesse Programa IPEN/USP, o número total de **3 mil teses e dissertações de doutorado (mil) e mestrado (2 mil)**. Esse é um dos maiores Programas da USP, em produção e qualidade^{1,5}.

Em 2018 foi aprovado pela Capes um novo programa de Pós-Graduação no IPEN, de caráter profissional (*stricto sensu*). Diferentemente do Programa Tecnologia Nuclear, o novo programa não está vinculado à USP, portanto tem a governança no próprio IPEN.

Chamado **Tecnologia das Radiações em Ciências da Saúde**¹, contempla, inicialmente, apenas o mestrado profissional, que compartilha parte dos docentes do programa mais antigo. As atividades desse novo Programa iniciaram-se em agosto de 2019 e contavam, em 2021, com cerca de **26 alunos**¹.

A nova proposta de programa de Mestrado Profissional foi uma consequência natural do Programa Acadêmico, bem estabelecido, em função da crescente demanda por titulação de profissionais médicos e demais profissionais, atuando nas áreas da saúde, com claro perfil e demanda na modalidade profissional. Visa contribuir com o setor produtivo, incrementando sua competitividade e produtividade. Outro aspecto importante é o fato de o IPEN manter convênio formal de cooperação técnico-científica com diversas instituições da área de saúde no Brasil e no exterior, além de diversos projetos da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), envolvendo vários países, principalmente da América Latina.

Devido ao fato de o IPEN ser uma instituição pública, a concretização desse curso com o passar dos anos contribuirá, ainda, para o equacionamento e a solução de dois grandes gargalos na área da saúde atualmente: (a) o paciente usuário do Sistema Único de Saúde (SUS) tem enorme dificuldade de acesso à medicina nuclear; e (b) a produção industrial de radiofármacos ainda é muito tímida quando comparada a outros países com perfil econômico semelhante ao do Brasil.

Esse novo Programa Institucional de Pós-Graduação vai, diretamente, ao encontro da *expertise* e da atividade principal do IPEN atualmente, ou seja, o desenvolvimento, a produção e a distribuição de radiofármacos para diagnóstico e terapia em medicina nuclear⁵, que o faz conhecido em todo o Brasil. São mais de **2 milhões de procedimentos/ano** em medicina nuclear no país, com produtos produzidos no IPEN e distribuídos para **430 hospitais e clínicas**. Os investimentos na produção de radiofármacos no Brasil são crescentes, e a demanda por pesquisas, incluindo nanorradiofármacos, é ainda maior. Com a regulamentação e a liberação da exploração (em parte) do setor pela iniciativa privada,

a necessidade de conhecimento em relação a novos produtos tornou-se crucial. Algumas pesquisas na área, atualmente, apontam na direção da nanotecnologia. O IPEN, com sua infraestrutura e capacitação humana únicas, já está contribuindo para esse importante desenvolvimento.

O Instituto atua nas áreas de energia e saúde^{2,5}, majoritariamente. Somam-se a estas, de interesse do novo programa, as áreas de biofotônica, física-médica e nanobiomateriais. A pesquisa na área de materiais compreende síntese, processamento, caracterização e testes de materiais para diversas aplicações, que permeiam todas as áreas citadas. A formação de profissionais altamente especializados para a integralidade do cuidado em saúde representa uma política estratégica nacional e, ao mesmo tempo, um grande desafio para a otimização de recursos, tanto humanos quanto de infraestrutura e de financiamento, capitaneados por uma Instituição pública para o objetivo comum do bem-estar da população brasileira.

O IPEN institucionalizou formalmente, por meio de uma regulamentação publicada na Circular CNEN/IPEN nº 037, de 22 de dezembro de 2016, seu programa próprio de pós-doutoramento (pós-doutorado). Após dois anos, a CNEN criou, em 2018, um **Programa de pós-doutorado** com bolsas de estudo com valores equivalentes às do CNPq, para todos os seus Institutos, incluindo o IPEN. Esse programa, inédito na CNEN até então, visa apoiar as pesquisas prioritárias em andamento com mão de obra altamente especializada, mitigando, mesmo que temporariamente, a falta de concursos públicos para reposição de seus pesquisadores. Em 2020 há aproximadamente **113 alunos** de pós-doutorado em andamento no IPEN, de diversas fontes de financiamento⁴.

Além dos tradicionais projetos da instituição com a AIEA, desde 2002 o IPEN tem incentivado acordos de PD&I com instituições estrangeiras, estabelecendo, em caráter formal, sua agenda de **internacionalização**, cuja missão é estabelecer cooperações científicas, tecnológicas e acadêmicas entre o IPEN e instituições estrangeiras, fortalecendo

competências no desenvolvimento de sua missão regulatória e social. Em 2020 somaram-se **16 convênios internacionais** ativos no instituto¹.

Conjuntamente, as **cinco** iniciativas de ensino – **um programa de iniciação científica e tecnológica; dois programas de pós-graduação** (um acadêmico e um profissional); **um programa de pós-doutorado**; e **um programa de internacionalização** –, todas fortemente ativas e multidisciplinares, conferem embasamento e rigor científico para qualquer desenvolvimento no Instituto, garantindo qualidade e excelência nos resultados e assegurando o devido e efetivo retorno de qualquer tipo de investimento na casa.

Referências bibliográficas deste capítulo

1. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN). *Página institucional*. Disponível em: www.ipen.br. Acesso em: 29 nov. 2021.
2. LINARDI, M. (org.). *O IPEN e a inovação tecnológica*. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2016.
3. RODRIGUES, C. comunicação pessoal. Fev. 2021.
4. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN). *Sistema de informações gerenciais do IPEN (SIGEPI)*. Disponível em: www.ipen.br. Acesso em: 29 nov. 2021.
5. LINARDI, M. (org.). *O IPEN e a saúde*. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2019.

A economia do hidrogênio



O conceito de um equipamento energético relativamente novo chamado célula a combustível (do inglês, *fuel cell*, com outras denominações, como pilha a combustível, ou, ainda, célula de hidrogênio) começou a despertar um interesse cada vez maior na população em geral, deixando de ser um tema restrito às comunidades técnico-científica e empresarial. Esse conceito vem sempre associado à crescente preocupação com a preservação ambiental, incluindo automóveis elétricos e geração distribuída de energia com maior eficiência.

Entretanto, o conceito de células a combustível é bem mais amplo e se insere na chamada **economia do hidrogênio**, a ser definida neste capítulo. O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo. Na Terra, o hidrogênio se apresenta quase completamente na forma de compostos, correspondendo, aproximadamente, a 70% da superfície do planeta. Foi identificado pela primeira vez pelo cientista britânico Henry Cavendish em 1776, recebendo a denominação de “ar inflamável”. O gás hidrogênio (H) não está presente na natureza em quantidades significativas, portanto se trata de um vetor energético, ou seja, um armazenador de energia. Para sua utilização, energética ou não, ele deve ser extraído de uma fonte primária que o contenha. A energia contida em 1 kg de hidrogênio corresponde à energia de 2,75 kg de gasolina. Entretanto, devido à sua massa específica ($0,0899 \text{ kgNm}^{-3}$ a 0°C e 1 atm), a energia de um litro de hidrogênio equivale à energia de 0,27 litro de gasolina².

No final do século passado, de maneira aproximada, as aplicações não energéticas do hidrogênio correspondiam a 50%, o refino do petróleo a 40% e as aplicações energéticas a 10%³. Portanto, a utilização energética do hidrogênio não é uma novidade. Esses números tendem a se modificar rapidamente nas próximas décadas, com a utilização crescente do hidrogênio energético.

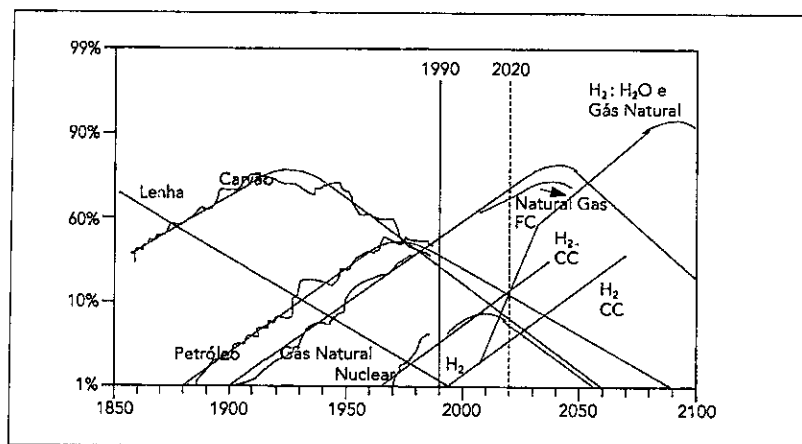
A obtenção do gás hidrogênio tem um caráter bastante flexível, e esse fato é uma de suas características mais interessantes. Ele pode ser obtido a partir de energia elétrica (via eletrólise da água), pelas fontes hidroelétricas, geotérmicas, eólica e solar fotovoltaica – todas geológicas – ou também por meio da eletricidade de usinas nucleares. Além disso, pode ser obtido da energia da biomassa (via reforma catalítica ou gaseificação, seguida de purificação), como etanol, lixo, rejeitos da agricultura etc.⁴. As fontes de hidrogênio mais viáveis economicamente, em 2021, são, entretanto, os combustíveis fósseis (via reforma catalítica ou gaseificação, seguida de purificação), como petróleo, carvão e gás natural.

Essa flexibilidade em relação à sua obtenção permite que cada país escolha sua melhor maneira de produzir o hidrogênio, segundo suas próprias disponibilidades. Assim, para citar alguns exemplos, a Rússia tem a opção de obter hidrogênio de origem nuclear⁵; a Argentina, por sua vez, de origem eólica⁶, e o Brasil pode direcionar-se para a produção de hidrogênio a partir do bioetanol, já que o país dispõe de uma cadeia produtiva bastante consolidada desse produto renovável.

Observam-se na mídia, frequentemente, citações sobre o hidrogênio ser uma fonte renovável e limpa de energia. Convém esclarecer que essa afirmação somente é verdadeira se o hidrogênio for obtido de uma fonte primária renovável, e, nesse caso, tem-se o chamado **hidrogênio verde** ou *green hydrogen*. Se a fonte é fóssil, entretanto, o hidrogênio obtido não tem caráter renovável, tampouco limpo, pois é produzido com emissões nocivas ao meio ambiente. Portanto, há que ter discernimento quanto a esse conceito.

Visando à definição do conceito de **economia do hidrogênio**, recorre-se ao desenvolvimento tecnológico ao longo da história. A

humanidade passou por vários períodos de utilização de diferentes fontes primárias de energia (Figura 1). Assim, pode-se citar a madeira como a primeira fonte primária de energia utilizada pelo homem⁷. Segue-se a esse período a Era do Carvão, que, associada a desenvolvimentos tecnológicos, possibilitou a Revolução Industrial na Inglaterra. Denomina-se, então, **Economia do Carvão** esse período da história, em que grande parte da energia que alimentava a economia provinha do carvão. Seguiu-se, posteriormente, a **Economia do Petróleo**, que é a que vivemos hoje, conjuntamente com a ascensão da **Economia do Gás Natural**. Interessante notar que houve uma descarbonização progressiva das fontes primárias de energia, sendo o metano, hoje, o mais limpo ambientalmente, em larga escala⁸. Vive-se também uma crescente **Economia Nuclear**, que tem, entretanto, um crescimento lento devido a fatores de não aceitação pública, após os acidentes de Chernobyl e Fukushima, além de questões de não proliferação de armas nucleares. Seu futuro é incerto, embora muitos estudiosos afirmem, com certa razão, que, em grande escala, não há como evitar essa forma de produção de energia num futuro próximo^{9,10}. Portanto, define-se uma **economia do hidrogênio** como a economia cuja fonte energética principal que a move, em certo período da humanidade, provenha do vetor



1 Modelo de substituição das fontes de energia primária ao longo da história. Adaptado de Marchetti e Nakicenovic (1979). Legenda: CC - célula a combustível.

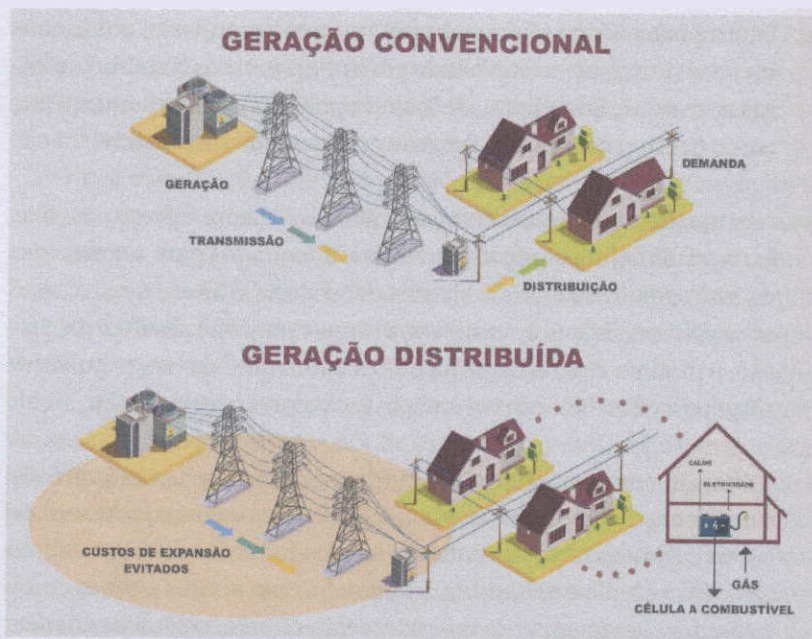
energético hidrogênio, que, por sua vez, pode ser obtido de diversas fontes primárias de energia, preferencialmente de origem renovável, em detrimento da de origem fóssil. Obviamente, espera-se uma transição mais ou menos suave entre as duas fontes.

Outra observação interessante se faz necessária e diz respeito à geografia. Todos os recursos naturais de fontes de energias primárias estavam ou estão localizados em determinadas regiões do planeta, beneficiando, naturalmente, os países dessas regiões. Esse fato gera e gera conflitos político-econômicos e até mesmo guerras. Então, considerando que as fontes fósseis são finitas, que seu consumo é ineficiente, sob o ponto de vista energético, que a localização de suas reservas gera conflitos políticos e, por fim, mas não menos importante, que a queima desses combustíveis gera emissões nocivas ao meio ambiente, pode-se sonhar com uma **economia do hidrogênio** em um futuro não muito distante. A literatura atual mostra várias perspectivas possíveis de uma época mais provável, não sendo tal discussão o foco deste trabalho. Seguramente, o gás natural fará, como fonte principal de hidrogênio, uma transição, uma ponte, entre o hidrogênio não renovável e o verde. Em uma plena economia do hidrogênio, as emissões poluidoras seriam insignificantes; a eficiência de conversão energética químico/elétrica seria pelo menos o dobro da atual, e os conflitos geopolíticos, de origem energética, poderiam ser atenuados (fato inédito na humanidade).

Sem a intenção de esgotar o assunto, pode-se listar alguns pontos críticos para o desenvolvimento da **economia do hidrogênio** globalmente:

- O primeiro que surge é o fato de o hidrogênio ser um vetor energético, ou seja, não está disponível na natureza, tendo de ser obtido de uma fonte primária que o contenha, o que eleva, obviamente, seu custo. Atualmente os valores não são competitivos comercialmente para fins energéticos, mas esse fato pode mudar rapidamente com a produção em grande escala.

- Outro ponto crítico seria a segurança em seu manuseio, armazenamento e transporte, como citado por muitas pessoas, geralmente leigas no assunto. Entretanto, a tecnologia pode equacionar esse aspecto, como ocorreu com outros tipos de combustíveis no passado.
- Não menos importantes seriam o desenvolvimento e o preço das células a combustível, equipamentos mais adequados para a conversão do hidrogênio em energia elétrica e térmica. O debate nesse caso é amplo, necessário e, às vezes controverso, mas está aberto à discussão, não só na comunidade científica como também entre políticos responsáveis pelas ações estratégicas e empresários do setor.
- Necessária uma mudança de paradigma na indústria, na qual toda uma forma de produção de energia e de meios de transporte tem de ser modificada drasticamente. Da mesma forma, no Brasil, o debate também é amplo e necessário. Entretanto, nota-se, nos últimos cinco anos, uma tendência crescente à inserção de carros elétricos no mercado, sendo os de bateria os mais comuns; e já existem também os híbridos equipados com células a combustível.
- Criação de uma nova infraestrutura mundial para esse novo vetor energético. De maneira gradativa e segura, esse ponto crítico pode ser superado sem maiores problemas.
- Migração do sistema atual de geração centralizada de energia elétrica para um sistema híbrido, incluindo a geração distribuída. Essa mudança envolve vários outros setores, como legislativo, regulatório etc. (Figura 2).



2 Esquema simplificado do sistema de geração distribuída de energia elétrica. O termo é usado para designar a geração elétrica realizada junto ou próxima do(s) consumidor(es), independentemente de potência, tecnologia e fonte de energia, incluindo cogeneradores, geradores que usam como fonte de energia resíduos combustíveis, geradores de emergência, geradores para operação no horário de ponta, painéis fotovoltaicos, pequenas centrais hidrelétricas (PCHs), geradores eólicos, sistemas de células a combustível (mostrado na figura), entre outros. O conceito envolve, ainda, equipamentos de medida, controle e comando que articulam a operação dos geradores e o eventual controle de cargas (ligamento/desligamento) para que estas se adaptem à oferta de energia. Crédito: Katia Ilioka.

A degradação do meio ambiente é a grande força motriz para a implementação da economia do hidrogênio, cujas consequências, como o aquecimento global, são insustentáveis a médio e longo prazos. Atualmente já existem alguns consensos sobre a futura economia plena do hidrogênio. A primeira é a de que ela já se iniciou, não se tratando, portanto, de “assunto do futuro”, como se ouve frequentemente.

As tecnologias de células a combustível, produção, armazenamento e transporte seguro de hidrogênio já existem, em diferentes graus de maturidade. Na última década foram instaladas centenas de MW em todo o mundo, com eletricidade proveniente de sistemas de células a combustível estacionárias. Centenas de milhares de estabelecimentos possuem sistemas de *backup* baseado em células. No setor automobilístico, já se contabilizam milhares de veículos que circulam com células a combustível, abastecidos por centenas de estações de hidrogênio¹¹. Sim, ainda há muito a fazer, mas a economia do hidrogênio já teve seu início!

Resumidamente, alguns objetivos ainda precisam ser atingidos, como:

- redução de custos, tanto da produção de hidrogênio quanto de células a combustível;
- amadurecimento dessas mesmas tecnologias para aplicações automotivas, estacionárias e portáteis;
- instalação de uma infraestrutura adequada à sua utilização; e
- aperfeiçoamento da regulação do setor.

Neste ponto, um paralelo faz-se útil. A maturidade tecnológica nos tempos iniciais da invenção do automóvel a gasolina pode ser comparada nos dias atuais ao binômio célula a combustível e hidrogênio. Não havia infraestrutura para a rolagem dos automóveis, que tinham, por sua vez, preços proibitivos. A gasolina não era abundante nem barata e tampouco se encontrava em cada esquina. Muitos a temiam, devido à sua inflamabilidade. Pois bem, aproximadamente cem anos depois, o automóvel tornou-se acessível, existem estradas para sua rolagem e é possível abastecê-lo em qualquer lugar (sem medo), ou seja, aprendemos a lidar com o combustível e com a produção em massa. Com o crescimento do mercado, os preços caíram. Essa mesma curva de aprendizado pode ser pensada e aplicada à nova **economia do hidrogênio**.

Outra grande mudança ocorrerá com a introdução da **economia do hidrogênio**. As células a combustível se prestam à geração distribuída de energia elétrica, com unidades de porte relativamente pequeno (alguns

Watts até alguns MW), se comparadas com as centrais elétricas atuais (de até milhares de MW)⁸ (Figura 2). Entende-se por geração distribuída de energia elétrica a geração *in loco*, independentemente da rede, com a compra, então, de um combustível, hidrogênio ou, mais adequadamente, um combustível primário rico em hidrogênio, a ser reformado localmente. Vale aqui outro paralelo: os grandes computadores do início da década de 1980 (*mainframe*) representam o sistema centralizado atual de produção de energia elétrica diante dos computadores pessoais de cada cidadão de hoje, que representam a geração distribuída de energia elétrica, fato que evita dispendiosas linhas de transmissão e que, conseqüentemente, aumenta a confiabilidade dessa energia produzida localmente, evitando ou minimizando apagões.

A seguinte reflexão é de suma relevância para o planejamento de políticas energéticas nacionais. Como o hidrogênio poderá ser obtido de diversas maneiras, qualquer país ou região do planeta poderá obtê-lo. As tecnologias para isso não são excludentes, ou seja, com obstáculos, como a nuclear, por exemplo, que apresenta problemas de aceitação pública e de não proliferação. Nesse caso, com a introdução da **economia do hidrogênio**, tem-se pela primeira vez na história da humanidade uma **democratização** das fontes de energia, que seguramente gerará mais progresso e menos tensões políticas¹.

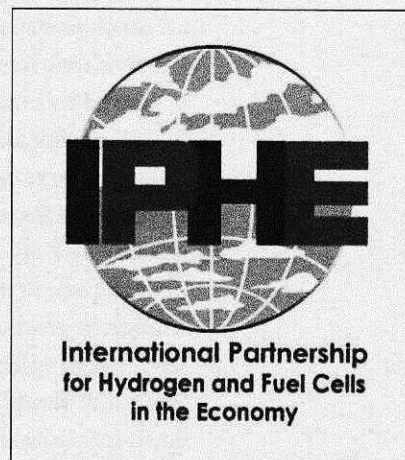
No cenário mundial, foi criado em 2003 nos Estados Unidos um Fórum de cooperação internacional, denominado inicialmente **International Partnership for the Hydrogen Economy (IPHE)**, com o objetivo principal de implementar, facilitar e estabelecer, entre seus membros, atividades de PD&I e de desenvolvimento de mercado em relação ao hidrogênio e às tecnologias de células a combustível (Figura 3). Em 2009 houve uma alteração do nome desse Fórum: incluiu-se a expressão "célula a combustível", para tornar-se **International Partnership for the Hydrogen and Fuel Cells in the Economy (IPHE)**, mantendo-se, entretanto, a mesma sigla. Em 2021 esse fórum agregou 21 países mais a Comissão Europeia¹¹. Os países-membros são: Austrália, Áustria, Brasil, Canadá, Chile, China, Costa Rica, Alemanha, França, Islândia, Índia,

Itália, Japão, Coreia do Sul, Países Baixos, Noruega, Rússia, África do Sul, Suíça, Reino Unido, Estados Unidos e Comissão Europeia. Esses países representam mais de 85% do PIB mundial e mais de 75% do consumo mundial de eletricidade, além de serem responsáveis por mais de 2/3 das emissões mundiais de CO¹¹. Analisando os membros desse fórum e os dados relevantes mostrados anteriormente, percebe-se a importância do assunto, que demandará uma mudança de paradigma no conceito de matriz energética mundial nas próximas décadas.

As quatro prioridades estratégicas da parceria são: acelerar a penetração no mercado das tecnologias de hidrogênio e células a combustível e sua infraestrutura de apoio; compartilhar informações, lições aprendidas e melhores práticas entre os países-membros sobre iniciativas, programas, políticas e ações regulatórias, incluindo segurança, códigos e padrões, para permitir uma implantação generalizada sustentável e acessível em todos os setores; fornecer informações factuais precisas e imparciais aos formuladores de políticas, incluindo funcionários dos governos dos países-membros, bem como ao público, estudantes, indústria e associações não governamentais; e, por fim, realizar o monitoramento de hidrogênio, célula a combustível e dos desenvolvimentos de tecnologia complementar em todo o mundo, de modo a ajudar futuras atividades de pesquisa, desenvolvimento, demonstração e análises dos aludidos governos¹¹.

As atribuições do IPHE podem ser resumidas como:

- implementar áreas de cooperação técnica;
- apoiar e escolher projetos que envolvam hidrogênio e células a combustível;
- criar forças-tarefa para desenvolver estratégias e disseminar a economia do hidrogênio;



3 Logotipo do Fórum International Partnership for the Hydrogen and Fuel Cells in the Economy (IPHE).
Fonte: IPHE [s.d.].

- criar e expandir roteiros nacionais (*roadmaps*), como o *IPHE Priority Scorecard and Activities Matrix*. Esse fórum é composto por dois comitês, que se reúnem anualmente: Comitê de Controle – *Steering Committee* (SC) – e Comitê de Implementação e Ligação – *Implementation and Liaison Committee* (ILC). O Brasil já elaborou seu **Roteiro para o Hidrogênio** em 2007¹².

Exatamente devido a essa mudança de paradigma, que pressupõe mudanças radicais em setores bem estabelecidos da economia e da sociedade, o IPHE decidiu realizar, em São Paulo, de 23 a 26 de abril de 2007, a 7ª Reunião do comitê de controle *Steering Committee*, para ter conhecimento da experiência brasileira no setor de combustíveis automotivos, no qual, de 1975 até os dias atuais, houve uma mudança drástica, com a introdução em grande escala de um combustível renovável, no caso, o **etanol** (programa energético federal denominado **Proálcool**, criado em 1975). A introdução do biodiesel também foi considerada nesse aprendizado. Ou seja, a comunidade internacional quis saber como o Brasil venceu barreiras para uma mudança em sua matriz energética de transportes. Tal aprendizado pode ser útil para uma transição para a **economia do hidrogênio**. Os principais destaques desse aprendizado foram apresentados nesse evento por especialistas governamentais e alguns cientistas brasileiros.

Para efeito de comparação, as ações criadas a partir de 1975 com o **Proálcool** são listadas a seguir:

- Manutenção inicial do preço do álcool abaixo do da gasolina.
- Garantia da remuneração do produtor de álcool.
- Redução de taxas e impostos para automóveis movidos a álcool.
- Incentivos aos produtores de álcool para aumentar a capacidade de produção.
- Obrigatoriedade do fornecimento de álcool em postos de todo o território nacional.
- Manutenção de estoques reguladores de álcool.

Salientou-se aos integrantes do *Steering Committee* que as medidas anteriores foram importantes em uma fase inicial e que somente com o desenvolvimento da tecnologia de automóveis do tipo *flex* (veículos que podem ser abastecidos com etanol ou gasolina), e a volta do mercado livre de combustíveis, é que se obteve o sucesso do programa. Apenas o terceiro item foi mantido até hoje, ou seja, a redução de impostos para os carros *flex*. Todas as outras medidas foram suprimidas. Ou seja, regulação, incentivos e tecnologia, juntas, determinaram o êxito. Um paralelo à **economia do hidrogênio** pode ser estabelecido, por exemplo, incentivos à produção inicial de hidrogênio, garantia de preços competitivos e obrigatoriedade do fornecimento para aplicações práticas.

Associado a essas ações está o desenvolvimento intensivo da tecnologia de células a combustível, visando sempre à redução de custos para aplicações diversas. As metas de custos a serem atingidas variam para cada classe de aplicações: gerações estacionárias de energia elétrica, aplicações portáteis e eletrotração ou transporte em geral. Salienta-se aqui apenas o caráter econômico da tecnologia, e não os ambientais, que podem, em um futuro próximo, ser tão importantes na nossa sociedade quanto o financeiro¹³.

Para concluir, as tecnologias do binômio hidrogênio e células a combustível têm se desenvolvido bastante nos últimos anos, encontrando aplicações diversas. O grande diferencial é o baixo (ou nenhum) impacto ambiental e a alta eficiência. As células a combustível são os dispositivos mais apropriados para a utilização do hidrogênio como vetor energético. Os obstáculos à introdução da chamada **economia do hidrogênio** não configuram dificuldades intransponíveis^{13,14}; ao contrário, apontam um elenco de oportunidades para o surgimento, no país, de novas empresas de bens e serviços, como demonstrado pelas tecnologias emergentes do setor¹⁵. O desenvolvimento da tecnologia de células a combustível tem crescido nos últimos 50 anos devido a vários fatores, como os progressos na área de novos materiais e nanotecnologia, aliados à crescente demanda por fontes de energia limpas e eficientes. Embora a tecnologia de células a combustível não esteja ainda completamente estabelecida,

verifica-se que sua implementação no mercado é gradual e irreversível, pois já está assegurada em nichos em que o fator meio ambiente e/ou confiabilidade é preponderante. Esse energético pode, em médio prazo, dependendo de seu desenvolvimento tecnológico, desempenhar um papel importante no cenário mundial de energia.

Referências bibliográficas deste capítulo

1. RIFKIN, J. *A economia do hidrogênio*. São Paulo: M. Books, 2003.
2. GOMES NETO, E. H. *Evoluir sem poluir: a era do hidrogênio, das energias sustentáveis e das células a combustível*. Curitiba: BrasilH2.Fuel Cell Energy, 2005.
3. WINTER, C. J. *On energies-of-change: the hydrogen solution*. München: Gerling Akademie Verlag, 2000.
4. LINARDI, M. *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*. São Paulo: Artliber, 2010.
5. INTERNATIONAL FORUM ON HYDROGEN TECHNOLOGIES FOR ENERGY PRODUCTION. 2006. *Proceedings...* Moscow, 6-10 February, 2006.
6. CONGRESO NACIONAL HIDRÓGENO Y FUENTES SUSTENTABLES DE ENERGIA, 1., 2005. *Anales...* Bariloche, Argentina, 8-10 de junio, 2005.
7. MARCHETTI, C.; NAKICENOVIC, N. The dynamics of energy systems and the logistic substitution model. In: INTERNATIONAL INSTITUTE FOR APPLIED SYSTEM ANALYSIS, 1979. *Proceedings...* Laxenburg, 1979.
8. BARBIR, F. *PEM fuel cells: theory and practice*. Amsterdam: Elsevier, 2005.
9. SCHNEIDER, M.; FROGGATT, A. *The World Nuclear Industry Status Report 2007*. Brussels: The Greens - EFA Group, 2007.
10. DIGBY, D. M. Fueling the hydrogen economy. *Materials Today*, jun. 2004. p. 64.
11. INTERNATIONAL PARTNERSHIP FOR HYDROGEN AND FUEL CELLS IN THE ECONOMY (IPHE). Disponível em: www.iphe.net. Acesso em: 29 nov. 2021.
12. HYDROGEN SCALING UP: a sustainable pathway for the global energy transition. In: HYDROGEN COUNCIL, 2017. *Proceedings...* Bruxelles, 2017. Disponível em: https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-Scaling-up_Hydrogen-Council_2017.compressed.pdf. Acesso em: 7 dez. 2021.
13. WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, v. 23, n. 4, 2000.

14. LINARDI, M.; WENDT, H.; ARICÓ, E. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Química Nova*, v. 25 n. 3, p. 470-476, 2002.
15. DELGADO, F.; COSTA, A. M. Os caminhos do país na construção da economia global do hidrogênio. *Revista Conjuntura Econômica, Instituto Brasileiro de Economia*, mar. 2021. Disponível em: <https://bibliotecadigital.fgv.br/ojs/index.php/rce/issue/view/4654/2572>. Acesso em: 29 nov. 2021.

Células a combustível

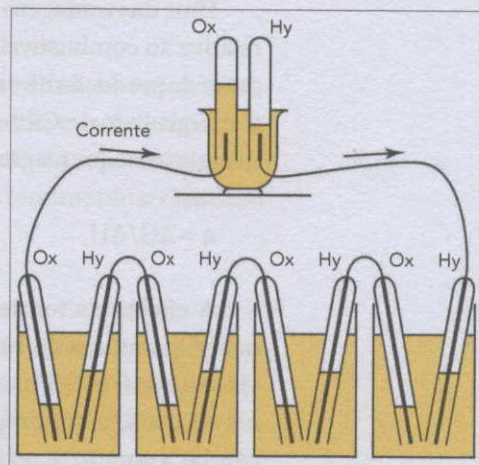


Os dispositivos mais apropriados para a utilização de hidrogênio como combustível para a geração de eletricidade e calor, de maneira eficiente e sem emissões nocivas ao meio ambiente, são as chamadas células a combustível (do inglês, *fuel cells*). Outros termos também utilizados para o mesmo dispositivo são: células de energia, células de hidrogênio ou, ainda, pilhas a combustível. O uso, por vezes visto na mídia não especializada, da preposição “de”, como em “célula de combustível”, não é apropriado, pois o dispositivo não produz combustível, e sim o consome.

A descoberta do princípio de funcionamento das células a combustível ocorreu há mais de 180 anos (1839), por William Robert Grove (Figura 1). Durante uma experiência de eletrólise da água (quebra da molécula de água em hidrogênio e oxigênio por eletricidade), Grove notou que, por um curto espaço de tempo e após seu término, ocorria a passagem espontânea de corrente entre os eletrodos, indicativo de uma reação de sentido contrário ao almejado^{1,2}.

Células a combustível são, em princípio, baterias, ou seja, conversores diretos de energia química em energias elétrica e térmica, mas de funcionamento contínuo, diferentemente das baterias. Portanto, produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível, geralmente hidrogênio^{1,2}.

1 Ilustração da célula a combustível de William Grove, construída em 1842. Fonte: GROVE, 1842, p. 417.



Assim, considerando as células de baixa temperatura de operação em meio ácido, o hidrogênio é oxidado a prótons no ânodo, liberando elétrons, segundo a reação:



No cátodo, que é o eletrodo oposto, tem-se a reação:



A reação global produz água e calor, pois é exotérmica:



Os eletrodos são condutores eletrônicos permeáveis aos gases reagentes e são separados um do outro por um eletrólito (condutor iônico). O eletrólito pode ser um líquido, um polímero ou, ainda, um sólido. Células unitárias apresentam um potencial aberto de 1 a 1,2 V e liberam, sob solicitação, de 0,5 a 0,7 V DC. Esses valores são, sob o ponto de vista prático, muito baixos. A necessidade de empilhamento em série de várias unidades de células (200 a 300), também chamado módulo, torna-se óbvia, a fim de obter potenciais práticos da ordem de 150 a 200 V^{1,2}.

Uma das vantagens inerentes às células a combustível é sua eficiência relativa ao combustível. A eficiência teórica máxima η de qualquer processo de produção de energia eletroquímica é obtida pelo quociente entre a energia livre de Gibbs (ΔG) e a entalpia total (ΔH), ou seja, a parte da energia total dos reagentes que pode ser convertida em energia elétrica:

$$\eta = \Delta G / \Delta H \quad (4)$$

A eficiência teórica eletroquímica diminui de 86 a 70% na faixa de temperaturas de 100 a 1.000°C. A eficiência de Carnot, por sua vez, eleva-se de 0 a 70% na mesma faixa, e somente a temperaturas superiores a 1.000°C é maior que a eficiência teórica eletroquímica³. Portanto, células a combustível a hidrogênio apresentam uma eficiência teórica

significativamente maior que máquinas de Carnot, principalmente a baixas temperaturas.

As reações eletródicas das células a combustível envolvem, de maneira geral, a ruptura das ligações químicas entre dois átomos de hidrogênio e de oxigênio. A ruptura das moléculas diatômicas H e O requerem uma energia de ativação da mesma ordem de grandeza de suas energias de formação, quando as reações são homogêneas e ocorrem em fase gasosa⁴. Em células a combustível, entretanto, ambas as reações são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície do eletrodo.

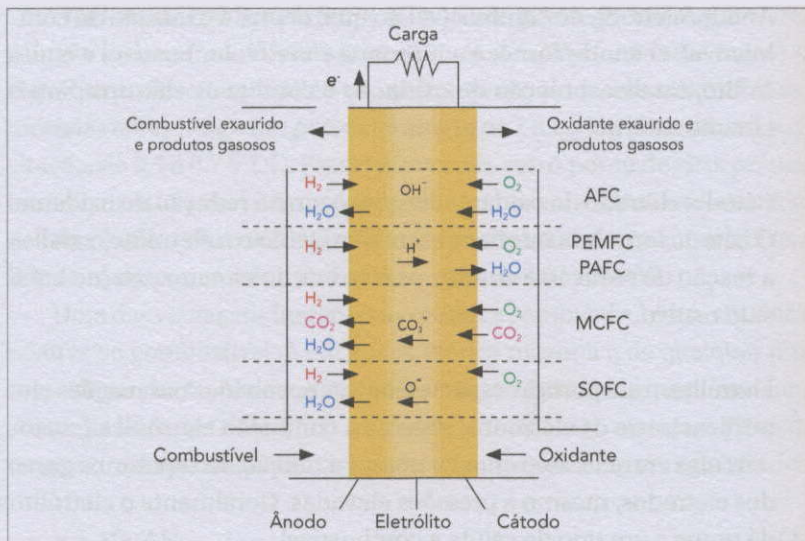
Os componentes de uma célula a combustível unitária são¹:

- **Ânodo:** eletrodo do combustível no qual ocorre a oxidação do combustível. O ânodo fornece a interface entre o combustível e o eletrólito, catalisa a reação de oxidação e conduz os elétrons para o circuito externo.
- **Cátodo:** eletrodo do oxidante no qual ocorre a redução do oxidante. O cátodo fornece a interface entre o oxigênio e o eletrólito, catalisa a reação de redução e conduz os elétrons do circuito externo até o sítio reativo.
- **Eletrólito:** transporta as espécies iônicas envolvidas nas reações eletródicas entre os eletrodos, previne a condução eletrônica (curto-circuito entre os eletrodos) e possui a função de separar os gases dos eletrodos, mesmo a pressões elevadas. Geralmente o eletrólito dá nome a um tipo de célula a combustível.
- **Camada difusora:** sem catalisador. Essa camada vem sempre associada aos eletrodos, ao ânodo e ao cátodo. Possui as funções de distribuição dos gases reagentes na camada catalítica e o contato elétrico do eletrodo com a placa bipolar. A camada difusora é conhecida também pela sua sigla em inglês, GDL (*gas diffusion layer*).

2 Tipos de células a combustível com um esquema dos íons trocados nos eletrólitos dos tipos principais. AFC (*alkaline fuel cell*): célula a combustível alcalina; PEMFC: célula a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons; PAFC (*phosphoric acid fuel cell*): célula a combustível de ácido fosfórico; MCFC (*molten carbonate fuel cell*): célula a combustível de carbonatos fundidos; SOFC: célula a combustível de óxido sólido⁵.
 Fonte: Acervo do IPEN.

No caso de módulos (empilhamento, em inglês *stack*), incluem-se as placas bipolares ou interconectores, que ligam, em série, o ânodo de uma célula ao cátodo de outra célula. Esse componente deve ser denso e resistente às duas atmosferas (reduzora e oxidante), além de um bom condutor eletrônico. Incluem-se, ainda, no caso de módulos, o sistema operacional; o sistema de processamento de combustível (no caso, reforma); as vedações; os trocadores de calor; o inversor etc.

Classificam-se os vários tipos de células a combustível pelo tipo de eletrólito utilizado ou o tipo de íon trocado no eletrólito, e, conseqüentemente, pela temperatura de operação^{1,2}. Na Figura 2 é mostrado um diagrama com os principais tipos de células a combustível desenvolvidos.



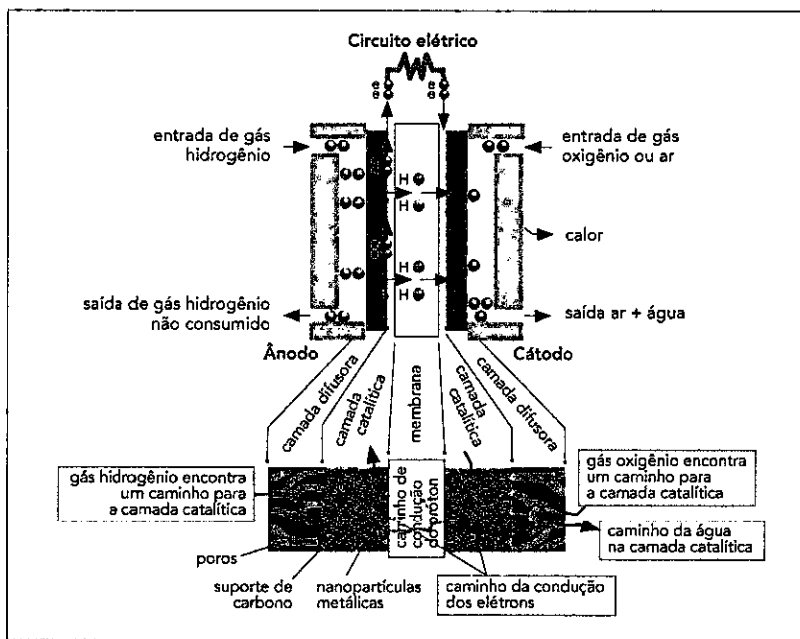
Os tipos de células de baixa temperatura de operação (de temperatura ambiente até 200°C) mais comuns são^{1,2,5}:

- Células alcalinas (AFC). O eletrólito (líquido ou membrana) é um condutor de íons hidróxido OH^- . Esse tipo de célula tem sido

utilizado, historicamente, em naves espaciais ou em situações em que há disponibilidade de hidrogênio ultrapuro. É o precursor das células mais modernas. Atualmente, com a possibilidade do hidrogênio puro a baixo custo, essa célula voltou a ser considerada em sistemas mais modernos;

- Células a membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC), que operam, geralmente, na faixa de temperatura ambiente até 80°C. Membranas condutoras de íons H^+ são utilizadas como eletrólito (Figura 3). São as mais promissoras como alternativa à eletrotração, em substituição aos motores de combustão interna. Essas células possuem a vantagem de serem robustas e de fácil acionamento e desligamento, além de possuírem alta eficiência e baixa (ou nenhuma) emissão de poluentes. Também se aplicam às unidades estacionárias geradoras de energia local e para geradores portáteis, como telefones celulares e *laptops*. O uso comercial desse tipo de célula era inimaginável, inicialmente, devido à grande quantidade de platina usada como eletrocatalisador, necessária para a constituição do eletrodo. A mudança de cenário veio com a utilização de negro de fumo como suporte da platina. Além disso, seguindo a ideia introduzida por Raistrick e Gottesfeld^{5,6}, constatou-se, no início dos anos 1990, que era possível utilizar, de forma mais eficiente, a superfície da platina, quando se contactava a superfície interna do suporte com o ionômero da membrana. Esse processo resulta em nanocristais de platina, dispersos no suporte em contato com o eletrólito (*Nafion*®, *DuPont*). Tal fato reduziu a quantidade necessária de platina, tornando viável a comercialização desse tipo de célula. Entretanto, o fator determinante para sua entrada no mercado é, ainda, seu custo.

3 Esquema simplificado de uma célula a combustível do tipo PEMFC.
 Fonte: Acervo do IPEN.



- Células a ácido fosfórico (*phosphoric acid fuel cell* ou PAFC). Desenvolvido no final dos anos 1960, esse tipo de célula representou um significativo progresso tecnológico na área. Essa célula não é sensível ao dióxido de carbono e é pouco sensível ao monóxido de carbono, que envenena o catalisador em células PEMFC, permitindo um teor de até 1% de CO no gás de alimentação a 200°C, sua temperatura de operação. O desenvolvimento dessa célula teve, desde o início, o objetivo de conquistar o importante mercado das usinas queimadoras de metano^{1,2}. As células PAFC não têm demonstrado muito progresso tecnológico nos últimos anos.

Nas células de baixa temperatura de operação^{7,8}, as reações se processam nos chamados eletrodos de difusão gasosa, que são uma estrutura porosa condutora de elétrons do sistema eletrodo/eletrocatalisador à base de platina. A construção desse eletrodo tem como função

a maximização da interface trifásica gás-líquido-sólido, aumentando consideravelmente a velocidade dos processos eletródicos. Os desenvolvimentos atuais em P&D nesses tipos de células se resumem a novos eletrocatalisadores ativos e seletivos, materiais, componentes e processos mais econômicos, além de otimização da engenharia de sistemas. Para células a combustível de alta temperatura de operação, não há a necessidade da utilização de metais nobres como catalisadores, já que nessa faixa de temperaturas o próprio metal do eletrodo torna-se suficientemente ativo.

Os principais tipos de células de alta temperatura de operação (de 200 até 1.000°C) são^{1,2,5}:

- Células a carbonato fundido (*molten carbonate fuel cell* ou MCFC). Para as células a carbonato fundido, que operam a 600°C, utiliza-se como material de eletrodo níquel para o ânodo e óxido de níquel com incrustações de lítio para o cátodo, que é um semicondutor do tipo p. Nas células a carbonato fundido, utiliza-se uma matriz de partículas de LiAlO para acomodar o eletrólito, uma mistura de carbonatos fundidos. Nesse tipo de célula, a reforma endotérmica do gás natural para gerar hidrogênio pode ser realizada na própria coluna de unidades de células, eliminando-se o reformador e, ao mesmo tempo, resfriando as células, otimizando a engenharia do sistema e reduzindo custos¹.
- Células de óxido sólido (SOFC) operam, geralmente, na faixa de 800 a 1.000°C. No caso dessas células cerâmicas, utiliza-se um *cermet* de Ni/ZrO como material do ânodo, ou seja, uma matriz de óxido de zircônio estabilizado com níquel finamente distribuído. Como material do cátodo, utiliza-se um composto à base de manganês e lantânio dopado com estrôncio (La(Sr)MnO). Um material utilizado como interconector para o empilhamento (módulo de potência) é o LaCrO. Esse tipo de célula apresenta algumas vantagens em relação a outros, como facilidade de gerenciamento do eletrólito (por ser

sólido) e a não necessidade do uso de metais nobres como catalisadores. Além disso, possui maiores valores de eficiência teórica de conversão e têm alta capacidade de cogeração eletricidade/calor. A elevada temperatura de operação favorece a cinética das reações eletroquímicas e permite a reforma do combustível primário para produção de hidrogênio no próprio corpo da célula. A principal aplicação desse tipo de célula é a geração de energia em unidades estacionárias. Entretanto, a alta temperatura de operação traz limitações tecnológicas, como o favorecimento de processos de degradação e fadiga dos distintos componentes, tensões térmicas, entre outras. Desenvolvimentos de P&D recentes tentam, nesse tipo de célula, desenvolver materiais para permitir sua operação a temperaturas inferiores a 800°C e redução de custos^{1,2}. Aplicações automotivas não estão descartadas para esse tipo de célula, sendo uma tendência de nova aplicação.

Há vários outros tipos de células a combustível, como as biocélulas e as híbridas, que não serão citados ou discutidos neste trabalho, pois se encontram em fases iniciais de desenvolvimento, ainda sem aplicações comerciais relevantes, já demonstradas.

Resumindo, as tecnologias do binômio hidrogênio e células a combustível têm se desenvolvido bastante nos últimos anos, encontrando aplicações diversas como geradores de energia para meios de transporte (p. ex., a eletrotração), para unidades estacionárias e fins portáteis. Os grandes diferenciais são o baixo (ou nenhum) impacto ambiental e a alta eficiência. As células a combustível são os dispositivos mais apropriados para a utilização do hidrogênio como vetor energético. Não há obstáculos intransponíveis à fabricação e à comercialização de células a combustível nem de hidrogênio³. O desenvolvimento da tecnologia de células a combustível tem crescido nos últimos 50 anos devido a vários fatores, como o desenvolvimento na área de novos materiais e a crescente demanda por fontes de energia limpas e eficientes. As perspectivas das células de alta temperatura de operação certamente são bastante promissoras. A

tecnologia de células do tipo PEMFC tem como mercado não apenas aplicações veiculares, mas também unidades estacionárias de pequeno e médio portes (residências, hospitais etc.), além das aplicações portáteis (*laptops* e celulares). Embora a tecnologia de células a combustível não esteja ainda completamente madura e estabelecida, verifica-se que sua implementação no mercado já começou e é crescente.

As pesquisas em células a combustível no Brasil vêm sendo desenvolvidas desde o final da década de 1970 em várias instituições e, mais recentemente, sob as diretrizes do Programa Brasileiro (ver Capítulo *O Programa Brasileiro*). O Brasil já elaborou seu **Roteiro para o Hidrogênio** (*Hydrogen Roadmap*), em 2007, no âmbito do MME. O texto encontra-se disponível na internet¹⁰.

O IPEN tem desempenhado um importante papel no cenário nacional para o desenvolvimento dessa tecnologia, inclusive novas empresas já apresentam produtos: Electrocell, Unitech e NovoCell, de células a combustível, e Hytron, de sistemas de hidrogênio (ver Capítulo *O Programa Brasileiro*). Entretanto, essas empresas nascentes de alta tecnologia necessitam, em um primeiro momento, de incentivos governamentais diversos, a exemplo de países industrializados, incluindo encomendas diretas para sistemas de demonstração. Esse fato torna-se imperativo quando o produto tecnológico desenvolvido ainda não dispõe de um mercado expandido. Tal apoio não ocorreu como o esperado no Brasil, e essas empresas tiveram de diversificar a paleta de negócios, saindo, em parte, da área relativa à economia do hidrogênio.

Concluindo este capítulo, pode-se afirmar, sem sobressaltos, que pequenas instalações de células a combustível para aplicações estacionárias, residenciais e comerciais (Figura 4) abrirão um novo mercado no ramo de serviços de energia e de fornecimento de gás, se o custo da instalação for suficientemente competitivo^{2,7}. Mesmo a preços um pouco acima dos convencionais, essa tecnologia já pode assegurar um mercado específico e promissor, cujas características principais (como baixo impacto ambiental e melhor aproveitamento do combustível) passam a ter um papel relevante na escolha final. Um novo mercado de energia

tornar-se-á emergente com o amadurecimento das energias renováveis: o mercado da **geração distribuída** de energia elétrica. Nos períodos do dia de menor consumo nas residências, o excesso de energia produzido nas instalações distribuídas pode ser incorporado à rede pública. Esse fato pode ser lucrativo para o gerenciador da rede, que pode considerar, no conjunto de instalações de células a combustível, uma grande reserva de energia. Entretanto, essa tecnologia deve apresentar ao público amadurecimento e confiabilidade, sem ultrapassar certos limites de custo de, aproximadamente, US\$ 2.500,00 por kW instalado⁷. Para as aplicações em transporte, que incluem a eletrotração, as células de baixa temperatura de operação (PEMFC) são as mais promissoras por apresentarem alta densidade de potência, serem robustas e de fácil acionamento e desligamento, além de apresentarem vantagens inerentes, como alta eficiência com baixa emissão de poluentes⁵. Nenhum outro energético oferece essas características reunidas. Maior maturidade tecnológica, custos competitivos, tanto do dispositivo quanto do combustível, e, claro, uma mudança racional de mentalidade representam, portanto, as principais barreiras a serem vencidas.

A chamada economia do hidrogênio não é um simples sonho; pode ser transformada em realidade. Embora a maturidade dessa economia presuponha soluções técnicas e econômicas para a implantação de células a

4 Primeiro módulo de potência comercial de célula do tipo PAFC de 200 kW do Lactec/Copel, no Paraná, a entrar em operação no Brasil. A publicação desta fotografia é uma cortesia de Lactec/Copel. Fonte: Linardi (2010).

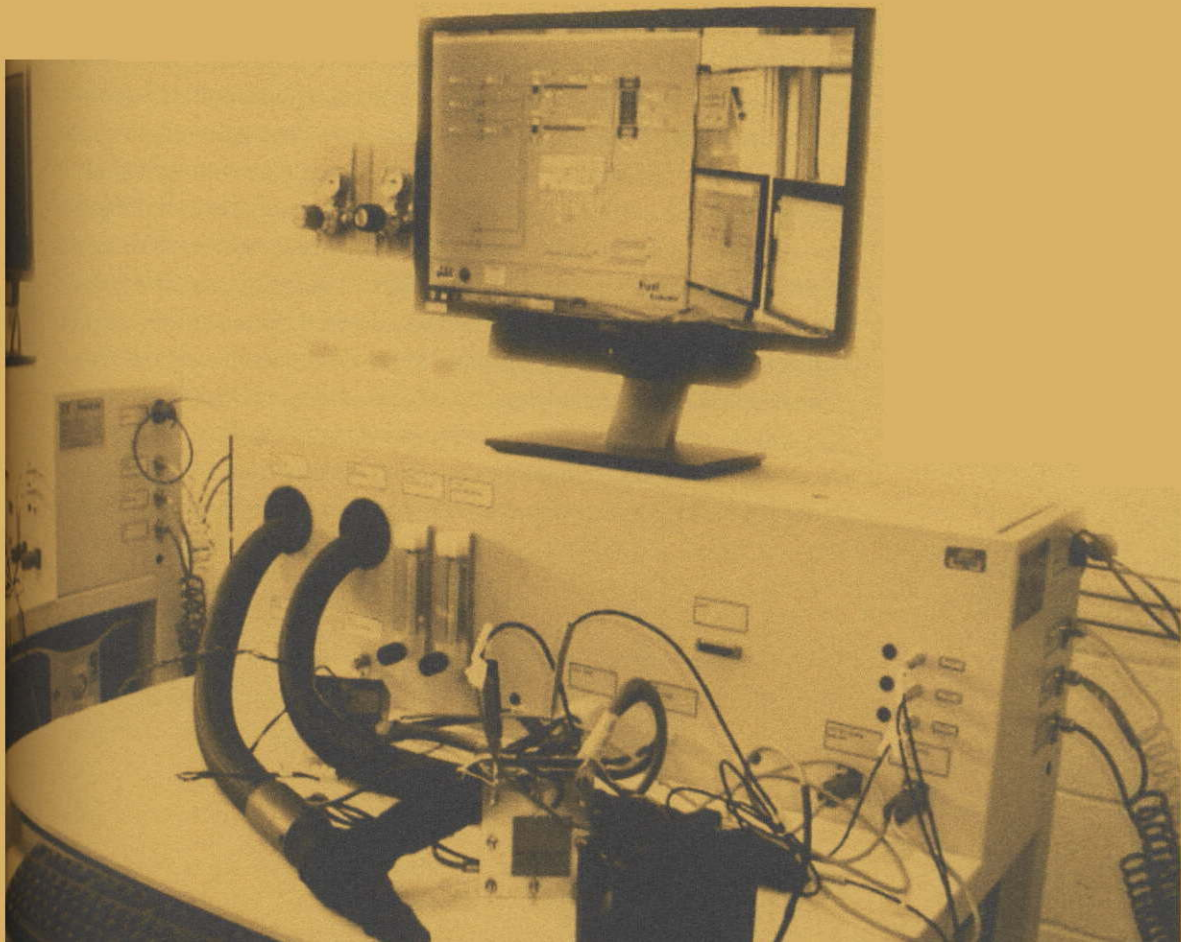


combustível e para produção, armazenagem e utilização do hidrogênio, nada impede que soluções parciais para cada uma dessas áreas possam ser implementadas gradativamente. A demanda global de energia só aumenta, enquanto a preocupação com o meio ambiente e as mudanças climáticas se tornam imperativas. Essa combinação única de tendências cria inúmeras oportunidades para o hidrogênio entrar em uma matriz energética nacional como um armazenador complementar de energia elétrica.

Referências bibliográficas deste capítulo

1. VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications*. England: John Wiley & Sons, 2003. v. 1.
2. LINARDI, M. *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*. São Paulo: Artliber, 2010.
3. APPLEBY, A. J.; FOULKES, F. R. *Fuel cell handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
4. TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.
5. BARBIR, F. *PEM fuel cells: theory and practice*. Amsterdam: Elsevier, 2005.
6. RAISTRICK, I. D. Modified gas diffusion electrode for proton exchange membrane fuel cells. In: SYMPOSIUM ON DIAPHRAGMS, SEPARATORS, AND ION EXCHANGE MEMBRANES. *Proceedings...* Pennington: The Electrochemical Society, 1986.
7. LINARDI, M.; WENDT, H.; ARICÓ, E. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 470-476, 2002.
8. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, v. 23, n. 4, 2000.
9. RIFKIN, J. *A economia do hidrogênio*. São Paulo: M. Books, 2003.
10. HYDROGEN SCALING UP: a sustainable pathway for the global energy transition. In: HYDROGEN COUNCIL, 2017. *Proceedings...* Bruxelles, 2017. Disponível em: https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-Scaling-up_Hydrogen-Council_2017.compressed.pdf. Acesso em: 7 dez. 2021.
11. GROVE, W. On a gaseous voltaic battery. *Philosophical Magazine*, v. 21, n. 140, p. 417-420, 1842.

O Programa Brasileiro



O Programa Brasileiro de Hidrogênio e Sistemas de Células a Combustível, inicialmente denominado **ProCaC**, foi elaborado em 2002 pelo na época denominado Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), com a participação de universidades, centros de pesquisa e empresas brasileiras, tendo como objetivo maior promover ações integradas e cooperadas que viabilizassem o desenvolvimento nacional da tecnologia de hidrogênio e de sistemas de células a combustível, habilitando o país a se tornar um produtor internacionalmente competitivo nessa área. Pretendia-se, ainda, apoiar o estabelecimento da indústria nacional para a produção e o fornecimento de sistemas energéticos com células a combustível. Entre os vários desafios identificados, além do desenvolvimento da tecnologia das células, estão a produção, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio, a capacitação de recursos humanos, a regulação quanto à segurança e padronização e a necessidade de parcerias entre instituições do governo, setor industrial, setor de serviços, organizações não governamentais (ONGs) etc.¹.

A primeira reunião nacional sobre o assunto ocorreu no dia 7 de novembro de 2000, na sede da Finep, em São Paulo. Desse encontro surgiram as bases para a organização de um futuro programa nacional.

Na sequência, já em 2001, foi formado um Comitê de Elaboração do Programa, que tinha como coordenadores Fredy Sudbrack, substituído, por motivos de saúde, em 2004 por Adriano Duarte, ambos do MCT. A equipe de trabalho era composta por: Gilberto De Martino Jannuzzi (CGEE), Maria Helena Troise Frank (CENPES/Petrobras), Newton Pimenta Neves Junior (Unicamp) e Paulo Emílio Valadão de Miranda (COPPE). Além dessa equipe, também contribuíram para a gênese desse Programa: Álvaro Ferraz (UnB), Carlos Gabriel Bianchin (Lactec), Eduardo Pereira Carvalho (Única), Ernesto Rafael Gonzalez (USP), Fabio Bellot Noronha (INT), Feliz A. Farret (UFMS), Jaime S. Boaventura (UFBA), João Guilherme Rocha Poço (IPT), Joelma Perez (Unesp), José Fernando Contadini (consultor da Petrobras), Leopoldo João Zimmermann (Furnas), Luis Antônio Waack Bambace (ITA), Marcelo Linardi (IPEN) e Marcelo Risso Errera (UFPR)¹. Nesse contexto, com o objetivo de nortear e avaliar as capacidades técnicas dos possíveis participantes do programa, o MCT contratou a pesquisadora brasileira Helena Li Chum, atuante no **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**, do Departamento de Energia (DOE) dos Estados Unidos. Nesse sentido, de outubro a dezembro de 2001, foram realizadas inúmeras visitas e reuniões de trabalho, pelo Brasil todo, por Helena Chum, acompanhada de Gilberto De Martino Jannuzzi, do CGEE. O processo para as avaliações teve início com consultas a diretórios de pesquisa do CNPq, bem como da Plataforma Lattes de currículos. Essa maratona resultou em um documento denominado **Situação do Brasil em pilhas a combustível em 2001: sugestões para o programa brasileiro**, que serviu de base para a criação não só do Programa em si, mas também das futuras redes nacionais desse Programa. Esse documento contou também com a colaboração de Newton Pimenta Neves Jr., da Unicamp, e de Enes Gonçalves Marra, do CGEE.

Em 2005, o PROCaC passou a ter nova denominação, passando a se chamar **Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio**, com a sigla PROH2. O programa foi estruturado por meio da formação de redes de pesquisa e desenvolvimento,

abrangendo todo o território nacional. Desse modo, o programa poderia garantir o uso mais racional dos recursos investidos e anteciparia o alcance dos objetivos.

As principais premissas do PROH2¹ foram:

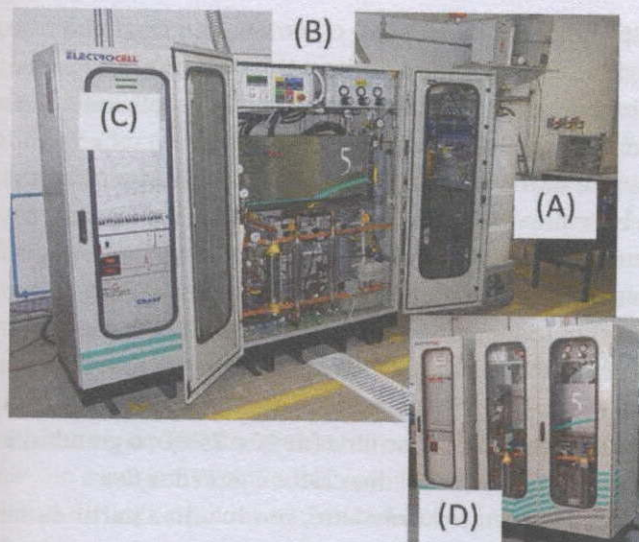
- desenvolver ações integradas e cooperadas que viabilizem a criação de uma tecnologia nacional em sistemas energéticos baseados em células a combustível, visando à produção de energia elétrica de maneira mais limpa e eficiente. Inclui as áreas: eletroquímica e catalisadores; materiais de células a combustível; células a combustível tipo PEM; células a combustível tipo SOFC; reforma de etanol; reforma de gás natural; sistemas ligados a células a combustível etc.;
- criar as condições para o estabelecimento de uma indústria nacional para a produção de sistemas energéticos baseados em células a combustível que inclua produtores de células, integradores de sistema e fornecedores de serviço, habilitando o país a se tornar internacionalmente competitivo nessa área tecnológica;
- incentivar a instalação de sistemas energéticos baseados em células a combustível;
- estabelecer condições para que as instituições participantes colaborem ativamente entre si nos diversos aspectos envolvidos nas áreas de pesquisa, desenvolvimento e aplicação dessa tecnologia;
- atuar com eficiência na transferência de tecnologia das universidades e centros de pesquisa para as empresas, com o intuito de aumentar a competitividade da economia brasileira, inclusive por meio de mecanismos de cooperação internacional;
- instituir e aperfeiçoar a infraestrutura de pesquisa; formar e capacitar recursos humanos na área;

- estabelecer normas e padrões técnicos para certificação dos processos, tecnologias e produtos de interesse na área para as várias aplicações estacionárias, móveis e portáteis;
- financiar e utilizar o poder de compra de vários agentes governamentais para viabilizar projetos de demonstração relacionados à nova tecnologia de modo a aumentar sua visibilidade, atrair novos investimentos, possibilitar treinamento de pessoal, realizar estudos de viabilidade técnica e econômica etc.

O programa utilizou recursos dos Fundos Setoriais (CTPETRO, CTENERG e Verde-amarelo) e possuía, em uma primeira fase, R\$ 7 milhões, disponíveis à pesquisa a partir de dezembro de 2006, gerenciados pela Finep. Também contemplava algumas ações isoladas de interesse, segundo a modalidade de encomenda, por exemplo, o projeto Geração de Hidrogênio a partir de Reforma do Etanol, coordenado por Fabio Bellot, do INT, tendo como coexecutores o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), com Marcelo Linardi, e o Centro de Pesquisas de Energia Elétrica da Eletrobras (Cepel), com Eduardo Serra, no valor de R\$ 5,8 milhões, que, além do desenvolvimento do processo de reforma, previa a construção de um módulo de célula do tipo PEM de 5 kW de potência elétrica nominal, com tecnologia nacional (Figura 1).

Outros investimentos em projetos de demonstração que envolvem a operação de sistemas de células a combustível, com outros recursos, podem ser citados, como: Copel, Petrobras, Cemig, AES do Brasil. Tais projetos não constituem o foco deste trabalho, embora tenham contribuído para a disseminação e o entendimento desses sistemas no país.

Associado ao programa de desenvolvimento científico e tecnológico, pode-se citar um projeto de apoio à infraestrutura de laboratórios dos componentes das redes, gerenciado pelo Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (Lactec), já finalizado, com bolsas de mestrado, doutorado e Desenvolvimento Tecnológico Industrial (DTI), gerenciados pelo CNPq, específicas para a formação de recursos humanos do programa.



1 Sistema de célula a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons do laboratório do Cepel: (A) reformador de gás natural; (B) unidade PEMFC de 5 kW e controles; (C) sistema eletrônico de potência (inversor CC/CA) e banco de baterias; (D) detalhe do gabinete fechado. Fotografias gentilmente cedidas pelo Cepel.

Na área de aplicação em eletrotração, dois projetos podem ser destacados no país, embora não pertençam ao programa brasileiro PROH2: (a) o primeiro denomina-se **Estratégia ambiental para energia: ônibus com célula a combustível a hidrogênio para o Brasil** e previa a construção e os testes de oito ônibus movidos a células a combustível (tipo PEM, da empresa Ballard) com hidrogênio produzido por eletrólise. A Petrobras deveria construir os postos de fornecimento de hidrogênio. Esse projeto foi conduzido pelo Programa de Desenvolvimento das Nações Unidas (PNUD), com fundos do Global Environment Facilities (GEF) (US\$ 12,5 milhões) e do MME (R\$ 4 milhões), e gerenciado pela Empresa Metropolitana de Transportes Urbanos de São Paulo (EMTU/SP); (b) projeto de um protótipo de ônibus urbano, com hidrogênio produzido por reforma de gás natural, coordenado pelo consórcio COPPE/Lactec/Petrobras/Elebra. Ambos os projetos de mobilidade tiveram um sucesso relativo, entretanto sem o cumprimento das metas, e se encontram desativados.

O PROH2 elegeu o bioetanol como a opção brasileira para a produção de hidrogênio verde, sem descartar uma transição para o uso de gás natural. As razões e justificativas para essa escolha são discutidas a seguir, com dados da época.

O etanol é um combustível líquido, de fácil armazenamento e transporte, já havendo no Brasil a infraestrutura para sua produção, armazenamento e distribuição em todo o território nacional. Além disso, o etanol possui outras características muito importantes, como ser pouco tóxico e ser um biocombustível, portanto renovável. É um insumo rico em hidrogênio. A participação do etanol na matriz energética nacional era crescente. Em 2006, correspondia a 14%², principalmente devido a dois fatores: sua mistura à gasolina (de 20 a 25%) e o grande desenvolvimento e sucesso comercial dos carros chamados *flex*.

Atualmente, o etanol brasileiro, produzido a partir da cana-de-açúcar, é o biocombustível mais produtivo do mundo, com 6 mil litros/hectare/ano, a um custo de US\$ 0,22 por litro (anidro). Essa produtividade pode crescer até o patamar de 14 mil litros/hectare/ano, com o desenvolvimento de novas tecnologias. Apenas para comparação, o etanol extraído do milho nos Estados Unidos tem produtividade de 3 mil litros/hectare/ano. Outro ponto interessante é seu excelente balanço energético. Cada Joule não renovável usado na produção de etanol resulta em 9 Joules renováveis. Outra vez a título de comparação, essa relação para o álcool dos Estados Unidos é de 1,5, e para o biodiesel, na Alemanha, é de 3,0³.

A produção no Brasil, na época do programa, era de aproximadamente 2 bilhões de litros por ano, que correspondia a uma área ocupada para plantação de 3 milhões de hectares (0,35% do território nacional). A área apta a essa cultura é de 12% do território nacional. A cobertura vegetal do Brasil é de 851 milhões de hectares, dos quais 464 milhões (54%) são florestas; 297 milhões (35%) são usados para agricultura e pastagem; 73 milhões (9%) são campos e savanas; e 17 milhões (2%) são cidades, rios e outros. As áreas de pastagem degradadas são previstas,

principalmente, para o aumento da demanda dessa plantação, sem, então, prejudicar nossos recursos naturais ou a produção de alimentos³.

Podem-se salientar, ainda, outros motivos para a utilização do etanol como armazenador renovável de hidrogênio, além da grande produção e distribuição em todo o país: a experiência prévia em normas e comercialização; o fato de ser menos tóxico que o metanol; questões ambientais (efeitos de emissões da queima direta do etanol ainda não estão bem estudados) e de eficiência, também em relação à sua combustão direta, e, finalmente, ser viável para distribuição em regiões isoladas do país.

O antigo MCT determinou que os projetos Finep para as redes nacionais fossem coordenados pelos seus institutos de pesquisa. Assim, cada rede possuía um coordenador-geral e um coordenador do projeto Finep, entregues, no caso, ao IPEN, ao INT e ao Inmetro. As redes nacionais cooperativas de P&D criadas no PROH2 foram:

1. **Rede PEMFC.** Coordenador-geral: Ernesto Rafael Gonzalez (USP/São Carlos). Coordenador do Projeto Finep: Marcelo Linardi (IPEN). A rede foi composta pelas seguintes instituições: IPEN, Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (Cepel), Universidade de São Paulo (USP/São Paulo/Ribeirão Preto/São Carlos), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Universidade Estadual Paulista (Unesp/Araraquara e Bauru), Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Universidade Federal do Pará (UFPA) e Universidade Federal da Bahia (UFBA). As metas físicas dessa rede foram:

Meta física 1: desenvolvimento de catalisadores para as reações de redução de oxigênio e oxidação de metanol e catalisadores tolerantes a CO. 100% concluída.

Meta física 2: estudos de *scaling up* e estabilidade de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA, do inglês: *membrane electrode assembly*). 100% concluída.

Meta física 3: desenvolvimento de membranas alternativas ao Nafion para operar com hidrogênio e metanol. 100% concluída.

Meta física 4: desenvolvimento de placas bipolares. 100% concluída.

Meta física 5: modelamento, aproveitamento de calor rejeitado e armazenamento de energia. 100% concluída.

2. **Rede SOFC** (também chamada Rede PACOS). Coordenador-geral: Paulo Emílio Valadão de Miranda (UFRJ/COPPE). Coordenador do Projeto Finep: Fabio Coral Fonseca (IPEN). A rede foi composta pelas seguintes instituições: IPEN, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Universidade Estadual Paulista (Unesp/Bauru), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Universidade Federal da Bahia (UFBA), Universidade Estadual Norte Fluminense (UENF), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Universidade Federal do Piauí (UFPI), Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As metas físicas dessa rede foram:

Meta física 1: síntese de materiais para fabricação de células a combustível de óxido sólido. 100% concluída.

Meta física 2: fabricação de filmes cerâmicos para componentes de SOFC por *spray*-pirólise. 90% concluída.

Meta física 3: fabricação de placas cerâmicas para componentes de pilhas a combustível de óxido sólido. 80% concluída.

Meta física 4: fabricação e testes de pilhas a combustível de óxidos sólidos unitárias. 100% concluída.

3. **Rede de hidrogênio.** Coordenador-geral: Martin Schmal (UFRJ). Coordenador do Projeto Finep: Fabio Bellot Noronha (INT). A rede foi composta pelas seguintes instituições: INT, IPEN, Universidade Tiradentes (ITP), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Universidade Federal da Bahia (UFBA), Universidade Federal

Fluminense (UFF), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ/COPPE e EQ), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e Universidade de São Paulo (USP/São Carlos). As metas físicas dessa rede foram:

Meta física 1: produção de hidrogênio a partir do etanol e de outras biomassas. 100% concluída.

Meta física 2: produção de hidrogênio a partir do gás natural. 100% concluída.

Meta física 3: purificação de hidrogênio por oxidação seletiva do CO. 100% concluída.

Meta física 4: produção de hidrogênio por meio da eletrólise. 100% concluída.

Meta física 5: projeto de engenharia, modelagem e simulação de reatores de baixo tempo de residência e/ou de membranas catalíticas. 100% concluída.

Meta física 6: produção de hidrogênio em escala piloto. 0% foi realizado neste convênio, entretanto vale salientar que esse objetivo foi atingido por outros Projetos Finep posteriores, nos quais a verba foi realocada, com a obtenção de duas unidades piloto, uma alocada no INT (com reforma de etanol) e outra na UFRJ/COPPE (com reforma de gás natural), ambas com produção nominal de 1 Nm³/h de hidrogênio. Essas unidades funcionaram para demonstração por quatro anos e hoje estão desativadas.

Meta física 7: produção biológica de hidrogênio. 100% concluída.

4. **Rede de sistemas.** Coordenadores, Geral e do Projeto Finep: José O. A. Paschoal, substituído em 2011 por Marcelo Linardi (ambos do IPEN). A rede foi composta pelas seguintes instituições: IPEN e Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (Cepel). As metas físicas dessa rede foram:

Meta física 1: estudos de mercado e aplicação para o produto célula a combustível a ser desenvolvido. 100% concluída.

Meta física 2: desenvolvimento de conjuntos MEA para o módulo de 5 kW. 100% concluída.

Meta física 3: aquisição de protótipo compacto de célula tipo PEMFC de 5 kW de potência elétrica nominal. 100% concluída.

Meta física 4: aquisição de protótipo de célula tipo PEMFC de 2 kW de potência elétrica nominal. 20% concluída. Produto não entregue.

Meta física 5: aquisição de protótipo de célula tipo PEMFC de 1 kW de potência elétrica nominal. 20% concluída. Produto não entregue.

Meta física 6: aquisição de protótipo de célula tipo SOFC de 5 KW de potência. 0% concluída. Produto não entregue.

Meta física 7: projeto integrado de produto (modelagem e design). A execução desta meta física dependia da conclusão das metas físicas 3, 4 e 5. Portanto, 0% concluída.

Meta física 8: testes e avaliação do desempenho dos sistemas. A execução desta meta física dependia da conclusão das metas físicas 3, 4 e 5. Portanto, 0% concluída.

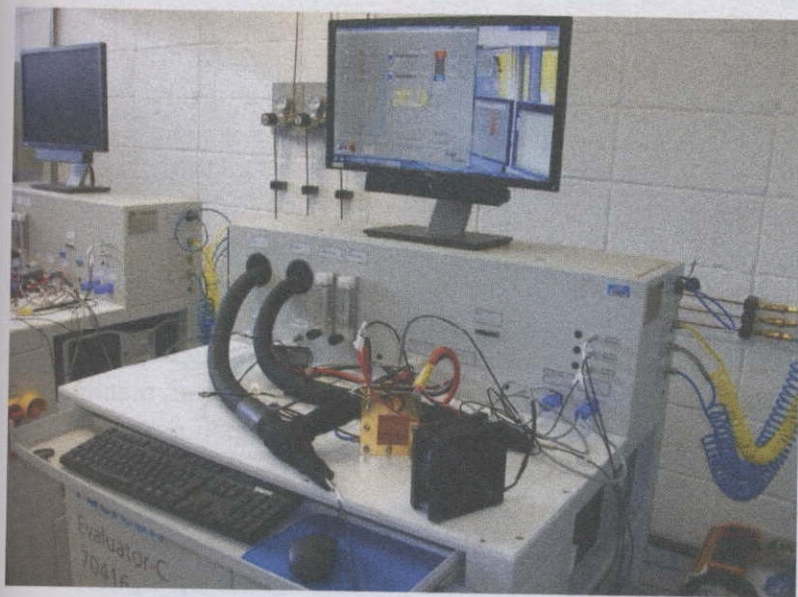
5. **Rede de confiabilidade.** Coordenador-geral e do projeto Finep: Marcelo Linardi (IPEN). Criada alguns anos depois, foi composta apenas pelo IPEN, inicialmente visando agregar outras instituições *a posteriori*, fato que não ocorreu. As metas físicas dessa rede foram:

Meta física 1: implementação da infraestrutura laboratorial: bancada, sistema de gases e operação. 100% concluída.

Meta física 2: experimentos de confiabilidade de componentes e de células a combustível tipo PEMFC, provenientes da rede PEMFC. 100% concluída (Figura 2).

Meta física 3: teste de vida acelerados. 100% concluída.

6. **Rede de normas e regulação.** Coordenador-geral e do projeto Finep: Vera Lelis (INT). A rede foi composta pelas seguintes instituições: INT e Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro).



2 Bancada de estudo de confiabilidade de célula a combustível a membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC) da empresa FuelCon, automatizada para controle remoto, instalada no IPEN. Crédito: Foto de Marcelo Linardi.

Importantes dificuldades financeiras no Instituto Uniemp, proveniente dos convênios Finep do IPEN (redes PEMFC, SOFC, sistemas e confiabilidade), levaram a uma perda de recursos financeiros dessas redes, principalmente a de sistemas. No dia 1º de agosto de 2011 houve um bloqueio de todas as contas mantidas junto às instituições bancárias do referido Instituto Uniemp, em razão de decisão judicial proferida nos autos da Ação Civil Pública nº 1.090/2011, promovida pelo Ministério Público do Estado de São Paulo. O esperado desbloqueio não ocorreu até o término dos convênios, em março de 2013. Como o andamento dos projetos das redes PEMFC e SOFC já se encontravam em fase final, nesses casos não houve danos significativos às metas. A rede de confiabilidade

também não foi significativamente afetada. Entretanto, na rede de sistemas o impacto foi grande. Lamentavelmente, quase todas as metas desse convênio foram afetadas e prejudicadas, significando praticamente sua interrupção. Dois sistemas de células PEMFC dos três pretendidos foram cancelados. O MCT não realizou nenhuma ação corretiva nesse aspecto, sendo tais acontecimentos o maior insucesso dessa rede.

Outro aspecto a lamentar em relação ao Programa foi a falta de continuidade das ações governamentais nessa área, de maneira sistemática e centralizada. As ações seguintes foram editais genéricos na área de energia e ações isoladas, sem representar continuidade para os membros das redes.

Na sequência, são apresentadas, de forma resumida, as quatro empresas que participaram mais ativamente de projetos de desenvolvimentos tecnológicos do PHOH2 e outros convênios da Finep, no campo relacionado à **economia do hidrogênio**. A participação não foi direta, mas em conjunto com as instituições públicas, membros das redes nacionais.

ELECTROCELL*

A Electrocell é uma empresa brasileira formada por profissionais empreendedores e multidisciplinares, que, em 1998, no IPEN, uniram esforços para o desenvolvimento de tecnologias inovadoras, como as células a combustível, baterias de lítio e baterias bipolares, incluindo seus acessórios e periféricos. A empresa é pioneira na fabricação de células a combustível de 1 a 50 kW e sistemas híbridos para diversas aplicações. Em 2004, construiu a maior célula a combustível da América Latina, inaugurada pelo então ministro de Ciência e Tecnologia, Eduardo Campos (Figura 3), e o presidente da AES Eletropaulo, Eduardo Bernini.

* Disponível em: www.electrocell.com.br. Acesso em: 3 dez. 2021.



3 Módulo de 50 kW de potência elétrica de célula a combustível a membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC) entregue à empresa AES Eletropaulo, em 2004, e inaugurado pelo então ministro de Ciência e Tecnologia, Eduardo Campos, e pelo presidente da AES Eletropaulo, Eduardo Bernini. Fonte: Acervo do IPEN.

A Electrocell, desde a sua fundação, participou de vários desenvolvimentos em conjunto com o IPEN, por meio de convênios de inovação tecnológica. Entre eles, em 2005, destacam-se a concepção, a montagem e a operação de uma unidade de 5 kW, compacta e totalmente automática, com banco de bateria integrado e capacidade para operar com hidrogênio proveniente da reforma do gás natural e etanol, para uso em empreendimentos comerciais e residenciais. A sede da empresa está localizada na incubadora IPEN/USP, o maior polo de incubação de empresas de base tecnológica do Brasil. Atualmente a Electrocell desenvolve soluções para as áreas de geração e armazenamento de energia em geral.

NOVOCELL*

A NovoCell é uma empresa totalmente brasileira, estruturada como sociedade anônima (S.A.) de capital fechado, cujo objetivo principal

* Disponível em: www.novocell.ind.br. Acesso em: 3 dez. 2021.

é desenvolver e produzir células a combustível e seus componentes. Segundo a empresa, os custos de produção para uma escala piloto superaram as expectativas, possibilitando à empresa competir com tecnologias estabelecidas, para sistemas de 2,0 até 100 kW. A NovoCell Sistemas de Energia possui um plano de estratégia e negócios.

Além de prestar serviços de engenharia e P&D em células a combustível, a empresa oferece componentes de células PEMFC, como eletrodos de difusão gasosa, MEAs, camadas difusoras, membranas, eletrocatalisadores e acessórios em geral. Também constrói bancadas de operação de células PEMFC e de baterias.

Atualmente a NovoCell desenvolve novos processos e novos materiais, buscando aprimorar os componentes e visando à redução de custos, para uso no mercado de geração de energia elétrica de fontes renováveis. O produto final é um protótipo de gerador PEMFC de 2,0 kW nominal, para operação em reais condições dos sistemas padrão de *backup*.

UNITECH*

A UniTech Energia Ltda., fundada em janeiro de 1996, iniciou suas atividades com o desenvolvimento de placa separadora bipolar para célula a combustível do tipo PEMFC. Os projetos da empresa têm como objetivo o desenvolvimento de sistemas alternativos de energia, envolvendo energia fotovoltaica, componentes e protótipos de célula a combustível de polímero condutor iônico e de ácido fosfórico, baterias de lítio-íon e de hidretos metálicos.

Assim, a UniTech Energia possui experiência no desenvolvimento de tecnologias que envolvam células a combustível, seus principais componentes e protótipos. Em sua página na internet, exibe um protótipo de 5 kW montado e em funcionamento.

* Disponível em: www.unitechenergia.com.br. Acesso em: 3 dez. 2021.

HYTRON*

A Hytron é uma empresa de base tecnológica focada em inovação constituída no ano de 2003, como um *spin-off* da Unicamp. Desde o início de sua história, a Hytron trabalha com soluções inovadoras para os setores de Energia e Gases Industriais, atendendo a diversas empresas nacionais e multinacionais. Foi uma das primeiras empresas brasileiras a trabalhar com sistemas fotovoltaicos e sistemas de produção e uso energético do hidrogênio. As soluções oferecidas, para as áreas de energia e gases industriais, incluem estudos, projetos de engenharia, protótipos e cabeças de série, serviços de supervisão, automação, integração e comissionamento de sistemas.

Atualmente a Hytron é uma empresa do grupo alemão Neuman & Esser (NEA). Em 19 de novembro de 2020, o Grupo NEA adquiriu a empresa brasileira Hytron Energia e Gás, com sede em Sumaré, São Paulo. O Grupo NEA possui uma história de mais de 190 anos e é um dos líderes mundiais na fabricação de compressores de pistão e diafragma. A aquisição da Hytron pelo grupo NEA permite oferecer ao mercado uma infraestrutura de hidrogênio harmonizada, ou seja, começando da geração ao fornecimento, passando pela compressão, a partir de um único fornecedor.

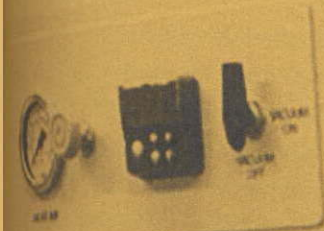
Todas essas observações, descritas nos Capítulos *A economia do hidrogênio*, *Células a combustível* e *O Programa Brasileiro*, levam à importante afirmação de que a **economia do hidrogênio** já foi iniciada globalmente e também no Brasil, não se tratando mais apenas de um assunto do futuro. Também demonstra a contribuição do Brasil tanto no desenvolvimento científico e tecnológico quanto na escolha, diferenciada, do bioetanol como fonte de hidrogênio renovável.

* Disponível em: www.hytron.com.br. Acesso em: 3 dez. 2021.

Referências bibliográficas deste capítulo

1. BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). *Sistemas célula a combustível: programa brasileiro PROCAC*. Brasília, 2012. Disponível em: <https://livroaberto.ibict.br/handle/1/977>. Acesso em: 29 nov. 2021.
2. BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). *Balanço Energético Brasileiro de 2006*. Brasília, 2006. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-140/topico-125/BEN2006_Cap01.pdf. Acesso em: 29 nov. 2021.
3. International Energy Agency (IEA). Disponível em: <https://www.iea.org/>. Acesso em: 29 nov. 2021.

Resultados institucionais



Neste capítulo são apresentados os principais resultados tecnológicos alcançados pelo IPEN, nos últimos 20 anos, relacionados à **economia do hidrogênio**. De maneira geral, é muito difícil e subjetivo separar completamente produções científicas de tecnológicas. Entretanto, consideram-se, aqui,, processos, metodologias e formulações inovadoras que contribuíram para o avanço do estado da arte. De qualquer modo, a totalidade desses resultados está registrada nas publicações, dissertações, teses, relatórios e patentes disponíveis no Repositório Digital Institucional, na página do Instituto na internet (www.ipen.br). Desse total, algumas publicações relevantes foram criteriosamente selecionadas e são apresentadas no Capítulo *Publicações de destaque e patentes*, de modo a dar uma breve ideia do conteúdo científico e da qualidade do trabalho realizado no IPEN, nesse contexto.

Os resultados estão descritos em tópicos específicos, não demasiadamente aprofundados tecnicamente, pois esse não é o escopo desta obra. A intenção é, tão somente, ilustrar a contribuição institucional na área, servindo de guia para buscas mais detalhadas, caso haja interesse.

ESTUDOS EM ELETROCATÁLISE E INTERFACES PARA CÉLULAS DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO

O eletrocatalisador tem a função de acelerar as reações eletródicas. O melhor eletrocatalisador é aquele que apresenta maior taxa de reação, ou seja, maior densidade de corrente, sob o mesmo sobrepotencial. Após o estabelecimento do material ideal, investiga-se o melhor

processo de preparação, pois vários fatores influenciam, significativamente, o desempenho de dado eletrocatalisador, como tipo de superfície; material particulado (qual é a distribuição do tamanho); a estrutura cristalina, impurezas etc. Outra consideração muito importante, principalmente para células a combustível, é o preço e/ou custo do material e a viabilidade do processo de fabricação.

Idealmente, um eletrodo deveria ser constituído apenas pela superfície do eletrocatalisador para promover a reação de transferência de elétrons. Esse ideal é, porém, impraticável devido às dificuldades de fabricação, custo e preço, bem como aos requerimentos de estabilidade mecânica (com exceção da célula do tipo SOFC). Utiliza-se, então, um material de suporte chamado substrato, ao qual o eletrocatalisador é impregnado ou ancorado. Como opções de substrato, têm-se outros metais mais baratos ou o carbono. Esse substrato também conduz a corrente produzida, logo deve possuir alta condutividade eletrônica, e, como está em contato com o eletrólito, deve ser resistente quimicamente naquela faixa de potencial. Denomina-se essa propriedade compatibilidade substrato/eletrólito.

A morfologia é um fator importante na construção e no desempenho do eletrocatalisador. Os eletrocatalisadores devem possuir as seguintes características estruturais, em ordem de importância:

- **Estrutura primária:** definida pela composição química e pela capacidade eletrocatalítica do eletrocatalisador. É uma função intrínseca do material.
- **Estrutura secundária:** consiste na superfície interior verdadeira do eletrocatalisador (camada/particulado/poroso). Em células a combustível de baixa temperatura de operação, por exemplo, utiliza-se um eletrocatalisador de platina nanoestruturado, no qual a faixa ótima de diâmetros de partícula fica, aproximadamente, entre 2 e 5 nm. Diâmetros superiores a 5 nm representam uma perda de área ativa, e, conseqüentemente, atividade por massa de eletrocatalisador.

Partículas com diâmetros inferiores a 2 nm tendem a se aglomerar, também reduzindo a área ativa e o desempenho da célula.

- **Estrutura terciária:** composta de partículas maiores (substrato e/ou polímeros) e poros. Os poros devem ter um diâmetro característico, de forma a obter baixa resistência à transferência de massa dos gases.
- **Estrutura quaternária:** adição dos chamados cocatalisadores, que têm a função de elevar a atividade eletrocatalítica de processos eletroquímicos, via diferentes mecanismos.

Os primeiros eletrocatalisadores sintetizados no IPEN, no período de 1999 a 2002, foram feitos pelo método de Bönemann, desenvolvido na Alemanha. Nos anos seguintes foi desenvolvida uma série de métodos de preparação de eletrocatalisadores no IPEN, os quais resultaram em patentes (ver Capítulo *Grandes projetos*). O método de preparação do eletrocatalisador tem forte influência em seu desempenho. Assim, como já mencionado, o tamanho, a composição e a distribuição das nanopartículas metálicas sobre o suporte de carbono afetam diretamente sua eficiência eletrocatalítica. Nesse sentido, diversas metodologias foram desenvolvidas ou utilizadas para a preparação de catalisadores, na maioria à base de Pt, com diferentes composições, visando obter nanopartículas metálicas com tamanhos na faixa entre 2 e 5 nm, bem dispersas sobre o suporte de carbono, como:

- processo de redução por álcool, utilizando diferentes álcoois, por exemplo, etanol ou etilenoglicol, como agentes redutores;
- processo de redução por ácido cítrico, que utiliza esse ácido como agente redutor;
- processo de redução por boridreto, que utiliza citrato de sódio ou ácido cítrico como agentes estabilizantes e boridreto de sódio como agente redutor;

- utilização de radiação-g, utilizando irradiação em uma fonte de ^{60}Co de 800 Ci e doses totais aplicadas, com variação entre 1 e 15 kGy (taxa de dose de $0,5 \text{ kGyh}^{-1}$);
- redução por feixe de elétrons, utilizando um acelerador (*Electron Accelerator's Dynamitron Job 188*) de 1,5 MeV com corrente de feixe máxima de 65 mA e possibilidade de variações das doses e das taxas de dose;
- decomposição de precursores metálicos por meio da adsorção de complexos de metais nobres e posterior decomposição térmica;
- método de deposição espontânea, por agitação a 300 rpm por longos períodos de tempo;
- método de carbonização hidrotérmica, na ausência e na presença de brometo de cetiltrimetilamônio, glicose como fonte de carbono e agente redutor;
- método híbrido, que consiste na combinação de dois métodos anteriores, sucessivamente.

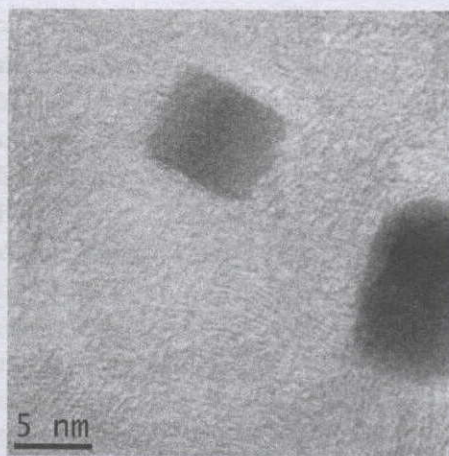
Uma mesma formulação de eletrocatalisador nanoestruturado, produzido por dois métodos diferentes, resultará em desempenhos diferentes, pois cada método produz nanoestruturas com características próprias, como morfologia, distribuição de tamanhos, segregações superficiais, contaminantes inerentes ao método etc. Portanto, o domínio de várias técnicas de produção, associadas a diferentes formulações, resulta em inúmeras possibilidades de experimentos e testes, enriquecendo as pesquisas.

Como citado, um fator bastante importante que afeta diretamente o desempenho dos eletrocatalisadores é a morfologia das nanopartículas. Normalmente as nanopartículas com diferentes morfologias são

inicialmente preparadas em solução, utilizando agentes direcionadores/estabilizantes, e são, posteriormente, suportadas em carbono. Dessa forma, antes de serem utilizadas nos eletrodos das células a combustível, é necessária a limpeza desses agentes. O IPEN desenvolveu uma metodologia na qual a preparação e a deposição das nanopartículas sobre o suporte de carbono foi realizada em uma única etapa de síntese, utilizando um agente direcionador de fácil remoção e sem a necessidade de agentes estabilizantes. Foram preparadas nanopartículas cúbicas de Pt com orientação preferencial 100

suportadas em carbono (Figura 1), as quais apresentaram melhor atividade na eletro-oxidação do etanol que os electrocatalisadores convencionais de Pt, que contêm nanopartículas esféricas policristalinas.

Esses diversos métodos citados foram empregados no desenvolvimento de uma série de electrocatalisadores, a saber: Pt/C, Pd/C, Au/C, PtRh/C, PtSn/C, PtCu/C, Pt/CeO, PtSn/C-ITO, PtSn/C-ATO, PtIn/C, PtBi/C e Pt/C+TiO. PtSn/C+CeO, PtRu/C-Terras Raras, PtSn/C-Terras Raras, Pt-Terras Raras/C, PtRh/C-ITO, Au@Pt e PtSn/C+Ce, para a oxidação do etanol em células a combustível (alimentadas) diretamente por etanol (do inglês, *direct ethanol fuel cell* - DEFC), em que foi observado que os electrocatalisadores de PtSn/C foram mais eficientes para a oxidação do etanol, cujo efeito foi atribuído ao mecanismo bifuncional. É importante salientar que a oxidação do etanol se processa de forma incompleta, ou seja, ácido acético e acetaldeído são obtidos como produtos da oxidação do etanol. Os electrocatalisadores ternários (PtSnAu/C, PtSnNi/C, PtSnRu/C, PtSnRh/C, PtSnIr/C, PtSnCu/C, PtSnBi/C, PtRuNi/C, PtRuBi/C, PtRuAu/C, PtRuIr/C, PtRuCu/C, IrPtSn/C e PtRuRh/C), via de regra, foram mais efetivos em comparação com outros sistemas binários.



1 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do electrocatalisador contendo nanopartículas de Pt com morfologia cúbica suportadas em carbono.

Fonte: Acervo do IPEN.

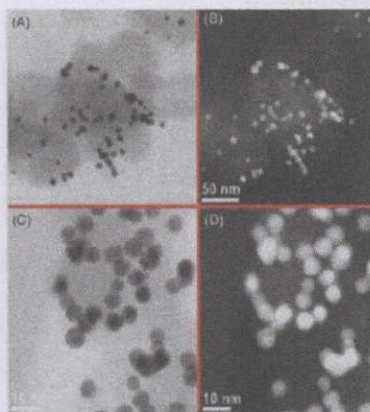
Uma alternativa às DEFC são as células a combustível alcalinas (alimentadas) diretamente por etanol (do inglês, *direct ethanol alkaline fuel cell* - DEAFc). Nessas células podem ser utilizados eletrocatalisadores de paládio em substituição à platina. No IPEN foram desenvolvidos eletrocatalisadores de Pd/C, PdSn/C, PdRu/C, PdCu/C, Pd/Cu/C, PdIr/C, PdNb/C, PdTiO, Au@Pd, PdNi/C, PdRh/C, PtAuIr/C, Ir/Rh/C, PdIn/C, Pd/C-TiO, PtBi/C, PdBi/C, PdAuBi/C, PdPtSn/C e PdAu/C (Figura 2), em que foi verificado que o principal produto da oxidação do etanol é o acetato, ou seja, a reação também se processa de forma incompleta.

Os eletrocatalisadores Pt/C, PdMn/C-ITO, PdAu/C, PdIr/C, PdAu/C-ATO, PdAu/C-ITO, PdIr/C-ATO, PdIr/C-ITO Pd/Cu/C, PdZn/C, Pt/C-ATO e Pd/C-ATO também têm sido empregados na oxidação do ácido fórmico, formiato de potássio, glicerol, ativação de metano e redução de CO. Nos estudos com glicerol e metano têm sido obtidos produtos de interesse industrial com maior valor agregado.

Uma vez que o paládio possui um custo cinco vezes menor que a platina, bem como atividade eletrocatalítica para reações de interesse em células PEMFC, foram produzidos, caracterizados e testados sistemas catalíticos nanoestruturados de Pd/C e PdPt/C em diversas proporções, além de Pt/C para comparação, sob os mesmos parâmetros de processo. Esses sistemas catalíticos foram avaliados, tanto na reação anódica quanto na catódica. Os estudos mostraram a possibilidade do uso parcial de Pd, principalmente para a reação anódica, resultando em redução de custos de até 64% para um mesmo desempenho, se comparado ao sistema com platina.

Em uma célula a combustível, as interfaces desempenham um papel importantíssimo para as trocas iônicas e eletrônicas das reações eletroquímicas, sejam elas entre os condutores eletrônicos, catalisadores, condutores iônicos e gases. No IPEN, dois temas foram abordados nesse contexto, descritos a seguir.

2 A e C: imagens de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) em modo de campo claro (BF) para Au@Pd/C; B e D: em modo de campo escuro angular anular alto (HAADF).
Fonte: Acervo do IPEN.



Primeiramente foram investigadas algumas modificações na superfície do suporte de carbono para os eletrocatalisadores, em células de baixa temperatura de operação. Nos eletrodos de difusão gasosa dessas células, o suporte de carbono mais utilizado é o Vulcan XC72. O material do suporte exerce forte influência nas propriedades dos eletrocatalisadores, como variação do tamanho médio de partícula de metal, área eletroquímica ativa, distribuição de tamanho e morfologia, grau de liga, dispersão, estabilidade, tempo de vida, transporte de massa, condutividade eletrônica da camada de catalisador e metal, além da estabilidade das nanopartículas durante a operação. Consequentemente, a otimização apropriada de interfaces dos suportes de carbono é muito importante para desenvolvimentos na tecnologia de células a combustível, por exemplo, as do tipo PEMFC. Nesse contexto, foram realizados no IPEN, em colaboração com o IPT, alguns tratamentos superficiais com espécies oxigenadas e também a polimerização do enxerto de poli(estireno sulfônico) na superfície do negro de fumo, modificando suas propriedades, potencializando a transferência de prótons na interfase de **tripla fase reacional** e, ao mesmo tempo, dificultando a aglomeração posterior do catalisador, que resultaria numa perda da sua superfície ativa. Essa perda é a principal causa de desativação da célula a combustível com o tempo.

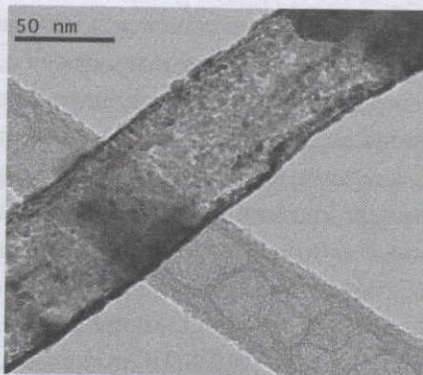
Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização físico-químicas demonstraram que a rota de síntese utilizada foi eficiente para preparar carbono funcionalizado com cadeias poliméricas condutoras de prótons. Observou-se também que as cadeias poliméricas inseridas na superfície do carbono têm a propriedade de estabilizar a suspensão coloidal do carbono em água, um efeito bastante benéfico para a preparação dos eletrocatalisadores com cristalitos mais dispersos e homoganeamente distribuídos. Os resultados sugeriram que os grupos de superfície produzidos, ricos em oxigênio, e as cadeias poliméricas enxertadas foram fixados na entrada dos microporos, bloqueando a difusão das espécies para o interior dos microporos. A presença de grupos oxigenados na superfície influenciou o comportamento superficial

dos carbonos em uma extensão considerável. Além disso, suas propriedades catalíticas e elétricas são influenciadas pela natureza e pela extensão de tais grupos de superfície. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR) revelaram uma distribuição de partículas bastante homogênea e uniforme na interface com o eletrocatalisador. Foi observado um aumento na transferência de prótons pelas cadeias poliméricas enxertadas, introduzidas na estrutura de poro do negro de fumo. Essa modificação benéfica resultou em desempenhos notáveis, tanto para PEMFC quanto para DMFC (células PEMFC de metanol direto), indicando que esse pode ser um novo e promissor suporte para aplicações em células a combustível. Tais resultados abriram um novo campo de investigação: a funcionalização específica das superfícies de carbono/eletrólito ou carbono/eletrocatalisador para aplicações PEMFC e DMFC. Para concluir, carbonos funcionalizados por ácidos e/ou peróxido de hidrogênio e, especialmente, com cadeias poliméricas condutoras de prótons constituem importantes inovações nos suportes para aplicações em células a combustível.

Uma segunda investigação sobre interface foi realizada após a seguinte pergunta “e se pudéssemos suprir o suporte de carbono?”. Pensando nisso, foi desenvolvido um método simples e reprodutível para a confecção de nanotubos de platina, que apresentam alta área superficial, visando à estabilidade em testes de durabilidade acelerada de células a combustível do tipo PEMFC. Foram escolhidos metais amorfos ou vítreos como nanocatalisadores, criados por simples processos mecânicos. A técnica de *Dealloying* permitiu a criação de estruturas porosas e ricas em metais nobres apenas na superfície. A remoção das nanoestruturas formadas permitiu a criação de um catalisador não suportado de alta área superficial e estável nas condições de operação da célula a combustível. Esse trabalho, em colaboração com a Universidade de Yale, nos Estados Unidos, demonstrou como composições desejáveis em metais vítreos podem ser obtidas por meio de um estudo combinatorial e como tais ligas podem ser utilizadas como uma plataforma tecnológica

para várias aplicações eletroquímicas por meio de diferentes modificações superficiais.

As nanoestruturas formadas apresentaram uma atividade catalítica por sítio ativo três vezes maior quando comparada à atividade da platina nanoestruturada sobre carbono. Na Figura 3 é mostrada uma imagem de METAR, com destaque para os nanotubos de platina de alta área superficial.



3 Imagem obtida por microscópio eletrônico de transmissão analítica de alta resolução, mostrando nanotubos de platina. Fonte: Acervo do IPEN.

ELETRÓLITOS DE CÉLULAS DE BAIXA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO, PEMFC E AEMFC

O grupo de estudos sobre eletrólitos poliméricos do IPEN vem atuando no desenvolvimento de membranas poliméricas para aplicação em células a combustível de baixa temperatura de operação, como PEMFC e AEMFC (*anionic exchange membrane fuel cell*), visando à obtenção de sistemas mais eficientes e duráveis.

Nas células do tipo PEMFC, a temperatura de operação é limitada a 80°C. Essa característica é imposta pelo estado da arte das membranas perfluoradas de troca protônica, em particular o *Nafion*®, decorrente da forte dependência do transporte protônico no polímero da água retida pela membrana, promovendo uma queda brusca da condutividade iônica em temperaturas intermediárias (acima de 100°C). Contudo, o aumento da temperatura de operação de uma célula PEMFC é desejado, pois contribuiria para o aumento global no desempenho desses dispositivos, devido à aceleração das reações eletroquímicas, que são processos termoativados. Nesse contexto, faz-se necessário o desenvolvimento de novos materiais poliméricos ou a otimização das propriedades das membranas já existentes.

Um melhor aproveitamento das atuais membranas perfluoradas de *Nafion*[®] tem sido atingido por meio do desenvolvimento de membranas compósitas, também comumente denominadas membranas orgânico-inorgânicas. O IPEN vem atuando na produção de membranas compósitas baseadas em *Nafion*[®] e óxidos higroscópicos, tais como TiO e SiO. Dentro desse processo de evolução da área, destaca-se a aplicação de um sistema *Nafion*-SiO, produzido pela incorporação *in situ* da fase inorgânica a filmes poliméricos comerciais, com satisfatório controle de dispersão e tamanho de partícula, em células a combustível de etanol direto operantes a 130°C.

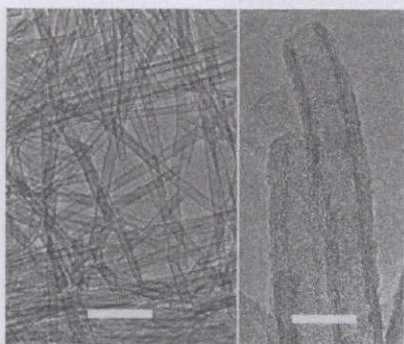
Além disso, o IPEN foi pioneiro no desenvolvimento de membranas baseadas em *Nafion*[®] e nanotubos de titanato de hidrogênio (HTiO) (Figura 4), atingindo grande visibilidade perante a comunidade científica

da área ao demonstrar que o desempenho energético de PEMFC pode ser sustentado em temperaturas de até 130°C, quando do uso dessa classe de membranas. Tal resultado tem relação direta com o aumento na capacidade de absorção de água decorrente da elevada área superficial dos nanotubos, presentes no eletrólito de *Nafion*[®].

Membranas *Nafion*[®]-SiO combinadas com eletrocatalisadores baseados em PtSn/C com elevado grau de liga produziram células do tipo DEFC, que possuem destacado desempenho energético (120

mW.cm²), o que pode ser considerado uma conquista tecnológica importante, em termos de densidade de potência para essa tecnologia.

No que se refere aos estudos e aos desenvolvimentos de membranas não perfluoradas como alternativa ao *Nafion*[®], o IPEN vem atuando no domínio da preparação de membranas baseadas em polibenzimidazol (PBI) como alternativa para operação em HT-PEMFC (do inglês, *high temperature PEMFC*). A esses desenvolvimentos soma-se o aperfeiçoado de rotas sintéticas para a produção de membranas compósitas baseadas em PBI-SiO. Essa necessidade advém da dependência, mesmo que em baixas quantidades, da água como agente químico na oxidação de subprodutos



4 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para nanotubos de titanato. Barras de escala de 50 nm para a imagem à esquerda e de 10 nm para a imagem à direita. Fonte: Acervo do IPEN.

do etanol, por exemplo, via mecanismo bifuncional. Resultados recentes mostraram que DEFC, compostas por membranas compósitas PBI-SiO, produzidas por moldagem e por evaporação de solventes (*casting*), apresentaram desempenhos animadores, ou seja, densidade de potência de 65 mW.cm⁻², sem qualquer otimização dos eletrocatalisadores anódicos.

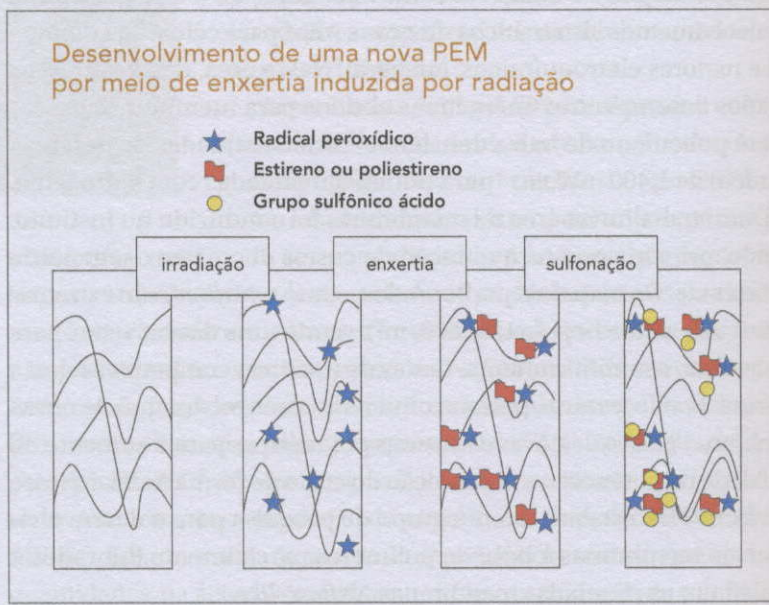
Mais recentemente, em 2017, iniciaram-se no IPEN estudos na área de membranas trocadoras de ânions (AEM). Esse tipo de membrana tem ganhado notoriedade desde os anos 2000 como alternativa aos eletrólitos líquidos, em células a combustível alcalinas (AFC), cuja tecnologia foi abandonada no passado com o advento das PEMFC. As AEMFC apresentam como principal vantagem a possibilidade de utilização de eletrocatalisadores baseados em metais não nobres, destacando-se, assim, como alternativa mais econômica às atuais PEMFC. Em geral, as AEM são produzidas via copolimerização de polímeros de engenharia por radiação, sejam feixes de elétrons ou raios gama. Nesse sentido, o IPEN reúne todas as vantagens de abrigar esse estudo, uma vez que o Instituto dispõe de ambas as fontes de radiação, o que possibilita desenvolvimentos sistemáticos de novas AEM para células a combustível e reatores eletroquímicos, em geral. Nessa área, destacam-se os elevados desempenhos energéticos obtidos para membranas baseadas em polietileno de baixa densidade, com densidades de potência da ordem de 1.400 mW.cm⁻² para células alimentadas com hidrogênio.

Outro trabalho na área de membranas foi conduzido no Instituto, visando, principalmente, à redução de custos desse item, sem perda de eficiência. Os materiais perfluorados, como o *Nafion*®, são extremamente caros ainda hoje (> US\$ 800/m²), sendo uma das barreiras para desenvolver, economicamente, fontes de potência competitivas dessa natureza. Era necessário, portanto, iniciar o desenvolvimento de novas membranas à base de novas estruturas poliméricas para o aumento da densidade de potência e a diminuição do custo de forma radical. Nesse sentido, o IPEN estabeleceu um grupo de pesquisa para o desenvolvimento de membranas à base de polímeros parcialmente fluorados e poliolefinas, as chamadas membranas *Nafion*®-like.

Membranas de troca iônica parcialmente fluoradas, sintetizadas por enxertia induzida por radiação, são materiais candidatos que oferecem propriedades promissoras, pois exibem baixa espessura, baixa resistividade iônica e boa estabilidade. Além disso, o preço das membranas enxertadas por radiação comerciais está na faixa de US\$ 50-100/m², indicando uma redução de custo potencial substancial em relação aos materiais perfluorados. Esses dados mostram que membranas *Nafion*[®]-like podem ser uma alternativa para uso em células a combustível PEMFC.

O enxerto de radiação oferece uma maneira atraente para a preparação de membranas de troca iônica. A técnica de pré-irradiação envolve três etapas, conforme mostrado na Figura 5:

- **Primeira etapa:** irradiação do polímero base. Escolheu-se poli(tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (FEP) como o polímero de base perfluorado, que é vendido comercialmente na forma de filmes finos.



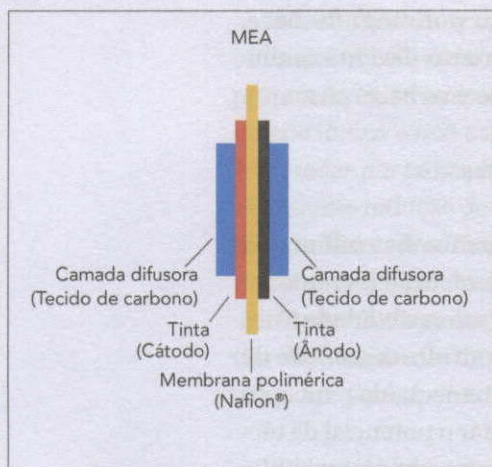
5 Estratégia experimental para enxertar e sulfonar o polímero perfluorado. Crédito: Ademar B. Lugão.

- **Segunda etapa:** enxerto do monômero no polímero de base. Estireno/divinilbenzeno foi escolhido como enxerto, devido à conhecida polimerização química, à fácil sulfonação e ao baixo custo.
- **Terceira etapa:** sulfonação do filme enxertado.

Apesar da eficácia da técnica em produzir membranas sulfonadas com condutividades muito superiores à do *Nafion*[®], cada incremento em condutividade correspondeu um decréscimo em estabilidade física e química. Portanto, a membrana *Nafion*[®]-like com alta densidade de potência apresentou durabilidade muito curta, inadequada para aplicações em ciclos longos. Buscou-se, então, explorar o potencial da técnica para aplicações de uso único, e, assim, foi desenvolvida uma linha de membranas de poliolefinas extremamente baratas (US\$ 10/m²) com alta condutividade protônica superior e durabilidade de até 24 horas, para usos específicos, por exemplo, aplicações militares.

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS PARA CONFECÇÃO DE MEAS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEMFC, OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÕES FÍSICA, QUÍMICA E ELETROQUÍMICA

As células a combustível tipo PEMFC possuem dois eletrodos de difusão gasosa, ânodo e cátodo, separados por um eletrólito sólido (membrana condutora de prótons). Cada eletrodo, por sua vez, possui uma camada difusora do lado dos gases reagentes. O conjunto eletrodo-membrana-eleto-rodo é chamado MEA (do inglês: *membrane electrode assembly*). A fabricação do MEA, considerado o “coração” da célula, é determinante nessa tecnologia, pois é onde se estabelece a **interface trifásica gás-eleto-rodo-eleto-rólito**, ou seja, onde se processa a reação eletroquímica catalítica (Figura 6).



6 Ilustração dos componentes de um MEA de células do tipo PEMFC. Crédito: Marcelo Linardi.

Nos eletrodos de difusão gasosa estão presentes três fases distintas, denominadas **Tripla Fase Reacional (TPR)**: a gasosa, que são os gases reagentes; a sólida, formada pelo condutor eletrônico/catalisador; e a líquida, que é o eletrólito, assim considerado, pois opera úmido. Todo o desenvolvimento da tecnologia de fabricação dos eletrodos de difusão gasosa baseia-se na maximização dessa Tripla Fase Reacional, resultando, assim, em máxima corrente elétrica.

O objetivo principal desses desenvolvimentos consistiu na criação de um método institucional inovador para a fabricação de

eletrodos de difusão gasosa e MEA sobre uma base de partículas de carvão ativo (negro de fumo) contendo partículas do eletrocatalisador nanodisperso de Pt, com uma carga de $0,4 \text{ mg/cm}^2$, para utilização em células a combustível do tipo PEMFC. Inicialmente, o processo atendeu células unitárias, em escala laboratorial, de até 25 cm^2 de área geométrica, mas já prevendo o *scaling up* até módulos de 1 kW de potência elétrica, 100% nacional, em escala piloto. Densidades de corrente da ordem de ou superiores a $0,3 \text{ A/cm}^2$ a 700 mV foram o parâmetro de projeto inicial.

Dois métodos inovadores foram desenvolvidos e estabelecidos pelo IPEN: o primeiro foi o **Método Híbrido Spray-Prensagem a Quente**, e o segundo, o **Método por Impressão a Tela**, ambos patenteados pelo Instituto. Um terceiro método, por pintura manual de uma pasta catalítica, muito aplicado em vários institutos de pesquisa, foi utilizado apenas para fins de P&D em eletrólitos. Os dois primeiros métodos inovadores são descritos a seguir.

Método Híbrido de Spray e Prensagem a Quente

Para o desenvolvimento de MEAs, que contêm os Eletrodos de Difusão de Gases, para células PEMFC, foi elaborado, inicialmente, um método híbrido entre o método de *spray* e o de prensagem a quente. Os seguintes critérios foram determinados para o desenvolvimento desse método: etapas simples no processo de fabricação para redução de custos; utilização simplesmente de água deionizada ou acetona como solvente para a produção da suspensão de catalisador; utilização de uma mesa de vácuo própria com aquecimento para produção dos eletrodos pelo método de *spray* e prensagem das camadas difusoras comerciais nos eletrodos produzidos, com uma prensa hidráulica com aquecimento.

A tinta catalítica utilizada para fabricação dos eletrodos é composta por água ultrapura, negro de fumo com 20% em massa de Pt e solução de *Nafion*[®] em água. A suspensão é, então, colocada em um disruptor de células ultrassônico. A tinta está pronta para ser aplicada nas faces da membrana.

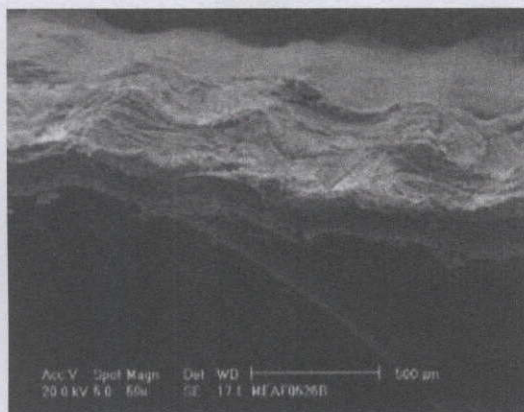
A membrana polimérica é montada em uma moldura metálica, entre juntas de *Teflon*[®], e o conjunto é encaixado na mesa de vácuo, previamente aquecida. A tinta catalítica é aplicada verticalmente, por *spray*, na primeira face da membrana. O conjunto é retirado da mesa de vácuo e colocado na estufa, previamente aquecida a 100°C, permanecendo por determinado período, de acordo com o MEA a ser produzido. O conjunto é colocado novamente na mesa de vácuo, em posição inversa à anterior, e sobre ele é aplicada a tinta catalítica na segunda face da membrana, completando o processo de produção das camadas. A membrana com as camadas catalíticas é removida da moldura metálica, estando pronta para o processo de prensagem a quente com as camadas difusoras.

Em seguida são cortados dois pedaços de papel *Toray*[®], que serão utilizados como camadas difusoras, nas dimensões dos eletrodos, ajustando-os nas faces das camadas catalíticas. A membrana com as camadas catalíticas e difusoras é colocada em uma máscara de fibra de vidro com *Teflon*[®] e, em seguida, entre duas placas metálicas. O conjunto é colocado na

prensa hidráulica e, então, ligado o aquecimento, elevando-se a temperatura até o valor determinado para o MEA que está sendo produzido. Aplica-se, então, a pressão por determinado tempo. O conjunto é retirado da prensa, e, após o resfriamento, o MEA está pronto para ser instalado na célula a combustível para a realização dos ensaios em operação contínua.

As principais variáveis estudadas e otimizadas foram: a pressão do ar de *spray*, a temperatura de prensagem, a distância do *spray*, a pressão de prensagem e o tempo de prensagem. Na Figura 7 é apresentada uma micrografia eletrônica de varredura de um MEA produzido por esse método.

O método demonstrou ser um processo adequado, obtendo-se MEAs com bons desempenhos de até $651 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 600 mV para cargas de catalisadores de $0,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para o ânodo e de $0,6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para o cátodo, comparáveis a MEAs dis-



7 Microscopia eletrônica de varredura de um MEA produzido com tecido de carbono como camada difusora, pelo método híbrido de *spray* e prensagem a quente. Fonte: Acervo do IPEN.

poníveis comercialmente para as mesmas condições de operação. Esse método mostrou-se de custos reduzidos, importante para a comercialização de células a combustível PEMFC, tendo em vista que possui apenas etapas simples no processo de produção, sem sacrificar o desempenho.

A utilização de tecido de carbono como camada de difusão resultou em um bom contato elétrico, possibilitando não só um melhor desempenho dos MEAs produzidos como também uma melhor reprodutibilidade do processo.

Inicialmente, o processo de *spray* foi manual, penalizando um pouco a reprodutibilidade. Na sequência, utilizou-se um *ROBOT-XY* de construção própria, em conjunto com a empresa Electrocell, para aplicação da tinta, melhorando sobremaneira a reprodutibilidade. Recentemente, a solução caseira foi substituída por uma máquina de *spray* automática PRISM 400 da empresa Ultrasonic Systems Inc., mais moderna e com inúmeros recursos (Figura 8).



Impressão a tela

Outro método desenvolvido pelo IPEN denomina-se Método por Impressão a Tela (*Sieve Printing*), para a fabricação de MEAs que contêm partículas do eletrocatalisador nanodisperso Pt, em escala laboratorial e piloto, de até 400 cm² de área geométrica de eletrodo, para utilização em células PEMFC, a fim de obter densidades de corrente da ordem de ou superiores a 0,3 A/cm² a 700 mV.

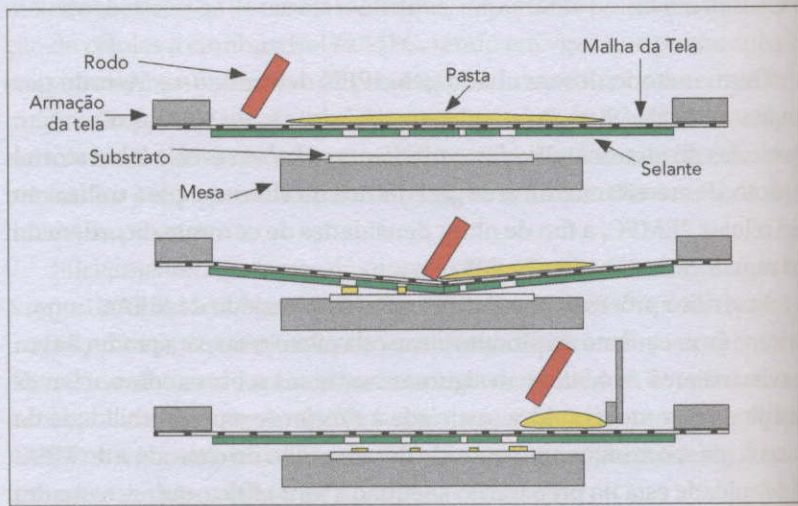
Esse novo processo possibilita a produção seriada de MEAs, importante no fornecimento do produto em escala piloto e/ou para produção em escalas maiores. A técnica tem algumas vantagens sobre as convencionais por pintura, como a rapidez associada à excelente reprodutibilidade da morfologia e, conseqüentemente, do desempenho do eletrodo e do MEA. A dificuldade está na preparação adequada, tanto físico-química quanto

8 Máquina de spray automática PRISM 400, da empresa Ultrasonic Systems Inc. O equipamento, de última geração, compõe-se de um robô de movimentos X-Y, que aplica, de maneira homogênea e reprodutível, camadas de material de eletrodo que contêm nanopartículas de platina sobre o eletrólito de um lado e, depois, do outro lado (ânodo e cátodo). Essas camadas são porosas, de características muito específicas, de modo a otimizar a tripla fase reacional do eletrodo. Crédito: Foto de Marcelo Linardi.

reológica, da pasta a ser utilizada na máquina de reprodução gráfica, princípio da impressão a tela. Essa técnica utiliza uma quantidade de tinta ou outra combinação viscosa, como uma pasta, de modo a formar um filme de padrão e densidade controlados. Os itens essenciais para fazer uma impressão a tela são: uma tela, incluindo uma armação na qual está esticada uma malha; um estêncil do padrão exigido preso à malha; um rodo, provido de uma lâmina flexível, elástica; uma tinta ou pasta; e uma base segura na qual se posiciona o componente a ser impresso. No caso, todos os materiais devem ser compatíveis quimicamente com a pasta catalítica do eletrodo, o que não ocorre com os dispositivos disponíveis comercialmente.

A malha da tela é trazida em contato com o substrato pelo rodo, que é movido através da tela. A tinta é empurrada na área aberta que forma a matriz, e o excesso é afastado pela extremidade do rodo. A malha deve descascar imediatamente na superfície atrás do rodo, deixando a tinta que estava na malha depositada na superfície de impressão. A tela pode ser erguida facilmente, sem risco de a impressão ser deteriorada. Na Figura 9 é mostrado um esquema simplificado do princípio de funcionamento da técnica.

9 Esquema simplificado do princípio básico da técnica de impressão a tela. Fonte: Acervo do IPEN.

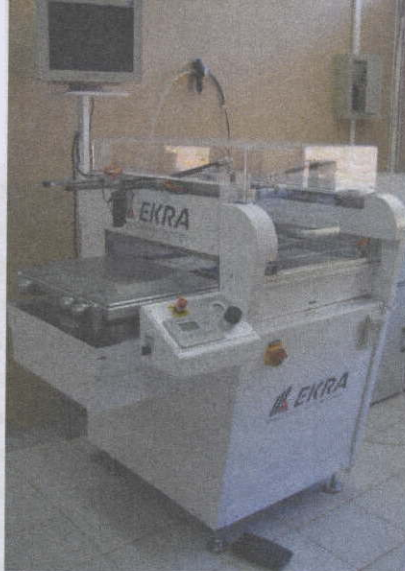


Na Figura 10 é mostrada a fotografia de uma máquina de impressão a tela da empresa alemã EKRA, escolhida pelo IPEN para a confecção de eletrodos de difusão gasosa e MEAs de células PEMFC.

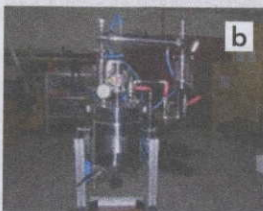
Dentro ainda do contexto desse desenvolvimento, foi projetado e construído um reator químico específico para a produção de pasta catalítica, já em escala piloto. Essa etapa foi necessária para o aumento de escala para a confecção dos MEAs previstos, saindo da escala laboratorial para o módulo de 5 kW de potência (mínimo de 200 MEAs). O dispositivo inclui: flange de aço com furações específicas e sistema de vedação; sistema de agitação mecânica; sistema de raspadores da parede interna do reator; controlador de temperatura; sistema de vácuo; sistema de aquecimento com isolamento térmico; sistema de arraste de gases. Na Figura 11 é mostrada uma fotografia do reator químico institucional, que possibilitou o projeto de um reator industrial.

Para as caracterizações físicas (morfológicas), químicas e eletroquímicas dos eletrodos e MEAs, foram utilizadas as técnicas de microscopias ótica, de varredura e de transmissão, espectroscopia de impedância, difração de raios X, análise de energia dispersiva de fluorescência de raios X, curvas de polarização, entre outras.

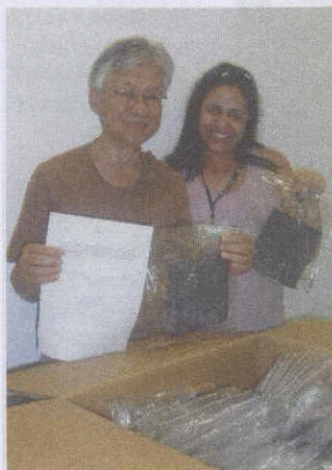
Para concluir, com os conhecimentos de fabricação de eletrodos de difusão gasosa e



10 Máquina de impressão a tela da empresa alemã EKRA, modificada e adaptada ao processo desenvolvido no IPEN, para a produção de eletrodos de difusão gasosa de células PEMFC. Crédito: Foto de Marcelo Linardi.



11 (a) Reator feito no IPEN para a produção de pasta catalítica para confecção de MEAs de células PEMFC em escala piloto. (b) Reator encomendado na indústria nacional a partir dos dados adquiridos com o reator do IPEN. Crédito: Foto de Marcelo Linardi.



12 Ato de entrega por Valéria Fernandes (na época, aluna do pós-doutorado) de 200 MEAs de 250 cm² cada um, produzidos com tecnologia 100% nacional, a Angelo Ebessui, da empresa Electrocell, para confecção do módulo de 5 kW, desenvolvido para demonstração no Programa Brasileiro de Células a Combustível e Hidrogênio do Governo Brasileiro. Crédito: Foto de Marcelo Linardi.

MEAs adquiridos nos últimos anos pelo IPEN e com base em patentes de processos e de preparação da tinta (substrato), o Instituto dominou essas tecnologias utilizadas em células a combustível do tipo PEMFC com bom desempenho e excelente reprodutibilidade. Assim, o Instituto confecciona eletrodos e conjuntos de eletrodo-membrana de alto desempenho, de 2 × 2, 5 × 5, 7 × 7, 12 × 12 e 20 × 20 cm² de área geométrica de eletrodo, contendo, geralmente, 0,4 mgPt.cm⁻² no ânodo e 0,6 mgPt.cm⁻² no cátodo, com possibilidade de produção seriada para escala piloto. Na Figura 12 é mostrada uma fotografia da entrega de **200 MEAs** à empresa Electrocell para o módulo de 5 kW, desenvolvido no Programa Brasileiro de Células a Combustível e Hidrogênio do Governo Brasileiro (ver Capítulo *O Programa Brasileiro*), em 2003.

CONSTRUÇÃO E TESTES DE MÓDULOS DE CÉLULAS PEMFC DE 50 W, 500 W, 1 kW E 5 kW DE POTÊNCIA ELÉTRICA NOMINAL COM TECNOLOGIA 100% NACIONAL

A partir da experiência adquirida em testes com células do tipo PEMFC unitárias com grandes eletrodos, como de 144 cm² de área geométrica, foram planejadas as etapas para o desenvolvimento de módulos (*stacks*) de células PEMFC de potência elétrica nominal de até 5 kW, 100% nacional, usando tecnologia desenvolvida no IPEN e na empresa Electrocell. As etapas realizadas substituíram, gradualmente, componentes importados (exceto insumos) e, ao mesmo tempo, elevaram a potência nominal, de 50 W, 500 W, 1 kW e, finalmente, 5 kW. Placas bipolares, vedações, refrigeração e controle foram realizados pela empresa brasileira Electrocell, incubada no Instituto. Coube ao IPEN a substituição gradual dos MEAs, incluindo os eletrodos de difusão gasosa, e dos eletrocatalisadores nanoestruturados, excluindo o eletrólito (membrana *Nafion*[®] 115, com espessura de 127 μ). Nos experimentos, foram utilizados dois tipos de eletrocatalisadores, sendo o primeiro um produto

comercial importado fabricado pela empresa ETEK (C2-20 20%HP Pt em Vulcan XC-72R) e o segundo produzido no IPEN (20% Pt em Vulcan XC-72R) pelo método de redução por álcool. Tanto o método de confecção de MEAs quanto o de produção de nanoelectrocatalisadores são patentes do IPEN. Considerou-se, nesse desenvolvimento, o aumento da escala de produção dos componentes citados.

Quatro MEAs diferentes foram utilizados nos experimentos desse desenvolvimento: um comercial importado da empresa ETEK e outros três montados no laboratório do IPEN, os quais foram, na sequência, substituindo o anterior no desenvolvimento dos módulos. O MEA comercial possuía as seguintes características: área de 12×12 cm; cargas de $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ no ânodo e no cátodo (20% Pt em Vulcan XC-72); camada difusora ELAT/DS/C/V2 em ambos os lados e membrana *Nafion*[®] 115. A camada difusora ELAT consistiu em tecido de carbono recoberto por uma mistura de *Teflon*[®] e negro de fumo comercial. No IPEN foram fabricados três tipos de MEAs. O primeiro, pelo processo de aspersão (*spray*), com cargas de $0,4$ e $0,6 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ no ânodo e no cátodo, respectivamente, utilizando o electrocatalisador importado da empresa ETEK – C2-20 20% Pt em Vulcan XC-72R, tecido de carbono teflonado (30% *Teflon*[®]) importado da empresa Electrochem EC-CC1-060T como camada difusora e membrana *Nafion*[®] 115 como eletrólito. O segundo MEA foi fabricado pelo processo de impressão a tela com a carga de platina, electrocatalisador e eletrólito iguais ao primeiro MEA. A diferença foi a utilização de papel de carbono teflonado (30% *Teflon*[®]) importado da empresa Electrochem EC-TP1-060T como camada difusora. O terceiro MEA foi fabricado pelo processo de aspersão e utilizou o electrocatalisador nacional produzido no IPEN pelo método de redução por álcool, com a mesma carga de platina e eletrólito dos dois MEAs anteriores e papel-carbono da empresa Electrochem como camada difusora.

O estudo de aumento de escala das células a combustível foi finalizado com um novo procedimento de deposição da pasta catalítica sobre membrana e de fabricação de MEAs por impressão a tela, com o objetivo de obter um aumento de produção associado ao aumento de área

útil dos MEAs, para utilização no módulo de 500 W, montado com 10 MEAs de 144 cm² em série.

Desse modo, obteve-se o primeiro módulo de 500 W de tecnologia 100% nacional, em 2009, que foi testado com sucesso (Figura 13). As placas de fechamento foram construídas em alumínio anodizado de 1 cm de espessura, permitindo uma grande redução do peso da célula; placas monopolares de compósito de 3 mm de espessura; refrigeração por ar externo, entrada de gases por múltiplos canais e perfil de canais de distribuição de gases em serpentina. Nesse protótipo foi utilizada placa bipolar inovadora, pela empresa Electrocell, de compósito grafite/polipropileno, moldada por compressão e posterior usinagem dos canais de gases. Os canais de fluxo possuem largura de 1,5 mm, profundidade de 0,5 mm e parede de 1,65 mm.

A potência de operação de 500 W foi alcançada ao potencial de 5,92 V à corrente de 85 A (590 mA.cm⁻² de densidade de corrente), indicando a viabilidade das tecnologias aqui desenvolvidas para possível comercialização. A avaliação de desempenho, com estudo dos parâmetros de operação, cogeração e eficiência, foi equivalente à de módulos semelhantes comerciais da época. Também foi realizado experimento de longa duração de operação de até 100 horas, utilizando um eletrolisador PIEL para fornecimento de hidrogênio e oxigênio, sem perda mensurável de potência. Com o desenvolvimento gradual, houve redução do peso total, teste de novos materiais, definição da geometria de placas bipolares com refrigeração por ar externo e melhoria da alimentação dos gases para as células e os canais do módulo.

A partir da experiência adquirida no desenvolvimento do módulo de 500 W foi desenvolvido, em 2010, o módulo de 1 kW de potência elétrica nominal, utilizando os materiais e os parâmetros otimizados (Figura 14). Foram utilizados 20 MEAs em série. Novos equipamentos e um sistema de controle operacional comandado por um CLP (controlador lógico programável) foram incorporados ao sistema, fazendo a interligação entre esses equipamentos e os parâmetros de operação do módulo. Para umidificação dos gases reagentes, foram desenvolvidos umidificadores para fornecer a quantidade necessária de vapor para os

20 MEAs. O sistema de abertura e fechamento das válvulas dos gases N, H e O foi equacionado com a instalação de válvulas solenoides comandadas pelo CLP. A primeira atuação deste foi no controle da temperatura dos umidificadores, juntamente com a temperatura de entrada dos gases no módulo. Outra atuação do CLP aplica-se ao sistema de emergência de desligamento do módulo em caso de qualquer anomalia, quer seja a falta de algum gás ou uma temperatura excessiva de qualquer gás na entrada do módulo ou, ainda, falha de fornecimento de energia por qualquer célula. A terceira atuação do CLP foi o controle da velocidade do rotor do motor do *blower* que refrigera o módulo. O rotor trabalha entre 350 e 3.200 rpm, de acordo com a necessidade de refrigeração. A temperatura de trabalho do módulo foi ajustada para ser, no máximo, de 65°C, e, conforme o aumento de potência e conseqüente aumento de temperatura do módulo, o CLP atua de modo a aumentar a velocidade do rotor, ampliando a quantidade de ar que resfria o módulo.

Para o controle de vazão dos gases reagentes, foi acoplado um novo medidor de fluxo de gases, com características para uso em módulos devido à capacidade de prover maiores quantidades de gases necessárias para seu funcionamento. Todo o sistema operacional do módulo foi montado em uma cabine, de modo que, em algum caso excepcional, possa ser deslocado. O sistema de potência nominal de 1 kW, completo, com todos os acessórios, é mostrado na Figura 15. Levando em consideração a potência operacional de 900 W, considerada limítrofe para o sistema de refrigeração empregado, o módulo operou a 12 V e 75 A.

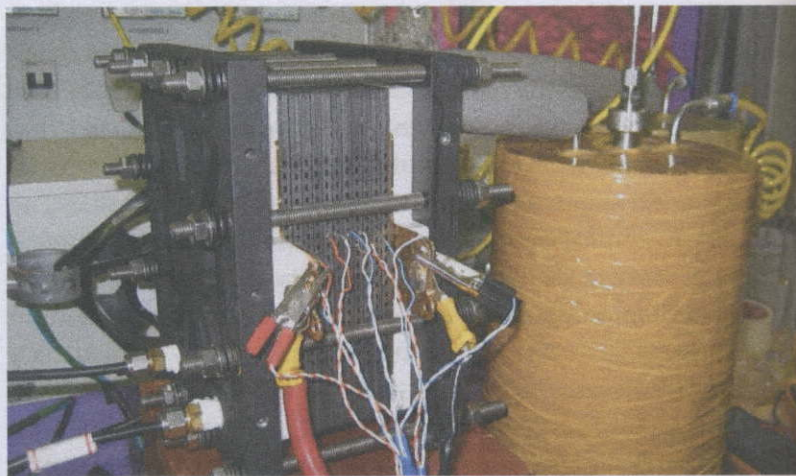
Dando continuidade ao desenvolvimento de módulos de potência, foi entregue pela empresa brasileira Electrocell um módulo de 5 kW, no âmbito do programa governamental PROH2 (ver Capítulo *O Programa Brasileiro*). Todos os 200 MEAs desse módulo foram produzidos pelo IPEN pelo método de impressão a tela. Assim, em 2011, a empresa entregou seu módulo de 5 kW ao IPEN, mostrado na Figura 16, para os devidos testes sistêmicos. Nessa mesma época, uma ação judicial (Ação Civil Pública nº 1090/2011, do Ministério Público do Estado de São Paulo) bloqueou as contas do Instituto Uniemp, interveniente do convênio Finep e financiador do

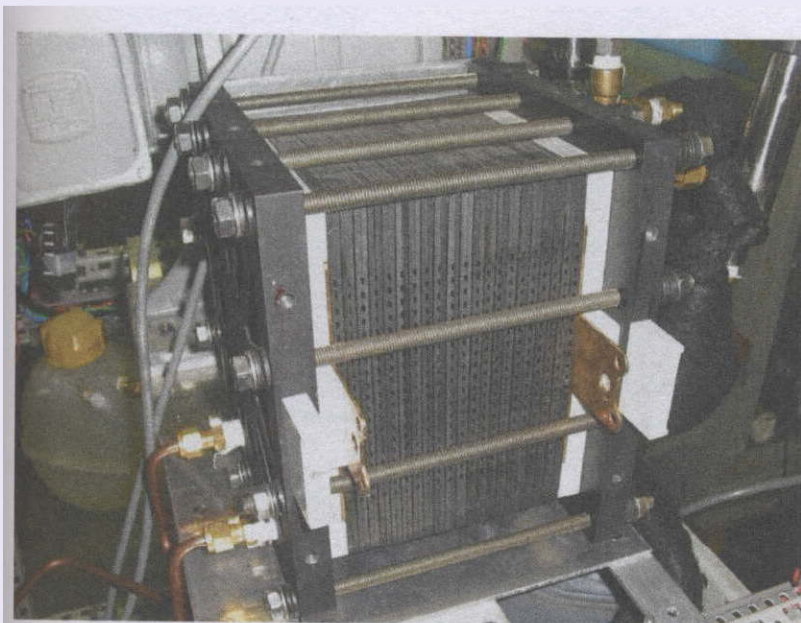
projeto, ficando impossibilitado o pagamento da última parcela à empresa Electrocell pelo referido módulo, bem como o custo dos testes, incluindo bolsas de estudos para esse trabalho. Tal bloqueio, não resolvido até 2022, trouxe consequências graves ao projeto, interrompendo-o.

Os desempenhos de células unitárias e dos módulos de 50 W, 500 W, 1 kW e 5 kW foram medidos com base em polarização por meio de duas cargas dinâmicas de baixíssima resistência. Toda a operação dos módulos foi realizada por estações de trabalho projetadas pelo IPEN e construídas pela empresa Electrocell.

Resumindo, o IPEN, a partir de tecnologias em escala nanoscópica e microscópica, chegou ao desenvolvimento de protótipos de potência de células a combustível do tipo PEMFC compatíveis com análogos comerciais à época (2010), mostrando sua capacidade científica, tecnológica e de engenharia, em trabalho de colaboração com uma empresa incubada, a Electrocell, gerando inovação tecnológica. Infelizmente esses desenvolvimentos foram interrompidos, totalmente, por volta de 2015, devido à não continuidade do PROH2 do Governo Federal (ver Capítulo *O Programa Brasileiro*), e também devido a redirecionamentos da empresa, por falta de incentivos e de mercado.

13 Módulo de célula a combustível do tipo PEMFC de 500 W de potência elétrica nominal, com tecnologia 100% nacional. Crédito: Foto de Marcelo Linardi.





14 Módulo de célula a combustível do tipo PEMFC de 1 kW de potência elétrica nominal, com tecnologia 100% nacional. Crédito: Foto de Marcelo Linardi.

15 Fotografia do sistema de célula a combustível do tipo PEMFC desenvolvido, de 1 kW de potência elétrica nominal, incluindo o módulo de energia e os acessórios. Legenda: UGPR – unidade de gerência de potencial e refrigeração; UVC – unidade de controle de ventilação; UCG – unidade de controle de gases; VEN – ventilador; PEMFC – módulo de energia; H – reservatório de água para a umidificação de hidrogênio; O – reservatório de água para a umidificação de oxigênio; U-H – umidificador de hidrogênio; U-O – umidificador de oxigênio. Crédito: Foto de Marcelo Linardi.



16 Módulo de célula a combustível do tipo PEMFC de 5 kW de potência elétrica nominal, com tecnologia 100% nacional. Crédito: Foto de Marcelo Linardi.



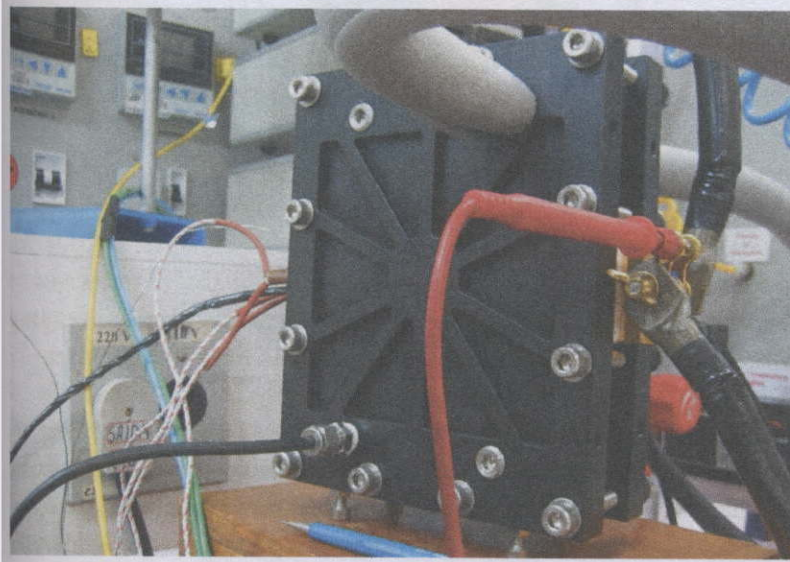
ESTUDOS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE FENÔMENOS EM CÉLULAS PEMFC

A utilização de técnicas computacionais baseadas em modelos teóricos representa uma poderosa ferramenta de cálculo, muito útil em engenharia. As vantagens de dominá-las são inúmeras, como redução do tempo e de custos no desenvolvimento de novos produtos; obtenção de grande nível de detalhamento dos resultados; possibilidade de estudar fenômenos sob várias condições, incluindo, também, sistemas cujo controle experimental seja difícil ou impossível; otimização no *design* de produtos e processos etc.

O Instituto iniciou estudos nessa área com o desenvolvimento de um modelo numérico computacional aplicado a uma célula a combustível unitária tipo PEM de 144 cm² de área eletrodica como uma poderosa ferramenta de projeto. Desejava-se um incremento na compreensão dos fenômenos de transporte envolvidos nesse dispositivo, visando à melhoria de desempenho geral da célula. As hipóteses assumidas no modelo foram: gases ideais, estado estacionário, fluxo laminar e incompressível, processo isotérmico, reações químicas definidas

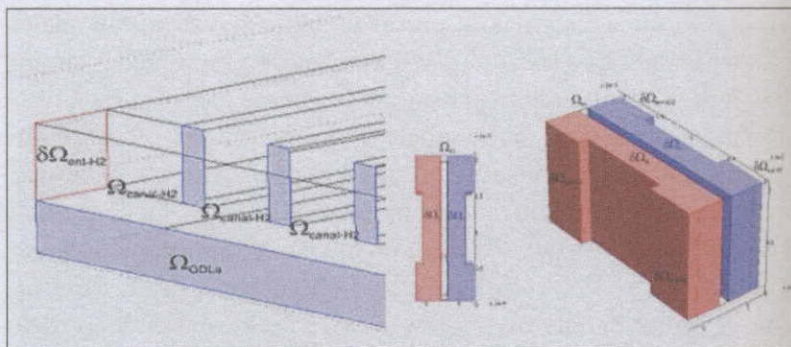
no contorno, forças externas desprezadas, materiais estruturais, meios porosos e membranas isotrópicas e homogêneas, propriedades termodinâmicas e eletroquímicas constantes e sistema monofásico. As ferramentas utilizadas foram os modelos numéricos e a simulação computacional. Houve, paralelamente, um desenvolvimento tecnológico experimental para a validação do modelo. Para tanto, foi concebida uma célula experimental unitária com 144 cm^2 de área geométrica de eletrodos e respectivas placas monopolares (Figura 17). A determinação de alguns parâmetros, por exemplo, a permeabilidade do meio poroso e a área ativa, foi feita por outros métodos complementares, como estudos numéricos paralelos, técnica de voltametria cíclica ou, ainda, obtida na literatura.

Obteve-se, como resultado, uma ferramenta de análise para desenvolvimento de novos protótipos de células PEMFC, com diferentes domínios de cálculo possíveis, dentro de uma célula unitária, como mostrado na Figura 18. Um exemplo de resultado numérico obtido pode ser visto na Figura 19, para o MEA como domínio de cálculo.

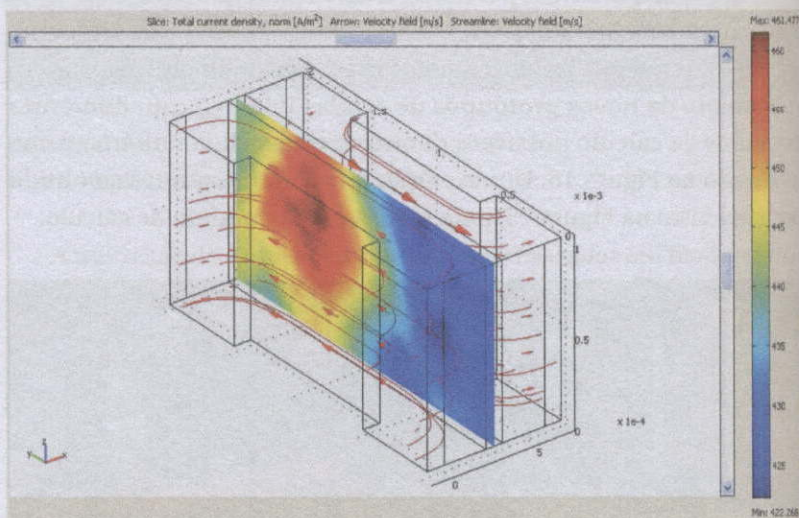


17 Célula unitária experimental com 144 cm^2 de área geométrica de eletrodo, base de montagem do protótipo de 1 kW, em operação. Fonte: Acervo do IPEN.

18 Domínios de cálculo possíveis. À esquerda, placa bipolar; à direita, MEA. Fonte: Acervo do IPEN.



19 Exemplo de resultado numérico. Distribuição de densidade de corrente elétrica em um corte de MEA. Corte YZ, distribuição das densidades de corrente (iônica), plano médio da membrana. Fonte: Acervo do IPEN.



ESTABELECIMENTO DE INFRAESTRUTURA E ESTUDOS PARA TESTES EM DURABILIDADE E CONFIABILIDADE DE CÉLULAS PEMFC UNITÁRIAS

Estudos de confiabilidade são fundamentais para uma penetração de mercado para qualquer tecnologia nova. Não havia no Brasil, quando da criação do PROH2 (ver Capítulo *O Programa Brasileiro*), instalações para testes de longa duração, controle e monitoramento remotos de

células a combustível. Entre as estratégias apontadas pelo PROH2 para alcançar seus objetivos e metas, destacou-se o financiamento de projetos de demonstração relacionados à nova tecnologia, de modo a aumentar sua visibilidade, atrair novos investimentos, possibilitar treinamento de pessoal e realizar estudos de vida útil, visando à viabilidade técnica e econômica de produtos.

O IPEN, já possuindo experiência na área de confiabilidade, indispensável para a tecnologia nuclear, submeteu ao MCT sua proposta nesse sentido, que foi aprovada, criando-se uma **rede de confiabilidade**, com o objetivo de dotar o país de infraestrutura adequada para testes de confiabilidade de células a combustível unitárias do tipo PEMFC, utilizando-se a tecnologia nacional desenvolvida pelas redes para sua confecção (exceto insumos). O objetivo final era obter dados que qualificassem esses produtos para uma pré-comercialização por uma empresa da área.

Desse modo, foi criada toda uma infraestrutura especializada para experimentos de longa duração com células a combustível unitárias no país. As etapas realizadas incluíram a implementação de bancadas operacionais para a operação de células unitárias para experimentos de longa duração e a instalação de dois eletrolisadores (da marca italiana PIEL) (Figura 20), para o fornecimento contínuo e ininterrupto de gases (H e O) aos experimentos.

Desde o início, estabeleceu-se uma imposição de projeto importante, ou seja, a implementação de um sistema de monitoração e controle nas estações de testes do painel de operação de células a combustível capaz de fazer a monitoração remota e o controle automático dos componentes estudados. Mais especificamente, esse sistema de monitoração e controle teve as seguintes imposições funcionais:

- Monitoração local e remota, durante a operação da célula a combustível. Devido à extensão dos períodos de testes, o sistema deve ser capaz de fazer a monitoração remota de todos os dados de operação (valores das variáveis de processo) adquiridos e controlados, podendo ser acessado via internet a qualquer hora e em tempo real.

- Controle automático e manual das variáveis envolvidas no processo, para manter a célula a combustível em operação por longos períodos de tempo e ininterruptamente. Foi necessário que o controle dessa operação pudesse ser feito sem a presença de qualquer operador. Para tanto, o sistema deve realizar funções automáticas, incluindo funções de segurança, para evitar danos aos equipamentos (superaquecimento da célula ou dos umidificadores) e aos operadores (vazamento de hidrogênio). O projeto de automação foi baseado no *software* LabView.
- Aquisição e armazenamento de dados referentes às variáveis do processo.
- Detecção de falhas críticas por meio de programa computacional.
- Atuação de um sistema de proteção em caso de acidentes/incidentes, gerando ações que visam à proteção dos equipamentos e à segurança do pessoal do laboratório.

As variáveis de processo envolvidas diretamente na operação de uma célula a combustível monitoradas pelo sistema são: potencial elétrico da célula, corrente elétrica, temperatura da célula, temperatura, vazão e pressão dos gases H e O, e temperatura ambiente (para ajuste de termopares).

Não menos importante foi a necessidade de detecção da presença de H no ambiente, devido a eventuais vazamentos, por ser um gás inflamável e pelo fato de o sistema operar remotamente. Portanto, o sistema deve monitorar os níveis de H no ambiente do laboratório e adotar procedimentos para essa situação, por exemplo, acionar automaticamente o desligamento do sistema e interromper a alimentação dos gases H e O. Como o funcionamento de todo o sistema depende do suprimento de energia da rede externa, e devido às frequentes quedas de energia na cidade de São Paulo, foram demandadas providências para a manutenção constante da tensão de alimentação da rede, com a instalação adequada de *nobreak* de segurança para operação independente de pelo menos duas horas, tempo necessário para a atuação manual.

Essa infraestrutura única no Brasil possibilitou os seguintes estudos, inseridos no conceito de confiabilidade, cuja *expertise* no IPEN é notória, devido à experiência progressa adquirida em estudos na área nuclear:

- **AAF (análise de árvores de falhas) – em inglês, FTA (*fault tree analysis*):** consiste em um diagrama lógico-dedutivo que registra os resultados de uma análise sistemática dos eventos que podem provocar determinado evento indesejável, denominado evento-topo. A árvore de falhas é um modelo gráfico que permite mostrar, de maneira simples, o encadeamento dos diferentes eventos que podem dar por resultado o evento-topo. A AAF pode ser aplicada também na fase inicial de desenvolvimento do produto, junto com a Análise de Modos de Falhas e Efeitos (AMFE), na verificação das possíveis causas primárias dos modos de falha identificados. Além disso, a AAF pode ser aplicada em uma fase mais adiantada do projeto, na análise quantitativa da confiabilidade de sistemas compostos por várias células unitárias de células a combustível.
- **Análise de tempo de vida, também conhecida como análise do tempo de falha ou análise de Weibull (*Weibull analysis*):** consiste em usar dados amostrais referentes à duração do produto (tempos de vida, também denominados tempos até a falha) e modelá-los segundo algumas das distribuições estatísticas mais conhecidas (*Weibull*, log-normal, normal, exponencial etc.). A partir da modelagem estatística, podem ser estimadas algumas medidas de interesse, tais como: tempo médio até a falha (MTTF), tempo médio entre falhas (MTBF), tempo necessário para que cerca de 10% dos itens apresentem falhas, prazos de garantia etc. No caso das células a combustível, os dados amostrais podem ser obtidos por meio de testes realizados em protótipos. O procedimento consiste em colocar certo número de unidades sob funcionamento por certo período de tempo. Os dados originados nesses testes poderão apresentar censura (ou suspensão), ou seja, unidades que estarão em perfeito

funcionamento ao final do período de duração do teste. Além disso, muitas vezes um teste de vida realizado sob as condições normais de uso do produto pode necessitar de um período muito longo até que se observe uma falha.

- **Testes de confiabilidade/durabilidade:** serão realizados para gerar dados amostrais para cálculo das estimativas dos parâmetros a serem usados na análise quantitativa da confiabilidade dos MEAs de células PEMFC, assim como para o cálculo das estimativas de durabilidade dos MEAs, desenvolvidos no IPEN. Os testes a serem realizados serão:

(a) Testes de longa duração: ensaios realizados sob determinadas condições normais de operação da célula PEMFC, com duração mínima de 500 horas contínuas, podendo chegar a 2 mil horas.

(b) Testes de vida acelerados: consistem em submeter a célula PEMFC a teste durante um período de tempo preestabelecido, não mais em condições normais de uso, mas em níveis de estresse que excedam essas condições, sem, no entanto, atingir limites de destruição do dispositivo. A duração de cada teste, nesse caso, pode ficar em torno de cem horas.

Experimentos de longa duração com células a combustível podem dar uma boa indicação da severidade dos mecanismos de degradação, assim como da contribuição relativa de cada mecanismo na perda de desempenho das células, quando analisadas em estado estacionário, bem como em outras condições operacionais. Porém, para uma aplicação em maior escala, esses testes tornam-se demorados e dispendiosos. Assim, justifica-se a aplicação dos testes de vida acelerados, que são ensaios nos quais o nível de sollicitação aplicado excede as condições nominais, de modo a encurtar o tempo necessário para observação da resposta do item àquela sollicitação ou de modo a ampliar essa resposta em certo tempo.

Resumindo, a infraestrutura criada no IPEN permite as aplicações de técnicas conhecidas na área de análise de confiabilidade, tais como análise de modos de falha e efeitos (AMFE), diagramas de blocos de confiabilidade, análise de árvores de falhas (AAF), entre outras, assim como a realização de testes de longa duração e testes acelerados de vida, para obtenção de dados de falha de componentes. Os dados obtidos nesses testes são usados nos modelos matemáticos de cálculo das medidas de confiabilidade e durabilidade dos componentes das células a combustível.



20 Laboratório de testes e estudos de confiabilidade de células a combustível do IPEN mostrando os dois painéis totalmente automáticos da empresa alemã FuelCon, que permitem atuação remota. Crédito: Foto de Marcelo Linardi.

ESTUDOS DA INTEGRAÇÃO DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL COM BATERIA PARA APLICAÇÃO VEICULAR

Depois do desenvolvimento, da construção e da operação de uma célula a combustível do tipo PEMFC de 1,0 kW de potência elétrica nominal, 100% nacional, seria interessante avaliar a dinâmica de integração desse dispositivo com uma bateria, pois esse sistema é interessante, entre outras, para aplicações veiculares.

Nesse contexto, desenvolveu-se, testou-se e comprovou-se a viabilidade técnica de um gerador de eletricidade híbrido de terceira geração, construído no IPEN, composto por um módulo de energia elétrica de célula a combustível tipo PEMFC, integrado com um acumulador chumbo ácido, denominado Gerador de Eletricidade Híbrido (HYBRIDGEN). Os testes no HYBRIDGEN demonstraram sua capacidade de operar em modo contínuo, permitindo a operação sem interrupções e de forma estável, com carga sob demanda variável e fator de carga inferior a 50%.

Para tanto, foi desenvolvido, com sucesso, um modelo matemático para um sistema elevador de potencial em corrente contínua, incluindo o módulo de célula a combustível tipo PEMFC. O modelo obtido mostrou-se eficaz e, por intermédio de simulação computacional, foi capaz de reproduzir o comportamento de um conversor CC-CC. O programa Matlab7[®] foi utilizado para simular a atuação do conversor CC-CC como elevador do potencial do barramento de corrente contínua, bem como para verificar sua estabilidade a 14,4 V, após uma perturbação. O Modelo CC-CC demonstrou ser estável ao utilizar as técnicas de Nyquist: Lugar das Raízes e Teorema do Mapeamento, bem como pelo uso das funções de Teste Degrau e Impulso.

O controle de potenciais é de vital importância para a vida útil do acumulador e, por consequência, do HYBRIDGEN, pois garante que a quantidade de cargas acumuladas e os respectivos potenciais se mantenham entre níveis adequados. Em função disso, a elaboração do projeto elétrico executivo completo do HYBRIDGEN necessitou do desenvolvimento de uma placa controladora para o acumulador. Também fizeram parte do sistema: um inversor CC-CA comercial de 2 kW e um autotransformador comercial de 1 kVA. Com a finalidade de simular o comportamento do sistema ao fazer o controle de seu potencial de saída, utilizou-se uma função de transferência própria.

Os testes de funcionamento do HYBRIDGEN procuraram mostrar sua capacidade de operar em modo contínuo, carga com demanda variável e fator de carga inferior a 50%. Verificou-se que o HYBRIDGEN

demonstrou capacidade para alimentar cargas tanto em corrente contínua quanto em corrente alternada e, simultaneamente, gerenciar o fornecimento e o recebimento de energia pelo acumulador. Foi possível mostrar, tomando como base os experimentos mostrados, que o HYBRIDGEN pode fornecer potência elétrica, de acordo com as necessidades da carga, em um montante superior à capacidade de sua principal fonte geradora de energia, que é o módulo de célula a combustível.

O projeto e a montagem do HYBRIDGEN (Tabela 1) foram feitos devido à inexistência no mercado brasileiro de um equipamento com as características necessárias tanto para pesquisa quanto para uso comercial. Dessa forma, desenvolveu-se um projeto completo, incluindo uma placa controladora para o acumulador, os esquemas elétricos, os barramentos e o sistema de relés. O desenvolvimento contou com o suporte técnico da empresa Electrocell, mantendo, portanto, a tecnologia 100% nacional.

Resumindo, a partir da concepção do HYBRIDGEN pelo IPEN (Figura 21), o país tem disponível uma contribuição desenvolvida com tecnologia nacional, focada nos sistemas de terceira geração de **energia elétrica híbrido**, composto por um módulo de células a combustível tipo PEMFC, um acumulador chumbo ácido e outros componentes acessórios. A continuidade desses desenvolvimentos envolveria a substituição da bateria chumbo-ácida por uma bateria de íon-lítio, mais moderna, entretanto não houve resposta do mercado nacional para esse item. O Brasil ainda não produz essa bateria com tecnologia própria, infelizmente.

21 Diagrama de blocos do HYBRIDGEN. Crédito: Roque Machado de Senna.

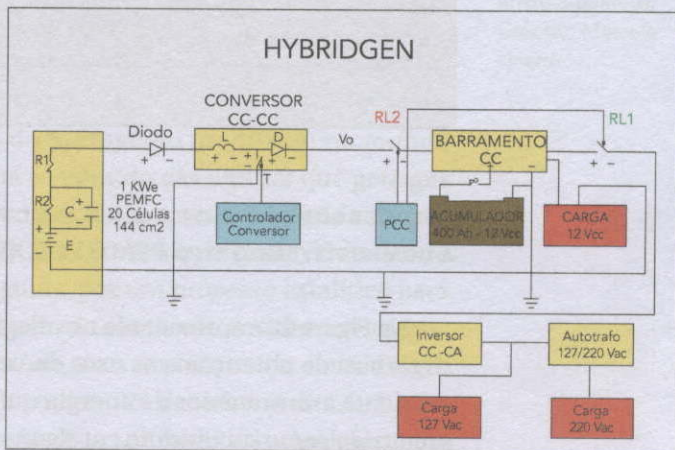


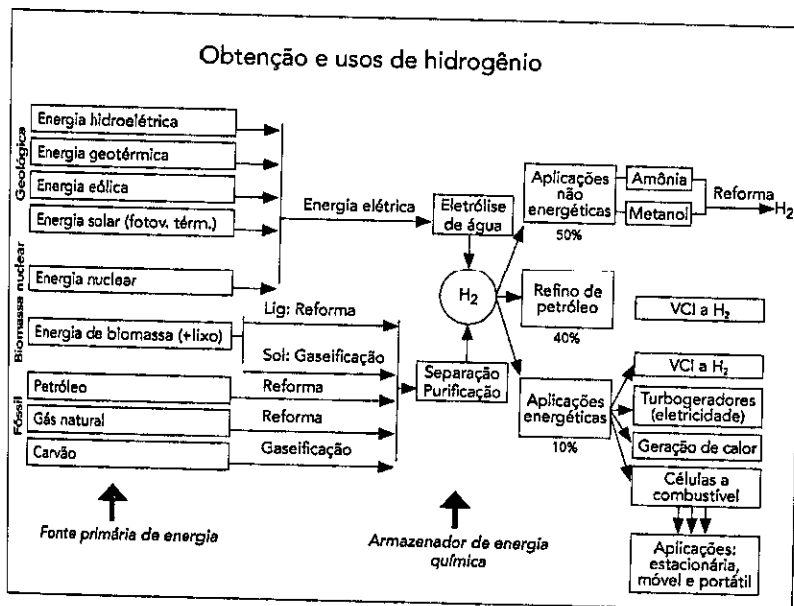
Tabela 1 Dados técnicos básicos do projeto do gerador de energia eletroquímica HYBRIDGEN.

Tipo híbrido	PEMFC/acumulador
Potência nominal do HYBRIDGEN	2 kW _e
Potência firme máxima alcançada	819,52 W _e
Potencial com potência máxima	12,805 V
Potenciais nominais disponíveis	12 V _{cc} ; 127 V _{ac} ; 220 V _{ac}
Potência nominal do módulo PEMFC	1 kW _e
Potência do sistema inversor CC-CA	2 kW _e
Potência do conversor CA-CA 110-220 V	1 kW _e
Potência nominal do acumulador	400 Ah, 12 V _{cc} , 4,8 kWh
Potência nominal do conversor CC-CC	1 kW _e a 14,4 V _{cc}
Barramento de força	130 × 19 × 3,18 mm
Barramento de controle	130 × 19 × 3,18 mm
Caixa para comandos elétricos	480 × 380 × 220 mm
Reagentes	O ₂ ; H ₂

ESTUDOS SOBRE O USO DO BIOETANOL EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC E SOFC

Na Figura 22 é apresentado um diagrama simplificado sobre as possíveis vias de obtenção e os usos do vetor energético hidrogênio, um excelente armazenador de energia química. O hidrogênio também é produzido como subproduto em alguns processos estabelecidos, como:

1. Indústria de cloro: $2\text{NaCl}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2\text{NaOH}_{(aq)} + \text{Cl}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$ (1)
2. Refino de petróleo.
3. Produção de coque: $\text{CH}_{0,8}\text{O}_{0,2(l)} \rightarrow 0,8\text{C}_{(s)} + 0,2\text{CO}_{(g)} + 0,4\text{H}_{2(g)}$ (2)
4. Processos de desidrogenação, por exemplo, etileno: $\text{C}_2\text{H}_6(g) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2(g)$ (3)



22 Diagrama sobre possíveis vias de obtenção e usos do vetor energético hidrogênio, um armazenador de energia química. Crédito: Marcelo Linardi.

Atualmente, cerca de 90% do hidrogênio produzido no mundo provém do processo de reforma a vapor do gás natural que gera **gás de síntese**, uma mistura que contém basicamente monóxido de carbono (CO) e gás hidrogênio (H). Essa corrente de gases efluentes do reator de reforma passa, em seguida, por um processo catalítico para conversão de CO em CO_2 , por meio da reação de deslocamento gás-água (ou reação de *shift*), gerando uma corrente rica em hidrogênio, mas que ainda contém tipicamente 1% de volume de CO. Para a obtenção de hidrogênio de alta pureza, utilizado principalmente na

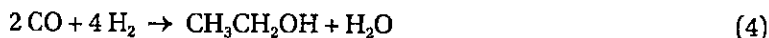
síntese da amônia e, mais recentemente, em células a combustível de baixa temperatura de operação, o hidrogênio tem de passar por mais uma etapa de purificação, visando reduzir o CO remanescente a níveis menores que 50 ppm.

Pode-se considerar a eletrólise da água, que ainda é questão econômica, embora viável em algumas situações. Entretanto, essa rota é ainda pouco usada, pois consome muita eletricidade, que, por sua vez, pode vir de combustíveis fósseis. Comparativamente, o consumo de energia térmica para a obtenção de hidrogênio de gás natural é de 41.280 KJ/kmol H, e, para o processo de eletrólise, é de 242.000 KJ/kmol H, consideravelmente superior¹.

Durante a elaboração do Programa Brasileiro PROH2 (ver Capítulo *O Programa Brasileiro*), a comunidade científica decidiu pelo etanol como fonte renovável de hidrogênio para o Brasil. A opção brasileira pelo hidrogênio, obtido, principalmente, do etanol, deveu-se a vários fatores que tornam essa escolha interessante. O etanol é um combustível líquido, de fácil armazenamento e transporte, já havendo no Brasil toda a infraestrutura para sua produção, armazenamento e distribuição em todo o território nacional. Além disso, possui outras características muito importantes, como a baixa toxicidade e o fato de se tratar de um biocombustível, portanto renovável. É um insumo rico em hidrogênio. A participação do etanol na matriz energética nacional tem crescido muito nos últimos anos, principalmente devido a dois fatores: sua mistura à gasolina (de 20 a até 25%) e o grande desenvolvimento e sucesso comercial dos carros chamados *flex* ou bicombustíveis.

Podem-se salientar, ainda, outros motivos para a utilização do etanol como armazenador renovável de hidrogênio, além da grande produção e distribuição em todo o país. A experiência prévia em normas e comercialização, o fato de ser menos tóxico que o metanol, a eficiência em relação à sua combustão direta e, finalmente, ser viável para distribuição em regiões isoladas do país.

Como ponto de partida, tem-se a reação inversa, ou seja, a partir da reação catalítica de formação de etanol, seguida da reação de conversão de deslocamento, reações (4) e (5)^{1,2}.



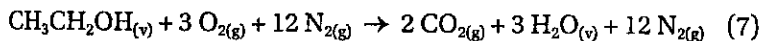
$$\Delta H_{\text{R}} = -36,1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (298 K)}$$

Além disso, deve-se adicionar uma etapa de oxidação catalítica do CO não reagido, a fim de reduzir sua concentração a valores menores de 100 ppm, Reação (6).



$$\Delta H_{\text{R}} = -283 \text{ kJ mol}^{-1}$$

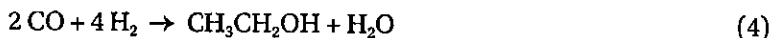
Todas essas etapas químicas devem ser processadas cataliticamente, mas deve-se levar em consideração que tanto as condições de processo para a reação inversa quanto os catalisadores de escolha não devem ser necessariamente os mesmos da reação de síntese de etanol. Mais ainda, o processamento da reação global no sentido inverso pode produzir vários compostos (aldeídos e cetonas) além de CO e hidrogênio, dependendo das condições do processo. O processo de combustão do etanol é descrito, a título de comparação, pela reação (7)^{1,2}.



$$\Delta H_{\text{R}} = -1.324,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Os processos considerados atualmente para a reforma catalítica do etanol são^{1,2,3}:

- Reforma por oxidação parcial (com O), que, a partir de 1.000°C, não mais precisa ser catalisada. As vantagens desse processo são o tempo de resposta rápido e o reator mais compacto. As desvantagens são a larga faixa dos limites de inflamabilidade e a reação em fase homogênea.



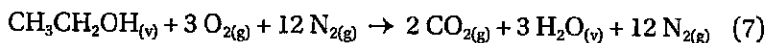
$$\Delta H_{\text{R}} = -36,1 \text{ kJ mol}^{-1} (298 \text{ K})$$

Além disso, deve-se adicionar uma etapa de oxidação catalítica do CO não reagido, a fim de reduzir sua concentração a valores menores de 100 ppm, Reação (6).



$$\Delta H_{\text{R}} = -283 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Todas essas etapas químicas devem ser processadas cataliticamente, mas deve-se levar em consideração que tanto as condições de processo para a reação inversa quanto os catalisadores de escolha não devem ser necessariamente os mesmos da reação de síntese de etanol. Mais ainda, o processamento da reação global no sentido inverso pode produzir vários compostos (aldeídos e cetonas) além de CO e hidrogênio, dependendo das condições do processo. O processo de combustão do etanol é descrito, a título de comparação, pela reação (7)^{1,2}.



$$\Delta H_{\text{R}} = -1.324,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Os processos considerados atualmente para a reforma catalítica do etanol são^{1,2,3}:

- Reforma por oxidação parcial (com O), que, a partir de 1.000°C, não mais precisa ser catalisada. As vantagens desse processo são o tempo de resposta rápido e o reator mais compacto. As desvantagens são a larga faixa dos limites de inflamabilidade e a reação em fase homogênea.

- Reforma a vapor (com H₂O), processada a temperaturas de 400 a 800°C. Esse processo é endotérmico e sob temperaturas elevadas, e, na presença de catalisadores, o etanol reage com a água formando, principalmente, CO, H₂ e CO. Acetaldeído e eteno, entre outros, em pequenos teores, também podem ser formados durante o processo. O CO, impureza indesejável na célula a combustível, forma-se principalmente de forma direta, se a reforma ocorrer com carência de água ou, no provimento de água, de forma indireta, por meio de reação designada *shift reversa*, do CO com o H₂ inicialmente formado. Reações complementares à de reforma do etanol, em presença de catalisadores e em condições específicas, devem ser levadas a efeito com vistas a tornar mínimo o teor de CO presente no gás produzido. A principal vantagem desse processo é o alto rendimento em hidrogênio, e a principal desvantagem é o fato de a reação ser fortemente endotérmica.
- Reforma autotérmica, que consiste em uma combinação dos dois processos anteriores, obtendo-se um ótimo balanço térmico, com temperatura de reação de aproximadamente 700°C. As vantagens desse processo são o alto rendimento do hidrogênio e o melhor balanço térmico. A principal desvantagem é a diluição do hidrogênio. Observa-se menor consumo energético na reforma autotérmica em relação à reforma termocatalítica. Existe a possibilidade de reduzir o CO presente no gás produzido, quer por métodos de adsorção, por reações de carbonatação ou por outros meios, como membranas à base de Pd.

O uso do bioetanol em células a combustível do tipo PEMFC e SOFC, seja diretamente, como combustível, ou indiretamente, na forma de hidrogênio, ainda apresenta uma série de barreiras que necessitam ser superadas, para que esses dispositivos possam apresentar alta eficiência, durabilidade, confiabilidade e baixo custo.

O IPEN realizou, com financiamento da Fapesp, estudos sobre o uso direto do etanol, tanto em células PEMFC quanto em SOFC, bem

como sua reforma catalítica para a obtenção de hidrogênio. Esses estudos incluíram desafios científicos e tecnológicos para o avanço do uso do etanol em células a combustível e envolveu as seguintes etapas:

1. Preparação de eletrocatalisadores com diferentes composições e morfologias para células a combustível DEFC.
2. Síntese e caracterização de eletrólitos orgânico-inorgânicos para células DEFC operantes em elevadas temperaturas.
3. Desenvolvimento de ânodos para células a combustível de óxidos sólidos (SOFC) operando diretamente com etanol.
4. Estudos da reforma do etanol para a produção de hidrogênio e da oxidação preferencial de CO em misturas H/CO (reação PROX-CO) visando às aplicações em células PEMFC e SOFC.

Na sequência são descritas as principais conquistas tecnológicas dessas etapas:

1. Preparação de eletrocatalisadores com diferentes composições e morfologias para células a combustível DEFC

Considerando a reação anódica em uma célula a combustível a etanol direto (DEFC), fica claro que ainda é necessário um esforço substancial em aumentar a eficiência da célula, via desenvolvimento de sistemas de eletrocatalisadores com maior atividade eletrocatalítica, em diferentes composições, morfologias e outras características. Nesse sentido, o paládio é apontado como um substituto promissor da platina no que diz respeito a atividade, preço e disponibilidade. Da mesma forma, esforços têm sido feitos para melhorar as propriedades do material de suporte, como dopagem com nitrogênio ou com óxidos metálicos como TiO, por exemplo. Considerando a reação catódica, objetiva-se desenvolver eletrocatalisadores com atividade aprimorada para a reação de redução de oxigênio, bem com maior tolerância a moléculas de etanol, que cruzam o eletrólito.

A oxidação completa do etanol em CO envolve 12 elétrons por molécula de etanol. Além disso, a ligação C-C tem que ser rompida, o que é difícil em baixas temperaturas de operação da célula. Como consequência, acetaldeído e ácido acético (acetato em meio alcalino) são produtos dominantes, que representam uma perda na eficiência faradaica. Considerando, ainda, a quebra da ligação C-C, o monóxido de carbono é um produto intermediário e a platina é rapidamente envenenada por CO, ou seja, a superfície do catalisador é bloqueada por CO e outras moléculas de etanol não podem ser adsorvidas para serem oxidadas. Assim, visando melhorar a atividade catalítica da platina em relação à eletro-oxidação do etanol, são utilizados sistemas de catalisadores binários ou multicomponentes.

Considerando a eletro-oxidação do etanol em meio ácido, a platina é o metal com a maior atividade eletrocatalítica, além de apresentar excelente resistência à corrosão. O paládio é considerado um substituto alternativo para a platina em meios alcalinos. Também é mais abundante e menos custoso, além de mostrar maior atividade catalítica do que a platina, nesse meio.

Os sistemas binários Pt-Ru e Pt-Sn foram amplamente investigados como materiais de ânodo para células a combustível de etanol direto. O desempenho superior desses eletrocatalisadores binários para a oxidação do etanol, quando comparado à Pt sozinha, foi atribuído ao efeito bifuncional e a interações eletrônicas entre a Pt e os metais ligados. Em contraste com o caso da oxidação do metanol, o melhor catalisador binário para a oxidação do etanol em um meio ácido é Pt-Sn, em vez de Pt-Ru.

Sabe-se que eletrocatalisadores PtSn/C, preparados por um processo de redução de álcool, utilizado no IPEN, têm um bom desempenho para a oxidação de metanol e etanol. O bom desempenho é atribuído ao fato de que Pt adsorve metanol ou etanol e dissocia as ligações C-H, enquanto as espécies de SnO facilitam a oxidação dos intermediários formados nos sítios de Pt. Nesse contexto, novos métodos de preparação de eletrocatalisadores PtSn/C são um dos tópicos estudados na eletro-oxidação de álcoois, bem como outras formulações que favorecem esses mecanismos.

No IPEN, a eletro-oxidação do etanol foi estudada para eletrocatalisadores PtSn, com razões atômicas de 75:25, 50:50 e 25:75, sendo comparados a PtSnNi, com a razão atômica 50:40:10. Todas as formulações foram preparadas pelo método da redução por álcool usando etilenoglicol como solvente e agente redutor. O eletrocatalisador de PtSnNi/C mostrou melhor desempenho que PtSn/C na faixa de potencial de interesse de uma célula a combustível de etanol direto.

O grau de liga nos eletrocatalisadores PtSn/C foi estudado no IPEN. A reação de oxidação do etanol foi investigada usando-se dois sistemas distintos: um com 92% de liga, preparado pelo método do precursor polimérico, e outro com 6% de liga, preparado pelo método de sol-gel. Os materiais com baixa porcentagem de liga levaram à formação de CO com cinética lenta, enquanto os materiais mais ligados levaram à formação de ácido acético com cinética rápida.

PtSnO/C com diferentes razões molares de Pt:SnO de 9:1, 3:1 e 1:1, preparados pelo processo de redução por álcool, foram avaliados como eletrocatalisadores anódicos para célula a combustível de etanol direto. Acetaldeído, ácido acético e suas misturas com etanol também foram testados como combustíveis. Testes em células unitárias mostraram que eletrocatalisadores de PtSnO/C têm desempenho elétrico superior para eletro-oxidação de etanol e acetaldeído, quando comparado ao PtSn/C comercial.

A reação de oxidação de etanol também foi investigada usando-se materiais nanoestruturados ternários compostos do tipo IrPtSn/C, nas proporções em massa Ir:Pt:Sn de 60:30:10, 60:20:20 e 60:10:30, preparados pelo método de precursores poliméricos e comparados com o eletrocatalisador comercial PtSn/C da E-TEK. Utilizando o material IrPtSn/C 60:20:20, foi possível diminuir a quantidade de platina em 73% em comparação com o eletrocatalisador PtSn/C E-TEK, tendo um aumento de 282% na densidade de corrente nos experimentos cronoamperométricos.

Um catalisador PtSn binário suportado por carbono foi preparado pelo método de precursores poliméricos, sob condições de síntese bem

controladas, e os resultados indicam que 23% de Sn é ligado com Pt. As curvas de polarização para uma célula a combustível direta de etanol usando PtSn/C como o ânodo demonstraram melhor desempenho em comparação com PtSn/C E-TEK, especialmente nas regiões controladas por resistência intrínseca e nas regiões de transferência de massa. Esse comportamento provavelmente está associado à fase PtSn. A densidade de potência máxima para o eletrocatalisador PtSn/C (58 mW.cm^{-2}) é quase o dobro se comparada à de um eletrocatalisador PtSn/C E-TEK (33 mW.cm^{-2}).

Aproveitando a infraestrutura institucional, foram preparados eletrocatalisadores PtSnO/C, usando irradiação de feixe de elétrons, com razões atômicas Pt:Sn de 75:25, 50:50 e 25:75. As medições de difração de raios X e Mössbauer mostraram estrutura cúbica de face centrada, típica de platina, e a presença de uma fase de SnO (cassiterita). Os eletrocatalisadores PtSnO/C foram ativos para a eletro-oxidação do etanol, sendo que o material com relação atômica Pt:Sn de 50:50 apresentou o melhor desempenho.

Estudos mais recentes no IPEN nesse tema destacam-se com o uso das formulações nanoestruturadas de Au@Pd/C (núcleo-casca), Pd/C e AuPd/C, para oxidação direta de etanol em meio alcalino. As formulações de eletrocatalisadores Au@Pd/C foram preparadas por um método que consiste no crescimento direto da casca de Pd sobre a superfície das sementes de Au. Um efeito sinérgico entre os átomos de Au e Pd em Au@Pd/C faz a ligação entre etanol e Au@Pd/C mais forte. Isso leva à formação do produto em potenciais mais elevados e que podem ser úteis para selecionar produtos de etanol. Em termos de geração elétrica, a formulação Au@Pd/C apresentou melhor desempenho nos experimentos, com densidade de corrente cerca de 1,6 vez maior do que a densidade de corrente de pico obtida para Pd/C. Foi utilizada uma célula unitária de 5 cm^2 , a uma temperatura de operação de 50°C . A temperatura do umidificador foi definida em 85°C . Os ânodos Au@Pd/C, Pd/C e AuPd/C foram carregados com $1,0 \text{ mg/cm}^2$. No cátodo, usou-se Pt/C (BASF). Os eletrodos também foram preparados usando solução *Nafion*[®] (5%), e os eletrocatalisadores foram depositados sobre um tecido de carbono. O

alto estado de oxidação de PdO demonstra que o mecanismo bifuncional pode ser usado para justificar os resultados, no contexto das células a combustível do tipo DEFC. Em termos de estabilidade eletroquímica, Au@Pd/C também apresentou melhores resultados quando comparado aos eletrocatalisadores eletrônicos Pd/C e AuPd/C.

2. Síntese e caracterização de eletrólitos orgânico-inorgânicos para células DEFC operantes em elevadas temperaturas

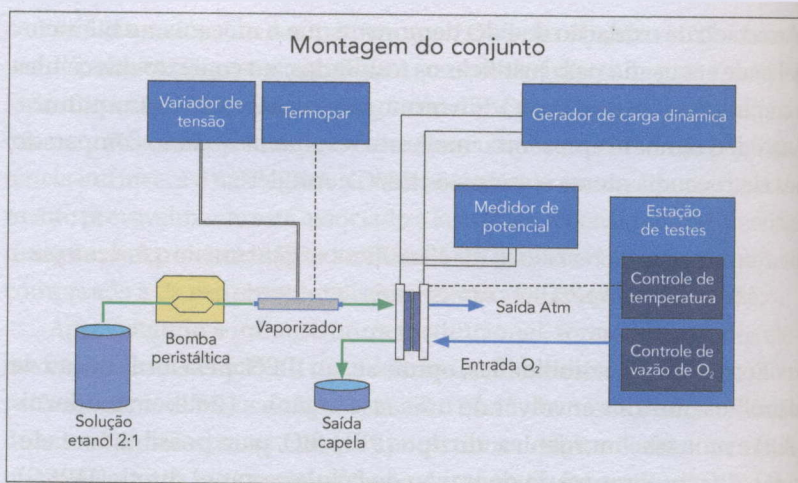
Entre várias possibilidades, optou-se, no IPEN, pela formulação de eletrólitos híbridos envolvendo uma fase orgânica (Polibenzimidazol-PBI) e uma fase inorgânica, do tipo (PBI)-SiO, para possibilitar a elevação da temperatura de operação de célula a etanol direto (DEFC), de modo a ativar as reações eletroquímicas termicamente e, ao mesmo tempo, aumentar a durabilidade do eletrólito híbrido, comparado à membrana de PBI pura.

Nesse contexto, foram sintetizados e caracterizados compósitos com diferentes frações de SiO (PBI pura e com frações de sílica de 2,5%, 5% e 10%). Os testes de desempenho dessas membranas compósitas utilizaram eletrodos anódicos baseados em Pt/C. O compósito PBI-SiO (2,5%), dopado com HPO, apresentou valores de condutividade mais compatíveis com a membrana de PBI pura, principalmente em temperaturas superiores a 180°C.

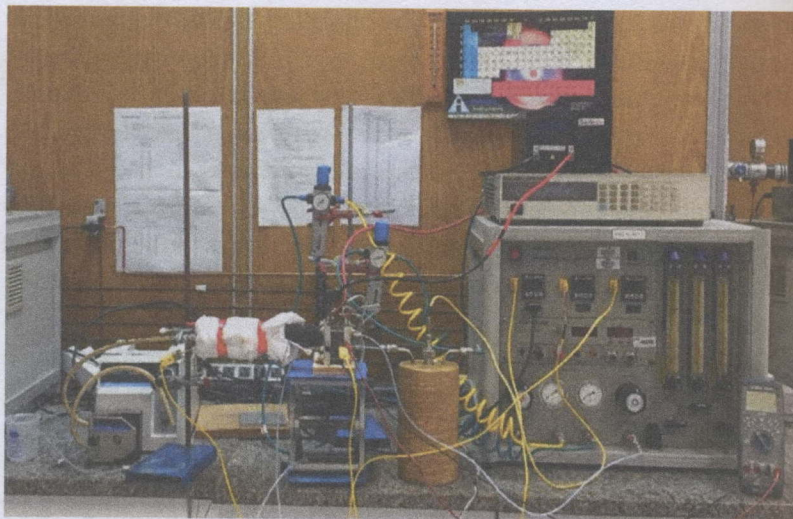
Com relação às medidas de DEFC operadas a altas temperaturas, evidencia-se um ganho importante na densidade de potência para Pt/C como material ativo anódico. O maior valor de densidade de potência, de 40 mW.cm⁻², foi observado para a membrana pura de PBI (menos estável em relação ao tempo de operação da célula), enquanto para as membranas compósitas alternativas o maior valor de potência foi de cerca de 35 mW.cm⁻², obtido pelo compósito PBI-SiO 5%.

Na Figura 23 é mostrado o desenho esquemático do sistema, e na Figura 24 a bancada de testes para os experimentos de DEFC de alta temperatura, com membranas à base de polibenzimidazol (PBI).

23 Desenho esquemático representativo do sistema de operação de uma DEFC. Crédito: Fabio Coral Fonseca.



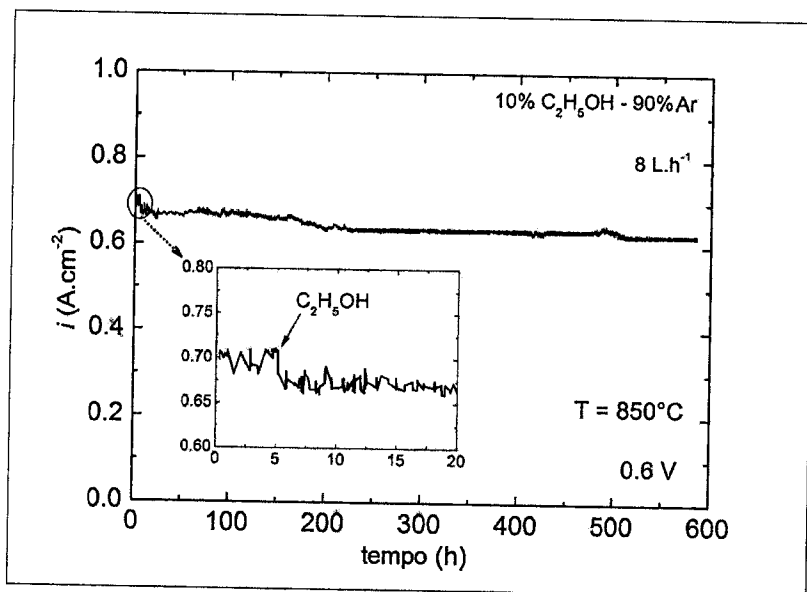
24 Fotografia do aparato experimental para medidas de DEFC em alta temperatura. Crédito: Foto de Fabio Coral Fonseca.



Salienta-se que outras formulações de membranas híbridas desenvolvidas no IPEN para operação de células do tipo PEMFC também podem ser aplicadas para células do tipo DEFC, como *Nafion*[®], nanotubos de titanato de hidrogênio (HTiO) e *Nafion*[®]-SiO.

3. Desenvolvimento de ânodos para células a combustível de óxidos sólidos (SOFC) operando diretamente com etanol

O IPEN desenvolveu células a combustível de óxido sólido sustentadas pelo ânodo, estáveis, alimentadas diretamente com etanol anidro, com saída de alta corrente, ou seja, de alto desempenho, acumulando 700 horas de operação contínua, sem degradação devido à formação de depósitos de carbono (Figura 25).

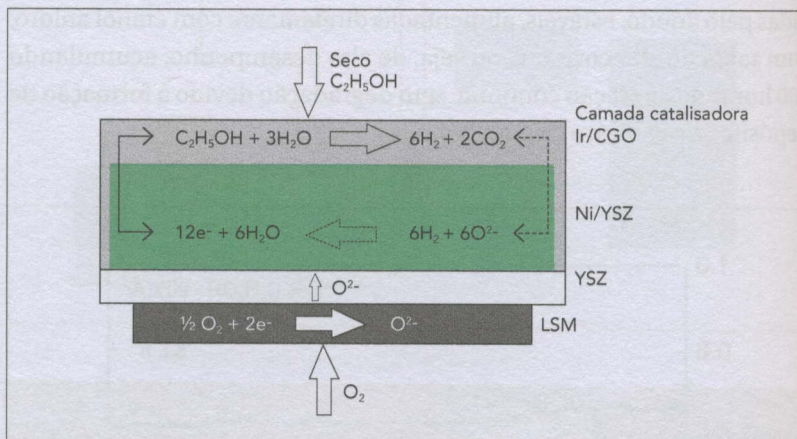


25 Teste de durabilidade a 0,6 V de uma SOFC unitária contendo camada catalítica de Ir-CGO sob etanol anidro. A inserção mostra as horas iniciais do teste, quando o hidrogênio foi trocado por etanol (t ~ 5h). Fonte: Acervo do IPEN.

A inovação consiste em um catalisador altamente ativo, à base de céria, com partículas nanométricas de Ir-CGO, que foi eficiente para promover a reforma a vapor do etanol, utilizando a água gerada pela conversão eletroquímica de hidrogênio na interface ânodo/eletrólito. As reações da célula unitária de etanol direto com a referida camada catalítica são representadas na Figura 26. A camada catalítica promove as reações gerais de reforma a vapor do etanol, que resultam

em saídas de corrente semelhantes nos combustíveis de hidrogênio e etanol. A resposta foi semelhante aos maiores valores relatados para SOFC de etanol direto.

26 Esquema da célula SOFC com suporte anódico (não em escala) e as reações teóricas que ocorrem em cada componente. Crédito: Fabio Coral Fonseca.



As condições adversas utilizadas para o teste de durabilidade, ou seja, sem adição de água, indicaram que a configuração de célula de combustível estudada é um dispositivo promissor para o uso de um biocombustível renovável disponível e eficiente, como o bioetanol. Os resultados experimentais confirmaram que o ânodo de bicamada é viável em células suportadas por ânodo de alto desempenho. Além disso, os resultados apontaram para a disseminação de SOFC neutras em carbono.

Desse modo, a estabilidade de células unitárias, com área ativa relativamente grande (8 cm^2), confirmou a viabilidade de uma camada catalítica para reforma interna de biocombustíveis em células a combustível de óxido sólido. Os resultados experimentais forneceram um passo significativo para a aplicação prática de células a combustível de óxido sólido de etanol direto.

4. Estudos da reforma do etanol para produção de hidrogênio e da oxidação preferencial de CO em misturas H/CO (reação PROX-CO) visando aplicações em células PEMFC e SOFC

Aproveitando a experiência institucional pregressa em preparar e caracterizar materiais de zircônia, obtidas pelo processo sol-gel de geleificação interna, os primeiros catalisadores produzidos no IPEN, visando à reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio, em escala laboratorial, foram microesferas de zircônia com a adsorção de diferentes íons metálicos, tais como níquel e cobre, especificamente para esse propósito. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de quartzo com diâmetro interno de 10 mm. A massa do catalisador usada foi de 100 mg. Na Figura 27 é mostrado o arranjo experimental com o reator de reforma a vapor do etanol.



27 Sistema experimental com reator de reforma catalítica a vapor do etanol. Fonte: Acervo do IPEN.

A seletividade para o hidrogênio utilizando o catalisador 2%Cu/5%Ni/ZrO₂ foi de 60%, enquanto a seletividade para os catalisadores com 4%Cu/10%Ni/ZrO₂ e 8%Cu/20%Ni/ZrO₂ foi de 61% e 62%, respectivamente. A seletividade para o hidrogênio não se alterou muito em relação ao aumento da concentração dos metais de Cu e Ni.

O aumento no teor de níquel favoreceu a conversão do etanol, porém não favoreceu de forma significativa o aumento no rendimento em hidrogênio. Os catalisadores de níquel e cobre suportados em zircônia apresentaram bons resultados para serem utilizados como catalisadores na reforma a vapor do etanol. O desempenho dos catalisadores estudados foi considerado satisfatório, apresentando rendimento médio em hidrogênio de 60% desse gás na mistura gasosa.

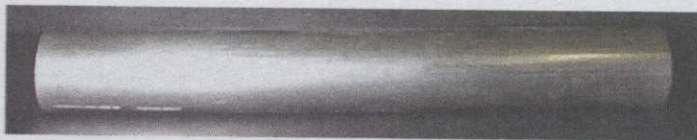
Outras formulações foram obtidas no IPEN para a reforma a vapor do etanol em escala laboratorial, desta vez catalisadores à base de níquel e cobalto, suportados em óxidos mistos de céria e lantânia (bimetálico Co/Ni suportado em $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$), com maior durabilidade, atividade e seletividade. Analogamente, foi empregado o método sol-gel de geificação interna. A escolha desses materiais está baseada no fato de que a céria, com a adição de lantânia, apresenta um aumento nas vacâncias de oxigênio do suporte e, por consequência, a mobilidade dos íons oxigênio nas redes cristalinas do suporte de $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$. A céria, além de suporte, também possui atividade, favorecendo a seletividade em H_2 e reduzindo a formação de subprodutos. Essa formulação apresentou bom desempenho para os testes catalíticos na reforma a vapor do etanol, obtendo uma seletividade de 65% em hidrogênio.

Uma ideia interessante, alvo de outro desenvolvimento, foi o uso de reatores para produção de hidrogênio, onde ocorre a reação e a purificação em um mesmo estágio, simplificando o sistema. Assim, o sistema tradicional (reformador, seguido de purificador) é transformado em um único equipamento, denominado reator de membrana. Um trabalho realizado no IPEN objetivou o desenvolvimento de um sistema usando o conceito de reator de membrana, dimensionado para suprir uma célula a combustível de potência 1 kW. A membrana utilizada para purificação do hidrogênio foi uma liga de paládio/prata.

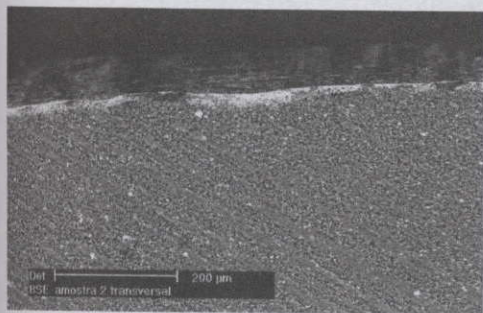
As membranas metálicas, especialmente de paládio ou suas ligas, apresentam-se como as mais promissoras para a separação seletiva do hidrogênio de uma mistura de gases. O mecanismo de difusão do hidrogênio (H_2) através dessas membranas ocorre pela adsorção da molécula,

seguida de sua dissociação, ionização, difusão, reassociação e dessorção. A técnica de deposição não eletrolítica mostrou-se mais vantajosa, pois oferece uniformidade da deposição, boa dureza da camada depositada, baixo custo e equipamentos simples. Baseia-se na redução autocatalítica controlada de sais complexos metálicos metaestáveis na superfície alvo. Os suportes cerâmicos e metálicos, como aço inox, são mais utilizados, com vantagens e desvantagens distintas entre os dois tipos.

Para os testes iniciais, utilizaram-se membranas cerâmicas de alumina, na forma de tubos de 12 cm de comprimento, 1,5 cm de diâmetro externo e espessura da parede de 3 mm. Os tubos foram confeccionados pela empresa Tecnicer Tecnologia Cerâmica Ltda., com 100% α -alumina e diâmetro dos poros no trecho poroso de 0,5 μm . Depositou-se o paládio pela técnica de deposição não eletrolítica, sendo realizados os passos de sensitização e ativação, bem como posterior deposição (Figuras 28 e 29). O suporte cerâmico foi recoberto, primeiramente, com paládio e, em seguida, com prata e logo submetido a alta temperatura (550°C) em atmosfera de hidrogênio, a fim de formar a liga Pd-Ag (difusão entre os dois metais) e já ativar a camada metálica, em uma mesma etapa.



28 Reator a membrana de Pd/Ag sobre alumina. Fonte: Acervo do IPEN.



29 Micrografias por MEV da camada metálica de paládio de aproximadamente 1,8 μm de espessura. Camada depositada e ativada após o tratamento térmico. Fonte: Acervo do IPEN.

Na Figura 30 é apresentado o reator de membrana, com projeto e construção realizados pelo IPEN.



30 Sistema de reforma do etanol com reator de membrana de Pd. Fonte: Acervo do IPEN.

Vários testes de reforma a vapor de etanol com as membranas produzidas no IPEN foram conduzidos com diferentes catalisadores, como céria, catalisadores preparados pela empresa Evonic e catalisadores preparados pelo INT. O volume de catalisador utilizado foi da ordem de 50 mL, entretanto os testes catalíticos no reator de membrana, reforma a vapor do etanol seguida de purificação através da membrana de paládio/prata, não foram satisfatórios, havendo a produção de coque, que preencheu os poros da membrana, inutilizando-a após seis horas de operação, no máximo. O problema não foi a parte de purificação via membrana. Portanto, seria necessária uma continuidade do projeto, visando à escolha de novos sistemas catalíticos, além da otimização do processo, que, infelizmente, não ocorreu, devido ao desinteresse do financiador do projeto.

Problemas de solda entre material cerâmico e material metálico ocorridos no arranjo experimental utilizado sugeriram o desenvolvimento de um suporte metálico para a deposição da membrana de paládio. Inicialmente foram utilizados como suporte, para testes, dois tipos de tubos de aço inox poroso: 316 L e 316 L-AccuSep, com 35 mm de comprimento, 15 mm de diâmetro externo e diâmetro interno de 10,5 mm, preparados pela empresa BRATS. Os tubos descritos foram soldados a hastes de aço inox de 95 mm de comprimento, espessura de 0,7 mm e diâmetro externo de 9,5 mm, a qual possui maior resistência mecânica para o acoplamento ao reator. Devido à alta porosidade desses tubos, foi necessário um preenchimento dos poros dos tubos de aço inoxidável, mergulhando-os em uma suspensão de zircônia, sob vácuo. Ainda, fez-se o revestimento do tubo de aço inox poroso com níquel, para proporcionar maior proteção durante a aplicação da solda TIG, além de uma redução extra da permeabilidade do suporte a gases (Figura 31).

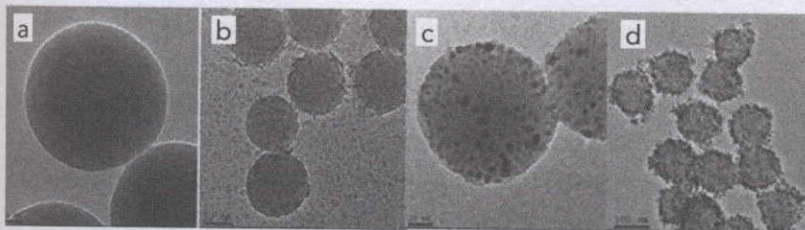


31 Reactores a membranas de Pd/Ag sobre aço inox AccuSep desenvolvidas no IPEN, soldadas às respectivas junções. Fonte: Acervo do IPEN.

Mais recentemente, foram produzidos e caracterizados catalisadores do tipo núcleo-casca (do inglês, *core-shell*), para a reforma catalítica a vapor do etanol. Como uma das principais barreiras para a comercialização dessa tecnologia é a desativação dos catalisadores, devido à formação de carbono, é necessário o desenvolvimento de catalisadores estáveis e resistentes à formação de carbono. O óxido de cério, em altas temperaturas ou na presença de redutores, pode facilmente alterar o estado de oxidação para formar um óxido não estequiométrico com deficiência de oxigênio. Esse óxido tem uma forte tendência a permanecer na estrutura de fluorita mesmo após uma perda considerável de oxigênio, estabilizando a estrutura. Outra abordagem para minimizar a formação de coque é controlar o tamanho da partícula por meio de modificações na estrutura do catalisador.

Uma estratégia para inibir o processo de sinterização de partículas metálicas em catalisadores é o desenvolvimento de catalisadores núcleo-casca. Esses catalisadores apresentam um núcleo metálico coberto por uma camada de óxido, o que lhes confere características únicas. A estrutura núcleo-casca também acelera os processos de transformação do carbono formado na interface metal-óxido, favorecendo a reação de gaseificação e, conseqüentemente, sua eliminação na forma de CO_2 .

Assim, o IPEN obteve, com sucesso, catalisadores do tipo $\text{Ni-SiO}_2@ \text{CeO}_2$, estruturalmente modificados, na forma de uma camada central em sanduíche, para inibir a formação de carbono e aumentar a estabilidade dos catalisadores. Nanoesferas de sílica foram sintetizadas pelo método de Stöber e catalisadores de Ni-SiO_2 foram preparados por meio de uma rota de precursor de Ni-filossilicato. A reação de reforma a vapor de etanol foi realizada em um reator de leito fixo à pressão atmosférica. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos sob hidrogênio puro a 923 K por uma hora. As reações foram realizadas a 673 K e razão molar $\text{H}_2\text{O}/$ etanol de 3,0. Os testes de estabilidade da formulação *core-shell* ainda estão em andamento em 2022. Imagens do sistema obtido podem ser vistas na Figura 32.



32 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para catalisadores desenvolvidos no IPEN para a reforma do etanol, visando à produção de hidrogênio. (a) nanoesfera de SiO; (b) Ni-filossilicato suportado em SiO₂; (c) Ni-SiO₂ reduzido; (d) Ni-SiO₂@CeO₂ reduzido. Fonte: Acervo do IPEN.

No caso de se utilizarem as células PEM para a alimentação de hidrogênio, proveniente de processos de reforma, existe a necessidade de purificar o hidrogênio obtido e reduzir a presença de CO para teores menores que 10 ppm, para evitar o envenenamento dos eletrocatalisadores, provocando queda no desempenho das células. A primeira etapa de purificação é remover o monóxido de carbono existente na corrente de exaustão do processo de reforma, por meio da reação de deslocamento de água (reação de Shift) conduzida a baixas temperaturas, em que o CO reage com água produzindo mais hidrogênio e CO. Como a conversão do CO não é completa no reator de Shift, devido às limitações de equilíbrio termodinâmico, é necessária uma etapa adicional para redução da concentração do CO para os níveis desejados, abaixo de 10 ppm. Essa etapa denomina-se reação de oxidação preferencial do CO (PROX-CO).

Para a oxidação preferencial de CO em misturas H₂/CO, o IPEN vem contribuindo para o aperfeiçoamento do processo CO-PROX por meio do desenvolvimento de novas metodologias para preparação de catalisadores de metais nobres (nanopartículas de Au e de Pt suportadas em óxidos redutíveis). Para tanto, um método de redução por álcool foi utilizado para preparar catalisadores à base de Pt e um método utilizando ácido cítrico como agente estabilizante e boroidreto como agente redutor foi utilizado para preparar catalisadores à base de Au. As formulações Au/TiO₂, CuAu/TiO₂, Pt/CeO₂ e PtFeO_x/CeO₂ apresentaram-se bastante promissoras, com alta seletividade e conversão do CO na faixa de temperaturas de 20°C a 50°C.

SOFC

Os principais componentes de uma SOFC são: o eletrólito, o cátodo, o ânodo e o interconector. Cada componente tem diversas funções e deve atender a diferentes requisitos, sendo estes os de caráter geral:

Estabilidade: química, de fases, morfológica e dimensional em ambientes redutores e/ou oxidantes e nas temperaturas de fabricação e operação.

Compatibilidade: com os demais componentes (coeficiente de expansão térmica).

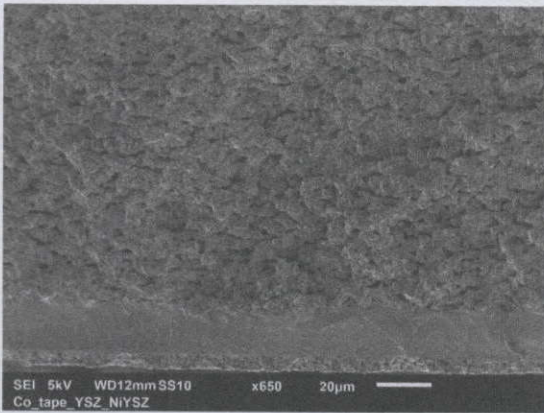
Condutividade adequada: iônica e/ou eletrônica.

Propriedades desejáveis: resistência mecânica, facilidade de fabricação/processo, baixo custo etc.

Desenvolvimentos tecnológicos nesta área envolvem muitos investimentos, recursos humanos e instalações apropriadas. Portanto, em um primeiro momento, o IPEN se limitou a contribuições em materiais (Figura 33).

Os principais desafios na tecnologia de células a combustível de óxidos sólidos (SOFC) são estabilidade e custo. Nesse sentido, a redução da temperatura de operação de 1.000°C das primeiras gerações de SOFC suportada no eletrólito para 800°C nas células suportadas no ânodo constitui um avanço marcante da tecnologia nas últimas décadas. A redução da temperatura de operação foi conquistada muito mais por meio de desenvolvimentos importantes no processamento dos componentes já estabelecidos do que por novos materiais. Com a redução de temperatura, é possível usar interconectores metálicos, e o cátodo seria, então, o único componente que tem uma nova química em relação às SOFC de alta temperatura.

33 Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma SOFC, suportada no ânodo, fabricada no IPEN pelo método de *tape casting* sequencial. As três camadas correspondem, de cima para baixo, ao ânodo, ao eletrólito e ao cátodo, respectivamente. Crédito: Foto de Fabio Coral Fonseca.



Paralelamente, as SOFC, no estado da arte, são dispositivos multicamadas com microestrutura bem controlada. Essas camadas funcionais são produzidas por técnicas como *tape casting* e *screen printing*, bem como por técnicas físicas de deposição (como *physical vapor deposition* e deposição por *laser* pulsado), que apontam o caminho para as novas gerações desse dispositivo, como as SOFC suportadas em metal e micro-SOFC. Desenvolvimentos paralelos incluem a busca por um maior entendimento dos mecanismos de reação, de degradação e visando ao uso de combustíveis alternativos ao hidrogênio.

O IPEN traçou, desde o início dos desenvolvimentos de SOFC, uma estratégia na área de materiais, considerando a história institucional na área de materiais nucleares, que inclui a zircônia e o zircônio. O Zr é importante para revestimentos de elementos combustíveis radioativos, pois possui seção de choque para absorção de neutros bem reduzida em comparação com outros materiais. A produção do Zr visando a sua aplicação nuclear foi um ponto de partida dos eletrólitos sólidos à base de zircônia. Coincidentemente, a zircônia estabilizada com ítria é o eletrólito sólido por excelência das células cerâmicas.

Como os desenvolvimentos tecnológicos nessa área envolvem investimentos vultosos e instalações apropriadas, em um primeiro momento o IPEN se limitou a contribuições em materiais e seu processamento e caracterização. Inicialmente, procurou-se dominar as técnicas de obtenção de componentes de SOFC tradicionais e suas respectivas caracterizações físicas, químicas e eletroquímicas:

- **Eletrólito:** à base de zircônia estabilizada com ítria, escândio e de céria dopada com gadolínio, samária etc.
- **Ânodo:** compostos cerâmica-metal (*cermet*), usando os eletrólitos sólidos e fases metálicas de níquel e ligas metálicas. Ânodos cerâmicos, como a cromita-manganita de lantânio dopada.

- **Cátodo:** manganitas de lantânio dopada com estrôncio (ou cálcio), ferritas-cobaltitas de lantânio etc.
- **Interconector:** o contato elétrico entre as células unitárias deve ser feito por meio de um material interconector. Entre todos os componentes de uma SOFC, o interconector está sujeito às mais severas condições durante a operação do dispositivo e, portanto, deve atender aos mais rigorosos requisitos entre todos os componentes. Deve ter estabilidades microestrutural, dimensional e química em atmosferas redutoras e oxidantes, além de ser bom condutor eletrônico. O material que melhor satisfaz todas essas condições, atualmente, é a cromita de lantânio.
- **Selantes:** os materiais selantes são responsáveis pela estanqueidade de um empilhamento de células unitárias e devem ser um bom isolante elétrico para prevenir curto-circuito. Vidros e vitrocerâmicas, têm sido propostos para esse componente, como vidros silicatos alcalinos, de silicatos alcalinos terrosos e de borossilicatos alcalinos.

Todos os componentes tradicionais citados foram produzidos e caracterizados pelo IPEN, com sucesso. Em um segundo momento, foram desenvolvidas etapas de processamento desses componentes para a fabricação de células unitárias e construída uma infraestrutura tecnológica própria para operação de células SOFC unitárias, sendo o IPEN a primeira instituição nacional a publicar um trabalho científico arbitrado relatando um teste de SOFC⁴.

Na segunda metade dos anos 2000, as pesquisas continuaram a aprimorar a célula e seus componentes, desenvolvendo rotas mais econômicas e eficientes de processamento e de fabricação, e visando ao uso de etanol em SOFC. Em 2008 foram realizados estudos de técnicas de deposição física para camadas de SOFC em parceria com o grupo do Centro de Pesquisas de Jülich (Alemanha). No mesmo ano foi publicado o primeiro relato brasileiro de uso de etanol em SOFC em jornal indexado⁵, marcando

o início dos estudos para o avanço de SOFC a etanol direto. Assim, hoje, as pesquisas concentraram-se no desenvolvimento de ânodos, incluindo os ânodos cerâmicos e as camadas anódicas catalíticas, especialmente projetadas para o uso do etanol, já mostradas em outra parte deste capítulo. Com esse objetivo, foram estabelecidas colaborações-chave com grupos de catálise do etanol, como o grupo do INT-RJ, e foram revigoradas as parcerias com o grupo da Universidade de Grenoble-Alpes (França).

Os resultados alcançados com o desenvolvimento de SOFC a etanol direto demonstraram o uso de etanol com excelente estabilidade em células de alto desempenho (Figura 34)⁶. Esses resultados habilitaram o IPEN para o início de projetos de inovação com empresas como a Nissan e a Shell.

Atualmente os projetos principais são concentrados em desenvolver SOFC a etanol direto operando em temperaturas intermediárias (600°C-700°C) e no uso de SOFC como reatores eletroquímicos para conversão de metano em produtos de maior valor, como o etileno.

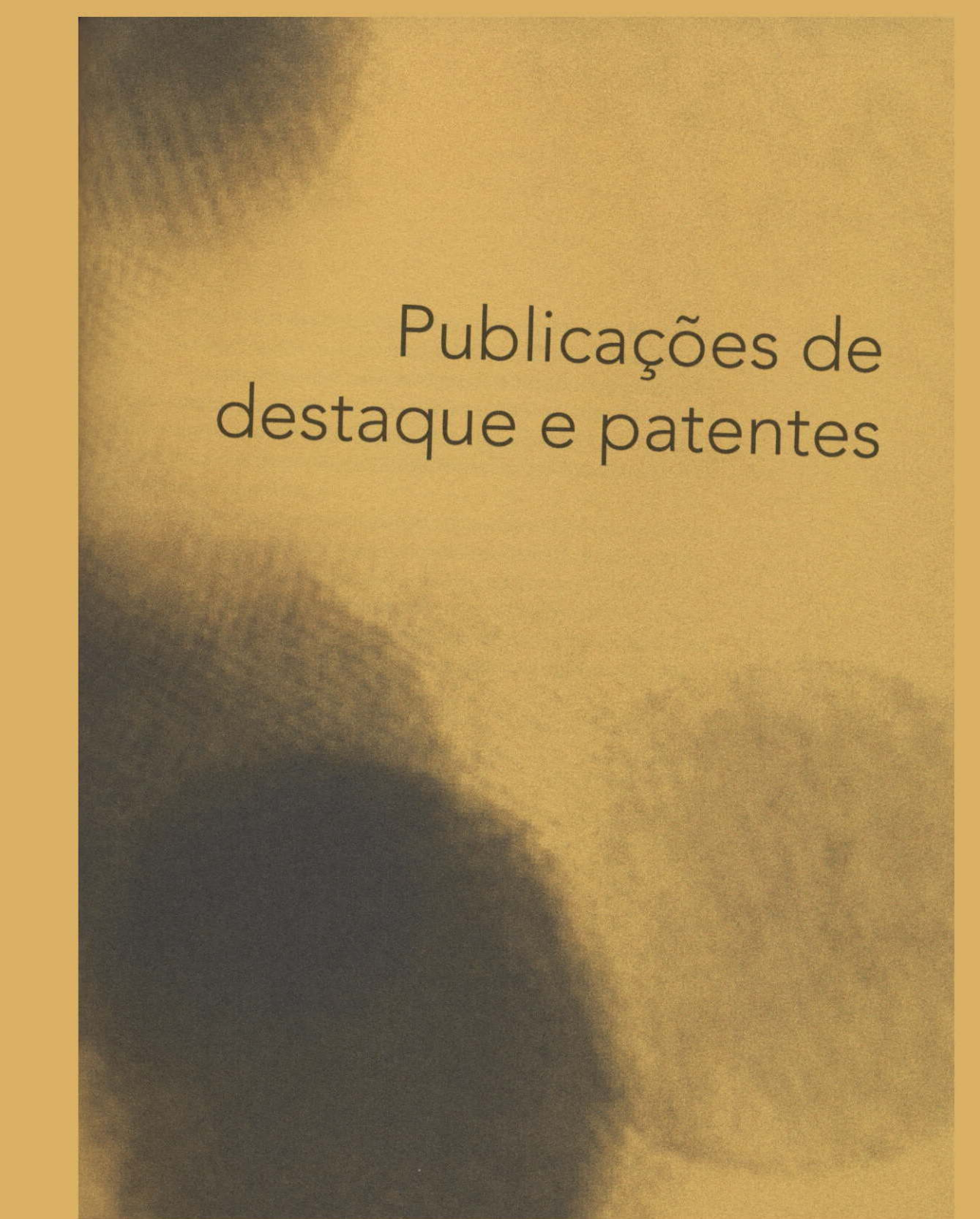
Para finalizar, a base de conhecimento desenvolvida no IPEN permitiu estabelecer uma trajetória de conquistas que habilitou a independência da tecnologia em escala laboratorial e grandes realizações na área de materiais em SOFC. Além disso, a autonomia para fabricação e testes de células SOFC unitárias, bem como as parcerias estabelecidas, permitiram uma série de avanços, com um grande destaque ao uso de etanol direto em SOFC.



34 Arranjo experimental de operação de SOFC unitária de etanol direto, desenvolvido no IPEN. Crédito: Foto de Francisco Nobuo Tabuti.

Referências bibliográficas deste capítulo

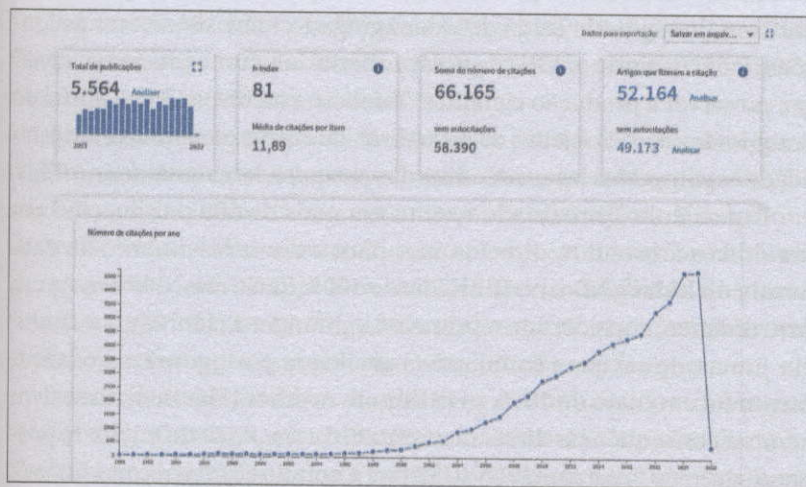
1. LINARDI, M. *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*. São Paulo: Artliber, 2010.
2. BARBIR, F. *PEM fuel cells: theory and practice*. Amsterdam: Elsevier, 2005.
3. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, v. 23, n. 4, 2000.
4. MUCCILLO, R. *et al.* Development and testing of anode-supported solid oxide fuel cells with slurry-coated electrolyte and cathode. *Journal of Power Sources*, v. 156, n. 2, p. 455-460, jun. 2006.
5. MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S.; FONSECA, F. C.; DE FLORIO, D. Z. Characteristics and performance of electrolyte-supported solid oxide fuel cells under ethanol and hydrogen. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 155, n. 3, p. B232-B235, 2008.
6. STEIL, M. C. *et al.* Durable direct ethanol anode-supported solid oxide fuel cell. *Applied Energy*, v. 199, p. 180-186, 2017.



Publicações de
destaque e patentes

Os resultados das pesquisas e dos desenvolvimentos científicos e tecnológicos realizados no IPEN nos últimos anos, em suas diversas atividades, demonstram claramente a importância do Instituto para o país, com suas características únicas. O quadro atual é fruto de 66 anos de trabalho sério e comprometido com a melhoria da qualidade de vida da população brasileira e com a utilização racional e útil de recursos públicos.

Pode-se dizer, sem sobressaltos, que, após a implantação da tecnologia nuclear pelo Brasil^{1,2}, o IPEN atingiu, nas últimas duas décadas, sua maturidade científica, como demonstrado pela Figura 1, em que são ressaltadas as citações a publicações científicas da Instituição no mundo. Percebe-se o aumento exponencial da qualidade dos trabalhos a partir de 2000. Esse fato reflete no **Índice-h** institucional, que chegou a **81** em agosto de 2021³.



1 Número de citações de trabalhos científicos do IPEN no mundo, por ano. Fonte: WEB OF SCIENCE [s.d.].

Neste capítulo, algumas publicações recentes do IPEN foram selecionadas e são apresentadas, todas relacionadas com a grande área de **economia do hidrogênio**. Foram considerados, para essa seleção, tanto a importância científica quanto os elevados fatores de impacto do periódico. A seleção também incluiu algumas tecnologias em nanotecnologia, fundamentais neste campo. No final do capítulo, todas as patentes da área são listadas. O caráter de atuação multidisciplinar do Instituto, associado a equipamentos de porte único no Brasil, contribuiu sobremaneira para a qualidade das publicações e patentes nesse assunto.

Como apoio administrativo e de gestão, o IPEN dispõe de uma unidade de informação científica, criada na mesma data de fundação do Instituto (1956), com a missão específica de prestar serviços especializados de informação à sua comunidade científica. Trata-se de uma biblioteca, que possui uma das melhores e maiores coleções do país, nas áreas nuclear e de ciências correlacionadas. Nela, merece destaque o funcionamento do **Repositório Digital (RD)** institucional, onde está agrupada toda a produção científica do Instituto. O RD do IPEN é um equipamento institucional de acesso aberto, criado com o objetivo de reunir, preservar, disponibilizar e conferir maior visibilidade a toda a produção científica gerada ao longo da existência do IPEN. Operacional desde 2015, distingue-se por funcionar com uma grande carga de valor agregado, além de exercer as funções tradicionais de um RD de acesso aberto, tais como processar, divulgar, preservar a produção científica. Também está disponível o Portal do Pesquisador, com o objetivo de centralizar, divulgar e conferir maior visibilidade às competências acadêmicas dos pesquisadores atuantes no IPEN.

Um cálculo aproximado resulta em mais de 600 publicações em periódicos arbitrados, direcionadas para o desenvolvimento da **economia do hidrogênio**, no IPEN, desde 1998. Entre elas, destaca-se um livro didático, considerado o primeiro a abranger a ciência e a tecnologia, juntas, de células a combustível em língua portuguesa, cujo lançamento foi em maio de 2010, pela Editora Artliber (Figura 2). Esse livro foi uma consequência direta da vivência de dez anos do curso de pós-graduação do Programa IPEN/USP (ver Capítulo *Células a combustível*).

Na sequência, são apresentadas **45 publicações institucionais arbitradas**, com seus respectivos *abstracts* e resumos. O objetivo é demonstrar à sociedade alguns dos resultados concretos já alcançados pela instituição nos últimos anos. Os trabalhos selecionados permeiam as várias áreas de atuação do IPEN.

Artigo 1

Guided evolution of bulk metallic glass nanostructures: a platform for designing 3D electrocatalytic surfaces

(Desenvolvimento guiado de nanoestruturas vitrometálicas: uma plataforma para gerar superfícies catalíticas 3D)

Gustavo Doubek, Ryan C. Sekol, Jinyang Li, Won-Hee Ryu, Forrest S. Gittleston, Siamak Nejati, Eric Moy, Candy Reid, Marcelo Carmo, Marcelo Linardi, Punnathat Bordeenithikasem, Emily Kinser, Yanhui Liu, Xiao Tong, Chinedum Osuji, Jan Schroers, Sundeep Mukherjee e André D. Taylor.

Advanced Materials. v. 28, série 10, p. 1940-1949, 22 dez. 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201504504>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Electrochemical devices such as fuel cells, electrolyzers, lithium-air batteries, and pseudocapacitors are expected to play a major role in energy conversion/storage in the near future. Here, it is demonstrated how desirable bulk metallic glass compositions can be obtained using a combinatorial approach and it is shown that these alloys can serve as a platform technology for a wide variety of electrochemical applications through several surface modification techniques.

Resumo: Espera-se que dispositivos eletroquímicos, tais como células a combustível, eletrolisadores, baterias Li-Ar e pseudocapacitores, irão desempenhar um papel importante na conversão e no



2 Capa do livro lançado em 2010 sobre a ciência e a tecnologia de células a combustível, pela Editora Artliber, de autoria de Marcelo Linardi. Crédito: Foto de Marcelo Linardi.

armazenamento de energia em um futuro próximo. Este trabalho demonstra como composições desejáveis em metais vítreos podem ser obtidas por meio de um estudo combinatorial e como estas ligas podem ser utilizadas como uma plataforma tecnológica para várias aplicações eletroquímicas por meio de diferentes modificações superficiais.

Artigo 2

Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process

(Eletro-oxidação de metanol e etanol usando eletrocatalisadores de PtRu/C, PtSn/C e PtSnRu/C preparados por um processo de redução a álcool)

Almir Oliveira Neto, Ricardo R. Dias, Marcelo M. Tusi, Marcelo Linardi e Estevam V. Spinacé.

Journal of Power Sources, v. 166, n. 130, p. 87-91, March 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775307001152>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts were prepared by the alcohol reduction process using ethylene glycol as the solvent and reduction agent and Vulcan Carbon XC72 as the support. The electrocatalysts were characterized by EDX, XRD and cyclic voltammetry. The electrochemical oxidation of methanol and ethanol were studied by chronoamperometry using a thin, porous coating technique. The PtSn/C electrocatalyst prepared by this methodology showed superior performance compared to the PtRu/C and PtSnRu/C electrocatalysts for methanol and ethanol oxidation at room temperature.

Resumo: Foram produzidos eletrocatalisadores de PtRu/C, PtSn/C e PtSnRu/C pelo processo de redução de álcool usando etilenoglicol como solvente e agente de redução, e Vulcan Carbon XC72 como suporte. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por EDX, DRX e voltametria cíclica. A oxidação eletroquímica de metanol e etanol foi estudada por cronoamperometria utilizando uma técnica de revestimento poroso

fino. O eletrocatalisador de PtSn/C preparado por essa metodologia apresentou desempenho superior aos eletrocatalisadores de PtRu/C e PtSnRu/C para oxidação de metanol e etanol à temperatura ambiente.

Artigo 3

Nafion-TiO₂ hybrid electrolytes for stable operation of PEM fuel cells at high temperature

(Eletrólitos híbridos de Nafion-TiO₂ para operação estável de célula tipo PEM em alta temperatura)

Elisabete Inácio Santiago, Roberta Alvarenga Isidoro, Mauro André Dresch, Bruno R. Matos, Marcelo Linardi e Fabio Coral Fonseca.

Electrochimica Acta, v. 54, n. 16, p. 4111-4117, 30 jun. 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468609003077?via%3Dihub>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: The fabrication and characterization of Nafion-TiO₂ hybrid electrolytes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) operating at high temperature are reported. A low temperature sol-gel synthesis, based on the formation of a sol from Ti-peroxy complex, was used to effectively incorporate hydrophilic anatase TiO₂ nanoparticles into the Nafion matrix. Fuel cell testing at temperatures up to 130°C revealed that the hybrid membranes exhibit an increasing ohmic drop with increasing TiO₂ content incorporated into the polymer. However, at high temperatures and low relative humidity (RH) the performance of fuel cells using the hybrid electrolytes was found to surpass the one of Nafion. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements suggest that enhancement of the fuel cell performance at high temperature and low RH is related to a reduced polarization resistance, indicating that the hybrid electrolytes contribute for a better water management of the system. In addition, it was found that the inorganic phase confers stability to the polymer, allowing for the operation at high temperature and reduced RH.

Resumo: São relatadas a fabricação e a caracterização de eletrólitos híbridos de Nafion-TiO₂ para células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) operando em alta temperatura. Uma síntese

sol-gel de baixa temperatura, baseada na formação de um sol a partir do complexo Ti-peroxi, foi usada para incorporar efetivamente nanopartículas de TiO_2 de anatase hidrofílica na matriz de Nafion. Testes de células de combustível em temperaturas de até 130°C revelaram que as membranas híbridas exibem uma queda ôhmica crescente com o aumento do teor de TiO_2 incorporado ao polímero. Entretanto, em altas temperaturas e baixa umidade relativa (UR), verificou-se que o desempenho das células combustíveis utilizando os eletrólitos híbridos supera o de Nafion. As medidas da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) sugerem que o aprimoramento do desempenho das células de combustível em alta temperatura e baixa UR está relacionado a uma resistência reduzida à polarização, indicando que os eletrólitos híbridos contribuem para um melhor gerenciamento da água do sistema. Além disso, verificou-se que a fase inorgânica confere estabilidade ao polímero, permitindo a operação em alta temperatura e redução da UR.

Artigo 4

Synthesis of Pt+ SnO_2 /C electrocatalysts containing Pt nanoparticles with preferential (100) orientation for direct ethanol fuel cell

(Síntese de eletrocatalisadores de Pt+ SnO_2 /C contendo nanopartículas de Pt com orientação preferencial (100) para células a combustível a etanol direto)

Rodolfo M. Antoniassi, Júlio Cesar Martins da Silva, Almir Oliveira Neto e Estevam Vitorio Spinacé.

Applied Catalysis B: Environmental, v. 218, p. 91-100, 5 dez. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/journal/applied-catalysis-b-environmental/vol/218/suppl/C>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: The synthesis of Pt + SnO_2 /C electrocatalyst containing cubic Pt nanoparticles with preferential (100) orientation was performed by an alcohol-reduction process using KBr as a shape directing agent. The order of addition of the Pt and Sn precursors and KBr was crucial to obtain cubic Pt particles and a SnO_2 phase with small particle sizes highly dispersed on the carbon support. Electrochemical and

DEFC experiments showed that Pt + SnO₂/C electrocatalyst containing Pt nanoparticles with preferential (100) orientation provided superior activity for EOR, power densities and CO₂ selectivity compared to Pt + SnO₂/C electrocatalyst containing Pt polycrystalline.

Resumo: Foi sintetizado um eletrocatalisador de Pt + SnO₂/C contendo nanopartículas cúbicas de Pt com orientação preferencial (100) por um processo de redução de álcool usando KBr como agente direcionador de forma. A ordem em que foram acrescentados os precursores de Pt e Sn e KBr foi relevante para obter partículas cúbicas de Pt e uma fase SnO₂ com pequenas partículas altamente dispersas no suporte de carbono. Experimentos eletroquímicos e DEFC mostraram que o eletrocatalisador de Pt + SnO₂/C contendo nanopartículas de Pt com orientação preferencial (100) forneceu atividade superior para EOR, maiores densidades de potência e melhor seletividade de CO₂, em comparação com o eletrocatalisador de Pt + SnO₂/C contendo Pt policristalina.

Artigo 5

Nafion-titanate nanotube composite membranes for PEMFC operating at high temperature

(Compósitos de nanotubos de titânio e Nafion para células tipo PEM operando em alta temperatura)

Bruno R. Matos, Elisabete I. Santiago, Fabio C. Fonseca, Marcelo Linardi, Vladimir Lavayen, Rodrigo G. Lacerda, Luiz O. Ladeira e Andre S. Ferlauto.

Journal of The Electrochemical Society, v. 154, n. 12, p. B1358-B1361, 18 out. 2007. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2790802>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Nafion-titanate nanotube composites were investigated as electrolytes for proton exchange membrane fuel cells PEMFCs operating at high temperature. With the addition of 5-15 wt% of nanotubes to the ionomer, PEMFC performance can be significantly sustained for Temperatures up to 130°C. The polarization curves of PEMFCs using the composite electrolytes reflect a competing effect between an increase in

water uptake due to the extremely large surface area of the nanotubes and a decrease in proton conductivity of the composites.

Resumo: Foram investigados compósitos de nanotubos de titânio e Nafion como eletrólitos para células de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) operando em alta temperatura. Pelo acréscimo de 5% a 15% em peso de nanotubos ao ionômero, o desempenho da PEMFC pode se manter satisfatório para temperaturas de até 130°C. As curvas de polarização das PEMFCs, usando os eletrólitos compósitos, refletem um efeito competitivo entre um aumento na captação de água devido à área superficial extremamente grande dos nanotubos e uma diminuição na condutividade de prótons dos compósitos.

Artigo 6

Growth of long ZnO nanowires with high density on the ZnO surface for gas sensors

(Crescimento de nanofios de ZnO longos com alta densidade na superfície de ZnO para sensores a gás)

Alex C. Campos, Suane C. Paes, Bruno S. Correa, Gabriel A. Cabrera-Pasca, Messias S. Costa, Cleidilane S. Costa, Larissa Otubo e Artur W. Carbonari.

ACS Appl. Nano Mater., v. 3, n. 1, p. 175-185, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnm.9b01888>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Among the various approaches to grow semiconducting oxide nanowires, the thermal oxidation procedure is considered a simple, efficient, and fast method that allows the synthesis of micro and nano-structured arrangements with controlled size and morphology. In the work reported in this paper, long ZnO nanowires were synthesized on the surface of oxidized high-purity Zn foils by heating in air at different rates and temperatures. The size and morphology investigated by scanning electron microscopy (SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) for a sample heated at 620°C with heating rate of 20°C/min reveal the growth of long ZnO nanowires with length of ~ 50 µm and average diameter of 74 nm grown along the {11-20} direction with high

population density. Results with different heating rates indicates that this parameter is determinant in tuning the size, morphology, and population density of nanowires. X-ray diffraction (XRD) shows patterns for both ZnO and metallic Zn with preferential orientation, whereas perturbed angular correlation (PAC) measurements using ^{111}In (^{111}Cd) probe nuclei indicate that probe nuclei occupy only Zn sites in the preferential oriented metallic zinc. However, for samples submitted to high-temperature heating (820 and 1000°C), XRD yields only the ZnO pattern and, amazingly, PAC continues showing probe nuclei only at metallic Zn sites indicating the presence of thin regions of highly oriented Zn trapped between grains of ZnO. Moreover, this strong preference of indium atoms (of parent radioactive ^{111}In) here revealed helps to understand the oxidation mechanism and the growth of the nanowires.

Resumo: Entre as várias abordagens para o crescimento de nanofios de óxido semicondutores, o procedimento de oxidação térmica é considerado um método simples, eficiente e rápido que permite a síntese de arranjos micro e nanoestruturados com tamanho e morfologia controlados. No trabalho relatado neste artigo, nanofios longos de ZnO foram sintetizados na superfície de folhas de Zn oxidadas de alta pureza por aquecimento no ar a diferentes taxas e temperaturas. O tamanho e a morfologia investigados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para uma amostra aquecida a 620°C com taxa de aquecimento de 20°C/min revelam o crescimento de nanofios de ZnO longos com comprimento de ~ 50 μm e diâmetro médio de 74 nm crescidos na direção {11-20} com alta densidade populacional. Resultados com diferentes taxas de aquecimento indicam que esse parâmetro é determinante no ajuste do tamanho, morfologia e densidade populacional dos nanofios. A difração de raios X (DRX) mostra padrões tanto para o ZnO quanto para o Zn metálico com orientação preferencial, enquanto as medições de correlação angular perturbada (PAC) usando núcleos de prova ^{111}In (^{111}Cd) indicam que os núcleos da prova ocupam apenas os sítios de Zn no zinco metálico com orientação preferencial. No entanto,

para amostras submetidas a aquecimento de alta temperatura (820°C e 1.000°C), o DRX produz apenas o padrão de ZnO, e, surpreendentemente, o PAC continua mostrando núcleos de prova apenas nos sítios do Zn metálico, indicando a presença de regiões finas de Zn altamente orientadas presas entre grãos de ZnO. Além disso, essa forte preferência por átomos de índio (do radioativo pai ¹¹¹In) aqui revelado ajuda a entender o mecanismo de oxidação e o crescimento dos nanofios.

Artigo 7

An overview of the synthesis of gold nanoparticles using radiation technologies

(Uma visão geral da síntese de nanopartículas de ouro utilizando tecnologias de radiação)

Lucas Freitas de Freitas, Gustavo Henrique Costa Varca, Jorge Gabriel dos Santos Batista e Ademar Benévolo Lugão.

Nanomaterials (Basel), v. 8, n. 11, p. 939, 15 nov. 2018. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30445694/>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: At a nano-level, optical properties of gold are unique and gave birth to an emerging platform of nanogold-based systems for diverse applications, because gold nanoparticle properties are tunable as a function of size and shape. Within the available techniques for the synthesis of gold nanoparticles, the radiolytic synthesis allows proper control of the nucleation process without the need for reducing agents, in a single step, combined or not with simultaneous sterilization. This review details and summarizes the use of radiation technologies for the synthesis and preparation of gold nanoparticles concerning fundamental aspects, mechanism, current pathways for synthesis and radiation sources, as well as briefly outlines final applications and some toxicity aspects related to nanogold-based systems.

Resumo: Na dimensão nano, as propriedades ópticas do ouro são únicas e deram origem a uma plataforma emergente de sistemas baseados em *nanogold* para diversas aplicações, porque as propriedades das nanopartículas de ouro são ajustáveis em função do tamanho e da forma.

Dentro das técnicas disponíveis para a síntese de nanopartículas de ouro, a síntese radiolítica permite o controle adequado do processo de nucleação sem a necessidade de agentes redutores, em uma única etapa, combinados ou não com esterilização simultânea. Esta revisão detalha e resume o uso de tecnologias de radiação para a síntese e a preparação de nanopartículas de ouro relativas a aspectos fundamentais, mecanismo, caminhos atuais para fontes de síntese e radiação, bem como descreve brevemente aplicações finais e alguns aspectos de toxicidade relacionados a sistemas baseados em *nanogold*.

Artigo 8

A direct ethanol anode for solid oxide fuel cell based on a chromite-manganite with catalytic ruthenium nanoparticles

(Um ânodo baseado em uma cromita-manganita com nanopartículas exsolvida de rutênio para célula a combustível de óxidos sólidos a etanol direto)

Natalia Kondo Monteiro, Fabio Bellot Noronha, Lidia O. O. da Costa, Marcelo Linardi e Fabio Coral Fonseca.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, n. 12, p. 9816-9829, 2012. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2012/18335.pdf>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ (LSCM) perovskite was studied aiming at effective anodes for direct (dry) ethanol fueled solid oxide fuel cells. Both the transport and catalytic properties of LSCM were studied in compounds with partial substitutions of either Mn or Cr by Ru (LSCM-Ru). X-ray diffraction data evidenced that single phase compounds were obtained at 1200°C, without significant structural distortions upon Ru addition. Under reducing atmosphere both the exsolution of Ru nanoparticles to the surface of LSCM grains and enhanced electronic conductivity of LSCM-Ru samples were observed. Solid oxide single fuel cells tests showed that LSCM-Ru anodes have higher performance running on direct ethanol than on hydrogen. Such an increase in fuel cell performance was correlated to both the enhanced electronic transport

and the catalytic properties of LSCM-Ru. The catalytic tests revealed that Ru addition enhanced the stability of LSCM and suppressed carbon deposition under ethanol, indicating that such compound is a promising anode for direct ethanol solid oxide fuel cell.

Resumo: A *perovskita* $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ (LSCM) foi estudada para ânodos eficientes de células a combustível de óxido sólido a etanol direto (sem adição de água). As propriedades catalíticas e de transporte do LSCM foram estudadas em compostos com substituições parciais de Mn ou Cr por Ru (LSCM-Ru). Os dados de difração de raios X evidenciaram que compostos monofásicos foram obtidos a 1.200°C, sem distorções estruturais significativas com a adição de Ru. Sob atmosfera redutora, foram observadas a exsolução das nanopartículas de Ru na superfície dos grãos de LSCM e um aumento da condutividade eletrônica das amostras de LSCM-Ru. Testes de células a combustível de óxido sólido mostraram que os ânodos de LSCM-Ru têm desempenho superior com etanol direto ao do hidrogênio. Esse aumento no desempenho das células de combustível foi correlacionado ao transporte eletrônico e às propriedades catalíticas do LSCM-Ru. Os testes catalíticos revelaram que a adição de Ru melhorou a estabilidade do LSCM e suprimiu a deposição de carbono sob etanol, indicando que esse composto é um ânodo promissor para a célula a combustível de óxido sólido a etanol.

Artigo 9

Advancing direct ethanol fuel cell operation at intermediate temperature by combining Nafion-hybrid electrolyte and well-alloyed PtSn/C electrocatalyst

(Célula a combustível de etanol direto avançada de temperatura intermediária, combinando eletrólito híbrido de Nafion e eletrocatalisador de liga PtSn/C)

Mauro André Dresch, Bruno Ribeiro Matos, Denis Ricardo Martins Godoi, Marcelo Linardi, Fabio Coral Fonseca, Hebe de las Mercedes Villullas e Elisabete Inácio Santiago.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 46, n. 24, p. 13252-13264, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319921002457>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: The advancement of direct ethanol fuel cell (DEFC) represents a real challenge to electrochemical science because ethanol changes significantly the triple phase boundary properties such as the redox reactions and the proton transport. Ethanol molecules promote poor fuel cell performance, due to their slow oxidation rate, reduction of the proton transport due to high affinity of ethanol by the membrane and due to mixed potential when the ethanol molecules reach the cathode by crossover. DEFC performance has been improved by advances in the membranes, e.g., low ethanol crossover polymer composites, or electrode materials, e.g., binary/ternary catalysts. Herein, high temperature (130°C) DEFC tests were systematically investigated by using optimized electrode and electrolyte materials: Nafion-SiO hybrid electrolyte and well-alloyed PtSn/C electrocatalyst. By optimizing both the electrode and the electrolyte in conjunction, DEFCs operating at 130°C exhibited a threefold increase on performance as compared to standard commercially available materials.

Resumo: O avanço da célula a combustível de etanol direto (DEFC) representa um verdadeiro desafio para a ciência eletroquímica, pois o etanol muda, significativamente, as propriedades de contorno da tripla fase reacional, como as reações redox e o transporte de prótons. As moléculas de etanol promovem baixo desempenho da célula a combustível, devido à sua lenta taxa de oxidação, redução do transporte de prótons, em virtude da alta afinidade do etanol pela membrana e do potencial misto, quando as moléculas de etanol atingem o cátodo por *crossover*. O desempenho de DEFC foi melhorado por avanços nas membranas, por exemplo, compósitos poliméricos de baixo *crossover* de etanol ou materiais de eletrodo, por exemplo, catalisadores binários/ternários. Neste trabalho, testes com DEFC de alta temperatura (130°C) foram, sistematicamente, investigados usando eletrodo otimizado e materiais eletrolíticos: eletrólito híbrido Nafion-SiO₂ e eletrocatalisador de liga

PtSn/C. Ao otimizar o eletrodo e o eletrólito conjuntamente, as DEFCs operando a 130°C exibiram um aumento de três vezes no desempenho, em comparação com os materiais padrão disponíveis comercialmente.

Artigo 10

Electric field assisted sintering of electroceramics and *in situ* analysis by impedance spectroscopy

(Sinterização assistida por campo elétrico de electrocerâmicas e análise *in situ* por espectroscopia de impedância)

Reginaldo Muccillo e Eliana N. S. Muccillo.

J. Electroceram, v. 38, p. 24-42, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10832-016-0054-x#citeas>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Since the first report several years ago on pressureless sintering of yttria-stabilized zirconia, with several seconds at relatively low temperatures, by application of an electric field, an increasing number of scientific reports have been published on sintering ion conducting, semi-conducting and insulating polycrystalline electroceramics. The electric field-assisted sintering consists in applying an electric field, either during heating up or under isothermal conditions, at temperatures well below the ones applied during conventional sintering. Besides the lower temperatures, shorter times are required to achieve full densification, without considerable grain growth, evidencing the potential of this technique for obtaining functional electroceramics with improved mechanical and electrical properties at lower costs. Even though some mechanisms have been suggested, the description of the phenomenon at the microscopic level leading to full densification with seconds remains a challenge. We report *in situ* electrochemical impedance spectroscopy of an ionic conductor (ZrO_2 : 8 mol% Y_2O_3), a proton conductor ($BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-d}$) and a semiconductor (SnO_2 : 0.5 mol% MnO_2) performed during conventional and electric field-assisted sintering experiments. Attention is also directed on the description of the experimental setups and procedures and to the evaluation of microstructural details by scanning electron

microscopy. The analysis of the in-situ impedance spectroscopy diagrams under heating (before either conventional or electric field-assisted sintering) and under cooling (after) provides evidence of densification with pore elimination and welding of grains. Prospects for future experimental and simulation research are outlined.

Resumo: Desde o primeiro relatório, há vários anos, sobre a sinterização sem pressão de zircônia estabilizada com ítria, em vários segundos, em temperaturas relativamente baixas, por aplicação de um campo elétrico, um número crescente de relatórios científicos tem sido publicado sobre a sinterização de eletrocerâmica policristalina condutora de íons, semicondutores e isolantes. A sinterização assistida por campo elétrico consiste na aplicação de um campo elétrico, seja durante aquecimento ou em condições isotérmicas, em temperaturas bem inferiores às aplicadas na sinterização convencional. Além das temperaturas mais baixas, tempos mais curtos são necessários para atingir a plena densificação, sem considerável crescimento de grãos, evidenciando o potencial desta técnica para a obtenção de eletrocerâmicas funcionais com melhores propriedades mecânicas e elétricas a custos menores. Mesmo que alguns mecanismos tenham sido sugeridos, a descrição do fenômeno em nível microscópico, levando à densificação total em segundos, permanece um desafio. Nós relatamos a espectroscopia de impedância eletroquímica *in situ* de um condutor iônico (ZrO_2 : 8 mol% Y_2O_3), um condutor de prótons ($BaCe_{0,8}Zr_{0,1}Y_{0,1}O_{3-d}$) e um semicondutor (SnO_2 : 0,5 mol% MnO_2) realizado durante o experimentos de sinterização assistida em campo convencional e elétrico. Uma atenção também é direcionada para a descrição das configurações e procedimentos experimentais e para a avaliação de detalhes microestruturais por microscopia eletrônica de varredura. A análise dos diagramas de espectroscopia de impedância *in situ* sob aquecimento (antes da sinterização convencional ou assistida por campo elétrico) e sob resfriamento (após) fornece evidências de densificação com eliminação de poros e soldagem de grãos. São delineadas as perspectivas de futuros trabalhos de pesquisa experimental e de simulação.

Artigo 11

Electric field-assisted pressureless sintering gadolinium-, yttrium- and samarium-doped barium cerate

(Sinterização assistida por campo elétrico sem pressão de cerato de bário dopado com gadolínio, ítrio e samário)

Reginaldo Muccillo, Vincenzo Esposito, Daniel Zanetti de Florio e Eliana N. S. Muccillo.

Scripta Materialia, v. 156, p. 6-9, 2018. Disponível em: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:50063795. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Gadolinium-, yttrium- and samarium-doped barium cerate compounds were sintered either conventionally at 1500°C or applying an electric field at 1200°C. The combined results of dilatometry and impedance spectroscopy measurements in electric field-assisted sintered specimens show substantial improvement of the electrical conductivity. Improved grain-to-grain contact and the thermal removal of depleted chemical species, due to Joule heating at the space charge region, are proposed as the main mechanisms for the increase of both the grain boundary and the bulk electrical conductivities, respectively.

Resumo: Compostos de cerato de bário dopados com gadolínio, ítrio e samário foram sinterizados convencionalmente a 1.500°C ou aplicando um campo elétrico a 1.200°C. Os resultados combinados das medições de dilatométrica e espectroscopia de impedância em amostras sinterizadas assistidas por campo elétrico mostram uma melhoria substancial da condutividade elétrica. O contato melhorado de grão a grão e a remoção térmica de espécies químicas exauridas, devido ao aquecimento Joule na região de carga espacial, são propostos como os principais mecanismos para o aumento, tanto do contorno de grão quanto da condutividade elétrica *bulk*, respectivamente.

Artigo 12

Development and testing of anode-supported solid oxide fuel cells with slurry-coated electrolyte and cathode

(Desenvolvimento e teste de células a combustível de óxido sólido suportadas no ânodo com eletrólito e cátodo recobertos por *slurry-coating*)

Reginaldo Muccillo, Eliana N. S. Muccillo, Fabio Coral Fonseca, Yone Vidotto França, Tatiane Cristina Porfirio, Daniel Zanetti de Florio, Marcos Antonio C. Berton e Carlos M. Garcia.

Journal of Power Sources, v. 156, n. 2, p. 455-460, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775305008852>. Acesso em: 7 nov. 2021.

Abstract: A laboratory setup was designed and put into operation for the development of solid oxide fuel cells (SOFCs). The whole project consisted of the preparation of the component materials: anode, cathode and electrolyte, and the buildup of a hydrogen leaking-free sample chamber with platinum leads and current collectors for measuring the electrochemical properties of single SOFCs. Several anode-supported single SOFCs of the type $(\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3 + \text{NiO})$ thick anode/ $(\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3)$ thin electrolyte/ $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3 + \text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3)$ thin cathode have been prepared and tested at 700 and 800°C after *in situ* H_2 anode reduction. The main results show that the slurry-coating method resulted in single-cells with good reproducibility and reasonable performance, suggesting that this method can be considered for fabrication of SOFCs.

Resumo: Um arranjo experimental de laboratório foi projetado e colocado em operação para o desenvolvimento de células a combustível de óxido sólido (SOFCs). Todo o projeto consistiu na preparação dos materiais componentes: ânodo, cátodo e eletrólito, e na construção de uma câmara de amostra livre de vazamento de hidrogênio com cabos de platina e coletores de corrente para medir as propriedades eletroquímicas das SOFCs individuais. Várias SOFCs suportadas por ânodo do tipo $(\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3 + \text{NiO})$ ânodo espesso/ $(\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3)$ eletrólito fino/ $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3 + \text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3)$ cátodo fino foram preparadas e testadas a 700°C e 800°C, após a redução do ânodo com H_2 *in situ*. Os principais

resultados mostram que o método de *slurry-coating* resultou em células unitárias com boa reprodutibilidade e desempenho razoável, sugerindo que este método pode ser considerado para fabricação de SOFCs.

Artigo 13

Effect of synthesis atmosphere on the proton conductivity of Y-doped barium zirconate solid electrolytes

(Efeito da atmosfera de síntese na condutividade protônica de eletrólitos sólidos de zirconato de bário dopados com ítrio)

Manuela Dias Gonçalves, Pardha S. Maram, Alexandra Navrotsky e Reginaldo Muccillo.

Ceramics International, v. 42, n. 12, p. 13689-13696, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216307866>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Yttrium-doped barium zirconate ceramic powders were synthesized by the oxidant peroxide method in air and under controlled atmosphere of nitrogen inside a glove box. The powders were characterized by thermogravimetry, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. After uniaxial cold isostatic pressing, green pellets were sintered at 1600°C for 4 h. The electrical conductivity behavior was accessed by electrochemical impedance spectroscopy. The results show that specimens synthesized under controlled atmosphere achieved higher electrical conductivity, two orders of magnitude higher than specimens prepared in laboratory air. The enhancement in electrochemical properties and increase in sintering ability is attributed to the less carbonate contamination, as a result lower grain boundary density in the samples prepared under controlled atmosphere.

Resumo: Pós cerâmicos de zirconato de bário, dopados com ítrio, foram sintetizados pelo método do peróxido em ar e sob atmosfera controlada de nitrogênio dentro de uma caixa de luvas. Os pós foram caracterizados por termogravimetria, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Após a prensagem isostática uniaxial a frio, pelotas verdes foram sinterizadas

a 1.600°C por 4 horas. O comportamento da condutividade elétrica foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostram que espécimes sintetizados em atmosfera controlada alcançaram maior condutividade elétrica, duas ordens de magnitude maior do que espécimes preparados em ar de laboratório. O aprimoramento nas propriedades eletroquímicas e o aumento na capacidade de sinterização são atribuídos à menor contaminação por carbonato, como resultado da menor densidade de contorno de grão nas amostras preparadas em atmosfera controlada.

Artigo 14

Effect of radiation induced crosslinking and degradation of ETFE films

(Efeito da reticulação induzida por radiação e degradação de filmes de ETFE)

Heloisa A. Zen, Geise Ribeiro, Adriana Napoleão Geraldês, Camila P. Souza, Duclerc F. Parra, Ademar Benévolo Lugão.

Radiation Physics and Chemistry, v. 84, p. 136-139. 2012. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2012/18193.pdf>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: In this study the ETFE film with 125 μm of thickness was placed inside a nylon bag and filled with either acetylene, nitrogen, or oxygen. Following the procedure, the samples were irradiated at 5, 10 and 20 kGy. The physical and chemical properties of the modified and pristine films were evaluated by rheological and thermal analyses (TG and DSC), X-Ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR-ATR). In rheological analysis the storage modulus (G') indicates opposite profiles, when the atmospheres (acetylene and oxygen) are evaluated according to the absorbed dose. For the samples submitted to radiation under oxygen atmosphere it is possible to observe the degradation process with the low levels of the storage modulus. The changes in the degree of crystallinity were verified in all modified samples when compared to the pristine polymer and this behavior was confirmed by DSC analysis. A decrease in the intensity of crystalline peak by X-Ray diffraction was observed.

Resumo: Neste estudo, o filme de ETFE com 125 µm de espessura foi colocado dentro de uma bolsa de náilon e preenchido com acetileno, nitrogênio ou oxigênio. Após o procedimento, as amostras foram irradiadas a 5, 10 e 20 kGy. As propriedades físicas e químicas dos filmes modificados e prístinos foram avaliadas por análises reológicas e térmicas (TG e DSC), difração de raios X (XRD) e espectroscopia de infravermelho (IR-ATR). Na análise reológica, o módulo de armazenamento (G') indica perfis opostos, quando as atmosferas (acetileno e oxigênio) são avaliadas de acordo com a dose absorvida. Para as amostras submetidas à radiação, sob atmosfera de oxigênio, é possível observar o processo de degradação com os baixos níveis do módulo de armazenamento. As mudanças no grau de cristalinidade foram verificadas em todas as amostras modificadas, quando comparadas ao polímero puro, e esse comportamento foi confirmado por análise DSC. Foi observada uma diminuição na intensidade do pico cristalino por difração de raios X.

Artigo 15

Influence of pH to increase grafting degree into fluoropolymers
(Influência do pH para aumentar o grau de enxerto em fluoropolímeros)

Giovanni González-Pérez e Ademar Benévolo Lugão.

Open Journal of Polymer Chemistry, v. 7, n. 3, p. 43-56, 2017.
Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation.aspx?paperid=79605>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Poly(ethylene-alt-tetra-fluoroethylene (ETFE) and poly(tetrafluoroethylene-cohexafluoropropylene (FEP)) were pre-irradiated under air using a ⁶⁰Co gamma source to graft styrene at low pH. Grafting copolymers were tuned by study of different parameters (monomer, reaction time, temperature, and pH with addition of sulfuric acid (H₂SO₄)). The maximum degree of grafting was 80% and 40% for ETFE and FEP respectively at dose 2 kGy. Influence of low pH in grafting degree by adding sulfuric acid was studied. Grafting degree was examined by infrared (FTIR-ATR), differential scanning calorimetry (DSC) and swelling behavior analysis after sulfonation process.

Resumo: Poli (etileno-alt-tetra-fluoroetileno (ETFE)) e poli (tetrafluoroetileno-co-hexafluoropropileno (FEP)) foram pré-irradiados sob ar, usando uma fonte gama de ^{60}Co para enxertar estireno em baixo pH. Copolímeros de enxerto foram ajustados pelo estudo de diferentes parâmetros (monômero, tempo de reação, temperatura e pH com adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4)). O grau máximo de enxerto foi de 80% e 40% para ETFE e FEP, respectivamente, na dose de 2 kGy. Foi estudada a influência do baixo pH no grau de enxerto, pela adição de ácido sulfúrico. O grau de enxerto foi examinado por infravermelho (FTIR-ATR), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise do comportamento de intumescimento após o processo de sulfonação.

Artigo 16

Oxygen stoichiometry of $\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{3-d}$ obtained by EDTA-citrate method and measured by X-ray and neutron diffraction

(Estequiometria de oxigênio de $\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{3-d}$ obtida pelo método EDTA-citrato e caracterizada por difração de raios X e de nêutron)

Everton Bonturim, Vera Lucia Mazzocchi, Carlos Benedicto Ramos Parente, José Mestnik-Filho, Nelson Batista de Lima e Emilia Satoshi Miyamaru Seo.

J Radioanal Nucl Chem, v. 306, p. 769-773, 22 jul. 2015. Disponível em: <https://www.readcube.com/articles/10.1007%2Fs10967-015-4310-3>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: The compound $\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{3-d}$ (BSCF) has been used as a good candidate for air electrodes in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Present work deals with the oxygen vacancy of this compound synthesized by using the EDTA-Citrate method. To obtain a single-phase sample, three portions of the compound were calcined at 700, 800 and 900°C. Only the sample calcined at 900°C showed a single phase. The stoichiometry of the single-phase sample, in particular of the oxygen atom, was determined by applying the combined X-ray and

neutron Rietveld refinement to X-ray and neutron powder diffraction patterns measured with the sample.

Resumo: O composto $Ba_{0.50}Sr_{0.50}Co_{0.80}Fe_{0.20}O_{3-d}$ (BSCF) tem sido usado como um bom candidato para eletrodos de ar em células de combustível de óxido sólido de temperatura intermediária. O presente trabalho trata da vacância de oxigênio desse composto sintetizado pelo método EDTA-citrato. Para obter uma amostra monofásica, três amostras do composto foram calcinadas a 700°C, 800°C e 900°C. Apenas a amostra calcinada a 900°C apresentou uma única fase. A estequiometria da amostra de fase única, em particular do átomo de oxigênio, foi determinada pela aplicação do refinamento combinado de Rietveld de raios X e de nêutrons para padrões de difração de pó de nêutrons e raios X medidos com a amostra.

Artigo 17

Physical and microstructural characterization of cathode, composite cathode and electrolyte ceramics to ITSOFC

(Caracterização física e microestrutural de cerâmica de cátodo, composto cátodos e eletrólito para ITSOFC)

Reinaldo Azevedo Vargas, Everton Bonturim, Marco Andreoli, Rubens Chiba e Emilia Satoshi Miyamaru Seo.

Materials Science Forum, v. 775-776, p. 52-56, 2014. Disponível em: <https://www.scientific.net/MSF.775-776.52>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: The $(La_{0.60}Sr_{0.40}Co_{0.20}Fe_{0.80}O_{3-x})$ - LSCF, $(Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{1.95})$ - CGO composites and LSCF were deposited by wet powder spraying deposition method for the purpose of investigating their potential use in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. The interlayers are necessary between CGO electrolytes and LSCF cathodes in order to improve the performance of these materials. LSCF powders synthesized by citrate technique were calcined at 900°C for 4 h and, their LSCFCGO composites and LSCF suspensions deposited on CGO substrate and, sintered in 1100°C for 1 h, were formed pseudo-perovskite. The ceramics materials were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and chemical

composition of different half-cells layers by scanning electron microscope with energy dispersive (SEM-EDS). The results are in agreement with the literature and indicate that route studied is adequate for crystal structures formation compatible with films the 35 μm thick total for study of conductivity between the cathode and the electrolyte.

Resumo: Os compósitos ($\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_{3-\delta}$) - LSCF, ($\text{Ce}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{1,95}$) - CGO e LSCF foram depositados pelo método de deposição por *wet powder spraying* com o objetivo de investigar seu uso potencial em células de combustível de óxido sólido de temperatura intermediária. As camadas intermediárias são necessárias entre os eletrólitos CGO e os cátodos LSCF para melhorar o desempenho desses materiais. Pós de LSCF sintetizados pela técnica de citrato foram calcinados a 900°C por 4 h, seus compósitos de LSCFCGO e suspensões de LSCF depositados no substrato CGO e, sinterizados em 1.100°C por 1 h, obtendo-se a estrutura pseudo perovskita. Os materiais cerâmicos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e a composição química de diferentes camadas de meias-células por microscópio eletrônico de varredura com dispersão de energia (SEM-EDS). Os resultados estão de acordo com a literatura e indicam que a rota estudada é adequada para formação de estruturas cristalinas compatíveis com filmes de 35 μm de espessura total para estudo da condutividade entre o cátodo e o eletrólito.

Artigo 18

Solid oxide fuel cells: strontium-doped lanthanum manganite obtained by the citrate technique

(Células a combustível de óxido sólido: manganito de lantânio dopado com estrôncio obtido pela técnica dos citratos)

Rubens Chiba, Reinaldo Azevedo Vargas, Marco Andreoli e Emilia Satoshi Miyamaru Seo.

Materials Science Forum, v. 530-531, p. 643-648, 2006. Disponível em: <https://www.scientific.net/MSF.530-531.643>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Nowadays, the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) is one of the most common cathodic materials used in the solid oxide fuel cells (SOFCs). The dopant strontium increases the electronic conductivity of the material, besides presents an excellent electrochemical performance, relatively good chemical and thermal stability and compatibility with solid electrolyte of $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ). In this work, a contribution to the study of synthesis of LSM is presented with strontium concentration of 50 mol% by the citrate technique. The powders have been characterized for various techniques, as gas absorption and adsorption, X-ray fluorescence spectroscopy, laser scattering granulometry, gas helium picnometry, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and calculations of theoretical density and particle average diameter. The ceramics have been characterized by SEM and XRD. The adequate characteristics of LSM have been evaluated aiming at the use in the preparation of suspensions for cathodic thin films of SOFCs.

Resumo: Atualmente, o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) é um dos materiais catódicos mais utilizados nas células a combustível de óxido sólido (SOFCs). O dopante estrôncio aumenta a condutividade eletrônica do material, além de apresentar excelente desempenho eletroquímico, estabilidade química e térmica relativamente boa e compatibilidade com eletrólito sólido de $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ). Neste trabalho é apresentada uma contribuição ao estudo da síntese de LSM com concentração de estrôncio de 50 mol% pela técnica do citrato. Os pós foram caracterizados por diversas técnicas, como absorção e adsorção de gás, espectroscopia de fluorescência de raios X, granulometria de espalhamento a *laser*, picnometria de gás hélio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (XRD) e cálculos de densidade teórica e de partículas de diâmetro médio. As cerâmicas foram caracterizadas por MEV e DRX. As características adequadas do LSM foram avaliadas visando ao uso na preparação de suspensões para filmes finos catódicos de SOFCs.

Artigo 19

Crystalline structure and microstructural characteristics of the cathode/electrolyte solid oxide half-cells

(Estrutura cristalina e características microestruturais das meias-células de óxido sólido de cátodo/eletrolito)

Rubens Chiba, Reinaldo Azevedo Vargas, Marco Andreoli, Thais Aranha de Barros Santoro e Emilia Satoshi Miyamaru Seo.

Materials Science Forum, v. 660-661, p. 746-751, 2010. Disponível em: <https://www.scientific.net/MSF.660-661.746>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: The solid oxide fuel cell (SOFC) is an electrochemical device generating of electric energy, constituted of cathode, electrolyte, and anode; that together they form a unity cell. The study of the solid oxide half-cells consisting of cathode and electrolyte it is particularly important, in way that is the responsible interface for the reduction reaction of the oxygen. These half-cells are ceramic materials constituted of strontium-doped lanthanum manganite (LSM) for the cathode and yttria-stabilized zirconia (YSZ) for the electrolyte. In this work, two half-cells cathode/electrolyte are manufactured, with one of them, had been prepared with composite cathode LSM/YSZ between the LSM and the YSZ. The half-cells were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results had been presented with good adherence between cathode and electrolyte and, LSM and YSZ phases were identified.

Resumo: A célula a combustível de óxido sólido (SOFC) é um dispositivo eletroquímico gerador de energia elétrica, constituído de cátodo, eletrólito e ânodo; que juntos formam uma célula unitária. O estudo das meias-células de óxido sólido constituídas por cátodo e eletrólito é muito importante, de modo que é a interface responsável pela reação de redução do oxigênio. Essas meias-células são materiais cerâmicos constituídos de manganito de lantânio dopado com estrôncio (LSM) para o cátodo e de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) para o eletrólito. Neste trabalho são fabricadas duas meias-células cátodo/eletrolito,

sendo que uma delas foi preparada com o cátodo composto LSM/YSZ entre o LSM e o YSZ. As meias-células foram caracterizadas por difratometria de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Os resultados foram apresentados com boa aderência entre cátodo e eletrólito e, fases LSM e YSZ foram identificadas.

Artigo 20

Synthesis of ZrO₂-based ceramics for applications in SOFC

(Síntese de cerâmicas à base de ZrO₂ para aplicações em SOFC)

Dolores Ribeiro Ricci Lazar, Valter Ussui, Fredner Leitão, Chieko Yamagata, Cristiane Aparecida Barros de Menezes e José Octavio Armani Paschoal.

Materials Science Forum, v. 416-418, p. 681-686, 2003. Disponível em: <https://www.scientific.net/MSF416-418.681>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: A process for synthesis of ZrO₂ based ceramics by coprecipitation, for application in solid oxide fuel cell is described. Precursors preparation, precipitate treatment by azeotropic distillation and ceramic processing are also presented. Zirconia powders containing 3 and 9 mol% of Y₂O₃ and other additives such as TiO₂ were prepared, pressed by uniaxial compaction and sintered at 1500°C for 1 hour. The apparent densities of the pellets produced were determined by an immersion technique based on the Archimedes principles. Ceramics crystal structure was verified by X-ray diffraction, their microstructure was observed by scanning electron microscopy. The chemical composition was analyzed by energy dispersive spectroscopy. The results showed that the ceramic bodies are dense with fine grains and the titania addition causes grain growth and, above the solubility limit, a formation of a second phase.

Resumo: No estudo é descrito um processo para síntese por coprecipitação de cerâmicas à base de zircônia para aplicação em células a combustível de óxido sólido. Também são apresentadas a preparação dos precursores, o tratamento do precipitado por destilação azeotrópica

e o processamento cerâmico. Pós de zircônia contendo 3 e 9 mol% de Y_2O_3 e outros aditivos como TiO_2 foram preparados, prensados por compactação uniaxial e sinterizados a $1.500^\circ C$ por 1 hora. Os valores de densidade aparente das pastilhas produzidas foram determinados pela técnica de imersão baseada no princípio de Arquimedes. A estrutura cristalina das cerâmicas foi verificada por difração de raios X e as microestruturas, observadas por microscopia eletrônica de varredura. A composição química foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva. Os resultados mostraram que os corpos cerâmicos são densos com grãos de pequenas dimensões, que a adição de titânia causa crescimento dos grãos e que, acima do limite de solubilidade, ocorre formação de segunda fase.

Artigo 21

Influence of the starting materials on performance of high temperature solid oxide fuel cell devices

(Influência dos materiais de partida na performance de dispositivos de células a combustível de alta temperatura)

Emilia Satoshi Miyamaru Seo, Walter Kenji Yoshito, Valter Ussui, Dolores Ribeiro Ricci Lazar, Sonia Regina Homem de Mello Castanho, José Octavio Armani Paschoal.

Materials Research, v. 7, n. 1, p. 215-220, 2004. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/mr/a/hBJmfPKfnY3HjTmG5KTZGzD/abstract/?lang=en>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: High temperature solid oxide fuel cells (SOFCs) offer an environmentally friendly technology to convert gaseous fuels such as hydrogen, natural gas, or gasified coal into electricity at high efficiencies. Besides the efficiency, higher than those obtained from the traditional energy conversion systems, a fuel cell provides many other advantages like reliability, modularity, fuel flexibility and very low levels of NO_x and SO_x emissions. The high operating temperature ($950-1000^\circ C$) used by the current generation of the solid oxide fuel cells imposes severe constraints on materials selection in order to improve

the lifetime of the cell. Besides the good electrical, electrochemical, mechanical and thermal properties, the individual cell components must be stable under the fuel cell operating atmospheres. Each material must perform not only in its own right but also in conjunction with other system components. For this reason, each cell component must fulfill several different criteria. This paper reviews the materials and the methods used to fabricate the different cell components, such as the cathode, the electrolyte, the anode, and the interconnect. Some remarkable results, obtained at IPEN (Nuclear Energy Research Institute) in São Paulo, have been presented.

Resumo: Células a combustível de óxido sólido (SOFCs) de alta temperatura oferecem uma tecnologia amigável ao meio ambiente para converter combustíveis gasosos, como hidrogênio, gás natural ou carvão gaseificado em eletricidade, com alta eficiência. Além da eficiência, superior às obtidas nos sistemas tradicionais de conversão de energia, uma célula a combustível oferece muitas outras vantagens como confiabilidade, modularidade, flexibilidade de combustível e emissão de NO_x e SO_x em baixas concentrações. A alta temperatura de operação (950°C - 1.000°C), usada pela geração atual das células a combustível de óxido sólido, impõe severas restrições na seleção de materiais a fim de melhorar a vida útil da célula. Além das boas propriedades elétricas, eletroquímicas, mecânicas e térmicas, os componentes individuais da célula devem ser estáveis sob as atmosferas operacionais da célula a combustível. Além de avaliar cada material individualmente, deve-se considerar desempenho conjunto com outros componentes do sistema. Por este motivo, cada componente da célula deve obedecer a vários critérios. Este artigo revisa os materiais e os métodos usados para fabricar os diferentes componentes da célula, como o cátodo, o eletrólito, o ânodo e o interconector. Alguns resultados notáveis, obtidos no IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares) de São Paulo, foram apresentados.

Artigo 22

Reduction kinetics of NiO-YSZ composite for application in solid oxide fuel cell

(Cinética de redução de compósito de NiO-YSZ para aplicação em célula a combustível de óxido sólido)

Walter Kenji Yoshito, Jivaldo do Rosário Matos, Valter Ussui, Dolores Ribeiro Ricci Lazar e José Octavio Armani Paschoal.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 97, n. 1, p. 303-308, 2009. Disponível em: <https://akjournals.com/view/journals/10973/97/1/article-p303.xml>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: A porous nickel-8 mol% yttria stabilized zirconia (Ni-8YSZ) composite, used as anode for solid oxide fuel cell, was obtained by reduction of NiO-8YSZ cermet. The first goal was the evaluation of the temperature effect of powder processing by thermogravimetry. In addition, the influence of porosity in the reduction kinetic of the sample sintered at 1450°C was evaluated. The final porosity produced in NiO-8YSZ composite by pore former was 30.4 and 37.9 vol%, respectively, for 10 and 15 mass% of corn starch. The sample with 15 mass% of corn starch promotes a reduction rate almost twice higher than sample with 10 mass% of corn starch. The porosity introduced by the reduction of NiO was 23 vol%.

Resumo: Foi obtido neste estudo um compósito poroso de zircônia estabilizada com níquel-8 mol% ítria (Ni-8YSZ), usado como ânodo para célula de combustível de óxido sólido pela redução de cermet NiO-8YSZ. O primeiro objetivo foi a avaliação do efeito da temperatura do processamento do pó por termogravimetria. Além disso, foi avaliada a influência da porosidade na cinética de redução da amostra sinterizada a 1.450°C. A porosidade final produzida no compósito NiO-8YSZ por formador de poro foi de 30,4% e 37,9% em volume, respectivamente, para 10% e 15% em massa de amido de milho. A amostra com 15% em massa de amido de milho promove uma taxa de redução quase duas vezes maior que a amostra com 10% em massa de amido de milho. A porosidade introduzida pela redução do NiO foi de 23% em volume.

Artigo 23

Physical properties of alumina/yttria-stabilized zirconia composites with improved microstructure

(Propriedades físicas de compósitos de alumina/zircônia estabilizada com ítria com microestrutura aprimorada)

Rafael Henrique Lazzari Garcia, Valter Ussui, Nelson Batista de Lima, Eliana Navarro dos Santos Muccillo e Dolores Ribeiro Ricci Lazar.

Journal of Alloys and Compounds, v. 486, n. 1-2, p. 747-753, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092583880901408X?via%3Dihub>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Cubic stabilized zirconia is the preferred material for application as solid electrolyte in solid oxide fuel cells. However, this material has low fracture toughness, which can lead to formation of cracks during long-term operation. Moreover, increase of mechanical as well as electrical properties would be useful for cost-effectiveness of this type of device. In this context, addition of alumina to zirconia-based solid electrolyte can be an interesting option to accomplish that purpose. In this work, ceramic composites containing various amounts of alumina in a 9 mol% yttria-stabilized zirconia matrix were synthesized by the coprecipitation route using a low-silica zirconium precursor. Characterization techniques included scanning electron microscopy, X-ray diffraction, *Vickers* hardness and impedance spectroscopy. As a consequence of optimization of the synthesis route a homogeneous dispersion of the additive along with good densification was obtained. Although alumina addition to stabilized zirconia exerts a deleterious effect on the electrical conductivity, it improves the *Vickers* hardness and fracture toughness of the composite materials.

Resumo: A zircônia estabilizada na fase cúbica é o material preferido para aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido. No entanto, esse material tem baixa tenacidade à fratura, o que pode levar à formação de trincas durante a operação de longo prazo. Além disso, o aumento das propriedades mecânicas e elétricas seria útil devido ao custo-benefício desse tipo de dispositivo. Nesse contexto, a

adição de alumina ao eletrólito sólido à base de zircônia pode ser uma opção interessante para atingir esse objetivo. Neste trabalho, compósitos cerâmicos contendo várias quantidades de alumina em uma matriz de zircônia estabilizada com ítria 9 mol% foram sintetizados pela rota de coprecipitação usando um precursor de zircônio com baixo teor de sílica. As técnicas de caracterização incluíram microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, dureza *Vickers* e espectroscopia de impedância. Como consequência da otimização da rota de síntese, obteve-se uma dispersão homogênea do aditivo e boa densificação. Embora a adição de alumina à zircônia estabilizada exerça um efeito deletério sobre a condutividade elétrica, ela melhora a dureza *Vickers* e a resistência à fratura dos materiais compósitos.

Artigo 24

Effect of Sn loading on the characteristics of Pt electrocatalysts supported on reduced graphene oxide for application as direct ethanol fuel cell anode

(Efeito da adição de Sn nas características de eletrocatalisadores de Pt suportados em óxido de grafeno reduzido para aplicação como ânodo de células a combustível a etanol direto)

Guilherme Luis Cordeiro, Valter Ussui, Nildemar Aparecido Messias Ferreira, Ricardo Marcelo Piasentin, Nelson Batista de Lima, Almir Oliveira Neto e Dolores Ribeiro Ricci Lazar.

International Journal of Electrochemical Science, v. 12, p. 3795-3813, 2017. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/27421>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: The effect of Sn loading (5-30 mol%) on Pt catalysts supported on reduced graphene oxide was investigated for ethanol electro-oxidation in acidic medium. Reduced graphene oxide was synthesized via graphite oxidation-exfoliation process in liquid phase and chemical reduction. Pt and Pt_xSn_y catalysts were deposited on reduced graphene oxide by a NaBH₄ impregnation-reduction method. The adopted procedures allowed the synthesis of graphene-like nanosheets where single

Sn-doped Pt nanoparticles were impregnated. Pt lattice parameter and micro-strain increased with Sn addition, confirming the formation of a solid solution. Concerning ethanol electro-oxidation, Pt was more active when supported on reduced graphene oxide whereas the introduction of Sn enhanced the catalyst activity, leading to lower ethanol oxidation potentials and higher current densities.

Resumo: O efeito da adição de Sn (5-30 mol%) em catalisadores de Pt suportados em óxido de grafeno reduzido foi investigado para a eletro-oxidação de etanol em meio ácido. O óxido de grafeno reduzido foi sintetizado por meio do processo de oxidação-esfoliação do grafite na fase líquida e redução química. Os catalisadores Pt e Pt_xSn_y foram depositados em óxido de grafeno reduzido por um método de impregnação-redução de NaBH₄. Os procedimentos adotados permitem a síntese de nanofolhas de grafeno, onde nanopartículas de Pt dopadas com Sn foram impregnadas. O parâmetro de rede Pt e a microdeformação aumentaram com a adição de Sn, confirmando a formação de uma solução sólida. Em relação à eletro-oxidação do etanol, o Pt foi mais ativo quando suportado em óxido de grafeno reduzido, enquanto a introdução do Sn aumentou a atividade do catalisador, levando a menores potenciais de oxidação do etanol e maiores valores de densidades de corrente.

Artigo 25

Preparation of Au/TiO₂ by a facile method at room temperature for the CO preferential oxidation reaction

(Preparação de Au/TiO₂ por um método simples a temperatura ambiente para a oxidação preferencial de CO)

Georgia Barbalho Leal, Lígia Ciotti, Beatriz Naomy Watacabe, Daniela C. Loureiro da Silva, Rodolfo Molina Antoniassi, Júlio César M. Silva, Marcelo Linardi, Reinaldo Giudici, Jorge Moreira Vaz e Estevam V. Spinacé.

Catalysis Communications, v. 116, p. 38-42, 2018. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/29318>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: A simple strategy was used to prepare Au/TiO₂ catalyst at room temperature. Au nanoparticles were initially prepared in solution using HAuCl₄·3H₂O as Au precursor, sodium citrate as stabilizing agent and sodium borohydride as reducing agent. The preformed Au nanoparticles were further supported on TiO₂ and the resulting solid material was characterized by Energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction and Transmission Electron Microscopy and tested for the preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich stream (COPROX reaction). The obtained Au/TiO₂ catalyst consisted of Au nanoparticles with an average size of ~ 4 nm and showed excellent catalytic performance in the 20-50°C low-temperature range. At 40°C a CO conversion of 99.5 % and CO₂ selectivity of 45 % were obtained using an O₂/CO ratio of 2 (1 vol% CO, λ=4) and 97 vol% H₂ in the feed gas stream (GHSV=15,000 mL g⁻¹ h⁻¹).

Resumo: Uma estratégia simples foi usada para preparar o catalisador Au/TiO₂ a temperatura ambiente. Nanopartículas de Au foram inicialmente preparadas em solução usando HAuCl₄·3H₂O como precursor de Au, citrato de sódio como agente estabilizador e boroidreto de sódio como agente redutor. As nanopartículas de Au pré-formadas foram ainda suportadas em TiO₂ e o material sólido resultante foi caracterizado por espectroscopia de energia dispersiva de raios X, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão e testados para a oxidação preferencial de monóxido de carbono em fluxo rico em hidrogênio (reação COPROX). O catalisador Au/TiO₂ obtido consistia em nanopartículas de Au com tamanho médio de ~ 4 nm e apresentou excelente desempenho catalítico na faixa de baixa temperatura de 20°C-50°C. A 40°C, uma conversão de CO de 99,5% e seletividade de CO₂ de 45% foram obtidas usando uma razão O₂/CO de 2 (1 vol% CO, λ = 4) e 97 vol% H₂ na corrente de gás de alimentação (GHSV = 15.000 mL g⁻¹ h⁻¹).

Artigo 26

Active Pt/CeO₂ catalysts prepared by an alcohol-reduction process for low-temperature CO-PROX reaction

(Catalisadores Pt/CeO₂ ativos preparados por um processo de redução de álcool para reação CO-PROX em baixa temperatura)

Carla Moreira Santos Queiroz, Arthur Pignataro Machado, Ana Rita Noborikawa Paiva, Rodolfo Molina Antoniassi, Jorge Moreira Vaz e Estevam Vitorio Spinacé.

Materials for Renewable and Sustainable Energy, v. 8, n. 17, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40243-019-0155-y>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Pt/CeO₂ catalysts were prepared with 0.5 and 1 wt% of Pt loadings by an alcohol-reduction process using a solution of ethylene glycol and water as a reducing agent and solvent. The obtained catalysts were characterized by energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, and transmission electron microscopy. Transmission electron micrographs showed Pt nanoparticles with average sizes of 2.2 and 2.4 nm for Pt content of 0.5 and 1 wt%, respectively. The preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich stream (CO-PROX reaction) was studied in the temperature range of 25-150°C. Pt/CeO₂ catalysts showed maximum CO conversions in the range of 80-98% and CO₂ selectivity in the range of 50-70% at 50°C.

Resumo: Os catalisadores de Pt/CeO₂ foram preparados com 0,5% e 1% em massa de Pt por um processo de redução por álcool usando uma solução de etilenoglicol e água como agente redutor e solvente. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Micrografias eletrônicas de transmissão mostraram nanopartículas de Pt com tamanhos médios de 2,2 e 2,4 nm para cargas de Pt de 0,5 e 1% em peso, respectivamente. A oxidação preferencial de monóxido de carbono em corrente rica em hidrogênio (reação CO-PROX) foi estudada na faixa de temperatura de 25°C-150°C. Os catalisadores de Pt/CeO₂ mostraram conversões máximas de CO na faixa de 80%-98% e seletividade de CO₂ na faixa de 50%-70% a 50°C.

Artigo 27

One-step synthesis of AuCu/TiO₂ catalysts for CO preferential oxidation

(Síntese em uma etapa de catalisadores AuCu/TiO₂ para oxidação preferencial de CO)

Catarine Santos Lopes Alencar, Ana Rita Noborikawa Paiva, Júlio Cesar Martins da Silva, Jorge Moreira Vaz e Estevam Vitorio Spinacé.

Materials Research, v. 23, n. 5, p. 1-6, 2020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/mr/a/P7YnSkKLYkvZtc9FH8ZXnTF/?lang=en>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Au/TiO₂ (1 wt% Au), Cu/TiO₂ (1 wt% Cu) and AuCu/TiO₂ (1 wt% AuCu) catalysts with different Au:Cu mass ratios were prepared in one-step synthesis using sodium borohydride as reducing agent. The resulting catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray Dispersive Energy (EDX), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Temperature Programmed Reduction (TPR) and tested for the preferential oxidation of carbon monoxide (CO-PROX reaction) in H₂-rich gases. EDS analysis showed that the Au contents are close to the nominal values whereas for Cu these values are always lower. X-ray diffractograms showed only the peaks of TiO₂ phase; no peaks of metallic Au and Cu species or oxides phases were observed. TPR and high-resolution TEM analysis showed that AuCu/TiO₂ catalysts exhibited most of Au in the metallic form with particles sizes in the range of 3-5 nm and that Cu was found in the form of oxide in close contact with the Au nanoparticles and well spread over the TiO₂ surface. The AuCu/TiO₂ catalysts exhibited good performance in the range of 75-100°C and presented a better catalytic activity when compared to the monometallic ones. A maximum CO conversion of 98.4 % with a CO₂ selectivity of 47 % was obtained for Au_{0.50}Cu_{0.50}/TiO₂ catalyst at 100°C.

Resumo: Catalisadores de Au/TiO₂ (1% em massa de Au), Cu/TiO₂ (1% em massa de Cu) e AuCu/TiO₂ (1% em massa de AuCu) com diferentes proporções de massa de Au:Cu foram preparados em uma síntese de uma etapa usando boroidreto de sódio como agente redutor.

Os catalisadores resultantes foram caracterizados por difração de raios X (XRD), Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Redução Programada de Temperatura (TPR) e testados quanto à oxidação preferencial de monóxido de carbono (reação CO-PROX) em gases ricos em H₂. A análise de EDS mostrou que os teores de Au estão próximos dos valores nominais enquanto que para o Cu esses valores são sempre menores. Os difratogramas de raios X mostraram apenas os picos da fase TiO₂; não foram observados picos de espécies metálicas de Au e Cu ou fases de óxidos. A análise de TPR e TEM de alta resolução mostrou que os catalisadores AuCu/TiO₂ exibiram a maior parte do Au na forma metálica com tamanhos de partículas na faixa de 3-5 nm e que o Cu foi encontrado na forma de óxido em contato próximo com as nanopartículas de Au e bem espalhado sobre a superfície de TiO₂. Os catalisadores AuCu/TiO₂ exibiram bom desempenho na faixa de 75°C-100°C e apresentaram melhor atividade catalítica quando comparados aos monometálicos. Uma conversão máxima de CO de 98,4% com seletividade de CO₂ de 47% foi obtida para o catalisador Au_{0,50}Cu_{0,50}/TiO₂ a 100°C.

Artigo 28

ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry

(Pós de ionômero de membrana de troca aniônica à base de ETFE para células a combustível de membrana alcalina: uma primeira comparação de desempenho da química do grupo funcional)

Ana Laura Gonçalves Biancolli, Daniel Herranz, Lianqin Wang, Gabriela Stehlikova, Rachida Bance-Soualhi, Julia Ponce-González, Pilar Ocón, Edson A. Ticianelli, Daniel K. Whelligan, John R. Varcoe e Elisabete I. Santiago.

Journal of Materials Chemistry A, v. 6, n. 47, p. 24330-24341, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ta/c8ta08309f>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: In the last few years, the development of radiation-grafted powder-form anion-exchange ionomers (AEI), used in combination with anion-exchange membranes (AEM), has led to the assembly of AEM-based fuel cells (AEMFC) that routinely yield power densities ranging between 1-2 Wcm⁻² (with a variety of catalysts). However, to date, only benzyltrimethylammonium-type powder AEIs have been evaluated in AEMFCs. This study presents an initial evaluation of the relative AEMFC power outputs when using a combination of ETFE-based radiation-grafted AEMs and AEIs containing three different head-group chemistries: benzyltrimethylammonium (TMA), benzyl-N-methylpyrrolidinium (MPY), and benzyl-Nmethylpiperidinium (MPRD). The results from this study strongly suggest that future research should focus on the development and operando long-term durability testing of AEMs and AEIs containing the MPRD head-group chemistry.

Resumo: Nos últimos anos, o desenvolvimento de ionômeros de troca aniônica em pó enxertados por radiação (AEI), usados em combinação com membranas de troca aniônica (AEM), levou à montagem de células a combustível baseadas em AEM (AEMFC), que, rotineiramente, produzem densidades de potência variando entre 1-2 Wcm⁻² (com uma variedade de catalisadores). No entanto, até o momento, apenas AEIs em pó do tipo benziltrimetilamônio foram avaliados em AEMFCs. Este estudo apresenta uma avaliação inicial das saídas de potência de AEMFC relativas ao usar uma combinação de AEMs enxertados por radiação à base de ETFE e AEIs contendo três diferentes químicos de grupo principal: benziltrimetilamônio (TMA), benzil-N-metilpirrolidínio (MPY) e benzil -Nmetilpiperidínio (MPRD). Os resultados deste estudo sugerem fortemente que pesquisas futuras devem se concentrar no desenvolvimento e operação de testes de durabilidade de longo termo de AEMs e AEIs, contendo a química do grupo principal MPRD.

Artigo 29

La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_(3-δ) barrier for Cr₂O₃-forming SOFC interconnect alloy coated by electrostatic spray deposition

(Barreira de La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_(3-δ) para a formação de Cr₂O₃ no revestimento da liga de interconector de SOFC por deposição por pulverização eletrostática)

Leandro da Conceição, Laurent Dessemond, Elisabeth Djurado e Eliana N. S. Muccillo.

Surface & Coatings Technology, v. 254, p. 157-166, 2014. Disponível em: <http://cdmf.org.br/2018/08/18/la0-7sr0-3mno3-delta-barrier-for-cr2o3-forming-sofc-interconnect-alloy-coated-by-electrostatic-spray-deposition/>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: In this work, electrostatic spray deposition (ESD) technology was used to deposit dense, free-cracks and thin La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_(3-δ) (LSM) layers on SS446 alloy interconnect to be used in solid oxide fuel cell (SOFC) after subsequent annealing at 800°C in air for 2 h. The corrosion resistance of uncoated and LSM-coated steels has been studied by electrical and thermogravimetric measurements. The oxidation rate was strongly reduced for LSM-coated steel in ambient air and pure oxygen at 800°C for 250 h. It was found for the first time that a dense LSM coating as thin as 300 nm efficiently reduces the oxidation rate by limiting outward Cr³⁺ diffusion. A protective chromia scale was detected by SEM and EDS at the interfacial layer. The area specific resistance (ASR) of LSM-coated SS446 was found very low (30 mΩ.cm²) and stable in comparison with the uncoated one (80 mΩ.cm²) after 200 h oxidation in air at 800°C. The results of this work demonstrate the possibility of automated production of dense conductive interconnect LSM-coated materials and give a standard thickness to obtain stable long-term operation.

Resumo: Neste trabalho, a tecnologia de deposição por pulverização eletrostática (ESD) foi usada para depositar camadas finas, densas e livres de fissuras de La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_(3-δ) (LSM) no interconector de liga SS446 para ser usado em célula a combustível de óxido sólido (SOFC), após recozimento a 800°C em ar por 2 h. A resistência à corrosão de

aços não revestidos e revestidos com LSM foi estudada por medições elétricas e termogravimétricas. A taxa de oxidação foi fortemente reduzida para aço revestido com LSM, em ar ambiente e oxigênio puro a 800°C por 250 h. Foi descoberto, pela primeira vez, que um revestimento LSM denso, tão fino quanto 300 nm, reduz eficientemente a taxa de oxidação ao limitar a difusão externa de Cr^{3+} . Uma escala de cromo protetora foi detectada por MEV e EDS na camada interfacial. A resistência específica de área (ASR) de SS446, revestido com LSM, foi considerada muito baixa ($30 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e estável em comparação com a não revestida ($80 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$) após 200 h de oxidação ao ar a 800°C. Os resultados deste trabalho demonstram a possibilidade de produção automatizada de materiais revestidos com LSM de interconexão condutiva densa e fornecem uma espessura padrão, para obter uma operação estável a longo prazo.

Artigo 30

Improved ionic conductivity of zirconia-scandia with niobia addition

(Melhoria da condutividade iônica de zircônia-escândia com adição de nióbia)

Robson L. Grosso, Shirley Leite dos Reis e Eliana N. S. Muccillo.

Ceramics International, v. 43, n. 14, p. 10934-10938, 2017.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217309434#!>. Acesso em: 8 dez. 2021.

Abstract: The ionic conductivity and the crystalline structure of ZrO_2 -10 mol% Sc_2O_3 -x mol% Nb_2O_5 solid electrolytes were investigated for x=0.25, 0.5 and 1. Dense specimens with relative densities higher than 95% were prepared by solid state reaction and sintered at 1500°C for 5 h. Full stabilization of the cubic structure at room temperature was obtained for compounds with x=0.5 and 1, whereas the cubic and rhombohedral structures coexist for x=0.25. The highest ionic conductivity in codoped system was found for specimen containing 0.5 mol% niobium pentoxide, with the same order of magnitude as that of the parent solid electrolyte (zirconia-10 mol% scandia) in the high temperature range

(above 600°C). Preliminary investigation on phase stability shows that the isothermal conductivity of the new solid electrolyte remained constant up to 100 h at 600°C. Niobium pentoxide addition was found to improve the overall ionic conductivity of zirconia-scandia solid electrolyte.

Resumo: A condutividade iônica e a estrutura cristalina de eletrólitos sólidos ZrO_2 -10 mol% $\text{Sc}_2\text{O}_{(3-x)}$ mol% Nb_2O_5 foram investigadas para $x = 0,25, 0,5$ e 1. Amostras densas com densidades relativas superiores a 95% foram preparadas por reação de estado sólido e sinterizadas em 1.500°C por 5 h. A estabilização completa da estrutura cúbica, a temperatura ambiente, foi obtida para os compostos com $x = 0,5$ e 1, enquanto as estruturas cúbica e romboédrica coexistem para $x = 0,25$. A maior condutividade iônica no sistema codopado foi encontrada para a amostra contendo pentóxido de nióbio 0,5 mol%, com a mesma ordem de magnitude que a do eletrólito sólido original (zircônia-10 mol% escândia) na faixa de alta temperatura (acima de 600°C). A investigação preliminar sobre a estabilidade de fase mostra que a condutividade isotérmica do novo eletrólito sólido permaneceu constante até 100 h a 600°C. Verificou-se que a adição de pentóxido de nióbio melhora a condutividade iônica geral do eletrólito sólido de zircônia-escândia.

Artigo 31

Sintering evaluation of doped lanthanum gallate based on thermodilatometry

(Avaliação de sinterização de galato de lantânio dopado com base em termodilatometria)

Rafael M. Batista, Shirley Leite dos Reis, Reginaldo Muccillo e Eliana N. S. Muccillo.

Ceramics International, v. 45, n. 5, p. 5218-5222, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218333364>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: The sintering behavior of $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{(3-x)}$ oxide-ion conductor was systematically investigated by thermodilatometry. The shrinkage data obtained with heating rates of 4, 7, 10 and 12°C.min⁻¹

were analyzed by the constant rate of heating model and by construction of the master sintering curve. Validation of the master sintering curve was carried out by measurements of density in conventionally sintered specimens. Slight anisotropy of shrinkage data was found and changes to the basic equation of density was proposed to account for this effect. Plotting the data determined by the constant rate of heating model versus density allowed an easy identification of the density range of constant activation energy. The activation energy ($865 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obtained from the master sintering curve correlates quite well with that ($874 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obtained by the constant rate of heating model.

Resumo: O comportamento de sinterização do condutor óxido-íon $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{(3-x)}$ foi, sistematicamente, investigado por termodilatometria. Os dados de contração obtidos com taxas de aquecimento de 4, 7, 10 e $12^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ foram analisados pelo modelo de taxa constante de aquecimento e pela construção da curva mestre de sinterização. A validação da curva mestre de sinterização foi realizada por meio de medidas de densidade em corpos de prova convencionalmente sinterizados. Uma ligeira anisotropia de dados de encolhimento foi encontrada e mudanças na equação básica de densidade foram propostas para explicar esse efeito. Traçar os dados determinados pela taxa constante de modelo de aquecimento *versus* densidade permitiu uma fácil identificação da faixa de densidade da energia de ativação constante. A energia de ativação ($865 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obtida da curva mestre de sinterização se correlaciona muito bem com aquela ($874 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obtida pelo modelo de taxa constante de aquecimento.

Artigo 32

Use of wastewater glass as silica supplier in synthesis of pure and Mg-doped lanthanum silicate powders for IT-SOFC applications

(Uso de vidro de águas residuais como fornecedor de sílica na síntese de pós de silicato de lantânio dopado com Mg para aplicações IT-SOFC)

Chieko Yamagata, Daniel de Rezende Leme e Sonia Regina Homem de Mello Castanho.

Journal of the European Ceramic Society, v. 39, n. 12, p. 3416-3420, 2019. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/30050>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Water glass in alkali solution ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$) an abundant effluent, generated in the alkaline fusion of zircon sand, represents a potential silica source to be converted in useful silica technological application. Actually, the generation of energy by environmental-friendly method is one of the major challenges for researchers. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) is efficient and environmentally clean technique to energy production, since it converts chemical energy into electrical power, directly. Apatite-type lanthanum silicates are promising materials for application as an electrolyte in intermediate temperature SOFC (IT-SOFC) because of their higher ionic conductivity, in temperatures of range 600-700°C, than conventional zirconia electrolytes. In this work, pure ($\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,34}$) and Mg-doped ($\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$) lanthanum silicate were synthesized, from that rich effluent. Using the sol-gel followed by precipitation method, the single crystalline apatite phase of both silicates was obtained by thermal treatment at 900°C of their precursors. Sintered ceramic samples reached density of higher than 90%.

Resumo: Água de vidro em solução alcalina ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$), um efluente abundante, gerado na fusão alcalina de areia de zirconita, representa uma potencial fonte de sílica a ser convertida em aplicação tecnológica da sílica. Na verdade, a geração de energia por meio ambiente é um dos grandes desafios para os pesquisadores. As Células de Combustível de Óxido Sólido (SOFC) são técnicas eficientes e ambientalmente limpas para a produção de energia, uma vez que converte energia química em energia elétrica, diretamente. Silicatos de lantânio do tipo apatita são materiais promissores para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxidos sólidos de temperatura intermediária SOFC (IT-SOFC) devido à sua maior condutividade iônica, em temperaturas na faixa de 600°C-700°C, do que os eletrólitos convencionais de zircônia. Neste trabalho, foram sintetizados puro ($\text{La}_{9,56}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2,34}$) puro e Mg-doped ($\text{La}_{9,8}\text{Si}_{5,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_{26,4}$) silicato de lantânio dopado com Mg, a

partir do citado efluente abundante. Utilizando o sol-gel, seguido pelo método de precipitação, a fase apatita monocristalina de ambos os silicatos foi obtida por tratamento térmico de seus precursores a 900°C. Amostras cerâmicas sinterizadas atingiram densidade superior a 90%.

Artigo 33

Facile preparation of apatite-type lanthanum silicate by a new water-based sol-gel process

(Preparação fácil de silicato de lantânio do tipo apatita por um novo processo sol-gel à base de água)

Chieko Yamagata, Daniel R. Elias, Mayara R. S. Paiva, Agatha M. Misso e Sonia R. H. de Mello Castanho.

Materials Research Bulletin, v. 48, p. 2227-2231, 2013. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/4076>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: In recent years, apatite-type lanthanum silicates have been studied for use in SOFC, at low temperature (600-800°C), due to its ionic conductivity which is higher than that of YSZ (Yttrium Stabilized Zirconia) electrolyte. For this reason, they are very promising materials as solid electrolyte for SOFCs. Synthesis of functional nanoparticles is a challenge in the nanotechnology. In this work, apatite-type lanthanum silicate nanoparticles were synthesized by a water-based sol-gel process, i.e., sol-gel technique followed by chemical precipitation of lanthanum hydroxide on the gel of the silica. Na₂SiO₃ waste solution was used as silica source. Spherical aerogel silica was prepared by acid catalyzed reaction, followed by precipitation of lanthanum hydroxide to obtain the precursor of apatite-type lanthanum silicate. Powders of apatite-type lanthanum silicate achieved from the precursor were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and specific surface area measurements (BET). The apatite phase was formed at 900°C.

Resumo: Recentemente, silicatos de lantânio do tipo apatita foram estudados para uso em SOFC, de baixa temperatura (600°C-800 °C),

devido à sua condutividade iônica, que é maior que a do eletrólito de YSZ (*Yttrium Stabilized Zirconia*). Por essa razão, são materiais muito promissores como eletrólitos sólidos para SOFCs. A síntese de nanopartículas funcionais é um desafio na nanotecnologia. Neste trabalho, as nanopartículas de silicato de lantânio tipo apatita foram sintetizadas por um processo de sol-gel em meio aquoso, ou seja, técnica sol-gel seguida de precipitação de hidróxido de lantânio no gel da sílica. A solução de efluente de Na_2SiO_3 foi utilizada como fonte de sílica. A sílica esférica de aerogel foi preparada por reação de catalisada ácida, seguida pela precipitação de hidróxido de lantânio para obter o precursor do silicato de lantânio tipo apatita. Os pós de silicato de lantânio do tipo apatita obtidos a partir do precursor foram caracterizados por análise térmica, difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e medidas específicas da área de superfície (BET). A fase de apatita foi formada a 900°C .

Artigo 34

Glass ceramic sealants belonging to BAS ($\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) ternary system modified with B_2O_3 addition: a different approach to access the SOFC seal issue

(Selantes de cerâmica de vidro pertencentes ao sistema ternário BAS ($\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) modificado com adição de B_2O_3 : uma abordagem diferente para acessar o problema da vedação de SOFC)

Mavíael J. da Silva, José F. Bartolomé, Antonio H. De Aza e Sonia R. H. de Mello Castanho.

Journal of the European Ceramic Society, v. 36, n. 3, p. 631-644, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221915301679>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Four compositions in the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system modified with B_2O_3 were investigated regarding their use as glassy seals in anode supported SOFC or IT-SOFC. The glassy system studied contains varying percentages of SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , and high content of BaO as modifier (67-74%-wt). Their glass transition (T_g) and maximum densification point lies between 630 and 680°C , and 734°C to 828°C , respectively. The

viscosities of the four glasses are situated between 107 to 1095 Pa.s, in the sealing range (730-830°C). Heat treatment at 850°C, revealed crystalline phases identified as $BaAl_2Si_2O_8$ (hexacelsian) and $BaSiO_3$. The thermal expansion coefficient (TEC) of the obtained glasses (8.8-10.5 ppm/K) was comparable to zirconia (YSZ) electrolyte and shows chemical compatibility and high characteristic bond strength (up to 337 MPa). The compositions with higher BaO content in the system studied seem to be good candidates for IT-SOFC sealant application.

Resumo: Quatro composições no sistema BaO- Al_2O_3 - SiO_2 modificado com B_2O_3 foram investigadas em relação ao seu uso como selantes vítreos nas SOFC ou IT-SOFC suportadas no ânodo. O sistema vítreo estudado contém porcentagens variáveis de SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 e alto teor de BaO como modificador (67%-74% em massa). Sua transição vítrea (T_g) e ponto máximo de densificação ficaram entre 630°C e 680°C, e 734°C a 828°C, respectivamente. As viscosidades dos quatro vidros situam-se entre 107 a 1095 Pa.s, na faixa de vedação (730°C-830°C). O tratamento térmico a 850°C revelou fases cristalinas identificadas como $BaAl_2Si_2O_8$ (hexacelsiana) e $BaSiO_3$. O coeficiente de expansão térmica (TEC) dos vidros obtidos (8,8-10,5 ppm/K) foi comparável ao eletrólito de zircônia (YSZ) e mostrou compatibilidade química e alta resistência ao descolamento característico (até 337 MPa). As composições com maior teor de BaO no sistema estudado parecem ser boas candidatas para aplicação como selante de IT-SOFC.

Artigo 35

TG/DTA-MS evaluation of methane cracking and coking on doped nickel-zirconia based cermets

(Avaliação TG/DTA-MS de craqueamento e coque de metano em *cermets* à base de níquel-zircônia dopados)

Thomaz Augusto Guisard Restivo, Jorge Alberto Tenorio e Sonia R. H. de Mello Castanho.

J. Therm. Anal. Calorim., v. 118, n. 1, p. 75-81, 2014. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/23242>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Cermet materials based on metallic nickel and cubic zirconia are the key material for applications on solid oxide fuel cells and high temperature water electrolysis. The main advantage is the possibility of direct feeding a hydrocarbon fuel, like methane, or even an alcohol as a source of hydrogen. The reforming reaction on the Ni catalyst surface can produce hydrogen continuously. However, the resulting catalyst poisoning by carbon deposition (coking) imparts their broad application. The work shows the evaluation of coking tolerance of some cermets prepared by mechanical alloying techniques and compares new additives specially chosen in order to avoid coking and increase the catalytic activity. Refractory metal additives besides copper were added to the basic cermet. While copper is a known doping agent that avoids coking, the refractory metals (Mo and W) have a twofold effect: promote sintering at lower temperatures and increase Cu activity due to their mutual immiscibility. Results of TG/DTA-MS analysis demonstrate both refractory metals have increased the coking tolerance as well as the catalytic activity during diluted methane cracking. Molybdenum and tungsten additives are promised regarding the improvement of these cermet materials for high temperature electrochemical devices.

Resumo: Os *cermets* baseados em níquel metálico e zircônia cúbica são os principais materiais para aplicações em células a combustível de óxido sólido e eletrólise de água em alta temperatura. A principal vantagem é a possibilidade de alimentação direta de um combustível hidrocarboneto, como o metano, ou mesmo de um álcool como fonte de hidrogênio. A reação de reforma na superfície do catalisador de Ni pode produzir hidrogênio continuamente. No entanto, o envenenamento do catalisador resultante da deposição de carbono (coque) afasta sua ampla aplicação. O trabalho mostra a avaliação da tolerância ao coque de alguns *cermets* preparados pela técnica de *mechanical alloying* e compara novos aditivos especialmente escolhidos para evitar a formação de coque e aumentar a atividade catalítica. Aditivos de metal refratário além de cobre foram adicionados à composição básica do *cermet*. Enquanto o cobre é um conhecido agente dopante que evita a coqueificação, os metais refratários (Mo e W)

têm um efeito duplo: promovem a sinterização em menores temperaturas e aumentam a atividade do Cu devido às suas imiscibilidades mútuas. Os resultados da análise TG/DTA-MS demonstram que ambos os metais refratários aumentaram a tolerância à coqueificação, bem como a atividade catalítica durante o craqueamento do metano diluído. Aditivos como o molibdênio e o tungstênio são promissores no aprimoramento desses materiais de *cermet* para dispositivos eletroquímicos de alta temperatura.

Artigo 36

Nickel-Zirconia cermet processing by mechanical alloying for solid oxide fuel cell anodes

(Processamento de *cermet* de níquel-zircônia por liga mecânica para ânodos de células a combustível de óxido sólido)

Thomaz Augusto Guisard Restivo e Sonia R. H. de Mello Castanho.

J. Power Sources, v. 185, p. 1262-1266, 2008. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/312977613_Restivo_S_Regina_Homem_de_Mello-Castanho_Nickel-Zirconia_cermet_processing_by_mechanical_alloying_for_solid_oxide_fuel_cell_anodes. Acesso em: dez. 2021.

Abstract: This paper describes the development of a process based on high energy milling (or mechanical alloying-MA) of metallic Ni and YSZ at 40 vol% Ni composition for the preparation of solid oxide fuel cell anode material. The cermet powder is consolidated using the surface activated sintering (SAS) method. The cermet pellets possess microstructural characteristics that can potentially lead to higher electrocatalytic activity and fuel reforming capability. In addition to the development of a new processing method for this purpose, a further differential of this work is the addition of Cu in partial substitution of Ni as a means to prevent the formation of carbon on its surface and, hence, the anode's degradation during service. The prepared powder samples are well dispersed and structured at the nanometric level, showing thin lamellar constituents. Suitable sintered pellets can be obtained from the powders with the required porosity and microstructure. The higher the energy

têm um efeito duplo: promovem a sinterização em menores temperaturas e aumentam a atividade do Cu devido às suas imiscibilidades mútuas. Os resultados da análise TG/DTA-MS demonstram que ambos os metais refratários aumentaram a tolerância à coqueificação, bem como a atividade catalítica durante o craqueamento do metano diluído. Aditivos como o molibdênio e o tungstênio são promissores no aprimoramento desses materiais de *cermet* para dispositivos eletroquímicos de alta temperatura.

Artigo 36

Nickel-Zirconia cermet processing by mechanical alloying for solid oxide fuel cell anodes

(Processamento de *cermet* de níquel-zircônia por liga mecânica para ânodos de células a combustível de óxido sólido)

Thomaz Augusto Guisard Restivo e Sonia R. H. de Mello Castanho.

J. Power Sources, v. 185, p. 1262-1266, 2008. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/312977613_Restivo_S_Regina_Homem_de_Mello-Castanho_Nickel-Zirconia_cermet_processing_by_mechanical_alloying_for_solid_oxide_fuel_cell_anodes. Acesso em: dez. 2021.

Abstract: This paper describes the development of a process based on high energy milling (or mechanical alloying-MA) of metallic Ni and YSZ at 40 vol% Ni composition for the preparation of solid oxide fuel cell anode material. The cermet powder is consolidated using the surface activated sintering (SAS) method. The cermet pellets possess microstructural characteristics that can potentially lead to higher electrocatalytic activity and fuel reforming capability. In addition to the development of a new processing method for this purpose, a further differential of this work is the addition of Cu in partial substitution of Ni as a means to prevent the formation of carbon on its surface and, hence, the anode's degradation during service. The prepared powder samples are well dispersed and structured at the nanometric level, showing thin lamellar constituents. Suitable sintered pellets can be obtained from the powders with the required porosity and microstructure. The higher the energy

delivered by MA the lower the initial sintering temperature. Activation energies are determined by stepwise isothermal dilatometry (SID) for Ni-YSZ and Ni/Cu-YSZ pellets, involving a 2-step sintering process. The Cu additive promotes sintering and leads to a refined microstructure.

Resumo: Este artigo descreve o desenvolvimento do processo moagem de alta energia (ou *mechanical alloying* - MA) de Ni metálico e YSZ na composição de 40 vol% de Ni para a preparação de óxido sólido de ânodo de célula a combustível. O pó de *cermet* é consolidado usando o método de sinterização por superfície ativada (SAS). Os pellets de *cermet* possuem características microestruturais que podem potencialmente levar a uma maior atividade eletrocatalítica e capacidade de reforma do combustível. Além do desenvolvimento de um novo método de processamento para esse fim, outro diferencial deste trabalho é a adição de Cu em substituição parcial ao Ni como forma de prevenir a formação de carbono em sua superfície e, conseqüentemente, a degradação do ânodo durante serviço. As amostras de pó preparadas são bem dispersas e estruturadas em nível nanométrico, apresentando constituintes lamelares finos. *Pellets* sinterizados adequados podem ser obtidos a partir de pós com a porosidade e microestrutura necessárias. Quanto maior for a energia fornecida pelo MA, menor será a temperatura inicial de sinterização. As energias de ativação são determinadas por dilatometria isotérmica passo a passo (SID) para pelotas de Ni-YSZ e Ni/Cu-YSZ, envolvendo um processo de sinterização de duas etapas. O aditivo Cu promove a sinterização e conduz a um refinamento microestrutural efetivo.

Artigo 37

Co-catalytic effect of nickel on a binary PtSn electrocatalyst for ethanol electro-oxidation

(Efeito cocatalítico do níquel em um eletrocatalisador binário de PtSn para a eletro-oxidação do etanol)

Estevam V. Spinacé, Marcelo Linardi e Almir Oliveira Neto.

Electrochemistry Communications, v. 7, n. 4, p. 365-369, 2005.
Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/222431851_

Co-catalytic_effect_of_nickel_in_the_electro-oxidation_of_ethanol_on_binary_Pt-Sn_electrocatalysts. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: PtSn/C electrocatalysts with Pt:Sn molar ratios of 75:25, 50:50 and 25:75 and PtSnNi/C electrocatalyst with a Pt:Sn:Ni molar ratio of 50:40:10 were prepared by the alcohol-reduction process using ethylene glycol as solvent and reducing agent. The electrocatalysts were characterized by EDX, XRD and cyclic voltammetry. The electro-oxidation of ethanol was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry using the thin porous coating technique. PtSnNi/C electrocatalyst showed a superior performance compared to PtSn/C electrocatalysts in the potential range of interest for direct ethanol fuel cell.

Resumo: PtSn com razão atômica de (75:25, 50:50 e 25:75) e PtSnNi (50:40:10) foram preparados pelo método da redução por álcool, usando etilenoglicol como solvente e agente redutor. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por EDX, XRD e voltametria cíclica. A eletro-oxidação do etanol foi estudada por voltametria cíclica e cronoamperometria, usando a técnica do eletrodo de camada fina porosa. O eletrocatalisador de PtSnNi/C mostrou um melhor desempenho que PtSn/C, na faixa de potencial de interesse de uma célula a combustível de etanol direto.

Artigo 38

Obtaining C₂ and C₃ products from methane using Pd/C as anode in a solid fuel cell-type electrolyte reactor

(Obtenção de produtos C₂ e C₃ a partir do metano, usando Pd/C como ânodo em um reator de eletrólito do tipo célula de combustível sólido)

Andreza S. Ramos, Monique Carolina L. Santos, Camila M. Godoi, Almir Oliveira Neto, Rodrigo Fernando B. de Souza.

ChemCatChem, v. 12, p. 4517-4521, 2020. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cctc.202000297>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: Methane was converted into C₂ and C₃ products, under mild conditions, using a single stage solid electrolyte reactor, using a

proton exchange membrane fuel cell as a SER-FC and Pd/C as an electrocatalyst, prepared by the reduction method of sodium borohydride. This electrocatalyst has a cubic pattern of palladium centered on the face and an average size of nanoparticles close to 6.4 nm, according to the literature. Differential mass spectrometry reveals the chemical profile of species obtained from the oxidation of methane with ionic currents at $m/z=16, 28, 30, 32, 44, 46$ and 60. In many cases, the ionic current can be assigned to more than one species; therefore, complementary ATR-FTIR experiments were performed. The ATR-FTIR spectra confirmed the presence of C_2 and C_3 compounds such as ethane, ethanol, acetaldehyde, acetic acid and propane. Considering the low amount of water in the reaction medium, these results may be associated with the use of Pd/C electrocatalysts responsible for the activation of the water molecule.

Resumo: O metano foi convertido em produtos C_2 e C_3 , sob condições suaves, usando um reator de eletrólito sólido de estágio único, via uma célula a combustível de membrana de troca de prótons como um SER-FC e Pd/C como um eletrocatalisador, preparado pelo método de redução de boridreto de sódio. Este eletrocatalisador possui padrão cúbico centrado de paládio na face e tamanho médio de nanopartículas próximo a 6,4 nm, conforme a literatura. A espectrometria de massa diferencial revela o perfil químico das espécies obtidas a partir da oxidação do metano com correntes iônicas em $m/z = 16, 28, 30, 32, 44, 46$ e 60. Em muitos casos, a corrente iônica pode ser atribuída a mais de uma espécie; portanto, experimentos complementares de ATR-FTIR foram realizados. Os espectros de ATR-FTIR confirmaram a presença de compostos C_2 e C_3 , como etano, etanol, acetaldeído, ácido acético e propano. Considerando a baixa quantidade de água no meio reacional, esses resultados podem estar associados ao uso de eletrocatalisadores de Pd/C responsáveis pela ativação da molécula de água.

Artigo 39

High CO tolerance of Pt nanoparticles synthesized by sodium borohydride in a time-domain NMR spectrometer

(Alta tolerância ao CO de nanopartículas de Pt sintetizadas por boroidreto de sódio em um espectrômetro de NMR de domínio de tempo)

Andrezza S. Ramos, Monique Carolina L. Santos, Camila M. Godoi, Júlio Nandenha, Eric H. Fontes, Walter R. Brito, Marcos B. Machado, Almir Oliveira Neto e Rodrigo Fernando B. de Souza.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 43, p. 22973-22978, 2020. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/31611>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: The CO poisoning effect was overcome using a novel synthesis method. This method consists of using sodium borohydride reducing agent assisted by magnetic field and radiofrequency pulses in the time-domain NMR spectrometer. This synthesis was useful to disperse the Pt nanoparticles over the carbon support and to compress the lattice strain of the Pt crystalline structure. Besides that, Pt/C MFP90° showed a multi-CO oxidation component in cyclic voltammetry, and this can avoid the poisoning effect by creating a large availability of CO species to be adsorbed, desorbed, and re-adsorbed. Pt/C MFP90° has also shown the best performance in the PEMFC regarding H₂ and CO + H₂ experiments.

Resumo: O efeito de envenenamento por CO foi superado usando um novo método de síntese. Este método consiste na utilização de agente redutor de boroidreto de sódio, assistido por campo magnético e pulsos de radiofrequência no espectrômetro de RMN de domínio do tempo. Esta síntese foi útil para dispersar as nanopartículas de Pt sobre o suporte de carbono e para comprimir a rede da estrutura cristalina de Pt. Além disso, Pt/C MFP90° apresentou um componente de oxidação multi-CO em voltametria cíclica e isso pode evitar o efeito de envenenamento, criando uma grande disponibilidade de espécies de CO para serem adsorvidas, desorvidas e reabsorvidas. O Pt/C MFP90° também apresentou o melhor desempenho no PEMFC em relação aos experimentos com H₂ e CO + H₂.

Artigo 40

Development and electrochemical studies of membrane electrode assemblies for polymer electrolyte alkaline fuel cells using FAA membrane and ionomer

(Desenvolvimento e estudos eletroquímicos de conjuntos de eletrodos/membrana para células a combustível alcalinas de eletrólito polimérico usando FAA como membrana e ionômero)

Marcelo Carmo, Gustavo Doubek, Ryan C. Sekol, Marcelo Linardi e André D. Taylor.

Journal of Power Sources, v. 230, p. 169-175, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775312018514>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: This paper provides guidelines on the fabrication and operation of alkaline fuel cells using quaternary ammonium hydroxide anion exchange membrane (FAA-3 e fumatech) and includes a discussion of the electrode kinetic parameters based on the composition of the catalytic layer. The best peak power density performance, 223 mW.cm^{-2} was obtained with an electrode formed from Pt/C, 0.8 mgPt.cm^{-2} and 25% of FAA-3 ionomer in the catalyst layer for both the cathode and the anode. We demonstrate that the platinum loading can be lowered to values close to 0.5 mgPt.cm^{-2} , without appreciably affecting the fuel cell performance characteristics. The experimental fuel cell data were analyzed using theoretical models of the electrode structure and its kinetics studied over the assembling parameters. We show that most of the electrode systems present limiting currents, with some showing diffusion limitations in the gas channels and/or in the ionomer film covering the catalyst nanoparticles. We also provide some general strategies using *Tafel* slopes on evaluating the ionomer interaction with the electrode kinetics for the oxygen reduction reaction.

Resumo: Este artigo fornece orientações sobre a fabricação e operação de células a combustível alcalinas, usando membrana de troca aniônica de hidróxido de amônio quaternário (FAA-3 e fumatech) e inclui uma discussão sobre os parâmetros cinéticos do eletrodo com base na

composição da camada catalítica. O melhor desempenho de densidade de potência de pico, 223 mW.cm^{-2} , foi obtido com um eletrodo formado a partir de Pt/C, $0,8 \text{ mgPt.cm}^{-2}$ e 25% de ionômero FAA-3 na camada de catalisador para o cátodo e o ânodo. Demonstramos que a carga de platina pode ser reduzida para valores próximos a $0,5 \text{ mgPt.cm}^{-2}$, sem afetar significativamente as características de desempenho da célula de combustível. Os dados experimentais de células a combustível foram analisados por meio de modelos teóricos da estrutura do eletrodo, e sua cinética estudada sobre os parâmetros de montagem. Mostramos que a maioria dos sistemas de eletrodos apresenta correntes limitantes, com alguns apresentando limitações de difusão nos canais de gás e/ou no filme de ionômero que cobre as nanopartículas de catalisador. Também fornecemos algumas estratégias gerais usando declives de *Tafel* na avaliação da interação do ionômero com a cinética do eletrodo para a reação de redução de oxigênio.

Artigo 41

Catalyst layer optimization by surface tension control during ink formulation of membrane electrode assemblies in proton exchange membrane fuel cell

(Otimização da camada catalisadora por controle de tensão superficial durante a formulação de tinta de conjuntos eletrodos/membrana em célula a combustível de membrana de troca de prótons)

Rafael Nogueira Bonifácio, José Octavio Armani Paschoal, Marcelo Linardi, Ricardo Cuenca.

Journal of Power Sources, v. 196, n. 10, p. 4680-4685, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775311000826>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: A cost-effective production of the membrane electrode assemblies (MEA) is a crucial issue for the generation of electricity by proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). The deposition of the exact catalyst content on the electrodes in a single printing step is desirable to save processing time and enable cost reduction. In this study, an innovative MEA production process by screen print is developed to

produce high performance catalyst layers. The control of the surface tension of the catalyst ink is fundamental to allow the catalyst layer deposition in a single printing step. The electrodes prepared in this way show higher performance than those prepared in several steps. The optimal ink developed shows a viscosity of 2.75 Pa.s, a total solid content of 33.76 wt.%, a density of 1.294 g cm⁻³, and tack value of 92 U.T.

Resumo: A produção econômica dos conjuntos eletrodos/membrana (MEA) é uma questão crucial para a geração de eletricidade por células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC). A deposição do conteúdo exato do catalisador nos eletrodos em uma única etapa de impressão é desejável para economizar tempo de processamento e permitir a redução de custos. Neste estudo, um processo de produção MEA inovador por serigrafia é desenvolvido para produzir camadas de catalisador de alto desempenho. O controle da tensão superficial da tinta do catalisador é fundamental para permitir a deposição da camada do catalisador em uma única etapa de impressão. Os eletrodos preparados desta forma apresentam desempenho superior do que aqueles preparados em várias etapas. A tinta ideal desenvolvida mostra uma viscosidade de 2,75 Pa.s, um teor total de sólidos de 33,76% em massa, uma massa específica de 1,294 g.cm⁻³ e um valor de aderência de 92 U.T.

Artigo 42

Durable direct ethanol anode-supported solid oxide fuel cell

(Célula de combustível de óxido sólido suportada no ânodo de etanol direto durável)

Marlu César Steil, Shayenne D. Nobrega, Samuel Georges, Patrick Gelin, Sven Uhlenbruck, Fabio Coral Fonseca.

Applied Energy, v. 199, p. 180-186, 2017. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/27829>. Acesso em: 7 dez..2021.

Abstract: Anode-supported solid oxide fuel cells accumulating more than 700 hours of stable operation on dry ethanol with high current output are reported. A highly active ceria-based catalytic layer deposited onto the anode efficiently converts the primary fuel into hydrogen using

the electrochemically generated steam. On the other hand, standard fuel cells without the catalytic layer collapse because of carbon deposit formation within the initial 5 hours of operation with ethanol. The nanostructured ceria-based catalyst forms a continuous porous layer (~25 μm thick) over the Ni-based anode support that has no apparent influence on the fuel cell operation and prevents carbon deposit formation. Moreover, the catalytic activity promotes overall steam reforming reactions of ethanol that result in similar current outputs in both hydrogen and ethanol fuels. The stability of single cells, with relatively large active area (8 cm^2), confirms the feasibility of a catalytic layer for internal reforming of biofuels in solid oxide fuel cells. The experimental results provide a significant step towards the practical application of direct ethanol solid oxide fuel cells.

Resumo: São relatadas células a combustível de óxido sólido sustentadas por ânodo, que acumulam mais de 700 horas de operação, estáveis em etanol seco com saída de alta corrente. Uma camada catalítica altamente ativa à base de céria depositada no ânodo converte eficientemente o combustível primário em hidrogênio, usando o vapor gerado eletroquimicamente. Por outro lado, as células a combustível padrão sem a camada catalítica colapsam devido à formação de depósitos de carbono nas 5 horas iniciais de operação com etanol. O catalisador nanoestruturado à base de céria forma uma camada porosa contínua (~ 25 μm de espessura) sobre o suporte de ânodo à base de Ni, que não tem influência aparente na operação da célula de combustível e evita a formação de depósitos de carbono. Além disso, a atividade catalítica promove reações gerais de reforma a vapor do etanol, que resultam em saídas de corrente semelhantes em ambos os combustíveis, hidrogênio e etanol. A estabilidade de células unitárias, com área ativa relativamente grande (8 cm^2), confirma a viabilidade de uma camada catalítica para reforma interna de biocombustíveis em células a combustível de óxido sólido. Os resultados experimentais fornecem um passo significativo para a aplicação prática de células a combustível de óxido sólido de etanol direto.

Artigo 43

Characteristics and performance of electrolyte-supported solid oxide fuel cells under ethanol and hydrogen

(Características e desempenho de células a combustível de óxido sólido com suporte no eletrólito sob etanol e hidrogênio)

Reginaldo Muccillo, Eliana N. S. Muccillo, Fabio Coral Fonseca e Daniel Zanetti de Florio.

Journal of The Electrochemical Society, v. 155, n. 3, p. B232-B235, 2008. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2008/13759.pdf>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: A direct ethanol solid oxide fuel cell (SOFC) fabricated from conventional materials is described. The performance of Ni-cermet anodes with zirconia and ceria as the ceramic phase in SOFCs operating on hydrogen and ethanol is compared by means of current-voltage and impedance spectroscopy measurements in the 700-900°C temperature range. The experimental data indicate that the studied ethanol fueled SOFCs have comparable performance. However, different ceramic matrix and metallic phase composition of *cermets* result in different behavior of the ethanol direct oxidation. Below 800°C, the performance of fuel cells is relatively more stable as compared to higher temperatures, but the catalytic activity for ethanol conversion of doped ceria is insufficient to prevent carbon formation. The experimental results provide evidence for the importance of an appropriate combination of fuel, operating conditions, and anode materials in designing SOFCs for direct operation using ethanol as fuel.

Resumo: Descreve-se uma célula a combustível de óxido sólido (SOFC) de etanol direto, fabricada a partir de materiais convencionais. O desempenho de ânodos de Ni-*cermet* com zircônia e céria como a fase cerâmica em SOFCs operando em hidrogênio e etanol é comparado por meio de medições de espectroscopia de corrente-tensão e impedância na faixa de temperatura de 700°C-900°C. Os dados experimentais indicam que as SOFCs alimentadas a etanol estudadas têm desempenho comparável. No entanto, diferentes composições da matriz cerâmica e da fase metálica dos *cermets* resultam em diferentes comportamentos da oxidação

direta do etanol. Abaixo de 800°C, o desempenho das células a combustível é relativamente mais estável em comparação com temperaturas mais altas, mas a atividade catalítica para conversão de etanol de céria dopada é insuficiente para prevenir a formação de carbono. Os resultados experimentais fornecem evidências da importância de uma combinação apropriada de combustível, condições de operação e materiais anódicos no projeto de SOFCs, para operação direta, usando etanol como combustível.

Artigo 44

Direct ethanol solid oxide fuel cell operating in gradual internal reforming

(Célula a combustível de óxido sólido de etanol direto operando em reforma interna gradual)

Shayenne D. Nobrega, M. V. Galesco, Kelly Girona, Daniel Zanetti de Florio, Marlu César Steil, Samuel Georges e Fabio Coral Fonseca.

Journal of Power Sources, v. 213, p. 156-159, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312007331>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: An electrolyte supported solid oxide fuel cell (SOFC) using standard electrodes, doped-lanthanum manganite cathode and Ni-*cermet* anode, was operated with direct (anhydrous) ethanol for more than 100 h, delivering essentially the same power output as running on hydrogen. A ceria-based layer provides the catalytic activity for the gradual internal reforming, which uses the steam formed by the electrochemical oxidation of hydrogen for the decomposition of ethanol. Such a concept opens up the way for multi-fuel SOFCs using standard components and a catalytic layer.

Resumo: Uma célula a combustível de óxido sólido suportada por eletrólito (SOFC) usando eletrodos padrão, cátodo de manganita de lantânio dopado e ânodo de Ni-*cermet*, foi operada com etanol direto (anidro) por mais de 100 h, fornecendo essencialmente a mesma saída de energia que funcionando com hidrogênio. Uma camada à base de céria fornece a atividade catalítica para a reforma interna gradual, que

utiliza o vapor formado pela oxidação eletroquímica do hidrogênio para a decomposição do etanol. Esse conceito abre caminho para SOFCs multicombustíveis, usando componentes padrão e uma camada catalítica.

Artigo 45

Preparation and evaluation of zirconia microspheres as inorganic exchanger in adsorption of copper and nickel ions and as catalyst in hydrogen production from bioethanol

(Preparação e avaliação de microesferas de zircônia como trocador inorgânico na adsorção de íons cobre e níquel e como catalisador na produção de hidrogênio a partir do bioetanol)

Vanderlei Sérgio Bergamaschi, Fatima Maria Sequeira de Carvalho, Claudio Rodrigues e D. B. Fernandes.

Chemical Engineering Journal, v. 112 (2005) p. 153-158. Disponível em: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-f5491cfe-dbe9-3117-9ac7-5b4262e74b48>. Acesso em: 7 dez. 2021.

Abstract: In this work, the preparation and performance of a zirconia microspheres inorganic exchanger in uptake of nickel and copper ammoniacal solution is showed. The yield of retention of the metallic ions was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy analysis (ICP-AES). Microspheres were characterized by X-ray diffraction (XRD), gas adsorption (BET). The catalyst of 6%Ni/3%Cu/ZrO₂ exhibits high activity for ethanol steam reforming with conversion of ethanol of 100 % and selectivity of hydrogen of 60 % at 550°C.

Resumo: Neste trabalho são apresentados a preparação e o desempenho de um trocador inorgânico de microesferas de zircônia contendo solução amoniacal de níquel e cobre. O rendimento de retenção dos íons metálicos foi determinado por análise de espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). As microesferas foram caracterizadas por difração de raios X (XRD), adsorção de gás (BET). O catalisador de 6%Ni/3%Cu/ZrO₂ apresentou alta atividade para reforma a vapor de etanol com conversão de etanol de 100% e seletividade de hidrogênio de 60% a 550°C.

Observando-se a lista de publicações apresentada, os títulos dos trabalhos e dos periódicos, nota-se, claramente, o sucesso institucional obtido em tecnologia de células a combustível do tipo PEMFC e em materiais para as do tipo SOFC. Há uma contribuição inegável ao conhecimento nesses tópicos e um retorno significativo à sociedade dos investimentos públicos efetuados. Para esse sucesso, são necessários dados e imagens, cada vez mais específicos, para caracterizações diversas, em um nível nanoscópico, além, claro, de um corpo acadêmico de excelência e, não menos importantes, investimentos financeiros em P&D. O IPEN tem conseguido manter esses três pré-requisitos robustos, logrando êxito em publicações de alto nível, mesmo com restrições em investimentos para pesquisas nos últimos anos, no país.

Uma análise mais apurada revela que, de fato, vários fatores contribuíram para esse resultado: (a) maturidade de seu corpo acadêmico, embora haja um alto índice de aposentadorias recentes, sem reposição, infelizmente; (b) conquistas recentes em editais Fapesp e Finep, que permitiram adequações, modernizações, manutenções e aquisições importantes; (c) aumento da capacidade institucional de atrair alunos, desde a iniciação científica até o pós-doutorado, gerando uma força de trabalho qualificada e indispensável (aqui os órgãos de fomento também desempenham papel fundamental, com as bolsas); (d) criação de um programa inédito na CNEN de bolsas pós-doutorado, visando repor pesquisadores aposentados, mesmo que provisoriamente, e, por fim, mas não menos importante; (e) a garra e dedicação de todos os funcionários administrativos do instituto, incluindo a gestão, as compras, o financeiro etc. Somente a ação conjunta de todas essas variáveis tornou possível o sucesso do IPEN, com índices de qualidade comparáveis a qualquer instituto de pesquisa respeitável do mundo.

Adicionalmente aos destaques em publicações, somam-se as patentes produzidas no IPEN, apresentadas na sequência, somente no contexto desta tecnologia. No Quadro 1 é mostrada uma lista com os vinte títulos das patentes concebidas no IPEN, até 2021, desta área. Maiores informações dessas patentes podem ser obtidas na página do Instituto

na internet no caminho: www.ipen.br (Institucional/Núcleo de Inovação Tecnológica/Portfólio de Tecnologias).

No *ANEXO III* estão listados os participantes da equipe principal de pesquisadores do IPEN nesta área, desde o seu início. A produção científica completa da equipe pode ser acessada na Plataforma Lattes do CNPq na Internet (www.cnpq.br).

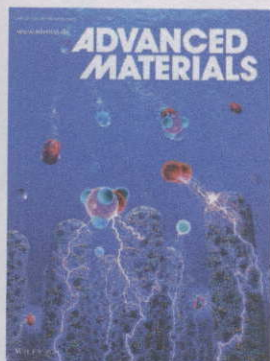
Quadro 1 Vinte patentes relacionadas à área de economia do hidrogênio, concebidas no IPEN

1	Eletrocatalisadores contendo platina e bismuto para aplicação em células a combustível alcalinas utilizando etanol diretamente como combustível
2	Ligas metálicas para uso como eletrocatalisadores em células a combustível de baixa temperatura de operação
3	Processo de preparação de materiais híbridos metal/carbono nanoestruturados via carbonização hidrotérmica para aplicação como eletrocatalisadores a combustível de baixa temperatura de operação
4	Processo de preparação de eletrocatalisadores utilizando processos radiofícticos para aplicação em células a combustível com membrana trocadora de prótons
5	Eletrocatalisadores contendo nanopartículas metálicas à base de platina-estanho suportadas em carbono para uso como ânodo na oxidação direta de álcoois em células a combustível com membrana trocadora de prótons
6	Processo para preparação de eletrocatalisadores via redução química por ácido cítrico para aplicação em células a combustível com membrana trocadora de prótons
7	Eletrodo contendo paládio nanoestruturado para sistemas de célula a combustível de membrana polimérica condutora iônica
8	Eletrodo e difusor de fluidos
9	Composto para preparo de eletrodos difusores de fluido
10	Processo de produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons
11	Processo de produção de composto precursor de camada catalisadora de reações em eletrodos
12	Composto precursor de camada catalisadora de reações em eletrodos
13	Conjunto eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons
14	Cátodo contendo liga nanoestruturada de paládio e platina com outros componentes
15	Processo híbrido <i>spray-prensagem</i> a quente para confecção de conjuntos eletrodo-membrana de células a combustível do tipo PEM

(continua)

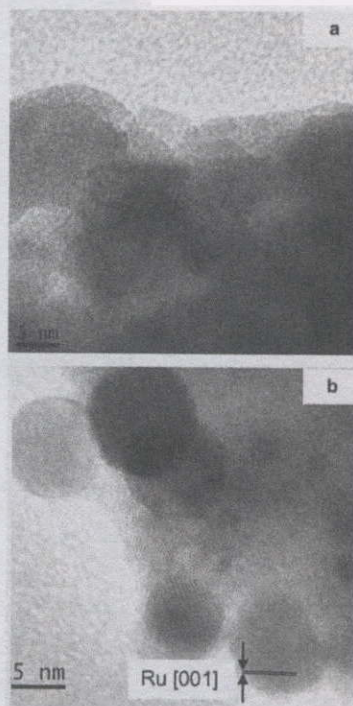
Quadro 1 Vinte patentes relacionadas à área de economia do hidrogênio, concebidas no IPEN (continuação)

16	Eletrocatalisadores contendo nanopartículas metálicas suportadas em uma mistura de carbono e óxidos inorgânicos para aplicação em células a combustível de baixa temperatura de operação
17	Processo de preparação de nanopartículas metálicas com diferentes morfologias e crescimento em direções cristalográficas preferenciais suportadas em carbono para aplicação como eletrocatalisadores em células a combustível de membranas trocadoras de prótons
18	Processo para obtenção de catalisadores na forma de microesferas
19	Processo de remoção fotocatalítica ou fotoeletrocatalítica de CO de gás de síntese obtido por reforma de gás natural, de derivados de petróleo, de biomassa e de álcoois para aplicação em células a combustível de baixa temperatura de operação
20	Processo de sinterização por superfície ativada para a densificação de corpos compósitos cerâmicos e metálicos em baixas temperaturas

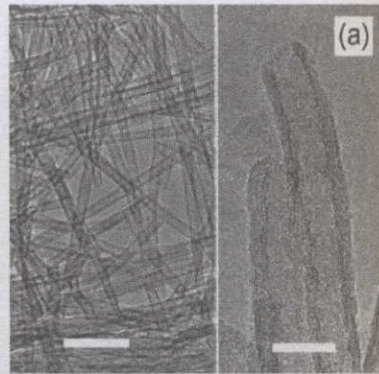


3 Capa do periódico *Advanced Materials* (v. 8, 2016), ilustrando o trabalho publicado do IPEN. Crédito: Foto de Marcelo Linardi.

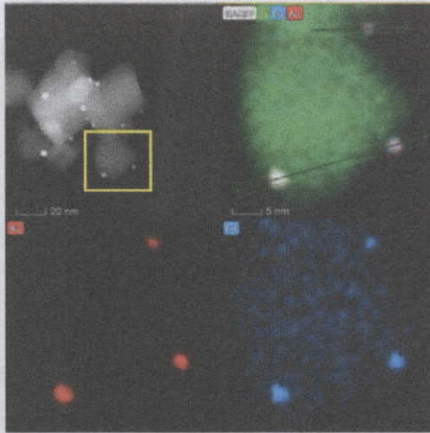
4 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da perovskita de transmissão da perovskita $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_3$ (LSCM) contendo 20% de Ru para aplicações energéticas. (a) Antes e (b) depois da redução em hidrogênio. Em (b) pode-se observar nanopartículas esféricas de Ru exsolvadas. Crédito: Fotos de Fabio Coral Fonseca.



5 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de titanato. As barras de escala representam 50 nm e 10 nm nas imagens da esquerda e da direita, respectivamente. Crédito: Elisabete Inácio Santiago.



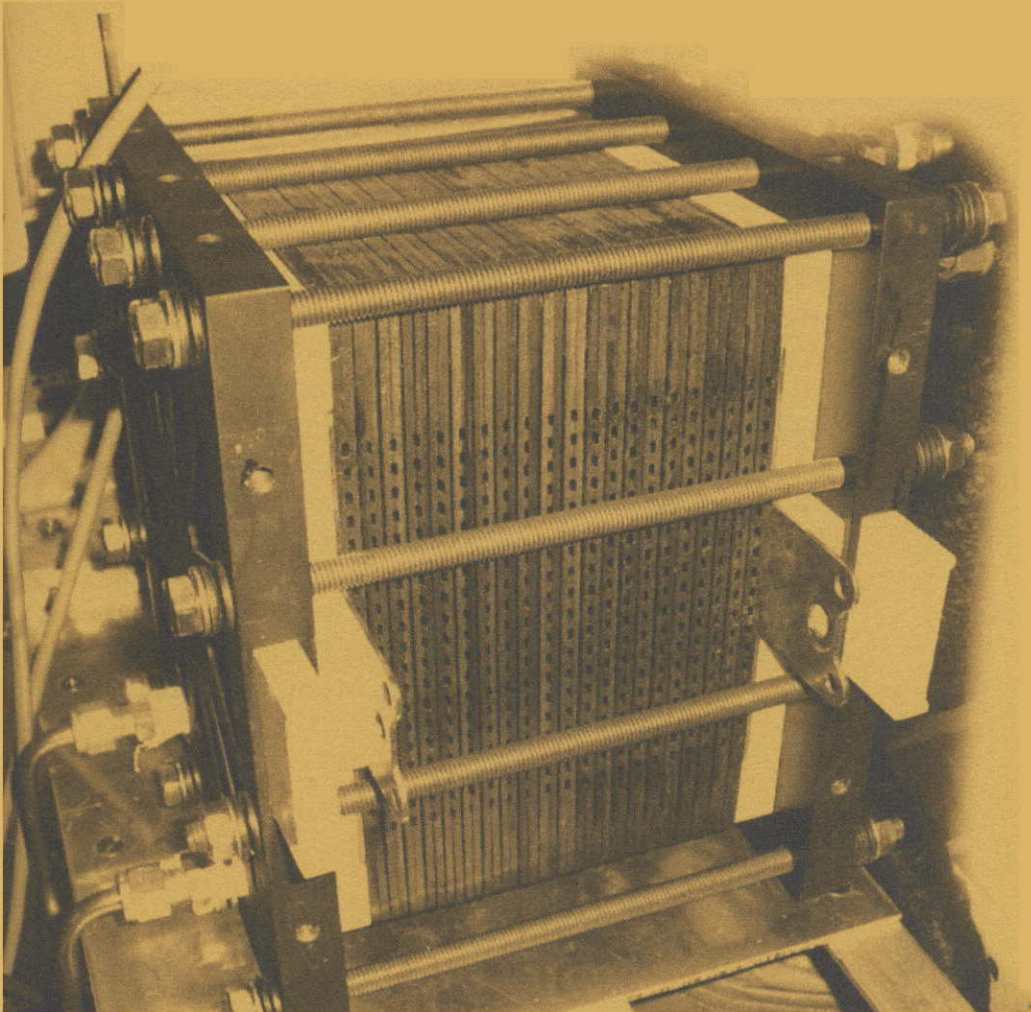
6 Microscopia eletrônica de transmissão e nano-EDX do catalisador AuCu/TiO₂ (nanopartículas de Au e Cu suportadas em TiO₂). Elementos de Ti em verde, Au em vermelho e Cu em azul. Crédito: Estevam Vitorio Spinacé.




Referências bibliográficas deste capítulo

1. LINARDI, M. (org.). *O IPEN e a inovação tecnológica*. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2016.
2. LINARDI, M. (org.). *O IPEN e a saúde*. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2019.
3. WEB OF SCIENCE. *Institutional h-index*. Disponível em: www.webofscience.com. Acesso em: ago. 2021.

Grandes projetos



 IPEN, devido à sua competência pregressa na área nuclear em projetos de pesquisa e inovação, e também pelos excelentes currículos de seus pesquisadores, tem logrado êxito na aprovação de grandes projetos, tanto em órgãos de fomento, como Fapesp, CNPq, Finep etc., quanto em empresas, como Shell, Nissan e Petrobras, para citar algumas. Essa característica ficou mais marcante a partir da década de 1990, quando o Instituto alcançou sua maturidade científica, como atestam os dados acadêmicos (ver Figura 1 do Capítulo *Publicações de destaque e patentes*).

Este capítulo demonstra a importância das agências de fomento e de ações governamentais, direcionadas ao sucesso de determinado programa de desenvolvimento científico-tecnológico ou mesmo de uma meta estratégica do MCTI. Somente a existência conjunta de uma equipe de cientistas capacitados, recursos financeiros e ações governamentais garantiu e garante, ainda hoje, o sucesso desses programas.

Além dos já citados projetos e objetivos do Programa Brasileiro de Células a Combustível e Hidrogênio (ver Capítulos *O Programa Brasileiro e Resultados institucionais*), foram selecionados, entre muitos, e listados a seguir, outros seis grandes projetos, dos quais cinco foram finalizados e um ainda está em andamento, que alavancaram, e ainda alavancam, as realizações institucionais rumo a uma economia do hidrogênio. De certa forma, essa lista ilustra, ainda, as atividades atuais do IPEN nessa área, praticamente definidas pelos projetos de números 3 a 6.

1. CTPETRO (2002-2004)

O então MCT, por intermédio da Finep, como Secretaria Executiva do Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FNDCT), foi responsável pela implementação do **Plano Nacional de Ciência e Tecnologia do Setor Petróleo e Gás Natural (CTPETRO)**, em parceria com o CNPq, com assessoria técnica da Agência Nacional do Petróleo (ANP).

Os objetivos do plano focavam o apoio a projetos de inovação tecnológica da cadeia produtiva do setor de petróleo e gás natural, desenvolvidos por instituições de ensino superior e de pesquisa em associação com incubadoras de empresas de base tecnológica, buscando:

- apoiar e incentivar o desenvolvimento ou o aperfeiçoamento de produtos, processos e serviços de alto valor agregado que apresentem potencial econômico, ambiental ou social relevantes para o desenvolvimento sustentável do país;
- estimular a criação de empreendimentos de base tecnológica;
- estimular a aproximação entre os setores acadêmico e empresarial, fortalecendo o papel das incubadoras de empresas como agentes de criação de empreendimentos e de transferência de tecnologia;
- incrementar a oferta de planos de negócios de empreendimentos de base tecnológica, favorecendo a ampliação e a consolidação do mercado de capital de risco no Brasil;
- incentivar as empresas do setor a desenvolverem projetos cooperativos com instituições de pesquisa.

O CTPETRO/Finep/Inovar lançou um edital em 2001, com aplicação dos recursos em 2002, que possibilitava auxílio financeiro de até **um milhão de reais**, algo inédito na ciência brasileira. O IPEN participou, sob a coordenação de Marcelo Linardi, e foi contemplado. Tais recursos foram fundamentais no início dessas atividades no IPEN e possibilitaram a implantação, de fato, de uma excelente infraestrutura de P&D para células a combustível. O convênio recebeu o número Finep 23.02.0075.00. O título

do projeto foi **Desenvolvimento de Conjuntos Eletrodo-membrana (MEA) de Células a Combustível tipo PEM**, tendo como instituição executora o IPEN e como interveniente a empresa **Electrocell**, incubada no IPEN. A incubadora tinha como gestora o Cietec, que foi coexecutora do projeto, como exigia o edital. Esse projeto ficou vigente de 2002 até o final de 2004.

As instituições envolvidas no desenvolvimento desse projeto realizaram as seguintes atividades:

- **Executora:** execução do projeto de pesquisa em si, visando à nacionalização do produto da interveniente.
- **Interveniente:** consultoria na área de engenharia da célula a combustível; acessórios e periféricos; equipamentos de laboratório e de bancada restrita ao uso e manuseio de gases hidrogênio, oxigênio e nitrogênio; instrumentação de segurança e sistemas de emergência em plantas de hidrogênio; instrumentação e controle de sistemas elétricos de bancada para célula a combustível.
- **Coexecutora:** consultorias nas áreas de patentes de produtos; atividades ligadas ao desenvolvimento de plano de negócios e plano de marketing da interveniente.

Os macro-objetivos eram o estudo, o desenvolvimento e a fabricação de conjuntos eletrodo-membrana (MEA) de células PEMFC, por um processo inovador, visando à nacionalização desse produto, para ser aplicado nos módulos de geração de energia estacionária da empresa Electrocell. O contexto do projeto visava à geração distribuída de energia elétrica via células a combustível, estratégica para o Brasil, pois possibilitava:

- a introdução no país da economia do hidrogênio;
- a geração de energia elétrica e térmica com baixo impacto ambiental e de forma bastante eficiente;
- a geração de novos empregos de alta tecnologia;
- o desenvolvimento da indústria nacional do setor; e
- a utilização de gás natural como combustíveis primários.

As atividades da empresa interveniente incubada, Electrocell, consistiam em realizar a avaliação de custos das células, considerando o desenvolvimento próprio de MEAs, os estudos de redução de custos de fabricação de módulos (*stacks*) e uma revisão estratégica de mercado.

Os objetivos específicos (metas físicas) foram:

- projeto e construção de um dispositivo para a aplicação da camada eletródica por métodos conhecidos e posterior implementação dos métodos *spray* e prensagem a quente;
- experimentos operacionais com os eletrodos e MEAs confeccionados por diferentes métodos em células PEM experimentais unitárias;
- medidas de impedância eletroquímica e curvas de polarização como parâmetros de comparação dos métodos;
- caracterização morfológica e química dos eletrodos;
- desenvolvimento, caracterização e testes com os novos eletrodos otimizados;
- montagem e testes de um módulo de células PEMFC nacional de 1 kW de potência elétrica nominal.

Todos os resultados esperados listados anteriormente foram alcançados, com exceção do último, ou seja, a montagem do módulo de 1 kW, que foi, entretanto, concluída após o término do projeto (ver Capítulo *Resultados institucionais*). O principal objetivo alcançado foi a obtenção de uma patente do processo desenvolvido para a confecção de MEAs, o “coração” da célula a combustível, com o título de **Método híbrido de *spray* e prensagem a quente**, de autoria de Marcelo Linardi, Willians Roberto Baldo, Adonis Marcelo Saliba Silva e Sergio Akio Ara Bueno, sob pedido de depósito no INPI nº PI0401474-0, Brasil, julho/2003. Essa carta-patente foi concedida em 21 de janeiro de 2014. Houve, portanto, a nacionalização desse importante e estratégico produto tecnológico no país, graças aos investimentos desse projeto.

Os investimentos desse projeto CTPETRO, que incluíram bolsas de estudo de mestrado e doutorado, as primeiras específicas para a área

no IPEN, foram cruciais para as etapas seguintes dos desenvolvimentos científicos e tecnológicos no Instituto em economia do hidrogênio. Além disso, transformaram o projeto transversal da casa, chamado Procel, na mais nova unidade de pesquisa do IPEN, o Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH).

2. SIBRATEC (2014-2019)

O IPEN e a empresa Electrocell, no âmbito de suas atribuições, idealizaram um projeto tecnológico, visando à integração de baterias de íon-lítio, com unidade autônoma de carregamento, por meio de células a combustível do tipo PEMFC, para propulsão de veículos elétricos urbanos. O desenvolvimento desse projeto incluiria a fabricação de baterias de lítio-íon e de células a combustível do tipo PEMFC, totalmente nacionais, vencendo, assim, a concorrência imposta pelos produtos importados. Era imperativo o estudo da interação entre esses dois dispositivos.

Nesse contexto, foi apresentada e aprovada uma proposta para o Programa Sibratec da Finep, na área de veículos elétricos. A proposta tinha o título de **Desenvolvimento integrado célula a combustível/bateria íon-lítio para aplicação veicular** (Convênio Finep nº 01.14.0241-00) e contemplava aporte financeiro da ordem de **R\$ 1,2 milhão**, incluindo bolsas de estudo, gerenciadas pelo CNPq. A empresa Electrocell foi o interveniente do projeto; o IPEN, o executor. A coordenação do projeto foi de Marcelo Linardi, e teve sua duração de dezembro de 2014 a dezembro de 2019. Este projeto funcionou, na prática, como uma continuação do projeto anterior do CTPETRO, também descrito neste capítulo.

Os objetivos específicos (metas físicas) foram:

- projeto executivo da célula PEMFC e da bateria;
- desenvolvimento da célula a combustível de 1 kW_e de potência;
- desenvolvimento da bateria;
- estudos de integração do sistema célula/bateria;
- análise do sistema célula/bateria.

As duas primeiras metas foram executadas com sucesso. Os dados de projeto do módulo de célula PEMFC de 1 kW_e de potência nominal elétrica foram uma consequência do desenvolvimento prévio no IPEN de um módulo de 500 W_e. A realização dessa meta tem os resultados apresentados no Capítulo *Resultados institucionais*. O protótipo de 1 kW_e continha 20 células unitárias, com eletrodos de 144 cm² de área geométrica, um desenvolvimento conjunto IPEN/Electrocell.

Para nossa surpresa, não houve, quando do início da execução do projeto, **nenhuma** empresa no mercado nacional que pudesse projetar e construir baterias de íon-lítio, como, aliás, não há até agora. Diante dessa impossibilidade, fora de nosso alcance de ação, optamos pelo uso de uma bateria convencional chumbo/ácida, de modo a garantir a integração com a célula a combustível e a cumprirmos a finalidade principal da proposta, tornando-a, assim, exequível. Essa alteração viabilizou o projeto, e a terceira meta foi, então, cancelada (com justificativa aprovada na Finep).

Para as últimas duas metas, foi elaborado um projeto de engenharia da integração denominado **HYBRIDGEN** (ver Capítulo *Resultados institucionais*). A concepção do projeto elétrico executivo completo para a montagem do HYBRIDGEN teve como principal foco a integração de células a combustível tipo PEMFC de 1 kW_e, com tecnologia totalmente nacional, e a bateria chumbo/ácida comercial. A interveniente participou desse projeto, contribuindo na montagem do sistema integrado e equipando-o com unidades auxiliares de gerência de potencial elétrico e refrigeração. O controle de potenciais foi de vital importância para a vida útil do acumulador e, por consequência, do HYBRIDGEN. Portanto, a elaboração do projeto elétrico executivo completo do HYBRIDGEN necessitou do desenvolvimento de uma placa controladora para o acumulador. O HYBRIDGEN conseguiu mostrar seu potencial de aplicabilidade desse sistema híbrido, objetivo global desse projeto. Tal projeto resultou em três ganhos tecnológicos, significativos, para o IPEN:

- Obtenção de um módulo de células a combustível de 1 kW_e de potência elétrica nominal, com todos os sistemas operacionais. Trata-se

- do primeiro dispositivo desse tipo no Brasil, com tecnologia 100% nacional, motivo de orgulho institucional.
- Desenvolvimento de um processo inovador de confecção de eletrodos de células a combustível, com a aquisição de uma máquina de *spray* ultrassônico para a produção semiseriada de eletrodos e MEAs de células a combustível do tipo PEMFC, de tamanhos comerciais – até 2021, a única no Brasil. Serve de ponto de partida para futura comercialização desses produtos pela indústria nacional. Outra conquista importante promovida por esse projeto.
 - Início de estudos e testes de confiabilidade de células a combustível do tipo PEMFC, incluindo experimentos automatizados de longa duração e testes acelerados, todos para células unitárias. O IPEN continua sendo a única instituição no Brasil com essa infraestrutura para testes de confiabilidade.

Além de uma extensa produção científica em periódicos internacionais arbitrados, durante a execução do projeto quatro patentes foram submetidas ao INPI pelo IPEN, que estão diretamente relacionadas à tecnologia de células a combustível do tipo PEMFC: PI 0505416-8 de 05/04/2016; PI 0404730-3 de 11/10/2016; PI 0404982-9 de 10/02/2017 e PI 0703887-9 de 27/11/2018 (ver Capítulo *Publicações de destaque e patentes*).

Resumindo, nesse projeto, após o desenvolvimento, a construção e o teste de uma célula a combustível do tipo PEMFC de 1,0 kW_e de potência elétrica nominal, 100% nacional, desenvolveu-se, testou-se e comprovou-se a viabilidade técnica de um gerador de eletricidade híbrido de terceira geração construído também com tecnologia 100% nacional, composto pelo módulo de energia elétrica de célula a combustível tipo PEMFC e por um acumulador chumbo/ácido comercial, denominado HYBRIDGEN. Os testes no HYBRIDGEN demonstraram sua capacidade de operar em modo contínuo, permitindo a operação sem interrupções e de forma estável, com carga com demanda variável e fator de carga inferior a 50%.

3. TEMÁTICO FAPESP (2016-2020)

O uso do bioetanol em células a combustível do tipo PEMFC e SOFC, seja diretamente como combustível ou indiretamente na forma de hidrogênio, ainda apresenta uma série de barreiras que necessitam ser estudadas e superadas, para que esses dispositivos possam apresentar alta eficiência, durabilidade, confiabilidade e baixo custo. Nesse contexto, foi criado e aprovado o projeto temático Fapesp **Estudos sobre o uso do bioetanol em células a combustível do tipo PEMFC e SOFC**, sob número de Processo Fapesp nº 2014/09087-4, com Marcelo Linardi como pesquisador responsável e Estevam Vitorio Spinacé como coordenador-geral. Por possuir caráter temático, o projeto envolveu todos os pesquisadores e técnicos nessa área. Os recursos financeiros foram da ordem de R\$ 1,5 milhão e englobavam bolsas de estudo em vários níveis.

Esse projeto visava abordar temas críticos para os principais desafios científicos e tecnológicos para o avanço do uso do etanol em células a combustível. Para as células PEMFC, foram considerados desenvolvimentos em: catalisadores anódicos, eletrólitos, conjuntos eletrodos/membranas e placas bipolares, facilitando o uso do etanol nas células, diretamente como combustível ou indiretamente na forma de hidrogênio, de maneira mais eficiente. Para as células SOFC, foram considerados desenvolvimentos em materiais anódicos resistentes a depósitos de carbono, para o uso direto do etanol como combustível. Também se incluiu o desenvolvimento de catalisadores para a produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor do etanol e para a purificação de misturas ricas em hidrogênio, provenientes dos processos de reforma a vapor e *shift*, por meio da reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO).

As subdivisões do projeto temático foram, portanto:

- Preparação de eletrocatalisadores com diferentes composições e morfologias para células a combustível PEM operando diretamente com etanol.

- Síntese e caracterização de eletrólitos orgânico-inorgânicos para células DEFC operantes em elevadas temperaturas.
- Desenvolvimento de eletrodos de difusão gasosa, MEAs e placas bipolares de células PEMFC, visando à eficiência, à confiabilidade e à redução de custos.
- Desenvolvimento de ânodos para células a combustível de óxidos sólidos (SOFC) operando diretamente com etanol.
- Estudos da reforma do etanol para produção de hidrogênio e da oxidação preferencial de CO em misturas H₂/CO (reação PROX-CO), visando à aplicação em células PEMFC e SOFC.

Os resultados desse projeto geraram **77 publicações** em periódicos internacionais arbitrados, alguns relevantes, como: *Scientific Reports, Advanced Materials, Journal of Materials Chemistry A, Applied Catalysis B-Environmental, Journal of Membrane Science, Particle & Particle Systems Characterization, International Journal of Hydrogen Energy, Journal of Colloid and Interface Science, Fuel, Journal of Materials Science, International Journal of Electrochemical Science, Electrocatalysis, Catalysis Communications, Applied Energy, Solid State Ionics, Electrochimica Acta* e outros. Também foram gerados **3 capítulos** de livros, **56 participações** em congressos nacionais e internacionais, além de defesas de **8 dissertações** de mestrado e **5 teses** de doutorado.

Os desenvolvimentos resultaram, ainda, na outorga do importante **Prêmio Kurt Politzer de Tecnologia**, categoria pesquisador, a Thenner S. Rodrigues (bolsa de pós-doutorado do projeto), pelo trabalho **Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol na presença de um novo catalisador altamente estável baseado em nanofios de Ni/Ce0.9Sm0.1O_{2-δ}**, concedido pela Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) em dezembro de 2018.

O projeto foi um sucesso e trouxe contribuições significativas para o avanço do entendimento dos processos eletroquímicos envolvidos, no desenvolvimento de dispositivos que usam um biocombustível estratégico para o Brasil, o etanol, e na formação de recursos humanos especializados.

4. NISSAN (2019 – EM ANDAMENTO)

O IPEN realizou um acordo de inovação tecnológica com a empresa japonesa Nissan, com a coordenação de Fabio Coral Fonseca, em 2019. Esse projeto, em uma fase inicial de seis meses (de caráter prospectivo, mas muito promissor), teve como principal objetivo testar o conceito de uma camada catalítica em células SOFC individuais suportadas por ânodo operando a 600°C e 700°C, alimentadas diretamente com etanol anidro como combustível. A utilização desse tipo de combustível renovável, diretamente na célula a combustível, é bastante interessante para a eletrotração.

O contexto desse objetivo baseia-se no fato de que, em estudos anteriores, foi demonstrada a operação de célula a combustível de óxido sólido de etanol direto (DE-SOFC, do inglês, *direct ethanol solid oxide fuel cell*), usando um material inovador como camada catalítica. Uma série de publicações internacionais relatou a operação da DE-SOFC, mostrando seu excelente desempenho, sem formação de carbono e estável ao longo de mais de 600 horas de operação contínua a 850°C. Essas publicações chamaram a atenção da matriz da Nissan, no Japão, que propôs o projeto com o IPEN.

Trabalhos anteriores mostraram a utilização de um catalisador impregnado com Ir (0,1% em massa) em céria dopada com gadolínio (CGO), com operação da SOFC a 850°C^{1,2}. Posteriormente, um segundo catalisador baseado em Ni (18% em massa) e CGO foi relatado como estável em condições operacionais semelhantes³. Desse modo, esse projeto visava a testes de DE-SOFC para usar essas mesmas formulações de catalisadores Ir/CGO e Ni/CGO, entretanto em temperatura de operação mais baixa (600°C e 700°C), mais interessantes para aplicações em transporte.

Nesse período inicial do projeto de seis meses, medições de célula a combustível de óxido sólido de etanol direto (DE-SOFC) foram realizadas com sucesso. Para tanto, utilizaram-se células a combustível comerciais, tanto na forma tradicional quanto com uma camada catalítica inovadora adicional, para a pretendida reforma a vapor do etanol interna à célula. Essas amostras foram medidas sob hidrogênio e etanol seco a

600 e 700°C. Conjuntamente com os testes de células a combustível, foi estudada a reação de reforma do etanol a vapor dos catalisadores selecionados, seguida de sua caracterização pós-reação.

Os principais resultados mostraram que a nova camada catalítica não tem efeito significativo no desempenho da célula a combustível com hidrogênio, pois as propriedades microestruturais da camada catalítica, como porosidade e boa adesão ao ânodo, são preservadas. A célula a combustível recebida tem estabilidade razoável sob etanol anidro. No entanto, o ânodo à base de Ni desenvolve depósitos de carbono durante a operação em etanol anidro, como já é sabido. Entretanto, o uso dessa nova camada catalítica aumentou a estabilidade da célula de combustível sob etanol anidro, mas depósitos de carbono ainda foram detectados após 150 horas de operação contínua. Os resultados da reforma a vapor revelaram que o catalisador disponível não desativa a 600°C, mas exibe alguns depósitos de carbono após os testes catalíticos. Esse projeto forneceu dados preliminares e análises importantes para desenvolvimentos posteriores, visando sempre explorar os limites da estabilidade da camada catalítica da DE-SOFC.

5. FAPESP - CPE (2015-2020, EX-CEPID-PITE/BG BRASIL)

Firmou-se um acordo de cooperação entre a Fapesp e a British Gas Brasil (BG), posteriormente **Shell**, no âmbito do Programa **CEPID-PITE**, que foi redesignado para **Centro de Pesquisa em Engenharia (CPE)**. Esse programa tem o objetivo de estabelecer um centro de pesquisa de categoria mundial em PD&I e disseminação do conhecimento na área de gás natural. Envolve desafios em gás natural divididos em três programas complementares: Físico-Química, Engenharia e Políticas Energética e Econômica. A integração, os conhecimentos e as inovações desses três temas devem ser aplicados pela BG em todo o mundo. Os programas permeiam o científico e o aplicado, e devem se traduzir em importantes aspectos científicos, os problemas atuais da tecnologia do gás natural. Espera-se do centro de pesquisa que sirva de ponto de contato entre a academia e a indústria de gás natural brasileira, superando

desafios nacionais, de modo a maximizar a penetração do gás natural na matriz energética brasileira, mitigando emissões de CO₂ e contribuindo para um meio ambiente mais amigável, com a utilização do gás natural.

O primeiro centro criado foi denominado **Research Center for Gas Innovation (RCGI)**, Fapesp nº 2014/50279-4. Foi concedido em 2015 e tem a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP) como sede. Como coordenador-geral, foi designado o pesquisador Júlio Romano Meneghini. Participam, ainda, como instituições associadas o Instituto de Energia e Ambiente (IEA), o IPEN e a Universidade Federal de São Paulo (Unifesp). No IPEN, Fabio Coral Fonseca é o responsável, contando com a participação de sete servidores do Instituto, além de colaboradores externos, no Brasil (UFABC, INT e Unesp/Araraquara) e internacionais (Universidade de Poitiers, Forschungszentrum Jülich, INP/Grenoble, Yale University e Danish Technical University). A equipe conta ainda com estudantes em diversos níveis e quatro pós-doutorandos. A quantidade total de investimentos para o **RCGI**, envolvendo USP, Fapesp e BG Brasil, foi de R\$ 43 milhões e US\$ 14 milhões, aproximadamente.

No IPEN, especificamente, foi designada a quantia de US\$ 2 milhões, incluindo bolsas, custeio e equipamentos, para o subprojeto **Células a Combustível Avançadas para Operação com Gás Natural**. O objetivo principal é vencer desafios tecnológicos para avanços no uso do gás natural em dois tipos de células a combustível, as PMFCs, de baixa temperatura de operação, e as SOFCs, de alta temperatura.

Os objetivos específicos são os seguintes desenvolvimentos:

- ânodos mais eficientes para a eletro-oxidação de metano e/ou mais tolerantes à mistura H₂/CO;
- membranas (eletrólitos) para operação de PEMFC a mais elevadas temperaturas (130°C a 180°C);
- conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo e placas bipolares para alta eficiência de PEMFC a gás natural; e
- materiais anódicos e camadas catalíticas resistentes a depósitos de carbono, para uso em SOFC a gás natural.

A duração da primeira fase do RCGI foi de cinco anos. Portanto esse projeto foi encerrado em 2020 e teve como principal característica habilitar o grupo do IPEN envolvido para um novo CPE/Fapesp-Shell criado em 2018, o Cine, descrito na sequência deste capítulo.

6. CENTRO DE INOVAÇÕES EM NOVAS ENERGIAS (CINE) – FAPESP/SHELL (2018 – EM EXECUÇÃO)

Esse projeto inovador tem como macro objetivo a descarbonização pela eletroquímica e seu impacto para uma sociedade sustentável, que vai de encontro aos anseios da economia do hidrogênio. Segundo Paulo Artaxo⁴:

A utilização do hidrogênio e da eletroquímica tem o potencial de revolucionar vários setores. O hidrogênio não gera gases de efeito estufa, nem outros poluentes atmosféricos, auxiliando também a resolver problemas de intermitência, presentes na geração de energia solar e eólica. Portanto, o pleno estabelecimento da Economia do Hidrogênio tem a grande vantagem de eliminar a emissão de poluentes atmosféricos, eliminando a poluição do ar nas grandes cidades. Além disso, técnicas eletroquímicas podem ainda introduzir inovações processuais, dando novos valores a combustíveis fósseis, sem gerar poluição atmosférica.

Portanto, imagina-se, em um futuro não muito distante, que o mundo não mais emitirá carbono (ou minimizará sua emissão) para a geração de energia elétrica (ver *ANEXO IV*).

Entretanto, a petroquímica, hoje, faz parte da estrutura de nossas sociedades. Inúmeros produtos importantes, como tecidos, pneus, aparelhos digitais, embalagens, detergentes, fertilizantes e outros itens de uso diário são feitos de produtos provenientes da indústria petroquímica, que são obtidos pelo craqueamento do petróleo. Esse processo é altamente poluente e demanda muita energia na forma de calor. Esses poluentes incluem gases de efeito estufa, líquidos e metais pesados sólidos⁵. Nesse contexto, as matérias-primas da petroquímica respondem

por 12% da demanda global de petróleo, uma parcela que deve aumentar impulsionada pelo aumento da demanda por plásticos, fertilizantes e outros produtos⁵.

Dá-se o nome de elétrons verdes à energia elétrica gerada por fontes que não emitam poluentes. A geração de eletricidade sem emissões nocivas já é uma realidade. A pergunta que se faz é: quanto tempo é necessário para que a matriz elétrica seja descarbonizada? Desse modo, a combinação da disponibilidade de elétrons verdes e a necessidade de descarbonização de processos industriais tornam a eletroquímica uma excelente oportunidade de desenvolvimento tecnológico e científico⁵.

Assim, a Fapesp e a Shell firmaram um acordo para financiar um novo centro de pesquisa em São Paulo. Esses parceiros, que mantêm um acordo de cooperação desde 2013, anunciaram uma chamada de propostas para a instalação do **Centro de Pesquisa em Novas Energias**, com foco no desenvolvimento de investigações em quatro divisões: transportadores de alta densidade de energia, armazenamento avançado de energia, conversão de metano em produtos e ciência computacional de materiais. A chamada recebeu doze submissões, cobrindo os quatro tópicos de pesquisa nela listados. Cada proposta recebeu pareceres de assessoria *ad hoc* e foi analisada por um painel de especialistas.

As seguintes propostas foram as vencedoras:

- **Divisão 1: Portadores densos de energia** – Processo Fapesp nº 2017/11986-5 – Processos eficientes e de baixo custo para a conversão da luz solar em energia elétrica, hidrogênio e metanol, entre outros. Pesquisadora responsável: Ana Flávia Nogueira, da Unicamp/IQ.
- **Divisão 2: Armazenamento de energia avançado** – Processo Fapesp nº 2017/11958-1 – Avanços na tecnologia de baterias e supercapacitores para torná-los mais viáveis economicamente. Pesquisador responsável: Rubens Maciel Filho, da Unicamp/FEQ.
- **Divisão 3: Do metano para produtos** – Processo Fapesp nº 2017/11937-4 – Conversão eletroquímica de metano em produtos

de maior valor agregado. Pesquisador responsável: **Fabio Coral Fonseca, do IPEN.**

- **Divisão 4: Ciência computacional dos materiais** - Processo Fapesp nº 2017/11631-2 - Abordagem computacional multiparamétrica e de aprendizagem de máquina para as demais divisões do Cine. Pesquisador responsável: Juarez Lopes Ferreira da Silva, da USP/IQSC.

O Cine e suas quatro divisões foram lançados, conjuntamente, por Fapesp, Shell Brasil, Unicamp, USP e IPEN, em maio de 2018.

Visão do Cine:

Em um possível cenário futuro não tão distante, elétrons verdes, abundantes e de baixo custo tornarão viáveis processos eletroquímicos de larga escala que substituirão o craqueamento do petróleo. A eletroquímica permitirá a descarbonização de grande parte da atual indústria química. Porém, avanços disruptivos serão necessários para essa mudança de paradigma, já que o uso de metano como bloco de construção químico é extremamente desafiador devido às características inerentes dessa molécula notável, por exemplo, sua estabilidade. A estabilidade do metano faz com que reações para sua conversão em outros produtos sejam desafiadoras, pois muitas vezes os produtos de interesse são menos estáveis que o metano, limitando o rendimento dessas reações.

Os projetos lidam com aspectos que vão da ciência dos materiais até sua aplicação em dispositivos experimentais, que podem demonstrar novas possibilidades de reações para produção de moléculas de interesse da indústria química.

A Divisão 3 do Cine, liderada pelo IPEN, é um centro de pesquisa de ponta em eletroquímica, com atividades no Brasil e em conjunto com diversos colaboradores no exterior. Aliás, a eletroquímica também é peça fundamental das outras divisões, desde os estudos de foto eletroquímica para geração de portadores de energia da Divisão 1, passando pelo armazenamento de energia via baterias e supercapacitores da Divisão 2 até os estudos computacionais de tais processos na Divisão 4. Os projetos

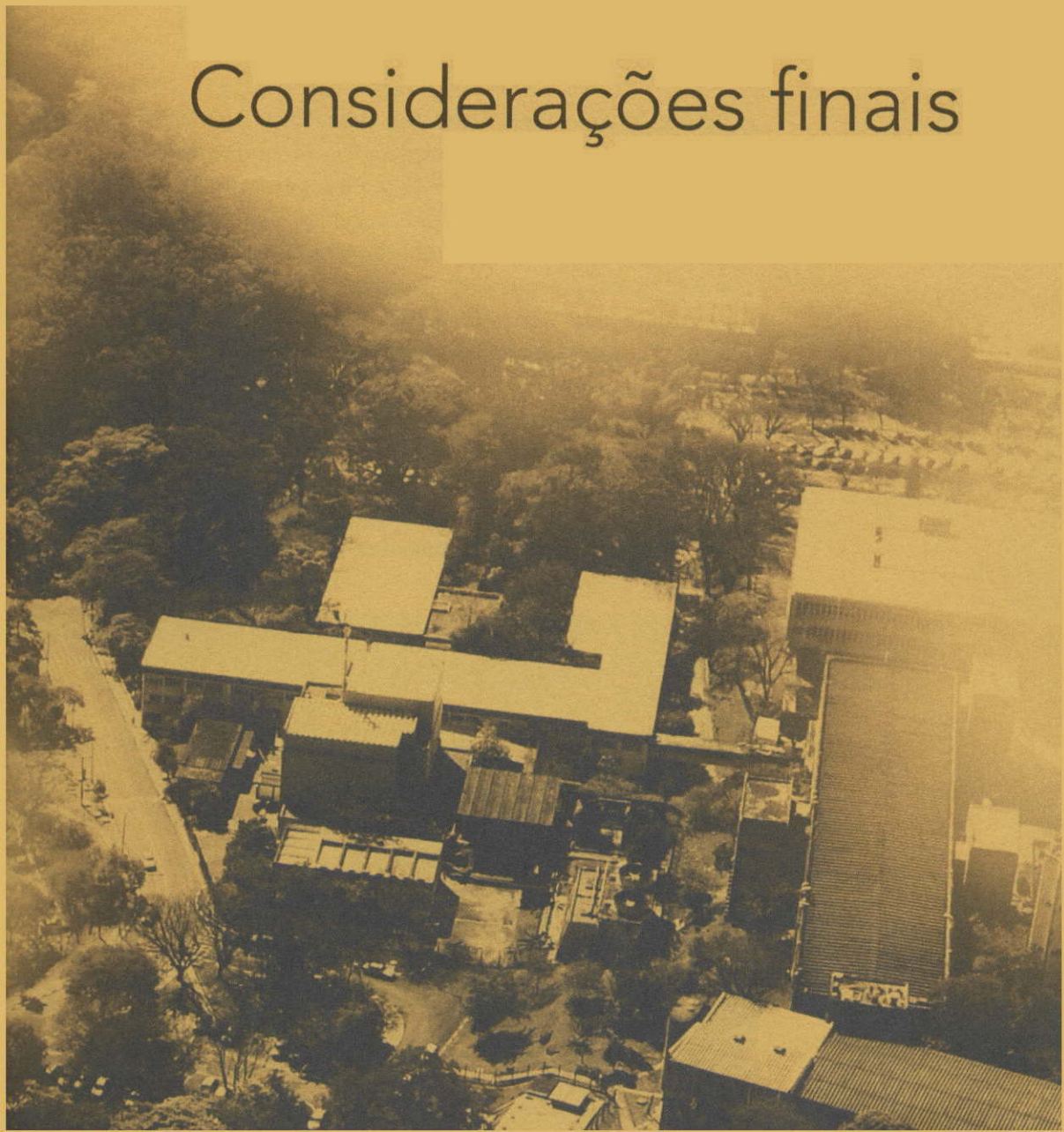
de pesquisas do Cine nessa área buscam o desenvolvimento de reatores que usam elétrons e íons para controlar as reações de conversão de metano. Esses dispositivos eletroquímicos têm diversas vantagens em relação às reações de catálise tradicionalmente usadas. Uma delas é a possibilidade de controle preciso de entrega de reagentes, como o oxigênio, por meio de controle do potencial elétrico, evitando a combustão direta do metano. Outro ponto de destaque é que esses reatores usam eletrólitos sólidos. Tais materiais, cerâmicos ou poliméricos, têm vantagens sobre os eletrólitos líquidos, tais como: permitem maiores faixas de potencial elétrico aplicado e separam naturalmente os produtos de reação, evitando processos complexos de separação pós-reação.

Uma das possibilidades da eletroquímica é a produção de moléculas com cadeias carbônicas maiores a partir de moléculas de cadeias carbônicas menores (*bottom-up*). É o raciocínio inverso do craqueamento (*top-down*), mas leva aos mesmos produtos. Por exemplo, é possível produzir o plástico do nosso dia a dia a partir de metano, uma molécula que contém apenas um átomo de carbono. Esse processo usa o metano como um bloco básico de construção, que é agregado a outros blocos, formando cadeias maiores, típicas dos plásticos.

Referências bibliográficas deste capítulo

1. NOBREGA, S. D.; PATRICK, G.; GEORGES, S.; STEIL, M. C.; AUGUSTO, B. L.; NORONHA, F. B.; FONSECA, F. C. A fuel-flexible solid oxide fuel cell operating in gradual internal reforming. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 161 n. 3, p. F354-F359, 2014.
2. STEIL, M. C. *et al.* Durable direct ethanol anode-supported solid oxide fuel cell. *Applied Energy*, v. 199, p. 180-186, 2017.
3. AUGUSTO, B. L.; COSTA, L. O. O.; NORONHA, F. B.; COLMAN, R. C.; MATTOS, L. V. Ethanol reforming over Ni/CeGd catalysts with low Ni content. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 17, p. 12258-12270, 2012.
4. ARTAXO, P. Comunicação pessoal. 2021.
5. NEGRO, M. L. M.; FERLAUTO, A. S.; FONSECA, F. C. A descarbonização pela eletroquímica e seu impacto para uma sociedade sustentável. *ComCiência - Revista Eletrônica de Jornalismo Científico*, 2021.

Considerações finais



O IPEN atua, há décadas, gerando conhecimentos científicos, desenvolvendo tecnologias, produtos e serviços, bem como formando pessoas nas áreas de energia nuclear, indústria, saúde, agricultura, radiofarmácia, radioquímica, física nuclear, biotecnologia, *lasers*, tecnologia química, meio ambiente, ciência e tecnologia de materiais, combustíveis nucleares, engenharia de reatores nucleares, radioproteção, rejeitos radioativos, metrologia nuclear e radiológica, células a combustível, hidrogênio e gestão de ciência, tecnologia e inovação (CT&I). A Figura 1 mostra uma visão panorâmica do Instituto, situado dentro do *campus* da USP, em São Paulo. O IPEN priorizou suas pesquisas, nas últimas duas décadas, para atender à demanda de soluções em saúde, principalmente no desenvolvimento e na produção de radiofármacos, junto com toda a sociedade médica, além de demandas em inovação tecnológica, segundo as necessidades da sociedade brasileira.



1 Visão panorâmica do IPEN, situado no *campus* da USP. Fonte: Acervo do IPEN.

Na área de meio ambiente e energias renováveis, destaca-se, no Instituto, a atuação em tecnologias relacionadas à economia do hidrogênio, nos últimos 20 anos. O Brasil é bastante rico em energias renováveis (hidroelétrica, solar, eólica, biomassa), e a produção de hidrogênio por essas fontes, em conjunto com o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível, torna o quadro de geração de energia elétrica muito promissor para o Brasil neste século. O IPEN, ao estabelecer um programa relacionado à utilização de hidrogênio como vetor energético e ao desenvolvimento da tecnologia de células a combustível, confirma sua missão de pesquisar e desenvolver tecnologias para o bem-estar da sociedade brasileira.

De fato, como exposto neste livro, o IPEN já atuou intensamente e contribuiu para o desenvolvimento nacional do setor. Assim, reafirmou sua convicção de que se deve estabelecer uma política nacional na área e que esta seja implementada por meio da alocação de recursos humanos e orçamentários, compatíveis com sua importância no cenário energético nacional do futuro.

A gênese deste livro teve por objetivo sedimentar, em um resgate histórico, toda a relação do IPEN com a, cada vez mais importante, área da economia do hidrogênio. Esta obra serve também como um cartão de apresentação a entidades externas, públicas e privadas, estudantes e órgãos de fomento à pesquisa que se interessam pelo assunto. Espera-se, como resultado prático, a geração de futuras políticas públicas para o setor, aproveitando o conhecimento anterior adquirido, e interações em diferentes níveis e intensidades, como acordos de cooperação científica; acordos de inovação tecnológica com empresas; atração de alunos novos para seus programas de ensino, entre outros, além, claro, de dar uma resposta à sociedade sobre os recursos públicos investidos.

A *Introdução* e o Capítulo *Breve histórico institucional* descrevem as sequências de fatos históricos, a primeira em relação aos acontecimentos institucionais relativos à economia do hidrogênio, e o segundo, de maneira sucinta, à trajetória do IPEN até os dias atuais. Já no Capítulo *Infraestrutura e ensino* discorreu-se sobre a infraestrutura disponível na casa, caracterizando-a como única no gênero no país. Da mesma

forma, os dois programas de pós-graduação, o acadêmico **Tecnologia Nuclear** e o profissional **Tecnologia das Radiações em Ciências da Saúde** e outras ferramentas de ensino, são apresentados, mostrando a preocupação constante da Instituição com a formação de recursos humanos especializados. São mais de 800 alunos nos mais diferentes níveis de atuação.

Nos Capítulos *A economia do hidrogênio e Células a combustível*, são aprofundados os conceitos do contexto desta obra, definindo-se a chamada economia do hidrogênio e suas especificidades e consequências, bem como as células a combustível, o principal dispositivo, capaz de converter a energia contida no hidrogênio em eletricidade e calor, de forma limpa e eficiente. Na sequência, no Capítulo *O Programa Brasileiro*, são descritas, objetivamente e de forma resumida, as ações governamentais progressas, no âmbito do então MCT, para o fomento de desenvolvimento do setor. Uma breve discussão sobre os erros e acertos é também realizada nesse relato. Lamenta-se, neste capítulo, a interrupção das ações governamentais direcionadas especificamente para o setor, prejudicando tanto os desenvolvimentos em si e sua interação com a indústria nacional nascente quanto a formação de recursos humanos, responsáveis pelo nosso futuro energético, dentro dessa revolução energética chamada economia do hidrogênio.

Desse modo, chega-se ao Capítulo *Resultados institucionais*, foco de todas as realizações tecnológicas obtidas no IPEN para a grande área relacionada, diretamente, à economia do hidrogênio. Esse amplo capítulo foi dividido em subitens, agrupando tecnologias afins, que descrevem os ganhos tecnológicos, entretanto sem aprofundamento em detalhes técnicos, que, por sua vez, podem ser obtidos nas inúmeras publicações e patentes listadas no Capítulo *Publicações de destaque e patentes*. Esse capítulo também tem a finalidade de demonstrar, além da quantidade, a qualidade dos trabalhos realizados no Instituto, por meio da idoneidade dos periódicos que registram essa vasta produção científica. Já o Capítulo *Grandes projetos* descreve os relevantes projetos institucionais, que foram fundamentais para o sucesso desses desenvolvimentos e, mais além, dos que ainda estão em vigor, mostrando as atividades atuais do IPEN nessa área.

Todas as atividades científicas e tecnológicas contaram com a valiosa contribuição dos alunos, em todos os níveis, desde a iniciação científica até o pós-doutoramento, inseridos no Programa de Pós-Graduação IPEN/USP. Nessa área, especificamente, oito cursos foram oferecidos na primeira década do século XXI, devido aos financiamentos governamentais intensos: Introdução à Tecnologia de Células a Combustível; Tópicos em Eletrocatalise para Células a Combustível de Baixa Temperatura; Eletroquímica: Princípio e Aplicações; Engenharia Eletroquímica e Reatores Eletroquímicos; Tópicos Avançados em Células a Combustível: Materiais; Tópicos Avançados em Células a Combustível: Fenômenos de Transporte; Projeto e Análise Técnico-Econômica para Células a Combustível; e Tecnologia do Hidrogênio para Aplicação em Células a Combustível. A partir de 2016, com a diminuição dos investimentos, apenas os dois primeiros permanecem ativos, infelizmente, também devido a aposentadorias recentes de professores, sem reposição das devidas competências. Um cálculo aproximado, revela um total de **330 alunos** (20 pós-doutorandos, 80 doutorandos, 130 mestrands, 100 alunos de iniciação científica) que obtiveram uma formação relacionada à economia do hidrogênio no IPEN na última década.

Este livro traz à tona as especificidades na área de célula a combustível e hidrogênio do Instituto, que são únicas no Brasil, devido ao fato de o IPEN possuir instalações nucleares e radiativas singulares no país, além, claro, de suas *expertises*, e da sua significativa atuação no PHOH2. A instituição relaciona-se em diferentes níveis com órgãos de governo, inserindo-se, automaticamente, em seus planejamentos em ciência e tecnologia (C&T) como ferramenta importante de execução de projetos.

Como consequência dessa atuação exitosa, o IPEN tem aumentado, recentemente e de maneira significativa, a qualidade de suas publicações em periódicos internacionais, além de apresentar uma média anual de 280 publicações em periódicos internacionais, 152 patentes depositadas, 25 mil itens no Repositório Digital e Índice-h de 81¹. A localização de uma Incubadora de empresas de caráter tecnológico no *campus* do IPEN, que, por sua vez, está dentro da USP, ambos na maior cidade industrial do

Brasil, cria um ambiente em ideias e inovação tecnológica com características únicas². O quadro atual é fruto de 66 anos de trabalho sério e comprometido com a melhoria da qualidade de vida da população brasileira.

Um futuro de sucesso do IPEN depende, fortemente, de ações políticas de continuidade. Essas ações consistem em: (a) reposição contínua do quadro de funcionários do Instituto, tanto técnico quanto administrativo. Em uma década, o Instituto perdeu dois terços de seus funcionários; (b) garantia da verba para PD&I institucional. Cortes e contingenciamentos recentes prejudicaram o andamento das pesquisas; (c) aumento da verba orçamentária específica para aquisição de equipamentos; (d) maior oferta de bolsas de estudo, em todos os níveis por parte da CNEN e outros órgãos de fomento; e (e) redução da burocracia para efetividade e agilidade da inovação tecnológica, ou seja, aplicação direta da Lei da Inovação conjuntamente com o Novo Marco Legal da C&T&I (Emenda Constitucional nº 85, de 26.2.2015, Lei nº 13.243, de 11.1.2016, e Decreto nº 9.283, de 7.2.2018).

Finalizando, salienta-se que, hoje, o fator mais importante para o sucesso futuro do IPEN, no curto e médio prazos, é a realização de concurso público para reposição das perdas de servidores, drásticas na última década. Dos 600 funcionários atuais, 320 já possuem tempo para solicitação de aposentadoria, mostrando um quadro dramático. Essa reposição é ainda fundamental para a execução de grandes projetos institucionais vigentes, seja de inovação tecnológica com empresas ou, ainda, com órgãos de fomento (Finep e Fapesp), em um total de nove grandes projetos vigentes, somando cerca de **R\$ 70 milhões** para PD&I em compromissos já assumidos.

Referências bibliográficas deste capítulo

1. WEB OF SCIENCE. *Institutional h-index*. Disponível em: www.webofscience.com. Acesso em: ago. 2021.
2. LINARDI, M. (org.). *O IPEN e a inovação tecnológica*. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2016.

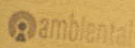
ANEXO I

O IPEN e a mídia

Combustível

IPEN - O Primeiro Encontro IPEN sobre Células a Combustível para o Brasil (2011) em São Paulo. O evento vai reunir especialistas em pesquisas de estudos na área de fontes energéticas alternativas e de desenvolvimento de tecnologia na área de desenvolvimento de energia.

Um novo paradigma energético é necessário para o Brasil e o mundo. O Primeiro Encontro IPEN sobre Células a Combustível para o Brasil (2011) em São Paulo é o primeiro programa em uma série de eventos que visa promover a troca de ideias e a construção de uma agenda comum.



INSTITUTIONS

san renew part
cell in Brazil

Research

ASSINE

D19, for the
it generates electricity
ate and make viable
ts on a commercial
by Nissan, on June

the reformer - an
Dies are locking

rceria
carros
ol no

ma em que
produzir
e, energia

Nissan e Ipen fazem parceria para desenvolvimento do uso de etanol em carros à célula de combustível

Os estudos começaram em 2010 pela Nissan do Brasil e, esse mês, japonesa e a foram realizadas testes com um protótipo.

Link da Site

12/06/2011 14:00:00

0000000 0000000

BRUNO DE LAFRANCE
FACULDADE DE ENGENHARIA
DE VEHICULOS AUTOMOTORES

- 1. A parceria entre a Nissan do Brasil e o Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento de Energia (IPEN) da Universidade de São Paulo (USP) tem como objetivo desenvolver um veículo a célula de combustível a etanol.
- 2. O projeto prevê a realização de testes com um protótipo de veículo a célula de combustível a etanol em um veículo a célula de combustível a etanol.
- 3. O projeto prevê a realização de testes com um protótipo de veículo a célula de combustível a etanol em um veículo a célula de combustível a etanol.
- 4. O projeto prevê a realização de testes com um protótipo de veículo a célula de combustível a etanol em um veículo a célula de combustível a etanol.

NISSAN DESPENDE NO BRASIL COM O IPEN, CARRO CÉLULA DE COMBUSTÍVEL COM ETANOL

Facebook

Twitter

Pinterest

LinkedIn

FAPESP

Agência

Programa Celula

11 de agosto de 2011

Facebook Twitter LinkedIn

Agência FAPESP - O
Ciência e Tecnologia e
Nucleares (Ipen) em S

Segundo o Ministério da
Energia, o desenvolvimento

Células a combustível são
energia elétrica com alta
energia renováveis.

No lançamento, Campos
sintetizar a rede de energia
Paulo.

O ministério também assina
Estácio Grande e os de

Também para comemorar o
com tecnologia nacional e
especiais, fuzis locais e

Ciência, tecnologia e inovação (CT&I) são essenciais para um modelo de país desenvolvido e competitivo. Nessa perspectiva, a divulgação científica (DC) é o liame entre a ciência e a sociedade. Mais do que necessária, é estratégica para a própria ciência, fazendo circular amplamente resultados de pesquisas e seus impactos. Porém, quem mais se beneficia da DC é a sociedade como um todo, considerando que a finalidade de qualquer pesquisa ou tecnologia é proporcionar mais qualidade de vida às pessoas.

Disseminar e despertar o interesse pela ciência sempre foi um desafio para pesquisadores e divulgadores, não obstante o crescente interesse da mídia e do público em geral. Se, durante décadas, por sua vocação inicialmente com foco na área nuclear, o IPEN não consignava a DC como uma de suas ações prioritárias, nos últimos anos, com o surgimento de novos campos de pesquisa, o pioneirismo e a excelência em alguns deles, além da exigência por parte de agências de fomento, o Instituto tem hoje entre suas ações prioritárias a ampla divulgação de seus resultados.

Tantos anos “fechado em si”, contudo, custa ainda hoje ao IPEN a ocupação de espaços mais frequentes na mídia, sobretudo na imprensa “tradicional”. A área de células a combustível e hidrogênio é exceção, despontando como pauta recorrente quando o assunto é energia renovável. A repercussão midiática observada na renovação do acordo IPEN/Nissan, por exemplo, superou todas as expectativas, assim como ocorreu nos anos 2000, com as devidas proporções (não havia canais de divulgação tão potentes como o YouTube), quando da realização dos eventos de divulgação do então programa institucional.

Nesse percurso, o uso da internet se ampliou no Brasil e possibilitou diferentes formas de distribuição eletrônica de conteúdo, o que provocou a *cibercultura*, uma nova forma de pensar a cultura mediada pelas tecnologias da informação, baseada em três princípios fundamentais: a interconexão, as comunidades virtuais e a inteligência coletiva¹. A profusão de meios, formatos e linguagens e o crescimento substancial da oferta de conteúdos e serviços de informação e entretenimento contribuem para reduzir as fronteiras socioeconômicas e culturais, e a ciência não ficou de fora nesse processo.

Convém salientar que o papel da CT&I na sociedade vai além dos resultados e seus benefícios: envolve, também, valores e práticas sociais que necessitam ser difundidos. Como afirma Moreira e Silva (p. 349)², “se a posse da informação faz diferença, democratizá-la é condição básica de promoção de cidadania”. O IPEN, hoje, acredita no poder transformador da ciência para a formação de uma consciência cidadã. É imbuído nesse objetivo que o Instituto abre suas fronteiras para o conhecimento e sua disseminação.

Conforme mencionado na *Introdução*, a série de eventos de divulgação contribuiu, significativamente, para a difusão do conhecimento na grande área economia de hidrogênio, gerando interações e contatos que envolvem o Instituto. As primeiras iniciativas na pesquisa, assim como as três edições do **Encontro IPEN de Células a Combustível**, realizadas no auditório do IPEN, no *campus* da USP, receberam cobertura jornalística da Agência Fapesp, assim como o desenvolvimento e as conquistas obtidas desde então, culminando com a renovação do acordo IPEN/NISSAN (Figura 1).

A visão do programa do IPEN (tornar-se modelo nacional em pesquisa e desenvolvimento tecnológico nessa área) não apenas se confirmou como se consolidou no cenário internacional. A seguir é apresentada uma amostragem de notícias que circularam na mídia sobre as pesquisas com célula a combustível e hidrogênio do IPEN, em ordem cronológica.



1 Divulgação científica de trabalhos de IPEN na área da economia do hidrogênio.

- Soluções para geração de eletricidade (matéria de capa da revista *Pesquisa Fapesp*, edição 65, jun. 2001)
Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/solucoes-para-geracao-de-eletricidade/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Eficientes, limpas e econômicas (revista *Pesquisa Fapesp*, edição 71, jan. 2002)
Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/eficientes-limpas-e-economicas/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- CTPetro financia célula a combustível do Ipen (revista *Pesquisa Fapesp*, edição 73, mar. 2002)
Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/ctpetro-financia-celula-a-combustivel-do-ipen/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Caminhos do hidrogênio (revista *Pesquisa Fapesp*, edição 92, out. 2003)
Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/caminhos-do-hidrogenio/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Primeiro Encontro IPEN sobre Células a Combustível (Agência Fapesp, 17 out. 2003)
Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/agenda-detalhe/primeiro-encontro-ipen-sobre-celulas-a-combustivel/773/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Programa Célula a Combustível é lançado (Agência Fapesp, 31 ago. 2004)
Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/programa-celula-a-combustivel-e-lancado/2391/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Segundo Encontro IPEN sobre Células a Combustível (Agência Fapesp, 13 out. 2005)

Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/agenda-detalle/2-encontro-ipen-sobre-celulas-a-combustivel/4477/>. Acesso em: 9 dez. 2021.

- Hidrogênio do álcool (Agência Fapesp, 16 nov. 2005)
Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/hidrogenio-do-alcool/4624/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- 1º Encontro Brasileiro de Energia do Hidrogênio (Agência Fapesp, 12 jul. 2006)
Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/agenda-detalle/1-encontro-brasileiro-de-energia-do-hidrogenio/5767/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Ipen inaugura centro de produção de células de hidrogênio (Portal Ambiente Brasil, 25 ago. 2006)
Disponível em: <https://noticias.ambientebrasil.com.br/clipping/2006/08/25/26459-ipen-inaugura-centro-de-producao-de-celulas-de-hidrogenio.html>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Energia: USP e Ipen avançam no ramo das pesquisas em células a combustível (Portal Governo do Estado de São Paulo, 10 fev. 2007)
Disponível em: <https://www.saopaulo.sp.gov.br/ultimas-noticias/energia-usp-e-ipen-avancam-no-ramo-das-pesquisas-em-celulas-a-combustivel/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Estudos apontam hidrogênio como fonte de energia do futuro; pesquisador de centro alemão palestra no IPT (Portal IPT, 21 fev. 2013)
Disponível em: http://www.ipt.br/noticias_interna.php?id_noticia=645. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Duas oportunidades de bolsas de pós-doutorado na USP (Agência Fapesp, 27 out. 2015)
Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/duas-oportunidades-de-bolsas-de-pos-doutorado-na-usp/22122/>. Acesso em: 9 dez. 2021.

- Temáticos recentes: estudos sobre o uso do bioetanol em células a combustível do tipo PEMFC e SOFC (revista *Pesquisa Fapesp*, edição 241, mar. 2016)
Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/tematicos-recentes-3/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Pós-doutorado em Química com bolsa da FAPESP (Agência Fapesp, 3 jan. 2017)
Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/pos-doutorado-em-quimica-com-bolsa-da-fapesp/24564/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Bioetanol: treinamento técnico em Química no Ipen com Bolsa da Fapesp (Portal TN Petróleo, 16 jan. 2018)
Disponível em: <https://www.tnpetroleo.com.br/noticia/bioetanol-treinamento-tecnico-em-quimica-no-ipen-com-bolsa-da-fapesp/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- FAPESP e Shell lançam Centro de Inovação em Novas Energias (Agência Fapesp, 24 maio 2018)
Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/fapesp-e-shell-lancam-centro-de-inovacao-em-novas-energias/27884/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- FAPESP e Reino Unido apoiam 400 projetos de pesquisa colaborativa em 10 anos (Agência Fapesp, 11 fev. 2019)
- Baterias de lítio-ar poderão armazenar energia para carros, casas e indústria (Agência Fapesp, 14 fev. 2019)
Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/baterias-de-litio-ar-poderao-armazenar-energia-para-carros-casas-e-industria/29802/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Doutorado em conversão eletroquímica de metano (Agência Fapesp, 3 jun. 2019)

Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/doutorado-em-conversao-eletoquimica-de-metano/30657/>. Acesso em: 9 dez. 2021.

- Pós-doutorado em produção de hidrogênio com Bolsa da FAPESP (Agência Fapesp, 5 jul. 2019)
Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/pos-doutorado-em-producao-de-hidrogenio-com-bolsa-da-fapesp/30910/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Nissan e Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares assinam acordo para o desenvolvimento tecnológico do uso de bioetanol para veículos movidos a Célula de Combustível (Sala de Imprensa Nissan do Brasil, 26 nov. 2019).
Disponível em: <https://brazil.nissannews.com/pt-BR/releases/release-fee5d496cb3e1ac077c0021be4233910-nissan-e-instituto-de-pesquisas-energeticas-e-nucleares-assinam-acordo-para-o-desenvolvimento-tecnologico-do-uso-de-bioetanol-para-veiculos-movidos-a-celula-de-combustivel>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Treinamento técnico em desenvolvimento de fotocatalisadores com bolsa da FAPESP (Agência Fapesp, 13 jan. 2020)
Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/treinamento-tecnico-em-desenvolvimento-de-fotocatalisadores-com-bolsa-da-fapesp/32300/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Estudo permite aperfeiçoar dispositivos que geram eletricidade a partir de etanol (Agência Fapesp, 3 mar. 2021)
Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/estudo-permite-aperfeicoar-dispositivos-que-geram-eletricidade-a-partir-de-etanol/35291/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Nissan e Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) assinam novo acordo para seguir no desenvolvimento do uso de

bioetanol para veículos movidos a Célula de Combustível (Portal Sala de Imprensa Nissan do Brazil, 14 jun. 2021)

Disponível em: <https://brazil.nissannews.com/pt-BR/releases/release-ee2d001866d2b4a381924af5af1e5c7e-nissan-e-instituto-de-pesquisas-energeticas-e-nucleares-ipen-assinam-novo-acordo-para-seguir-no-desenvolvimento-do-uso-de-bioetanol-para-veiculos-movidos-a-celula-de-combustivel>. Acesso em: 9 dez. 2021.

- Nissan e IPEN seguem com acordo por uso bioetanol (Portal Garagem 360, 15 jun. 2021)
Disponível em: Nissan e IPEN renovam acordo para desenvolver no Brasil elétrico movido a hidrogênio e etanol (Portal Olha Digital, 16 jun. 2021)
- Brasil firma acordo para criar veículo elétrico movido a hidrogênio e etanol (Portal Mobilize Brasil, 21 jun. 2021)
Disponível em: <https://www.mobilize.org.br/noticias/12701/brasil-firma-acordo-para-criar-veiculo-eletrico-movido-a-hidrogenio-e-etanol.html>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- IPEN/CNEN e Nissan renovam parceria para lançar célula a combustível a etanol no Brasil (Canal Ambiental Tech4health, 21 jun. 2021)
Disponível em: <https://ambiental.t4h.com.br/em-foco/ipen-cnen-e-nissan-renovam-parceria-para-lancar-celula-a-combustivel-a-etanol-no-brasil/>. Acesso em: 9 dez. 2021.
- Etanol x elétricos (Uol Carros, 9 set. 2021)
Disponível em: <https://www.uol.com.br/carros/reportagens-especiais/etanol-x-eletricos/#cover/>. Acesso em: 9 dez. 2021.

Referências bibliográficas deste anexo

1. LEVY, P. *Cibercultura*. São Paulo: Editora 34, 1999.
2. MOREIRA, B. D.; SILVA, A. C. M. (org.). *Divulgação científica: debates, pesquisas e experiências*. Cuiabá: EdUFMT, 2017.

ANEXO II

Projeto RMB



99mTc

000

00/2006

00 ml

106

SERVIÇO DE
AMENTO

FRASCO DE
SOLUÇÃO DE SÓCIO I-131
Lote: 621
Fabricação: 15/07/2006
Data de validade: 27/07/2006
Conteúdo: 18,00
Volume: 1,14 ml

90



Pesquisas Energéticas e Nucleares
Centro de Radiofarmácia
Rua Prestes, 2242 - Cidade Universitária
05508-900 - São Paulo - SP - Brasil
CNPJ: 00.802.552/0005-50
www.ipen.br



Reator Multipropósito Brasileiro (RMB) é um empreendimento da CNEN em fase de projeto que tem como finalidade principal a produção de radioisótopos para uso na medicina nuclear¹.

Além da produção de radioisótopos, o RMB também tem como funções básicas a produção de fontes radioativas usadas em aplicações na indústria, na agricultura e no meio ambiente; a realização de testes de irradiação de combustíveis nucleares e materiais estruturais utilizados em reatores de potência; bem como a realização de pesquisas científicas com feixes de nêutrons em várias áreas do conhecimento.

O reator nuclear será do tipo piscina aberta, com potência máxima de 30 MW, e terá como referência o Reator Nuclear OPAL de 20 MW, construído na Austrália e projetado pela empresa argentina INVAP, a qual também participou do projeto básico do reator e de seus sistemas¹.

Os principais objetivos do RMB e das instalações nucleares e radioativas associadas são: (1) produção de radioisótopos e radiofármacos, visando suprir toda a demanda nacional, incluindo o ⁹⁹Mo, gerador do ^{99m}Tc (Figura 1), que é o radioisótopo mais utilizado na medicina nuclear atualmente e que não é produzido no país; (2) irradiação e teste de combustíveis nucleares e materiais estruturais visando avaliar a integridade estrutural destes, quando submetidos a altas doses de radiação, o que não está disponível no país; (3) desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas utilizando feixe de nêutrons.



1 Gerador de Tecnécio-99 (^{99m}Tc) desenvolvido no IPEN, utilizado em cerca de 80% dos exames diagnósticos de medicina nuclear. Crédito: Foto de Marcello Vitorino.

Na Tabela 1 é apresentado um resumo dos radioisótopos e das fontes para produção inicial no RMB. É importante salientar que as produções dos radiofármacos e dos geradores de tecnécio continuarão a ser realizadas nas instalações hoje existentes no IPEN, em São Paulo. Todos os radioisótopos listados na Tabela 1 serão produzidos em posições de irradiação localizadas no tanque refletor, ao lado da estrutura que envolve o núcleo do reator.

Tabela 1 Radioisótopos a serem produzidos no RMB

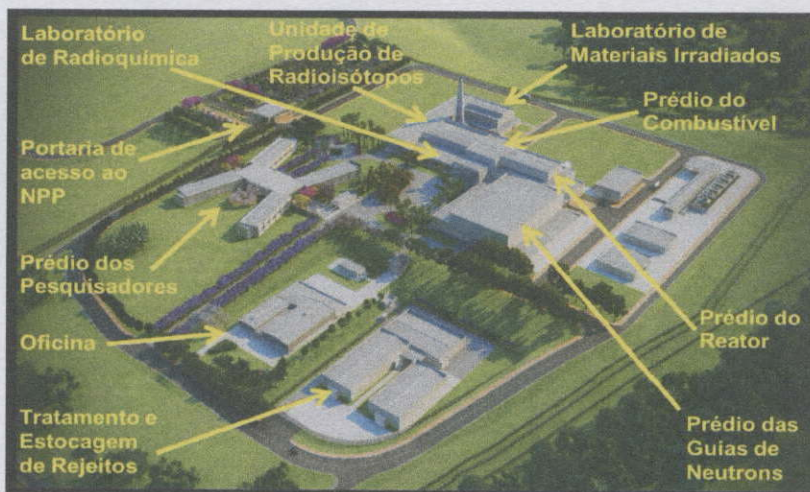
Tipo de radioisótopo	Radioisótopo	Forma de produção
Radioisótopos para radiofármacos injetáveis	Mo-99	Irradiação de U-235
	I-131	Irradiação de U-235
	Cr-51	Irradiação de Cr-50
	SM-153	Irradiação de Sm-152
	Lu-177	Irradiação de Lu-176
	Ho-166	Irradiação de Ho-165
	Y-90 (microesferas)	Irradiação de Y-89
	W-188	Irradiação de W-186
	P-32	Irradiação de S-32
Radioisótopos para braquiterapia	I-125	Irradiação de Xe-124
	Írídio-192 – médico	Irradiação de Ir-191
Radioisótopos para a indústria	Írídio 192 – industrial	Irradiação de Ir-191
	Co-60 (de baixa atividade)	Irradiação de Co-59
	Se-75	Irradiação de Se-74
Radioisótopos tipo traçadores	Br-82	Irradiação de Br-81
	Hg-203	Irradiação de Hg-202
	I-131	Irradiação de U-235

Todas as instalações e infraestrutura associadas ao empreendimento RMB estão localizadas em terreno de aproximadamente 200 hectares a 580 metros acima do nível do mar, no município de Iperó, Estado de São Paulo, distante aproximadamente 125 km do centro da cidade de São Paulo. Na Figura 2 é mostrado um esboço da vista panorâmica dos edifícios do Projeto RMB. Esse terreno é contíguo ao Centro Experimental Aramar (CEA), local onde é desenvolvida parte do Programa de Desenvolvimento de Propulsão Nuclear da Marinha do Brasil, operado pelo Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo

(CTMSP). Embora esteja em área contígua ao CEA, o empreendimento se constituirá de uma área independente e operada exclusivamente pela CNEN.

O projeto conceitual dos sistemas nucleares e convencionais do RMB e instalações nucleares e radiativas associadas está sendo desenvolvido pelo pessoal técnico dos institutos de pesquisas da CNEN, liderados pelo IPEN. O Instituto agrega experiência nacional em projeto nuclear (Reator Nuclear IPEN/MB-01), operação e reforma de reator de pesquisa (Reator Nuclear IEA-R1 de 5 MW), desenvolvimento e fabricação de elementos combustíveis (100% do combustível para operar o reator IEA-R1 é fabricado no IPEN) e liderança nacional na produção e distribuição de radioisótopos.

2 Vista arquitetônica dos edifícios do Projeto RMB. O edifício mais alto é o reator nuclear, a ser construído em Iperó, SP. Maquete eletrônica. Fonte: Acervo do IPEN.



Os seguintes itens foram relevantes para a definição conceitual do empreendimento RBM¹:

O ^{99}Mo e o ^{131}I são os principais radioisótopos para aplicação na saúde e devem ser a prioridade de irradiação no reator. Eles deverão ser produzidos a partir de alvos irradiados no núcleo do reator, que consistem em placas combustíveis miniaturas (mini-placas), de liga de

urânio-alumínio (UAl_2), revestidas de alumínio, sendo o urânio enriquecido a 20% em ^{235}U . Cada alvo possui em torno de 1,4 g de ^{235}U , sendo estimado um consumo semanal de 16 alvos para a atividade desejada de projeto. Os dispositivos de irradiação no reator e a unidade de processamento serão dimensionados para uma produção semanal mínima de 1.000 Ci de atividade de ^{99}Mo , calibrados para após seis dias de decaimento. Levando em conta que o consumo nacional atual do ^{99}Mo é de aproximadamente 450 Ci de atividade por semana, essa quantidade dobrará a oferta atual e poderá ser elevada, se houver necessidade, sem acarretar problemas técnicos ao projeto.

Os radioisótopos ^{99}Mo e ^{131}I são produtos de fissão do ^{235}U , sendo necessárias células quentes para o processamento químico dos alvos irradiados e a separação/purificação desses radioisótopos, requerendo também frequência semanal de processamento e operação sem interrupção do reator por períodos de até quatro semanas.

O radioisótopo ^{125}I para braquiterapia não exige alto fluxo de nêutrons, mas demanda equipamentos específicos de irradiação e tratamento pós-irradiação, já que é produzido pela irradiação de um gás.

A capacidade de produção dos demais radioisótopos para aplicação na saúde será definida conforme demanda existente e futura, não sendo este um parâmetro limitante ao projeto.

Referência bibliográfica deste anexo

1. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN). Disponível em: www.ipen.br. Acesso em: ago. 2021.

ANEXO III

Equipe

Neste anexo são listados os nomes de todos os servidores públicos do IPEN que atuaram, efetivamente, no período que abrange o ano de 1998 até meados de 2021, no desenvolvimento de ciências e/ou tecnologias em células a combustível, hidrogênio ou, ainda, algum desenvolvimento correlato, com aplicações na chamada **economia do hidrogênio**, por exemplo, nanotecnologia ou materiais^{1,2}. O perfil e o campo de atuação específico de cada um podem ser acessados na página do IPEN na internet, mais especificamente no Portal do Pesquisador³.

Além, disso, de posse desse registro histórico, é possível, via **Plataforma Lattes** do CNPq, ter acesso a toda produção científica dos pesquisadores envolvidos, incluindo a formação de alunos de iniciação científica, mestrado, doutorado, pós-doutorado e estagiários. A seguir apresentam-se os nomes dos pesquisadores, em ordem alfabética, divididos em dois grupos: os de dedicação integral à área e os de dedicação parcial.

Dedicação integral:

Almir Oliveira Neto

Chieko Yamagata

Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Edgar Ferrari da Cunha

Eliana Navarro dos Santos Muccillo

Elisabete Inácio Santiago

Emilia Satoshi Miyamaru Seo

Estevam Vitorio Spinacé

Fabio Coral Fonseca

Fatima Maria Sequeira de Carvalho
Marcelo Linardi
Reginaldo Muccillo
Sonia Regina Homem de Mello Castanho
Valter Ussui
Vanderlei Sérgio Bergamaschi
Walter Kenji Yoshito

Dedicação parcial:

Ademar Benévolo Lugão
Adonis Marcelo Saliba-Silva
Alcídio Abrão
Artur Wilson Carbonari
Carlos Benedicto Ramos Parente
Claudio Rodrigues
Duclerc Fernandes Parra
Helio Fernando Rodrigues Ferreto
Hidetoshi Takiishi
Jorge Moreira Vaz
José Augusto Perrotta
José Mestnik-Filho
José Octavio Armani Paschoal
Miguel Luiz Miotto Negro
Nelson Batista de Lima
Rafael Henrique Lazzari Garcia
Ricardo Mendes Leal Neto
Rubens Nunes de Faria Júnior
Sandra M. da Cunha
Vera Lucia Mazzocchi

Além desses, os seguintes servidores, em diferentes níveis, contribuíram para as realizações institucionais relatadas nesta obra, seja com apoios técnicos e/ou administrativos, ou, ainda, operacionais:

Anderson Zanardi de Freitas
Celso Vieira de Moraes
Dionisio Fortunato da Silva
Eleosmar Gasparin
Eliana Godoy
Elisabete dos Santos
Fernando Moreira
Flavio Betti
Francisco Nobuo Tabuti
Fredner Leitão
Glauson Aparecido Ferreira Machado
Ivan Santos
Jamil Mahmoud Said Ayoub
Joana Andrade
Joana Ramos Raymundo
João Batista de Andrade
João Coutinho Ferreira
Marco Andreoli
Marilene Morelli Serna
Marlene Marcelino
Mauricio Marques
Mery Piedad Zamudio Igami
Nelson Rodrigues Bueno
Nildemar Aparecido Messias
Reinaldo Aparecido da Costa
Rene Ramos de Oliveira
Ricardo Marcelo Piasentin
Ricardo R. Dias
Roberto Marques de Oliveira
Rosely dos Reis Orsini
Solange Silva Lima
Vanda Scanduzzi Costa
Yone Vidotto França

Destacam-se, ainda, os seguintes superintendentes do IPEN, que apoiaram e incentivaram a área de células a combustível e hidrogênio, contribuindo para o sucesso da iniciativa histórica no Brasil, em ordem de mandato:

- Claudio Rodrigues (de 1995 a 2008): nessa gestão, teve início o tema no Instituto.
- Nilson Dias Vieira Junior (de 2009 a 2012).
- José Carlos Bressiani (de 2013 a 2016).
- Wilson Aparecido Parejo Calvo (de 2017 até a atualidade).

Finalizando este anexo, o IPEN também agradece fortemente a todos os alunos, dos mais variados níveis, e aos colaboradores externos ao Instituto, sem os quais as metas seriam, seguramente, comprometidas, não citados nominalmente apenas por razões práticas, e não por relevância.

Referências bibliográficas deste anexo

1. LINARDI, M. *O IPEN e a nanotecnologia*. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2020.
2. LINARDI, M. *O IPEN e a inovação tecnológica*. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2016.
3. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN). *Portal do Pesquisador*. São Paulo, [s.d.]. Disponível em: <http://portaldopesquisador.ipen.br/>. Acesso em: 29 nov. 2021.

ANEXO IV
Hidrogênio e meio
ambiente

Vinte e três anos se passaram desde o primeiro levantamento bibliográfico comentado feito por um pesquisador até os resultados que levaram o IPEN ao protagonismo internacional na chamada economia do hidrogênio. Pode parecer muito tempo, mas, em se tratando de ciência, e de uma ciência com potencial socioeconômico e de transformação nos padrões de mobilidade vigentes nos grandes centros urbanos, por exemplo, é quase nada. Ou melhor, é um grande feito. E pode trazer ganhos importantes para o planeta, em termos econômicos e socioambientais.

Como pode ser observado no Capítulo *A economia do hidrogênio*, se obtido de uma fonte primária renovável, o hidrogênio é uma fonte igualmente renovável e limpa de energia (o chamado “hidrogênio verde” ou *green hydrogen*), com potencial para se tornar uma alternativa viável e, principalmente, necessária, sobretudo para o meio ambiente. Recentemente, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, o IPCC* (da sigla em inglês), divulgou parte do Sexto Relatório de Análise (AR6), evidenciando que as mudanças climáticas estão se intensificando em uma velocidade espantosa.

* O *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) divulgou a primeira parte do Sexto Relatório de Análise (AR6, em inglês) no dia 9 de outubro de 2021. É um extenso documento, com 234 autores principais e 517 colaboradores, oriundos de 66 países, 7 deles do Brasil, em que discorremos sobre o atual estágio do conhecimento científico disponível no mundo sobre as mudanças climáticas globais. Essa primeira parte refere-se ao Grupo de Trabalho I - Base da Ciência Física. Em 2022 serão lançadas as partes complementares do AR6, referentes ao Grupo de Trabalho II e ao Grupo de Trabalho III (Impactos, Adaptação e Vulnerabilidade e Mitigação da Mudança do Clima, respectivamente).

Entre as principais consequências possíveis, algumas já sendo observadas em todos os cantos do planeta, está o aumento de eventos extremos como tempestades, secas e fortes ondas de calor. O AR6 é ainda mais contundente ao atribuir a responsabilidade pelo atual estágio das mudanças climáticas principalmente à ação humana, portanto está nas mãos da humanidade buscar alternativas a fim de evitar uma calamidade climática em escala global. Uma das saídas é a redução significativa da emissão de gases de efeito estufa (GEE) para a atmosfera.

De acordo com o IPCC, os setores econômicos (i) energético, (ii) de transportes, (iii) industrial e (iv) uso e ocupação do solo são os principais responsáveis pelo aumento das emissões de GEE. Cada um deles tem peculiaridades importantes. No setor energético, há alternativas à queima de combustíveis fósseis, que são a geração de energia fotovoltaica solar e a energia eólica. Elas têm hoje preços competitivos com a geração termoelétrica queimando combustíveis fósseis. Há problemas em relação à intermitência, mas soluções promissoras estão sendo estudadas.

No setor de transportes, tem-se a eletrificação da frota viária como a grande saída, desde que a geração elétrica ocorra de modo renovável – eis o potencial mercado da economia do hidrogênio. Os veículos elétricos são muito mais eficientes do que os de combustão interna. Políticas públicas de incentivo à mobilidade elétrica são necessárias, até que os custos sejam compatíveis com os atuais automóveis a gasolina e diesel. Além disso, incentivos fortes ao transporte público de massa eletrificado são também essenciais.

Na questão das emissões industriais, as possibilidades são muito diferentes para cada segmento, sendo a siderurgia e a produção de cimentos setores notoriamente mais difíceis. Há, contudo, muito espaço para otimizar processos e economizar energia, mantendo a mesma produção. Avanços na engenharia de produtos são necessários em uma nova era de baixas emissões.

No setor de uso e ocupação do solo, que inclui a derrubada de florestas e a agricultura, a redução de emissões também é possível e desejável. Não há maneira mais barata e rápida de reduzir emissões do que

diminuindo o desmatamento de florestas tropicais. Isso pode ser feito rapidamente e com poucos recursos financeiros. As reduções na agropecuária são mais difíceis e complexas. A pecuária é notadamente uma atividade econômica com altas emissões de metano, e é muito difícil reduzir emissões sem diminuir o consumo de carne, por exemplo. Um dos maiores desafios da humanidade é produzir alimentos com emissões zero, pois essa cadeia tem impactos altos nas emissões e difíceis de mitigar.

Diante das perspectivas realistas e preocupantes do IPCC, cientistas das mais diferentes áreas do conhecimento, incluindo a área de Humanidades, dedicam-se a estudar medidas de adaptação e mitigação das mudanças climáticas, em escala global. No primeiro caso, buscam circunscrever as providências necessárias para o “estrago” que já foi feito, e, no segundo, as medidas que possam efetivamente reduzir as emissões de GEE. “Adaptar” aos impactos já observados custa muito mais do que mitigar emissões, que tem efeitos econômicos e sociais e, por isso, deve ser sempre a primeira opção¹.

Mencionar o AR6 do IPCC e todas as questões que preocupam a comunidade científica no que diz respeito às mudanças climáticas, neste livro sobre a economia do hidrogênio e o papel do IPEN, não é, portanto, mera digressão. À luz do exposto no Capítulo *A economia do hidrogênio*, o conceito vem intrinsecamente associado à crescente preocupação com a preservação ambiental, incluindo automóveis elétricos e geração distribuída de energia com maior eficiência, deixando, pois, de ser um tema restrito à comunidade técnico-científica e empresarial.

Como já aludido, as fontes fósseis são finitas, seu consumo é ineficiente, sob o ponto de vista energético, a localização de suas reservas gera conflitos políticos e a queima desses combustíveis gera emissões nocivas ao meio ambiente. Desse modo, pode-se sonhar com uma economia do hidrogênio em um futuro não muito distante. O desafio, agora, é buscar a redução de custos, o aprimoramento da tecnologia para aplicações automotivas, estacionárias e portáteis, a instalação de uma infraestrutura adequada à sua utilização e o aperfeiçoamento da regulação do setor.

Nessa perspectiva, o IPEN e a montadora japonesa Nissan já deram o primeiro passo em 2019, quando assinaram acordo para desenvolver um carro elétrico que não precise ser “carregado”, movido a célula a combustível de óxido sólido (SOFC), que gera energia elétrica a partir da utilização do bioetanol. O Brasil investiu por décadas no etanol de cana-de-açúcar como combustível, e, por contar com uma ampla rede de abastecimento de bioetanol – e ser um dos principais produtores do mundo –, o país tem sido peça-chave para pesquisas quanto à viabilidade do projeto.

Caberá ao grupo de pesquisa liderado por Fabio Coral Fonseca, do IPEN (Figura 1), o desenvolvimento da célula a combustível a etanol. De acordo com o pesquisador, “eletrificar o etanol, um combustível renovável e estratégico para o país, tem um enorme potencial no contexto das novas energias sustentáveis”². Além de ser uma tecnologia com praticamente zero emissão de poluentes pelos veículos, ela é mais fácil de ser adotada justamente porque o Brasil já dispõe de ampla rede de postos de abastecimento de combustíveis. Os atuais carros elétricos não possuem sistema de carregadores de baterias disponíveis em larga escala.

A Nissan realizou o primeiro período de testes com o protótipo real do sistema (Figura 2) entre 2016 e 2017, no Brasil. Os dois veículos e-NV200 equipados com o sistema SOFC testados demonstraram que



1 Pesquisador Fabio Coral Fonseca. Fonte: Acervo do IPEN.

Nessa perspectiva, o IPEN e a montadora japonesa Nissan já deram o primeiro passo em 2019, quando assinaram acordo para desenvolver um carro elétrico que não precise ser “carregado”, movido a célula a combustível de óxido sólido (SOFC), que gera energia elétrica a partir da utilização do bioetanol. O Brasil investiu por décadas no etanol de cana-de-açúcar como combustível, e, por contar com uma ampla rede de abastecimento de bioetanol – e ser um dos principais produtores do mundo –, o país tem sido peça-chave para pesquisas quanto à viabilidade do projeto.

Caberá ao grupo de pesquisa liderado por Fabio Coral Fonseca, do IPEN (Figura 1), o desenvolvimento da célula a combustível a etanol. De acordo com o pesquisador, “eletrificar o etanol, um combustível renovável e estratégico para o país, tem um enorme potencial no contexto das novas energias sustentáveis”². Além de ser uma tecnologia com praticamente zero emissão de poluentes pelos veículos, ela é mais fácil de ser adotada justamente porque o Brasil já dispõe de ampla rede de postos de abastecimento de combustíveis. Os atuais carros elétricos não possuem sistema de carregadores de baterias disponíveis em larga escala.

A Nissan realizou o primeiro período de testes com o protótipo real do sistema (Figura 2) entre 2016 e 2017, no Brasil. Os dois veículos e-NV200 equipados com o sistema SOFC testados demonstraram que



1 Pesquisador
Fabio Coral
Fonseca. Fonte:
Acervo do IPEN.

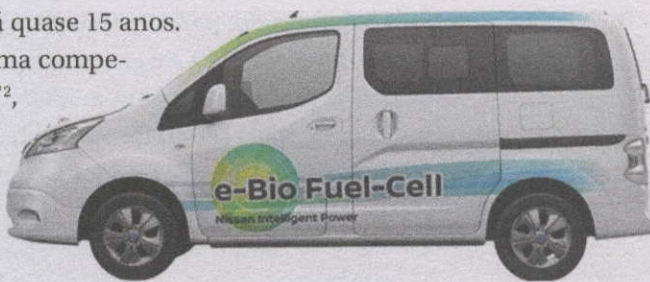
a tecnologia se adapta perfeitamente ao uso cotidiano e ao combustível brasileiro. O IPEN foi escolhido, pela matriz do grupo, para tocar as fases seguintes do projeto por seu pioneirismo nos estudos visando ao uso do etanol em células de combustível, segundo declarou Marco Silva, então presidente da Nissan do Brasil, na ocasião da assinatura do acordo: “O conhecimento do IPEN vai contribuir para uma iniciativa global da marca, que pode beneficiar não só o Brasil, mas todo o mundo”².

Do ponto de vista econômico, trata-se de um projeto de grande interesse do país por se encaixar em sua matriz energética. “Nossa pesquisa é fruto da vocação do Brasil com o etanol. Pouca gente no mundo estuda célula a combustível, e menos ainda célula a combustível a etanol. Nós pesquisamos há quase 15 anos.

A Nissan nos identificou como uma competência para tocar esses estudos”², declarou, à época, Fabio Coral Fonseca. Basicamente, a pesquisa visa otimizar a engenharia do dispositivo eletroquímico do veículo, a fim de barateá-lo e, com isso, disseminar a tecnologia.

Dois aspectos importantes são (i) o fato de se buscar “desplugar” o carro elétrico e, com isso, (ii) deixá-lo imediatamente disponível, sem necessidade de infraestrutura de carregamento de eletricidade, uma vez que será utilizado um combustível já disponível no Brasil, com a vantagem de ser renovável e neutro em CO₂ – portanto, não poluente. Isso porque a tecnologia SOFC conta com um sistema gerador de potência que se utiliza da reação química de diversos combustíveis com oxigênio (ver Capítulo *Células a combustível*).

Em junho de 2021, IPEN e Nissan renovaram o acordo. Um dos próximos objetivos é estudar a possibilidade de integrar o reformador – uma peça importante do sistema – à própria célula a combustível. Além disso, outros estudos buscam soluções para a redução do tamanho do sistema. É uma tecnologia inédita no mercado automobilístico mundial, e era



2 Protótipo do veículo a célula a combustível a etanol da Nissan. Crédito: Foto gentilmente cedida pela Nissan do Brasil.

de esperar que houvesse grande repercussão midiática (*links* apresentados no ANEXO I). Mas os esforços começaram no início do Programa de Células a Combustível do Instituto, pioneiro nos estudos de fontes energéticas eficientes e de baixo impacto ambiental.

O IPEN promoveu novos conhecimentos científico-tecnológicos, inovação com a devida garantia da propriedade intelectual e formação de recursos humanos na área de células a combustível, além de importante participação na política brasileira para o hidrogênio do MME e na organização e operação do Programa de Hidrogênio do então MCT, sucedido pelo MCTI, que incluiu a Inovação em sua sigla (ver Capítulo *O Programa Brasileiro*). A formação de massa crítica, os dois primeiros artigos publicados pelo IPEN no prestigiado periódico nacional *Química Nova*, em 1999 e 2000, e o grande esforço de divulgação do programa e de seus objetivos, tanto na comunidade científica em geral quanto no meio político, ligado à CT&I, foram fundamentais para que se chegasse ao atual estágio da ciência nessa área e sua disseminação em larga escala.

Referências bibliográficas deste anexo

1. SANTOS, J. V. *A humanidade já está perdendo para as mudanças climáticas*: entrevistas com Paulo Artaxo, José Marengo e Marcos Buckeridge. Instituto Humanitas Unisinos, 2021. Disponível em: <https://www.ihu.unisinos.br/159-noticias/entrevistas/611942-a-humanidade-ja-esta-perdendo-para-as-mudancas-climaticas-entrevistas-com-paulo-artaxo-jose-marengo-e-marcos-buckeridge>. Acesso em: 29 nov. 2021.
2. Fonseca, F. C. Comunicação pessoal. [s.d.].