

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**1° Ten LARISSA BARROSO DOS SANTOS
1° Ten VINÍCIUS JARDIM GOMES SANTOS**

**ESTUDO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL PARA APLICAÇÕES FUTURAS NO
EXÉRCITO BRASILEIRO**

Rio de Janeiro

2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

1° Ten LARISSA BARROSO DOS SANTOS

1° Ten VINÍCIUS JARDIM GOMES SANTOS

**ESTUDO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL PARA APLICAÇÕES FUTURAS NO
EXÉRCITO BRASILEIRO**

Projeto de Final de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Elétrica do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a graduação em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Cláudio Canto dos Santos, Maj, M.C.

Rio de Janeiro

2016

c2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

355 Dos Santos, Larissa Barroso

S237e Estudo de células a combustível para aplicações futuras no Exército Brasileiro / Larissa Barroso dos Santos, Vinícius Jardim Gomes Santos; orientados por Cláudio Canto dos Santos – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2016.

75p. : il.

Projeto de Fim de Curso (PROFIC) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

1. Curso de Engenharia Elétrica – Projeto de Fim de Curso. 2. Exército brasileiro. 3. Energia elétrica. I. Santos, Vinícius Jardim Gomes. II. Santos, Cláudio Canto dos. III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

LARISSA BARROSO DOS SANTOS - 1° Ten

VINÍCIUS JARDIM GOMES SANTOS - 1° Ten

**ESTUDO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL PARA APLICAÇÕES FUTURAS NO
EXÉRCITO BRASILEIRO**

Projeto Final de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Elétrica do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Eletricista.

Orientador: Prof. Claudio Canto dos Santos, Maj QEM/ELE.

Aprovado em 5 de Outubro de 2016 pela seguinte Banca Examinadora:

Claudio Canto dos Santos - Maj QEM/ELE

Eumir Salgado Vergara - Maj QEM/ELE

Sandro Santos de Lima - Maj QEM/ELE

RIO DE JANEIRO

2016

Aos meus pais e namorado que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até essa etapa da minha vida.

Larissa Barroso dos Santos

A Deus, que sempre me abençoa e me dá força para vencer a cada dia.

A toda minha família, em especial meus pais, minha esposa, minha filha e minha irmã, que sempre me deram todo apoio, amor e carinho para que eu chegasse a essa grande conquista.

Vinícius Jardim Gomes Santos

AGRADECIMENTOS - Larissa Barroso dos Santos

Agradeço em primeiro lugar a Deus que me abençoou e me deu forças para concluir minha formação nesse instituto, ao Major Claudio Canto dos Santos, nosso orientador, tendo grande importância no desenvolvimento desta monografia.

Agradeço também aos meus pais e irmão que sem eles esta conquista não seria possível, sendo fontes de inspiração e alicerce da minha formação; ao meu amigo e companheiro, Eduardo Decol, que de forma especial e carinhosa me deu força e coragem, sempre apoiando nos momentos de dificuldades. Por fim ao colega e amigo Vinicius Santos que foi essencial para a elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS – Vinícius Jardim Gomes Santos

A Deus toda a glória desta conquista, pois sem sua benção, força e proteção, jamais teria chegado até aqui.

Ao Instituto Militar de Engenharia, todos os professores, em especial meu orientador Claudio Canto dos Santos.

Aos meus pais, minha irmã, minha companheira Aline Zaccaro, minha filha Valentina Santos e toda a minha amada família, que além de me darem todo apoio e carinho, são a minha força e a minha alegria.

Aos colegas e companheiros de turma, minha amiga Larissa Barroso, fundamental para o desenvolvimento desta monografia, e todos que contribuíram não apenas para a minha formação nesta casa de excelência, mas também na formação do meu caráter e meu amadurecimento.

SUMÁRIO

LISTA DE LUSTRAÇÕES.....	10
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE SIGLAS.....	12
1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Considerações Gerais.....	15
1.2 Objetivos.....	16
1.3 Estrutura do Trabalho.....	16
2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	17
2.1 Histórico.....	17
2.2 Cenário Mundial.....	17
2.3 Cenário Brasileiro.....	20
2.4 Perspectivas de Mercado.....	22
2.5 Regulamentações, Códigos e Padrões.....	24
2.6 Princípio de Funcionamento.....	25
2.7 Emprego Energético do Hidrogênio.....	28
3 CÉLULA A COMBUSTÍVEL: ESTADO DA ARTE.....	31
3.1 Tipos de Células Combustível.....	31
3.1.1 Célula a Combustível do Tipo de Membrana de Polímero Eletrolítico.....	32
3.1.2 Célula a Combustível Tipo Metanol Direto.....	33
3.1.3 Célula a Combustível do Tipo Alcalino.....	34
3.1.4 Célula a Combustível do Tipo Ácido Fosfórico.....	35
3.1.5 Célula a Combustível do Tipo Carbonato Fundido.....	36
3.1.6 Célula a Combustível do Tipo Óxido Sólido.....	37
3.2 Comparativo entre as Células Combustíveis.....	38
3.3 Sistemas de Células Combustíveis.....	39

3.3.1	Empilhamento de Células Combustíveis.....	39
3.3.2	Processador de Combustível.	40
3.3.3	Condicionador de Energia.....	40
3.3.4	Umidificadores.....	40
3.3.5	Conversores CC-CA.....	40
3.4	Reforma Catalítica.	41
3.4.1	Reforma a vapor.....	41
3.4.2	Reforma Autotérmica.....	42
3.4.3	Reforma por Oxidação Catalítica.....	43
3.4.4	Reforma Seca.....	44
3.4.5	Reforma com Membrana.....	44
3.4.6	Reforma do Etanol.....	45
4	POSSIBILIDADE DE APLICAÇÃO NO EXÉRCITO BRASILEIRO	47
4.1	Exemplos de Aplicação nas Forças Armadas Americanas.....	47
4.2	Cenário Atual do Exército Brasileiro.....	53
4.2.1	Grupo Gerador a Diesel.....	54
4.2.2	Vibrações e Ruídos do Grupo Gerador a Diesel.....	55
4.2.3	Calor Irradiado pelo Motor do Grupo Gerador a Diesel.....	55
4.3	Sugestões de Aplicação.....	56
4.4	Comparação entre Gerador a Diesel e Células a Combustível.....	61
5	CONCLUSÕES	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 Evolução da oferta da energia da cana-de-açúcar, principal matéria prima para a produção de biocombustível, no Brasil.

FIG. 2.2 Esquema de célula combustível.

FIG. 3.1 Esquema de tipos de células combustíveis e seus fatores.

FIG. 3.2 Esquema das reações eletroquímicas da célula a combustível do tipo ácido fosfórico.

FIG. 3.3 Estágios de desenvolvimento tecnológico de células a combustível no Brasil e no mundo.

FIG. 3.4 Esquema das reações eletroquímicas da da reforma com membrana.

FIG. 4.1 Gráfico de peso por missão, em quilogramas, como função da duração da missão, em horas, para a bateria de lítio BA - 5590 e diferentes células a combustível.

FIG. 4.2 Protótipo de veículo de comando e controle com unidade geradora de energia de 2kW a célula a combustível.

FIG 4.3 Protótipo de célula a combustível de metanol direto de 60W.

FIG 4.4 Protótipo de veículo submarino não tripulado utilizando células a combustível.

FIG. 4.5 Modelo da célula a combustível XX55™.

FIG. 4.6 Célula a combustível SCALABLE BLADE 0-165W.

FIG. 4.7 Célula a combustível JENNY 1200 associada a um gerenciador que fornece energia para um laptop e baterias e um cartucho de metanol.

FIG. 4.8 Célula a combustível JENNY 600S fornecendo energia para um sistema rádio e um computador.

FIG 4.9 Demonstração do sistema JENNY ND terra.

FIG. 4.10 Gráfico da eficiência de conversão das principais tecnologias de geração de energia elétrica.

FIG. 4.11 Gráfico comparativo entre as emissões em g/kWh de mecanismos distintos de geração de energia elétrica.

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Alguns dos investimentos públicos e privados de células a combustível.

TAB. 2.2 Previsão de mercado para as células a combustível no Estados Unidos e no Mundo.

TAB. 2.3 Principais processos de geração de hidrogênio

TAB. 2.4 Densidade energética e densidade para diversas formas de armazenamento de hidrogênio.

TAB. 3.1 Comparativo entre células combustíveis.

TAB. 4.1 Quantidade de calor irradiado por um moto-gerador a diesel em percentual do calor do combustível injetado.

TAB. 4.2 Tabela comparativa entre as características e o custo de células a combustível e diferentes geradores abastecidos com óleo diesel.

LISTA DE SIGLAS

NASA	National Aeronautics and Space Administration
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell (Célula a combustível do tipo óxido sólido)
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (Célula a combustível do tipo de membrana de polímero eletrolítico)
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell (Célula a combustível do tipo ácido fosfórico)
MCFC	Molten Carbonate (Célula a combustível do tipo carbonato fundido)
AFC	Alkaline Fuel Cell (Célula a combustível do tipo alcalino)
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell (Célula a combustível tipo metanol direto)
PEM	Polymer electrolyte membrane (Membrana de polímero eletrolítico)
ISO	International Organization for Standardization
IEC	International Electrotechnical Commission
MCT	Ministério de Ciência e Tecnologia
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
CaC	Células a Combustível
PROCaC	Programa Brasileiro de Sistemas de Células a Combustível
GM	General Motors
UUV	Unmanned undersea vehicles
NRL	US Naval Research Laboratory
ONR	Office of Naval Research
DARPA	Defense Advanced Research Projects Agency
LANL	Los Alamos National Laboratory
ARO	Army Research Office
IPHE	International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells
CERDEC Center	Army Communications, Electronics Research Development and Engineering

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar as células a combustível como meio alternativo de obtenção de energia elétrica, dando maior ênfase para uma possível aplicação futura destas para o Exército Brasileiro. Com isso, buscou-se um forte embasamento teórico em todo o sistema de geração por meio de células a combustível, desde a obtenção do hidrogênio, seu principal combustível, até a utilização do sistema de conversão CC-CA.

Com relação às possíveis aplicações no Exército Brasileiro, a tecnologia apresenta potencial, já sendo utilizada por Forças Armadas de nações amigas como meio de abastecimento portátil. Contudo, ainda são necessários investimentos na redução de processos, além da definição das doutrinas as quais as células estariam inseridas.

Por fim, o trabalho desenvolvido aponta que a geração de energia elétrica com células a combustível mostra-se uma possível alternativa para uma futura substituição de grupos geradores ou, até mesmo, uma utilização conjunta destes em atividades militares de campanha. Todavia, o mercado brasileiro ainda encontra-se pouco receptivo a tal inovação devido aos altos custos de obtenção e armazenamento de hidrogênio.

Palavras chave: Células a combustível, hidrogênio, energia elétrica.

ABSTRACT

This work aimed to study the fuel cells as an alternative to obtain power, with a greater focus to the possible future application of these to the Brazilian Army. Thus, we sought a strong theoretical foundation in the entire generation system using fuel cells, from obtaining hydrogen, until the use of DC-AC conversion systems.

Regarding the possible applications in the Brazilian Army, the technology has potential and it is already used by the armed forces of allied nations as a portable supply power. However, investments are still needed to reduce costs and processes, in addition, it is necessary to define the doctrines which the cells would be inserted.

Finally, the work shows that the generation of electricity with fuel cells has shown a strong renewable a possible alternative of power generation for the future of the Brazilian electrical system, as well as a great potential for future replacement of the generators, or even a joint use of these. However, the Brazilian market still is unreceptive to such innovation due to the high costs of obtaining and storage of hydrogen, the cells, and the hydrogen storage difficulties.

Keywords: fuel cells, hydrogen, electricity

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

No atual cenário mundial, no qual fenômenos decorrentes do aquecimento global incentivam a busca por fontes de energia com baixa emissão de gases poluentes, aumentou-se o interesse na pesquisa de métodos alternativos de obtenção de energia elétrica através das energias solar, eólica, nuclear e química.

Contudo, os métodos de geração alternativos, em sua maioria com menores impactos ambientais e ecologicamente corretos, encontram como barreira a dificuldade de armazenamento da energia convertida para um uso posterior. A principal solução são os acumuladores químicos ou baterias que, embora eficazes, possuem grandes restrições em seu número de ciclos de carga e descarga, além de volume e peso elevados.

Outra prática de armazenamento de energia é o processo de obtenção de hidrogênio por meio da eletrólise da água, onde este pode ser comprimido e estocado para posterior conversão por meio de células a combustível.

No caso das campanhas e manobras de adestramento de tropas militares, o fornecimento de energia torna-se inviável por meio exclusivo de baterias, pois seu peso e tamanho trariam restrições logísticas.

Assim, a solução adotada para tal necessidade foi o uso de grupos geradores que, apesar de apresentar maior mobilidade e atender a necessidade energética, causa uma grande exposição dos militares devido a seu alto nível de ruído sonoro e sua elevada quantidade de calor liberado.

Desta forma, as células a combustível podem ser analisadas como uma alternativa para o fornecimento de energia elétrica de forma eficaz e discreta para atividades de campanha do Exército Brasileiro.

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é o de estudar modelos de células a combustível como futura alternativa na geração de energia elétrica em atividades operacionais do Exército Brasileiro (EB).

O trabalho também compara as vantagens e desvantagens da utilização de células a combustível em relação aos motores de combustão interna a diesel, utilizados atualmente em ações militares de campanha.

1.3 Estrutura do Trabalho

O presente trabalho está dividido em 5 capítulos, organizados da seguinte forma:

O Capítulo 2 apresenta o desenvolvimento das células combustíveis ao longo dos anos, um breve panorama desta tecnologia no cenário mundial e brasileiro, os princípios básicos de funcionamento desta tecnologia e as formas de obtenção e armazenamento do hidrogênio.

No Capítulo 3 realizou-se uma análise do estado da arte dos principais tipos de células a combustível, apontando as características e aplicações, além dos principais tipos de reformas catalíticas e etapas contidas em um sistema de células a combustível.

Já o Capítulo 4 apresenta as possíveis formas de aplicação de células a combustíveis em alguns ambientes operacionais do Exército Brasileiro, baseando-se não apenas nos estudos desenvolvidos, mas também nas experiências de sucesso No exército Americano. Ademais, é realizada uma comparação das vantagens e desvantagens desta tecnologia em relação aos geradores a diesel utilizados atualmente na força terrestre brasileira.

Finalmente no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões, recomendações e propostas para trabalhos futuros.

2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

2.1 Histórico

A primeira célula combustível foi construída em 1839 por Sir William Grove, utilizando eletrodos de platina e eletrólito de ácido sulfúrico. Posteriormente, em 1890, William White Jacques substituiu aquele eletrólito pelo de ácido fosfórico. Ambos os dispositivos desenvolvidos apresentavam uma densidade de corrente muito baixa (RIVERA et al, 2007).

Na década de 1930, Dr. Francis Bacon desenvolveu uma célula combustível com a capacidade de produzir corrente com uma densidade de 1000 mA/cm^2 a 0.8V; utilizou um eletrólito alcalino, o que deu nome ao equipamento: célula combustível alcalina (*Alkaline Fuel Cell - AFC*). Essa célula foi escolhida pela *National Aeronautics and Space Administration - NASA* na década de 60, como fonte de energia para as missões lunares Apollo (RIVERA et al, 2007).

Na década de 50, a *General Electric, GE*, desenvolveu a célula a combustível do tipo de membrana de polímero eletrolítico nos Estados Unidos para o projeto espacial *Gemini* da *NASA*. Até a década de 1980, o desenvolvimento dessas células estagnou, sendo retomado pela *Ballard*, empresa que atualmente ainda fabrica essas células combustíveis.

Durante a década de 1960, foram desenvolvidos novos eletrólitos, formando a base para os diferentes tipos de células combustíveis disponíveis atualmente.

Até a década de 1980, as pesquisas nessa área foram executadas por iniciativas governamentais, laboratórios independentes, universidades e algumas pequenas companhias. Entretanto, na década de 1990, ocorreu uma expansão nessas pesquisas e uma grande quantidade de companhias se envolveu no desenvolvimento de células combustíveis.

2.2 Cenário Mundial

Nos últimos anos, tomou força no cenário mundial o conceito de geração de energia limpa e eficiente. Assim, as células a combustível ganharam força e as pesquisas para inserção e expansão desta alternativa de geração na indústria e nas empresas de C&T avançaram. Tais

estudos buscam principalmente a diminuição dos custos do processo, o aumento da eficiência dos equipamentos, e a redução de seu peso e volume. Além disso, busca-se no contexto mundial restringir as emissões de poluentes e o desperdício de combustíveis fósseis.

Em 2003, foi estabelecido a *International Partnership for Hydrogen and Fuel Cell (IPHE)*, parceria Internacional para Hidrogênio e Células a Combustível cujo objetivo foi facilitar e acelerar a transição para energia limpa e eficiente. Cada um dos países pertencentes a essa parceria está comprometido a colaborar para desenvolver a comercialização das células em um esforço para melhorar a segurança e a eficiência dos seus sistemas de energia, a fim de atender objetivos ambientais e gerar crescimento econômico. Entre os 19 países, estão: Alemanha, Brasil, Estados Unidos, Índia e China (INTERNATIONAL PARTNERSHIP FOR HYDROGEN AND FUEL CELL, 2014).

Para CHUM (2002), passou-se a reconhecer o hidrogênio como o vetor energético do futuro; assim foram realizados, a nível mundial, diversos investimentos de grande porte nesse setor. Estes se multiplicam a cada ano, especificamente na América do Norte (EUA e Canadá), Europa (representada por cerca de 20 países) e Ásia (Japão, China e Coreia).

A tabela 2.1 mostra alguns dos investimentos citados:

Tabela 2.1: Alguns dos investimentos públicos e privados em células a combustível.

Investidor	Áreas beneficiadas	Total de investimentos	Período
Governo Federal Americano pelo <i>Hydrogen Technical Advisory Panel U.S.DOE*</i>	Programas de P&D e demonstração para sistemas de hidrogênio e células a combustível	US\$ 150 milhões	1999
DOE – FreedomCAR	Novo programa do <i>Office of Energy Efficiency and Renewable Energy</i>	US\$ 162 milhões	proposto 2002
DOE – SOFC e MCFC	Dentro do <i>Office of Fossil Energy</i>	US\$ 49,5 milhões	proposto 2002
Estado de Ohio - EUA	P&D, demonstração, capacitação profissional, empréstimos (juros abaixo do mercado)	US\$ 103 milhões	2002 até 2005
<i>Fuel Cells Canada</i> – associação entre governo e empresas	Programas de P&D e demonstração	US\$ 19,5 milhões	2001-2002
Governos de países europeus e União Européia (EU) – análise feita pela <i>Associação Francesa de Hidrogênio</i>	Alemanha, França, UE, Itália, Suécia, Islândia, Holanda, Noroega, Espanha, Reino Unido, Suíça, Finlândia, Áustria, Portugal, Grécia, Dinamarca	US\$ 190 milhões Alemanha US\$90 milhões, França US\$35 milhões	2000
<i>Indústria Daimler Chrysler</i>	Companhia cita seu investimento privado	US\$ 1500 milhões	2001-2004

Fonte: CHUM , 2002.(Adaptado)

No cenário mundial as tecnologias de células a combustível estão em diversos níveis de desenvolvimento. Enquanto algumas pesquisas são abandonadas devido a problemas que vão desde ao alto valor de pesquisa e desenvolvimento até problemas de durabilidade, sensibilidade a contaminantes, outras apresentam um avanço acelerado. Como exemplo de sucesso pode-se citar as empresas *Ballard Power Systems*, a *Siemens*, a *Fuel Cell Energy*, e a *UTC Fuel Cells (United Technologies Corporation)* que já possuem exemplares disponíveis comercialmente, embora ainda com custo elevado, (CHUM, 2002).

Em 2014, o mercado de células a combustível entregou trinta e cinco mil sistemas, representando um crescimento anual de aproximadamente 30% desde 2010. Durante o mesmo ano, o mercado global de hidrogênio produziu mais de cinquenta e cinco megatoneladas de hidrogênio, demonstrando a importância desse vetor energético (IPHE, 2014).

2.3 Cenário Brasileiro

Com uma produção energética fortemente voltada para os recursos hídricos e termelétricos, o Brasil avança nas pesquisas de células a combustível por meio de iniciativas de empresas, institutos de pesquisa e universidades apoiadas pelas concessionárias, montadoras de automóveis e pelo Governo (Vargas et al, 2006).

Tais pesquisas envolvem a determinação do melhor combustível a ser utilizado, o tipo de célula mais indicado para tal aplicação e o armazenamento mais eficiente. Neste contexto, destaca-se o uso do etanol, ou bioetanol, obtido por meio da cana-de-açúcar como fonte de hidrogênio para as células. Justifica-se tal preferência devido ao fácil armazenamento do etanol, por ser um combustível líquido, e sua baixa toxicidade. A figura 2.1 mostra o crescimento da oferta e da produção da energia da cana-de-açúcar para os próximos 30 anos, muito em virtude da produção de bicomcombustíveis. Sendo um indicativo de que a utilização do etanol como combustível para as células apresentaria benefícios por ter a logística de comercialização estabelecida, facilitando sua implementação no Exército Brasileiro.



Figura 2.1: Evolução da oferta da energia da cana-de-açúcar, principal matéria prima para a produção de biocombustível, no Brasil.

Fonte: COPENHAGEN (2015).

Conforme LINARDI (2010), o Brasil já possui algumas empresas desenvolvedoras de células para caráter estacionário, automobilístico e portátil. Sendo as principais empresas AES Eletropaulo, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), a *Unitech*, a *Novocell*, a *Hytron* e a Universidade de São Paulo.

Em 2002, o Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) encomendou ao Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) um trabalho para identificar as competências para o desenvolvimento de sistemas de células a combustível no Brasil. Concluiu-se que seria necessário estruturar um programa para realizar o desenvolvimento do projeto. No mesmo ano, foi lançado o Programa Brasileiro de Sistemas de Células a Combustível (PROCaC), do MCT, com o intuito de organizar uma rede de pesquisas e promover ações integradas e cooperadas, que viabilizassem o desenvolvimento nacional da tecnologia (DE ANDRADE et al, 2015).

Depois da criação do PROCaC no ano de 2002, não foram realizados avanços significativos até 2005, quando foram investidos dois milhões de reais, um montante relevante proveniente da Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) (MATOS, 2009).

Em 2005, o MCT alterou o nome do programa para Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio (ProH2) para abranger também o hidrogênio.

Até 2007, foram executados cerca de 290 projetos na área de pesquisa em células a combustível e hidrogênio com financiamento público, num total de R\$133 milhões (MATOS, 2009).

De acordo com DE ANDRADE (2015), atualmente no Brasil, as pesquisas e desenvolvimentos em células a combustível no Brasil concentram-se principalmente em três áreas:

- Pesquisas em células a combustível de membrana de polímero eletrolítico (PEMFC);
- Células a combustível de óxido sólido (SOFC) e
- Reforma do etanol para a produção de hidrogênio e catalisadores (CGEE, 2010).

2.4 Perspectivas de Mercado

As células a combustível surgiram como uma forte alternativa de geração de energia eficiente e ecológica, podendo reduzir dois problemas atuais presentes na sociedade: agressão ao meio ambiente e o esgotamento de fontes não-renováveis de energia. Neste cenário, os avanços na tecnologia e no investimento das células a combustível são cada vez mais frequentes.

Tais avanços podem ser melhor abordados se divididos em três tipos de aplicação de célula a combustível: estacionária, veicular e a tecnologia portátil.

Aplicações estacionárias são aquelas voltadas para o fornecimento de energia elétrica para instalações fixas, onde o principal combustível é o gás natural.

De acordo com LINARDI (2010), as expectativas referentes à expansão tecnológica das células a combustível para aplicações estacionárias podem ser separadas em dois grupos: para módulos de 1 a 100 kW e acima de 100 kW. Sendo as primeiras células disponibilizadas no mercado no início da década de 80, e as segundas, sendo desenvolvidas pela Empresa UTC e pela empresa japonesa *Fuji Electric*.

Atualmente outras grandes indústrias e produtoras de tecnologia como a *Siemens-Westinghouse*, a empresa norte americana *FuelCell Energy*, e a alemã MTU entraram no ramo da produção de células de grande porte.

No Brasil, as principais empresas de pesquisa e desenvolvimento de células a combustível são a *Eletrocell*, *Unitech* e a *Novocell*, produzindo instalações de 5 a 50 kW. Na década de 90 iniciou-se a produção de células com objetivo da geração residencial, contudo os valores elevados de tal tecnologia ainda bloqueiam seus avanços. Contudo as pesquisas e avanços permitem que se estipule uma meta a longo prazo de um custo mais acessível para esta aplicação, permitindo que as residências tenham 80% de sua demanda energética fornecida pelas células e o restante suprido pela concessionária de energia nos horários de pico.

As principais vantagens no uso de células para geração distribuída são:

- Possibilidade de utilização contínua;
- Baixa manutenção;
- Ausência de emissões;
- Possibilidade de uso de diversos combustíveis;
- Alta eficiência para sistemas de cogeração.

Outro importante setor de utilização das células a combustível é o automobilístico, onde aplicam-se as células veiculares, que caracterizam-se principalmente pela baixa temperatura de operação. A título de exemplo pode-se citar as células de membrana polimérica, que são uma importante alternativa para os motores de combustão interna, apresentando flexibilidade de acionamento, robustez, baixa emissão de poluentes, alta eficiência e elevada densidade de potência (LINARDI, 2010), como *Toyota*, *Ford* e *GM* atualmente, muitas montadoras de automóveis demonstram interesse em veículos elétricos que funcionam a base de células a combustível.

Outro setor onde se projeta uma futura utilização de células a combustível é o aeronáutico. Amplamente utilizadas em aplicações aeroespaciais, seu uso poderá ser estendido para aviões. O primeiro experimento com esse caráter, denominado *Antares DLR-H2*, foi realizado na Alemanha em 2009. O equipamento voou por 10 minutos, atingindo até 170 km/h com eficiência de 44%, o dobro da alcançada pelos motores a querosene convencionais e sem emissão de CO₂ (WANDSCHEER, 2009).

Por fim, as células portáteis, que são destinadas ao abastecimento de aparelhos e sistemas únicos, tem diversas aplicações em ambientes operacionais, nos quais se necessita mobilidade e robustez.

A aplicação para fins militares está mais voltada para aparelhos e sistemas portáteis como sistemas de comunicação, laptops e fontes para uso isolado, assim como a substituição de pilhas e baterias.

2.5 Regulamentações, Códigos e Padrões

Uma das maiores barreiras para a comercialização de hidrogênio e de células a combustível é a falta de regulamentações, códigos e padrões globalmente reconhecidos. A *International Organization for Standardization* (ISO) e a *International Electrotechnical Commission* (IEC), estabeleceram padrões internacionais ou conclusões iminentes que devem ser utilizados como base para a criação dos padrões dos países membros do acordo sobre Barreiras Técnicas ao Comércio, usualmente citado como *Technical Barriers to Trade Agreement*.

A medida que um número crescente de células a combustível são desenvolvidas perto da maturidade comercial, há uma preocupação em toda a cadeia de suprimentos e partes associadas de várias indústrias que o ritmo de comercialização irá ultrapassar o lento processo de construção das legislações. A formulação de novas diretrizes regulamentadoras passa por diversas fases, desde as discussões, rascunhos e modificações.

Atualmente, a construção de regulamentações, códigos e padrões internacionais estão em diferentes níveis de desenvolvimento. Alguns estão em primeiro esboço e outros já estão publicados, como a ISO/TR 11954:2008 que descreve os procedimentos de testes para medir a velocidade máxima em estrada de veículos de passageiros movidos a célula a combustível.

O ISO ainda apresenta poucos padrões internacionais sobre células a combustível, e os publicados focam no uso de células a combustível para o transporte. Já a IEC possui diversas publicações que fornecem uma uniformização nas terminologias, definições e equações relacionadas a essa tecnologia para todas as aplicações, como uso para fornecimento estacionário e, para fontes portáteis. Ainda há publicações que fornecem os requisitos mínimos de segurança e

desempenho e que delimita aspectos operacionais e ambientais de células a combustível estacionárias.

Aos poucos, regulamentações, códigos e padrões internacionais estão emergindo, mas o processo de padronização é um processo historicamente lento, que pode ser acelerado por um envolvimento mais ativo pelas partes afetadas e pelo investimento substancial. Esse não é um aspecto simples da tecnologia de células a combustível, entretanto, o engajamento no desenvolvimento dessa área pode facilitar o futuro da comercialização e da disseminação das células.

2.6 Princípio de Funcionamento

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que utilizam energia química do hidrogênio ou de outro combustível para produzir energia elétrica e térmica. Na figura 2.2 está um esquemático de uma célula a combustível que utiliza hidrogênio como vetor energético:

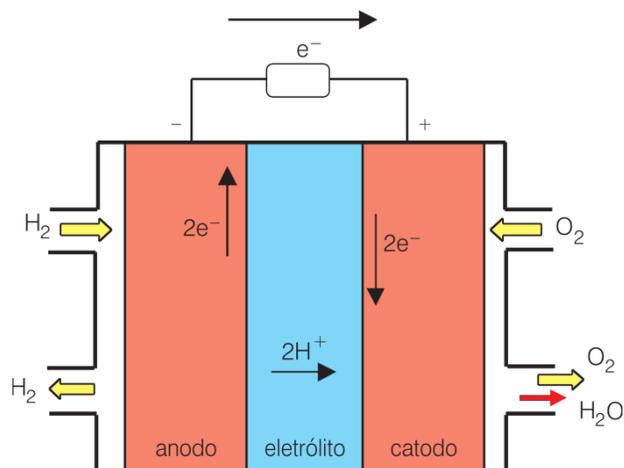
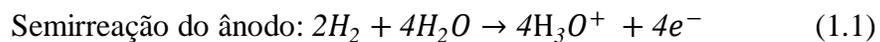
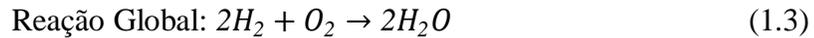
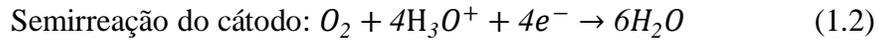


Figura 2.2: Esquema de célula combustível. [VILLULLAS et al., 2002]

A conversão da energia química do hidrogênio em energia elétrica e calor ocorre por meio de duas semi-reações eletroquímicas em dois eletrodos, separados por um eletrólito, como esquematizado na figura 2.2.





O funcionamento das células combustíveis é similar ao de baterias, por utilizar um insumo energético e um oxidante para abastecer os eletrodos; no caso das células, são hidrogênio e oxigênio, respectivamente. Além disso, a corrente fornecida por essas células é contínua, necessitando de um conversor para transformá-la em alternada.

Uma alternativa para a utilização do hidrogênio como insumo energético é a utilização de reformadores, que possibilitam flexibilidade na escolha do combustível a ser utilizado. O reformador realiza a reforma catalítica de hidrocarbonetos leves e pesados, tendo como finalidade principal a produção de hidrogênio.

As células de combustível de hidrogênio podem ser utilizadas em uma ampla gama de aplicações, como transporte, geração distribuída de energia, fonte de energia emergencial, portátil e estacionária. Na geração distribuída, através da cogeração, as células são capazes de produzir energia elétrica e térmica próximo aos centros de consumo, sendo alternativas de substituição de fontes de geração distribuída baseadas em combustíveis fósseis.

Além disso, as células combustíveis apresentam diversos benefícios em comparação com as atuais tecnologias baseadas em combustão, tais como: baixa emissão de poluentes, flexibilidade de combustível, maior eficiência em relação a motores a combustão, emissão apenas de água como produto, não poluindo o meio ambiente, não existência de partes móveis, operação sem ruído, flexibilidade na instalação (SOUZA, 2005).

Para melhor avaliar as características do funcionamento das células a combustível deve-se realizar o equacionamento da eficiência daquelas, sendo necessário inicialmente compreender os conceitos relacionados às células eletroquímicas e galvânicas.

A célula eletroquímica é um dispositivo utilizado para gerar uma força eletromotriz num condutor que separa reações cujos elétrons são transferidos e circulam por um circuito externo. Segundo LINARDI (2010), as células eletroquímicas são divididas em células eletrolíticas, nas quais elétrons são fornecidos para possibilitar reações não espontâneas; e em células galvânicas, que, através de reações espontâneas de oxirredução, elétrons são fornecidos para gerar eletricidade. As células a combustível são classificadas como células galvânicas a combustível, pois os reagentes são fornecidos continuamente pelo meio externo.

Numa célula galvânica, as reações químicas que ocorrem em seus reatores são irreversíveis, os reagentes e produtos entram em contato, provocando reações que tendem ao equilíbrio (LINARDI, 2010). Sendo a energia total liberada por esses processos medida pela variação da entalpia (ΔH), essa energia se manifesta pelo calor trocado com o meio externo (Q_p), desconsiderando-se o trabalho elástico.

$$\Delta H = Q_p \quad (2.1)$$

Sabendo que a variação da energia livre de Gibbs, ΔG , em reações irreversíveis é definida por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

ΔG e $T\Delta S$ se manifestam na forma de calor, sendo T a temperatura e ΔG a variação da entropia em uma reação. Nas células galvânicas, ΔG aparece sob a forma de trabalho elétrico e $T\Delta S$ sob a forma de calor trocado reversivelmente com o meio externo (LINARDI, 2010). Dessa forma, ΔG representa o trabalho útil máximo, já que $T\Delta S$ sempre se manifesta na forma de calor.

Portanto, a fração da energia química dos reagentes que é transformada em energia elétrica é dada pela seguinte relação:

$$\eta_{m\acute{a}x} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.3)$$

sendo denominada eficiência termodinâmica máxima.

Para Linardi (2010), o cálculo da eficiência total de uma célula galvânica, η_T , ainda é necessário levar em consideração as eficiências eletroquímica η_{el} ; faradaica, η_f ; e do sistema, η_s :

$$\eta_T = \eta_{m\acute{a}x} \cdot \eta_{el} \cdot \eta_f \cdot \eta_s \quad (2.4)$$

A eficiência faradaica é a relação entre a corrente de operação da célula e a corrente teórica esperada com base na quantidade de reagentes consumidos.

A eficiência do sistema inclui perdas e ganhos com necessidade energia para bombeamento, aquecimento, resfriamento, compressão, etc.

A eficiência eletroquímica compara o potencial de operação da célula galvânica com o seu potencial de equilíbrio:

$$\eta_{el} = \frac{\Delta G}{\Delta G^a} \quad (2.5)$$

Sabendo que a relação entre a energia livre de Gibbs (ΔG) e o potencial (E) da célula é dada por:

$$\Delta G = -nFE \quad (2.6)$$

sendo n o número de elétrons envolvidos na reação e F a constante de Faraday, a eficiência eletroquímica pode ser escrita como:

$$\eta_{el} = \frac{E}{E^0} \quad (2.7)$$

2.7 Emprego Energético do Hidrogênio

Nesta seção são apresentados o emprego energético do hidrogênio, suas principais características, métodos de produção.

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante no universo; entretanto sua presença na atmosfera terrestre é pequena, sua concentração é menor que 0,1%. Dessa forma, não é possível obtê-lo pela simples extração dos gases atmosféricos.

A obtenção desse elemento envolve a extração de outras substâncias e a separação na forma de moléculas independentes. Esse processo pode ser realizado de diversas formas, utilizando fontes de energia tais como: energia solar, eólica, nuclear, o carvão, o petróleo e derivados de biomassa, etanol e metanol. Por não se tratar de uma fonte primária de energia presente livre na natureza, o hidrogênio precisa ser manufaturado; sendo assim considerado uma forma secundária de energia, um vetor energético (FERREIRA, 2008).

Em muitos países tem se pesquisado muito acerca de energias renováveis, devido aos grandes impactos causados pelos produtos das queimas de combustíveis fósseis ao ambiente e aos seres humanos. Neste contexto, o hidrogênio se destaca como um importante vetor energético e alternativa para o futuro da energia sustentável. Atualmente, a principal utilização do hidrogênio é como insumo na indústria química, petroquímica e siderúrgica, tendo pouco emprego energético. Contudo, mesmo sendo utilizado como insumo, este elemento precisa passar pelo processo de manufatura.

O hidrogênio pode ser manufaturado por diversos processos, incluindo a utilização de fontes fósseis e renováveis. Na Tabela 2.3, estão indicados os principais métodos de obtenção de hidrogênio.

Tabela 2.3: Principais processos de geração de hidrogênio

Processo	Insumo básico	Fonte primária de energia
Eletrólise	Água	Eletricidade
Reforma a vapor de hidrocarbonetos	Hidrocarbonetos leves (metano, nafta) + Água	Calor gerado pela queima de hidrocarbonetos
Oxidação parcial de óleos pesados	Hidrocarbonetos Pesados + Água	Calor gerado pela queima de hidrocarbonetos
Oxidação parcial do carvão	Carvão + Água	Calor gerado pela queima de carvão
Termoquímica	Água	Calor gerado por usinas nucleares/energia solar
Quebra da água a altas temperaturas	Água	Calor gerado por usinas nucleares/energia solar
Eletrólise fotovoltaica	Água	Radiação fotovoltaica

Fonte: FERREIRA, 2008.

Segundo FERREIRA (2008), atualmente, apenas três sistemas de armazenamento de hidrogênio podem ser empregados em escala industrial, são eles: gás comprimido, hidrogênio líquido que requer temperaturas criogênicas de -253°C e armazenamento em compostos intermediários que envolvem hidretos metálicos.

Os métodos de armazenamento existentes buscam alcançar a máxima densidade volumétrica, usando a menor quantidade de material adicional possível. À temperatura e à pressão ambiente, 1 kg de hidrogênio equivale a 11m^3 ; dessa forma, para armazená-lo é necessário aplicar trabalho para comprimir o gás, diminuir sua temperatura para menor que a temperatura crítica ou reduzir a repulsão de suas moléculas através da interação com outro material.

O hidrogênio apresenta uma energia química por massa aproximadamente três vezes superior que outros combustíveis químicos, os hidrocarbonetos líquidos apresentam em média 43MJ kg^{-1} . Entretanto, a densidade energética do hidrogênio é muito baixa se comparada com a da gasolina e com de outros hidrocarbonetos. A Tabela 2.4 apresenta a densidade energética e a densidade para diferentes formas de armazenamento de hidrogênio.

Tabela 2.4: Densidade energética e densidade para diversas formas de armazenamento de hidrogênio.

Forma de Armazenamento	Densidade Energética		Densidade
	kJ. kg^{-1}	MJ. m^{-3}	kg. m^{-3}
Hidrogênio, gás (pressão ambiente 0,1 MPa)	120000	10	0,09
Hidrogênio gás a 20MPa	120000	1900	15,9
Hidrogênio gás a 30MPa	120000	2700	22,5
Hidrogênio líquido	120000	8700	71,9
Hidrogênio em hidretos de metal	2000 - 9000	5000 - 15000	

Fonte: SØRENSEN, 2005.

Considerando os valores da Tabela 2.4 e o fato de que a gasolina apresenta aproximadamente $31,7\text{ MJ/L}$, é possível identificar que seria necessário comprimir o hidrogênio a altas pressões. Assim, pode-se concluir que o armazenamento é uma grande barreira para desenvolvimento do hidrogênio como vetor energético.

Realizada esta abordagem inicial sobre as células a combustível, no capítulo 3 serão apresentados seus principais tipos, princípios de funcionamento, aplicações e principais combustíveis.

3 CÉLULA A COMBUSTÍVEL: ESTADO DA ARTE

3.1 Tipos de Células Combustível

Há diversos tipos de células combustíveis, mas as principais são: célula a combustível do tipo óxido sólido (SOFC), célula a combustível do tipo de membrana de polímero eletrolítico (PEMFC), célula a combustível do tipo ácido fosfórico (PAFC), célula a combustível do tipo carbonato fundido (MCFC), célula a combustível do tipo alcalino (AFC), célula a combustível tipo metanol direto (DMFC).

As células são classificadas de acordo com o eletrólito empregado, o que vai determinar as reações químicas que ocorreram no interior da célula, o tipo de catálise necessária, a faixa de temperatura de atuação, o combustível utilizado e outros fatores. Na figura 3.1, são apresentados alguns desses fatores.

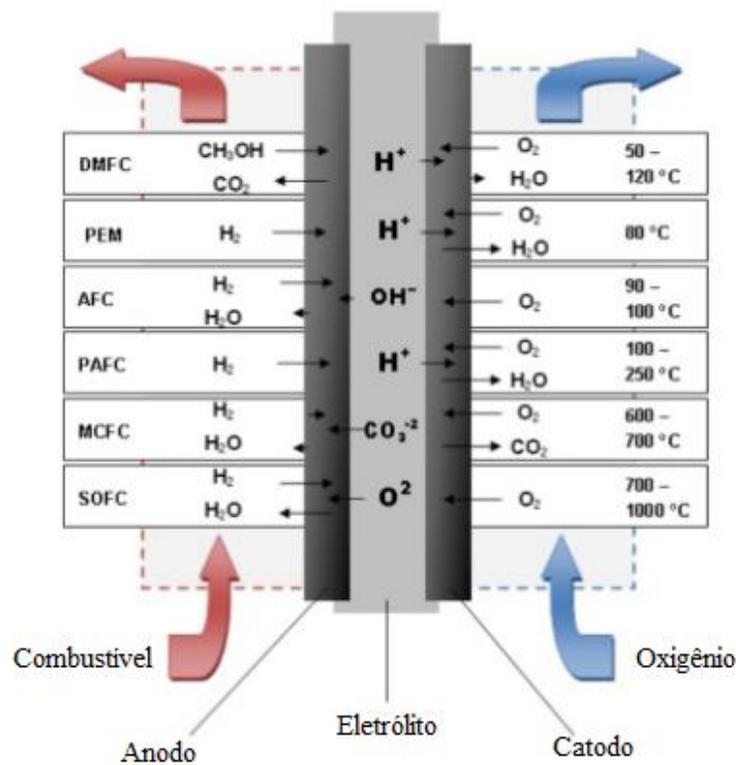


Figura 3.1: Esquema de tipos de células combustíveis e seus fatores.

Fonte: ODETOLA, 2016.(Adaptado)

Geralmente, não se utiliza hidrogênio puro para atender as células a combustível, mas sim uma mistura denominada gás síntese, composta por: hidrogênio, vapor d'água, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Portanto, além da classificação por eletrólito, as células combustíveis também podem ser definidas quanto ao combustível utilizado: quando é possível utilizar o combustível diretamente; e indiretas, quando o combustível original é convertido em um processo de reforma (LINARDI, 2010).

3.1.1 Célula a Combustível do Tipo de Membrana de Polímero Eletrolítico (PEMFC)

Nas células a combustível do tipo de membrana de polímero eletrolítico, também chamadas de células combustíveis do tipo membrana de troca de prótons, o eletrólito utilizado é uma membrana polimérica sólida; além disso, usam eletrodos de carbono poroso, contendo um catalisador de platina ou liga de platina para separar os elétrons e os prótons do hidrogênio. Para operar, é necessário, água, oxigênio do ar e hidrogênio, fornecido por tanques ou reformadores.

Devido à temperatura relativamente baixa de operação, em torno de 80°C, a partida dessas células requer menos tempo de aquecimento, diminuindo o desgaste dos componentes do sistema, tornando-a mais durável (ODETOLA et al, 2016).

Como essa célula opera em baixas temperaturas, inferiores a 200°C, e utiliza a platina como catalisador, ela está suscetível ao envenenamento da platina por monóxido de carbono, presente no gás síntese. A adsorção do CO na platina diminui drasticamente o desempenho da célula (WENDT, 1999). Sendo necessária a purificação do gás síntese antes de utilizá-lo na célula.

Essas células possuem uma alta densidade de potência, o que as torna mais compactas e leves do que outras tecnologias e, a saída de potência pode variar rapidamente para atender as mudanças na demanda de energia. Tendo uma eficiência entre 40 e 50% (SOUZA, 2009).

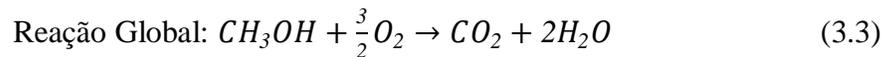
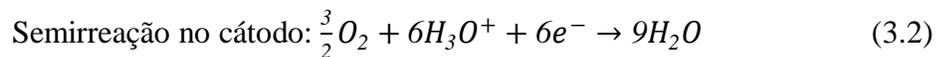
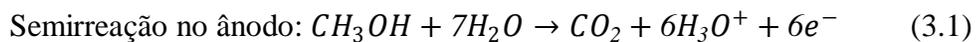
Além do custo adicional por usar um catalisador nobre, se o hidrogênio utilizado for proveniente de um combustível hidrocarboneto é necessário empregar um reator adicional para reduzir a concentração de monóxido de carbono no combustível. Esse reator é necessário para evitar o envenenamento da platina.

As PEMFC apresentam a maior flexibilidade quanto ao tipo de aplicação, como: portáteis, alimentadas com álcoois; estacionárias, com potência elétrica de até centenas de kW; e automotivas, podendo ser aplicadas em carros e ônibus (LINARDI, 2010).

3.1.2 Célula a Combustível Tipo Metanol Direto (DMFC)

O anodo da célula a combustível tipo metanol direto é alimentado diretamente por metanol, geralmente misturado com vapor de água. Nesta célula ocorre a adsorção dissociativa do metanol que consiste na adsorção do metanol no eletrocatalisador e sucessivas desidrogenação do metanol, com formação de hidrogênio e monóxido de carbono, adsorvidos na superfície no eletrocatalisador (LINARDI, 2010).

As reações que o ocorrem na célula são mostradas abaixo:



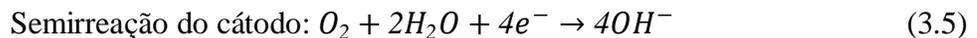
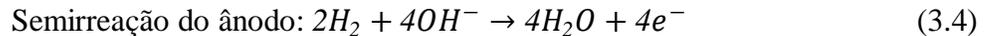
A elevadas densidades de corrente, essas reações não são sustentáveis, devido ao envenenamento do catalisador de platina por monóxido de carbono, no qual ocorre o bloqueio de sítios ativos para posteriores oxidações. Assim, essa célula possui uma potência nominal máxima de alguns kW, com eficiência elétrica entre 40% e 50%, e sua aplicação mais apropriada é a portátil (LINARDI, 2010).

Estas células operam entre 50°C e 120°C, devido a sua baixa temperatura de operação esta célula necessita de uma quantidade grande de platina como catalisador, se comparado com as PEMFC convencionais, aumentando o custo das DMFC. Entretanto, esse aumento de custo é compensado pela praticidade da utilização do metanol, um combustível líquido, e por não necessitar de reformador (SOUZA, 2005).

3.1.3 Célula a Combustível do Tipo Alcalina (AFC)

Essas células foram uma das primeiras células combustíveis desenvolvidas e as primeiras a serem utilizadas pelo programa espacial norte americano para produzir energia e água a bordo das aeronaves espaciais (EG&G Technical Services, Inc., 2004).

As reações envolvidas na AFC são descritas abaixo:



O eletrólito utilizado é alcalino, geralmente uma solução de hidróxido de potássio em água, e o catalisador utilizado pode ser um metal não precioso, como níquel. As AFCs de alta temperatura atuam numa faixa de 100°C e 250°C, entretanto já estão sendo desenvolvidas AFCs que operam entre 23°C e 70°C (ODETOLA et al, 2016).

Segundo LINARDI (2010), essas células também apresentam como características:

- Uso de combustíveis líquidos como hidrazina ou amônia;
- Eficiência elétrica elevada, em torno de 70%, pois a cinética da reação de redução do oxigênio é favorecida pelo meio alcalino;
- Podem ficar um tempo prolongado desligadas, o que não pode ser feito nas PEMFC, pois sua membrana resseca e pode causar danos ao sistema.

As AFCs mais recentes usam uma membrana polimérica alcalina como eletrodo, diferentemente das PEMFCs que utilizam uma membrana ácida.

A principal desvantagem dessa célula é a contaminação por dióxido de carbono e por monóxido de carbono do eletrólito que, caso ocorra, produz carbonatos, diminuindo a performance da célula e sua vida útil (ODETOLA et al, 2016). Dessa forma, é necessário que o combustível utilizado seja hidrogênio puro e o suprimento de ar contendo oxigênio deve ser livre de dióxido de carbono.

3.1.4 Célula a Combustível do Tipo Ácido Fosfórico (PAFC)

O ácido fosfórico líquido é utilizado como eletrólito nessas células e eletrodos de carbono poroso contêm platina como catalisador, operando em temperaturas entre 150°C e 220°C, com uma eficiência de até 45% (ODETOLA et al, 2016). As reações eletroquímicas que ocorrem na célula são representadas na figura 3.2.

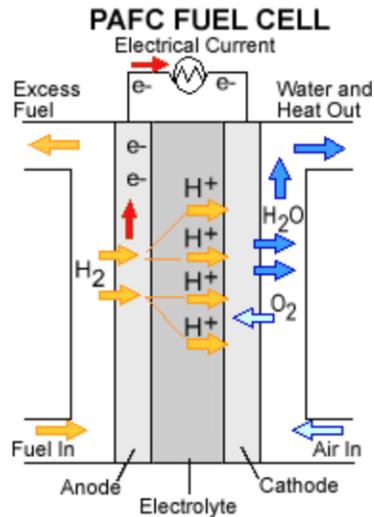


Figura 3.2: Esquema das reações eletroquímicas da célula a combustível do tipo ácido fosfórico.
Fonte: ODETOLA et al, 2016.

Essas células são mais tolerantes a impurezas que as PEMFC, devido a sua temperatura de operação, o que permite a flexibilidade no consumo de alguns combustíveis como o gás natural, possuem baixa volatilidade do eletrólito e construção relativamente simples, são mais eficientes quando usadas para geração conjunta de eletricidade e calor e menos potentes que outras células combustíveis de mesmo peso e volume, sendo geralmente maiores e mais pesadas (ODETOLA et al, 2016).

Além disso, de acordo com LINARDI (2010), essas células possuem como vantagens: operação, sem interferência humana e disponibilidade no mercado. E como desvantagens: a necessidade de eletrocatalisadores de metais nobres e a possibilidade do envenenamento do catalisador.

As PAFCs são as células mais maduras e as primeiras a serem comercializadas. Sendo geralmente utilizadas para geração de energia estacionária, podendo também fornecer energia para veículos de grande porte.

3.1.5 Célula a combustível do tipo carbonato fundido (MCFC)

As MCFC são células de alta temperatura, cerca de 650°C, que utilizam eletrólito composto por uma mistura de sais de carbonato fundido em suspensão em uma matriz cerâmica de óxido de alumínio e lítio quimicamente inerte e porosa. No anodo e no catodo podem ser utilizados metais não preciosos, reduzindo custos (ODETOLA et al, 2016).

Devido às altas temperaturas de operação, combustíveis, como metano e outros hidrocarbonetos mais leves são convertidos em hidrogênio sem a necessidade de um reformador, contribuindo, dessa forma, para a diminuição dos custos. Além disso, as altas temperaturas e a utilização de um eletrólito corrosivo diminuem a vida útil dessas células (ODETOLA et al, 2016).

A eficiência dessa célula pode chegar a 42% e 86% para a eficiência global (SOUZA, 2005).

Segundo LINARDI (2010), essa célula apresenta como vantagens:

- Cinética de eletrodo favorável. Um aumento de 25°C a 600°C aumenta em 2×10^4 vezes a taxa de reação de oxidação do hidrogênio;
- Insensibilidade a CO e CO_2 ;
- Maior capacidade para cogeração;
- Possibilita a reforma interna de combustível primário, pelo menos parcialmente;
- Dispensa o uso de metais nobres como catalisadores.

E como desvantagens:

- Volatilidade do sal fundido;
- Dificuldade de obter materiais que atendam as exigências requeridas pelo sistema, como estabilidade química a 600-700°C em contato com carbonatos fundidos e atmosfera de oxigênio;
- Segregação do eletrólito em operação contínua;
- Solubilidade de O_2 e CO_2 no eletrólito.

3.1.6 Célula a Combustível do Tipo Óxido Sólido (SOFC)

As células a combustível do tipo óxido sólido utilizam um composto cerâmico duro como eletrólito. Elas operam a temperaturas muito altas, cerca de 1000°C, o que viabiliza a utilização de metais não preciosos como catalisadores e de uma variedade de combustíveis, pois não necessita de um reformador. Essas características diminuem os custos (ODETOLA et al, 2016).

A eficiência elétrica varia de 40% a 60% e, aproveitando-se o calor do vapor d'água pela cogeração, é possível obter uma elevada eficiência global.

Uma vantagem dessas células é que elas apresentam resistência a monóxido de carbono, que pode até ser utilizado como combustível. Isso permite que sejam utilizados gás natural, biogás e gases provenientes do carvão como combustível.

As altas temperaturas de operação provocam uma partida lenta, a necessidade de um forte isolamento térmico e a diminuição da durabilidade da célula. Por esses motivos, ela é mais indicada para aplicações de energia estacionária.

Segundo LINARDI (2010), essa célula apresenta as seguintes vantagens:

- Cinética das reações é bastante favorecida pela alta temperatura de operação;
- Existência de somente componentes sólidos;
- Possibilidade de operação com qualquer combustível primário;
- Insensibilidade a CO e CO₂;
- Possibilita a reforma interna de combustível primário, pelo menos parcialmente;
- Dispensa metais nobres como catalisadores;
- Maior capacidade para cogeração.

E como desvantagens:

- Dificuldade de obter materiais que atendam as exigências requeridas pelo sistema, por problemas de corrosão, expansão térmica, microestrutura, etc.
- Necessidade de condutividade mista nos eletrodos: o ânodo deve conduzir tanto o elétron para o circuito externo como o íon O²⁻ proveniente do eletrólito, já que todos os componentes são sólidos.

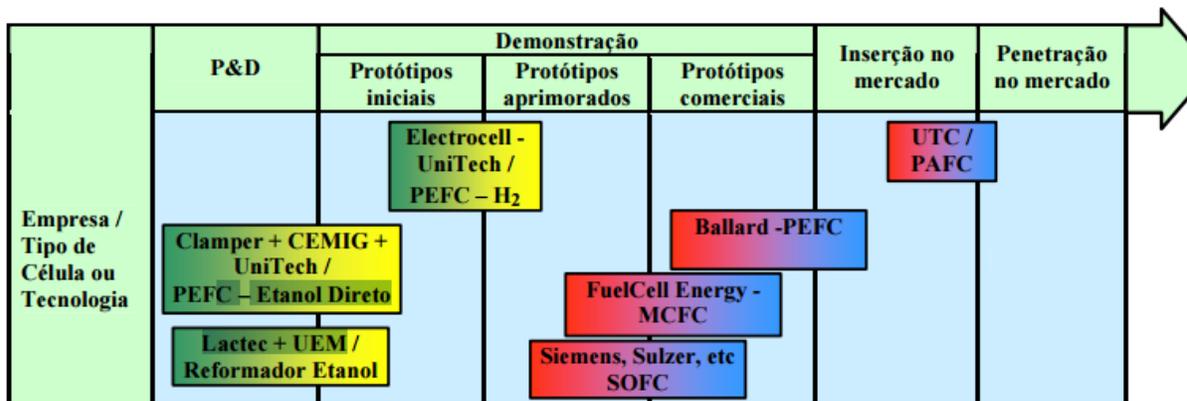
3.2 Comparativo entre as Células Combustíveis

Na Tabela 3.1, são exibidos os eletrólitos, as faixas de operação, as vantagens, as desvantagens, e a eficiência das células combustíveis abordadas.

Tabela 3.1: Comparativo entre células combustíveis.

Tipos	Eletrólito	Faixa de operação (°C)	Vantagens	Desvantagens	Eficiência (%)
PEMFC	Membrana polimérica	40-80	<ul style="list-style-type: none"> ➤Menor temperatura de operação ➤Maior durabilidade 	<ul style="list-style-type: none"> ➤Platina como catalisador ➤Utilização de reator 	40
PAFC	Ácido fosfórico	205	<ul style="list-style-type: none"> ➤Maior tolerância a impurezas que PEMFC ➤Construção simplificada 	<ul style="list-style-type: none"> ➤Contaminação do eletrólito com CO 	45
MCFC	Mistura de sais de carbonato fundido	650	<ul style="list-style-type: none"> ➤Catalisador de metais não preciosos ➤Alta eficiência para ciclo combinado ➤Tolerância a CO e CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> ➤Baixa vida útil ➤Necessidade de grande período de aquecimento ➤Altas temperaturas danificam componentes 	55-85
SOFC	Composto cerâmico duro	600-1000	<ul style="list-style-type: none"> ➤Alta eficiência para ciclo combinado ➤Não necessita de reforma catalítica ➤Catalisador de metais não preciosos 	<ul style="list-style-type: none"> ➤Baixa vida útil ➤Necessidade de grande período de aquecimento ➤Altas temperaturas danificam seus componentes 	80
AFC	Solução de hidróxido de potássio	65-220	<ul style="list-style-type: none"> ➤Reação rápida, eliminando a necessidade de catalisador de metais raros ➤Alta eficiência 	<ul style="list-style-type: none"> ➤Contaminação por CO₂ 	60
DMFC	Membrana polimérica	45-110	<ul style="list-style-type: none"> ➤Metanol possui maior densidade energética que o hidrogênio ➤Metanol é mais fácil de transportar por ser líquido ➤Não utiliza reformador de combustível 	<ul style="list-style-type: none"> ➤Baixa densidade de corrente 	40

Na figura 3.3, é possível verificar os estágios de desenvolvimento das células a combustível supracitadas:



NOTA: A empresa Xcellsis faz parte da Ballard agora.

Figura 3.3: Estágios de desenvolvimento tecnológico de células a combustível no Brasil e no mundo.

Fonte: CHUM , 2002.

3.3 Sistemas de Células Combustíveis

O design das células combustíveis é complexo e varia de acordo com o tipo e a aplicação. Entretanto, alguns sistemas básicos podem ser encontrados na maioria dos modelos, entre eles: empilhamento de células combustíveis, processador de combustível, condicionador de energia, compressor de ar e umidificadores (ODETOLA et al, 2016).

3.3.1 Empilhamento de células Combustíveis

Uma única célula combustível produz menos de 1V; então, para atender a maioria das aplicações, várias células combustíveis são combinadas em série, formando um empilhamento. A partir disso, é gerada eletricidade em forma de corrente contínua.

3.3.2 Processador de Combustível

O processador de combustível transforma o combustível numa forma utilizável pela célula, podendo ser apenas um absorvedor de impurezas ou uma combinação de múltiplos reatores e absorvedores, dependendo do combustível utilizado.

3.3.3 Condicionador de Energia

Como a corrente produzida pelas células combustíveis é contínua, é necessário adicionar um condicionador de energia que inclui controladores de corrente, de voltagem, de frequência e de outras características para atender os equipamentos em corrente alternada.

3.3.4 Umidificadores

Os umidificadores geralmente são constituídos por uma membrana, localizada no interior das células combustíveis de membrana de polímero eletrólito, PEM, que não opera bem quando ressecada.

3.3.5 Conversores CC-CA

Conversores CC-CA, também chamados de inversores, são utilizados para transformar a corrente fornecida pelas células a combustível, que originalmente é contínua, para uma corrente alternada, podendo assim abastecer máquinas trifásicas ou mesmo conectar o conjunto de células para abastecer ou funcionar como backup da rede, em um conceito de geração distribuída, além disso, a energia gerada deve atender aos padrões estabelecidos e regulamentados. Seu princípio de funcionamento baseia-se no chaveamento para modular a largura de pulso e variar a tensão eficaz aplicada ao sistema.

3.4 Reforma Catalítica

Fundamental para o funcionamento das células a combustível, o hidrogênio não é encontrado na atmosfera em sua forma pura, devendo este ser manufaturado ou obtido por processo catalítico. Atualmente, a indústria e o mercado produtor de hidrogênio ainda encontram-se em fase de expansão, sendo a logística de produção, armazenamento de forma segura, transporte e o comércio de hidrogênio ainda grandes adversidades para a difusão da tecnologia de produção de energia elétrica por meio das células de combustível.

Para suprir a demanda de hidrogênio utilizado no processo de conversão, algumas alternativas podem ser adotadas, a mais comumente utilizada é a reforma catalítica de hidrocarbonetos leves e pesados.

A reforma catalítica ou o uso do reformador serve não apenas para produzir hidrogênio, mas também para retirar impurezas e pré-tratar combustíveis a serem consumidos.

As principais formas de produção de hidrogênio podem ser divididas em reforma a vapor, produção por eletrólise, oxidação parcial, eletrólise a vapor, processos fotoeletroquímicos e outros, onde se destaca o processo de reforma catalítica por vapor de etanol.

O álcool, também conhecido como etanol pode ser utilizado como uma excelente matéria prima de obtenção de hidrogênio. Além de possuir outros pontos favoráveis como o fato de não ser nocivo ao meio ambiente, apresenta facilidade de obtenção, logística evoluída e armazenamento facilitado. Além disso, segundo SOUZA (2005), a utilização do etanol em células a combustível permite uma eficiência energética maior do que motores de combustão interna e permite a formação de um ciclo fechado do CO₂ evitando o agravamento do efeito estufa.

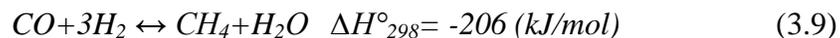
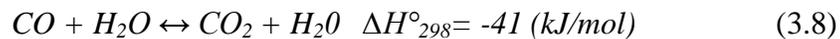
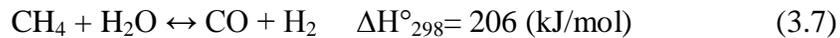
3.4.1 Reforma a Vapor

A reforma a vapor é um método bastante utilizado por indústrias para o suprimento de hidrogênio. De acordo com a tecnologia utilizada é possível conseguir maior eficiência de conversão, bem como adequar a produção a célula a combustível que será utilizada.

Diversos compostos podem ser convertidos em hidrogênio e outros produtos neste processo. Podemos citar como exemplo o gás metano, que reage com água no interior do

reformador, e por meio de agentes catalisadores produz uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, água e metano não reagidos. A eficiência de conversão do processo está diretamente ligada a fatores como temperatura, pressão tamanho e material do reformador, além dos catalisadores empregados.

Para o exemplo do gás metano as reações do processo são as seguintes:



Para as células que operam em grandes temperaturas como as SOFC e MCFC, o calor gerado pelo funcionamento destas pode ser reaproveitado para o processo que ocorre no interior do reformador, ativando mais facilmente o processo de reforma e aumentando a eficiência da conversão. Para tais células existe também a possibilidade de se eliminar o reformador e alimentar as células diretamente com o combustível que entraria neste.

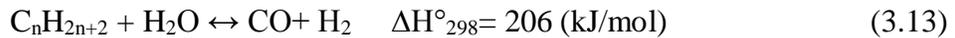
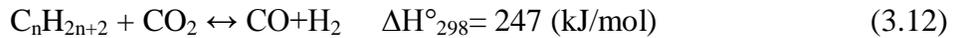
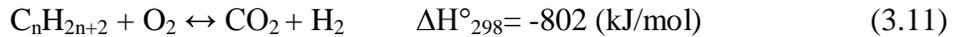
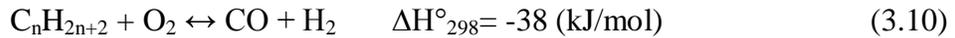
Já para as células que funcionam a baixas temperaturas, 80° a 200° C, o uso do reformador a vapor, ou outro tipo de reforma é indispensável quando se deseja uma produção de energia elétrica por meio de combustível diferente do hidrogênio.

Para VASCONCELOS (2006), a reforma a vapor está em grande progresso tecnológico, reduzindo custos de produção, aprimorando processos como o controle de limite de carbono e alimentadores mais flexíveis, além de catalisadores mais eficientes.

3.4.2 Reforma por Oxidação Parcial Catalítica

Existem dois mecanismos de oxidação parcial, direto e indireto. No mecanismo direto, o combustível reage diretamente com o oxigênio para resultar nos produtos da oxidação parcial, sendo estes, água, monóxido e dióxido de carbono e hidrogênio. Já no mecanismo indireto, o hidrocarboneto ou álcool, é submetido a combustão e após reage com vapor de água e vapor de CO₂ resultando em CO e o produto principal H₂.

As reações podem ser descritas como:



Como pode ser observado o balanço energético da reação global é negativo, ou seja, a reação é exotérmica, assim é possível economizar energia de aquecimento, bem como aproveitar o calor liberado pela reação.

Contudo, o processo apresenta a grande desvantagem da necessidade de oxigenação do sistema por meio de O_2 puro, o que encarece o processo. Assim, o sistema de produção de oxigênio por oxidação parcial ainda carece de maiores avanços para que se desenvolva um processo de menor custo para a separação do oxigênio puro do ar.

3.4.3 Reforma Autotérmica

O processo de reforma autotérmica do metano consiste em uma combinação entre os processos de reforma a vapor e oxidação parcial, no qual a reforma do metano com vapor é realizada em presença de oxigênio (ARMOR, 1999).

O termo autotérmico é utilizado uma vez que neste processo são realizadas reações exotérmicas e endotérmicas. Sendo assim, o calor gerado pela oxidação parcial é utilizado pela reforma a vapor, otimizando os custos energéticos da unidade industrial (AYABE *et al.*, 2003). Assim, comparado aos demais processos a reforma autotérmica apresenta a grande vantagem de não necessitar da combustão externa de outros combustíveis para que seja fornecido calor ao sistema.

Para o processo podemos representar as seguintes equações:



Outra grande vantagem observada é a possibilidade de controle da produção de hidrogênio e monóxido de carbono, onde este passa a reagir com o vapor de água presente na mistura dando lugar ao dióxido de carbono. Assim a razão H_2/CO é bastante elevada.

3.4.4 Reforma Seca

A reforma seca ou reforma de hidrocarbonetos ou demais combustíveis com CO_2 apresenta uma boa atratividade devido ao fato da grande disponibilidade deste reagente na atmosfera, principalmente pelo fato deste agravar o efeito estufa. Contudo, existe a necessidade de purificação do dióxido de carbono, além da produção do CO , outro gás nocivo ao meio ambiente e que aumenta o depósito de carbono no sistema, fato este que envenena o processo de catalisação.

A equação do processo é a seguinte:



Além das desvantagens já citadas este tipo de reforma, por ser um processo endotérmico necessita do fornecimento de calor ao sistema, outro fator que encarece e torna a reforma seca pouco explorada industrialmente.

3.4.5 Reforma com Membrana

Realizada através de uma nova tecnologia que possibilita a redução de custos do processo de reforma. Baseado na utilização de uma membrana que pode ser fabricada com diferentes materiais cerâmicos não porosos, que ao serem expostas a temperaturas elevadas, em torno de 700°C , são capazes de transportar elétrons e íons de oxigênio com altíssima seletividade, sendo chamadas de membrana de transporte de íons. A membrana possibilita a separação do oxigênio presente no ar mesmo na pressão ambiente em um dos seus lados. Do outro lado da membrana, é possível reagir o oxigênio que permeia com combustível e vapor de água, obtendo-se como produto uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio puro, também chamada de gás síntese.

O esquema de funcionamento da membrana pode ser visto na Figura 3.3.

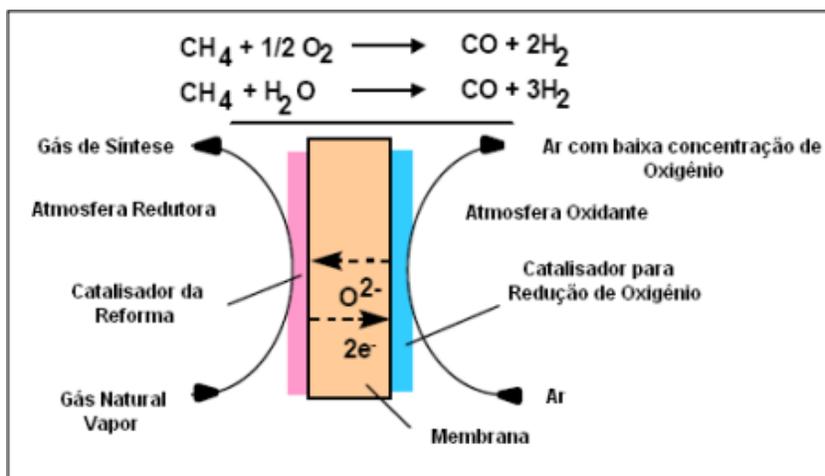


Figura 3.4: Esquema das reações eletroquímicas da da reforma com membrana.

Fonte: VASCONCELOS, 2006.

Apesar da grande vantagem já apresentada na obtenção de O₂ puro, o processo necessita de um alto fornecimento de calor para o funcionamento da membrana. Desta forma, a viabilidade econômica do mecanismo de conversão ainda necessita de maiores estudos. Todavia, quando utilizado em conjunto com mecanismos exotérmicos, tal procedimento passa a ser de grande interesse.

3.4.6 Reformador de Etanol

A geração de hidrogênio por meio da reforma a vapor de alcoóis já encontra-se em estágios mais avançados, pois alguns destes processos como a reforma do metanol já estão em fase de comercialização.

Quanto a formação de hidrogênio puro na reforma de etanol, a principal preocupação se volta para as unidades necessárias para se evitar a contaminação da célula pelos produtos secundários e danosos a certas células a combustível, o monóxido de carbono e o dióxido de carbono. Tais compostos reduzem o desempenho da célula, uma vez que atuam na deposição de carbono nos contatos dos eletrodos de hidrogênio, reduzindo a área efetiva destes.

O Brasil apresenta um grande potencial para a exploração do etanol como combustível para células devido a sua vasta rede com mais de 30 mil postos de abastecimento de combustíveis além de um grande mercado de motores estacionários (SOUZA, 2005).

Para o objetivo deste trabalho, que visa analisar a viabilidade da aplicação de uma célula a combustível em campanhas militares, devemos considerar fatores não apenas técnicos como também logísticos. Desta forma, o ideal para a aplicação de tal tecnologia junto ao Exército Brasileiro seria o abastecimento de um reformador acoplado a célula com óleo diesel, produto utilizado em larga escala na cadeia de suprimentos da força. Contudo, o avanço da tecnologia aponta para o uso de forma mais eficiente da reforma a vapor de alcoóis, e assim sendo vamos analisar a aplicação da reforma a vapor do etanol, outro produto de fácil logística de distribuição, comércio e armazenamento para analisar a produção de hidrogênio de alimentar uma célula a combustível para produção de energia elétrica.

Então no próximo capítulo serão abordados as principais aplicações nas forças armadas dos Estados Unidos, o cenário atual do do Exército Brasileiro quanto ao a fonte de fornecimento de energia empregada atualmente, as possibilidades de aplicação de células a combustível para fins militares e, por fim, a comparação entre o gerador a diesel e a célula a combustível.

4 POSSIBILIDADES DE UTILIZAÇÃO NO EXÉRCITO BRASILEIRO

4.1 Exemplos de aplicação nas forças armadas americanas

Na busca pelo constante desenvolvimento tecnológico para aplicação em combate, o exército dos Estados Unidos têm investido no emprego de avançados equipamentos, como: dispositivos de visão noturna, sistemas de posicionamento terrestre, telêmetros a laser, designadores de alvos, sistemas de comunicações digitais, sensores para obtenção de dados, entre outros. Tais instrumentos requisitam uma grande quantidade de energia; por essa razão, num esforço para simultaneamente melhorar as atuais formas de armazenamento e geração de energia, esse exército tem focado no estudo da utilização de células a combustível em diferentes aplicações militares.

Nos exércitos, ainda hoje, a principal fonte de energia portátil é a bateria, sendo empregadas as baterias primárias ou secundárias (CREMERS et al, 2009). As baterias primárias são aquelas que o reagente ao ser todo consumido e ao cessar a reação de oxirredução no interior da bateria, elas devem ser descartadas; já as baterias secundárias podem ser recarregadas por meio da aplicação de uma diferença de potencial.

A maior parte das baterias utilizadas durante as operações de combates são primárias que, apesar de apresentarem altas capacidades, possuem a desvantagem de serem descartadas ao final de cada missão. Entre essas, a bateria de lítio é a mais empregada, por atender aos requisitos operacionais de segurança, alta densidade energética, longa duração de armazenamento, vasta temperatura de operação e baixo peso. Um exemplo de bateria de lítio é a BA - 5590 (CREMERS et al, 2009).

O *Army Research Office (ARO)*, escritório de pesquisas do exército, em cooperação com empresas privadas, têm buscado desenvolver um protótipo de célula a combustível para substituir a bateria de lítio BA – 5590. O protótipo será capaz de atender as necessidades das missões, pesando menos que as baterias de lítio e possibilitando a continuidade do fornecimento de energia, sendo necessário apenas substituir os cartuchos de combustível. Sendo possível assim diminuir os

custos das missões, já que as células podem ser reutilizadas (EG&G Technical Services, Inc., 2004).

Segundo CREMERS et al (2009), considerando uma carga de 20W padrão por soldado, o peso equivalente de baterias para uma missão de 72h seria de 8 kg. Esse peso pode ser diminuído significativamente ao se utilizar uma célula a combustível, como pode ser verificado na Figura 4.1.

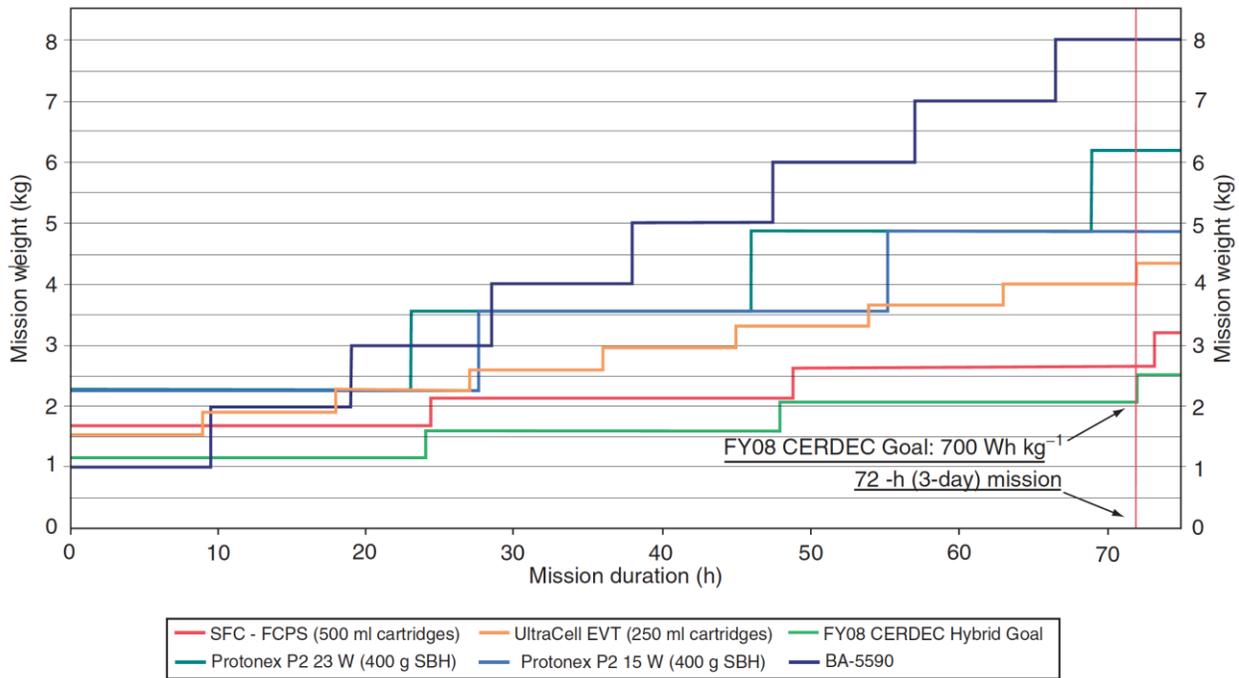


Figura 4.1: Gráfico de peso por missão, em quilogramas, como função da duração da missão, em horas, para a bateria de lítio BA - 5590 e diferentes células a combustível.

Fonte: CREMERS, 2009.

No gráfico da Figura 4.1, a linha verde representa o objetivo que o *Army Communications, Electronics Research Development and Engineering Center* (CERDEC) deseja alcançar de 2,1 kg para uma missão de 72 horas no ano fiscal (fiscal year, FY) de 2008. A linha azul escura mostra o peso que seria necessário para o total suprimento de energia utilizando baterias de lítio BA - 5590. Além disso, estão representadas duas células a combustível de membrana polimérica, uma operando com hidrogênio produzido por borohidreto de sódio (Protonex) e outra da empresa

UltraCell utilizando reforma do metanol, reformed *methanol fuel cell* (RMFC); e um sistema da empresa *SFC Smart Fuel Cell AG* que utiliza célula a combustível de metanol direto. Todas as células a combustível resultam em uma diminuição do peso em comparação as baterias de lítio, e o sistema com DMFC apresenta a menor redução.

O custo das missões associado ao uso de baterias primárias pode se tornar muito elevado, além do custo que pode chegar a US\$100 a unidade, ainda há a taxa de descarte de 20% a 30% do preço. Ao se utilizar baterias secundárias pode-se evitar gastos ao se carregá-las; entretanto a possibilidade mais comum para o soldado em missão carregar a bateria é no acampamento ou num veículo equipado que, em situações de sigilo, não é possível realizar a partida do motor para fornecer energia (CREMERS et al, 2009).

O CERDEC tem trabalhado nessa pesquisa, visando a aplicação das células em três áreas: fornecimento de energia para soldados (acima de 500 W) e sensores (acima de 100 W) e unidades geradoras de energia (0,5-10 kW). Sistemas para soldados e sensores que possam ser transportados em uma mochila, já as unidades geradoras poderiam ser empregadas para carregar baterias de um esquadrão (PATIL et al, 2004).

Para as aplicações para soldados e sensores, o exército americano selecionou a PEMFC e a DMFC como as tecnologias mais indicadas, pois apresentam elevada densidade energética, capacidade de iniciar a operação rapidamente e por serem tecnologias maduras (PATIL et al, 2004).

De acordo com Patil et al (2004), como avanço na aplicação das células no meio militar, o CERDEC já foi capaz de instalar uma unidade geradora de energia de 2 kW a célula a combustível com reforma de metanol e água em um protótipo de veículo de comando e controle, identificada na Figura 4.2. Essa unidade foi capaz de fornecer energia para equipamentos de comunicação e eletrônicos em exercícios onde o sigilo é crítico para as operações. Como resultado de não ter de dar partida no motor a diesel do veículo, os soldados foram capazes de evitar a detecção pelo inimigo, além de serem capazes de escutar e identificar a exata posição da força adversa e com sucesso realizar uma chamada para reforço.



Figura 4.2: Protótipo de veículo de comando e controle com unidade geradora de energia de 2 kW a célula a combustível.

Fonte: PATIL et al, 2004.

Entretanto, para o emprego militar de células a combustível, é necessário um combustível seguro, com alta densidade energética, transportável e confiável; por isso, o exército americano mudou o seu foco das pesquisas para o combustível das células. Assim, estão sendo consideradas duas formas de fornecimento de hidrogênio: armazenamento por meio de cilindros com gás comprimido, por hidretos metálicos ou por nanotubos de carbono, e geração de acordo com a demanda por reação de produtos químicos ou pela reforma de combustíveis líquidos (PATIL et al, 2004).

A reforma catalítica oferece uma maior densidade energética e uma maior economia que as outras possibilidades de fornecimento de hidrogênio. Para o exército americano, o metanol é um forte candidato para fornecer hidrogênio devido a sua proximidade com a aplicação no meio militar; entretanto, o maior objetivo é de que se consiga utilizar o diesel ou o JP-8, ou *Jet Propulsor 8*, que é um combustível de aviação, amplamente utilizado pelo exército Americano, e outros combustíveis que já são fornecidos pela cadeia de suprimentos (PATIL et al, 2004).

Assim, um dos maiores obstáculos para a aplicação de células de grande porte no exército americano, potência superior a 2 kW, é a necessidade de utilizar um combustível já presente no meio militar, diesel e JP-8. Como esses contêm compostos de enxofre, é difícil realizar a reforma catalítica. Além disso, quando o hidrogênio é obtido de um desses combustíveis, a eficiência global do sistema e o impacto ambiental são comparáveis aos motores de combustão interna (PATIL et al, 2004).

Para facilitar a implementação das células a combustível, tem-se focado no desenvolvimento de sistemas que utilizam hidrocarbonetos líquidos como combustível, sem a necessidade de reforma. A utilização desses combustíveis tem como vantagens a alta densidade energética e a possibilidade do suprimento ser fornecido em pequenos cartuchos. Entretanto, esse tipo de célula que utiliza hidrocarbonetos são mais pesadas e mais complexas que aquelas que consomem hidrogênio (PATIL et al, 2004).

O exército americano, em conjunto com o governo, universidades, laboratórios e indústrias, está investindo ativamente na tecnologia de células a combustível. Como resultado, já foram obtidos avanços, como a diminuição do peso das células e a demonstração da possibilidade de utilização dessa tecnologia em diferentes aplicações militares.

Em um programa conduzido por *ARL, CERDEC, Defense Advanced Research Projects Agency (DARPA) e Los Alamos National Laboratory (LANL)*, realizado na *Ball Aerospace Corporation*, foi produzido um protótipo de célula a combustível de metanol direto de 60 W que pesa 7 kg e contém combustível suficiente para 1400 Wh, Figura 4.3. A vantagem da utilização de combustível líquido é perceptível quando mais energia é requisitada; uma adição de 5000 Wh pode ser alcançado adicionando-se 3 kg de metanol o que equivalente a 1600 Wh/kg e 1250 Wh/L de combustível (PATIL et al, 2004).

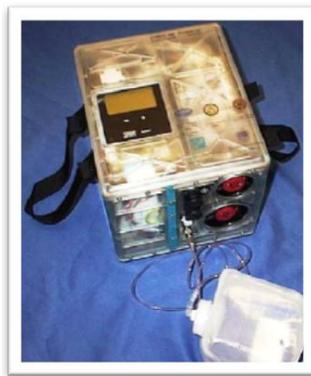


Figura 4.3: Protótipo de célula a combustível de metanol direto de 60 W.

Fonte: PATIL et al, 2004.

Além disso, tem-se investido no uso de células a combustível como sistema de backup de energia em instalações militares, objetivando assegurar a continuidade de operações críticas como sala de computadores, centros de comando e centros de emergência (BOLAND, 2010).

Em 2010, a empresa UltraCell entregou um sistema a célula a combustível resistente a água e que pode ser soterrado. Esse sistema fornece uma operação silenciosa e discreta, podendo ser empregado em diversos tipos de ambientes, até as localidades mais remotas (FUEL CELLS BULLETIN, 2010)

Em 2012, foi adquirido, da empresa alemã SFC Energy, 50 unidades do FC 100, um gerador a célula a combustível concebida como uma alternativa para baterias de ciclo profundo. Esse sistema inclui a célula a combustível de metanol direto, uma bateria de partida de lítio íon e um cartucho de combustível, sendo todos os elementos empacotados de forma a trazer a robustez que as operações militares requisitam. O cartucho de combustível proporciona uma autonomia de 100h (FUEL CELL BULLETIN, 2012).

Esses sistemas serão aplicados como carregadores de baterias, fonte de energia para equipamentos a bordo de veículos em operações de reconhecimento e observação. E, eventualmente em estações de rádio (FUEL CELL BULLETIN, 2012).

O emprego dos FC 100 representa uma diminuição significativa do peso das fontes de energia que são carregadas por soldados e viaturas, permitindo missões operacionais com maior tempo de duração e na redução de custos de logística (FUEL CELL BULLETIN, 2012).

Uma das mais recentes ações do exército na busca pela inovação foi a iniciativa, realizada conjuntamente entre o *Development & Engineering Center* (TARDER) e a GM, de realizar a modificação da pickup de médio porte Chevrolet Colorado para operar com hidrogênio comercial como combustível para emprego militar (FUEL CELL BULLETIN, 2015).

Segundo EG&G Technical Services, Inc. (2004), em 1997, o *Office of Naval Research* (ONR), escritório de pesquisas navais, iniciou um programa para demonstrar a viabilidade do uso de células a combustível para o fornecimento de energia para navios. Atualmente, de acordo com o ONR, o programa de células a combustível da marinha americana está focado na pesquisa direcionada a ciência e as lacunas nessa tecnológica que limitam o uso dessa fonte de energia para suprir plataformas navais e sistemas. Desde o início desse programa, expandiram-se as pesquisas para sistemas a bordo, fontes portáteis, veículos não tripulados e fontes móveis.

A GM, o ONR e o *US Naval Research Laboratory* (NRL) estão cooperando para incorporar o sistema de células a combustível automotivo na próxima geração de veículos submarinos não

tripulados (*Unmanned undersea vehicles - UUV*). Recentemente, o *NRL* concluiu uma avaliação de um protótipo de *UUV* com célula a combustível, Figura 4.4, que indicou a sua confiabilidade e eficiência (*FUEL CELLS BULLETIN*, 2016).



Figura 4.4: Protótipo de veículo submarino não tripulado utilizando células a combustível.

Fonte: Navaldrone, 2015.

4.2 Cenário Atual do Exército Brasileiro

No Brasil, o investimento do governo nas forças armadas e em pesquisas militares ainda é muito pequeno, se comparado ao investimento de países de ponta, como os Estados Unidos e a Alemanha. Segundo JÚNIOR (2014), O Brasil gastou em 2013 cerca de R\$ 1,7 bilhões na área de defesa. Os EUA aplicaram em 1997 aproximadamente U\$ 50 bilhões somente voltados para Pesquisa e Desenvolvimento. Desta forma, a força enfrenta dificuldades de acompanhar a demanda tecnológica e consequentemente energética tanto em suas instalações permanentes, quanto em campanhas e operações em ambientes afastados.

Atualmente, o abastecimento em campanhas ou mesmo em pelotões de fronteira, onde não se tem redes de distribuição de energia, é todo realizado por meio de grupos geradores que são abastecidos por óleo diesel, mostrando-se um sistema antigo e que oferece pouco conforto e muita exposição, quando se trata de operações militares. Para melhor compreender as características, as

facilidades e os pontos negativos do abastecimento por meio de um grupo gerador de campanha este será abordado no próximo tópico.

4.2.1 Grupo Gerador a Diesel

Os geradores a diesel são a principal alternativa para geração própria de energia em indústrias e instalações, sendo utilizado em momentos de pane da rede elétrica ou em métodos de redução de consumo em horário de ponta. Denomina-se grupo gerador a diesel o conjunto de motor diesel acoplado a um gerador de corrente alternada, também chamado de alternador.

Os geradores a diesel têm como principais características a robustez e o rápido acionamento, podendo assumir cargas de alto consumo em poucos segundos e de forma segura. Além disso, o uso do óleo diesel oferece outras vantagens para este tipo de geração, tais como baixa inflamabilidade e baixo custo do combustível.

Segundo (FILHO et al, 2014), os grupos geradores a diesel apresentam as seguintes vantagens:

- Baixo custo de aquisição quando comparados com outros tipos de fonte de energia como eólica e fotovoltaica;
- Facilidade em encontrar peças de reposição;
- Existem máquinas de diversas potências encontradas comercialmente, desde alguns kVA até valores em MVA;
- Apresentam robustez;
- Podem ser alimentados com biodiesel e já existem alguns motores que podem ser alimentados diretamente com óleos vegetais, em lugar do óleo diesel, contribuindo assim para a diminuição da emissão de gases poluentes para o meio ambiente.

Segundo (FILHO et al, 2014), os grupos geradores apresentam os seguintes pontos negativos:

- Manutenção constante no motor, e alto custo operacional acarretado pela compra, transporte e distribuição do óleo diesel;

- Poluição do meio ambiente através de emissão de gases de efeito estufa e descarte do óleo lubrificante;
- Poluição sonora, caso o grupo gerador não esteja dentro de uma cabine própria para atenuar o ruído.

4.2.2 Vibrações e Ruídos do Grupo Gerador a Diesel

Embora apresente inúmeras vantagens, não se podem evitar fatores indesejáveis na operação de um gerador a diesel, como as vibrações e os ruídos emitidos por este. Com relação às vibrações, podem ser tomadas medidas para reduzir os efeitos como o uso de amortecedores e molas entre a base e o apoio do solo. Já para os ruídos emitidos, que podem ser de quatro origens distintas, ruído mecânico, ruído da combustão, ruído da variação da carga e ruído da ventilação, podem chegar a 95 dB a uma distância de 7 m do equipamento. São poucos os mecanismos de atenuação, muito em função da dificuldade de anulação dos diversos harmônicos gerados nas mais distintas frequências.

Para calcular a atenuação dos ruídos produzido pelos geradores, é necessário levar em consideração o ambiente em que ele está inserido. Segundo GERGES (2000), para uma vegetação densa, a qual pode funcionar como um elemento de atenuação, podendo tanto absorver como espalhar o som incidente sobre ele, na faixa de frequência de 200 a 2000 Hz a atenuação será da ordem de 7 dB para cada 30 m de comprimento do cinturão verde, sendo este com largura maior que 15 m. Dessa forma, o ruído de um gerador só se torna inaudível a uma distância de aproximadamente 400 m em uma região de vegetação densa, considerando um ruído de 95 dB a uma distância de 7 m do equipamento.

4.2.3 Calor Irrradiado pelo Motor do Grupo Gerador a Diesel

Segundo PEREIRA (2011), o calor irradiado pelo grupo gerador a diesel é geralmente indicado como uma percentagem do calor contido no combustível injetado tendo como base os valores dados pela Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Quantidade de calor irradiado por um moto-gerador a diesel em percentual do calor do combustível injetado.

Até 100 CV	6%
De 100 a 500 CV	5%
Acima de 500 CV	4%
Para Motores refrigerados a ar (todos)	7%

Fonte: CLAUDIO (2011).

De acordo com PEREIRA (2011), tais valores são apenas referências devido a dificuldade de determinar valores exatos do calor irradiado.

4.3 Sugestões de Aplicação

As células a combustível podem ser divididas em três grandes categorias de emprego, sendo geração portátil, geração para fins de transporte e por fim a geração estacionária. No âmbito do exército, as mais indicadas para o uso em campanhas militares seriam as portáteis, devido a necessidade constante de mudança das instalações e do uso de combustíveis que possam ser estocados com maior facilidade como o diesel e o etanol.

O uso de células de geração portátil possibilita maior segurança, discrição e sigilo das operações militares, podendo ser empregadas de forma eficiente em operações de uma Companhia de Comunicações, por exemplo, abastecendo pequenas cargas, como rádios, antenas, repetidoras e carregando baterias.

Além disso, o baixo fator de manutenção e menor risco de falhas, se comparada com o gerador a diesel, indicariam uma geração mais confiável. Vale ressaltar também o baixo peso, a menor emissão de calor e a ausência de ruído de tal tecnologia frente aos padrões atuais dos geradores, o que traria mais rapidez nas movimentações e conforto aos militares empregados diretamente na operação e no deslocamento dos módulos de geração de energia.

Utilizando como referência as células que já estão sendo empregadas pelo exército dos Estados Unidos e de outros países e que já demonstraram serem adequadas para a aplicação

militar, é possível citar as seguintes opções para geração portátil no Exército Brasileiro: XX55™ e SCALABLE BLADE 0-165W da empresa UltraCell, JENNY 1200, JENNY 600S e JENNY ND Terra da empresa SFC energy

A XX55™ é abastecida com metanol e realiza a reforma catalítica internamente. Pode ser perfeitamente aplicada em missões devido a seu design compacto, modo de operação silencioso, carcaça robusta e resistente a todos os ambientes de operação como selva, regiões áridas ou molhadas, podendo ainda operar em diferentes potências e tensões (ULTRACELL LLC, 2013).

Se comparada com baterias de mesmo porte apresenta uma redução de 70% do peso em operações de até 72h. A Figura 4.2 representa o modelo da célula a combustível XX55™. As opções de cartuchos para serem utilizados nessa célula podem fornecer uma autonomia de 11 horas, a uma potência de 40W, com capacidade de 440Wh; até 13 dias, a uma potência de 40W, com capacidade de 12500 Wh (ULTRACELL LLC, 2013).



Figura 4.2: Modelo da célula a combustível XX55™.

Fonte: ULTRACELL LLC, 2013.

Essa célula entrega uma potência máxima contínua de 50 W com tensão de saída entre 12 e 33 V; suas dimensões são de 27,2 cm de largura, 20,6 cm de comprimento e 9,9 cm de altura; pesa 3 kg sem a bateria para partida, cartuchos de combustível e cabos; podendo operar em temperaturas ambiente de -20°C a +50°C (ULTRACELL LLC, 2013).

A célula SCALABLE BLADE 0-165W utiliza uma mistura de metanol e água como combustível e apresenta características semelhantes a XX50™, mas seu grande diferencial é flexibilidade para seleção da potência de saída, variando de 0 a 165W. A Figura 4.3 mostra a célula a combustível SCALABLE BLADE 0-165W (ULTRACELL LLC, 2014).



Figura 4.3: Célula a combustível SCALABLE BLADE 0-165W.

Fonte: ULTRACELL LLC, 2014.

Essa célula entrega uma potência máxima contínua de 0 a 165 W com tensão de saída padrão de 10V a 28V; suas dimensões são de 33,5 cm de largura, 24,9 cm de comprimento e 19,0 cm de altura; pesa 10,5 kg sem a bateria para partida; podendo operar em temperaturas ambiente de -30°C a $+50^{\circ}\text{C}$ (ULTRACELL LLC, 2014).

As opções de cartuchos para serem utilizados nessa célula podem fornecer uma autonomia de 14 horas até 193 horas, a uma potência de 70 W; de 10 horas até 138 horas, a uma potência de 100 W; de 8 horas até 105 horas, a uma potência de 150 W (ULTRACELL LLC, 2014).

O sistema JENNY 1200, a base de células DMFC, pode ser utilizada para recarregar baterias ou fornecer energia elétrica para equipamentos, sendo uma fonte portátil, confiável, silenciosa e com baixa assinatura térmica; além disso ela representa uma redução no número de baterias que os militares precisam carregar de até 75% do peso em missões de 96 horas. Sua adequação aos ambientes operacionais já foi comprovada, sendo utilizada pelas forças armadas americanas a anos (SFC ENERGY, 2015).

Essa célula possui a capacidade de fornecer até 1200 Wh por dia, com potência nominal de 50 W e tensão de saída constante de 10 a 30 V. Suas dimensões são de 214,5 mm de largura, 96 mm de comprimento e 264 mm de altura, pesando 3,3 kg. Já os cartuchos de combustível utilizados, M2.5 Regular e M5 regular, tem a capacidade de armazenar 2,5 litros, 2,2 kg, e 5 litros, 4,3 kg, respectivamente; fornecendo uma autonomia de até 50 horas e capacidade de 2500 Wh para o primeiro e de 100 horas e capacidade de 5000 Wh para o segundo (SFC ENERGY, 2015).



Figura 4.4: Célula a combustível JENNY 1200 associada a um gerenciador que fornece energia para um laptop e baterias e um cartucho de metanol.

Fonte: SFC ENERGY (2015).

Da mesma série da JENNY 1200, a 600S apresenta características semelhantes, sendo de menor porte. Essa célula possui a capacidade de fornecer até 600 Wh por dia, com potência nominal de 25 W e tensão de saída constante de 10 a 30 V. Suas dimensões são de 184 mm de largura, 74 mm de comprimento e 252 mm de altura, pesando 1,7 kg (SFC ENERGY, 2012).

Já os cartuchos de combustível utilizados, M0.35 Regular e M2.5 regular, tem a capacidade de armazenar 350 mililitros, 371 gramas, e 2,5 litros, 2,2 kg, respectivamente; fornecendo uma autonomia de até 16 horas e capacidade de 400 Wh para o primeiro e de 100 horas e capacidade de 2800 Wh para o segundo (SFC ENERGY, 2012).



Figura 4.5: Célula a combustível JENNY 600S fornecendo energia para um sistema rádio e um computador.

Fonte: SFC ENERGY (2012).

O JENNY ND Terra, demonstrado na Figura 4.6, é um sistema a célula a combustível muito flexível, podendo ser aplicada em missões com condições climáticas severas. Ele oferece uma fonte de energia de longa duração e confiável que pode ser utilizada para abastecer ações de monitoramento disfarçado e de proteção, ao não produzir nem emissões visíveis, nem odores detectáveis ou calor. Essas características podem ser alcançadas devido a possibilidade dele ser enterrado no solo ou operar completamente camuflado. Esse sistema inclui um cartucho de combustível de 2,5 litros, que oferece uma autonomia de 4 dias, operando com uma potência de saída de 25W (SFC ENERGY, 2010).

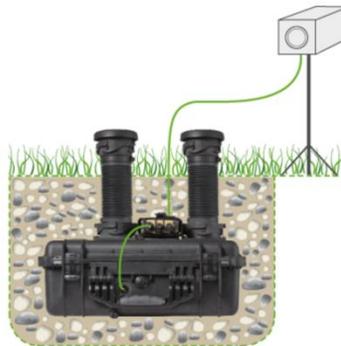


Figura 4.6: Demonstração do sistema JENNY ND terra.

Fonte: SFC ENERGY (2012).

Esse sistema possui as seguintes dimensões: 499 mm de largura, 393 mm de comprimento e 240 mm de altura; pesa 10,5 kg, incluindo a bateria; e opera com um consumo médio de menos de um litro por kWh (SFC ENERGY, 2012).

Além dessas aplicações portáteis, também é possível atender demandas maiores, como iluminação, aparelhos de refrigeração, sistemas de aquecimento e material de rancho, com células de maior porte.

No caso de uma célula combustível estacionária, é possível ainda sugerir algumas aplicações em pelotões de fronteira do Exército Brasileiro ou batalhões mais isolados, onde o abastecimento, atualmente realizado pelos geradores, poderia ser substituído por células

abastecidas a gás natural, contudo, para melhor embasar tais sugestões deve-se fazer uma análise comparativa entre o atual sistema e a tecnologia sugerida.

4.4 Comparação entre Gerador a Diesel e Células a Combustível

Nas situações de operações militares do Exército Brasileiro em que não é possível suprir a demanda energética das instalações e serviços pela rede de transmissão é adotada a solução do abastecimento por meio de um grupo gerador abastecido por óleo diesel. Essa opção é vastamente utilizada devido ao baixo custo de aquisição, facilidade de manutenção e aquisição, robustez, além da disponibilidade de diesel na cadeia de suprimentos.

Mas, de acordo com Araújo et al (2004), as células a combustível apresentam grande potencial para competir na geração de energia elétrica para situações em que não há outros meios de obtenção de energia (geração descentralizada) com duas outras tecnologias de geração já consolidadas técnica e economicamente: os motores a diesel e os a gás natural. E tal fato pode ser justificado mediante as comparações entre seus custos, eficiência e emissões.

A Figura 4.7 apresenta um gráfico da eficiência de diferentes tecnologias para geração de energia elétrica em suas respectivas faixas de potência de saída, e por meio deste é possível observar a superioridade da eficiência do mecanismo realizado pelas células frente aos demais.

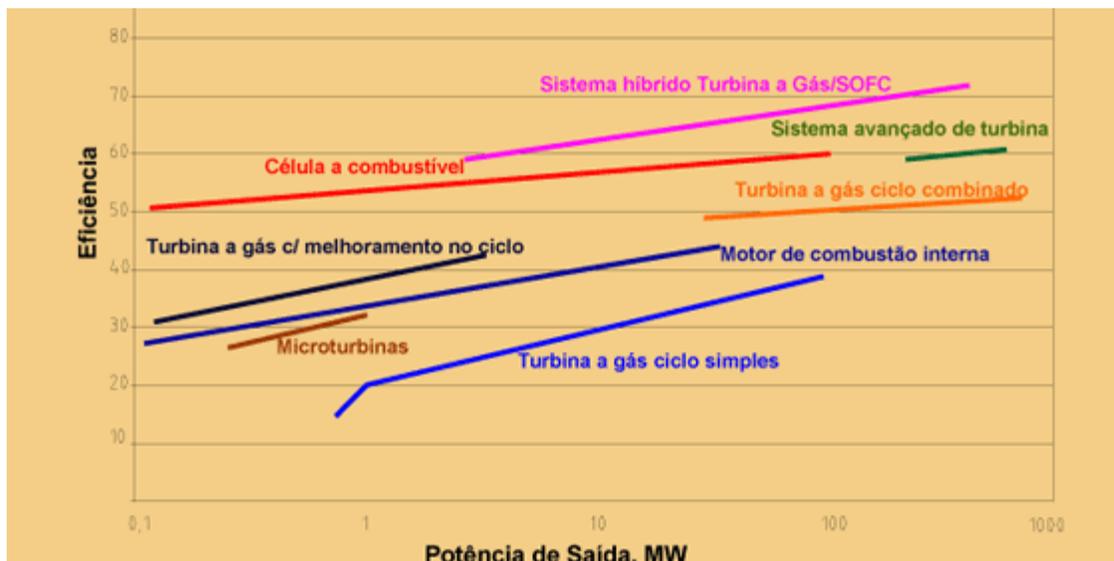


Figura 4.7: Gráfico da eficiência de conversão das principais tecnologias de geração de energia elétrica.

Fonte: ARAÚJO et al (2004).

Outro importante fator a ser comparado é o nível de emissões de poluentes de ambas as máquinas. Assim, um estudo realizado por Bauen & Hart (2000) realizou esta comparação entre duas células a combustível de tipos diferentes, SOFC e PAFC, ambas abastecidas a gás natural, combustível propício para uma utilização estacionária, e dois grupo geradores abastecidos com óleo diesel e com gás natural. Os resultados estão expressos na Figura 4.3.

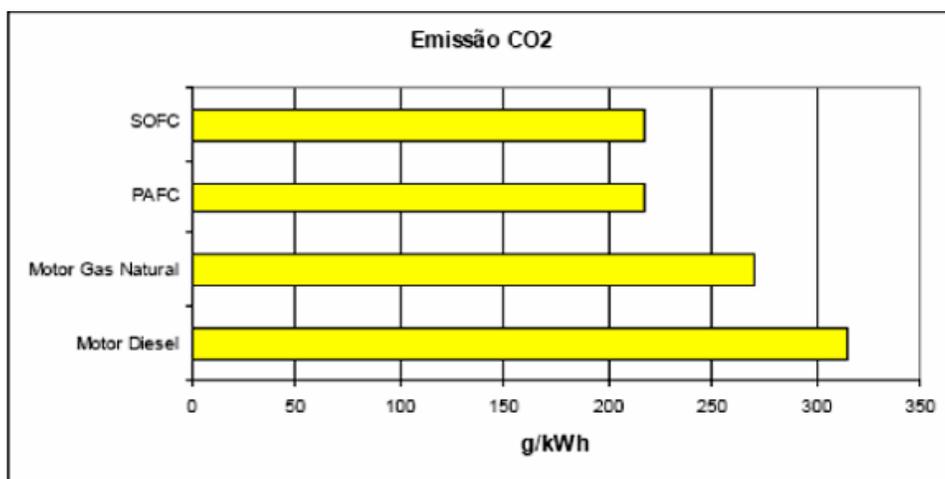


Figura 4.8: Gráfico comparativo entre as emissões em g/kWh de mecanismos distintos de geração de energia elétrica.

Fonte: BAUEN & HART(2000).

Com auxílio deste gráfico pode-se verificar a maior emissão de CO₂ pela geração por meio de um motogerador a diesel.

Ainda, comparando-se os custos e as características dos elementos de interesse tem-se a seguinte tabela:

Tabela 4.2: Tabela comparativa entre as características e o custo de células a combustível e diferentes geradores abastecidos com óleo diesel.

Características	CaC PEMFC	Cac PAFC	Gerador Motor de Combustão Interna	Gerador Microturbina	Turbina a Gás	Gerador Turbina a Vapor
Capacidade, kW	1 - 250	100 - 1.000	25 - 5.000	25 - 100	500 - 25.000	25 - 25.000
Entrada prevista no mercado	Disponível	Disponível	Disponível	Disponível	Disponível	Disponível
Custo projetado (2005), \$/kW	1.000 - 2.000	3.000	300 - 1.300	700 - 1.300	700 - 900	800 - 1.000
Área ocupada pela planta m ² /kW	0,05 - 0,37		0,02 - 0,03	0,01 - 0,14	0,002 - 0,06	<0,01
Eficiência elétrica a plena carga %	40	45	25 - 45	25 - 30	25 - 40 Ciclo combinado: 40 - 60	30 - 42
Eficiência elétrica a meia carga %	40	45	23 - 40	20 - 25	20 - 35	28 - 40
Saída de calor, % na entrada	40	35	35 - 45	50 - 55	40 - 55	Baixo valor
Temperatura utilizável °C	50 - 90	140 - 200	80 - 480	200 - 340	260 - 600	Baixo valor
Tempo de partida	Minutos	Horas	Segundos	Minutos	Minutos	Horas

Fonte: ARAÚJO et al (2004).

Tal tabela nos ajuda a concluir que embora apresentem muitas outras vantagens as células a combustível ainda precisam evoluir e reduzir seus custos de produção, operação e manutenção para assim entrar de vez no mercado e substituir os geradores.

Um grande empecilho para a aplicação de células a combustível no Exército é a escolha do combustível a ser utilizado; enquanto os geradores atualmente empregados em campanha operam com diesel, um combustível presente na cadeia de suprimentos, as células necessitam de hidrogênio, podendo ser realizada a reforma de hidrocarbonetos para a obtenção do hidrogênio, e algumas aceitam diretamente hidrocarbonetos, como metano.

Para a operação das células, é necessário fornecer um oxidante, que em geral é o oxigênio obtido do ar do ambiente, representando uma possível desvantagem em ambientes de campanha. O uso do ar como oxidante faz com que o sistema tem de, pelo menos em parte, estar exposto ao ambiente, fazendo que que elas não sejam tão robustas quanto as baterias utilizadas para a mesma

aplicação ou geradores em caso de aplicações estacionárias. Assim, as células comuns não podem ser submersas, enquanto estiverem operando; areia e poeira podem entrar no sistema de ventilação da célula, que precisa estar protegido por filtros, requerendo manutenção adicional; e, em campos de batalha em que o ar está contaminado por produtos de combustão de explosivos, por hidrocarbonetos provenientes da combustão de motores ou por agentes de guerra química, o catalisador de platina das células pode absorver esses materiais, degradando-a (CREMERS et al, 2009).

Um baixo nível de emissão de ruídos é essencial para a detecção da tropa em campanha, as células a combustível atendem satisfatoriamente esse aspecto, já que praticamente não possuem partes móveis para provocar ruídos; o que não pode ser verificado na utilização de geradores. Segundo Cremers et al (2009), é necessário um nível de ruído de no máximo 40 dB a uma distância de 1m em operações militares, o que não é verificado quando se emprega geradores a diesel que a 7m podem apresentar uma emissão de até 95 dB.

Também é possível realizar a comparação entre as temperaturas de operação, as células PEMFC e DMFC, por exemplo, tem temperaturas de operação que variam de 40°C a 80°C e 45°C e 110°C, respectivamente. Já os geradores a diesel podem chegar a temperaturas muito mais elevadas, o que prejudica o sigilo das operações por facilitar a identificação de tropas por meio de sensores de infravermelho.

5 CONCLUSÕES

As células combustíveis possuem características que atendem às necessidades das tropas do exército em campanha, proporcionando uma alternativa aos grupos geradores que apresentam condições de operação que comprometem o sigilo e que diminuem o bem estar dos militares, devido às altas temperaturas de operação e ruídos elevados.

Contudo, o armazenamento do hidrogênio obtido pelo processo de eletrólise da água é um grande empecilho tecnológico, o qual somado com o alto custo de alguns de seus componentes, faz com que o uso de uma célula a combustível seja um investimento para retorno a longo prazo.

Além disso, outro fator que deve ser observado é a desarticulação entre o setor governamental e o empresarial brasileiro acerca das células a combustível, o que é verificado nas normatizações existentes nesse setor. Atualmente há poucas normas referentes ao uso e funcionamento das células a combustível. Enquanto outros países já estão extremamente avançados nesse quesito, no Brasil há falta de pessoal contratado para esse serviço, e ainda nem se traduziu totalmente as normas dos outros países para se usar como referência (CGEE, 2010). Esse empecilho dificulta o desenvolvimento de células pelo mercado brasileiro por não existir garantia de uso e sucesso no futuro. Todavia, alguns estudos já estão buscando um maior desenvolvimento tecnológico para tornar o método mais eficiente, mais confiável e com um custo aceitável.

Assim, atuando nestes avanços, a substituição do abastecimento das tropas que atualmente é realizado por meio de geradores a diesel, para o uso de células de hidrogênio, é justificada pelo baixo impacto ambiental, baixo nível de ruído e vibrações que as células apresentam, além de não emitir gases, partículas e não possuir elevada assinatura térmica.

Como recomendação para trabalhos futuros, é possível sugerir um estudo de viabilidade de aplicação de células a combustível no exército brasileiro, relacionado a um estudo mais amplo das doutrinas existentes no exército e até a elaboração de sugestões para a atualização dessas.

Ainda, seria interessante a elaboração de trabalhos para verificar a possibilidade de utilização de células em instalações fixas, nas quais há limitações de abastecimento por meio da rede elétrica. Nesses casos, seria possível o emprego de células de maior porte sem a preocupação com dimensões, peso e assinatura térmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ARAUJO, Paula Duarte *et al.* **Análise comparativa entre dois sistemas de geração de energia elétrica para a comunidade isolada do interior do Estado do Amazonas: célula A combustível com reformador para gás natural X gerador diesel.** In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 5., 2004, Campinas. Disponível em: <<http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php>>. [capturado em: 14 Sep. 2016].
- [2] ARMOR, J.N. **The multiple roles for catalysis in the production of h₂.** *Applied Catalysis A: General*. n. 21, p. 159-176, 1999.
- [3] A. VARGAS, Reinaldo; CHIBA, Rubens; G. FRANCO, Egberto; S. M. SEO, Emília. **Uma visão da tecnologia de células a combustível.** São Paulo, 2006 Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2006/eventos/15436.pdf>>. [capturado em: 12/09/2016].
- [4] AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA T.; KIKUCHI R.; SASAKI K.; TERAOKA Y.; EGUCHI K. **Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts.** *Applied Catalysis A: General*. n. 241, p. 261-269, 2003.
- [5] BADER, Najoua. **Optimization of biomass - based carbon materials for hydrogen storage.** Elsevier, Tunísia, dec. 2015.
- [6] BALAT, Havva. **Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects.** Elsevier, Turquia, abr. 2010.
- [7] BAUEN, A., HART, D. **Assessment of the environmental benefits of transport and stationary fuel cells.** *Journal of Power Sources*. v. 86, p. 482-494, 2000.
- [8] BOLAND, Rita. **Fuel Cells Power Military Bases.**[Editorial]. *Signal Magazine*, jul. 2010.

[9] CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários.** Brasília, 2010.

[10] CHUM, Helena. **Programa brasileiro de células a combustível, proposta.** Brasília, 2002. Disponível em: <<https://finep.gov.br/images/a-finep/fontes-de-orcamento/fundos-setoriais/ct-energ/programa-brasileiro-de-celulas-a-combustivel>>. [capturado em:12/09/2016].

[11] CLAUDIO, José. Princípios de funcionamento, instalação, operação, manutenção de grupos diesel geradores. 2011. Disponível em: <<http://www.joseclaudio.eng.br/geradores>>. [capturado em: 31/08/2016].

[12] COPENHAGEN 2015. Desenvolvimento sustentável: biocombustíveis panorama. Disponível em: <<http://www.cop15.gov.br/pt-BR/indexe6bd.html?page=panorama/biocombustiveis>>. [capturado em:12/09/2016].

[13] CREMERS, C et al. **Military: batteries and fuel cells.** Elsevier, Germany, 2009.

[14] DE ANDRADE, Thales N., LORENZZI, Bruno R. **Política Energética e Agentes Científicos: o caso das pesquisas em células a combustível no Brasil.** [Editorial]. Revista Sociedade e Estado, v.30, n.3, p. 427-447, set./dez., 2015.

[15] DE PAULA, Renata. **Brasil investe pouco em energias alternativas: Pesquisador do Ipea lança estudo inédito com panorama sobre os investimentos em energias renováveis na última década. Desafios do desenvolvimento.** Brasília, v. 12, n.83, p.41-45, 2015.

[16] EG&G TECHNICAL SERVICES, INC. **Fuel Cell Handbook.** 7.ed. United States Department of Energy Office of Fossil Energy, 2004.

[17] **Fuel cell today.** Fuel Cell RCS Review. Disponível em: <http://www.fuelcelltoday.com/media/1741270/2012_fuel_cell_rcs_review.pdf>. [capturado em 12 set. 2016].

[18] **Fuel cells bulletin.** Reino Unido:Elsevier, 2010, 7 p.

[19] **Fuel cells bulletin.** Reino Unido:Elsevier, 2012, 6 p.

[20] **Fuel cells bulletin.** Reino Unido:Elsevier, 2015, 2 p.

[21] **Fuel cells bulletin.** Reino Unido:Elsevier, 2016, 4 p.

[22] FILHO, Francisco; GARBELINI, Luigi; IZYCKI, Guilherme. **Estudo de caso para implantação de grupo moto-gerador na Universidade Tecnológica Federal do Paraná.** 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Elétrica) - Universidade Tecnológica Federal Do Paraná.

[23] FERREIRA, Paulo Fabrício Palhavam. **Análise da viabilidade de sistemas de armazenamento de energia elétrica na forma de hidrogênio utilizando células a combustível.** 2008. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Universidade Estadual de Campinas, 2008.

[24] GERGES, S. **Ruído: fundamentos e controle.** Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

[25] GÖTZ, Michael; WENDT, Hartmut; LINARDI, Marcelo. **Tecnologia de Células A Combustível**. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2655.pdf>>. [capturado em 29 fev. 2016].

[26] GRUPO ELETROCELL. **Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio (ProH2)**. Disponível em: <http://www.electrocell.com.br/noiticiaseeventos_3_pt.html>. [capturado em 29 fev. 2016].

[27] **International Partnership for Hydrogen and Fuel Cell**. [S.l.], 2014. Disponível em: <http://www.iphe.net/> [capturado em: 12 set. 2016].

[28] JUNIOR, Andre. **An international vision for hydrogen and fuel cells**. Disponível em: <<http://www.iphe.net/partners/brazil.html>>. [capturado em 12 set. 2016].

[29] JÚNIOR, Aureo Dias-Ten Cel. **O papel da ciência e tecnologia nas atividades do Exército Brasileiro**. Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <<http://redebie.decex.ensino.eb.br/vinculos/00000a/00000a17.pdf>>. [capturado em: 14/09/2016].

[30] LINARDI, Marcelo. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo: Artliber Editora, 2010. ISBN: 978-85-88098-52-7.

[31] MATOS, M. **Investimentos financeiros em projetos de célula a combustível e hidrogênio no Brasil**. Campinas: Editora Unicamp, 2009.

[32] NAVALDRONES. **Large Displacement Unmanned Underwater Vehicle Innovative Naval Prototype (LDUUV INP)**. 2015. Disponível em: <<http://www.navaldrones.com/LDUUV-INP.html>> [capturado em 30 set. 2016].

[33] ODETOLA P., POPOOLA, P., POPOOLA, O., DELPORT, D. **Electrodeposition of Functional Coatings on Bipolar Plates for Fuel Cell Applications - A review**. 2016. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/electrodeposition-of-composite-materials/electrodeposition-of-functional-coatings-on-bipolar-plates-for-fuel-cell-applications-a-review>>. [capturado em 16 fev. 2016].

[34] OFFICE OF NAVAL RESEARCH. **Fuel Cell Program**. Disponível em: <http://www.onr.navy.mil/Media-Center/Fact-Sheets/Fuel-Cell-Program.aspx> [capturado em 12 set. 2016].

[35] PAIVA, Iure. **A segurança energética brasileira em análise: dimensões militares, econômicas e ambientais**. Disponível em: <http://www.cienciapolitica.org.br/wp-content/uploads/2014/04/29_6_2012_11_16_23.pdf>. [capturado em 16 fev. 2016].

[36] PATIL, Ashok S. et al. **Portable fuel cell systems for america's army: technology transition to the field**. Elsevier, Estados Unidos, jun. 2004.

[37] PEREIRA, José Claudio. **Motores e geradores: princípios de funcionamento, instalação, operação, manutenção de grupos diesel geradores**. Disponível em: <<http://www.joseclaudio.eng.br/geradores>>. [capturado em: 31/08/2016].

[38] RIVERA, E., HERNANDEZ, A., FEBO, R.. **Understanding the History of Fuel Cells**. 2007 IEEE conference on the history of electric power, 2007. ISBN: 978-1-4244-1343-0.

[39] SFC ENERGY. **SFC Energy Receives Initial Order for Portable JENNY 1200 fuel cells from an International Defense Force**. 2015. Disponível em: <<http://www.sfc.com/en/SFC->

Energy-Receives-Initial-Order-for-Portable-JENNY-1200-fuel-cells-from-an-International-Defense-Force>. [capturado em 15 set. 2016].

[40] SFC ENERGY. **International product launch of JENNY ND Terra: Mobile long-term energy supply for defense and security markets.** 2010. Disponível em: <<http://www.sfc.com/en/node/1271>>. [capturado em 15 set. 2016].

[41] SFC ENERGY. **SFC Energy delivers 50 lightweight alternative power sources to U.S. Army Operational Test Command.** 2012. Disponível em: <http://www.sfc-defense.com/sites/default/files/product_flyer_jenny600s_online_en_1.pdf>. [capturado em 15 set. 2016].

[42] SOUZA, Antônio Carlos Caetano de. **Análise técnica e econômica de um reformador de etanol para produção de hidrogênio.** 2005. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Transmissão e Conversão de Energia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2005.

[43] SØRENSEN, Bent. **Hydrogen and fuel cells.** 2. ed. rev. Roskilde: Institute of Environmental, Social and Spatial Change, 2005. 492 p. il. ISBN 978-0-12-387709-3.

[44] STEFANELLI, Eduardo J. **Células a combustível- energia à partir do hidrogênio.** Disponível em: <http://www.stefanelli.eng.br/webpage/celula-combustivel/celula-a-combustivel.html>. [capturado em 16 fev. 2016].

[45] VASCONCELOS, Nice de. **Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia.** 2006. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

[46] VILLULLAS, H., TICIANELLI, E., GONZÁLEZ, E. **Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis.** Química Nova na Escola: São Paulo, n. 15, 2002.

- [47] ZUTTEL, Andreas. **Materials for hydrogen storage**. Elsevier, Suíça, ago. 2003.
- [48] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. Office Of Energy Efficiency & Renewable Energy. **Fuel Cells**. Disponível em:<<http://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>>. [capturado em 16 fev. 2016].
- [49] ULTRACELL LLC. **Flyer XX55™: Extreme mobile power for demanding applications**. United States, 26 jun. 2013.
- [50] ULTRACELL LLC. **Flyer Scalabre Blade 0-165W: Extreme mobile power for demanding applications**. United States, 18 mar. 2014.
- [51] WANDSCHEER, R. **Primeiro avião movido a célula de combustível alça voo na Alemanha**. [Editorial]. DW: made of minds, 2009.
- [52] WEAVER, G. **World Fuel Cells – An Industry Profile with Market Prospects to 2010**. 1. ed. rev. Elsevier Science, 2002. 224 p. il. ISBN: 978-1-85617-397-1.
- [53] WENDT, Hartmut; KREYSA, Gerhard. **Electrochemical engineering: science and technology in chemical and other industries**. 1.ed. Springer Science & Business Media, 1999. 408 0. il. ISBN: 978-3-662-03851-2.