

# Os ciclos termoquímicos e o armazenamento de energia solar térmica

Olívia Furtado Burke e Carmen M. Rangel

Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), Estrada do Paço do Lumiar, 1649-038 Lisboa, Portugal  
olivia.furtado@lneg.pt; carmen.rangel@lneg.pt

**Thermochemical cycles and the storage of solar thermal energy** – *The increasing contribution of renewables to the grid reduces the participation of conventional energy sources. However, due to the reduced capability of storing electricity, wind and photovoltaic energy have limitations in the flexibility of the electricity grid. Solar thermal power plants use concentrated solar energy to produce electricity and allow energy storage, essential for balancing energy demand between day and night or during periods of intermittent sunlight.*

*This paper focusses on thermochemical energy storage as a way to efficiently store high temperature solar heat in the form of chemical bonds of stable and safe solid materials. The existing high concentration solar thermal technologies are summarized and the thermochemical cycles using metal oxides are discussed in particular, as a promising form of thermochemical storage for the production of electricity and solar fuels. Solar energy stored in the form of solar fuels offers as main advantages the fact that it is transportable and can be stored for long periods.*

A contribuição crescente das energias renováveis na rede elétrica faz diminuir a participação das fontes de energia convencionais. Contudo, devido à reduzida capacidade de armazenamento de eletricidade, as energias eólica e fotovoltaica têm limitações na flexibilidade da rede elétrica. As centrais térmicas solares usam energia solar concentrada durante as horas de luz solar para produzir eletricidade e permitir o armazenamento de energia, fundamental para equilibrar a procura de energia entre o dia e a noite ou durante períodos de luz solar intermitente.

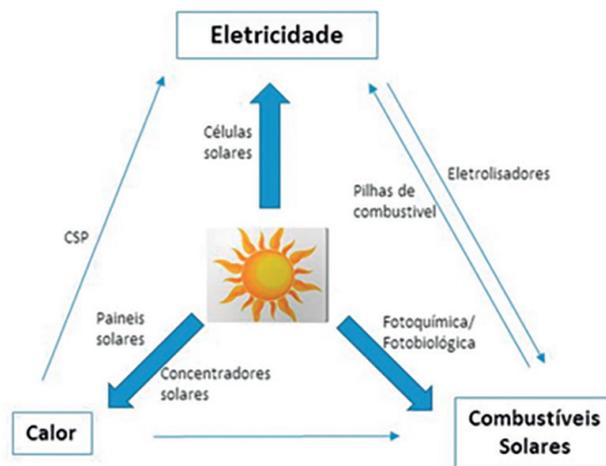
O armazenamento termoquímico de energia é uma forma de armazenar eficientemente calor solar a temperatura elevada, na forma de ligações químicas de materiais sólidos estáveis e seguros. Neste artigo apresentam-se, de forma sumária, as tecnologias de alta concentração solar existentes e descreve-se, em particular, o armazenamento de energia térmica através dos ciclos termoquímicos usando óxidos metálicos, uma forma promissora de armazenamento de energia para a produção de eletricidade e combustíveis solares. A energia solar armazenada na forma de combustíveis solares oferece como principais vantagens, o facto de ser transportável e poder ser armazenada por longos períodos de tempo.

## Introdução

A energia solar é a fonte de energia renovável mais abundante na Terra e não envolve emissões poluentes ou preocupações ambientais associadas, em geral, à geração de energia convencional, fóssil ou de base nuclear. A exploração das energias renováveis deve-se a uma preocupação crescente de proteção ambiental e de independência dos recursos energéticos fósseis, responsáveis pelo aumento dos gases com efeito de estufa [1]. O desenvolvimento de tecnologias de fontes de energia solar acessíveis, eficientes e economicamente viáveis tem sido alvo de investigação intensiva [2].

A energia solar pode ser convertida e armazenada em diferentes formas de energia, tendo em conta que (a) a energia química é a energia armazenada nas ligações químicas; (b) a energia elétrica é a energia associada ao fluxo de eletrões; (c) a energia térmica é a energia associada ao movimento aleatório de átomos e moléculas. Apresentam-se na Fig.1, de forma resumida, as tecnologias solares existentes para a conversão da energia solar em eletricidade, calor e combustíveis solares [3]. Continuam a desenvolver-se esforços para a otimização dessas tecnologias e redução dos custos envolvidos.

Os painéis fotovoltaicos, formados por conjuntos de células solares fotovoltaicas, transformam a energia da luz solar (fotões) em energia elétrica (fluxo de eletrões), através do



**Figura 1** – Representação esquemática de diferentes tecnologias para conversão da energia solar.

efeito fotoelétrico ou fotovoltaico. Por ação da luz, é criada uma diferença de potencial elétrico, fazendo com que a corrente elétrica flua entre duas camadas com cargas opostas. A massa dos painéis solares é reduzida utilizando células fotovoltaicas solares de filme fino de materiais orgânicos, organometálicos ou substâncias inorgânicas. A eficiência pode ser aumentada ao utilizar novos materiais e concentradores solares para intensificar a luz incidente [2].

A concentração fotovoltaica (CPV) conduz ao aumento significativo da eficiência do processo uma vez que, através da utilização de lentes e espelhos curvos, permite capturar uma grande área da luz do sol e concentrá-la num pequeno conjunto de células solares. Desta forma, a quantidade de células solares é reduzida pelo aumento da concentração da luz [2].

As tecnologias de alta concentração são sistemas mais eficientes para conversão da energia solar. A CPV usa o efeito fotovoltaico para gerar eletricidade diretamente da luz solar, enquanto as centrais de concentração de energia termossolar (CSP) utilizam a radiação solar para produzir calor, o qual é utilizado para operar um ciclo de potência convencional (*e. g.* Rankine).

Existem quatro tecnologias disponíveis em centrais CSP, nomeadamente, Torre Solar (“Central Receiver”),

Coletores Cilindro-Parabólicos (“Parabolic Trough”), Refletores Lineares de Fresnel (“Linear Fresnel Reflector”) e Discos Parabólicos com Motor Stirling (“Parabolic Dish”) (Fig. 2). As três primeiras tecnologias concentram a radiação solar direta do sol num fluido de transferência de calor (HTF), podendo ser equipadas com sistemas de armazenamento de energia térmica.

A geração de energia elétrica nas centrais de concentração solar ocorre em vários passos (exemplo na Fig. 3). Inicialmente, os raios solares concentrados aquecem um recetor (coletor solar) sendo este responsável pela transferência da sua energia para o fluido de transferência de calor (água, óleo, etc.), aquecendo-o. O calor produzido é usado para produzir vapor e acionar uma turbina, dando início ao processo convencional da geração de energia elétrica [8].



Coletores cilindro-parabólicos [4]



Torre solar [6]

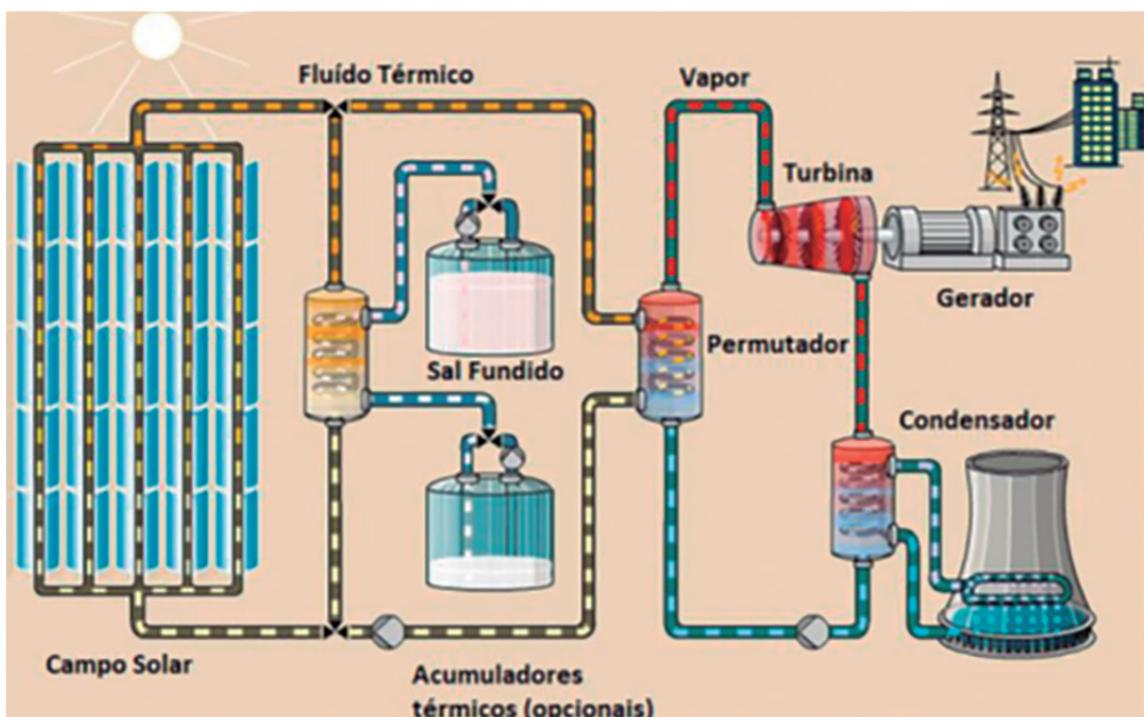


Refletores lineares de Fresnel [5]



Disco parabólico com motor Sterling [7]

**Figura 2** – Exemplos das tecnologias disponíveis de concentração solar (CSP): Coletores cilindro-parabólicos (“Parabolic trough”) [4]; Refletores lineares de Fresnel (“Linear Fresnel reflector”) [5]; Torre solar (“Central receiver”) [6]; Disco parabólico com motor Sterling (“Parabolic dish”) [7].



**Figura 3** – Esquema de funcionamento de uma central CSP com armazenamento de energia (sais fundidos) e Concentradores Lineares Parabólicos [8].

## O armazenamento de energia térmica

O armazenamento de energia térmica é uma tecnologia avançada que permite armazenar energia durante as horas de luz solar e utilizá-la à noite ou durante condições de tempo nublado [9]. Desta forma, os custos operacionais das centrais térmicas são reduzidos uma vez que estas podem operar em períodos de ausência de sol. O armazenamento de calor térmico pode ser classificado de acordo com a forma como é armazenada a energia térmica. O calor pode ser armazenado por processos físicos como calor sensível ou latente ou como energia química (calor termoquímico) obtida por processos químicos ou reações químicas [10].

O armazenamento de calor sensível é largamente utilizado em sistemas domésticos ou industriais, sendo obtido por aquecimento do meio de armazenamento sem mudança de fase (como água, sal fundido ou areia). A energia é absorvida ou libertada pelo meio quando a sua temperatura aumenta ou diminui [10].

O armazenamento de calor latente está associado a mudanças de fase. O material absorve ou liberta energia durante a mudança de fase a determinada temperatura [9, 11]. A energia é geralmente utilizada para converter um material sólido num material líquido ou um material líquido num gás (esta não é muito utilizada devido às grandes variações de volume associadas).

Os materiais de mudança de fase (*phase change materials*, PCM), tais como parafinas, ácidos gordos, sais fundidos ou materiais eutéticos possuem condutividade e capacidade térmicas elevadas, no entanto, têm um efeito corrosivo em alguns materiais provocando a sua degradação. Diferentes estratégias têm sido investigadas no sentido de melhorar o desempenho destes materiais [9, 11]. O encapsulamento das partículas de PCM, por exemplo, permite obter maior estabilidade, melhores propriedades térmicas, aumentar a área de transferência de calor, e controlar as variações de volume ocorridas nas mudanças de fase. Também podem ser obtidos PCM sólido-líquido dispersos em materiais de suporte para que a sua estrutura seja preservada durante a mudança de fase. Os pontos de fusão são mais elevados que os dos PCM não suportados. PCM metálicos também podem ser utilizados no armazenamento de calor latente. Estes materiais possuem condutividade térmica, densidade e pontos de fusão elevados e são necessários menores volumes de material utilizado. Não há necessidade de permutadores de calor grandes uma vez que os PCM metálicos possuem difusividade térmica elevada [12]. Encontram-se em desenvolvimento misturas eutéticas de sais fundidos, tais como  $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ , a utilizar como fluidos de armazenamento térmico e transferência de calor a temperatura elevada (temperaturas até 800 °C) para aplicações industriais, nomeadamente em CSP [13].

## As centrais CSP e as tecnologias de armazenamento térmico

A principal vantagem do CSP em relação a outras tecnologias que utilizam fontes de energia renovável, nomeadamente as tecnologias de energia fotovoltaica e de energia eólica, é a capacidade de fornecer energia despachável com armazenamento de energia solar [9]. No entanto, apenas

ainda um terço (36%) das centrais CSP instaladas utilizam o armazenamento de energia. Das centrais CSP em construção, mais de metade (53%) irá ter armazenamento de energia [14].

Atualmente, todos os sistemas de armazenamento de energia existentes em centrais CSP, baseiam-se em armazenamento de calor sensível. As tecnologias de armazenamento de calor latente e armazenamento termoquímico de energia ainda não têm aplicação comercial em CSP. No entanto, apresentam propriedades adequadas para integrarem futuras centrais CSP, nomeadamente elevadas capacidades volumétricas de armazenamento de energia [14].

O armazenamento de calor sensível é estável e seguro. No entanto, a densidade de energia obtida é pequena em comparação com sistemas de armazenamento de calor latente e armazenamento termoquímico de energia. O armazenamento de calor sensível pode ser obtido por (i) um material sólido indiretamente aquecido ou arrefecido por um fluido de transferência de calor ou (ii) um material líquido armazenado em um ou dois tanques. Os materiais sólidos apresentam como principal desvantagem serem necessários grandes volumes de material devido à sua reduzida capacidade específica de calor. Apesar disso, a disponibilidade de materiais, custos e impacto ambiental pode tornar os materiais sólidos atraentes. No entanto, os materiais de calor sensível sob a forma de óleos sintéticos e sais fundidos são muito utilizados nas centrais CSP [14].

A água a temperatura elevada (acima de 100 °C) não é adequada como fluido de transferência de calor ou fluido de armazenamento de energia térmica para centrais de energia solar. É necessária uma pressão elevada para manter a água no estado líquido quando a temperatura é superior a 100 °C, o que resulta em custos elevados [15].

Os óleos térmicos podem manter a fase líquida até cerca de 300 °C e podem ser usados como fluidos de armazenamento térmico e fluidos de transferência de calor. No entanto, as suas aplicações são limitadas por várias desvantagens, como densidade e temperatura de decomposição reduzidas, inflamabilidade e pressão de vapor elevada, tendência fumegante e reduzida estabilidade química [15].

Os sais fundidos foram propostos como fluidos de transferência de calor para temperaturas elevadas de 250 a 1000 °C [15]. Os sais fundidos podem ser utilizados no armazenamento de calor sensível devido a mudanças de temperatura dos materiais utilizados ou no armazenamento de calor latente gerado se o material sofre mudança de fase. Os sais de nitrato e suas misturas eutéticas, conhecidos como fluidos de armazenamento de líquidos para calor sensível, também podem ser usados para aplicações de calor latente. Os sais fundidos são atualmente os materiais de armazenamento de energia térmica mais utilizados nas centrais CSP devido ao seu custo razoável e boas propriedades térmicas tais como, maior densidade de armazenamento de energia e menor pressão de vapor do que a água. É desejável que os sais fundidos tenham um ponto de fusão baixo, próximo da temperatura ambiente, para que permaneçam líquidos e não haja necessidade da adição de anticongelantes. Muita investigação continua a ser realizada, nomeadamente na utilização de sais fundidos como fluidos de transferência de calor e no desenvolvimento de novos sais fundidos com temperaturas de congelamento mais baixas, temperaturas

de decomposição, capacidade específica de calor e condutividade térmica mais elevadas [14].

As tecnologias de armazenamento de energia térmica atualmente existentes em centrais de concentração solar baseiam-se em sistemas de dois tanques ou sistemas de tanque único [16], consoante o tipo de material utilizado no armazenamento de calor sensível seja sólido ou líquido.

Se o fluido de armazenamento também é usado como fluido de transferência de calor, o sistema é chamado de sistema direto. Este conceito é utilizado, por exemplo, para o sistema de armazenamento de 16 horas do projeto Gemasolar em Fuentes de Andalucía (Espanha) que utiliza sais fundidos ( $\text{NaNO}_3$  e  $\text{KNO}_3$ ) como HTF e fluido de armazenamento, operando entre 290 °C e 566 °C, com uma tecnologia CSP de Torre Solar [14].

Quando o fluido de armazenamento e o fluido de transferência de calor são diferentes é necessário um permutador de calor adicional e o sistema é denominado indireto. A primeira unidade comercial de armazenamento de sal fundido com tecnologia CSP de coletores cilindro-parabólicos foi um sistema indireto de dois tanques, integrado na central Andasol-1, que opera entre 292 °C e 386 °C. Utiliza um sal fundido de nitrato binário como fluido de armazenamento e um óleo térmico como fluido de transferência de calor [14].

Nos sistemas de dois tanques diretos, com o fluido de armazenamento também usado como HTF, o fluido é armazenado em dois tanques, um de temperatura elevada e outro de baixa temperatura. O fluido passa do tanque de baixa temperatura, pelo coletor solar e é armazenado no tanque de temperatura elevada. Quando é necessário, este fluido passa pelo permutador de calor, sendo gerado vapor para produção de eletricidade. O fluido frio regressa ao tanque de temperatura baixa.

Nos sistemas de dois tanques indiretos, onde são utilizados fluidos diferentes de armazenamento e de transferência de calor, existe um permutador de calor e o fluido de armazenamento de energia é aquecido pelo fluido de transferência de calor que passa a temperatura elevada. Este fluido de transferência de calor regressa ao coletor solar para ser reaquecido. O fluido de armazenamento de energia aquecido prossegue para o tanque de armazenamento de temperatura elevada e, quando necessário, passa por um permutador de calor para gerar vapor para a produção de eletricidade.

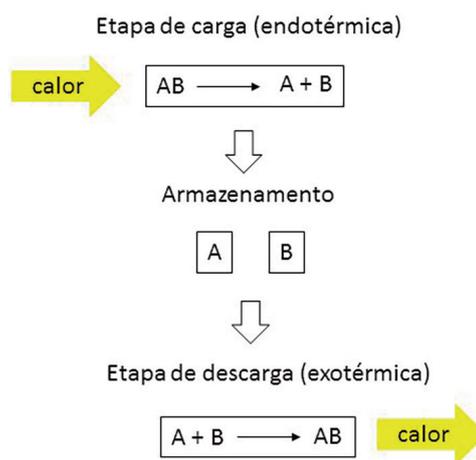
Os sistemas de tanque único (ou sistemas “thermocline”) armazenam energia em meio sólido. Existe um gradiente de temperaturas entre a parte superior quente e a parte inferior fria. Quando o fluido de transferência de calor atravessa o tanque de cima para baixo, é adicionada energia térmica ao sistema; quando passa pelo tanque no sentido contrário, é retirada energia térmica ao sistema para gerar vapor.

### Os ciclos termoquímicos e o armazenamento termoquímico de energia solar térmica

O armazenamento termoquímico de energia solar térmica, é um método que permite armazenar densidades elevadas de energia na forma de ligações químicas, sendo necessárias apenas pequenas quantidades de material para armazenar quantidades elevadas de energia. Apesar de ain-

da não haver aplicações comerciais desta tecnologia, muita investigação está a decorrer nesse sentido. É possível integrar eficientemente o armazenamento termoquímico em tecnologias CSP de torre solar que podem atingir temperaturas de 1300–1500 °C.

Numa central de concentração solar, CSP, acoplada com uma unidade de armazenamento solar baseada em reações químicas, o calor recebido será usado para pré-aquecer e decompor o material termoquímico (passo de carga, endotérmico). Os produtos dissociados da decomposição poderão ser armazenados separadamente. No passo de descarga, ocorrerá a reação inversa com libertação de calor (Fig. 4).



**Figura 4** – Esquema ilustrativo de um ciclo termoquímico no armazenamento de energia solar térmica (no caso de óxidos metálicos com redução completa, por exemplo, AB representa um óxido de metal de transição, A o óxido metálico na forma reduzida e B, o oxigénio libertado na etapa de carga e consumido na etapa de descarga).

O armazenamento termoquímico com base em reações químicas reversíveis é uma abordagem promissora. Várias reações termoquímicas [17] podem ser usadas para armazenar quantidades elevadas de energia térmica, tais como desidrogenação de hidretos metálicos (80–400 °C), desidratação de hidróxidos de metais (250–800 °C) e descarboxilação de carbonatos metálicos (100–950 °C). No entanto, para temperaturas superiores (700–1400 °C), as reações redox com óxidos metálicos são consideradas promissoras no armazenamento termoquímico de energia a temperatura elevada.

O sistema redox utiliza ciclos de reações de redução e oxidação para armazenar e libertar calor. Os ciclos termoquímicos redox de dois passos, além de permitir armazenar o calor a temperaturas mais elevadas, permitem obter uma produção de eletricidade mais eficiente, com maior armazenamento de energia [18].

Quando aquecidos, os óxidos metálicos podem armazenar energia solar sob a forma de energia química. Uma vez que a energia é capturada nas ligações químicas, pode ser armazenada durante longos períodos e libertada quando necessário, mesmo na ausência de sol.

Os ciclos termoquímicos com óxidos metálicos permitem armazenar energia na forma de óxidos de metal reduzido. Estes óxidos podem ser utilizados em centrais de concentração solar (CSP) para armazenar o calor e para gerar eletricidade ou produzir combustíveis [19].

Na Fig. 5 está representado um projeto [20] para produção de energia a partir da absorção da energia solar térmica concentrada utilizando óxidos metálicos como material de armazenamento.

No primeiro passo, dá-se a redução do óxido metálico através de uma reação endotérmica a temperatura elevada. Neste passo, é utilizada a energia calorífica da luz solar concentrada. Os óxidos são armazenados na forma reduzida. No passo seguinte, não-solar e através de reações exotérmicas, os óxidos metálicos são reoxidados, podendo reagir com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  para produzir  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  ou o calor produzido pode ser utilizado no processo de geração de eletricidade.

A energia é desta forma, armazenada no passo de redução e utilizada no passo de oxidação. A quantidade de energia que é armazenada no passo de redução determina a eficiência do processo.

Para a escolha dos materiais a utilizar para aplicação em ciclos termoquímicos redox é fundamental ter em conta as propriedades dos materiais, a termodinâmica das reações redox e as limitações cinéticas e de degradação dos materiais [21]. O acoplamento de um cromatógrafo de gases ao reator permite analisar e determinar a quantidade de hidrogénio produzido em cada ciclo. A cinética das reações permite estimar a quantidade de tempo requerida para completar um ciclo. A análise termogravimétrica (TGA) permite seguir o comportamento não-estequiométrico do material (materiais que sofrem apenas redução parcial) em função da temperatura e da pressão parcial de oxigénio [21]. O desvio da estequiometria para a redução completa,  $\delta$ , é conhecido como oxigénio não-estequiométrico e indica a capacidade de armazenamento de oxigénio [21].

Os óxidos reduzidos com mudança de fase estequiométrica, como  $\text{ZnO}$  ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , possuem uma capacidade de armazenamento específico de energia muito maior que os materiais de redução parcial, como os óxidos de cério

e óxidos de perovskites [18]. No entanto, os materiais de redução parcial têm em geral, cinéticas mais rápidas e melhor atividade redox a temperaturas mais baixas pelo que a seleção dos materiais é um compromisso entre a importância de uma capacidade de armazenamento específico de energia elevada ou uma cinética rápida a menores temperaturas [18].

Bulfin *et al.* resumiram diferentes estudos teóricos descritos na literatura para determinação das propriedades termodinâmicas dos principais óxidos metálicos utilizados no armazenamento termoquímico de energia [18]. Estes autores mostraram que os materiais redox com mudança de fase, tais como os pares  $\text{ZnO}/\text{Zn}$ ,  $\text{NiO}/\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ , possuem um elevado armazenamento de energia específico, mas a temperaturas muito elevadas.

André *et al.* realçaram recentemente a importância dos óxidos mistos à base de óxido de cobalto e óxido de manganês com potencial aplicação no armazenamento termoquímico de energia térmica [22]. Com o intuito de estudar o impacto da adição de óxido de ferro a óxidos de cobalto ou manganês, os autores analisaram vários casos de estudo combinando cálculos termodinâmicos, análises termogravimétricas e de calorimetria de forma a verificar a adequabilidade dos óxidos para serem utilizados no armazenamento termoquímico de energia [22].

Até à data, os óxidos de cério têm sido objeto de muita investigação, tendo demonstrado ser muito eficientes e possuir estabilidade química e térmica em ciclos termoquímicos para produção dos combustíveis solares. No entanto, os materiais de perovskites são apontados com potencial para substituir os materiais de cério. A dopagem das perovskites permite obter um número substancialmente superior de configurações possíveis de perovskites modificadas relativamente às obtidas nos sistemas à base de cério. Os óxidos de perovskites permitem manter uma única fase durante os processos de redução e oxidação, fator impor-

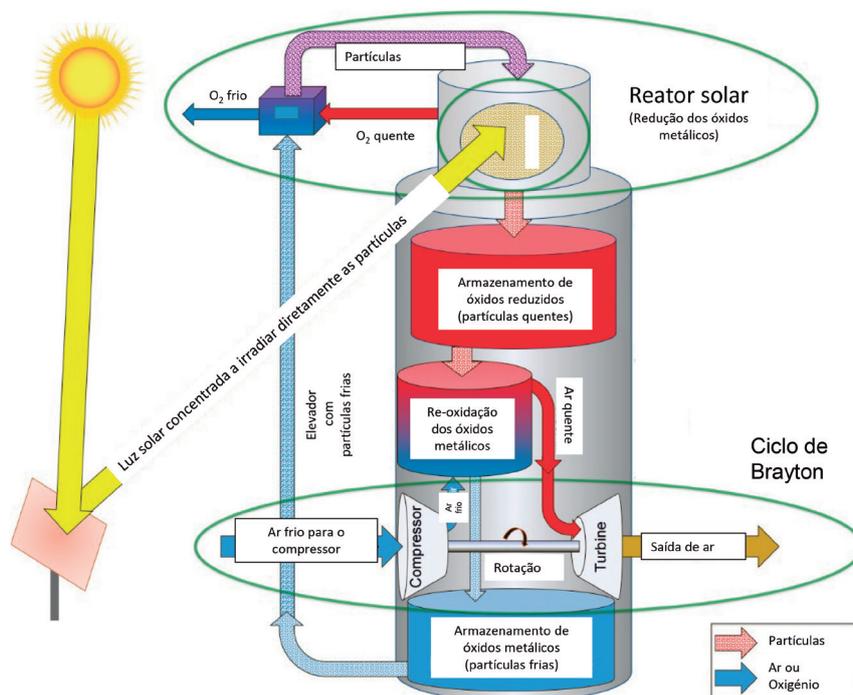


Figura 5 – Esquema representativo de uma central solar com tecnologia de armazenamento de energia usando ciclos termoquímicos [20].

tante para a sua durabilidade a longo prazo. Os óxidos de perovskites possuem estruturas muito estáveis. Diferentes combinações de elementos químicos permitem obter novos materiais ou otimizar os materiais já existentes, havendo possibilidades de ajustar as propriedades termodinâmicas dos materiais às necessidades específicas dos ciclos termoquímicos.

## O hidrogénio e os combustíveis solares

O hidrogénio como vetor energético é uma das opções mais promissoras, sendo considerado como um transportador de energia verde. O hidrogénio tem alta densidade de energia, é sustentável e tem um impacto ambiental mínimo em comparação com os combustíveis fósseis.

A produção de hidrogénio a partir dos ciclos termoquímicos tendo como fonte a energia solar é uma opção ecológica e sustentável. Relativamente a outros processos alternativos de produção de hidrogénio, os ciclos termoquímicos apresentam como principais vantagens o facto de não ser necessário separar o oxigénio do hidrogénio (produzidos em etapas diferentes), realizar-se a temperaturas inferiores à da termólise e não necessitar de consumir energia elétrica (como é o caso da eletrólise, onde é necessário o consumo de grandes quantidades de energia elétrica) [23].

Os ciclos termoquímicos permitem a produção dos combustíveis solares sem emissões de gases de estufa, usando apenas água e/ou CO<sub>2</sub> e energia solar concentrada. A via termoquímica utiliza o espectro completo de radiação solar concentrada para fornecer o calor de temperatura elevada para a produção de CO(g) e H<sub>2</sub>(g) (*gás de síntese*). Esta mistura de gases de síntese é convertida cataliticamente em combustíveis de hidrocarbonetos líquidos (síntese de Fischer–Tropsch) [23]. A energia solar armazenada na forma de combustíveis oferece como principais vantagens o facto de ser transportável e poder ser armazenada por longos períodos [23].

Cabeza e colaboradores [24] apresentam num artigo de revisão recente, os reatores com potencial utilização no armazenamento de energia termoquímica em centrais de concentração solar. Segundo estes autores, a literatura disponível revela que muita investigação precisa ainda de ser desenvolvida no que diz respeito ao projeto e otimização das configurações dos reatores a serem aplicados nos processos termoquímicos solares, tendo em conta a química das reações, os mecanismos de transferência e a compatibilidade dos materiais. A maioria dos problemas encontrados ao trabalhar experimentalmente com esses reatores deve-se à resistência do material e às conversões químicas reduzidas obtidas devido a uma radiação insuficiente. Ao trabalhar com um reator CSP, deve-se considerar também, entre outros, a geometria do reator, o pré-aquecimento do gás de entrada e as perdas por rerradiação. Todos estes fatores devem ser considerados por forma a otimizar a eficiência e minimizar o custo da central de concentração solar.

## Comentários finais

O armazenamento de energia por via dos ciclos termoquímicos apresenta-se como uma opção promissora. Os óxidos metálicos usados nesses ciclos podem tornar-se inat

tivos pela sua crescente sinterização após ciclos reacionais sucessivos. Como alternativa, utilizam-se materiais com elevada capacidade de armazenamento de oxigénio, ou seja, grau de redutibilidade elevado, como os óxidos de cério e os óxidos de perovskites. Para o desenvolvimento de novos materiais, mais eficientes para a produção de combustíveis solares através de ciclos termoquímicos, a principal prioridade é a otimização das propriedades termodinâmicas e mecânicas dos materiais, a estabilidade térmica, a reatividade química e a cinética das reações. É importante avaliar as limitações cinéticas e termodinâmicas dos materiais nas velocidades de produção de combustível para determinar as características dos reatores e dos sistemas a projetar. No que diz respeito ao projeto e otimização das configurações dos reatores a serem aplicados nos processos termoquímicos solares, estes ainda carecem de muita investigação no sentido de minorar problemas como, por exemplo, a resistência dos materiais e conversões químicas reduzidas obtidas devido a radiações insuficientes.

## Referências

- [1] Md T. Islam, N. Huda, A. B. Abdullah, R. Saidur, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **91** (2018) 987–1018.
- [2] F. Alharbi, S. Kais, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **43** (2015) 1073–1089.
- [3] [https://www.inship.eu/docs/SF%201%202011%20solar\\_fuels%20by%20SolarPACES.pdf](https://www.inship.eu/docs/SF%201%202011%20solar_fuels%20by%20SolarPACES.pdf) (acedido em 30/10/2018).
- [4] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar\\_Array.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_Array.jpg) (acedido em 24/01/2019).
- [5] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Novatec\\_Solar\\_Puerto\\_Errado\\_2\\_BoP\\_PI.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Novatec_Solar_Puerto_Errado_2_BoP_PI.jpg) (acedido em 24/01/2019).
- [6] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PS10\\_solar\\_power\\_tower\\_2.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PS10_solar_power_tower_2.jpg) (acedido em 24/01/2019).
- [7] <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolarStirlingEngine.jpg> (acedido em 24/01/2019).
- [8] M.P. Silva, “*Central de produção de energia eléctrica a partir de energia solar térmica*”, Tese de Mestrado (2013) ISEL, Portugal.
- [9] E. Roubaud, D. Osorio, C. Prieto, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **80** (2017) 133–148.
- [10] B. Stutz, N. Pierres, F. Kuznik, K. Johannes, E. Barrio, J. Bédécarrats, S. Gibout, P. Marty, L. Zalewski, J. Soto, N. Mazet, R. Olives, J. Bezia, D. Minh, *Comptes Rendus Physique* **18** (2017) 401–414.
- [11] H. Nazir, M. Batool, F. Osorio, M.-Ruiz, X. Xu, K. Vignarooban, P. Inamuddin, A. Kannan, *Int. J. Heat Mass Transf.* **129** (2019) 491–523.
- [12] J. Kotzé, T. Backström, P. Erens, *J. Sol. Energ. Eng.* **135** (2013) 035001.
- [13] X. Xu, X. Wang, P. Li, Y. Li, Q. Hao, B. Xiao, H. Elsentriecy, D. Gervasio, *J. Sol. Energ. Eng.* **140** (2018) 051011.
- [14] A. M. Khoshbaf, C. Orozco, “*Thermal energy storage in CSP technologies: from commercialized to innovative solutions*”, Technical Report (2018), French National Centre for Scientific Research. [https://www.researchgate.net/publication/325253940\\_Thermal\\_energy\\_storage\\_in\\_CSP\\_technologies\\_from\\_commercialized\\_to\\_innovative\\_solutions](https://www.researchgate.net/publication/325253940_Thermal_energy_storage_in_CSP_technologies_from_commercialized_to_innovative_solutions) (acedido em 24/01/2019).
- [15] R.G. Reddy, *J. Phase Equilib. Diffus.* **32** (2011) 269–270.

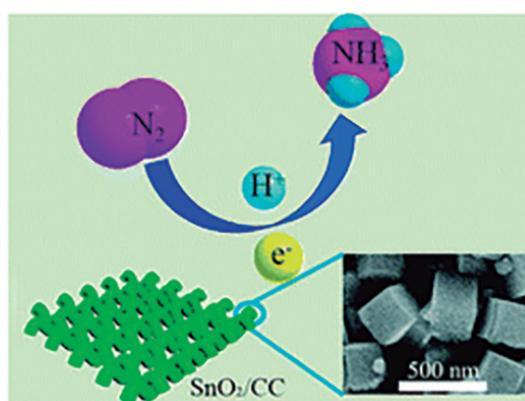
- [16] G. Alva, L. Liu, X. Huang, G. Fang, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **68** (2017) 693–706.
- [17] L. André, S. Abanades, *J. Energy Storage* **13** (2017) 193–205.
- [18] B. Bulfin, J. Vieten, C. Agrafiotis, M. Roeb and C. Sattler, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 18951–18966.
- [19] O.R. Furtado, *Chimica Oggi - Chemistry Today* (2019), *in press*.
- [20] <http://energy.sandia.gov/sandia-researchers-win-cspelements-funding-award/> (acedido em 24/10/2018).
- [21] J.R. Scheffe, A. Steinfeld, *Materials Today* **17** (2014) 341–348.
- [22] L. André, S. Abanades, L. Cassayre, *J. Solid State Chem.* **253** (2017) 6–14.
- [23] J. Petrasch, J. Klausner, *Wiley Interdiscipl. Rev.: Energy Environ.* **1** (2012) 347–361.
- [24] G. Zsembinszki, A. Solé, C. Barreneche, C. Prieto, A. Fernández, L. Cabeza, *Energies* **11** (2018) 2358–2381.

## ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Avanços na fixação eletroquímica de N<sub>2</sub>

A fixação de N<sub>2</sub> para produzir amoníaco é realizada em larga escala usando o bem conhecido processo Haber–Bosch ( $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ ). Este processo requer altas temperaturas e pressões e, conseqüentemente, consome bastante energia. Além disso, o H<sub>2</sub> necessário provém geralmente do gás natural ( $CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2$ ), pelo que a conseqüente libertação de CO<sub>2</sub> leva a problemas ambientais. Portanto, é de grande interesse científico encontrar um processo de síntese de NH<sub>3</sub> ambientalmente sustentável e com menor consumo de energia. A fixação eletroquímica de N<sub>2</sub> nas condições ambientais é vista como uma alternativa promissora. No entanto, a dificuldade de ativação do N<sub>2</sub> implica o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes para a sua redução. Os catalisadores de metais nobres (Au, Ru, Pd e Rh) desempenham bem essa função mas a sua escassez e o elevado custo impedem a sua aplicação prática. Por isso, catalisadores de baixo custo, feitos de elementos mais abundantes, têm vindo a ser desenvolvidos como alternativas promissoras. Ao mesmo tempo, a utilização de catalisadores em eletrólitos neutros pode evitar os problemas de corrosão que ocorrem em meio ácido e básico e, portanto, promover a produção eletroquímica de NH<sub>3</sub> de uma forma mais amiga do ambiente.

Investigadores da Universidade de Ciência Eletrónica e Tecnologia da China, Sichuan, desenvolveram um eletrocatalisador eficiente para a redução de N<sub>2</sub> composto por partículas de SnO<sub>2</sub> cúbico com dimensões sub-micron numa superfície de carbono, SnO<sub>2</sub>/CC (CC - *Carbon Cloth*). O sistema SnO<sub>2</sub>/CC foi preparado mergulhando uma faixa de CC numa solução aquosa de SnCl<sub>4</sub> e NaOH seguido de aquecimento a 200 °C durante 24 h. Foi possível obter um rendimento elevado de formação de NH<sub>3</sub>,  $1,47 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  a -0,8 V, e uma alta eficiência faradaica (2,17% a -0,7 V em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M), superando muitos outros eletrocatalisadores já testados. Além da elevada estabilidade eletroquímica demonstrada, este sistema combina baixo custo e baixa toxicidade, tornando-o promissor nos processos de fixação de N<sub>2</sub>.



## Fontes:

Nitrogen Fixation under Ambient Conditions, [https://www.chemistryviews.org/details/news/11106357/Nitrogen\\_Fixation\\_under\\_Ambient\\_Conditions.html](https://www.chemistryviews.org/details/news/11106357/Nitrogen_Fixation_under_Ambient_Conditions.html) (Acedido em 15/10/2018)

L. Zhang, X. Ren, Y. Luo, X. Shi, A.M. Asiri, T. Li, X. Sun, *Chem. Commun.* **54** (2018) 12966–12969.

**Paulo Mendes**  
(pjpgm@uevora.pt)