

CIÊNCIA & TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

DI
VI
SÕES

2023
VOL. 35

Nº1

A ENERGIA E OS MATERIAIS

EDI
TO
RIAL

NO
TÍ
CI
AS



SOCIEDADE
PORTUGUESA DE
MATERIAIS

REVISTA



A Sociedade Portuguesa de Materiais é Membro da EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION (EFC)

IMPORTANTES BENEFÍCIOS DISPONÍVEIS PARA AS SOCIEDADES MEMBROS DA EFC (EUROPEIAS E INTERNACIONAIS) INCLUEM A OPORTUNIDADE DE:

- Nomear membros para os grupos de trabalho do EFC;
- Nomear candidatos para os comitês do EFC (Conselho de Administradores e Comitê Consultivo de Ciência e Tecnologia);
- Nomear um representante para a Assembleia Geral anual do EFC (com direitos de voto);
- Nomear candidatos para os prémios da EFC;
- Organizar eventos e cursos com patrocínio e logotipo do EFC; com promoção especial no “Calendário de Eventos” do EFC, publicado no website da EFC e nas newsletters EFC;
- Obter descontos em conferências anuais da EUROCORR se desejar participar como expositor;
- Promoção gratuita dos eventos e atividades relacionados com a Divisão Técnica de Corrosão da SPM nos boletins da EFC.
- Disponibilidade de Afiliação Geral da Organização Mundial da Corrosão (WCO) sem custo adicional sujeito a solicitação formal e aprovação do Conselho de Administradores da WCO e da Assembleia Geral da WCO.
- Além disso, todos os que pertencem a uma Sociedade Membro do EFC usufruem de uma redução na inscrição em conferências anuais da EUROCORR; redução do registro em todos os eventos patrocinados pela EFC, se aplicável (com número de evento atribuído); acesso à área restrita contendo os procedimentos eletrônicos das conferências anteriores da EUROCORR; preços com desconto em todas as publicações da EFC.
- Sociedades membros europeias também são elegíveis para apresentar propostas de organização de conferências EUROCORR.

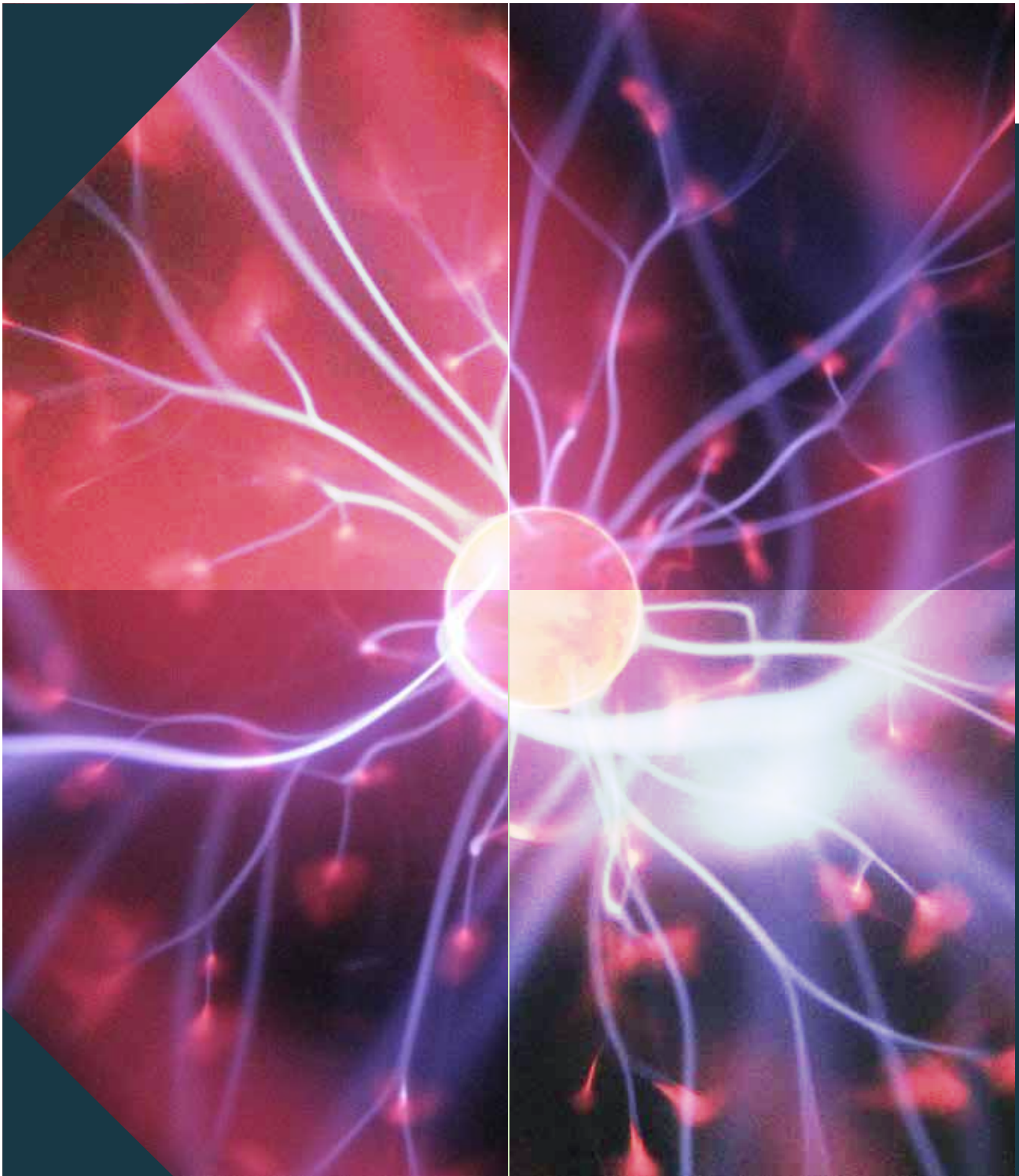
A Sociedade Portuguesa de Materiais é Membro da FEDERATION OF EUROPEAN MATERIALS SOCIETIES (FEMS)

IMPORTANTES BENEFÍCIOS DISPONÍVEIS PARA OS SÓCIOS DA SPM:

- Redução da Inscrição na conferência EUROMAT (15%)
- Uma voz mais forte na Europa como parte de uma organização de grande escala e que aglomera grandes sociedades europeias
- Divulgação dos eventos e atividades da sociedades da SPM
- Capacidade de contribuir para a agenda europeia de materiais
- Envolvimento direto em eventos organizados pelo FEMS
- Nas conferências da EUROMAT, os membros das sociedades nacionais serão identificados nos seus crachás como membros da sua sociedade – oportunidade para uma rede mais extensa entre os seus membros.
- Nomear membros para prêmios FEMS e medalhas
- A FEMS desenvolveu valiosas ligações à Comissão Europeia e a importantes Plataformas Tecnológicas Europeias, sendo membro da Alliance for Materials (A4M).

A Sociedade Portuguesa de Materiais é também membro da EUROPEAN POLYMER FEDERATION (EPF)





FICHA TÉCNICA

DIRETOR
Jorge Lino

DIRETOR ADJUNTO
Vitor Francisco

CONSELHO EDITORIAL
Manuela Oliveira
Joana Sousa

EDITORES CONVIDADOS
Pedro Salomé (INL)
Filipe Neves (LNEG)
(DT de Materiais para a Energia)

PROPRIEDADE E REDACÇÃO
Sociedade Portuguesa de Materiais

PAGINAÇÃO
WOP / World of Printing

Sociedade Portuguesa de Materiais
Apartado 4538 EC Carnide
1511-970 Lisboa

BEM-VINDO!

05 EDITORIAL & PREÂMBULO

- . A Energia e os Materiais

08 ARTIGOS DE OPINIÃO

- . Materiais para a Energia, o Ambiente e as Iniciativas Europeias

14 ARTIGOS

- . Armazenamento de Hidrogénio como Vector Energético em Materiais Porosos
- . Acv para uma Transição Energética Sustentável
- . Células Solares Baseadas em Silício: A Locomotiva da Energia Fotovoltaica
- . Photonic Nano-structuring for Solar Energy Harvesting
- . Disponibilidade de Materiais para as Baterias de Iões de Lítio: Processos Extrativos a partir de Fontes Primárias e Secundárias
- . Eficiência Energética na Sinterização de Pós de Aço 316L por Radiação Micro-Ondas

55 POSTERS PREMIADOS

- . Estratégias de Manipulação de Luz para a Redução de Matérias-primas Críticas em Células Solares
- . Sistemas de Energia Verde: Módulos de Betão para Micro Geração de Energia

66 PERSPETIVAS

- . Perspetivas sobre Materiais e Transição Energética

72 DISSEMINAÇÃO DE PROJETOS I&DT

- . Inspeção Termográfica em Parques Fotovoltaicos com Recurso a Veículos Aéreos Não Tripulados (VANT/Drones)
- . Overview On Materials Needed for the Green Hydrogen Economy
- . Vasco da Gama CoLAB - Um Novo Modelo de Inovação em Baterias na Europa
- . Projeto START – Sustainable Energy Harvesting Systems Based on Innovative Mine Waste Recycling
- . As Baterias como Elemento Central de uma Rede Elétrica Urbana e o Papel dos Materiais
- . Sustentabilidade de uma Bateria – Uma Perspetiva Sensorial
- . Projeto Oraideia

96 ENTREVISTA

- . Ana Rita Frias: o Vidro para a Iluminação
- . João Manuel Gomes: Dar Nova Vida às Baterias

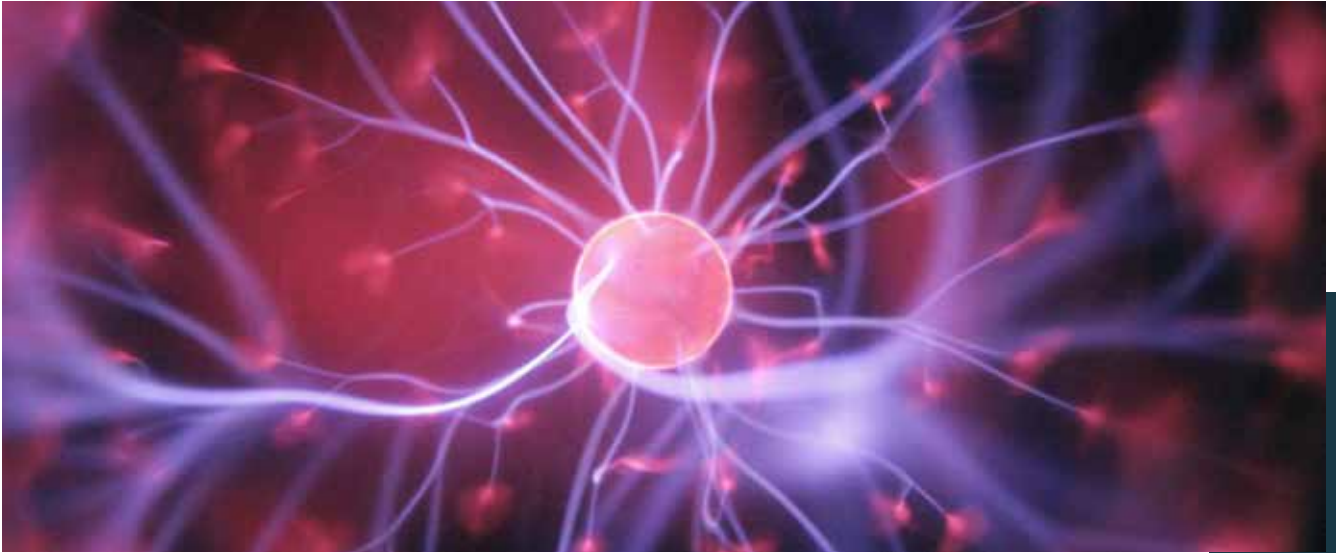
100 DIVISÕES TÉCNICAS

- . Apresentação de todas as DT'S

102 NOTÍCIAS E EVENTOS

- . Luís Pereira recebe bolsa ERC
- . Sócias da SPM em nova edição do livro “Mulheres na Ciência”
- . Materiais 2023 Em Revista
- . Prémio de Carreira e Reconhecimento da SPM
- . Nota de Pesar - Eng^a. Antera de Seabra
- . Dia Mundial da Sensibilização para a Corrosão
- . Webinar “Sudário de Turim”
- . Seminário Virtual Ansys Granta Edupack 2023
- . Novos Corpos Sociais da SPM
- . Prof. Teresa Vieira distinguida com Medalha de Mérito Científico
- . 2nd Materials for Energy Transition Summer School
- . Dia Mundial dos Materiais 2023

114 LISTA DE PERITOS E SÓCIOS COLETIVOS



A ENERGIA E OS MATERIAIS

Apesar de ser claro há bastante tempo que precisamos de mudar o paradigma atual na área da energia em todos os vetores da sua utilização, a eletrificação da economia e da sociedade não tem acontecido a uma velocidade suficientemente alta para garantir tanto a independência energética das nações nem para garantir que os piores efeitos das alterações climáticas sejam evitados. Deste modo, a divisão técnica da Sociedade Portuguesa de Materiais - Materiais para a Energia – tem como principal missão a promoção da importância destas duas áreas e das suas energias (ou será “tem como principal missão a promoção e criação de sinergias entre estas duas áreas (Materiais e Energia)).

Em setembro de 2022 foi organizada uma escola de verão “*MATERIALS for Energy Transition*”, em colaboração com a Ordem dos Engenheiros, através do seu Colégio de Engenharia de Materiais e da sua Especialização em Energia, o LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia, o INL – *International Iberian Nanotechnology Laboratory* e a DGEG – Direção-Geral de Energia e Geologia, onde se abordaram algumas das temáticas que são apresentadas nesta edição da revista, nomeadamente: gases renováveis, fotovoltaico e baterias. O evento teve como público-alvo todos os interessados nesta temática e trouxeram-se palestrantes que conseguiram introduzir vários tópicos começando com uma introdução simples à discussão de temas complexos e industriais tendo tido a participação tanto da academia como da indústria. Estes três temas têm níveis de desenvolvimento

tecnológico muito diverso, mas questões geopolíticas semelhantes. Quase todas estas tecnologias têm um nível de desenvolvimento feito na Europa mas a sua produção encontra-se na Ásia. Existe assim a necessidade de criar tecnologias novas para poder reequipar a Europa não só com as tecnologias energéticas, mas principalmente também com as fábricas de produção destas tecnologias.

Para realçar a importância deste tópico, o evento contou com a presença da Ministra da Ciência e Tecnologia e Ensino Superior, Professora Doutora Elvira Fortunato, do diretor da DGEG, Engenheiro João Bernardo, da Presidente do Conselho Diretivo do LNEG, Professora Doutora Teresa Ponce de Leão, da Vice-Presidente da OE Rg Sul, Eng.ª Rita Moura.



FILIPE NEVES



PEDRO SALOMÉ



Na área dos gases renováveis foram endereçadas as problemáticas do armazenamento do hidrogénio, o problema da alta corrosão do hidrogénio aos materiais existentes na atual rede de gás natural, à eficiência energética relativamente baixa da produção de alguns dos gases renováveis, dos grandes investimentos da indústria portuguesa desta área e à capacidade de usar organismos biológicos para a produção de gases renováveis. Discutiram-se principalmente o hidrogénio, o metanol e o metano. Relativamente ao fotovoltaico, a indústria apresentou as problemáticas de criar um gigantesco número de dados na maioria das centrais energéticas, mas em particular nas centrais fotovoltaicas. Foram discutidas novas tecnologias fotovoltaicas que têm o potencial de mais desempenho e com custo de produção potencialmente mais baixo introduzindo técnicas de gestão de luz ativa e passiva baseada em fotónica e a sua introdução em sensores e outras aplicações como a *internet of things*.

Adicionalmente, foi também discutido a importância atual da tecnologia de silício fotovoltaico que domina mais de 95% do mercado. Na área das baterias a importância da circularidade devido à falta de matérias-primas levou-nos à discussão da refinação e reciclagem, e apresentaram-se e discutiram-se várias técnicas industriais de produção de baterias de nova geração usando materiais avançados.

Esta edição conta com entrevistas a Ana Rita Frias, Gestora de projetos de I&D da empresa Simoldes, e a João Gomes, *Business Development* na empresa dst.

Convidamos também os leitores a descobrir nesta revista um pouco mais sobre três projetos de inovação na área dos Materiais para a Energia: Baterias 2023 (cofinanciado pelo COMPETE 2020), START (cofinanciado pelo Horizonte Europa) e SMART-E (financiado pela FCT).

Com a organização destes eventos, como o da escola de verão "*MATERIALS for Energy Transition*", esperamos mostrar que apesar de todos os desafios apresentados, existem vastas oportunidades de colaboração entre as várias matérias e aproveitamos para anunciar que, ainda no decorrer deste ano de 2023, iremos ter outra edição da escola onde estes e outros temas irão ser discutidos e explorados.

REVISTA CIÊNCIA & TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

SOCIEDADE PORTUGUESA DE MATERIAIS

JOÃO BERNARDO,

Diretor-Geral de Energia e Geologia

A Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG) é o órgão da Administração Pública Portuguesa que tem por missão contribuir para a conceção, promoção e avaliação das políticas relativas à energia e aos recursos geológicos, numa ótica do desenvolvimento sustentável e de garantia da segurança do abastecimento. Na missão da DGEG inclui-se, naturalmente, a necessidade de sensibilizar os cidadãos para a importância daquelas políticas, no quadro do desenvolvimento económico e social que se deseja para o país, informando-os sobre os instrumentos disponíveis para a execução das decisões políticas e divulgando os resultados do seu acompanhamento e execução.

Assim, no âmbito da sua missão e competências, a DGEG, até pelas duas áreas que tutela, energia e geologia, tem especial interesse na temática dos materiais para a energia. Desde a fase da exploração dos recursos geológicos necessários ao desenvolvimento dos materiais, até à adequação desses materiais para a produção dos componentes e equipamentos necessários para a produção de energia de baixo ou nulo carbono, conducentes a uma transição energética de que o país e o planeta tanto necessitam e anseiam.

Por isso, desde logo, aceitou participar como entidade coorganizadora da *Summer School – Materials for Energy Transition*, que decorreu em Lisboa de 7 a 9 de setembro de 2022, uma escola de verão com sessões de discussão sobre o importante e atual problema da transição energética e a contribuição indispensável dos materiais, em que vários temas da energia irão ser apresentados e discutidos entre empresas, alunos, académicos e outros intervenientes. Nomeadamente, os temas a focar - Hidrogénio e gases renováveis, Energia fotovoltaica, Baterias e Tópicos transversais à Energia - são do maior interesse para a atividade e domínio de atuação da DGEG. Esta Direção-Geral esteve representada neste evento em várias sessões e tendo participado nos trabalhos alguns dos nossos investigadores e outros colaboradores.

Na sequência deste evento, e tendo sido decidido que a Revista Ciência & Tecnologia dos Materiais iria publicar um número temático específico sobre o tema Materiais e Energia, com publicação de algumas

das apresentações da referida *Summer School*, a DGEG, face ao interesse do tema e à colaboração anterior, decidiu patrocinar este número desta revista, associando-se à sua divulgação de forma mais efetiva.

Esperemos que a criação de cadeias de valor nacionais neste domínio sejam uma realidade futura. A transição energética requer quantidades substanciais de materiais minerais críticos, cujo mercado se prevê que cresça várias vezes, pelo que é imperativo diminuir a dependência destes materiais, em que os conceitos de reutilização e reciclagem, assim como o do prolongamento de tempo de vida útil, terão muita importância. Há que evitar a dependência de recursos e tecnologia de terceiros sendo necessária a diversificação e o uso de materiais secundários, e o desenvolvimento de tecnologias que recorram preferencialmente a materiais “democráticos”, ou seja, abundantes e não concentrados geograficamente.

Para isso o contributo dos engenheiros e cientistas na área dos materiais é fundamental e a DGEG sabe-o e tem dado o apoio possível dentro do seu campo de atuação, sendo que tem nos seus quadros técnicos e investigadores que trabalham em áreas relacionadas alguns dos quais com ligação à SPM.

Finaliza-se desejando os maiores êxitos à Sociedade Portuguesa de Materiais, expressando também o desejo de que continuem a trabalhar e a divulgar esta temática que tanto interesse tem para os mais especialistas, mas também para os menos especialistas!

MATERIAIS PARA A ENERGIA, O AMBIENTE E AS INICIATIVAS EUROPEIAS

JOSÉ MARIA ALBUQUERQUE

Colégio Nacional de Engenharia de Materiais da Ordem dos Engenheiros

INTRODUÇÃO

No seu livro *“Advanced Materials Innovation, Managing Global Technology in the 21st Century”*, Sanford L. Moskowitz [1], estima que mais do que três quartos de todo o crescimento económico entre 2030 e 2050 pode ser atribuído ao desenvolvimento e aplicação tecnológica de materiais avançados e, sem surpresa, o investimento em investigação e desenvolvimento em materiais está diretamente correlacionado com a competitividade nacional, o crescimento económico e a prosperidade social. Há já uma década a União Europeia patrocinou um estudo de prospetiva que avaliou o crescimento do mercado dos materiais avançados, numa análise de mercado por setor e aplicação tecnológica. Os resultados revelaram uma cota de mercado global aumentando dez vezes, entre 2010 e 2050 (atingindo cerca de um trilião de euros), com uma contribuição destacada dos materiais avançados para os setores do ambiente, energia e das tecnologias de informação e comunicação, por sinal aqueles mais diretamente convocados para dupla transição, climática e digital, que vivemos hoje [2-4].

INICIATIVAS A NÍVEL EUROPEU

A *European Technology Platform for Advanced Materials and Technologies-EUMAT*- em colaboração com a *Alliance for Materials (AM)*, partilhou um importante memorandum [5], subscrito por 242 instituições (entre as quais a Ordem dos Engenheiros portuguesa) e apresentou um *“Alliance for Materials Position Paper”*[6], em que se evidencia o papel central dos materiais para o Pacto Ecológico Europeu (*Green Deal*) [7] e a Transição Digital [8]. Nele propôs desafios à comunidade técnica e científica em avançar soluções para os materiais do futuro, com novas propriedades, novos métodos de avaliação, modelação e integração de dados, materiais para digitalização da economia e sociedade, a sua resiliência, indústria transformadora sustentável através de eficiência energética e de recursos, finalmente, recomendando roteiros de processamento de materiais

(aço, polímeros, alumínio, cerâmicos, papel e vidro) com uma abordagem circular. Em particular, são propostas no Horizonte Europa, Parcerias Público Privadas (PPP's) na transformação de produtos em fim de vida em matérias primas secundárias para novos materiais e produtos [6]. Globalmente, a abordagem de ciclo de vida com a integração de segurança, neutralidade climática e a funcionalidade os materiais, dos processos e dos produtos, alinhada com o *EU Green Deal* [7].

À semelhança da *Alliance for Materials*, será estabelecida proximamente a *Clean Hydrogen Alliance* no sentido de acelerar a descarbonização das indústrias com pegada carbónica mais significativa (alterando os processos e criando novos sustentáveis alinhados com o *Carbon Capture, Storage and Utilization: CCSU*). Neste sentido, anunciam-se a *Alliance on Low Carbon Industries, a European*



Alliance for Industrial Data, Edge and Cloud e a Raw Materials Alliance, apesar deste modelo organizativo poder estar a ser crescentemente contestado [9].

Finalmente, o *Materials 2030 Roadmap* [10], apresentado em 2022 ainda em versão *draft*, resultou de trabalho conjunto dos subscritores do importante apelo à acção, *Materials 2030 Manifesto "A Systemic Approach of Advanced Materials for Prosperity, a 2030 Perspective"* [11], bem como das quatro Plataformas Tecnológicas Europeias pertinentes à área dos materiais mais ativas: EUMAT, SUSCHEM, MANUFUTURE e EMIRI (*Energy Materials Industrial Research Initiative*). Nele são propostos quatro grandes eixos preponderantes: a liderança tecnológica da Europa; a inerente responsabilidade pela sustentabilidade ambiental; a garantia de autonomia estratégica destas tecnologias e a atenção aos mercados de inovação dos materiais avançados (ou de valor acrescentado) com a sua integração nas tecnologias aplicadas nas várias cadeias de valor, traduzindo o roteiro estratégico consolidado, numa nova agenda estratégica europeia.

O IMPACTO AMBIENTAL DOS MATERIAIS PARA A ENERGIA

As emissões relacionadas com a gestão de materiais: combustão fóssil para a energia, agricultura, fabricação e construção civil são hoje as maiores fontes de emissão de Gases com Efeito de Estufa (GEE) representando cerca de dois terços do total das emissões [11]. Estas emissões globais de GEE's atingem um valor de 50 Gt (109 toneladas em CO₂-eq) antes de 2030 com um aumento projetado até 75 Gt (CO₂-eq) em 2060 [12]. As avaliações de impacto ambiental evidenciam as diversas consequências relacionadas com a extração dos materiais, o seu processamento e a sua utilização. Ao invés, materiais reciclados ou materiais secundários têm em geral um impacto ambiental de uma ordem de grandeza menor que os de produção primária.

O setor da energia, que hoje representa cerca de 75% das emissões de GEE's, é um protagonista chave no que possam ser as medidas de mitigação necessárias para o combate às alterações climáticas e as metas da neutralidade carbónica [11].



Figura 1. Em Portugal, a última central termoelétrica a carvão fechou em 2021. "Central energia", pintura de Martinho Costa (óleo sobre MDF, 2004).

O Plano Nacional Energia e Clima (PNEC 2030), reposta ao pacto Ecológico Europeu [7], estabelece metas de redução de GEE (45 a 55%) através da descarbonização da economia, aumento da eficiência energética, eletrificação do consumo, aposta nas energias renováveis e mobilidade sustentável, ou métodos de produção limpa de bens transacionáveis, entre outros, de modo a atingir-se a neutralidade carbónica. Por essa altura, 2050, o setor da energia deverá ser dominado por fontes de energia renováveis (90%), representando os materiais cerca de 50 a 70 % do volume de negócios deste mercado [11]. A produção global de energia de diferentes fontes: eólica, solar, bioenergia, geotérmica e hídrica deverá aumentar cerca de 2,5 vezes, com uma cota relevante (70%) de eólica e fotovoltaica. A título de exemplo, e sem surpresa, são os materiais que representam cerca de 60% do custo de um módulo fotovoltaico.

Para além disto, ou apesar disto, a utilização de materiais (aqui num sentido lato) tem inúmeras consequências ambientais, nomeadamente emissões de gases de efeito de estufa GEE, que estão fortemente correlacionadas com as políticas relativas ao uso dos materiais, num cenário de crescimento do consumo de recursos de cerca de 40% até 2040 e 90% até 2060 [12]. O estudo de prospetiva da OCDE projeta um aumento do uso global de materiais de 84 Gt (109 toneladas) em 2015, a 184 Gt em 2050.

Na **Figura 2** apresentam-se emissões de GEE que estão relacionadas com a gestão dos materiais e as que não estão, como é o caso dos "consumidores" (que inclui serviços, domésticos) e "transportes". Ressalta da representação um projetado aumento de 66% em emissões de GEE para o fornecimento de energia em 2060.

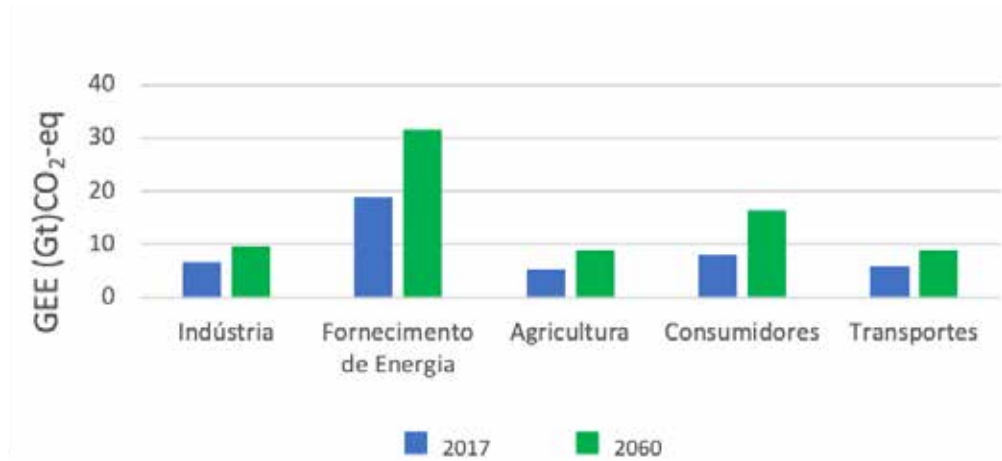


Figura 2. Projeção da emissão de gases com efeito estufa (GEE) em Gt de CO₂-eq para 2060, comparada com dados de 2017. É notória a projeção do aumento de 66% de emissões para Fornecimento de Energia em 2060. Fonte: cálculos com base em dados do modelo da OCDE-Linkage Model [12].

A motivação para o aumento de eficiência no uso de recursos e redução no uso de materiais é a da mitigação dos impactos ambientais com eles relacionados, quer diretamente na obtenção de recursos, por exemplo os GEE na extração e processamento de matérias primas e materiais primários; quer os que se prendem indiretamente com o uso de recursos, como a poluição produzida na queima de combustíveis fósseis. Diferentes recursos materiais têm diferentes atividades relacionadas com a sua extração, gestão e utilização, com diferentes impactos, que são avaliados através da análise de ciclo de vida (LCA). A extração de minério pode causar poluição do ar, produção de resíduos tóxicos e pressão sobre a biodiversidade e habitats de espécies selvagens. A refinação dos minérios pode produzir resíduos tóxicos par além de ser intensiva no uso de água e energia. A exploração de combustíveis fósseis resulta em poluição e dirupção de habitats no local de extração, e emissão de GEE na sua combustão; o seu uso industrial na produção de polímeros ou químicos pode provocar contaminações químicas e a produção de resíduos plásticos com penetração nas cadeias alimentares, por exemplo.

A quantificação do impacto ambiental na extração e processamento (*cradle-to gate* i.e parte do ciclo de vida) foi feita, neste estudo, para sete metais: ferro, alumínio, cobre, zinco, chumbo, níquel e manganês, bem como para a produção de betão (material de construção) [12]. Os impactos no uso dos materiais primários (alterações climáticas, necessidades energéticas cumulativas, acidificação dos oceanos, eutrofização, oxidação fotoquímica, ecotoxicidade aquática e terrestre, entre outros) são

muito superiores aos secundários, como seria de esperar, mas os segundos são ainda muito significativos. Por exemplo, a produção secundária de zinco tem grandes impactos de energia, um pouco superiores à metade da obtenção primária; a produção secundária de chumbo e zinco é cerca de um terço do valor da produção primária [12] Merece referência o facto do impacto (por quilograma) da produção de betão ser muito menor do que o da produção de metais -no impacto ambiental cerca de duas a três ordens de grandeza- isto é, menos de 1% do metal mais poluente. No entanto, nas quantidades em que este material é utilizado, o impacto global em termos de emissão de GEE, na perspetiva de duplicação de produção em 2060, são semelhantes às emissões para os sete metais agregados.

As projeções para 2060 são de que a energia total correspondente a estes sete metais considerados, represente cerca de 15% de toda a necessidade de energia primária, ao passo que a emissão de GEE associados ao uso destes sete metais em 2060 pode corresponder a 12% do total das emissões de GEE, ou cerca de 1/3 de toda as emissões industriais consideradas globalmente [12]. Por outro lado, a projeção da emissão de GEE na produção de betão equivale a 12% do total das emissões com impacto nas alterações climáticas, representando cerca de 5% do total das necessidades energéticas. Os sete metais referidos e o betão (que acarreta impactos menores por kg) juntos representam cerca de um quarto de todos os GEE's emitidos e cerca de 1/6 de toda a necessidade cumulativa energética. Assim, a gestão de materiais pode ter um papel muito relevante nas políticas ambientais, por exemplo, na produção

secundária ou na introdução de processos de produção inovadores (no caso do ferro e aço) ou ainda na introdução materiais avançados e de substituição [12].

Tipicamente, o cobre e o níquel têm o maior impacto ambiental (por quilograma produzido), embora o ferro tenha o maior impacto absoluto, pelos volumes presentes. Ferro e aço oferecem maior possibilidade potencial de reciclagem, sendo a sua procura futura de certo modo um *proxi* do desenvolvimento das infraestruturas e assim da economia em geral. Em 2060 a produção de aço deverá duplicar a nível global, sendo que a cota de produção secundária poderá representar 48% do total, seguindo um crescimento mais rápido do que a produção a partir de minério, fruto do aumento da disponibilidade de desperdício (aumento projetado de 200% em 2060 em comparação com 2017) [12].

Os fatores de desenvolvimento económico são equacionados com as consequências ambientais, reconhecendo-se que, com a prosperidade das nações, os materiais que consomem aumentam proporcionalmente. A eficiência do uso dos recursos é central nos esforços para se cumprirem as metas dos Acordos de Paris e os SDG's no que diz respeito, sobretudo às alterações climáticas. No entanto, a EU é largamente dependente de importação de matérias primas para produtos chave, bem como de tecnologias respeitantes ao processamento destes materiais e ao fabrico de componentes, por exemplo [13].

A (IN)DEPENDÊNCIA ESTRATÉGICA EM ALGUNS DOS ECOSISTEMAS INDUSTRIAIS

A evidência que o ocidente e a Europa em particular, dependem largamente da importação de materiais críticos, determinou a nível do EUMAT a criação de um grupo (*Materials for Circular Economy*) que aborda estas matérias primas e materiais reciclados, de modo a minimizar quer os recursos energéticos quer o desperdício, fechando o ciclo das atividades chave de economia circular (desde a mineração, eficiência dos recursos, substituição de materiais críticos, uso de materiais renováveis e de síntese biológica, recuperação e reutilização de resíduos).

Os Materiais críticos são aqueles que têm risco significativos de perturbação dos seus fornecimentos e cuja disrupção acarreta impactos económicos relevantes.

A vulnerabilidade das economias industrializadas depende da estabilidade geopolítica de países exportadores de minérios, sendo que em cenários de baixa substituição ou menor reciclabilidade, e no caso de maior ou menor criação de desperdício, e assim, de uso de materiais secundários, amplificam esse risco, que varia em cada setor e na importância que cada setor tem na economia global [12,13].

A modelação dos cenários de risco de fornecimento de materiais críticos, em particular os metais, torna-se muito relevante. No modelo da OCDE, por exemplo para o caso do cobre, projeta-se o cenário da China possuir em 2050 mais de 40% do *stock* global [12]. Enquanto que o uso de cobre secundário se situará em cerca de 30% e equivalente ao da Europa, esta última irá liderar a incorporação de cobre secundário em produtos finais (25% contra 5%) uma vez que a quantidade de recolha de desperdício é em 25% superior na Europa.

Noutro exemplo, minérios de cromo e terras raras são tidos como os de maior risco, ao passo que o tungsténio é considerado o de maior importância económica. No entanto exemplos como o germânio, usado comumente em equipamentos eletrónicos ou como as terras raras leves podem ver o seu fator de risco diminuir já até 2030, pela sua produção poder vir a ser deslocada para zonas com maiores reservas [13].

Do mesmo modo, o modelo de projeção, apresenta a China com o domínio de fornecimento de antimónio (usado na produção de baterias elétricas) fluor, gálio, germânio, grafite, índio, magnésio, terras raras e tungsténio, ao passo que a Rússia apresenta o domínio do fornecimento dos metais do grupo da platina [12].

No que diz respeito ao indicador do desempenho global da Europa em tecnologias-chave, comparado com os EUA'S, a China e o Japão, avaliando o desempenho relativo de forças e debilidades no que respeita dimensões de criação de tecnologias, dinamismo da atividade empresarial e competências, a Europa mantém liderança em áreas como o tecnologias avançadas de fabrico e nos materiais avançados, tendo no entanto desafios comparativos evidentes em áreas como a biotecnologia industrial e em outras tão relevantes para a transição digital, como IA, Dados (Big Data), a "nuvem", cibersegurança, robótica e a microeletrónica (com os semicondutores).

Esta avaliação identifica 137 produtos dos ecossistemas industriais mais sensíveis em que a EU pode ser considerada altamente dependente de importações de países terceiros, o que corresponde sensivelmente a cerca de 6% do total de bens importados. No que respeita à cadeia de valor, globalmente 16% destes produtos são matérias primas, 57% bens intermédios e cerca de 27%, produtos finais [13].

No ecossistema industrial das energias renováveis, algumas destas dependências podem ter um sério impacto na descarbonização da economia, ligados à transição ecológica e digital, mas igualmente no próprio funcionamento corrente do sistema elétrico europeu.

A EU encontra-se altamente dependente de 17 produtos relacionados com a produção de energias renováveis, mobilidade verde e a eletrónica/digital (e.g. permamagnetos, acumuladores elétricos, equipamentos móveis) que por sua vez dependem diretamente de matérias primas como o lítio, o cobalto, níquel, cobre, crómio, ou o molibdénio. Algumas das tecnologias ligadas à fileira do hidrogénio dependem da importação de matérias primas para componentes essenciais, como é o caso dos eletrólitos e das pilhas de combustível [13].

O EXEMPLO DAS PILHAS DE COMBUSTÍVEL

As pilhas de combustível são a base na qual se desenvolvem indústrias como a do hidrogénio e a mobilidade, ambas charneiras nas políticas europeias para tecnologias renováveis. Ao contrário das tecnologias de hidrólise, que a Europa lidera, nos componentes das pilhas de combustível para transporte, nos catalisadores, nas membranas de elétrodos, por exemplo, as vulnerabilidades são evidentes. As pilhas ou células de combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química em eletricidade (e calor) e é das mais promissoras tecnologias de produção a partir de combustíveis ricos em hidrogénio, tendo um papel central em toda a sua economia.

Exemplo das interdependências globais, o caso produção de pilhas de combustível serve para avaliar o risco de disponibilidades: os atores em presença no fornecimento matérias primas, nos materiais processados, nos componentes e nos equipamentos finais e os constrangimentos inerentes ao longo da cadeia de valor. Dos 130 materiais usados no fabrico de pilhas de combustível, 30 poderão ser considerados críticos. A Europa EU27 tem cerca de 5% das matérias primas, a China 17%, a Rússia 8% e África cerca de 40% das matérias primas (como o paládio, o cobalto, a grafite, cobre níquel, titânio). Os atores globais relevantes na obtenção de materiais processados (e.g. carbono poroso, Y-TZP zircónia, fibras de carbono), dos componentes (e.g. membranas de elétrodos, catalisadores, reservatórios de H₂) e finalmente, das pilhas de combustível, são representados na **Figura 3**.



Figura 3. Os atores chave na produção de pilhas de combustível (fuel cells), ao longo da cadeia de valor (dados obtidos na ref.[13] com a informação da fonte "European Commission, Critical materials for strategic technologies and sectors in the EU - a foresight study, 2020).

Observando a figura, e subindo na escala de valor para os materiais processados, o número de atores diminui consideravelmente aparecendo novos, como o Japão. No caso dos componentes e finalmente, das pilhas de combustível, o seu número é rarefeito e ilustra expressivamente a dependência europeia de mercados externos [13].

CONCLUSÕES

Com as consequências conhecidas ligadas ao uso dos materiais, a EU e os governos encaram o desafio de desenvolver políticas públicas no sentido de aumentarem, quer a eficiência da utilização dos recursos, quer o estímulo de transição para uma economia circular. A economia circular é chave para a transição para uma economia de baixo carbono e a melhoria de eficiência no uso de recursos é central nas políticas de mitigação das alterações climáticas.

Está igualmente presente a necessidade de reforçar a liderança europeia a nível industrial, com menor dependência externa em cadeias de valor estratégicas, que vai do acesso a matérias primas críticas (e na melhoria de reciclabilidade por exemplo) e na aplicação de novos materiais avançados (no caso de substituição) assistindo novas tecnologias que suportem ecossistemas energéticos e industriais inovadores, com os decorrentes ganhos societais.

No que toca a dependência estratégica de tecnologias chave, os Planos de Recuperação e Resiliência (Recovery and Resilience Facility) [14] apresentam os instrumentos de investimento em tecnologias, energéticas e digitais, juntamente com outros programas como o Digital Europe e a comunicação sobre a Digital Decade e os Action Plan (com sinergias entre as indústrias civis, de defesa e aeroespaciais, através do Observatório das Tecnologias Críticas e os seus roteiros). Instrumentos como o Horizonte Europa e o Fundo de defesa Europeu parecem ser fundamentais para suprir lacunas na investigação e inovação europeias em relação aos seus competidores globais, reduzindo assim dependências estratégicas.

REFERÊNCIAS

- [1] Moskowitz, S.L. "Advanced Materials Innovation: Managing Global Technology in the 21st century", John Wiley & Son (2016).
- [2] Wessel, H and Tomellini, R, eds. "Technology and Market Perspective for Future Value Added Materials," Final Report from Oxford Research AS, European Union (2012).
- [3] The European Technology Platform for Advanced Engineering Materials and Technologies – EuMaT Strategic Research Agenda, 2nd Edition Steinbeis-Edition, Stuttgart 2012 e 3rd Ed. idem, 2017.
- [4] National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. 2019. *Frontiers of Materials Research: A Decadal Survey*. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/25244>.
- [5] Alliance for Materials Memorandum: Materials provide solutions for tomorrow's challenges. https://www.eumat.eu/media/uploads/downloads/19_11_12_alliance_for_materials_memorandum.pdf (accessed 9.2.2023).
- [6] Alliance for Materials(A4M) "The role of Materials in the post-COVID society". https://circulareconomy.europa.eu/platform/sites/default/files/materials_post_covid_reflection_document_v40.pdf (accessed 9.2.23).
- [7] COM (2019)640 The European Green Deal.
- [8] COM (2021)/118 The European Digital Decade.
- [9] <https://friendsoftheearth.eu/wp-content/uploads/2021/05/The-EUs-Industrial-Alliances.pdf>
- [10] Materials Road Map -draft- June 2022. <https://prod5.assets-cdn.io/event/7788/assets/8344028155-dea5c531da.pdf> (accessed 1.2.2023).
- [11] Materials 2030 Manifesto: Systemic Approach of Advanced Materials for Prosperity – a 2030 Perspective; <https://www.ami2030.eu/wp-content/uploads/2022/06/advanced-materials-2030-manifesto-Published-on-7-Feb-2022.pdf>. (accessed 10.2.2023).
- [12] OECD, Global Material Resources Outlook to 2060. Economic Drivers and Environmental Consequences (OECD Publishing, Paris),2019. <https://doi.org/10.1787/9789264307452-en>. (accessed 9.2.2023).
- [13] SWD (2021) 352 final Commission Staff Working Document "Strategic dependencies and capacities".
- [14] Costa e Silva, A. "Visão Estratégica Para o Plano de Recuperação Económica de Portugal, 2020-30" Julho 2020.

ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO COMO VECTOR ENERGÉTICO EM MATERIAIS POROSOS

JOÃO GIL^{1,*}, CARLOS DIAS², ABÍLIO SOBRAL³

¹ Professor Associado com Agregação, Centro de Física da Universidade de Coimbra (CFisUC), Departamento de Física, Universidade de Coimbra, jmgil@fis.uc.pt

² Estudante de doutoramento no Centro de Química de Coimbra (CQC), Departamento de Química, Universidade de Coimbra, cdiastrabalho@gmail.com

³ Investigador Auxiliar com Agregação, Centro de Química de Coimbra (CQC), Departamento de Química, Universidade de Coimbra, asobral@ci.uc.pt

* Autor correspondente: jmgil@fis.uc.pt

RESUMO

Esta colaboração entre os Departamentos de Química e de Física da Universidade de Coimbra desenvolve a síntese de materiais sólidos porosos capazes de reter e libertar de forma controlada grandes quantidades de hidrogénio molecular à temperatura ambiente, através da interacção tipo Kubas do hidrogénio molecular com um átomo de metal na superfície exposta dos poros do material. Esta interacção foi recentemente comprovada por um grupo da Universidade de Lancaster, Reino Unido, e pelas nossas próprias recentes medições em Coimbra de adsorção de quantidades excepcionais de hidrogénio à temperatura ambiente num material nanoestruturado de TiO_2 . Estes materiais são muito promissores na otimização da tecnologia utilizada actualmente para o armazenamento de hidrogénio em aplicações móveis por compressão do hidrogénio gasoso em grandes tanques a 700 bar, podendo a quantidade de hidrogénio armazenada aumentar substancialmente adicionando estes materiais porosos ao volume dos tanques.

1. INTRODUÇÃO

O reconhecimento do hidrogénio como um excelente combustível e vetor energético está a ganhar ímpeto a nível mundial, sendo inegável a urgência de diminuir a dependência da economia em relação aos combustíveis fósseis, tanto do ponto de vista ambiental como geopolítico. A União Europeia aumenta a procura de soluções que permitam a implementação de uma economia verdadeiramente baseada no hidrogénio [1], o mesmo acontecendo em Portugal, onde testemunhamos a definição recente de uma estratégia nacional para o hidrogénio. Estes incentivos estão a motivar muitos empreendimentos industriais a nível mundial, e também em Portugal, com aquele propósito [2-6].

Como combustível de uso final, o hidrogénio tem evidentes vantagens em relação a outras soluções energéticas. É um dos materiais com maior densidade energética por unidade de massa, a sua disponibilidade no planeta é quase ilimitada e o resultado da sua combustão é apenas água pura. Não existindo na forma livre em grande abundância na natureza,

no entanto, o hidrogénio não é uma fonte primária de energia, pelo que a sua introdução na economia energética passa por um papel de vetor energético, por poder contribuir para um armazenamento de energia sustentável. Na utilização do hidrogénio como vetor energético teremos de considerar uma cadeia de tecnologias, com os seguintes passos essenciais [7]: produção de hidrogénio molecular, armazenamento do hidrogénio, produção de energia eléctrica ou mecânica. O hidrogénio pode ser classificado como “hidrogénio verde” se for produzido a partir de água por electrólise usando fontes primárias de energia renovável, como solar ou eólica. O uso mais eficiente do hidrogénio ocorre na produção de energia eléctrica por meio de pilhas de combustível. Tanto os eletrolisadores como as pilhas de combustível têm os seus problemas de sustentabilidade, nomeadamente pela utilização de metais preciosos como a platina, usada como catalisador por exemplo na dissociação da molécula de hidrogénio no ânodo da pilha de combustível. Uma expansão generalizada da utilização do hidrogénio requer assim grandes esforços de desenvolvimento das



tecnologias de electrolisadores e de pilhas de combustível, como se tem verificado ao longo dos últimos anos, com soluções de cada vez maiores eficiências e com custos cada vez mais reduzidos [8-11].

Um dos objetos atuais de muito esforço de desenvolvimento para a implementação de uma economia do hidrogénio, seja em aplicações móveis ou estacionárias, é ainda o armazenamento e transporte de hidrogénio. O hidrogénio pode tornar-se um excelente meio de armazenamento de energia, uma tecnologia tão necessária, por exemplo, no sector automóvel ou para armazenar o excedente intermitente de energia de fontes renováveis. De facto, um dos maiores entraves à utilização de energias renováveis é a ausência de abastecimento contínuo, independentemente da hora do dia ou das condições meteorológicas. No caso da energia solar, que apresenta o maior potencial de rápida implementação no mercado, a periodicidade entre o dia e a noite é um dos maiores obstáculos a serem superados antes de a tecnologia solar fotovoltaica entrar na fase madura de utilização. É verdade que a energia diurna pode ser armazenada em baterias e condensadores, mas o custo, peso, perda de eficiência e problemas ambientais relacionados com a produção e reciclagem de baterias tornam este caminho difícil e caro.

2. MEIOS DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO

Ao longo das últimas décadas, têm vindo a ser procuradas muitas soluções para armazenar hidrogénio, com tecnologias que dependem das aplicações em vista. Os factores mais relevantes são a reversibilidade de carga e descarga com boa cinética, a temperatura e pressão de trabalho, a gestão de transferências de calor, os custos, a densidade gravimétrica e a densidade volumétrica. A densidade gravimétrica é o parâmetro mais citado no estabelecimento de metas para a mobilidade de veículos ligeiros, com o Departamento de Energia dos E.U.A. (DoE) a estabelecer um valor final a atingir de 7.5 wt% (percentagem por peso, kg H₂ / kg sistema de armazenamento), revisto recentemente para 6.5 wt% [12].

Algumas tecnologias foram desenvolvidas e são conhecidas de há muito tempo, outras têm tido desenvolvimentos contínuos, cada uma com os seus prós e contras [7, 13, 14]. Fazemos de um modo geral uma distinção

entre as tecnologias de base física e as que são baseadas na absorção ou adsorção em materiais sólidos ou líquidos.

Entre as tecnologias de base física, a compressão de hidrogénio gasoso a temperatura ambiente é a tecnologia de escolha actual em aplicações móveis [15] e em aplicações estacionárias como estações de fornecimento de combustível [16], com pressões até 700 bar. A principal desvantagem desta tecnologia é a necessidade de um grande volume dos tanques de armazenamento, necessário a uma autonomia razoável com o tanque à temperatura ambiente. Outras soluções de base física são a liquefação de hidrogénio, a crio-compressão e o armazenamento no volume vazio de antigas minas de sal [17]. A liquefacção resulta numa boa densidade volumétrica, estando por isso a ser pensada como solução, por exemplo, para o armazenamento em aeronaves, mas necessita de temperaturas da ordem dos 20 K. Devido às particularidades da equação de estado de uma molécula simples como o hidrogénio, isso requer tecnologias e gastos de energia adicionais. A crio-compressão aproveita o aumento da densidade volumétrica com a diminuição da temperatura, mesmo que não se atinja a liquefacção, ainda assim com gastos adicionais no arrefecimento. As minas de sal ou outros depósitos semelhantes são de grande interesse para armazenamento de grandes quantidades de hidrogénio, como será necessário para reservas estratégicas ou para o armazenamento temporário de energia proveniente de grandes instalações de fontes intermitentes de energia renovável.

O armazenamento em meios materiais é realizado com várias tecnologias, cada uma adaptada às propriedades de captura e de libertação de hidrogénio pelos materiais envolvidos. Ligas metálicas e compósitos de ligas metálicas têm sido desenvolvidos na procura das condições ideais de absorção e desorção de hidrogénio a pressões e temperaturas próximas das normais [13]. A absorção de hidrogénio nestes materiais metálicos é feita através da dissociação da molécula de hidrogénio à superfície dos grãos do material, que podem ser nano-estruturados para maior superfície de exposição à fase gasosa, e difusão no interior do volume através dos interstícios, atingindo-se uma fase saturada com um átomo de hidrogénio por cada átomo de metal, o que corresponde a uma densidade volumétrica que chega a ser superior à do hidrogénio líquido.

Esta solução de armazenamento, no entanto, tem a grande desvantagem de uma densidade gravimétrica muito baixa devido à massa elevada dos átomos metálicos, que não é uma dificuldade em aplicações estacionárias, mas muito desvantajoso em aplicações na mobilidade. Hidretos metálicos mais leves, como o MgH₂ foram e ainda são muito explorados devido à sua boa densidade gravimétrica e elevada densidade volumétrica, mas as temperaturas de reversibilidade são ainda muito elevadas, apesar dos avanços com a utilização em compósitos [18]. Temperaturas elevadas são também necessárias para a reversibilidade de hidretos complexos com boa densidade gravimétrica, como os borohidretos metálicos [7, 13, 14]. Os materiais porosos são especialmente promissores, uma vez que apresentam uma área superficial específica muito elevada distribuída pelo volume de poros e canais, esperando-se uma adsorção do hidrogénio molecular em grandes quantidades. Muitos materiais têm assim sido sintetizados e apresentados, tentando maximizar a área específica e até funcionalizando a superfície com átomos ou compostos atractivos para a adsorção. Nano-estruturas de carbono, MOFs (metal-organic frameworks) e zeolites, são alguns dos tipos de materiais porosos explorados. Em geral, os materiais porosos já conhecidos apresentam uma boa densidade gravimétrica de H₂ adsorvido a temperaturas baixas, com resultados relatados tipicamente à temperatura de 77 K (ponto de ebulição do azoto líquido a uma atmosfera) [14], ficando a adsorção à temperatura ambiente muito aquém das metas do DoE, mesmo a alta pressão.

3. ADSORÇÃO POR EFEITO KUBAS

Uma aproximação mais recente ao armazenamento de hidrogénio é baseada no trabalho de Gregory Kubas num novo tipo de ligação química com átomos metálicos, em coordenação estável com uma molécula intacta de di-hidrogénio [19, 20]. A interacção do tipo Kubas é baseada na observação de um alongamento da ligação H-H sem a quebrar quando as moléculas de hidrogénio estão num ambiente químico que envolve doação σ pela orbital σ -ligante preenchida de H-H para uma orbital d vazia de um átomo de metal, e simultaneamente envolve também uma retro-doação π de uma orbital d metálica preenchida para a orbital anti-ligante σ^* da molécula de H₂ (**Figura 1**) [19, 20], o que faz com que esta interacção seja muito mais forte do que

a adsorção física, tornando-a na melhor abordagem actual para o armazenamento de hidrogénio em materiais sólidos.

O grupo de David M. Antonelli tem trabalhado neste tema há mais de 15 anos [21, 22, 23] e apresentou recentemente resultados de uma capacidade muito elevada de adsorção de hidrogénio à temperatura ambiente e a 120 bar num hidreto de Mn, baseada no efeito Kubas [24], ultrapassando as metas do DoE para a densidade gravimétrica. Este trabalho foi já acompanhado de cálculos teóricos de DFT (Density Functional Theory) relativos à formação destes hidretos de Mn [25].

4. ESTUDOS DE MATERIAIS POROSOS PARA ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO NA UNIVERSIDADE DE COIMBRA

A colaboração entre o Centro de Física e o Centro de Química da Universidade de Coimbra que os autores do presente artigo têm desenvolvido aborda a síntese de vários tipos de materiais porosos procurando otimizar composições para o armazenamento de H₂ e de CO₂ [26, 27]. À semelhança de trabalhos anteriores [26], é utilizada a técnica de sol-gel na síntese de TiO₂ e outros óxidos micro-porosos. Os recursos coordenados por esta colaboração incluem um laboratório dedicado ao estudo das propriedades físicas de materiais na adsorção de hidrogénio e um laboratório de síntese química.

A caracterização de amostras sintetizadas é feita por difracção de raios-X e microscopia electrónica de varrimento na plataforma de análises TAIL da UC, sita no Departamento de Física, e por análise BET de porosidade e área específica no Instituto Pedro Nunes da Universidade de Coimbra.

Em particular, as amostras de TiO₂ de estrutura cristalina anatase têm uma grande área específica, com uma estrutura hierárquica de microesferas compostas de nano-partículas (**Figura 2**).

Os estudos de adsorção/desorção de hidrogénio são realizados no laboratório de hidrogénio do Departamento de Física da Universidade de Coimbra [28, 29], com o método volumétrico de Sieverts, com o qual é possível considerar variáveis como a temperatura, a pressão, a cinética e os parâmetros termodinâmicos (entalpia, entropia e energia livre de Gibbs) no processo de adsorção/desorção. O sistema

Sieverts funciona medindo a quantidade absoluta de hidrogénio adsorvido ou adsorvido por uma amostra sólida de massa conhecida (**Figura 3**). A câmara de reacção onde a amostra é fechada está inicialmente em vazio, antes de expandir o gás contido numa segunda câmara inerte. Os volumes das duas câmaras estão calibrados e a medida da temperatura permite contabilizar a quantidade de gás presente inicialmente na fase gasosa no sistema. A eventual descida de pressão na câmara de reacção corresponde à quantidade de gás adsorvido pela amostra. Subsequentes expansões de gás introduzido na câmara inerte a pressões crescentes permitem obter uma relação isotérmica entre a pressão de equilíbrio da fase gasosa e a quantidade de gás adsorvida. Um processo inverso de expansões da câmara de reacção para o volume inerte, no qual se estabelece uma pressão mais baixa, completa a aquisição de dados da isotérmica de desorção. A calibração de volumes é a base das medidas de precisão das quantidades absolutas de gás adsorvido. Antes do ensaio de cada amostra faz-se a medida do volume da câmara de reacção não ocupado pela amostra com expansões de He. Um código computacional converte as variações de pressão no número de moles de gás adsorvido, utilizando a equação de estado Beattie-Bridgeman para o hidrogénio. O sistema de aquisição de dados pode gravar os valores de pressão em função do tempo, permitindo uma análise da cinética de adsorção ou desorção até se atingir a pressão de equilíbrio em cada passo da isotérmica.

Além das medidas básicas de quantidade adsorvida e da cinética de adsorção e desorção no sistema Sieverts automático principal (**Figura 4**), é ainda possível no laboratório de hidrogénio estudar a reciclabilidade do processo de adsorção/desorção utilizando um segundo sistema Sievert automático de ciclagem, a variação da estrutura cristalina com a absorção de hidrogénio numa câmara para medidas de difracção de raios-X in-situ sob atmosfera de hidrogénio, e ainda analisar possíveis variações do volume da amostra com hidrogénio num instrumento desenvolvido no laboratório de hidrogénio [28].

5. RESULTADOS PRELIMINARES EM TiO_2 ANATASE MESOPOROSO

No laboratório de hidrogénio do Departamento de Física da Universidade de Coimbra, obtivemos resultados de adsorção

de hidrogénio excepcionais numa amostra meso-porosa de TiO_2 anatase sintetizada da mesma forma pela técnica de sol-gel. Estas medidas foram realizadas à temperatura ambiente e revelam uma quantidade adsorvida da ordem de 6.5 wt% à pressão de 100 bar (**Figura 5**). A curva isotérmica de desorção mostra que a amostra não retém o hidrogénio quando é sujeita a pressões muito baixas, isto é, a carga é reversível. Foram realizados três ensaios sucessivos com a mesma amostra, obtendo-se os mesmos valores de capacidade a 100 bar, o que mostra que o material não perde capacidade de adsorção neste número de ciclos. Um ensaio adicional foi realizado com a amostra à temperatura de 100 C, mostrando como esperado uma redução para 5 wt% a 100 bar. Na **Figura 6** mostram-se os resultados de medidas da cinética de carga e descarga apresentados como o tempo médio de carga ou descarga obtido através do ajuste de uma curva exponencial à curva de variação da pressão na câmara de reacção depois da expansão de gás. Observa-se que esta amostra tem uma cinética pobre a pressões abaixo de 30 bar, mas é suficientemente rápida acima dessa pressão para se pensar no enchimento prático do tanque de um automóvel. A cinética de carga é semelhante à de descarga.

A explicação mais plausível para esta adsorção tão elevada é a presença do efeito Kubas que permite uma adsorção muito superior à observada habitualmente em materiais porosos apenas obtida através da área disponível.

O equipamento utilizado não permite medidas acima desta pressão de 100 bar, mas é expectável que a quantidade adsorvida atinja valores mais altos se a pressão for elevada até aos 700 bar utilizados nos tanques em automóveis movidos a partir de pilhas de combustível. Assim, seria possível reduzir consideravelmente o volume dos tanques de armazenamento de hidrogénio sem um aumento relevante da massa do sistema, dada a baixa densidade deste material de pó de TiO_2 altamente poroso, simplesmente enchendo o volume do tanque com este material.

Estão em progresso estudos que ambicionam o controlo das condições de síntese deste material de modo a reproduzir estes resultados de uma forma rotineira, eventualmente conduzindo a uma patente e a uma possível comercialização de tanques assim fabricados.

Estes resultados mostram que podemos contribuir fortemente para a implementação da economia do hidrogénio através da síntese de materiais sólidos microporosos que adsorvem grandes quantidades de hidrogénio de forma reversível, superando as metas definidas pelo Departamento de Energia dos EUA, e permitindo que o hidrogénio seja transportado e utilizado sem riscos de inflamabilidade (já que não está na forma gasosa) e sem necessidade de liquefação (já que é adsorvido a nível molecular em meio sólido).

6. AGRADECIMENTOS

O trabalho realizado no CFisUC é apoiado por fundos nacionais da FCT - Fundação para a Ciência e Tecnologia, I. P. (Portugal) através dos projetos UIDB/04564/2020 e UIDP/04564/2020. Os autores agradecem igualmente todo o apoio do Centro de Química de Coimbra (CQC).

7. REFERÊNCIAS

- [1] Hydrogen Roadmap Europe, Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking, Janeiro 2019. https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/Hydrogen%20Roadmap%20Europe_Report.pdf
- [2] Diário da República, 1.ª série. (14 Agosto 2020). Estratégia Nacional para o Hidrogénio (Portuguese National Strategy for Hydrogen). <https://files.dre.pt/1s/2020/08/15800/0000700088.pdf>
- [3] Recuperar Portugal. Transição Climática (Fevereiro 2022). C14: Hydrogen and Renewables. Programa de Recuperação e Resiliência, Portuguese Government. Acedido a 23 de Fevereiro de 2022. <https://recuperarportugal.gov.pt/hydrogen-and-renewables-c14/?lang=en>
- [4] Jornal de Negócios. (Fevereiro 2022). Galp tem projetos de 200 MW para produção de hidrogénio verde em Sines (Galp has projects of 200 MW for the production of green hydrogen in Sines). Acedido a 23 de Fevereiro de 2022. <https://www.jornaldenegocios.pt/empresas/energia/detalhe/galp-tem-projetos-de-200-mw-para-producao-de-hidrogenio-verde-em-sines>
- [5] CaetanoBus. (2022). Here is H2.City Gold, the new Caetano hydrogen-powered bus. Acedido a 23 de Fevereiro de 2022. <https://caetanobus.pt/en/esta-ai-o-h2-city-gold-o-novo-autocarro-caetano-a-hidrogenio/>
- [6] Jornal de Negócios. (7 Fevereiro 2022). Portuguesa Keme Energy vai instalar fábrica de hidrogénio verde em Sines (The Portuguese company KEME Energy is to install a factory of green hydrogen in Sines). Acedido a 23 de Fevereiro de 2022. <https://www.jornaldenegocios.pt/empresas/energia/detalhe/portuguesa-keme-energy-vai-instalar-fabrica-de-hidrogenio-verde-em-sines>
- [7] Züttel, A., Borgschulte, A., & Schlapbach, L. (Eds.). Hydrogen as a Future Energy Carrier. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2008.

[8] Toyota. (2022). Toyota Fuel Cell System used in Mirai. Acedido a 23 de Fevereiro de 2022. <https://www.toyota-europe.com/world-of-toyota/feel-environment/better-air/fuel-cell-vehicle>

[9] Hyperion Companies, Inc. (2022). Hyperion announces new hydrogen fuel cell research & development and manufacturing center. Acedido a 23 de Fevereiro de 2022. <https://www.hyperion.inc/newsroom/hyperion-announces-new-hydrogen-fuel-cell-research-development-and-manufacturing-center>

[10] Chen, N., Paek, S. Y., Lee, J. Y., Park, J. H., Lee, S. Y., & Lee, Y. M., High-performance anion exchange membrane water electrolyzers with a current density of 7.68 A cm⁻² and a durability of 1000 hours, *Energy Environ. Sci.*, 14(12), pp. 6338-6348, 2021.

[11] Zeng, R., Yang, Y., Feng, X., Li, H., Gibbs, L. M., DiSalvo, F. J., & Abruña, H. D., Nonprecious transition metal nitrides as efficient oxygen reduction electrocatalysts for alkaline fuel cells, *Science Advances* 8(5), eabj1584, 2022.

[12] Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. (2022). DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles. Acedido a 23 de Fevereiro de 2022. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>

[13] Züttel, A., Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften* 91(4), pp. 157–172, 2004.

[14] Rivard, E., Trudeau, M., & Zaghbi, K., Hydrogen Storage for Mobility: A Review. *Materials* 12(12), p. 1973, 2019.

[15] Yamashita, A., Kondo, M., Goto, S., & Ogami, N., Development of High-Pressure Hydrogen Storage System for the Toyota "Mirai". SAE Technical Paper 2015-01-1169, 14 Abril 2015. <https://doi.org/10.4271/2015-01-1169>

[16] McPhy Group. (2022). McPhy Hydrogen stations. Retrieved February 23, 2022, from <https://mcphy.com/en/equipment-services/hydrogen-stations/>

[17] Portarapillo, M., & Di Benedetto, A., Risk Assessment of the Large-Scale Hydrogen Storage in Salt Caverns. *Energies* 14(10), p. 2856, 2001.

[18] Garrier, S., Delhomme, B., de Rango, P., Marty, P., Fruchart, D., & Miraglia, S., A new MgH₂ tank concept using a phase-change material to store the heat of reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(23), pp. 9766-9771, 2013.

[19] Kubas, G. J., Molecular hydrogen complexes: coordination of a sigma bond to transition metals. *Acc. Chem. Res.* 21(3), pp. 120-128, 1988.

[20] Kubas, G. J., Metal-dihydrogen and sigma-bond coordination: the consummate extension of the Dewar-Chat-Duncanson model for metal-olefin pi-bonding. *Journal of Organometallic Chemistry* 635(1-2) pp. 37-68, 2001.

[21] Hu, X., Skadtchenko B. O., Trudeau, M., & Antonelli, D. M., Hydrogen Storage in Chemically Reducible Mesoporous and Microporous Ti Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* 128(36), 11740-11741, 2006.

[22] Hu, X., Trudeau, M., & Antonelli, D. M., Hydrogen Storage in Microporous Titanium Oxides Reduced by Early Transition Metal Organometallic Sandwich Compounds. *Chem. Mater.* 19(6), 1388-1395, 2007.

[23] Hoang, T. K. A., & Antonelli, D. M., Exploiting the Kubas Interaction in the Design of Hydrogen Storage Materials. *Adv. Mater.* 21(18), 1787–1800, 2009.

[24] Morris, L., Hales, J. J., Trudeau, M. L., Georgiev, P., Embs, J. P., Eckert, J., Kaltsoyannis, N., & Antonelli, D. M., A manganese hydride molecular sieve for practical hydrogen storage under ambient conditions. *Energy Environ. Sci.* 12(5), 1580–1591, 2019.

[25] Hales, J. J., Trudeau, M. L., Antonelli, D. M., & Kaltsoyannis, N., Formation of Mn hydrides from bis(trimethylsilylmethyl) Mn(II): A DFT study. *Polyhedron* 178, 114355, 2020.

[26] Liu, B., Xiao, J., Xu, L., Yao, Y., Costa, B. F. O., Domingos, V. F., Ribeiro, E. S., Shi, F.-N., Zhou, K., Su, J., Wu, H., Zhong, K., Paixão, J. A., & Gil, J. M., Gelatin-assisted sol-gel derived TiO₂ microspheres for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 40(14), 4945-4950, 2015.

[27] Krishnakumar, B., Kumar, S., Gil, J. M., Mani, D., Arivanandhan, M., & Sobral, A.J.F.N., Synthesis and characterization of g/Ni-SiO₂ composite for enhanced hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 44(41), 23249-23256, 2019.

[28] Ribeiro, E. S., & Gil, J. M., A novel capacitive device for the study of volumetric expansion of hydride powders. *International Journal of Hydrogen Energy* 40(43), 14900-14910, 2015.

[29] Ribeiro, E. S., & Gil, J. M., Instrumentation and characterization of materials for hydrogen storage. *Ciência & Tecnologia dos Materiais* 28(2), 99-105, 2016.

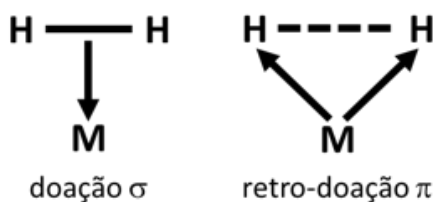


Figura 1 – Representação esquemática do Efeito Kubas.

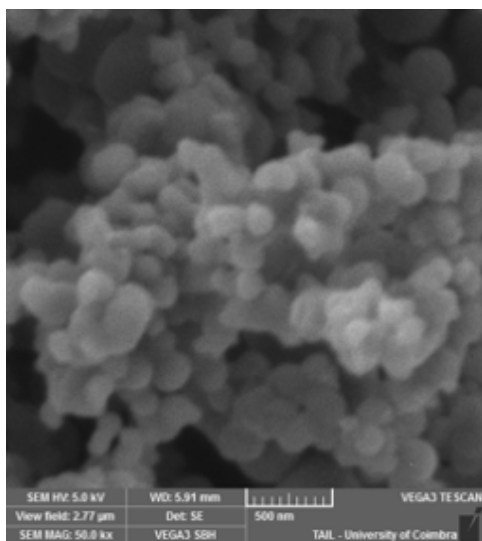


Figura 2 – Imagem SEM (Microscopia Electrónica de Varrimento) de uma amostra de TiO₂ poroso constituída por nano-cristais de estrutura anatase agregados em microesferas de aproximadamente 100 nm de diâmetro. A estrutura porosa é visível entre os aglomerados de microesferas.

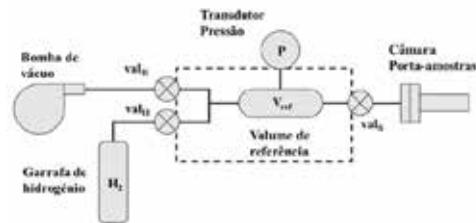


Figura 3 – Esquema do sistema volumétrico Sieverts do Laboratório de Hidrogénio do Departamento de Física da Universidade de Coimbra. Os volumes de referência e da câmara porta-amostras são calibrados por expansões de hélio.

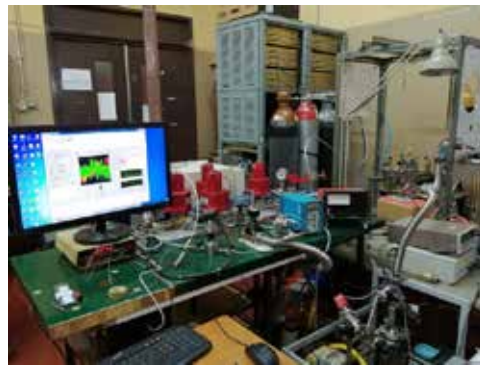


Figura 4 – Sistema volumétrico Sieverts automatizado, em utilização no Laboratório de Hidrogénio do Departamento de Física da Universidade de Coimbra.

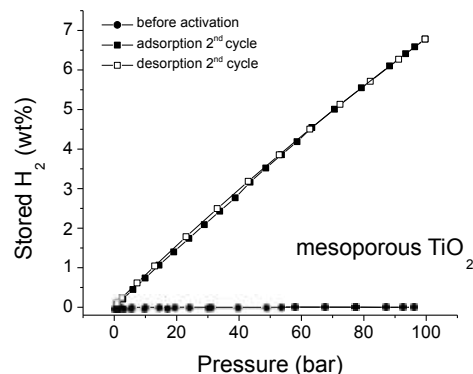


Figura 5 – Isotérmica à temperatura ambiente de adsorção de H₂ numa amostra mesoporosa de TiO₂.

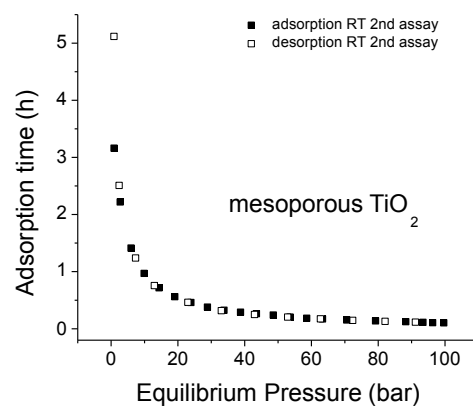


Figura 6 – Tempo de adsorção e desorção de H₂ em função da pressão de equilíbrio à temperatura ambiente numa amostra mesoporosa de TiO₂. Os valores de tempo são tempos médios obtidos a partir de ajustes de uma exponencial às curvas de cinética de variação de pressão de aproximação à pressão de equilíbrio em cada passo de adsorção ou desorção.

ACV PARA UMA TRANSIÇÃO ENERGÉTICA SUSTENTÁVEL

Autores

EDUARDO SANTOS

Managing partner 3drivers, PhD Líderes para Indústrias Tecnológicas (IST) e Engenheiro do Ambiente (IST)

JOÃO DUARTE

Consultor 3drivers, Doutorando em Sistemas Sustentáveis de Energia (IST) e Engenheiro de Materiais (IST)

ANA BRAGA

Consultora 3drivers, Engenheira de Materias (IST)

I. INTRODUÇÃO

O setor da energia está a atravessar uma transição dinâmica com o objetivo de neutralizar as emissões de CO₂, marcado pela integração acelerada de novas tecnologias e exploração de fontes de energia renováveis. Neste processo existe o risco de ocorrerem transferências dos impactes ambientais, para outras regiões e sob a forma de outras tipologias de impactes.

Torna-se assim crítico garantir que a transição em curso no setor da energia é feita de forma orientada para a sustentabilidade ambiental, para o que a metodologia de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) pode desempenhar um papel fundamental. O presente artigo aborda o papel chave que a ACV pode ter para orientar uma transição energética mais sustentável.

II. A TRANSIÇÃO ENERGÉTICA TEM RISCOS DE TRANSFERÊNCIA DE IMPACTES AMBIENTAIS

Em resposta às alterações climáticas que se têm feito sentir em eventos climáticos cada vez mais extremos e com maior frequência, diversos Estados-Membros da UE desenvolveram estratégias e planos de ação com enfoque na transição energética. Portugal desenvolveu o Plano Nacional de Energia e Clima 2030 e o Roteiro para a Neutralidade Carbónica 2050 que estabelecem metas para a instalação e incorporação de renováveis no consumo final bruto de energia, prevendo-se que para alcançar a neutralidade carbónica é necessário acelerar o desenvolvimento de projetos de fontes de energia renovável.

A substituição das tecnologias convencionais, baseadas em combustíveis fósseis, por outras fontes de energia, como as renováveis e nuclear, visa reduzir as emissões de CO₂. Mas simultaneamente levanta questões quanto à transferência de impactes ambientais, que podem ocorrer em outras tipologias de impactes e em outros âmbitos geográficos.

Por exemplo, a produção de um veículo elétrico em comparação com um veículo de combustão, pode representar um acréscimo de seis vezes no uso de recursos minerais. E no caso de centrais de energia eólica relativamente a centrais termoelétricas esse acréscimo pode ser de 9 vezes mais (IEA, 2021). A produção de eletricidade em centrais nucleares, apesar de reduzir as emissões de CO₂, resulta em resíduos perigosos para os quais não existem soluções definitivas, com riscos para os ecossistemas e na saúde humana.

Constata-se assim ser importante garantir que o desenvolvimento de novos projetos de energia é guiado por metodologias que possibilitam a quantificação dos impactes ambientais e a sua mitigação, nomeadamente para evitar que a redução de alguns impactes, como as emissões de CO₂, se possa converter no aumento de impactes de outros tipos ou em localizações distintas. É necessário garantir uma transição energética na persecução das metas de neutralidade carbónica e que esta seja também globalmente sustentável.

III. ACV É A METODOLOGIA DE REFERÊNCIA NA QUANTIFICAÇÃO DOS IMPACTES AMBIENTAIS

A Avaliação de Ciclo de Vida é uma metodologia normalizada (Norma NP



EN ISO 14040:2008) que consiste na “compilação e avaliação das entradas, saídas e dos impactos ambientais potenciais de um sistema de produto ao longo do seu ciclo de vida”. Engloba todas as “etapas consecutivas e interligadas de um sistema de produto, desde a obtenção de matérias-primas, ou a sua produção a partir de recursos naturais, até ao destino final”.

Através da compilação de inventários dos sistemas (Figura 1), que incluem as várias tipologias de entradas (energia, matérias-primas e água) e saídas (resíduos sólidos, efluentes gasosos e líquidos) dos processos, é possível modelar as diferentes etapas do ciclo de vida e calcular os indicadores de impacto ambiental.



Figura 1 – Ciclo de vida de sistemas de energia.

Estes indicadores dividem-se em duas tipologias (Figura 2). Os indicadores “Midpoint” que permitem a contabilização de poluentes emitidos para o ambiente, como kg CO₂ eq (aquecimento global), kg SO₂ eq (acidificação), kg 1,4-DCB (ecotoxicidade), entre outros. E os indicadores “Endpoint” que quantificam os danos causados pela presença dos referidos poluentes no ambiente, particularmente na saúde humana (DALY – anos de vida ajustados pela incapacidade), no ambiente natural (perda de biodiversidade), e na perda de disponibilidade dos recursos (custos adicionais em dólares).



Figura 2 – Exemplo de estrutura de indicadores de impacto (método ReCiPe).

A metodologia ACV possibilita a quantificação dos impactos ambientais do sistema completo, ou de processos e materiais individuais, podendo ser utilizada na avaliação das tecnologias de produção de energia, da rede de transmissão e distribuição, das tecnologias de armazenamento e das aplicações finais da energia produzida.

Assegurando que é utilizada a mesma unidade de referência na modelação, permite a análise comparativa entre diferentes opções e estratégias, apoiando o planeamento de ações e processos de decisão sobre quais serão os projetos de energia mais sustentáveis.

Os resultados podem contribuir também para a identificação dos materiais e processos mais relevantes em termos ambientais, possibilitando o desenvolvimento de recomendações para mitigação dos impactos.

Apesar de existirem ainda alguns desafios à utilização da ACV na análise previsional de tecnologias emergentes, a ACV é a metodologia de referência para uma avaliação completa dos efeitos resultantes da implementação de novas tecnologias, assegurando que o cumprimento das metas de neutralidade não é feito à custa de uma transferência de impactos para outras componentes ambientais ou para outras regiões.

Seguidamente, apresenta-se exemplos de aplicação da ACV em projetos visando uma transição energética sustentável.

IV. CONTRIBUTOS DA ACV NA AVALIAÇÃO DE EMPREENDIMENTOS HIDROELÉTRICOS

Em 2012 e 2016 a 3drivers desenvolveu estudos de avaliação dos benefícios ambientais dos empreendimentos da EDP de aproveitamento hidroelétrico do Baixo Sabor (AHBS) e do Foz Tua (AHFT), respetivamente. Estes projetos tiveram como principal objetivo obter informação sobre o desempenho ambiental de ambas as infraestruturas.

A ACV foi usada para avaliar as fases de construção e operação das infraestruturas (**Figura 3**). Permitted identificar a operação como a fase mais relevante em termos de impactes ambientais, devido ao consumo de carvão, gás natural e combustível de fissão nuclear (em centrais espanholas), utilizados na produção da eletricidade consumida na bombagem.

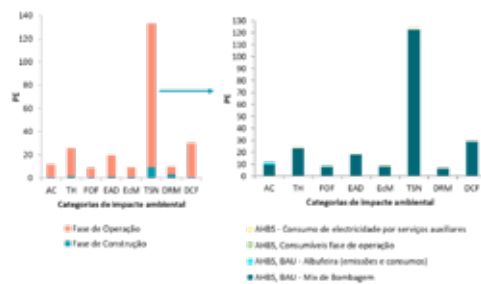


Figura 3 – Contributo relativo das diferentes fases do ciclo de vida do AHBS.

A ACV foi também usada para comparar com o desempenho ambiental das soluções que constituíam o Sistema Elétrico Nacional (SEN), tendo-se verificado que o Aproveitamento Hidroelétrico do Baixo Sabor e do Foz Tua eram opções de fontes de energia elétrica mais sustentáveis.

V. CONTRIBUTOS DA ACV NA AVALIAÇÃO DE OUTROS EMPREENDIMENTOS NO SETOR ENERGÉTICO

A versatilidade da ACV possibilita a sua utilização na avaliação dos impactes ambientais em variados contextos e âmbitos. A nível internacional destaca-se a ACV na comparação de tecnologias de produção de eletricidade (UNECE, 2021). Oferece uma perspetiva mais informada sobre a evolução do desempenho ambiental de acordo com a adoção das diferentes tecnologias (**Figura 4**).

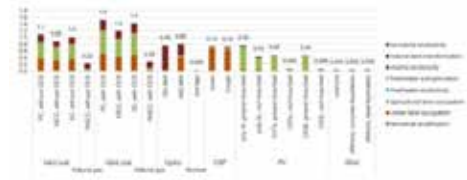


Figura 4 – Impactos ambientais em ecossistemas por kWh de tecnologias de produção

A ACV é aplicada a todas as fases do sistema energético, nomeadamente à distribuição de eletricidade (Arvesen, Hauan, Bolsoy, & Hertwich, 2015), ao armazenamento (IEA, 2020) e à utilização de energia (Allacker, et al., 2019). Os estudos possibilitaram, respetivamente:

- A quantificação dos impactes ambientais da transmissão e distribuição de eletricidade, incluindo perdas ao longo da rede na Noruega.
- A quantificação de impactes ambientais e benefícios da utilização de baterias estacionárias para armazenamento de eletricidade produzida por fontes de energias renováveis.
- Identificação de melhores estratégias para aumento da eficiência energética em edifícios

V. CONCLUSÕES

A ACV permite quantificar os impactes ambientais e determinar a sua origem, em todas as fases do ciclo de vida. Provou ser um instrumento fundamental para encontrar medidas e estratégias de prevenção dos impactes ambientais e da mitigação destes. Concretamente, em projetos do setor de energia, oferece a capacidade de gerir os riscos de transferência de impactes ambientais, permitindo guiar o desenvolvimento para a eliminação das emissões de carbono tendo em consideração os outros impactes ambientais das novas tecnologias.

Considera-se que a ACV deve ser um elemento determinante no processo de desenvolvimento e implementação de projetos de energia, nomeadamente para suportar tomadas de decisão e planeamento mais conscientes de todas as vertentes ambientais, e não só as emissões de CO₂. E desta forma suportar uma transição energética mais sustentável.

REFERÊNCIAS

Allacker, K., Castellani, V., Baldinelli, G., Bianchi, F., Baldassarri, C., & Sala, S. (2019). Energy simulation and LCA for macro-scale analysis of eco-innovations in the housing stock. *Int J Life Cycle Assess*, 989-1008.

Arvesen, A., Hauan, I. B., Bolsoy, B. M., & Hertwich, E. G. (2015). Life cycle assessment of transport of electricity via different voltage levels: A case study for Nord-Trondelag county in Norway. *Applied Energy*, 144-151.

IEA. (2020). *Environmental Life Cycle Assessment of Residential PV and Battery Storage Systems*. IEA.

IEA. (2021). *Executive summary - the role of critical minerals in Clean Energy Transitions*. Obtido de IEA: <https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions/executive-summary>

UNECE. (2021). *Carbon Neutrality in the UNECE Region: Integrated Life-cycle Assessment of Electricity Sources*. New York: United Nations.



CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM SILÍCIO: A LOCOMOTIVA DA ENERGIA FOTOVOLTAICA

J.M. SERRA E K. LOBATO

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa/IDL

INTRODUÇÃO

A energia solar pode ser utilizada directamente, sem transformação; é o caso por exemplo da iluminação natural nos edifícios. Mas podemos também usá-la após um processo de conversão. Sob forma térmica, como calor, que é o caso por exemplo dos colectores solares que aquecem água para as habitações. E finalmente, sob forma fotovoltaica, ou seja como electricidade. Neste artigo iremos concentrar-nos apenas nesta última.

O RECURSO SOLAR

Importa perceber a importância do recurso solar, já que todos os sistemas fotovoltaicos dele dependem.

A **figura 1** mostra a comparação entre a irradiação solar anual e o consumo anual global de energia por ano. Como se pode ver, o sol é capaz de assegurar as nossas necessidades de energia sem nenhuma limitação.



Figura 1- Energia recebida do sol e recursos energéticos globais. Adaptado de EPIA Solar Generation 2011.

A radiação emitida pelo sol e que chega à superfície da Terra tem uma distribuição espectral de acordo com o mostrado na **Figura 2**. De um modo geral assemelha-se à distribuição espectral da radiação emitida por um corpo negro a uma temperatura de 5250 C. No entanto devido à absorção na atmosfera, o espectro é bastante mais complicado.

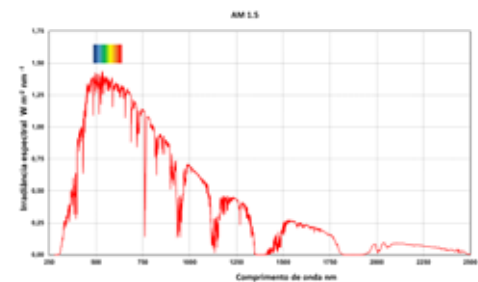


Figura 2 - Espectro AM 1.5 da radiação solar que chega à superfície da Terra.

A radiação de comprimento de onda mais curto é mais energética enquanto que para comprimentos de onda maiores, os fótons têm menos energia. De notar que apenas uma pequena região do espectro é visível para os olhos humanos.

CONVERSÃO FOTOVOLTAICA

Vamos então ver o princípio de funcionamento de uma célula solar. Para isso iremos utilizar um modelo conceptual de qualquer dispositivo fotovoltaico, e que se mostra na **Figura 3**.



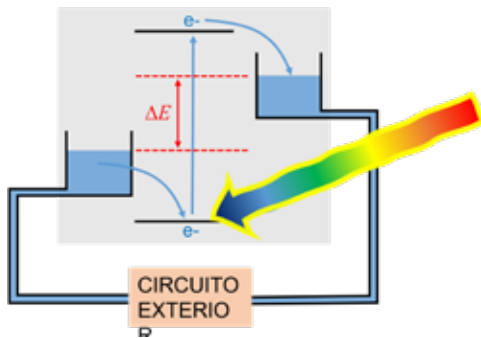


Figura 3 - Modelo conceptual de uma célula fotovoltaica.

O funcionamento de uma célula solar baseia-se na transferência da energia de um fóton solar para um electrão da banda electrónica de valência do material absorvedor. Esta energia absorvida faz com que o electrão transite para um estado de energia mais elevado, na chamada banda de condução. Nesta banda, o electrão não está agora mais “preso” a um átomo, mas sim livre, pelo que sob efeito de um campo eléctrico, pode deslocar-se dando origem a uma corrente eléctrica. O processo está ilustrado na **figura 3** para um dispositivo solar genérico. Os fótons do sol, têm o efeito de “bombar” os electrões do nível inferior para um nível mais elevado. Havendo um circuito exterior que ligue o reservatório alto com o reservatório baixo teremos um fluxo de electrões, ou seja uma corrente eléctrica. Quando não há sol, este processo de bombeamento cessa, deixando de existir corrente.

A electricidade solar está portanto baseada no processo de conversão da energia proveniente do sol, sob a forma de radiação electromagnética em energia eléctrica.

Se um fóton não tiver uma energia mínima para “bombar” o electrão para o patamar de cima, então esse fóton não é absorvido pelo semiconductor. A energia mínima que um fóton deve ter para poder ser absorvido é uma característica do semiconductor em causa e por isso diferentes semicondutores têm valores diferentes deste hiato de energia, o que significa que a região do espectro solar em que deixam de absorver os fótons varia de acordo com o semiconductor. Este facto é muito importante como veremos mais à frente.

Ao longo dos anos, a actividade de investigação levou ao desenvolvimento de inúmeros dispositivos fotovoltaicos e que se ilustram na **Figura 4**.

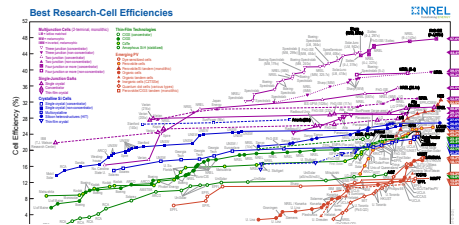


Figura 4 - Gráfico global das eficiências de conversão certificadas mundialmente por tecnologia. (This plot is courtesy of the National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO)

Neste artigo não iremos abordar todos estes, mas apenas a tecnologia que se tornou dominante: a do silício cristalino e que na **Figura 4** está a cor azul.

O SILÍCIO E A CONVERSÃO FOTOVOLTAICA

O silício é um elemento químico tetravalente, com número atómico 14 e semiconductor do ponto de vista eléctrico. A sua temperatura de fusão é de 1414 °C.

A sua forte presença em forma de silicatos faz do silício o segundo elemento mais abundante na Terra, depois do oxigénio. Tem aplicações como silício elementar são igualmente muito importantes na indústria do aço e no “casting” de alumínio.

Mas a maior importância e impacto que o silício tem na sociedade deve-se a duas aplicações que requerem elevados graus de purificação - a indústria da microelectrónica e a indústria fotovoltaica. Estas aplicações são possíveis graças a características excepcionais do silício. O que tornou o silício tão importante não foram as suas propriedades mecânicas (embora sejam notáveis, como referem os investigadores das micromáquinas, ou dos sensores), nem, por exemplo, a sua resistência à corrosão. A importância do silício deriva de ser um semiconductor com um hiato apropriado para aplicação às temperaturas correntes, e de se terem encontrado vias tecnológicas (i) para a sua produção com grande controle das impurezas e da perfeição cristalina, (ii) para a sua dopagem, (iii) para a formação de contactos eléctricos, e (iv) para a formação de muitas microestruturas numa única pastilha de silício.

A primeira destas duas importantes aplicações deve-se à descoberta do transistor e o aparecimento dos circuitos integrados. Estes estão na base do aparecimento dos computadores, telefones móveis, sensores etc, dos quais toda a tecnologia moderna depende.

A segunda grande aplicação, energia fotovoltaica, baseia-se no facto de que o silício tem um hiato de energia bem adaptado ao espectro solar. O desenvolvimento das células solares e a forte redução de custos associados à electricidade solar está a revolucionar o mercado da energia, e a contribuir activamente para a transição energética em curso, de abandono das fontes energéticas baseadas em combustíveis fósseis.

Curiosamente a indústria fotovoltaica (PV) dependeu, durante muitos anos, das sobras de silício proveniente da microelectrónica e os preços das células dependiam da situação da microelectrónica. No entanto tudo isto mudou. A quantidade de silício hoje utilizada pela indústria fotovoltaica é mais de 10 vezes a quantidade usada na microelectrónica e a tendência é para o aumento dessa diferença.[1]

A importância deste elemento químico é de tal forma incontornável que levou Sze e Feldman [2] a afirmarem que a idade do ferro terminou em 1968, e que entrámos na idade do silício, quando o número de publicações científicas sobre o silício ultrapassou o número de publicações sobre o ferro.

Quando falamos de células solares muitas vezes pensamos na seguinte questão:

Quanta energia produz uma célula solar?

Para isso devemos reformular a questão e perguntar:

Qual é o tempo de retorno energético?

Ou seja quanto tempo demoramos a recuperar a energia que foi gasta a fabricar a célula?

Sabemos que se a célula solar estiver numa região com muitos dias de sol, produzirá mais do que se estiver em zonas onde existem mais nuvens e um sol menos intenso. Daqui se conclui que este tempo de retorno energético (*energy payback*) dependerá do sítio em que o sistema fotovoltaico está instalado. Sem querermos entrar em demasiados detalhes, podemos afirmar que nos países do sul da Europa este valor é de cerca de 1,5 anos. Ora tipicamente os módulos fotovoltaicos de silício têm garantias acima dos 25 anos pelo que podemos afirmar que um painel fotovoltaico produz de 20 a 50 vezes a energia que foi utilizada para o fabricar!

PROCESSO DE FABRICO DE UM MÓDULO FOTOVOLTAICO

Vamos ver agora como se produz um módulo fotovoltaico de silício.

O processo está ilustrado na **Figura 5**. A sílica (areia ou quartzo) é fundida num forno de arco eléctrico e misturada com carbono, sendo o resultado da reacção química a produção de silício de grau metalúrgico e monóxido de carbono, que é volátil.

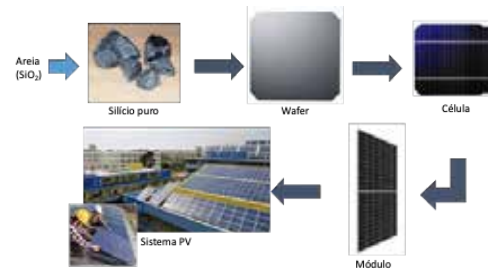


Figura 5 - Esquema simplificado do processo de fabrico de um módulo fotovoltaico e integração num sistema PV.

Este silício passa de seguida pelo processo Siemens onde é gerado triclorosilano (gás) que é purificado e de seguida solidificado em bastões de silício puro (não indicado na figura). Este silício ultra-puro é então fundido num cadinho de grandes dimensões (mais de 450 Kg) e lentamente solidificado, originando um lingote que depois de cortado dá origem à bolacha de silício (wafer). Um processo alternativo é o método Czochralski, em que o silício fundido é solidificado a partir de uma semente de silício que mergulha no fundido e é em seguida retirada lentamente, arrastando silício sólido consigo. Para se obterem as bolachas, o lingote resultante tem de ser cortado. É nesta "wafer" que a célula solar é então fabricada. As células são por sua vez ligadas electricamente entre si para darem origem ao módulo fotovoltaico. Num sistema fotovoltaico são associados vários módulos de forma a aumentar a potência do sistema de conversão e determinar assim a quantidade de energia eléctrica que pode ser gerada.

A **Figura 6** ilustra a fase de lingote e corte até se obterem as bolachas de silício.

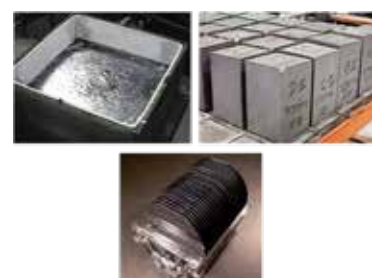


Figura 6 - Lingote multicristalino de silício (acima à esquerda); primeiro corte do lingote em blocos (acima à direita); "wafers" prontas para fabrico de células solares (em baixo).

O processo de corte é feito por fios de aço que deslizam criando erosão no material à medida que passam, penetrando lentamente no material, tal como se ilustra na **Figura 7**. Como se depreende, na operação de corte é perdido silício ultrapuro e que tem elevado valor monetário. Isto também é importante como veremos a seguir.

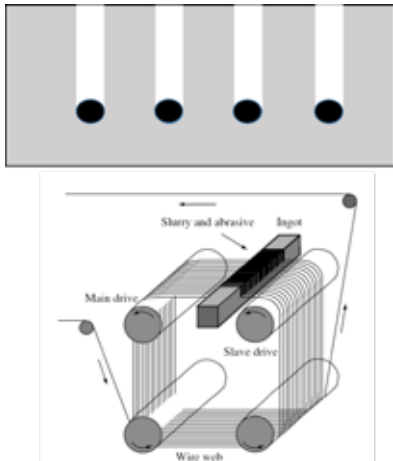


Figura 7 – Processo de corte dos blocos de silício. É utilizada uma serra de fio, que está em movimento contínuo, cortado o silício pelo efeito abrasivo dos grãos de diamante embebidos no fio.

Em resultado de todos estes processos, o custo da bolacha reflecte todos os processos e custos até se obter a dita bolacha. Os custos relevantes estão indicados na **Figura 8**, mostrando que desde o silício metalúrgico até à bolacha, o seu valor aumentou quase 100 vezes.

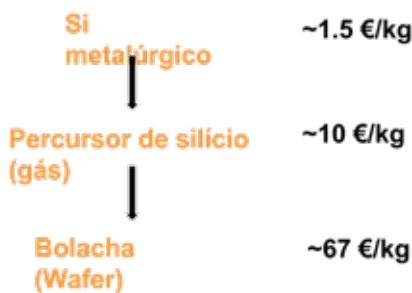


Figura 8 – Cadeia de valor do silício solar.

Quando olhamos para a estrutura de custos de uma bolacha de silício percebemos a importância do valor do material e a sua consequência devido à operação de corte, tal como mostrado na **Figura 9**. Como se pode ver, o corte representa um terço do valor da bolacha.

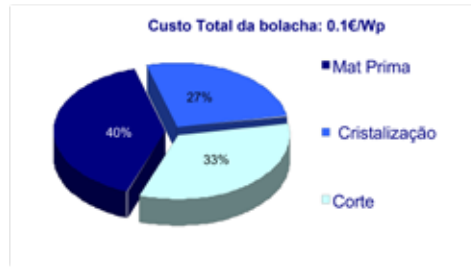


Figura 9 - Estrutura de custos de uma wafer de silício.

A INOVAÇÃO NA TECNOLOGIA FOTOVOLTAICA

Para se poder obter electricidade barata, a indústria fotovoltaica procurou reduzir custos, de forma a que a célula solar fique mais barata.

Uma das alternativas é diminuir a quantidade de material por bolacha, reduzindo a sua espessura. A segunda consiste em aumentar a eficiência de conversão fotovoltaica.

Quanto à primeira, ao reduzir a espessura, aumenta a fração de material perdido como se ilustra na **Figura 10**. Ou seja, à medida que a espessura diminui, a fracção perdida torna-se igual ao material que fica. Ou seja, por cada bolacha obtida, perde-se outra devido ao corte.

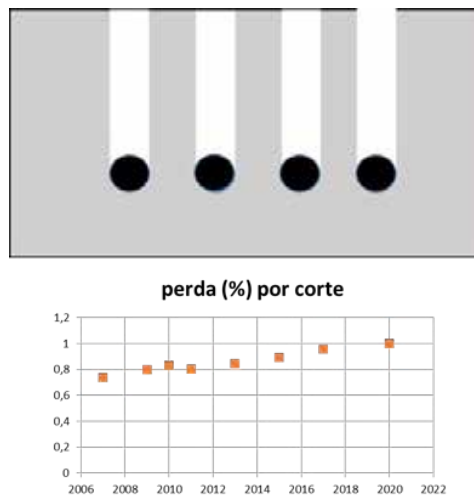


Figura 10 – Perdas associadas ao processo de corte à medida que se diminui a espessura da wafer.

Devido a este facto, os investigadores, entre os quais os investigadores da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, procuraram desenvolver técnicas alternativas que pudessem contornar os processos standard de fabrico das células. A **Figura 11** ilustra este esforço de uma forma simplificada. A cinzento indicam-se os passos standard da indústria e a amarelo os passos que visam contornar alguns processos.

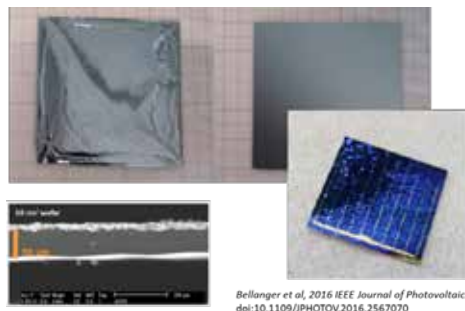


Figura 11 – Cadeia de valor da tecnologia fotovoltaica dominante. A amarelo as contribuições do Laboratório de Aplicações Fotovoltaicas da FCUL.

Não temos espaço aqui para abordar todos os processos, pelo que mostraremos abreviadamente apenas dois deles.

A investigação na FCUL procurou sempre desenvolver vias alternativas que permitam evitar ou contornar etapas da cadeia de valor desta tecnologia, tal como ilustrado na **Figura 1**. Técnicas como o Slim-cut [3], EZ-Ribbon [4] e SDS [5] colocaram a FCUL no centro de desenvolvimento de técnicas “kerfless” que suscitam hoje um grande interesse por parte da indústria fotovoltaica. Toda esta actividade, em virtude dos importantes financiamentos conseguidos, potenciou a formação avançada na FCUL, traduzida em muitas teses de mestrado e doutoramento, constituindo um bom exemplo de ligação da investigação com o ensino.

O primeiro processo visa evitar o corte das bolachas. Na superfície superior de um bloco de silício é depositada uma camada de resina epóxida. O conjunto é levado a 150 C e após uma hora, deixa-se arrefecer. A diferença entre o coeficiente de expansão térmica do silício e da resina faz com que ao arrefecer surjam tensões mecânicas que levam ao aparecimento de uma fractura no silício, e que se propaga obtendo-se assim uma bolacha por exfoliação do silício. O resultado apresenta-se na **Figura 12**. Como se pode ver, o processo permite obter espessuras menores (50 micron) do que aquelas que se conseguem por corte clássico com fio de diamante (~100 micron) e nas quais se podem fabricar células solares.



Bellanger et al, 2016 IEEE Journal of Photovoltaics, doi:10.1109/JPHOTOV.2016.2567070

Figura 12 - Processo de exfoliação de silício por tensão mecânica.

O segundo processo é o chamado processo Silicon on Dust Substrate (SDS). A ideia é a seguinte: porque estar a usar o triclorsilano para fazer uma solidificação em bastões de silício que de seguida são fundidos para se fazer a cristalização e corte, e não se vai directamente do triclorsilano para uma bolacha final, curto-circuitando vários passos?

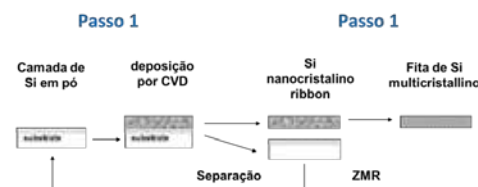


Figura 13 - O processo SDS.

O processo funciona do seguinte modo: Passo1- o substrato de quartzo tem uma camada de pó de silício nanométrico. Dentro de um sistema de deposição química (CVD) o gás precursor de silício decompõe-se térmicamente em cima do pó de silício formando uma camada de silício grossa e auto-sustentada. Passo 2- Esta placa de silício com 150 micron de espessura é fundida localmente por um processo designado de fusão de zona, obtendo-se no final uma bolacha de silício sobre a qual se fabrica a célula solar.

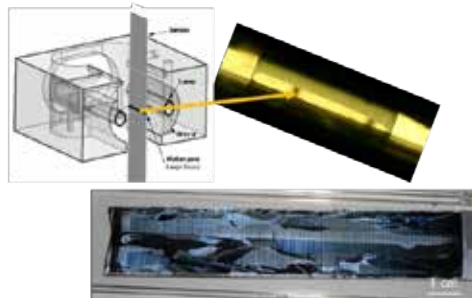


Figura 14 - Passo 2 do processo SDS. Forno óptico de fusão de zona (acima à esquerda); imagem da zona fundida na placa de silício vertical (acima à direita); wafer resultante (em baixo).

Estes são apenas dois exemplos que ilustram a criatividade da investigação e que ao longo dos anos têm permitido a grande evolução da tecnologia baseada no silício cristalino.

COMPETITIVIDADE DA ENERGIA FOTOVOLTAICA NO MERCADO DA ENERGIA

Do ponto de vista da competitividade no mercado da energia, o custo da

electricidade solar é um factor decisivo. A enorme comunidade científica associada à tecnologia fotovoltaica, complementada pela grande base de conhecimento providenciada pelos desenvolvimentos na microelectrónica, permitiram que o preço das células solares de silício cristalino descesse mais de duas ordens de grandeza entre 1978 e 2018, sendo hoje de 0,25€/Wp. Apesar do “boom” de sistemas PV, a indústria sabe que tem de continuar a procurar formas de reduzir os custos da tecnologia, para que os custos da electricidade solar possam descer.

A evolução tecnológica tem sido de tal forma que o crescimento da tecnologia fotovoltaica é hoje uma realidade e que se traduz numa competitividade crescente no mercado da energia. O esforço integrado da comunidade científica e da indústria levou a que capacidade PV instalada tenha aumentado rapidamente nas últimas décadas, tendo já atingido 1000 GW como se pode ver na **Figura 15**.

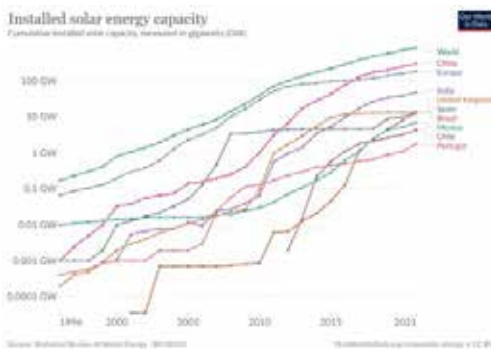


Figura 15 – Evolução da capacidade fotovoltaica instalada.

Fruto deste grande desenvolvimento, a energia solar está a tornar-se na forma mais barata de produzir electricidade, tendo suplantado o carvão e o gás, como se ilustra na **Figura 16**.

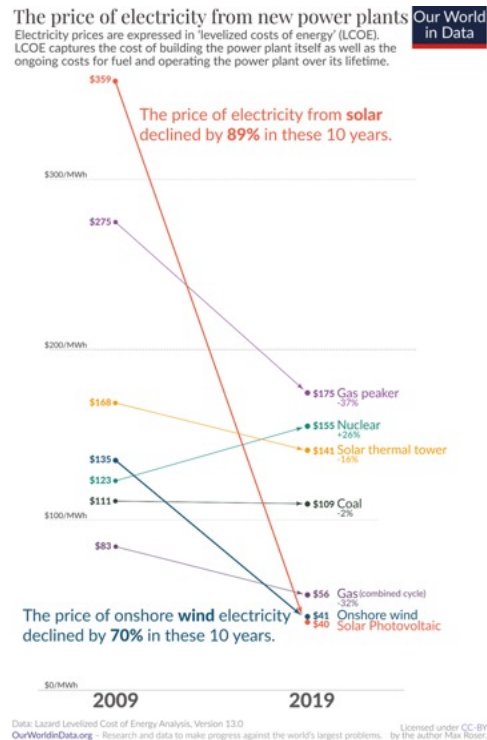


Figura 16 – Preço da electricidade para novas centrais de produção eléctrica.

Consideremos agora a segunda opção: o aumento da eficiência de conversão.

Relembremos o princípio de conversão fotovoltaica. Dissemos então que em função do hiato do material, a região do espectro que pode ser absorvida pelo semiconductor será diferente. E esta é a ideia subjacente ao passo seguinte em termos de aumento da eficiência de conversão. Uma célula de silício tem um limite físico de eficiência de conversão inferior a 30%, que é conhecido como o limite de Shockley-Queisser [6] para uma célula solar com uma junção e aplica-se a qualquer célula solar, de qualquer material semiconductor.

Uma forma de ultrapassar este limite consiste em ter não uma, mas duas junções semiconductoras com materiais diferentes. Uma das junções absorve eficazmente uma região do espectro solar e deixa passar radiação não absorvida, que é por sua vez absorvida na junção que está por baixo.

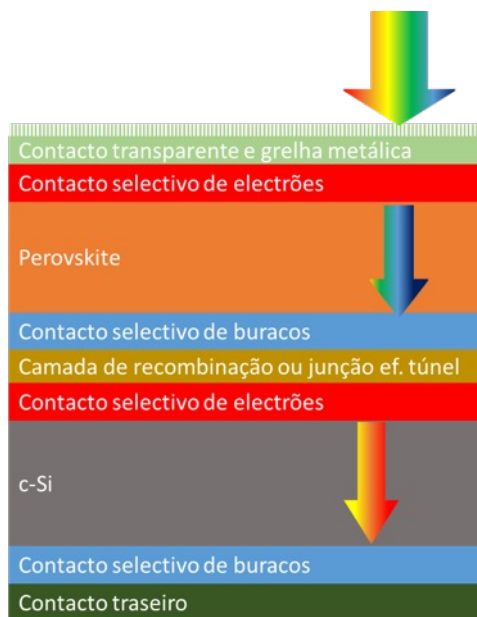


Figura 17 – Estrutura de um tandem de perovskite/silício.

Este dispositivo é designado portandem (ver **Figura 17**) e representa o passo seguinte para a indústria fotovoltaica. Estas células já existem há vários anos, com eficiências acima dos 40% mas utilizando materiais e processos extremamente caros, pelo que as suas aplicações têm-se restringido a aplicações espaciais. Mas agora novos materiais, nomeadamente as perovskites, sendo materiais com elevadas eficiências de conversão e baratos, abrem caminho a aplicações terrestres do conceito de tandem com custo competitivo. E este conceito aplica-se não só a células baseadas em silício mas também em outras tecnologias como a do CIGS, alargando fortemente as linhas de investigação e combinação de semicondutores. O laboratório de Semicondutores e Aplicações Fotovoltaicas da FCUL está a trabalhar actualmente neste campo no desenvolvimento de junções de efeito túnel para tandems [7].

CONCLUSÃO

Apesar de toda a evolução tecnológica, o silício continua a ser a locomotiva da energia solar. O laboratório de Semicondutores e Aplicações Fotovoltaicas da FCUL tem, ao longo de mais de 30 anos, desenvolvido novas técnicas de processamento de silício para aplicações fotovoltaicas, visando a redução dos custos e contribuindo desta forma para o enorme progresso da tecnologia fotovoltaica, nomeadamente a baseada em silício cristalino.

REFERÊNCIAS

- [1] O. Fishman, O. (2008), "Solar silicon, Advanced materials & processes" p. 33.
- [2] D. Eaglesham, Mat. Res. Bull. (1994), 19 , p57
- [3] P. Bellanger, A. Slaoui, A. Minj, R. Martini, M. Debucquoy, J.M. Serra (2016), First Solar Cells on Exfoliated Silicon Foils Obtained at Room Temperature by the SLIM-Cut Technique Using an Epoxy Layer, IEEE Journal of Photovoltaics, 1–8. 10.1109/JPHOTOV.2016.2567070.
- [4] I. Costa I, MC Brito, G Gaspar, JM Serra, J. Maia Alves, A.M. Vallera, "Electric molten zone crystallization of silicon wafers", Semicond. Sci. Technol., 28 (12), 125023, 2013. DOI: 10.1088/0268-1242/28/12/125023.
- [5] J. M. Serra, C. Pinto, J. Silva, M. Brito, J. Maia Alves, and A. Valléra, "The silicon on dust substrate path to make solar cells directly from a gaseous feedstock," Semiconductor Science and Technology, vol. 24, no. 4, p. 045002, Apr. 2009. DOI: 10.1088/0268-1242/24/4/045002.
- [6] William Shockley and Hans J. Queisser (March 1961). "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells" (PDF). Journal of Applied Physics. 32 (3): 510–519. Bibcode:1961JAP...32..510S. doi:10.1063/1.1736034.
- [7] G. Gaspar, J. Canhoto Cardoso, I. Costa, A. Guerra, A.S. Viana, M.E.M. Jorge, D. Vilhena, D. Pera, J. Almeida Silva, A.M. Valléra, L. Vines, J.M. Almeida Serra, K. Lobato (2020) Sequential Silicon Surface Melting and Atmospheric Pressure Phosphorus Doping for Crystalline Tunnel Junction Formation in Silicon/Perovskite Tandem Solar Cells, 37th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, DOI: 10.4229/EUPVSEC20202020-3BV.2.102

PHOTONIC NANO-STRUCTURING FOR SOLAR ENERGY HARVESTING

IVAN M. SANTOS, MANUEL J. MENDES

CENIMAT/i3N, Departamento de Ciência dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa and CEMOP/UNINOVA, 2829-516 Caparica, Portugal

SUMMARY

Photovoltaic (PV) technology is currently in an embryonic stage since there is still a long way to trailblaze to reach an optimized exploitation of the immense solar power available on Earth. Here, we cover some exciting developments related to optical strategies that are currently being cooked in lab, but that will find industrial applications in the near future.

The present main challenge concerns cost-effectiveness. To tackle that, photonic structures with dimensions comparable to the sunlight wavelengths are now regarded as the preferential solutions to enhance the power/cost ratio of thin photovoltaic devices via advanced light trapping.

Sunlight wavelength-scaled photonic structures composed of high index materials are now among the preferred light trapping solutions. Since these microfeatures operate in the wave-optics regime, electromagnetic models were built to tune their geometry for application as the front contact of distinct PV devices, namely in silicon and perovskite thin-film solar cells. In this way, different photonic solar cell architectures were proposed, demonstrating theoretical efficiency improvements above 50% with respect to flat reference cells.

Further experimental results demonstrate that the application of these photonic structures not only amplify broadband absorption within the PV materials from improved light trapping, but also bring forth other positive outcomes: (1) improved electrical performance, as these also act as transparent contacts; (2) enhanced stability, due to enhanced device encapsulation that also confers them self-cleaning properties; and (3) superior angular acceptance, due the smooth curvature of such employed structures, attaining up to 53% and 52% gains in photocurrent and efficiency, respectively, under oblique incidence.

Hence, a highly promising path for PV improvement via photonic structuring is entailed, with straightforward near-future integration in the established industry.

KEYWORDS: Photovoltaics, Photonics, Light Management, Thin-Film Solar Cells, Colloidal Lithography

1. PRESENT SCENARIO

The worldwide energy demand and consequent interest in renewable green energy sources have grown intensively for the past 20 years. Among them, solar energy held the majority of the worldwide electrical production capacity, claiming a share of 56% and surpassing the 1 TW threshold of global solar capacity installed annually in the past year.^{1,2} Unlike hydro or wind energy, solar does not require large infrastructures for electricity production due to the relatively easy-to-handle and to install photovoltaic (PV) devices, which strengthens their market leadership and positive forecasts (see Figure 1).³⁻⁷

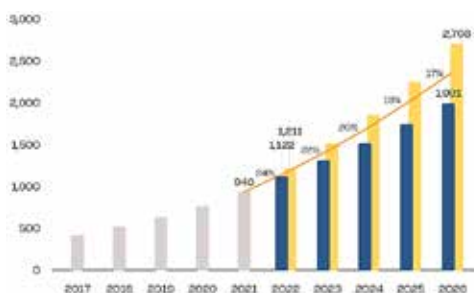


Figure 1. World annual solar photovoltaic market scenarios for 2022-2026. According to the Medium Scenario, the world's total grid-connected solar capacity will double to 2 GW by the end of 2025.¹

The PV market is governed by thick crystalline silicon (c-Si) wafer-based solar cells that are capable of converting a large segment of the total incident sunlight, and whose sunlight-to-electricity efficiency reaches up to ~26%.⁸ Despite their high longevity (~20 years), their applications are narrowed, as they are heavy, and lack of mechanical flexibility.^{2,9} In contrast, thin-film solar cells (TFSCs) are lightweight and easy-to-handle, assuring mechanical flexibility and low manufacturing costs due to their low thickness (from a few nanometers up to a micron). These use the least material, attracting cost-effective production processes (e.g., roll-to-roll), thus being attractive for a wide range of consumer-oriented applications.^{2,8,9} However, TFSCs typically present lower efficiency (~15%) with respect to conventional thicker solar cells.^{6,10} As such, further technological conversion efficiency enhancements are necessary to enhance light absorption within the absorber film while maintaining their low thickness, assuring highly efficient and potentially flexible PV devices with minimum material usage.^{11,12}

2. LIGHT TRAPPING APPROACHES

To increase solar cells' efficiency, light trapping (LT) approaches target both reflection and transmission reduction in solar cells.^{7,8} These act mainly on: (1) the short-wavelength photons (Ultraviolet-Visible, UV-Vis), with the application of front antireflection coatings (ARCs) that diminish the front reflection through refractive index matching with the active layer;¹³ and (2) the long-wavelength photons (near-infrared, NIR), which are reflected back to the absorber by rear reflectors and, hence, whose absorption probability is enhanced due to light scattering effects that force such photons to travel greater distances within the absorber material. Thus, it allows for the decrease of the active layer thickness, which diminishes the production cost of the solar cells, enabling optically thicker but physically thinner high-performance solar cells.^{10,14}

Conventional LT approaches include top or rear upright or inverted pyramidal random textures that scatter light towards the absorber through transmission at the top or reflection at the rear surfaces of the solar cells.¹⁴⁻¹⁶ These are engineered by deep etching procedures that not only do not follow the absorber thickness reduction, but also deteriorate the solar cell electrical performance owing to the increase in charge carrier trapping and recombination brought forth by, in turn, the increase of defect density.¹⁷⁻¹⁹ Further investigation lines of alternative LT strategies intended for thin-film PV suggest the employment of nano-/microstructures such as Mie resonators²⁰⁻²², diffraction gratings^{23,24}, microlenses^{25,26} and plasmonic metal nanoparticles²⁷⁻²⁹. Nonetheless, several of these alternatives require PV layers structuring, therefore suffering from the mentioned electrical compromise. On the other hand, wavelength-scale high-refractive index structures are identified as one of the most desirable LT approaches for front surface integration on photovoltaic devices. They not only enable high performance light trapping (hence absorption) in thin-film solar cells, but also maintain or even improve their electrical performance, while still avoiding harmful texturing processes.³⁰⁻³² This is mainly attributable to: (1) diminishing of light reflection at short wavelengths (UV-Vis) by the varying cross-sectional shape of these structures, which provides gradual effective refractive index matching with the high-refractive index absorber; (2) forward light scattering of NIR photons,

which provides the path length increase of the propagating far-field, as well as intense near-fields generated underneath the designed structures.^{10,31} Examples of high-performing LT structures comprise two specific vertical arrays of aligned semispheroidal elements separated by a flat layer of TiO₂ or transparent conductive oxide (TCO), which are represented in Figure 2.^{13,33}

- **Domes array** – TiO₂ half-spheroids, as depicted in Figure 2a, separated by a flat TCO layer, e.g., Aluminum-doped Zinc Oxide (AZO).
- **Void array** – Semispheroidal cavities in a TiO₂ or TCO layer, depicted in Figure 2b.

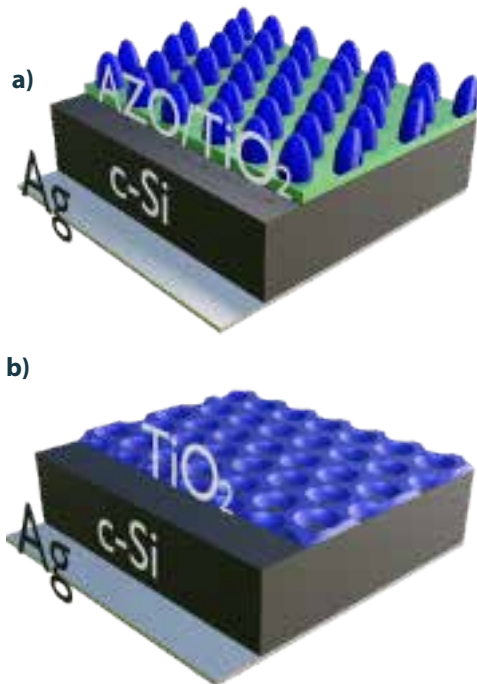


Figure 2. LT designs of a) domes and b) voids geometries patterned on a c-Si absorber layer, as an example, as they can be virtually applied on any surface.

These curve-shaped elements do not present edges or corners, which prevent the generation of localized near-fields which, in turn, tend to dissipate energy as heat. Besides, the curvatures render them less sensitive to the incidence angle of light, which becomes relevant to the applicability of non-tracking devices, especially on flexible substrates.³⁴ Intuitively, these LT structures must be composed of lossless optical materials to maintain a negligible absorption in the cell photocurrent spectral range. Thus, TiO₂ has been preferentially chosen as constituting material, due to its relatively high real part (n) and low imaginary part (k) of its refractive index in the Vis-NIR range.¹⁰ The former favors antireflection, and considering the varying

cross-sectional shape of these structures, they provide a gradually varying effective refractive index matching to the incident light between the medium and the absorber, while simultaneously providing strong scattering cross-sections (for light dispersion away from the incident direction) in NIR wavelengths.³⁵ In turn, the latter implies negligible parasitic absorption, i.e. undesired absorption in layers other than the active one.^{36,37}

However, TiO₂ is a dielectric with a low electrical conductivity, which encumbers its integration and function as front TCO contact layer of PV devices.¹⁰ Consequently, actual TCO materials can be preferred for such applications due to their higher conductivity, despite their slightly lower n and higher k , as ZnO-based ones (e.g., Indium/Aluminum-doped Zinc Oxide, I/AZO).¹⁰ Although these micro-structured TCO-based front structures present substantial photocurrent density (J_{ph}) enhancements relative to the standard ARCs,^{31,38} they are still lower than those attained with TiO₂, owing to the lower n of ZnO ($n \sim 1.8-2$), relative to TiO₂ ($n \sim 2.5-2.7$), which is further away from the ideal one ($n_{Si} \sim 4$), leading to worse impedance matching of sunlight and disfavoring light in-coupling. Lastly, the higher k leads to higher parasitic losses in the NIR band, when compared to similar TiO₂ structures.

The light absorption distribution across the solar cell structure can be assessed by computing the generation rate (G) profiles, which evaluate the carriers' generation in the structures cross-sectional plane. The profiles attained with TiO₂ dome-like structures (Fig. 2a) expose more intense "hot spots", which are located underneath the domes.³⁴ This is attributable to the microlenses effect of their rounded shape that focuses the light in a photonic jet near-field region. In turn, the void-like arrays (Fig. 2b) lead to less intense "hot spots" but also to a more delocalized light absorption distributed along the absorber volume.³¹ These arrays act as 2D diffraction gratings, which primarily enhance the path length of the NIR photons.¹⁰ For typical thin-film absorbers (e.g. 300-nm a-Si and 1.5 μm c-Si), higher broadband absorption enhancements (27% and 48%, respectively, relative to a standard flat ARC) are achieved with an optimized voids array, compared to those offered by the domes array (24% and 44%, respectively).¹⁰ In turn, the optimized domes array is preferential for ultra-thin absorbers (e.g. 100-nm a-Si), where the microlenses effect becomes more beneficial, concentrating the highest

amount of photons as possible in such low volume.^{31,34} This validates the higher J_{ph} enhancement achieved with the TiO_2 -based domes array (37%) for a 100-nm a-Si compared to that (34%) with TiO_2 voids array.¹⁰

Another important aspect to discuss is the antireflection provided by these optimized structures. These do not differ from each other significantly, resulting in 90% of absorption in UV-Vis range for the TiO_2 -based structures, regardless of the absorber. It is then possible to claim that the major contributors to the antireflection via index matching are geometrical, namely the high aspect ratio and distancing between such structures, instead of each feature itself, as stated in previous literature.^{10,31,39}

3. COLLOIDAL LITHOGRAPHY FOR PV MICRO-PATTERNING

There are several approaches capable of producing the above described photonic structures.^{7,40–45} Among them, nanoimprint lithography (NIL) and colloidal lithography (CL) aroused the highest interest of research for micro and nanostructuring in PV.⁴⁰ When using NIL, it is imprinted the reverse design of a mold on a deformable material. Nonetheless, the scalability of this approach falls apart due to: (1) sticking issues that result from large contact areas between the imprinted structures and the mold; and to (2) poor pattern reliability over extensive areas, caused by the elastic relaxation of the polymeric chains of the stamping materials.^{2,46} Moreover, this approach can only be applied on soft and moldable materials that can be cured at moderated temperatures, as polymers. Hence, NIL is not the most appropriate technique for composing photonic structures, since these usually require micro-structured transparent semiconductors or dense metal oxides that interact more strongly with light and present high melting points.^{2,10}

On the other hand, CL allows for the patterning of a wide range of materials, therefore being much more versatile for any application. Since it occurs at low temperature, it is beneficial for PV structuring, as it can be adapted to precisely pattern any material with the dimensions appropriate for efficient LT, and can be implemented in any type of solar cell with different absorbers (based in perovskites,^{33,47,48} CIGS,⁴⁹ or tandems⁵⁰). Moreover, it is low-cost and it allows for processing simplicity and precise nano-

structuring over large areas, which make CL a highly scalable approach that aims for simple and efficient integration of photonic configurations in PV devices.⁵¹ Its resolution is merely dependent of the sizes of the deposited colloidal particles used as patterning mask, ranging between 50 and 200 nm, competing directly with the latest state-of-the-art of hard-lithography systems.^{52,53}

Both voids and domes LT structures can be produced by CL employing one of two methods.¹⁰ Both methods involve four main steps: (1) microspheres colloidal self-assembly into an ordered close-packed array via wet-coating method, which covers the surface; (2) colloidal mask shaping through selective reactive ion etching (RIE); (3) physical vapor deposition (PVD) method, as sputtering or evaporation; and, lastly, (4) etched colloids lift-off, typically by bath sonication in an appropriate solvent.^{2,10}

Many particle materials can be employed in order to produce the colloidal mask referred above. However, polystyrene (PS), polymethyl methacrylate and silica spheres are the most commonly used, due to the following: (1) they present the possibility of being industrially synthesized with accurate monodispersed sizes; (2) allow highly-selective RIE; and (3) easy removal by chemical lift-off.^{2,54–56} With that, those long-range ordered arrays can be self-assembled, through established covalent and non-covalent interactions, after its deposition on air-fluid interface. In terms of deposition of the colloidal arrays, spin-coating, Doctor Blade and Langmuir-Blodgett (LB) are the most used techniques.² Among those, LB presents high deposition quality, versatility, scalability to industrial production techniques (e.g., roll-to-roll) and the capacity to precisely control each layer deposition.

The general CL procedure can follow one of two methods according to the desired design: voids or domes arrays. The main difference between both methods is the first two stages. To define the mask to the subsequent void-like design, the highly selective reactive ion etching only acts on the colloidal particles. On the other hand, the less-selective RIE can also act on the underlying layer, resulting in dome-like features.² After the material infiltration through PVD, a lift-off procedure removes the colloidal particles without acting on the photonic structure array. On such occasions, chemical removal², thermal annealing⁵⁷, and oxygen plasma treatments⁵⁸ can

be performed to remove the polymeric residues.

4. SOLAR CELLS IMPROVED WITH PHOTONIC STRUCTURES

The resonant nature of wave-optical structures limits the parameter space in which their optical effects can provide exceptional improvements in the absorption of the PV layers, across the relevant sunlight spectrum. The photonic front features need to provide a gradually varying effective refractive index, from air towards the PV absorber, to minimize reflection. At the same time, their geometry must interact with the incoming light to produce strong scattered fields preferentially directed into the higher-index absorber. Therefore, prior to any experimental implementation, the authors always performed a rigorous screening based on modelling, to understand the influence that the parameters of the LT structures have on such effects, and then to appropriately search for the best parameter set that allows highest photocurrent enhancement in the devices.^{31,34,59}

The simulation of the electromagnetic field propagation in these structures with wavelength-scale dimensions was performed employing an exact 3D numerical formalism (finite-difference time domain, FDTD) method. This is one of the preferential approaches to solve electromagnetic problems in the wave-optics regime, due to its conceptual simplicity and versatility. Furthermore, since it is a time-domain method, the solutions can cover a wide frequency range with a single simulation run.^{60–64} When coupled with a “smart-search” optimization algorithm, FDTD allows an effective screening of the sets of parameters (i.e. material, geometry) of the LT features that maximize the broadband light absorption in the PV layer (e.g. Si in the case of Figure 3a-c) while minimizing the optical losses (i.e. reflection and absorption occurring in the other materials of the device). For that, a particle swarm optimization algorithm⁶⁵ was employed to iteratively look for the optimal parameters of different LT designs, using the photocurrent density produced by the cell as figure-of-merit. As an example, this enabled the determination of the optimized LT structures for thin-film Si-based solar cells, presented in Figure 3a-c,^{31,34} composed of semi-prolate voids in a layer of either TiO₂ or AZO material.

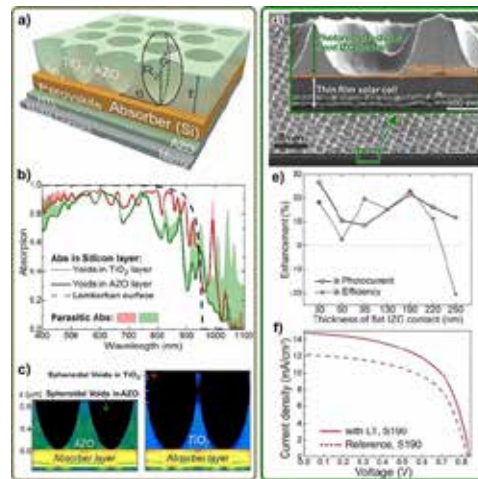


Figure 3. Simulated (a-c) and experimental (d-f) results of a-Si thin-film solar cells endowed with photonic-structured front contacts. Electromagnetic modelling results (a-c) of hexagonal arrays of TiO₂ half-spheroids or semi-spheroidal voids in a TiO₂ or AZO layer, both integrated in thin-film (300 nm) Si solar cells.³¹ The results show the b) light absorption, Abs, spectra and c) photo-generation rate, G, profiles of the optimized photonic front structures. d) Scanning electron microscopy (SEM) of a solar cell, composed of the layer structure: glass (substrate)/Al+AZO (rear contact)/a-Si:H (n-i-p absorber)/IZO (front contact) coated with a photonic-structured IZO front contact. e) Evolution of the enhancement of the solar cells' short-circuit current (J_{sc}) and efficiency with the thickness of the flat IZO layer, marked in orange in d), separating the a-Si absorber from the front LT structures. f) 1-Sun JV curves obtained for the flat IZO thickness (190 nm), marked by the red circles in e), that allows the highest efficiency enhancement caused by the LT features, as compared with the respective flat solar cell (reference) without the photonic front structures.³⁸

4.1 Experimental application in thin-film solar cells

The most notorious PV efficiency enhancements due to LT schemes were obtained employing a CL approach by the authors to engineer optically-enhanced TCO materials that can perform the double role of front electrode and LT medium.⁶⁶ Besides the optical benefits due to the attainable LT effects, such approach is electrically advantageous, since the use of a photonic-structured TCO allows higher volume of electrode material without optical losses, thus enabling lower sheet resistance of the front contact, thus performing the double role of front electrode and LT medium, reducing the process complexity and costs.⁶⁶ To explore such advantages, photonic-structured TCO front contacts (made of IZO) were applied on a-Si:H test solar cells.³⁸ Figure 3d shows the micro-patterned IZO top contact layer patterned on the cells, following the aforementioned CL process.³² The resulting hexagonal arrays of ~850 nm tall pyramidal-shaped

features uniformly cover the active area of the solar cells, with a pitch defined by the initial diameter (1.6 μm) of the PS spheres. In addition to the geometrical parameters of the photonic features, another critical parameter here is the thickness of the flat IZO layer that separates the base of the pyramidal-like features from the Si absorber layer. The thinner the separation the higher can be the optical gains due to the LT effects, but the presence of such flat layer is always necessary to allow a sufficiently low sheet resistance at the front contact. Therefore, this compromise was carefully studied,³⁸ looking for the optimum separation between the photonic and absorber media.

As shown in Figure 3d, two thicknesses of such flat IZO layer led to particularly prominent results: 30 nm (S30 cells) and 190 nm (S190 cells - IVs shown in Figure 3f). In S30, the LT features are placed very close to the a-Si layer, so the attained short-circuit current (J_{sc}) is high, but the electrical performance of the devices is poor, namely open-circuit voltage, V_{oc} , and fill factor, FF, due to the ultra-thin flat IZO layer connecting the front contact. The application of the IZO-based LT structures reinforces the conductance of such contact, due to the incorporation of additional IZO material, hence the efficiency of this cell is highly enhanced due to both optical and electrical improvement. In the case of S190, the larger separation between the LT features and the a-Si is compensated by both the electrical reinforcement of the IZO top contact and the optimized antireflection action of the flat IZO layer, thereby enabling the highest efficiency gain (~23%) and absolute values in J_{sc} (~15 mA/cm²) and efficiency (~7%).

Although promising and compatible with CL, the aforementioned light trapping patterning schemes are intended to be applied on top of planar solar cells. As previously demonstrated by the authors, the required post-processing steps are feasible for integration on Si-based solar cells, leading to pronounced performance gains. However, the same may not be verified when the underneath cell layers are composed of more sensitive materials (e.g. with perovskite PV) that can be degraded, specially due to the fact that the cells must be immersed or coated with aqueous solutions, as required by any CL method.²

Haque et al.³³ proposed an industrially attractive methodology that can circumvent such issue, where the

perovskite deposition is made on already nanostructured substrates. Consequently, flexibility was still attained for ultra-thin (300 nm) and conventional (500 nm) thicknesses of perovskite absorber, while enabling simulated J_{ph} increase of ~23% in superstrate cell configuration (where light enters the device from the substrate side) and ~24% in inverted substrate-type configuration (where light enters from the films side). Further electrical modelling results complement these former ones, showing that the J_{ph} gains can be experimentally translated in similar efficiency enhancements, if the microstructuring method is well performed.⁶⁷

By following this method, Boane et al.⁸ presented an innovative approach of photonic transparent electrodes, particularly intended (but not restricted) to perovskite solar cells (PSCs), where IZO on poly(ethylene terephthalate) (PET) substrates coated with indium tin oxide (ITO) were patterned through CL. A substantial sheet resistance reduction (~30%) was attained, providing electrical benefits due to contact conductance improvement. With this, a novel class of bendable photonic transparent electrodes applicable to a wide range of optoelectronic applications, like as front contacts of TFSCs is proposed, with perovskite as the active layer, for instance. Yet, several research fronts are envisaged, like smaller LT structures, as simulated by Haque et al.³³, or applying microstructured ITO coatings instead of IZO, to achieve the highest efficiencies possible with these novel high-performance technologies.

4.2 Additional advantages: angular acceptance and self-cleaning

The previously analyzed opto-electronic response of the solar cells was performed under illumination incident normal to the devices. Nevertheless, it is also important to analyze the cells' response under oblique incidence, particularly with thin-film devices that are usually not mounted on sun-tracking platforms. In addition, if the cells are integrated on flexible substrates, they can operate in a bent/curved state having a wider range of incidence angles shining throughout their active area. Therefore, if their response is not omnidirectional, a J_{sc} reduction in one portion of the active area can cause an overall drop in the total current supplied by the cells. In view of this, it is advantageous to implement LT structures able to provide J_{sc} values as

high and independent as possible of the incidence angle.^{31,68}

The analysis of the angle-resolved optoelectronic response of the S30 and S190 cells in our work³⁸ showed that the absolute values of photocurrent and voltage are maximum for 0° (light impinging normally to the cell surface) and minimum for 90° (light impinging parallel to the surface). With the increase of the incidence angle there are higher losses by reflection which reduce the power output. However, when observing the angular response of the enhancement values, it was observed that the LT structures are even more beneficial for oblique illumination. For S190, the gains in efficiency and J_{sc} are quite similar and increase for angles away from the normal incidence, reaching respectively 52% and 53% at $\pm 70^\circ$ angle. For S30, the gain in J_{sc} follows a similar trend, but the efficiency enhancement becomes even higher with increasing angle, peaking in 52% at $\pm 40^\circ$ angle, which is mainly due to the fact that the efficiency of the planar reference cell decreases more with increasing angle than that of the LT-enhanced cell.

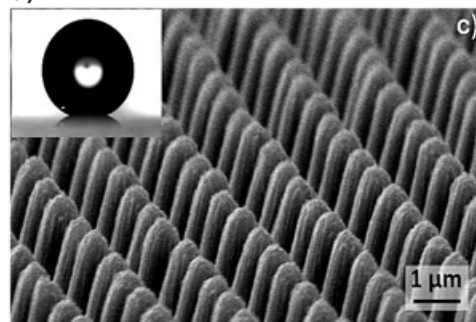
Similar pronounced broadband and broad-angle LT enhancements were attained with a quite different wave-optical structure having a dome-like geometry, also fabricated via CL.⁶⁹ In this work, a parylene film was micro-patterned with an hexagonal array of cones (see Figure 4a) after being coated on the front TCO of nc-Si:H solar cells. Figure 4b displays the JV curves with illumination angle ranging from 0° to 90°. The first aspect here reported is the pronounced J_{sc} enhancement, relative to the uncoated reference, not only for normal incidence ($\sim 24\%$ gain) but even higher for oblique illumination. The polar plot of Figure 4c shows the influence of the illumination angle on the efficiency and J_{sc} enhancement, relative to the flat reference cell without the front microstructures. These enhancement values increase with angle until $\sim 50^\circ$, with peak enhancements up to 52% and 61% in J_{sc} and efficiency, respectively, while both V_{oc} and FF were only marginally reduced with increasing angle. Consequently, it is estimated that such photonic-structured coatings can allow substantial enhancements of $>35\%$ of the average daily power supplied by the cells.

When developing the micro-structured photonic coatings of Figure 4 for LT, it was observed that the resulting micro-roughness and surface-chemistry modification

provided super-hydrophobicity with water contact angle of up to $\sim 166^\circ$ with extremely low adhesion, thus fulfilling the requirements for self-cleaning purposes, as illustrated in the inset of Figure 4a. It is well-known that the accumulation of dust, snow or other particles on solar panels hinders light capture and promotes faster degradation (e.g. via hot-spot formation),⁷⁰ leading to efficiency losses and to severe unpredictability of the devices' electrical response.⁷¹⁻⁷⁴ This represents a significant cost in large-scale PV installations, as not only is the power generated by the dusty panels affected, but periodic cleaning is also mandatory. To solve this problem, the extreme tuning of the surface wettability properties via super-hydrophobic coatings is regarded as one of the most cost-effective approaches. Inspired by plant leaves (e.g. Lotus flower) with self-cleaning capability⁷⁵, super-hydrophobic coatings possess conspicuously low surface energy,⁷⁶ allowing water droplets to easily roll down the coatings' surface, carrying away any existing dust particles, thus producing a biomimetic self-cleaning effect.⁷⁷ Moreover, as explored here,⁷⁸ the micro-structures required for the geometric-based super-hydrophobic behavior are well in range with those studied for LT purposes in the wave-optics regime, thence permitting improvements in the solar cells' optical as well as outdoor environmental performance.^{34,79,80}

Parylene-C [poly(chloro-p-xylylene), henceforth parylene] was the preferred coating material for this study, since it is an extremely stable polymer with excellent barrier properties for encapsulation⁸¹⁻⁸⁶ and low surface energy. Furthermore, it benefits from optical transparency⁸⁷ and adequate refractive-index for anti-reflection purposes, conjoined with outstanding flexibility and mechanical strength.⁷⁷ The parylene's hydrophobicity was controlled by simultaneously adjusting the surface corrugations (i.e. roughness, patterned features) and surface chemical composition^{76,77,88-90} with the CL patterning process.

a)



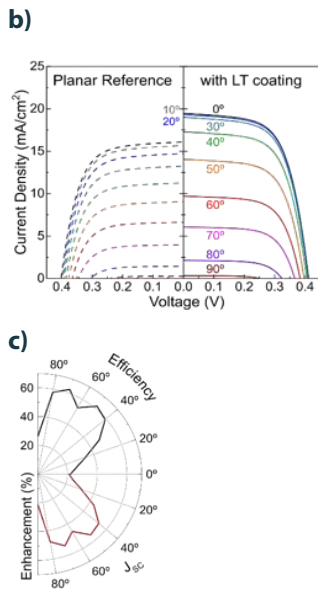


Figure 4. a) SEM image of the parylene surface micro-structured via CL, resulting in a super-hydrophobic surface where water droplets (shown in inset image) easily roll-off. In the inset, artistic image of the photonic coating on the transparent front contact of the solar cells. The microstructured parylene provides LT while also acting as a water-repellent protective layer which allows an effective self-cleaning functionality. **b)** 1-Sun JV curves of the solar cells before (uncoated reference, left curves) and after (right curves) coating with the photonic-structured parylene shown in c), for illumination angles varying from 0° (normal to cell's surface) to 90° (parallel to surface). **c)** Polar plot presenting the angular dependence of the gain in efficiency (top quadrant) and photocurrent (bottom) of the LT-enhanced solar cell relative to the planar reference.⁽⁷⁸⁾

5. CONCLUSIONS

The authors have demonstrated that the use of wave-optical photonic structures, integrated in the illuminated contact of solar cells, is an attractive concept capable of boosting the photocurrent supplied by the devices, because of the broadband light absorption enhancement that they provide in the photovoltaic (PV) material, as well as their angular acceptance. The fundamental light trapping (LT) limits in the wave-optics regime are not yet fully understood,³⁴ but what has become clear is that this type of LT structures already showed higher optical potential than that of conventional geometric optics.¹⁰ It is imperative to pursue further theoretical research in wavelength-scale structures for a better understanding of their light-management potentialities, which is crucial for most opto-electronic technologies (PV, photonic computation, LEDs, optical sensing, etc).

Also importantly, when applied in the top contact of solar cells with flat PV layers, the integration of wave-optical structures does not harm the devices' electrical performance (as occurs with conventional

LT based in texturing), so the attainable gains in the power supplied by the cells can be as high as the photo-carrier generation gains (or even higher), as seen in previous results. Nonetheless, we underline that recent breakthrough research has revealed that the use of wave-optical structuring can enable other types of advantages for PV technology besides improving the photocurrent supply:

1) Physically thinner but optically denser solar cells also allow:

- **Lower material usage** - leading to savings in costs and manufacturing time, but is also particularly crucial for PV absorbers with critical/hazardous materials (e.g. lead-containing perovskite solar cells, PSCs).³³
- **Electrical gains** - caused by two effects: 1) a reduced thickness of the PV material implies lower bulk carrier recombination, and 2) if the photonic structures integrated are made of a transparent conductive oxide material they can lead to reduced sheet resistance of the front contact.³⁸
- **Higher Flexibility** - the flexural rigidity scales with the third power of the films thickness, which is crucial for driving the novel generation of solar-powered portable electronic and building-integrated photovoltaic systems.⁹¹

2) Stability improvements, which is particularly crucial for less-matured PV technologies, due to:

- **UV Protection** - the front-located LT structures absorb most of the ultraviolet (UV) light in their material, thus preventing the ingress of such higher-energy photons towards the sensitive cell layers. This is particularly useful for PSCs, since UV penetration is one of the main effects that accelerate the cells degradation.^{47,92}
- **Water repulsion** - the micro-scale dimensions and high aspect-ratio of the photonic features can lead to a super-hydrophobic water-repellent front surface, enabling the water droplets to easily roll-off carrying away dust or other debris on the devices. In addition to an important self-cleaning functionality, this effect prevents humidity accumulation on the cells which can improve the environmental stability of water-sensitive PV technologies, such as PSCs.⁷⁸



Different thin-film PV technologies can benefit from these key advantages in numerous ways, as testified by the results with amorphous silicon (a-Si) and perovskite cells discussed in this article. Nevertheless, as a final remark, we note that even superior performance improvements can be attainable with thin-film crystalline silicon (c-Si) cells endowed with LT. Being c-Si an indirect band semiconductor, the light absorption amplification can be much higher when compared to direct bandgap materials, as perovskite or a-Si, when optimized LT schemes are in place.¹⁰ For instance, with 1 μm c-Si it is possible to reach impressive photocurrent gains above 100% with advanced photonic schemes.⁹³ Therefore, ultrathin ($\sim 1\text{-}10\ \mu\text{m}$) c-Si solar cells are regarded as another preferential application of LT targeting high-efficient thin-film PV devices.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge financial support from the FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia, I.P.) under the projects LA/P/0037/2020, UIDP/50025/2020 and UIDB/50025/2020 of the Associate Laboratory Institute of Nanostructures, Nanomodelling and Nanofabrication—i3N, and by the project CO2RED (PTDC/EQU-EPQ/2195/2021). The work was also funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under the project Synergy (H2020-Widespread-2020-5, CSA), proposal n° 952169.

REFERENCES

- Schmela M. SolarPower Europe (2022): Global Market Outlook for Solar Power 2022-2026.; 2022.
- Oliveira RD, Mouquinho A, Centeno P, et al. Colloidal lithography for photovoltaics: An attractive route for light management. *Nanomaterials*. 2021;11(7). doi:10.3390/nano11071665
- Breyer C, Bogdanov D, Aghahosseini A, et al. Solar photovoltaics demand for the global energy transition in the power sector. *Prog Photovoltaics Res Appl*. 2018;26(8):505-523. doi:10.1002/pip.2950
- Kannan N, Vakeesan D. Solar energy for future world: - A review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2016;62:1092-1105. doi:10.1016/j.rser.2016.05.022
- Tawalbeh M, Al-Othman A, Kafiah F, Abdelsalam E, Almomani F, Alkasrawi M. Environmental impacts of solar photovoltaic systems: A critical review of recent progress and future outlook. *Sci Total Environ*. 2021;759:143528. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.143528
- Green MA. Commercial progress and challenges for photovoltaics. *Nat Energy*. 2016;1(1):1-4. doi:10.1038/nenergy.2015.15
- Sanchez-Sobrado O, Mendes MJ, Haque S, et al. Lightwave trapping in thin film solar cells with improved photonic-structured front contacts. *J Mater Chem C*. 2019;7(21):6456-6464. doi:10.1039/c8tc06092d
- Boane JLN, Centeno P, Mouquinho A, et al. Soft-Microstructured Transparent Electrodes for Photonic-Enhanced Flexible Solar Cells. *Micro*. 2021;1(2):215-227. doi:10.3390/micro1020016
- Efaz ET, Rhaman MM, Imam S AI, et al. A review of primary technologies of thin-film solar cells. *Eng Res Express*. 2021;3(3):032001. doi:10.1088/2631-8695/ac2353
- Mendes MJ, Sanchez-Sobrado O, Haque S, et al. Wave-Optical Front Structures on Silicon and Perovskite Thin-Film Solar Cells.; 2019. doi:10.1016/B978-0-08-102762-2.00009-4
- Lee TD, Ebong AU. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renew Sustain Energy Rev*. 2017;70(December):1286-1297. doi:10.1016/j.rser.2016.12.028
- Ginley D, Green MA, Collins R. Solar Energy Conversion Toward 1 Terawatt. *MRS Bull*. 2008;33(4):355-364. doi:10.1557/mrs2008.71
- Manuel J, Fortunato E, Martins R, et al. Optimal-Enhanced Solar Cell Ultra-thinning with Broadband Nanophotonic Light Capture. *iScience*. Published online 2018:238-254. doi:10.1016/j.isci.2018.04.018
- Araújo A, Mendes MJ, Mateus T, et al. Ultra-fast plasmonic back reflectors production for light trapping in thin Si solar cells. *Sol Energy*. 2018;174(August):786-792. doi:10.1016/j.solener.2018.08.068
- Dimitrov DZ, Du C-H. Crystalline silicon solar cells with micro/nano texture. *Appl Surf Sci*. 2013;266:1-4. doi:10.1016/j.apsusc.2012.10.081
- Campbell P, Green MA. Light trapping properties of pyramidally textured surfaces. *J Appl Phys*. 1987;62(1):243-249. doi:10.1063/1.339189
- Macdonald DH, Cuevas A, Kerr MJ, et al. Texturing industrial multicrystalline silicon solar cells. *Sol Energy*. 2004;76(1-3):277-283. doi:10.1016/j.solener.2003.08.019
- Yang Y, Yang M, Moore DT, et al. Top and bottom surfaces limit carrier lifetime in lead iodide perovskite films. *Nat Energy*. 2017;2(2):16207. doi:10.1038/nenergy.2016.207
- Zhong J, Wu W, Liao J, et al. The Rise of Textured Perovskite Morphology: Revolutionizing the Pathway toward High-Performance Optoelectronic Devices. *Adv Energy Mater*. 2020;10(7):1902256. doi:10.1002/aenm.201902256
- Shameli MA, Yousefi L. Absorption enhanced thin-film solar cells using fractal nano-structures. *IET Optoelectron*. 2021;15(5):248-253. doi:10.1049/ote2.12036
- Spinelli P, Verschuuren MA, Polman A. Broadband omnidirectional antireflection coating based on subwavelength surface Mie resonators. *Nat Commun*. 2012;3(1):692. doi:10.1038/ncomms1691
- Goldman DA, Murray J, Munday JN. Nanophotonic resonators for InP solar cells. *Opt Express*. 2016;24(10):A925. doi:10.1364/OE.24.00A925
- Meng X, Drouard E, Gomard G, Peretti R, Fave A, Seassal C. Combined front and back diffraction gratings for broad band light trapping in thin film solar cell. *Opt Express*. 2012;20(55):A560. doi:10.1364/OE.20.00A560
- Chong TK, Wilson J, Mokkaapati S, Catchpole KR. Optimal wavelength scale diffraction gratings for light trapping in solar cells. *J Opt*. 2012;14(2):024012. doi:10.1088/2040-8978/14/2/024012
- Tvingstedt K, Dal Zilio S, Inganäs O, Tormen M. Trapping light with micro lenses in thin film organic photovoltaic cells. *Opt Express*. 2008;16(26):21608. doi:10.1364/OE.16.021608
- Chen Y, Elshobaki M, Gebhardt R, et al. Reducing optical losses in organic solar cells using microlens

- arrays: theoretical and experimental investigation of microlens dimensions. *Phys Chem Chem Phys*. 2015;17(5):3723-3730. doi:10.1039/C4CP05221H
27. Zhang W, Saliba M, Stranks SD, et al. Enhancement of Perovskite-Based Solar Cells Employing Core-Shell Metal Nanoparticles. *Nano Lett*. 2013;13(9):4505-4510. doi:10.1021/nl4024287
28. Qu D, Liu F, Huang Y, Xie W, Xu Q. Mechanism of optical absorption enhancement in thin film organic solar cells with plasmonic metal nanoparticles. *Opt Express*. 2011;19(24):24795. doi:10.1364/OE.19.024795
29. Choudhury SA, Chowdhury MH. Use of plasmonic metal nanoparticles to increase the light absorption efficiency of thin-film solar cells. In: 2016 IEEE International Conference on Sustainable Energy Technologies (ICSET). IEEE; 2016:196-201. doi:10.1109/ICSET.2016.7811781
30. Haque S, Mendes MJ, Sanchez-Sobrado O, Águas H, Fortunato E, Martins R. Photonic-structured TiO₂ for high-efficiency, flexible and stable Perovskite solar cells. *Nano Energy*. 2019;59(January):91-101. doi:10.1016/j.nanoen.2019.02.023
31. Mendes MJ, Haque S, Sanchez-Sobrado O, et al. Optimal-Enhanced Solar Cell Ultra-thinning with Broadband Nanophotonic Light Capture. *iScience*. 2018;3:238-254. doi:10.1016/j.isci.2018.04.018
32. Sanchez-Sobrado O, Mendes MJ, Haque S, et al. Colloidal-lithographed TiO₂ photonic nanostructures for solar cell light trapping. *J Mater Chem C*. 2017;5(27):6852-6861. doi:10.1039/c7tc01756a
33. Haque S, Alexandre M, Mendes MJ, Águas H, Fortunato E, Martins R. Design of wave-optical structured substrates for ultra-thin perovskite solar cells. *Appl Mater Today*. 2020;20:100720. doi:10.1016/j.apmt.2020.100720
34. Mendes MJ, Araújo A, Vicente A, et al. Design of optimized wave-optical spheroidal nanostructures for photonic-enhanced solar cells. *Nano Energy*. 2016;26:286-296. doi:10.1016/j.nanoen.2016.05.038
35. Yang Z, Gao P, Zhang C, Li X, Ye J. Scattering effect of the high-index dielectric nanospheres for high performance hydrogenated amorphous silicon thin-film solar cells. *Sci Rep*. 2016;6(1):30503. doi:10.1038/srep30503
36. Schuster CS, Morawiec S, Mendes MJ, et al. Plasmonic and diffractive nanostructures for light trapping—an experimental comparison. *Optica*. 2015;2(3):194. doi:10.1364/OPTICA.2.000194
37. Morawiec S, Holovský J, Mendes MJ, et al. Experimental quantification of useful and parasitic absorption of light in plasmon-enhanced thin silicon films for solar cells application. *Sci Rep*. 2016;6(1):22481. doi:10.1038/srep22481
38. Sanchez-Sobrado O, Mendes MJ, Mateus T, et al. Photonic-structured TCO front contacts yielding optical and electrically enhanced thin-film solar cells. *Sol Energy*. 2020;196(September 2019):92-98. doi:10.1016/j.solener.2019.11.051
39. Branham MS, Hsu W-C, Yerci S, et al. Empirical Comparison of Random and Periodic Surface Light-Trapping Structures for Ultrathin Silicon Photovoltaics. *Adv Opt Mater*. 2016;4(6):858-863. doi:10.1002/adom.201500667
40. Liu H. Novel imprint lithography process used in fabrication of micro/nanostructures in organic photovoltaic devices. *J Micro/Nanolithography, MEMS, MOEMS*. 2009;8(2):021170. doi:10.1117/1.3142966
41. Glinsner T, Lindner P, Mühlberger M, et al. Fabrication of 3D-photonic crystals via UV-nanoimprint lithography. Briones F, ed. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanom Struct*. 2007;25(6):2337. doi:10.1116/1.2798733
42. Pourdavoud N, Wang S, Mayer A, et al. Photonic Nanostructures Patterned by Thermal Nanoimprint Directly into Organo-Metal Halide Perovskites. *Adv Mater*. 2017;29(12):1605003. doi:10.1002/adma.201605003
43. Nazirizadeh Y, von Oertzen F, Plewa K, et al. Sensitivity optimization of injection-molded photonic crystal slabs for biosensing applications. *Opt Mater Express*. 2013;3(5):556. doi:10.1364/OME.3.000556
44. Miller M, Brooks C, Lentz D, Doyle G, Resnick D, LaBrake D. Step and flash imprint process integration techniques for photonic crystal patterning: template replication through wafer patterning irrespective of tone. Suleski TJ, Schoenfeld W V., Wang JJ, eds. *Adv Fabr Technol Micro/Nano Opt Photonics*. 2008;6883:68830D. doi:10.1117/12.771302
45. Hong L, Yao H, Wu Z, et al. Eco-Compatible Solvent-Processed Organic Photovoltaic Cells with Over 16% Efficiency. *Adv Mater*. 2019;31(39):1903441. doi:10.1002/adma.201903441
46. Chou SY, Krauss PR, Renstrom PJ. Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution. *Science* (80-). 2013;272(5258):85-87. doi:10.1126/science.272.5258.85
47. Alexandre M, Chapa M, Haque S, et al. Optimum Luminescent Down-Shifting Properties for High Efficiency and Stable Perovskite Solar Cells. *ACS Appl Energy Mater*. 2019;2(4):2930-2938. doi:10.1021/acsaem.9b00271
48. Haque S, Mendes MJ, Sanchez-Sobrado O, Águas H, Fortunato E, Martins R. Photonic-structured TiO₂ for high-efficiency, flexible and stable Perovskite solar cells. *Nano Energy*. Published online 2019. doi:10.1016/j.nanoen.2019.02.023
49. Salomé PMP, Vermang B, Ribeiro-Andrade R, et al. Passivation of Interfaces in Thin Film Solar Cells: Understanding the Effects of a Nanostructured Rear Point Contact Layer. *Adv Mater Interfaces*. 2018;5(2):1701101. doi:10.1002/admi.201701101
50. Chapa M, Alexandre MF, Mendes MJ, Águas H, Fortunato E, Martins R. All-Thin-Film Perovskite/C-Si Four-Terminal Tandems: Interlayer and Intermediate Contacts Optimization. *ACS Appl Energy Mater*. 2019;2(6):3979-3985. doi:10.1021/acsaem.9b00354
51. Yu Y, Zhang G. Colloidal Lithography. In: Hosaka S, ed. *Updates in Advanced Lithography*. IntechOpen; 2013:3-34.
52. Kohoutek T, Parchine M, Bardosova M, Fudouzi H, Pemble M. Large-area flexible colloidal photonic crystal film stickers for light trapping applications. *Opt Mater Express*. 2018;8(4):960. doi:10.1364/OME.8.000960
53. Chen J, Dong P, Di D, et al. Controllable fabrication of 2D colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating. *Appl Surf Sci*. 2013;270:6-15. doi:10.1016/j.apusc.2012.11.165
54. RUAN W, LU Z, JIN, WANG C, ZHAO B, ZHANG J. Facile Fabrication of Large Area Polystyrene Colloidal Crystal Monolayer via Surfactant-free Langmuir-Blodgett Technique. *Chem Res Chinese Univ*. 2007;23(6):712-714. doi:10.1016/S1005-9040(07)60155-X
55. Chen Y, Shi D, Chen Y, et al. A Facile, Low-Cost Plasma Etching Method for Achieving Size Controlled Non-Close-Packed Monolayer Arrays of Polystyrene Nanospheres. *Nanomaterials*. 2019;9(4):605. doi:10.3390/nano9040605
56. Ober CK, Lok KP, Hair ML. Monodispersed, micron-sized polystyrene particles by dispersion polymerization. *J Polym Sci Polym Lett Ed*. 1985;23(2):103-108. doi:10.1002/pol.1985.130230209
57. Kumar K, Kim Y-S, Yang E-H. The influence of thermal annealing to remove polymeric residue on the electronic doping and morphological characteristics of graphene. *Carbon N Y*. 2013;65:35-45. doi:10.1016/j.carbon.2013.07.088
58. Rizzato S, Primiceri E, Monteduro AG, et al. Interaction-tailored organization of large-area colloidal assemblies. *Beilstein J Nanotechnol*. 2018;9(1):1582-1593. doi:10.3762/bjnano.9.150

59. Mendes MJ, Tobias I, Marti A, Luque A. Light concentration in the near-field of dielectric spheroidal particles with mesoscopic sizes. *Opt Express*. 2011;19(17):16207. doi:10.1364/oe.19.016207
60. Grandidier J, Deceglie MG, Callahan DM, Atwater HA. Simulations of solar cell absorption enhancement using resonant modes of a nanosphere array. In: Freundlich A, Guillemoles JFF, eds. *Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices*. Vol 8256. *Spie-Int Soc Optical Engineering*; 2012. doi:82560310.1117/12.909677
61. Brongersma ML, Cui Y, Fan S. Light management for photovoltaics using high-index nanostructures. *Nat Mater*. 2014;13(5):451-460. doi:10.1038/nmat3921
62. Spinelli P, Polman A. Light Trapping in Thin Crystalline Si Solar Cells Using Surface Mie Scatterers. *IEEE J Photovoltaics*. 2014;4(2):1-6.
63. Trompoukis C, Abdo I, Cariou R, et al. Photonic nanostructures for advanced light trapping in thin crystalline silicon solar cells. *Phys status solidi*. 2015;212(1):140-155. doi:10.1002/pssa.201431180
64. Van Lare C, Lenzmann F, Verschuuren MA, Polman A. Dielectric Scattering Patterns for Efficient Light Trapping in Thin-Film Solar Cells. *Nano Lett*. 2015;15(8):4846-4852. doi:10.1021/nl5045583
65. Mendes MJ, Schmidt HK, Pasquali M. Brownian Dynamics Simulations of Single-Wall Carbon Nanotube Separation by Type Using Dielectrophoresis. *J Phys Chem B*. 2008;112(25):7467-7477. doi:10.1021/jp711450w
66. Torrisi G, Luis JS, Sanchez-Sobrado O, et al. Colloidal-structured metallic micro-grids: High performance transparent electrodes in the red and infrared range. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2019;197(January):7-12. doi:10.1016/j.solmat.2019.03.046
67. Haque S, Alexandre M, Baretzky C, et al. Photonic-Structured Perovskite Solar Cells: Detailed Optoelectronic Analysis. *ACS Photonics*. 2022;9(7):2408-2421. doi:10.1021/acsp Photonics.2c00446
68. Wilken K, Paetzold UW, Meier M, et al. Light Management in Flexible Thin-Film Solar Cells—The Role of Nanoimprinted Textures and Tilted Surfaces. *IEEE J Photovoltaics*. 2015;5(6):1646-1653. doi:10.1109/JPHOTOV.2015.2470672
69. Centeno P, Alexandre MF, Chapa M, et al. Self-cleaned Photonic-enhanced Solar Cells with Nanostructured Parylene-C. Published online 2020.
70. Simon M, Meyer EL. Detection and analysis of hot-spot formation in solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2010;94(2):106-113. doi:10.1016/j.solmat.2009.09.016
71. Syafiq A, Pandey AK, Adzman NN, Rahim NA. Advances in approaches and methods for self-cleaning of solar photovoltaic panels. *Sol Energy*. 2018;162(2018):597-619. doi:10.1016/j.solener.2017.12.023
72. Karmouch R, Hor H EL. Solar Cells Performance Reduction under the Effect of Dust in Jazan Region. *J Fundam Renew Energy Appl*. 2017;07(02):1-4. doi:10.4172/2090-4541.1000228
73. Massi Pavan A, Mellit A, De Pieri D. The effect of soiling on energy production for large-scale photovoltaic plants. *Sol Energy*. 2011;85(5):1128-1136. doi:10.1016/j.solener.2011.03.006
74. Nipu NN, Saha A, Khan MF. Effect of accumulated dust on the performance of solar PV module. *Int J Eng Technol*. 2016;6(1):9. doi:10.14419/ijet.v6i1.6316
75. Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*. 1997;202(1):1-8. doi:10.1007/s004250050096
76. de Gennes P-G, Brochard-Wyart F, Quéré D. *Capillarity and Wetting Phenomena*. Springer New York; 2004. doi:10.1007/978-0-387-21656-0
77. Bi X, Crum BP, Li W. Super Hydrophobic Parylene-C Produced by Consecutive O_2 Plasma Treatment. *J Microelectromechanical Syst*. 2014;23(3):628-635. doi:10.1109/JMEMS.2013.2283634
78. Centeno P, Alexandre MF, Chapa M, et al. Self-Cleaned Photonic-Enhanced Solar Cells with Nanostructured Parylene-C. *Adv Mater Interfaces*. Published online April 2020:2000264. doi:10.1002/admi.202000264
79. Tavakoli MM, Tsui K-H, Zhang Q, et al. Highly Efficient Flexible Perovskite Solar Cells with Antireflection and Self-Cleaning Nanostructures. *ACS Nano*. 2015;9(10):10287-10295. doi:10.1021/acsnano.5b04284
80. Qarony W, Hossain MI, Dewan R, et al. Approaching Perfect Light Incoupling in Perovskite and Silicon Thin Film Solar Cells by Moth Eye Surface Textures. *Adv Theory Simulations*. 2018;1(8):1800030. doi:10.1002/adts.201800030
81. Meng E, Li P-Y, Tai Y-C. Plasma removal of Parylene C. *J Micromechanics Microengineering*. 2008;18(4):045004. doi:10.1088/0960-1317/18/4/045004
82. Kim H, Lee J, Kim B, et al. Enhanced Stability of MAPbI₃ Perovskite Solar Cells using Poly(p-chloroxylylene) Encapsulation. *Sci Rep*. 2019;9(1):15461. doi:10.1038/s41598-019-51945-9
83. Kim H, Byun HR, Kim B, Kim SH, Oh HM, Jeong MS. Polymer Passivation Effect on Methylammonium Lead Halide Perovskite Photodetectors. *J Korean Phys Soc*. 2018;73(11):1675-1678. doi:10.3938/jkps.73.1675
84. Kiazadeh A, Gomes HL, Barquinha P, et al. Improving positive and negative bias illumination stress stability in parylene passivated IGZO transistors. *Appl Phys Lett*. 2016;109(5):1-4. doi:10.1063/1.4960200
85. Golda-Cepa M, Engvall K, Hakkarainen M, Kotarba A. Recent progress on parylene C polymer for biomedical applications: A review. *Prog Org Coatings*. 2020;140:105493. doi:https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105493
86. Zhang L, Liu Y, Li Z, Wang W. SF₆ Optimized O₂ Plasma Etching of Parylene C. *Micromachines*. 2018;9(4):162. doi:10.3390/mi9040162
87. Ortigoza-Diaz J, Scholten K, Larson C, et al. Techniques and Considerations in the Microfabrication of Parylene C Microelectromechanical Systems. *Micromachines*. 2018;9(9):422. doi:10.3390/mi9090422
88. Trantidou T, Prodromakis T, Toumazou C. Oxygen plasma induced hydrophilicity of Parylene-C thin films. *Appl Surf Sci*. 2012;261:43-51. doi:10.1016/j.apsusc.2012.06.112
89. Satulu V, Ionita M, Vizireanu S, Mitu B, Dinescu G. Plasma Processing with Fluorine Chemistry for Modification of Surfaces Wettability. *Molecules*. 2016;21(12):1711. doi:10.3390/molecules21121711
90. Schneider L, Laustsen M, Mandsberg N, Taboryski R. The Influence of Structure Heights and Opening Angles of Micro- and Nanocones on the Macroscopic Surface Wetting Properties. *Sci Rep*. 2016;6(1):21400. doi:10.1038/srep21400
91. Vieira F, Sarmiento B, Reis-Machado AS, et al. Prediction of sunlight-driven CO₂ conversion: Producing methane from photovoltaics, and full system design for single-house application. *Mater Today Energy*. 2019;14. doi:10.1016/j.mtener.2019.07.004
92. Haque S, Mendes MJ, Sanchez-Sobrad O, Aguas H, Fortunato E, Martins R. Photonic-structured TiO₂ for high-efficiency, flexible and stable Perovskite solar cells.
93. Li K, Haque S, Martins A, et al. Light trapping in solar cells: simple design rules to maximize absorption. *Optica*. 2020;7(10):1377. doi:10.1364/optica.394885

DISPONIBILIDADE DE MATERIAIS PARA AS BATERIAS DE IÕES DE LÍTIO: PROCESSOS EXTRATIVOS A PARTIR DE FONTES PRIMÁRIAS E SECUNDÁRIAS

CARLOS NOGUEIRA

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Unidade de Materiais para a Energia

RESUMO

A transição energética envolve um conjunto de tecnologias de conversão e de armazenamento de energia que requerem matérias-primas e materiais, alguns deles raros ou que revelam outro tipo de problemas de disponibilidade, e que deverão ser encarados com estratégias adequadas. As baterias, nomeadamente as do sistema de iões-Li, constituem uma tecnologia fundamental para o armazenamento eletroquímico de energia, tanto nas aplicações estacionárias como na mobilidade elétrica. A disponibilidade de materiais irá depender de uma gestão eficiente dos recursos disponíveis, tanto ao nível dos recursos minerais como dos recursos secundários resultantes da sua reciclagem. No caso do lítio, a sua recuperação a partir das fontes minerais deve ocorrer por processos metalúrgicos que minimizem os consumos materiais e energéticos. A reciclagem de baterias constitui o segundo pilar, com imensos desafios, e que deverá envolver processos que passam pela desativação, desmantelamento eficiente e processamento físico para separação de componentes/frações, e finalmente, processamento químico-metalúrgico. Os processos devem visar a máxima recuperação de materiais (lítio, cobalto, níquel, grafite, e outros), e nesta perspetiva os tratamentos hidrometalúrgicos posicionam-se como os mais adequados para esse objetivo.

1. INTRODUÇÃO

O Pacto Ecológico Europeu “Green Deal” é o principal instrumento de política europeia que prevê transformações profundas até 2050 para tornar a neutralidade carbónica na Europa uma realidade, através de ações em vários domínios, como as energias limpas, a modernização industrial, a economia circular, a proteção da biodiversidade, a mobilidade inteligente e sustentável, o acesso justo à alimentação e à saúde. Os principais instrumentos nacionais de energia e clima estão alinhados com estes desígnios, nomeadamente o Plano Nacional de Energia e Clima (PNEC2030), um importante instrumento de política energética do país que estabelece metas ambiciosas de redução da emissão de gases com efeito de estufa, de incorporação de energias renováveis e de eficiência energética, e o Roteiro para a Neutralidade Carbónica (RNC2050).

A descarbonização da economia implica a implementação das chamadas “tecnologias verdes”, que ao nível da redução das emissões tem particular destaque a transição energética (para as fontes renováveis) e as tecnologias de transporte com emissão “zero”. Nesta renovação tecnológica, a disponibilidade de grandes quantidades de materiais e das respetivas matérias-primas precursoras, algumas delas com elevados riscos de abastecimento, é absolutamente crucial [1].

O armazenamento de energia é um dos pilares do desenvolvimento das energias renováveis e da sua crescente penetração no mix energético, e da eletrificação da economia [2]. As baterias são uma das tecnologias disponíveis, podendo armazenar quantidades de energia muito diversas, através da montagem de células em série e/ou em paralelo, conforme a aplicação pretendida. Podem ser utilizadas em aplicações estacionárias e móveis, sendo versáteis e adaptáveis às necessidades, permitindo a sua integração



nos mais variados sistemas de energia, seja em microrredes, em comunidades de energia ou na rede elétrica.

2. BATERIAS DE IÕES-LI

As baterias de iões-Li (LIBs) são atualmente as células eletroquímicas recarregáveis mais importantes do mercado, devido às suas excelentes características, nomeadamente a tensão nominal de quase 4 V (muito superior às células de outros sistemas, de 1.2 V a 2 V), a capacidade de carga e a robustez nos ciclos carga/descarga. Estas células dominam a maioria dos mercados de células secundárias, nomeadamente os equipamentos eletrónicos portáteis e dos veículos elétricos. A maioria dos ânodos é constituído por grafite depositada numa folha condutora de cobre. Os cátodos diferem consoante o tipo de célula (**Tabela 1**) destacando-se os tipos NCM e NCA (estrutura em camadas), LMO (estrutura de espinela) e LFP (estrutura de olivina). Os cátodos do tipo LCO foram utilizados durante muitos anos nos equipamentos eletrónicos, mas nunca se aplicaram em veículos. Todos contêm lítio, elemento que difunde entre o cátodo e o ânodo durante os ciclos de carga/descarga, intercalando nas estruturas dos óxidos metálicos e da grafite. Os cátodos do tipo NCM, os mais utilizados no mercado, atualmente, contêm os óxidos dos metais de transição níquel, cobalto e manganês, em diferentes proporções atómicas, desde a relação 1:1:1 (correspondendo a 1/3 para cada metal) até à relação 8:1:1 (correspondendo à proporção 0.8:0.1:0.1). A tendência atual é reduzir o teor de cobalto, um elemento escasso e crítico, aumentando proporcionalmente o teor de níquel,

sem comprometer o desempenho. As células do tipo NCA são menos utilizadas. As do tipo LFP têm menor desempenho eletroquímico, mas são mais seguras e não contêm alguns elementos críticos como as outras células, tendo sido utilizadas em veículos pesados e, mais recentemente, constituem boas candidatas para todos os veículos, assim o seu desempenho possa ser progressivamente melhorado, o que tem vindo a acontecer.

Um sistema mais recente e promissor são os cátodos com óxidos ricos em Li e Mn [3], com estrutura em camada - Li and Mn rich, LMR, $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (M = Mn, Ni, Co, Fe, etc.). A sua principal característica é a elevada densidade de energia mas têm menor estabilidade durante os ciclos de carga/descarga. Muitos outros desenvolvimentos estão a ser realizados visando otimizar o desempenho das baterias do futuro [4,5].

Para além dos materiais dos eletrodos, evidenciados na **Tabela 1**, as células contêm um conjunto de componentes (**Figura 1**) de que se destacam as placas dos eletrodos com uma contribuição de 75%, enquanto os invólucros (de alumínio ou laminado de Al/plástico) representam 9%, e o eletrólito e separador cerca de 16% [6]. Uma vez agrupadas em módulos e em packs, as células podem representar cerca de 55% do peso total de um pack de veículo elétrico. Dos restantes componentes de um pack destacam-se os contentores exteriores, tampas e outras placas de suporte, constituídas essencialmente de alumínio (23%), algum aço (9%) e materiais poliméricos (7%). Os componentes elétricos e eletrónicos representam cerca de 5% do peso de um pack.

Tabela 1 – Principais sistemas eletroquímicos de baterias de iões-Li, classificadas pelos tipos de cátodo, e especificação de algumas características.

ACRÓNIMO	LCO	NCM	NCA	LMO	LFP	
Cátodo	LiCoO ₂	Li(NixCoyMnz)O ₂ , x+y+z=1 (NCM 111,523,622,811)	Li(Ni _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05})O ₂	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄	
Ânodo	Grafite	Grafite	Grafite	Grafite	Grafite	
Conc. metais na célula(*)	Li	2.2	2.2	2.2	1.2	1.4
	Co	19	6.2 / 3.8 / 3.8 / 1.9	2.7	-	-
	Ni	-	6.2 / 9.4 / 11.3 / 15.0	14	-	-
	Mn	-	5.7 / 5.2 / 3.5 / 1.7	-	19	-
	Al	-	-	0.4	-	-
Características	Elevada energia específica; Elevado custo; Problemas de segurança	Elevada energia específica; Elevado tempo de vida	Muito elevada energia e potência específicas	Elevada potência específica; Menor custo	Baixa energia específica; Elevada segurança. Menor custo	
Risco de disponibilidade dos metais	Elevado	Médio	Médio	Baixo	Baixo	
Aplicações importantes	Instrumentos eletrónicos	Instrumentos eletrónicos. Veículos elétricos	Veículos elétricos	Veículos elétricos	Veículos elétricos	

(*) Os teores são indicativos, pois a composição cada célula depende do fabricante, do tipo de célula, da forma, etc. Relativamente à concentração em Al, o valor indicado reflete a composição no cátodo, nas células do tipo NCA; há outros componentes em alumínio em todos os tipos de células, não refletidos nos teores aqui indicados.

3. GESTÃO DE RECURSOS

Sendo as baterias de íões-Li um conjunto complexo de materiais e componentes, a gestão sustentável dos recursos das matérias-primas que as constituem é um tema primordial. Há três elementos principais que constituem os elétrodos que merecem particular atenção, o cobalto, o lítio e a grafite, por serem elementos considerados críticos para a Europa [7], dada a sua importância económica e estratégica, e por estarem associados a riscos de fornecimento devido à escassez ou a circunstâncias geopolíticas relativas aos principais países produtores (**Tabela 2**). O cobalto, para além de ser raro, é essencialmente produzido em África numa região com grandes problemas de instabilidade política e com conflitos permanentes, o que origina frequentemente roturas de produção e aumentos vertiginosos de preço (atualmente cotado em 36 USD/kg, valor relativamente baixo quando comparado com valores de pico ocorridos em 2018 que atingiram 90 USD/kg). No caso do lítio, não se trata propriamente da escassez, mas sim do aumento da procura, que tem vindo a provocar aumentos significativos dos preços. O valor da commodity de Li (carbonato ou hidróxido) oscilou em valores na gama de 10-20 USD/kg no período 2018-21 mas subiu substancialmente a partir de 2022, atingindo atualmente um valor próximo de 65 USD/kg, o que pode limitar a tendência de diminuição de custo das baterias, fator essencial ao sucesso da sua aplicação nos sistemas de armazenamento de energia e da mobilidade. O níquel,

elemento com aplicação crescente nos cátodos das baterias, não é considerado crítico, mas deve monitorizar-se a evolução do seu mercado. O seu preço atual é de 27 USD/kg, com tendência ligeiramente crescente, mas com menos oscilações do que os outros metais atrás mencionados. O principal problema relacionado com a grafite é a sua produção monopolista em praticamente uma só região, a China, refletindo assim uma grande dependência de todo o mercado mundial.

As baterias também têm componentes eletrónicos, como sensores e placas de circuito impresso, e os equipamentos eletrónicos estão também sujeitos a dificuldades de fornecimento de matérias-primas. Finalmente, o cobre também é um metal que merece particular atenção. Sendo muito comum, não parece à partida ser problemático. Contudo, a eletrificação da economia vai originar uma procura exponencial deste metal, o que pode originar problemas de fornecimento a curto/médio prazo. A boa notícia é que o cobre já é um metal com taxas de reciclabilidade razoáveis, o que pode ser uma ajuda importante.



Figura 1. Distribuição média (%p/p) de componentes e materiais em células de íões-Li [6].

Tabela 2. Alguns materiais das baterias de íões-Li: abundância, produção e risco de fornecimento.

METAL	ABUNDÂNCIA NA CRUSTA	PRINCIPAIS PAÍSES PRODUTORES	RISCO DE DISPONIBILIDADE ASSOCIADO	
			RISCO	OBSERVAÇÃO
Cobalto	25 ppm	50% - Rep Dem Congo	Elevado, metal crítico	Raro; Risco geopolítico. Elevado preço
Níquel	99 ppm	18% Rússia; 17% Canada; 13% Austrália	Médio	-
Lítio	60 ppm	50% Austrália; 25% Chile	Médio, metal crítico	Muito elevada procura, exponencialmente crescente
Grafite	-	70% China; 13% Índia	Elevado, elemento crítico	Concentração geográfica (monopólio)

4. RECURSOS PRIMÁRIOS DE LÍTIU

O lítio é o elemento principal das baterias de iões-Li, por isso a avaliação da sua extração a partir dos recursos primários é um tópico fundamental. Na atual fase de crescimento da procura e sem quantidades significativas de recursos secundários passíveis de satisfazer essa procura, os recursos minerais são a única solução.

As duas principais fontes minerais de lítio são as salmouras e os minerais de rocha. As reservas mundiais estimam-se em cerca de 17 Mt, e os recursos em 50 Mt Li. As salmouras constituem a maior parte das reservas de Li conhecidas. São depósitos salinos (lagos salgados) situados em zonas áridas, principalmente na América do Sul (Chile, Bolívia, Argentina). A concentração do Li nestes depósitos depende muito de região para região, oscilando entre valores baixos de 100 mg/L até valores bem mais elevados de cerca de 5000 mg/L Li. Os minerais de rocha são essencialmente silicatos, mas também alguns fosfatos (**Tabela 3**). Destaca-se a espodumena, principalmente fonte mineral de Li e

atualmente processada industrialmente, mas outros minerais são possíveis candidatos à exploração comercial, nomeadamente a lepidolite, uma mica de composição variável, vulgarmente entre os limites de teor dos minerais trillitionite e polilitionite. Após a extração mineira e o processamento físico em lavarias, os concentrados de espodumena podem conter cerca de 6.5% Li₂O (3% em Li). A Austrália é o principal produtor de minérios de lítio e Portugal tem recursos conhecidos de vários minerais de Li, estando a sua exploração a ser atualmente estudada e avaliada.

Após várias décadas de exploração de Li predominantemente a partir de salmouras, nos últimos 6 anos ocorreu uma inversão da situação, sendo atualmente a exploração de minerais de rocha predominante (devido aos depósitos de espodumena na Austrália), representando cerca de 60% do mercado do lítio. Apesar dos custos de processamento serem superiores, o aumento do preço do lítio tornou os minerais de rocha atrativos do ponto de vista económico.

Tabela 3. Principais minerais de rocha que constituem fontes primárias de Li.

MINERAL	FÓRMULA	TEOR, LI (%)		
		TEÓRICO	GAMA DE OCORRÊNCIA	TEOR (CONCENTRADO)
Espodumena	Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .4SiO ₂	3.7	0.2 – 1.5	3.0
Lepidolite	K(Li,Al) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH,F) ₂ (*)	2.6	0.2 – 2.0	1.5-2.5
	KLi ₂ Al(Si ₄ O ₁₀)(OH,F) ₂ (**)	3.6		
Petalite	Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .8SiO ₂	2.3	0.4 – 1.1	1.4
Eucryptite	Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	5.5	-	-
Zinnwaldite	KLiFeAl(AlSi ₃ O ₁₀)(OH,F) ₂	1.6	0.3	1.0-1.3
Ambligonite	LiAl(PO ₄)(F,OH)	4.7	0.1 – 1.0	2.6-3.4
Montebrasite				

(*) Trillitionite (**) Polilitionite

O principal processo extrativo de lítio de minerais de rocha é resumido na **Figura 2**. Após a mineração e concentração física, o concentrado é tratado numa operação de calcinação a alta temperatura para transformação através de ativação térmica, produzindo-se um mineral reativo. Este é sujeito a reação com ácido (sulfúrico, vulgarmente) para produzir uma espécie de lítio solúvel em água, que é depois lixiviada. O licor aquoso resultante é purificado até se produzir o produto final de lítio (carbonato ou hidróxido). Existem processos alternativos [8], mas este é o único que é aplicado industrialmente ao

tratamento da espodumena. Os elevados consumos energéticos e de reagentes químicos constituem temas de investigação contínua para melhorar o desempenho deste processo.

Os processos de mineração e metalúrgicos são, por norma, intensivos nos consumos e potencialmente impactantes no ambiente, como muitas outras indústrias ditas “pesadas”. Os processos modernos, contudo, já envolvem um conjunto de características que os tornam mais sustentáveis e menos impactantes.

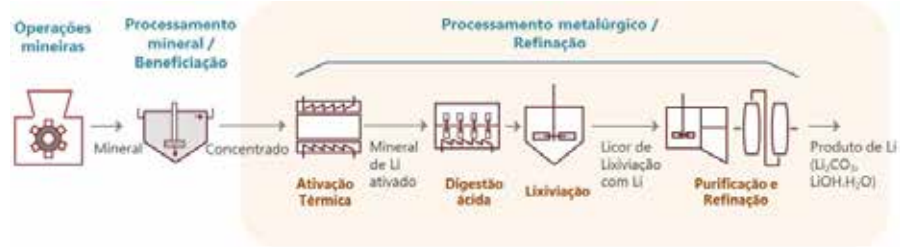


Figura 2. Processo extrativo simplificado de recuperação de Li a partir de minerais de rocha.

5. RECURSOS SECUNDÁRIOS: RECICLAGEM DE BATERIAS

A aplicação dos princípios da economia circular aos processos e produtos é atualmente fundamental, para permitir reduzir consumos, prolongar o tempo de vida dos produtos, promover a manutenção e reparação de equipamentos e peças, reutilizar componentes, desenvolver soluções de segunda-vida e, finalmente, reciclar os materiais dos produtos em fim-de-vida. No caso das baterias, a reciclagem será um passo fundamental para aumentar a disponibilidade de matérias-primas para o fabrico de novas baterias. A reciclagem de baterias de íões-Li já é realizada industrialmente, tendo-se iniciado há alguns anos para as baterias de instrumentos portáteis, e mais recentemente adaptada às baterias de veículos elétricos. O aumento contínuo de veículos elétricos no mercado, e a antecipação da geração de enormes quantidades de baterias usadas para reciclar, tem vindo a originar o aparecimento de novos investimentos na área da reciclagem de baterias.

As opções de reciclagem de LIBs em fim-de-vida são diversas [9,10]. Contudo, podem sistematizar-se, de forma simplificada, as diferentes vias de tratamento de baterias em fim-de-vida de acordo com a representação esquemática da **Figura 3**. As baterias de maior dimensão (packs), como as dos veículos elétricos que podem pesar acima dos 250 kg, deverão ser previamente desativadas por descarga, para evitar perigos de curto-circuito e potencial ignição do eletrólito (uma fase orgânica de carbonato de alquila, inflamável) durante a fase seguinte – o desmantelamento. Nesta operação os packs são desmontados e os invólucros e peças principais são separadas e recuperadas para valorização, destacando-se as partes metálicas (alumínio e aço), enviadas para recicladores de metais, os polímeros e os componentes elétricos e eletrónicos, também encaminhados para os respetivos recicladores. As células resultantes, conjuntamente com as

baterias de pequena dimensão (p.ex. dos equipamentos portáteis) seguem então para a fase do processamento físico onde são sujeitas a fragmentação e separação física por crivagem, ou outras técnicas separativas, resultando na produção de frações metálicas (p.ex. o alumínio e o cobre das células) e dos materiais em pó dos eletrodos, a denominada massa-negra. Esta última fração contém os metais de maior interesse, como o lítio, o cobalto e o níquel, bem como a grafite. Podem também ser integradas operações de pré-tratamento químico, como a evaporação e condensação do solvente do eletrólito e a remoção do agente ligante dos eletrodos por tratamento térmico.

O tratamento metalúrgico da massa-negra segue duas vias possíveis: a pirometalurgia ou a hidrometalurgia. Na primeira utilizam-se fornos de fusão para separar os metais principais (Ni, Co) da restante massa, sendo o Li perdido na escória. Estas tecnologias permitem mesmo alimentar aos fornos células inteiras de maior dimensão ou mesmo módulos (conjuntos agregados de células), pois o alumínio também é removido na escória e a matéria orgânica e o carbono sofrem combustão a elevadas temperaturas. Foram os processos pioneiros de tratamento de baterias de íões-Li, mas atualmente o preço do lítio torna-o num metal não negligenciável, e assim as vias hidrometalúrgicas estão a surgir como alternativas mais viáveis. Estas baseiam-se na lixiviação dos metais em meios ácidos, ficando a grafite insolúvel no resíduo, podendo ser refinada e valorizada. A solução resultante é processada com tecnologias separativas (como precipitação seletiva, extração por solventes, operações com membranas, cristalização) obtendo-se os metais puros ou misturas de metais com valor comercial.

Os desafios da reciclagem são imensos, passando pela dificuldade na recolha e triagem das baterias em fim-de-vida, a constante oscilação dos preços dos

metais que aumentam o risco do negócio, a variação da composição dos materiais dos elétrodos, com as implicações ao nível técnico e também económico. Os processos devem, por isso, ser versáteis e maximizar a recuperação de materiais.



Figura 3. Vias de reciclagem de baterias de íons-Li em fim-de-vida.

6. CONCLUSÕES

A disponibilidade de materiais para as baterias de íons-Li deve ser promovida recorrendo tanto aos recursos primários como aos secundários. Numa primeira fase de aumento da procura de baterias, as fontes primárias desempenharão um papel crucial. Tanto as salmouras como os minerais de rocha constituem recursos a explorar, utilizando tecnologias que minimizem os consumos materiais e energéticos bem como os impactos no ambiente. A reciclagem constitui o outro pilar fundamental para garantir o fornecimento de materiais para as baterias. O tratamento das baterias em fim-de-vida deverá obedecer a critérios de máxima recuperação de materiais (Li, Ni, Co, grafite) e de outros componentes (sucata de alumínio, polímeros, componentes eletrónicos), em linha com os princípios da economia circular. Pela disponibilização de materiais contribui-se decisivamente para a promoção das tecnologias que suportam a transição energética.

AGRADECIMENTOS

Parte do texto aqui apresentado, concretamente alguns tópicos relacionados com a reciclagem das baterias, constitui know-how resultante dos estudos realizados no âmbito do projeto mobilizador Baterias 2030. Agradece-se o apoio financeiro deste projeto, ref. POCI-01-0247-FEDER-046109, cofinanciado pelo COMPETE 2020/Portugal 2020/Lisboa 2020, através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Este texto foi preparado a partir da comunicação realizada no evento "Materials for Energy Transition – Summer

School" (SPM), na sede da Ordem dos Engenheiros, Lisboa, em 9 de setembro de 2022, agradecendo-se também o convite endereçado pela organização para participar no mesmo.

REFERÊNCIAS

- [1] D. Gielen, Critical minerals for the energy transition, International Renewable Energy Agency (IRENA) Abu Dhabi, 2021.
- [2] A.B. Gallo, J.R. Simões-Moreira, H.K.M. Costa, M.M. Santos, E. Moutinho dos Santos, Energy storage in the energy transition context: A technology review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 65, 2016, 800-822.
- [3] Y. Li, Z. Li, C. Chen, K. Yang, B. Cao, S. Xu, N. Yang, W. Zhao, H. Chen, M. Zhang, F. Pan, Recent progress in Li and Mn rich layered oxide cathodes for Li-ion batteries, *Journal of Energy Chemistry* 61, 2021, 368-385.
- [4] J.T. Frith, M.J. Lacey, U. Ulissi, A non-academic perspective on the future of lithium-based batteries, *Nature Communications* 14, 2023, 420.
- [5] J.W. Choi, D. Aurbach, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nature Reviews Materials* 1, 2016, 16013.
- [6] C. Nogueira, F. Margarido, E. Santos, F. Pedrosa, A. Gonçalves, P. Baptista, J. Duarte, Dossier of guidelines for battery recycling procedures, Deliverable E1.3, Projeto Baterias2030, Fev, 2021.
- [7] European Commission, Critical materials for strategic technologies and sectors in the EU - a foresight study, 2020.
- [8] H. Li, J. Eksteen, G. Kuang, Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives – a review, *Hydrometallurgy* 189, 2019, 105129.
- [9] L. Li, X. Zhang, M. Li, R. Chen, F. Wu, K. Amine, J. Lu, The recycling of spent lithium-ion batteries: a review of current processes and technologies, *Electrochemical Energy Reviews* 1, 2018, 461-482.
- [10] W. Lv, Z. Wang, H. Cao, Y. Sun, . Zhang, Z. Sun, A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6, 2018, 1504-1521.

EFICIÊNCIA ENERGÉTICA NA SINTERIZAÇÃO DE PÓS DE AÇO 316L POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

ARMANDO INVERNO⁽¹⁾, JOÃO MASCARENHAS⁽²⁾ E MARIA TERESA VIEIRA⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL), Instituto Politécnico de Lisboa, 1959-007 Lisboa;

⁽²⁾ Unidade de Materiais para a Energia, Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P. 1649-038 Lisboa;

⁽³⁾ Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Coimbra 3030-788 Coimbra

RESUMO

A utilização de fornos de micro-ondas (MO) para sinterização de pós de ligas metálicas surgiu como um modo de aquecimento alternativo e eficaz. Os pós de um aço inoxidável austenítico aquecem muito mais rapidamente quando sujeitos à radiação de MO do que se aquecidos por meios convencionais. Assim, é possível encurtar o tempo total do ciclo térmico de sinterização, em resultado do aquecimento volumétrico ser homogéneo quando promovido pela radiação de MO, onde as taxas de aquecimento são substancialmente superiores às dos fornos convencionais, e contribuindo para o aumento da eficiência energética.

O tamanho da partícula de pó selecionado mostrou ter implicações diretas nos mecanismos de sinterização, que se traduzem por uma maior ou menor densificação. A característica dominante do pó para a eficácia do processo, capaz de conduzir a um objeto 3D semelhante ao do aço maciço, é o tamanho da partícula de pó que, para os ciclos de sinterização selecionados ($T_{\text{máx}} = 1000\text{oC}$ e 1100oC , $t_{\text{manutenção}} = 10$ e 60 min), deve ter um D50 da ordem dos $7 \mu\text{m}$.

1 INTRODUÇÃO

A competitividade impulsiona o desenvolvimento tecnológico na procura de soluções para desafios cada vez mais exigentes e complexos. As exigências a nível tecnológico, a nível ambiental passa pelo aumento da eficiência energética dos processos de fabrico, e constitui os maiores desafios a ultrapassar.

A aplicação da pulverometalurgia (PM) para processamento de materiais metálicos continua a registar uma significativa expansão em diversos sectores de atividade, com maior acuidade na indústria automóvel. As vantagens da sua utilização assentam na redução do consumo de energia, quer por via de temperaturas de fabrico significativamente mais baixas, quer pela eficiente utilização da matéria-prima, economia de recursos humanos e proteção ambiental, aumentando a competitividade face a outras tecnologias de fabricação convencionais quer subtrativas quer replicativas.

A PM apresenta vantagens competitivas, com impacto na elevada qualidade do produto (geometria e precisão dimensional) e nos custos de produção em particular no processamento de materiais metálicos e suas ligas, fabrico de componentes com formas/geometrias complexas (impossível através do recurso a outros processos tecnológicos), e menores impactos ambientais.

A porosidade residual pode ser controlada, para além das variáveis do processo de conformação propriamente dito, através da adoção de ciclos térmicos de sinterização (consolidação) adequados. É de notar que para temperaturas de sinterização mais elevadas e de maior duração do tratamento de consolidação, conduz também a um maior crescimento do tamanho de grão, responsável pela degradação das propriedades mecânicas, e maior consumo de energia, conseqüentemente, em custos de produção mais elevados.

Em sinterização convencional, o aquecimento do conformado (p.ex.



prensagem, injeção, processos aditivos...) dá-se por condução térmica da superfície para o interior, a uma taxa de 5 – 10°C/min evitando-se a formação de gradientes térmicos e consequentes defeitos no objeto final. A microestrutura resultante é, em geral, mais compacta à superfície e menos densa na zona interior. Por outro lado, a inércia térmica deste tipo de fontes de aquecimento, fornos, é elevada, quer no aquecimento quer no arrefecimento. A partir dos finais da década de 90 do século passado surgiu uma técnica de aquecimento alternativa, MO, para sinterização de pós de materiais metálicos apresentando vantagens sobre os processos de consolidação térmica convencionais. No caso das ligas metálicas, a utilização de micro-ondas não é viável, como é do conhecimento de quem usa fornos de micro-ondas para aquecer alimentos, devido a sua superfície refletir a radiação MO. Contudo, quando o material está na forma de pós, com partículas da ordem de alguns micrómetros, a interação do metal com as MO é já eficaz. A aplicabilidade da radiação de MO à sinterização de compactados de pós metálicos veio permitir a sua densificação em condições consideradas vantajosas, designadamente elevadas taxas de aquecimento alcançadas (até 100°C/min). Para além da possibilidade de aquecimento volumétrico e seletivo (dependendo das propriedades dielétricas dos materiais), a utilização de equipamentos MO de menores dimensões, a maior eficiência energética (pode atingir 80%) e a redução de emissões gasosas, pode representar custos inferiores ao dos processos convencionais.

Alguns materiais, onde se incluem os metais e ligas metálicas, não absorvem MO à temperatura ambiente e por isso não interagem até uma determinada temperatura crítica, a partir da qual tem início a absorção da radiação, que promove o aquecimento. A sinterização de pós

metálicos por MO pode ser realizada por utilização de sistemas híbridos, usando simultaneamente energia das MO e absorvedores de MO (susceptors, p.e. em SiC) que, aquecendo rapidamente, fornecem a energia radiante para o aquecimento dos materiais. Outra abordagem adicional é a utilização de pós com granulometria semelhante à da penetração das MO no material (skin depth). Estudos realizados apontam para que os aquecimentos híbridos proporcionam uma maior uniformidade no aquecimento reduzindo o gradiente térmico nos materiais que estão a ser aquecidos [1, 2, 3, 4, 5].

A principal característica do aquecimento por MO é o aquecimento volumétrico do material, que difere do aquecimento convencional. Aquecimento volumétrico significa que os materiais absorvem a radiação de MO diretamente e em todo o seu volume, convertendo a energia eletromagnética em energia térmica. Esta é a principal vantagem em utilizar as MO no processamento de materiais.

O presente estudo visa avaliar e comparar valores e distribuição da porosidade em compactados de pós de aço inoxidável 316L(AISI) atomizados por água e por gás, com distintas granulometrias e sinterizados em forno elétrico (vácuo primário) e em equipamento com MO utilizando susceptors e com atmosfera protetora ($N_2+7\% H_2$), insuflada junto dos compactados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização dos pós

Os pós utilizados foram pós de aço inoxidável 316L, com diferentes características, designados por "A", "B" e "G" (**Tabela 1**).

Tabela 1 - Pós de aço inoxidável 316L(AISI).

PÓ	ORIGEM	ATOMIZAÇÃO	TAMANHO D50 [MM]	TIPO DE PÓ
A	Höganäs	água	35,8	316 LHD/<38 µm
B	Osprey Metals	gás	7,0	316 L/<18 µm
G	Atmix	água	3,0	316 L/<10 µm

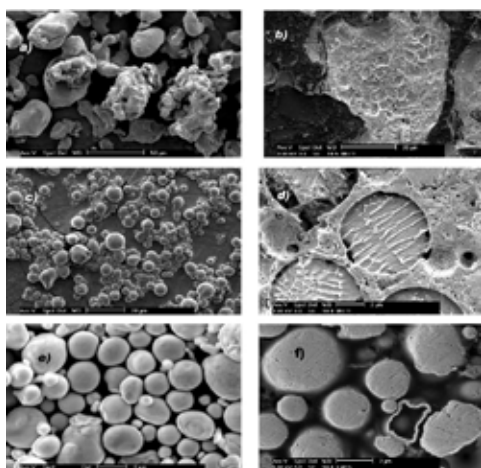
A composição química dos pós é apresentada na **Tabela 2**, de acordo com os certificados dos fabricantes.

Tabela 2 – Composição química dos pós de aço inoxidável 316L (AISI) (% pd.).

Pó	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	N	O[ppm]	S	P	Cu	Fe
A	0,010	16,90	12,8	2,10	0,90	0,10	0,032	1520	0,100	–	–	Bal.
B	0,022	17,60	10,4	2,60	0,36	1,10	–	–	0,011	0,031	–	Bal.
G	0,027	16,43	12,5	2,11	0,80	0,73	–	4500	0,008	0,015	0,04	Bal.

A **Figura 1** apresenta as micrografias dos pós de aço inoxidável 316L. As partículas do pó A exibem uma morfologia irregular típica dos pós atomizados por água. As partículas dos pós B e G têm uma morfologia esférica característica da atomização por gás, embora o pó G tenha sido produzido por atomização com água.

As morfologias e detalhes microestruturais dos pós A e G apresentam semelhanças, que resultam do tipo de arrefecimento ter sido rápido (atomização por água). Já o pó B revela, quando analisado em detalhe, uma estrutura dendrítica, típica de um arrefecimento mais lento.

**Figura 1** – Morfologias e detalhes microestruturais dos pós de aço inoxidável 316L (AISI).

a) Morfologia do pó A; b) Detalhe do pó A; c) Morfologia do pó B; d) Detalhe do pó B; e) Morfologia do pó G; f) Detalhe do pó G.

Os pós foram compactados na forma de cilindros com $\Phi=12$ mm e $h\approx 5$ mm, utilizando uma prensa hidráulica manual, CARVER LABORATORY PRESS – FRED S. CARVER, USA. A pressão de compactação utilizada foi de 860 MPa para se obterem densidades em verde, superiores a 70% da densidade teórica do aço [6].

A **Tabela 3** mostra os valores da densidade dos pós de aço utilizados, que são resultado da média de 10 ensaios para cada pó. Embora os pós A, B e G sejam referentes ao mesmo aço (316L (AISI/SAE)), as diferenças na densidade podem ser atribuídas às variações nas suas composições físicas.

A densidade em verde dos compactados de pós metálicos foi calculada geometricamente. Os valores médios das densidades em verde para cada pó, após compactação a 860 MPa, estão apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Densidades dos pós de aço inoxidável 316L (AISI).

Pó	Densidade teórica [g/cm ³]	Densidade em verde [g/cm ³]	Densidade em verde versus teórica
A	7,95 ± 0,01	6,60	83
B	7,88 ± 0,01	6,40	81
G	7,83 ± 0,01	6,20	79

Os valores de D50 de cada pó estão compilados na **Tabela 1**. Foram escolhidos três pós com granulometrias diferentes, para evidenciar o seu efeito na sinterização MO. De notar que a penetração da radiação de MO no aço inoxidável, para condições operatórias semelhantes, cifra-se em cerca de 3 μ m, pelo que o valor mínimo usado foi de D50 3 μ m e 7 μ m para os pós com fatores de forma próximos de 1. Assim, se as partículas tivessem a mesma constituição física, poder-se-ia analisar em detalhe o efeito das mais baixas granulometrias na penetração da radiação e confirmar do seu contributo para a eficiência da radiação na sinterização. As distribuições de tamanhos de partícula dos pós A, B e G são monomodais.

A consolidação dos pós compactados foi realizada por duas vias: sinterização convencional em vácuo em forno elétrico e sinterização em atmosfera controlada em forno MO. Em ambos os casos, a avaliação da densidade final foi realizada através da determinação da percentagem de porosidade em cada sinterizado, por análise de imagem.

Sinterização em forno elétrico em vácuo

A sinterização convencional em vácuo dos compactados (verde) foi realizada num forno elétrico de escala piloto GCA SUPER VII. O controlo da temperatura no interior do forno foi efetuado com recurso

a um termopar W-Re. As temperaturas de sinterização foram medidas com um erro inferior a ± 2 °C.

Os ciclos de sinterização (taxa de aquecimento, temperatura e duração de patamar isotérmico) estão indicados na **Tabela 4**. As taxas de aquecimento utilizadas normalmente para a sinterização convencional deste tipo de ligas são entre 0,08 a 0,17 °C/s (5 a 10°C/min). Uma vez que estes ciclos servem de comparação aos realizados em forno micro-ondas e nestes conseguem-se taxas de aquecimento muito superiores para estes materiais, foi utilizado o valor de 0,25°C/s (15°C/min). Este valor é um compromisso entre a maior taxa de aquecimento possível neste forno e o aquecimento efetivo dos compactados. Antes de cada ciclo, foi realizado vácuo no forno até se atingir a pressão de $1,3 \times 10^{-3}$ Pa ($1,3 \times 10^{-5}$ mbar). Após cada ciclo, os compactados foram mantidos no interior do forno, em vácuo, arrefecendo naturalmente até à temperatura ambiente.

Tabela 4 – Ciclos de sinterização convencional em vácuo – Pós de aço inoxidável 316L (AISI).

Pós 316L (AISI/SAE)	Temperatura [°C]	Duração de patamar de sinterização [min]	Taxa de aquecimento [°C/min]
A, B, G	1000	10 e 60	15
	1100	10 e 60	

Sinterização em forno micro-ondas

A sinterização dos compactados em forno micro-ondas foi realizada sob atmosfera protetora de $N_2 + 7\% H_2$, insuflada junto dos compactados (o caudal de gás total introduzido no interior do tubo de sílica foi de 10,5 ml/s), num forno MICROWAVE RESEARCH APPLICATIONS, INC, USA, com cavidade multimodal, potência nominal de 1 kW e frequência de 2,45 GHz, **Figura 2**.

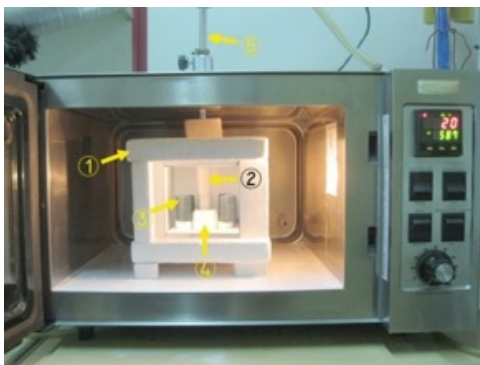


Figura 2 – Vista geral do forno micro-ondas utilizado. 1. Invólucro cerâmico; 2. Tubo em sílica; 3. Susceptores; 4. Tampa; 5. Termopar.

Na **Tabela 5** estão compilados os ciclos adotados na sinterização em forno MO, dos pós de aço inoxidável em estudo.

Tabela 5 – Ciclos de sinterização em forno MO – Pós de aço inoxidável 316L (AISI).

Pós	Temperatura [°C]	Duração de patamar de sinterização [min]	Taxa de aquecimento livre [°C/min]
A, B, G	1000	10 e 60	(*)
	1100	10 e 60	

(*) – variável e resultante da interação da radiação eletromagnética com cada um dos compactados.

A taxa de aquecimento foi a máxima possível. A potência máxima do magnetron, 1 kW, e as taxas atingidas foram de acordo com a natureza dos compactados de pós. A medição da temperatura foi realizada utilizando um termopar calibrado (± 2 °C), referência TW2 TYPE S (Pt/Pt-13% Rh), embainhado em aço inoxidável, com insuflação de gás incorporada, através da haste. Toda a parte da haste do termopar situada no interior do forno foi protegida com folha de platina. A utilização da folha de platina foi devida às suas excelentes propriedades de reflexão da radiação MO, evitando o aquecimento do termopar por efeito da absorção da radiação incidente e consequente medição errônea da temperatura. Embora a absorção da radiação aumente ligeiramente com o aumento da frequência, para o valor de frequência utilizado, de 2,45 GHz, a absorção é praticamente inexistente sem que se verifique o aquecimento do termopar [7]. O termopar foi colocado ligeiramente acima do compactado (≈ 2 mm) para permitir uma medição adequada da temperatura.

Cada compactado foi colocado no interior de um tubo em sílica ($\Phi_{int}=18$ mm e $L=130$ mm) para confinar a atmosfera protetora à zona envolvente ao compactado minimizando-se os efeitos da sua oxidação. Este conjunto foi colocado no interior de um invólucro cerâmico isolante e transparente à radiação de MO. Dois susceptores de SiC, com uma massa total de 105 g, foram introduzidos em torno do tubo de sílica, **Figura 2**. A potência fornecida ao magnetron foi controlada manualmente, inicialmente de 100% e ajustada em função da temperatura de sinterização selecionada. Após cada ciclo, os sinterizados arrefeceram no interior do tubo de sílica até à temperatura ambiente. Após a sinterização foi utilizado o microscópio ZEISS metalográfico modelo AXIOVERT 200 MAT, equipado com o

programa AxioVision 4.0 V 4.0.1.0 e zoom descontinuo, gama de ampliações de 12,5X a 2500X, para a observação e captação de imagens para avaliação da porosidade.

A avaliação da porosidade foi realizada com o programa ZEISS AxioVision MULTIPHASE 4.0 V 4.0.1.0 em imagens captadas anteriormente por microscopias ótica ou eletrônica de varrimento (MEV) modelo FEI – Quanta 400 (emissão de campo), FEI Company, acoplado a microsonda de dispersão de energia (EDS) e detetor com feixe de elétrons retrodifundidos (EBSD). O MEV foi utilizado para obtenção de fotos da porosidade dos sinterizados do pó G, já que a sua dimensão não permitia a utilização eficaz da microscopia ótica. A avaliação da porosidade de cada sinterizado foi feita com base em 20 imagens adquiridas aleatoriamente, sendo o valor a sua média aritmética.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A temperatura, o tempo e a taxa de aquecimento são parâmetros importantes na sinterização, influenciando a densificação. Neste caso, taxas de aquecimento mais baixas favorecem a densificação e a forma das partículas é ficar tendencialmente mais arredondada, por efeito da difusão no estado sólido ser mais prolongada no tempo. Porém, uma taxa de aquecimento baixa origina também o crescimento do grão, a eliminação de fronteiras de grão e o aumento da dimensão dos poros por efeito de Ostwald ripening, com influência perniciosas nas propriedades mecânicas. Uma taxa de aquecimento muito baixa contribui para dissipar a energia necessária à sinterização. Nestas condições, predomina o mecanismo de difusão à superfície, mas sem que haja praticamente densificação, enquanto as taxas de aquecimento elevadas resultam em distorções e empenos dos compactados.

Para demonstrar a evolução do aquecimento para os dois tipos de sinterização, em vácuo e por MO com susceptores a 2.45 GHz – 1 kW, as curvas típicas de aquecimento, para ambos os casos, são apresentadas na **Figura 3** (temperatura máxima – 1000°C/10min). É apresentada de igual forma a curva do aquecimento dos susceptores sob o efeito da radiação de MO.

É evidente que a taxa de aquecimento é muito superior quando o aquecimento é resultante da radiação de MO, **Tabela 6**. Neste caso podem ser individualizados

dois andamentos da taxa de aquecimento; o primeiro entre 100°C e 800°C em que são atingidas as maiores taxas de aquecimento, da ordem dos 96°C/min (1,6°C/s). Nesta fase os pós compactados, à medida que vão aquecendo, absorvem eficazmente a radiação MO. Este comportamento é devido ao aquecimento volumétrico resultante da interação da radiação com cada uma das partículas do pó. Como a dimensão média de partícula é variável e o valor da profundidade de penetração da radiação (para o aço em causa na ordem de 3 µm), a eficiência do aquecimento dependeu do seu D50, com as partículas a aquecerem individualmente, e todo o compactado. Além disso, os poros existentes no verde têm um papel no aquecimento do material que não é displicente.

Para temperaturas superiores a 800°C, o comportamento da temperatura versus tempo altera-se e a taxa de aquecimento afasta-se da linearidade, implicando uma taxa de aquecimento menor do que a avaliada para temperaturas inferiores, 24°C/min (0,4°C/s) [8].

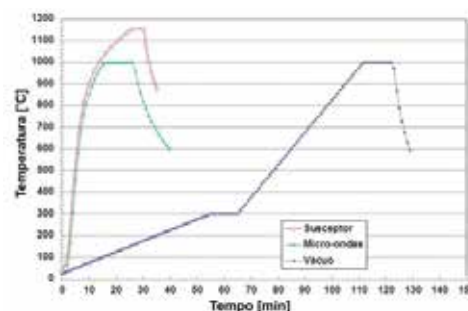


Figura 3 – Ciclos de sinterização (1000°C/10min) em forno de vácuo, forno MO e comportamento do susceptor sob efeito da radiação MO (exemplo pó B).

Tabela 6 – Evolução da temperatura medida nos compactados durante o aquecimento em forno MO.

Intervalo de temperatura [°C]	Tempo médio [min]	Taxa média de aquecimento [°C/min]	
		Intervalo [°C/min]	Ciclo [°C/min]
100°C-800°C	7,5	≈ 96	≈ 54
800°C-1100°C	12,0	≈ 24	

Por outro lado, este comportamento pode também ser atribuído a uma perda de eficiência do aquecimento por uma maior consolidação interparticular, resultante da sinterização, com o aumento de temperatura. De facto, a partir dos 700°C, tem início a sinterização em fase sólida, e deixa de haver partículas individualizadas, que absorvem mais facilmente as MO devido à sua dimensão, e começa-se a ter já um corpo sólido maior, com a resultante

diminuição da absorção da radiação eletromagnética.

A utilização de um pó, G, com o mesmo fator de forma do que o pó B, mas de menor dimensão ($D_{50} = 3 \mu\text{m}$), permitiu evidenciar a influência do tamanho de partículas na sinterização por MO de um pó com dimensão de partícula igual à da penetração das MO. O tamanho de partícula dos pós metálicos por si só influencia o seu aquecimento volumétrico [9], aquecendo homoganeamente as partículas com dimensões mais próximas do valor de profundidade de penetração da radiação MO. Quando as partículas de pó são da ordem do valor da profundidade de penetração da radiação a absorção da radiação é efetiva e o aquecimento é rápido.

Os pós de aço inoxidável austenítico aquecem muito mais rapidamente quando sujeitos à radiação de MO do que se aquecidos por meios convencionais, encurtando-se assim o tempo total do ciclo, sem que tenham sido observadas distorções nos compactados, em resultado do aquecimento volumétrico homogéneo promovido pela radiação de MO. Assim, o resultado são ciclos de menor duração, contribuindo para o aumento da eficiência energética com todas as vantagens daí inerentes.

Nas **Tabelas 7 e 8** estão compilados os valores médios de porosidade (%) calculados por análise de imagem, dos pós em estudo sinterizados em vácuo e MO. Em geral, os pós sinterizados em MO apresentaram níveis de porosidade final relativamente baixos apesar de sinterizados a temperaturas e tempos muito inferiores aos adotadas na sinterização convencional de pós metálicos equivalentes aos utilizados neste trabalho [10], e que habitualmente são 1200°C (mínimo) e tempos de manutenção entre as 2 e as 8 horas.

No entanto, é de realçar que para ciclos de temperatura/tempo idênticos, a porosidade dos sinterizados decresce com a diminuição do tamanho de partícula, como seria expectável. Assim, o pó G ($D_{50} = 3,0 \mu\text{m}$) é o que dá origem a uma maior densificação contrariamente ao pó A ($D_{50} = 35,8 \mu\text{m}$), que mesmo para a mais elevada temperatura (1100°C) e maior tempo de manutenção (60 minutos) apresenta valores de porosidade de cerca de 4%, no entanto excelente tendo em consideração a temperatura máxima e tempo de sinterização serem muito inferiores aos

adotados em sinterização convencional.

Considerando os ciclos de sinterização com duração de 10 minutos, é detetável que um aumento de 100°C na temperatura máxima de sinterização implica, em geral, uma diminuição entre 50 a 80% da porosidade. Já para os ciclos mais longos de 60 minutos de manutenção à temperatura máxima, este aumento do tempo parece ser mais eficiente apenas para os pós com $D_{50} \leq 7 \mu\text{m}$, quando a temperatura de sinterização é de 1000°C. A análise da porosidade ao pó mais grosseiro, A, revelou que para a mesma temperatura de sinterização, o aumento do tempo de manutenção de 10 para 60 minutos do patamar de sinterização, não só não reduz o valor da porosidade, como o incrementa. A não redução da porosidade pelo aumento da temperatura e do tempo de sinterização pode ser atribuído ao efeito de coalescência dos poros, em que os maiores crescem à conta dos mais pequenos (Ostwald ripening), com o incremento do tempo. De salientar que a não diminuição da porosidade a partir de um certo tempo de patamar de sinterização pode ser atribuída ao decréscimo da absorção da radiação eletromagnética que promove a densificação, ficando então o compactado apenas sob a influência do efeito térmico dos susceptores.

Os ciclos de sinterização realizados em vácuo tiveram como objetivo comparar resultados com os realizados em forno MO, para as mesmas temperaturas e tempos.

Tabela 7 – Quadro comparativo de valores médios da % de porosidade (%) MO/Vácuo
Pós 316L – duração de patamar 10 minutos.

Pó	D50 [μm]	MO		Vácuo	
		1000°C	1100°C	1000°C	1100°C
G	3	3,4 ± 2,0	-	3,2 ± 1,7	-
B	7	5,1 ± 1,3	0,7 ± 0,3	6,6 ± 1,1	4,8 ± 0,4
A	36	6,0 ± 1,1	3,1 ± 1,6	9,8 ± 1,6	7,1 ± 1,5

Tabela 8 – Quadro comparativo de valores médios de porosidade (%) MO/Vácuo
Pós 316L – duração de patamar 60 minutos

Pó	D50 [μm]	MO		Vácuo	
		1000°C	1100°C	1000°C	1100°C
G	3	-	-	-	-
B	7	2,3 ± 0,5	1,3 ± 0,2	1,1 ± 0,3	3,6 ± 0,3
A	36	7,4 ± 1,5	3,7 ± 0,9	3,2 ± 0,6	3,7 ± 1,1

“-” – Não quantificável pela técnica utilizada

Da comparação dos pós sinterizados por MO com os sinterizados convencionalmente em vácuo, pode-se referir o seguinte:

- para o tamanho médio da partícula de

pó de $D_{50} = 7 \mu\text{m}$ (B), o tipo e o ciclo de sinterização pouco afeta a % de poros, que, no entanto, atinge os valores máximos para tratamento térmico convencional a 1100°C em vácuo;

- para o tamanho médio da partícula de pó (A) com $D_{50} = 35,8 \mu\text{m}$, quando a temperatura de sinterização é de 1000°C e o tempo de manutenção de 60 minutos, o forno de vácuo apresenta maior eficiência na densificação que o micro-ondas; no entanto, para 1100°C a densificação é semelhante, para os dois sistemas de aquecimento.

As microestruturas dos diversos sinterizados nas condições definidas nos pontos anteriores, quer em vácuo quer em MO, são maioritariamente constituídas por grãos de austenite bem definidos. No entanto, o tamanho de grão dos sinterizados em vácuo apresentam, como era de esperar maior dimensão. Para além da coalescência do grão, há também um aumento da dimensão dos poros por efeito de Ostwald dado que a taxa de aquecimento adotada dificulta a difusão necessária ao fecho dos poros, tanto mais quanto o pó se afasta de $D_{50} = 3 \mu\text{m}$.

Após os ciclos de sinterização não foram visíveis quaisquer deformações nos sinterizados que originassem alterações dimensionais que possam resultar da maior taxa de aquecimento.

4 CONCLUSÕES

O tamanho menor de partícula do pó de aço 316L mostrou ter um efeito de interesse nos mecanismos de sinterização em forno de MO, o que se traduziu numa maior eficácia na densificação dos sinterizados quando comparados com a sinterização em vácuo. Constatou-se que a sinterização por MO permite obter materiais mais densos a partir de pós com um tamanho médio de partícula (D_{50}) próximo do valor da profundidade de penetração das MO neste aço.

A principal característica do pó para efeitos da eficácia do processo de densificação é o tamanho de partícula. Na gama de temperaturas ($1000 - 1100^\circ\text{C}$) e tempos de manutenção à temperatura máxima (10 e 60 min) estudados, os sinterizados mais densos foram obtidos a partir de pós com $D_{50}=7 \mu\text{m}$, os de menor dimensão não permitiram, pela técnica usada para avaliar a porosidade residual, aquilatar da sua eficiência.

A seleção adequada da dimensão de partícula facilita uma sinterização eficaz em forno MO para temperaturas bastante inferiores às adotadas em sinterização convencional e ciclos térmicos muito mais rápidos, com as consequentes vantagens energéticas que lhe estão associadas de consumo de energia.

5 REFERENCIAS

- [1] Mascarenhas, J. et al, Microwave sintering of sputter coated 316L powder, in International Powder Metallurgy Congress, EURO PM 2008, EPMA, Editor, 2008, Mannheim, Germany, p.5
- [2] Gupta, M. Wong, W. Microwaves and Metals, ed. J.W.A.S. (Asia) 2007, Singapore, John Wiley and Sons (Asia)
- [3] Nadjafi, A, et al, Determination of the physical and mechanical properties of iron-based powder materials produced by microwave sintering. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2007. 46(9-10), p. 423-428
- [4] Veltl, G., Petzoldt, F., Pueschner, P. Effects of microwaves on sintering processes, in Proc. PM2004 World Congress, 2004, Vienna, Austria
- [5] Whittaker, A. Mingos, D., Microwave-assisted solid state-reactions involving metal powders, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1995, p. 2073-2079
- [6] Silva, L., Design da distribuição granulométrica de pós de aço inoxidável 316L para processamento por sinterização e por laser, 2005, Univ. Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Lisboa, Portugal, p.119
- [7] Takayama, S. et al. Sintering of metal powder samples with millimeter wave technology, in Joint 29th Int. Conf. on Infrared and Millimeter Waves 12th Int. Conf. on Terahertz Electronics, 2004
- [8] Mishra, P., Sethi, G., Upadhyaya, A., Modelling of microwave heating of particulate metals, Metallurgical and Materials Transactions B, Oct. 2006, 37b, p. 839-845
- [9] Bhaduri, S., Bhaduri, S.B., Kutty, M.G., Metal part having a dense core and porous periphery, biocompatible prosthesis and microwave sintering, US20050025656A1, 2005
- [10] Sadaqat Ali et al, Optimization of Sintering Parameters of 316L Stainless Steel for In-Situ Nitrogen Absorption and Surface Nitriding Using Response, Surface Methodology Processes, 2020, 8, 297; doi:10.3390/pr8030297



ESTRATÉGIAS DE MANIPULAÇÃO DE LUZ PARA A REDUÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS CRÍTICAS EM CÉLULAS SOLARES

A. J. N. OLIVEIRA^{*1,2,3}, T. S. LOPES^{1,4,5,6}, R. F. ALEXANDRE^{1,7}, E. RIBEIRO^{1,3}, A. VIOLAS^{1,2,3}, M. MONTEIRO^{1,4,5}, K. OLIVEIRA¹, P. A. FERNANDES^{1,2,8}, P. M. P. SALOMÉ^{1,3}, J. P. TEIXEIRA¹

*Autor correspondente – antonio.oliveira@inl.int

¹INL - International Iberian Nanotechnology Laboratory, Avenida Mestre José Veiga, 4715-330 Braga, Portugal

²i3N, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

³Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

⁴Imec division IMOMEC (partner in Solliance), Wetenschapspark 1, 3590 Diepenbeek, Belgium

⁵Institute for Material Research (IMO), Hasselt University (partner in Solliance), Agoralaanbouw H, Diepenbeek, 3590, Belgium

⁶EnergyVille, imo-imec, Thor Park 8320, 3600 Genk, Belgium

⁷Departamento de Ciência dos Materiais, NOVA School of Science and Technology, Universidade Nova de Lisboa, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal

⁸CIETI, Departamento de Física, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto, Porto 4200-072, Portugal

RESUMO

Uma descentralização do sistema energético vem necessariamente acompanhada pelo aumento da demanda por matérias-primas críticas utilizadas nas várias tecnologias renováveis. Neste sentido, este trabalho apresenta diferentes estratégias de manipulação de luz, que quando otimizadas permitem a redução da espessura da camada absorvente em quatro vezes na tecnologia fotovoltaica de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS). Uma arquitetura “moth-eye” constituída por pilares dispostos aleatoriamente e com uma separação entre eles menor que os valores do comprimento de onda da luz incidente, permite uma otimização das propriedades de anti-reflexão em toda a região espectral relevante. Com a diminuição drástica da camada absorvente existe a necessidade de aumentar significativamente o percurso ótico da luz no interior desta camada. Para tal, duas estratégias de dispersão de luz implementadas no contacto posterior são apresentadas envolvendo nanopartículas metálicas encapsuladas em camadas dielétricas e nanoestruturas dielétricas periódicas. Ambas permitem um ganho efetivo na densidade de corrente de curto circuito, demonstrando o potencial da nanofabricação e de estratégias de manipulação de luz no caminho da redução do consumo de matérias-primas críticas na área da energia, mais particularmente nas células solares de CIGS.

1. INTRODUÇÃO

Mais do que nunca, os acontecimentos do foro geopolítico que pautaram o ano de 2022 expuseram a urgência em mudar o paradigma do fornecimento de energia. Uma transição no sentido de um sistema de fornecimento de energia mais descentralizado requer necessariamente uma grande expansão das tecnologias inerentes à exploração de energias renováveis, o que poderá expor algumas vulnerabilidades na sustentabilidade destes mesmos sistemas ditos “verdes”. Uma transição energética sem enquadramento estratégico poderá levar a uma contínua e crescente necessidade de matérias-primas críticas, de modo a satisfazer as solicitações provenientes das diferentes tecnologias. Este é um obstáculo conhecido, sendo necessário desenvolver e implementar um conjunto de estratégias para ultrapassar as dificuldades inerentes ao crescimento da demanda das tecnologias renováveis e garantir um sistema energético “verde” e sustentável.

Olhando mais em particular para a energia fotovoltaica e considerando à partida semicondutores de hiato direto, os quais dão origem a células solares de filme fino, estes permitem por si só uma redução significativa na espessura da camada absorvente (2-3 μm) relativamente à tecnologia dominante no mercado de Si monocristalino (200 μm)^[1-3]. Considerando as células solares de filme fino de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), estas têm vindo a traçar um caminho no sentido de reduzir ainda mais o valor da espessura da sua camada absorvente – tecnologia ultrafina (< 900 nm) (**Figura 1**), com a finalidade de diminuir o consumo de Ga e In – ambos considerados matérias-primas críticas pela Comissão Europeia^[4-7].

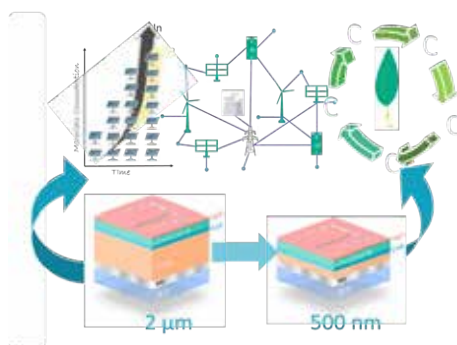


Figura 1 – A transição para um sistema de fornecimento de energia mais “verde” e sustentável, requer uma redução no uso de materiais críticos, compatível com um regime ultrafino de células solares.

O desenvolvimento e adoção de uma tecnologia ultrafina permite a redução acentuada no consumo de materiais. No entanto, quando se compara a célula recorde CIGS fina (2 μm) com a recorde ultrafina (490 nm) a diminuição de espessura da camada absorvente é acompanhada de um decréscimo absoluto de 8 % no valor da eficiência de conversão de luz para energia^[2,5]. Considerando a figura de mérito da densidade de corrente de curto circuito (JSC), a célula recorde de filme fino de CIGS apresenta um valor que se encontra a 89 % do seu limite teórico, enquanto que quando passamos para uma camada ultrafina o valor é de apenas 70 %^[2,5,6]. Esta diferença no desempenho ótico está associada à diminuição do percurso da luz na camada absorvente ultrafina, visto que a espessura desta é quatro vezes menor que na célula fina. Neste sentido, a implementação de esquemas de manipulação de luz aparece como uma solução necessária para a disseminação da tecnologia ultrafina no mercado fotovoltaico^[6,8-10]. No entanto, a complexidade das propriedades optoeletrónicas de um composto quaternário - como o CIGS - e da arquitetura do dispositivo, tornam a integração de novas estratégias de manipulação de luz extremamente desafiantes, quer do ponto de vista fundamental, quer de engenharia^[6,8,11]. Posto isto, o grupo de Nanofabricação para Aplicações Optoeletrónicas (NOA) do Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnologia tem vindo a desenvolver trabalho na integração de texturização à nanoescala, e de novos esquemas fotónicos e plasmónicos para a manipulação de luz em células solares ultrafinas baseadas em CIGS.

2. ESTRATÉGIAS DE MANIPULAÇÃO DE LUZ

Tipicamente, as células CIGS são processadas numa configuração tipo substrato, sendo o vidro o substrato convencional onde é depositado uma camada de Mo, que permite a formação de um contacto quasi-ohmico com a camada absorvente de CIGS^[12]. Duas estratégias de deposição da camada de CIGS podem ser destacadas, co-evaporação e pulverização catódica seguida de selenização, ambas necessitando de temperaturas elevadas (> 300 ° C) para o desenvolvimento de uma camada absorvente de alta qualidade^[1,2,5,13-15]. A junção p-n é completa através da deposição por banho químico de uma camada de CdS, seguindo-se-lhe um conjunto de camadas designadas por janela ótica (i-ZnO/ZnO:Al (AZO))^[14]. Para efeitos de anti-reflexão, uma camada de MgF_2 é tipicamente depositada^[1,2,13,16]. O desenvolvimento de arquiteturas de manipulação de luz viáveis e eficientes é limitado por restrições impostas pelas arquiteturas e métodos de deposição das camadas da célula solar^[6]. Desta forma, os esquemas de manipulação de luz aqui apresentados têm por base conceitos que permitem uma integração na arquitetura convencional de CIGS e têm como objetivo a mitigação de dois tipos de perdas óticas, reflexão e absorção incompleta de luz, presentes numa célula ultrafina de CIGS^[6].

2.1 Arquitetura de anti-reflexão

A adição de uma camada fina de MgF_2 (100-115 nm) na arquitetura convencional de CIGS permite uma diminuição da refletância frontal na célula solar, tirando partido de interferências destrutivas da luz refletida. Esta camada de anti-reflexão leva tipicamente a um aumento absoluto de eficiência de 1%^[17-19]. No entanto, a minimização da refletância através de efeitos de interferência está limitada a uma pequena gama de valores de comprimento de onda e é otimizada para ângulos perto de incidência normal^[20]. Posto isto, são necessárias novas arquiteturas que permitam um desempenho de anti-reflexão eficiente, omnidirecional e numa larga gama de valores de comprimento de onda. O critério de omnidirecionalidade é especialmente importante quando se consideram conceitos como painéis fotovoltaicos integrados em edifícios (BIPV), onde é desejado um desempenho ótimo para condições de incidência de luz difusa^[21]. Superfícies microtexturizadas com estruturas piramidais,

como a utilizada na arquitetura recorde de Si, podem satisfazer os requisitos de cima mencionados^[3,6]. No entanto, esta estratégia promove refração de luz, que no caso da célula solar de CIGS implicaria um aumento de absorção parasítica nas camadas superiores, visto que a arquitetura contém uma janela ótica espessa (200-500 nm)^[1,5,6].

A abordagem apresentada neste trabalho consiste no desenvolvimento de superfícies texturizadas à nanoescala (**Figura 2**) inspiradas nos padrões existentes nos olhos e asas de certas espécies de traças, sendo por isso designada de arquitetura “moth-eye”^[22]. Esta arquitetura é composta por pilares nanoespaçados capazes de promover uma diminuição significativa da refletância. A diminuição da refletância pode ser explicada pela teoria do meio efetivo, onde a frente de onda da luz incidente irá interagir com a superfície nanotexturizada como se fosse um material homogéneo, mas apenas se o espaço entre os nanopilares for muito inferior ao comprimento de onda da luz incidente^[23].

Desta forma, o índice de refração efetivo desta superfície depende das frações volumicas de ar e material. Esta arquitetura permite a obtenção de um gradiente no índice de refração efetivo capaz de promover uma anti-reflexão omnidirecional, numa larga gama de valores de comprimento de onda e com a vantagem de não promover efeitos adicionais de dispersão de luz, que poderiam levar a um aumento de absorção parasítica nas camadas de janela ótica^[22,24]. Ademais, uma superfície texturizada à nanoescala poderá permitir um comportamento super-hidrofóbico, conferindo propriedades de “self-cleaning” a uma célula solar. Esta característica é especialmente importante quando se considera um módulo fotovoltaico comercial que está sujeito a vários agentes atmosféricos e onde a acumulação de partículas poderá promover a degradação dos mesmos, através da formação de pontos quentes^[25,26]. Para uma possível integração desta arquitetura em módulos fotovoltaicos comerciais, certos requisitos de fabricação precisam de ser satisfeitos, como manter os custos de produção baixos e garantir uma taxa de produção elevada. Neste sentido, o desenvolvimento desta arquitetura complexa centrou-se na otimização de um processo de litografia por nanoimpressão, sendo que constitui um método litográfico de alta resolução e com uma elevada taxa de produção^[27]. Sucintamente, este processo centra-se

na transferência de um padrão de um molde para a superfície desejada através de um processo de estampagem. Deste modo, para um molde com a arquitetura “moth-eye”, desenvolveu-se uma máscara de nanopartículas de ouro através de um processo otimizado de “thermal dewetting”, seguido de erosão reativa iónica (RIE). Após o processo completo de litografia por nanoimpressão foi possível transferir o padrão para outro substrato, sendo a arquitetura final a demonstrada na **Figura 2**. Esta estratégia permitiu uma diminuição relativa de 78 % da refletância média ponderada relativamente a uma amostra não texturizada numa gama de comprimentos de onda entre 300-1100 nm. O desenvolvimento deste processo baseado em nanoimpressão permite a transferência da arquitetura “moth-eye” para diferentes superfícies, sendo transversal a várias tecnologias que requerem uma estratégia de anti-reflexão eficiente e omnidirecional.

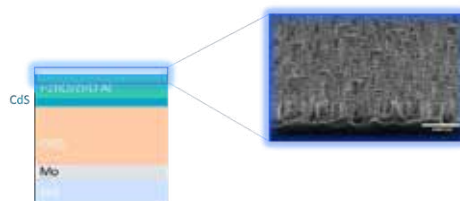


Figura 2 – Arquitetura “moth-eye” desenvolvida para uma redução, omnidirecional e numa larga gama de comprimentos de onda, da reflexão frontal de uma célula CIGS.

2.2 Esquemas de dispersão de luz

Como anteriormente referido, a janela ótica espessa utilizada na arquitetura CIGS limita a implementação de esquemas de dispersão de luz nas camadas superiores, uma vez que o aumento do percurso ótico levaria a um aumento da absorção parasítica. Desta forma, estas arquiteturas devem ser integradas ou na interface CIGS/Cds ou no contacto posterior da célula solar. No entanto, modificações na interface anterior afetariam inevitavelmente as propriedades optoeletrónicas do dispositivo, uma vez que a junção p-n é aqui formada^[28]. Logo, para um aumento do percurso ótico da luz, arquiteturas de dispersão de luz devem ser implementadas sob a camada absorvente. Por outro lado, a integração destes esquemas na parte posterior da célula não é trivial, uma vez que estão sujeitos a temperaturas elevadas (> 300°C) e a uma atmosfera de Se nociva durante a deposição da camada absorvente^[12,15]. Portanto, no caso particular de células ultrafinas de CIGS, a estabilidade térmica e química surgem como critérios fundamentais para a implementação de estratégias para

colmatar a absorção incompleta de luz^[8]. Ademais, é importante ter em conta as dimensões das estruturas implementadas. Como exemplo, a integração de superfícies micro-texturizadas poderia ser benéfica em termos de dispersão de luz. Todavia, as dimensões levam a complicações no crescimento e funcionamento de uma célula ultrafina de CIGS, pois a camada absorvente tem dimensões inferiores a $1\ \mu\text{m}$ ^[11,29]. Tendo em conta a panóplia de obstáculos apresentados, o grupo NOA tem vindo a trabalhar numa solução singular, que assenta no desenvolvimento de substratos de alto desempenho, onde nanopartículas de Au, com diâmetro inferior a 150 nm, estão encapsuladas numa matriz dielétrica. Esta estratégia é centrada no aproveitamento dos efeitos de ressonância plasmónica das nanopartículas metálicas, que possibilitam uma dispersão da luz significativa em comprimentos de onda de interesse, com dimensões inferiores à camada absorvente^[30]. A arquitetura desenvolvida permite um aumento do percurso ótico na camada absorvente sem degradação das propriedades elétricas da célula ultrafina, pois a camada dielétrica tem vindo a ser desenvolvida para efeitos de passivação de interface, e o encapsulamento das nanopartículas com este material confere a estabilidade necessária para evitar a difusão do ouro durante a deposição do CIGS^[6,31-34]. Para a deposição de nanopartículas individualizadas, foi desenvolvido um procedimento de microfluídica. Uma solução coloidal de nanopartículas de Au é injetada num reservatório de polidimetilsiloxano (PDMS) que está em contacto com o substrato vidro(SLG)/Mo, permitindo uma evaporação controlada do solvente da solução coloidal de nanopartículas, e consequentemente uma deposição homogênea de nanopartículas. As nanopartículas foram depois encapsuladas com uma camada dielétrica de Al_2O_3 . No entanto, é necessário estabelecer um contacto elétrico entre o CIGS e o Mo, logo, recorreu-se a um procedimento de litografia por nanoimpressão para criar contactos em forma de linhas, correspondendo às regiões escuras da **Figura 3** a). A arquitetura desenvolvida permite um aumento previsto no valor de J_{sc} de $1.4\ \text{mA}/\text{cm}^2$, relativamente a uma estrutura ultrafina de referência. Para evitar a necessidade de um processo litográfico, o grupo NOA também tem desenvolvido um procedimento que permite o encapsulamento das nanoestruturas antes da deposição com um reservatório de microfluídica. Este processo consiste no revestimento das

nanopartículas de Au dispersas numa solução coloidal com uma camada fina ($< 20\ \text{nm}$) de SiO_x , através de uma variação do método de Stöber^[35]. Este método consiste numa reação sol-gel onde reações de hidrólise e condensação de um precursor de Si permitem a formação de SiO_x na superfície das nanopartículas de Au^[35]. A estrutura “core-shell” resultante a partir deste método encontra-se representada na **Figura 3** b), na qual a “shell” de SiO_x impede a difusão do Au, evitando um processo litográfico.

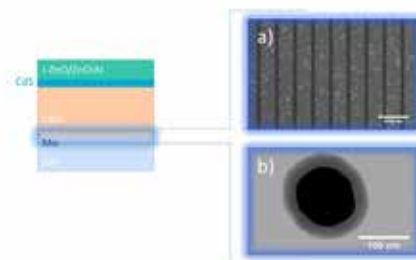


Figura 3 – Estratégias de dispersão de luz baseadas em nanopartículas metálicas para um aumento de percurso ótico na camada absorvente de uma célula ultrafina: a) nanopartículas de Au integradas num esquema de passivação de interface; b) nanopartículas metálicas com uma “shell” de SiO_x .

Uma alternativa às arquiteturas plasmónicas é o desenvolvimento de meta-superfícies compostas por estruturas dielétricas periódicas. Estas estruturas, à semelhança das nanopartículas metálicas podem levar a um aumento considerável da dispersão de luz através de fenómenos de ressonância, no entanto são necessárias dimensões superiores ($> 200\ \text{nm}$) quando comparadas com a estratégia plasmónica^[36]. Ao dispor as estruturas dielétricas num arranjo periódico, a resposta coletiva do padrão permite um desempenho ótico otimizado^[37]. Esta estratégia apresenta ainda a vantagem adicional de poder ser integrada em arquiteturas bifaciais, isto é, onde a incidência de luz em ambas as faces da célula solar pode ser convertida em energia elétrica. Para tal, o contacto posterior de Mo é substituído por um óxido condutor transparente^[38]. Considerando a incidência de luz através deste contacto, a presença das estruturas dielétricas irá permitir a transmissão da luz para a camada absorvente sem efeitos de sombra ou absorções parasíticas, além de promoverem efeitos de dispersão de luz aumentando o percurso ótico. Numa primeira fase, as arquiteturas foram dimensionadas através de simulações óticas usando o método de diferenças-finitas disponível no software Lumerical^[39], de modo a encontrar os parâmetros estruturais dos padrões que permitiriam um maior aumento

na absorvância da camada de CIGS. O desenvolvimento destas meta-superfícies centrou-se na otimização de processos de litografia por nanoimpressão. Todas as arquiteturas desenvolvidas foram iniciadas a partir de um molde fabricado por litografia de feixe de eletrões. De seguida, com base no molde “master”, vários processos de litografia por nanoimpressão e de erosão foram otimizados de forma a obter diferentes esquemas: pilares, elipses e cones (Figura 4 a), b) e c)), todas capazes de promover aumentos significativos ($> 1.8 \text{ mA/cm}^2$) no valor de J_{sc} de uma célula solar de CIGS.

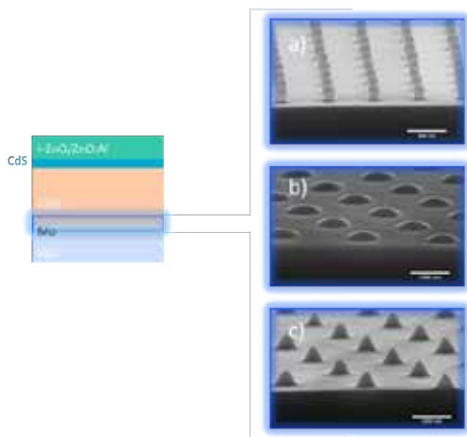


Figura 4 – Meta-superfícies para a dispersão de luz centradas em esquemas dielétricos periódicos de a) pilares; b) elipses; e c) cones.

3. CONCLUSÕES

A transição para um regime ultrafino na tecnologia CIGS está dependente do desenvolvimento de estratégias que neutralizem a diminuição da absorvância de luz do dispositivo, intrinsecamente associada com a redução da espessura da camada absorvente. No entanto, para a disseminação destas estratégias de manipulação de luz é necessário satisfazer requisitos de compatibilidade com a arquitetura e fabrico da célula solar. Neste trabalho foram apresentados esquemas de manipulação de luz que satisfazem estas condições e permitem colmatar dois tipos de perdas óticas presentes numa célula ultrafina de CIGS, reflexão e absorção incompleta de luz.

Uma estratégia “moth-eye” baseada na texturização à nanoescala das camadas frontais de um dispositivo fotovoltaico foi desenvolvida através da otimização de um método de litografia por nanoimpressão. Esta arquitetura permite uma diminuição da reflexão frontal da célula solar, omnidirecional e numa larga banda espectral, sem efeitos adicionais

de dispersão de luz que levariam a um aumento da absorção parasítica nas camadas frontais da célula CIGS.

Diferentes estratégias de dispersão de luz foram desenvolvidas de forma a permitir um aumento do percurso ótico na camada absorvente ultrafina. Estas estratégias podem ser classificadas em duas categorias, esquemas plasmónicos e fotónicos. A utilização de nanopartículas metálicas permite um aumento da dispersão de luz do substrato aproveitando fenómenos de ressonância plasmónica destas estruturas com dimensões inferiores a 150 nm. Para uma integração viável de nanopartículas metálicas na arquitetura fotovoltaica foram desenvolvidos diferentes esquemas de encapsulamento. Um baseado na integração das nanopartículas metálicas num esquema de passivação convencional e outro através de uma reação sol-gel para a formação de uma shell de SiO_x . As estratégias fotónicas consistem em meta-superfícies compostas por estruturas dielétricas periódicas desenvolvidas por litografia de nanoimpressão. A disposição periódica das estruturas ressonantes permite um aumento ótico superior às arquiteturas plasmónicas. No entanto, as suas dimensões ($> 200 \text{ nm}$) podem ser problemáticas para a deposição de uma camada ultrafina de CIGS. Todavia, as arquiteturas dielétricas adicionam uma flexibilidade adicional, visto que podem ser integradas em arquiteturas de células solares bifaciais, contribuindo com um aumento ótico tanto para iluminação frontal como pelo contacto posterior.

AGRADECIMENTOS

A. J. N. Oliveira, J. P. Teixeira, T. S. Lopes, A. Violas, e M. Monteiro agradecem à FCT e FSE através das bolsas de investigação com código 2020.04564.BD, 2021.02405. CEECIND, SFRH/BD/146776/2019, 2020.07073.BD, e 2021.04588.BD, respetivamente. P. A. Fernandes agradece ao projeto i3N com referências, UIDB/50025/2020, UIDP/50025/2020, financiado por fundos nacionais através da FCT/MEC. P. A. Fernandes agradece aos projetos UIDB/04730/2020 e UIDP/04730/2020. Os autores também agradecem o apoio financeiro do projeto Baterias 2030, com referência POCI-01-0247- FEDER-046109, co-financiado pelo COMPETE 2020 e ERDF. O Special Research Fund (BOF) da Hasselt University é também agradecido.

LISTA BIBLIOGRÁFICA

- [1] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 2016, 10, 583.
- [2] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto, *IEEE J. Photovoltaics* 2019, 9, 1863.
- [3] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, *Nat. Energy* 2017, 2.
- [4] European Commission, *Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability*, 2020.
- [5] L. M. Mansfield, A. Kanevce, S. P. Harvey, K. Bowers, C. Beall, S. Glynn, I. L. Repins, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2018, 26, 949.
- [6] A. J. N. Oliveira, J. P. Teixeira, D. Ramos, P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, *Adv. Photonics Res.* 2022, 3, 2100190.
- [7] A. F. Violas, A. J. N. Oliveira, J. P. Teixeira, T. S. Lopes, J. R. S. Barbosa, P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2022, 243, 111792.
- [8] M. Schmid, *Semicond. Sci. Technol.* 2017, 32.
- [9] I. Massiot, A. Cattoni, S. Collin, *Nat. Energy* 2020, 5, 959.
- [10] A. J. N. Oliveira, J. R. S. Barbosa, A. Violas, J. P. Teixeira, K. Oliveira, T. Lopes, J. M. V. Cunha, M. A. Curado, M. Monteiro, C. Rocha, C. Vinhais, P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, *Proc. SPIE 11681, Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices X*, 1168108.
- [11] A. J. N. Oliveira, J. de Wild, K. Oliveira, B. A. Valença, J. P. Teixeira, J. R. L. Guerreiro, S. Abalde-Cela, T. S. Lopes, R. M. Ribeiro, J. M. V. Cunha, M. A. Curado, M. Monteiro, A. Violas, A. G. Silva, M. Prado, P. A. Fernandes, B. Vermang, P. M. P. Salomé, *Sol. RRL* 2020, 4, 2000310.
- [12] T. Feurer, P. Reinhard, E. Avancini, B. Bissig, J. Löckinger, P. Fuchs, R. Carron, T. P. Weiss, J. Perrenoud, S. Stutterheim, S. Buecheler, A. N. Tiwari, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2017, 25, 645.
- [13] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2011, 19, 894.
- [14] J. Lindahl, U. Zimmermann, P. Szaniawski, T. Torndahl, A. Hultqvist, P. Salomé, C. Platzer-Björkman, M. Edoff, *IEEE J. Photovoltaics* 2013, 3, 1100.
- [15] S. C. Yang, J. Sastre, M. Krause, X. Sun, R. Hertwig, M. Ochoa, A. N. Tiwari, R. Carron, *Sol. RRL* 2021, 5, 2100108.
- [16] J. Hedstrom, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Klyner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, H. W. Schock, In *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Publ by IEEE, 1993, pp. 364–371.
- [17] G. Rajan, K. Aryal, T. Ashrafee, S. Karki, A. R. Ibdah, V. Ranjan, R. W. Collins, S. Marsillac, In *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2015*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2015.
- [18] G. Rajan, S. Karki, R. W. Collins, N. J. Podraza, S. Marsillac, *Materials (Basel)*. 2020, 13, 4259.
- [19] R. Scheer, H. W. Schock, *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*, Wiley-VCH, 2011.
- [20] C. S. Solanki, H. K. Singh, *Anti-reflection and Light Trapping in c-Si Solar Cells*, Springer, 2017.
- [21] L. Stamenic, E. Smiley, K. Karim, *Sol. Energy* 2004, 77, 37.
- [22] S. A. Boden, D. M. Bagnall, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2010, 18, 195.
- [23] P. Lalanne, J.-P. Hugonin, *J. Opt. Soc. Am. A* 1998, 15, 1843.
- [24] P. B. Clapham, M. C. Hutley, *Nature* 1973, 244, 281.
- [25] Z. W. Han, Z. Wang, X. M. Feng, B. Li, Z. Z. Mu, J. Q. Zhang, S. C. Niu, L. Q. Ren, *Biosurface and Biotribology* 2016, 2, 137.
- [26] P. Centeno, M. F. Alexandre, M. Chapa, J. V. Pinto, J. Deuermeier, T. Mateus, E. Fortunato, R. Martins, H. Águas, M. J. Mendes, *Adv. Mater. Interfaces* 2020, 7, 2000264.
- [27] H. Schiff, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.* 2008, 26, 458.
- [28] J. Krc, M. Sever, A. Campa, Z. Lokar, B. Lipovsek, M. Topic, *Thin Solid Films* 2017, 633, 193.
- [29] M. J. Shin, A. Lee, A. Cho, K. Kim, S. K. Ahn, J. H. Park, J. Yoo, J. H. Yun, J. Gwak, D. Shin, I. Jeong, J. S. Cho, *Nano Energy* 2021, 82, 105729.
- [30] M. A. Garcia, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011, 44.
- [31] J. M. V. Cunha, T. S. Lopes, S. Bose, A. Hultqvist, W.-C. Chen, O. Donzel-Gargand, R. M. Ribeiro, A. J. N. Oliveira, M. Edoff, P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, *IEEE J. Photovoltaics* 2019, 9, 1857.
- [32] K. Oliveira, J. P. Teixeira, W. C. Chen, J. Lontchi, A. J. N. Oliveira, I. Caha, L. D. Francis, D. Flandre, M. Edoff, P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, *IEEE J. Photovoltaics* 2022, 12, 954.
- [33] B. Vermang, J. T. Watjen, C. Frisk, V. Fjallstrom, F. Rostvall, M. Edoff, P. Salome, J. Borme, N. Nicoara, S. Sadewasser, *IEEE J. Photovoltaics* 2014, 4, 1644.
- [34] P. M. P. Salomé, B. Vermang, R. Ribeiro-Andrade, J. P. Teixeira, J. M. V. Cunha, M. J. Mendes, S. Haque, J. Borme, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, J. C. González, J. P. Leitão, P. A. Fernandes, M. Edoff, S. Sadewasser, *Adv. Mater. Interfaces* 2018, 5.
- [35] J. L. Montaño-Priede, J. P. Coelho, A. Guerrero-Martínez, O. Peña-Rodríguez, U. Pal, *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 9543.
- [36] M. Schmid, P. Manley, A. Ott, M. Song, G. Yin, *J. Mater. Res.* 2016, 31, 3273.
- [37] E. Cortés, F. J. Wendisch, L. Sortino, A. Mancini, S. Ezendam, S. Saris, L. De S. Menezes, A. Tittel, H. Ren, S. A. Maier, *Chem. Rev.* 2022, 122, 15082.
- [38] M. Mazzer, S. Rampino, G. Spaggiari, F. Annoni, D. Bersani, F. Bissoli, M. Bronzoni, M. Calicchio, E. Gombia, A. Kingma, F. Pattini, E. Gilioli, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2017, 166, 247.
- [39] Ansys/Lumerical, <https://www.lumerical.com/ansys/>, [accessed in:18/01/2022].

SISTEMAS DE ENERGIA VERDE: MÓDULOS DE BETÃO PARA MICRO GERAÇÃO DE ENERGIA

DAVID ESTEVES¹, RÚBEN PEDROSO¹, JOANA FONSECA¹, JOSÉ GONÇALVES¹, JOÃO SERAFIM², DIANA CORREIA², DANIELA GASPAR², ÂNGELA NUNES²

¹ CeNTI – Centre for Nanotechnology and Smart Materials, V.N. Famalicão, Portugal

² Secil, Companhia Geral de Cal e Cimento, S. A., Setúbal, Portugal

INTRODUÇÃO

A Secil e o CeNTI, encontram-se a desenvolver estruturas de betão inovadoras para aplicações em ambiente urbano de micro geração de energia. A micro geração de energia é uma área de investigação para a qual tem havido um forte investimento, muito impulsionado pelas tecnologias Internet of Things (IoT). No âmbito de um dos subprojectos do Mobilizador Baterias 2030, estão a ser desenvolvidos pavimentos com capacidade de gerar energia para aplicação em infraestruturas urbanas, que vão usar o calor e o movimento presente nas estruturas de betão para gerarem eletricidade.

Os geradores termoelétricos geram eletricidade baseada na diferença térmica entre a superfície do pavimento e o solo, e os geradores piezoelétricos vão transformar energia cinética de peões e veículos em eletricidade.

MICRO GERADORES PIEZOELÉTRICOS

O efeito piezoelétrico consiste na conversão de energia mecânica em energia elétrica devido à interação de átomos com diferentes eletronegatividades dispostos de forma assimétrica. Nas mais diversas aplicações comerciais, o tipo de material piezoelétrico mais utilizado é o titanato zirconato de chumbo (PZT). Este apresenta algumas subcategorias e a mais comum nos dispositivos comerciais é o PZT-5H que tem uma elevada estabilidade e boas características piezoelétricas. Na **Figura 1** é apresentado um esquema representativo da perovskita PZT. O seu carácter piezoelétrico deve-se essencialmente à presença de uma polarização espontânea (P_s) da estrutura para temperaturas inferiores à de Curie (normalmente 350°C). A P_s depende da concentração de iões de Titânio e Zircónio e da temperatura a que está o material.

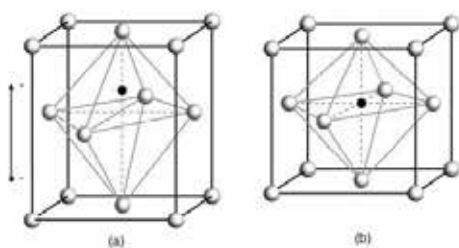


Figura 1 - Estrutura cristalina do PZT. Na esquerda temos a estrutura tetragonal polarizada muito comum para temperaturas inferiores à de Curie (T_c). Na direita temos a estrutura cúbica comum para temperaturas superiores à de Curie (T_c) [1].

MICRO GERADORES TERMOELÉTRICOS

Alternativamente à geração de energia através de vibrações, é possível gerar energia através de gradientes térmicos. Os geradores termoelétricos são dispositivos em estado sólido tendo como vantagens não produzirem ruído, vibrações, e não requererem nenhuma ou muito reduzida manutenção [2-4]. É uma tecnologia particularmente útil para recuperar calor desperdiçado de baixo grau (calor residual), onde métodos como um ciclo de Rankine orgânico não se revelariam eficazes [5-6], ou em situações em que um sistema de geração de energia elétrica mais fiável e isento de manutenção seja desejável [4].

Um gerador termoelétrico é geralmente constituído por elementos de dois tipos de materiais semicondutores, um do tipo p e outro do tipo n . Por norma, e de forma a minimizar os custos, estes materiais têm composições idênticas, sendo apenas dopados de forma diferente [3].

Os elementos do tipo p e do tipo n são organizados em pares. Na versão mais comum de um TEG, vários destes pares são ligados em paralelo do ponto de vista térmico e em série do ponto de vista elétrico [3,4,7], como esquematizado na **Figura 2**.

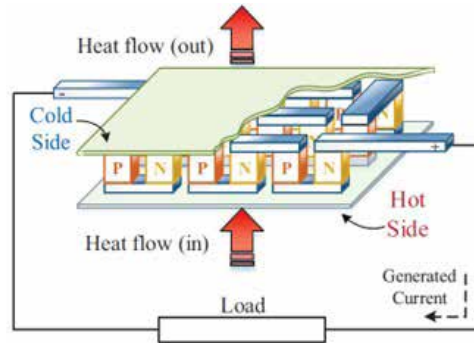


Figura 2. Esquema representativo de um TEG. Este é constituído por elementos termoelétricos do tipo *p* (paralelepípedos a laranja) e do tipo *n* (paralelepípedos a amarelo). Os diferentes elementos encontram-se ligados eletricamente em série e termicamente em paralelo, através de condutores elétricos e placas termicamente condutores e eletricamente isolantes (a verde). Retirado de Dousti M. *et al.*, 2015 [8].

A geração de energia elétrica com recurso a este tipo de dispositivos depende fundamentalmente da diferença de temperaturas entre a face quente e a face fria, sendo que a temperatura da face fria é o segundo fator mais importante no que toca à produção. Assim, a energia elétrica gerada será tanto maior quanto maior for o gradiente de temperatura entre as faces do TEG e menor for a temperatura da face fria.

PRINCIPAIS RESULTADOS PARA OS MICRO GERADORES PIEZOELÉTRICOS

Uma das formas mais comuns de integrar dispositivos piezoelétricos é através do formato de prancha, em que uma das extremidades está fixa, permitindo que a prancha vibre livremente (**Figura 3**). Posto isto, para o desenvolvimento de um micro gerador capaz de gerar energia através de vibrações foram realizados ensaios com dois dispositivos piezoelétricos em formato de prancha, o PPA-1021 e o PPA-1001.

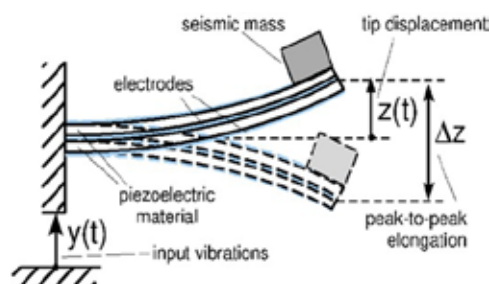


Figura 3. Esquema representativo do funcionamento

de um gerador piezoelétrico do tipo cantiléver [9].

De forma a testar os dispositivos, nos ensaios de caracterização determinou-se a ressonância do PPA-1021 e do PPA-1001 sem massa de prova e com duas massas de prova diferentes (mass1 = 1,03 g e mass2 = 2,23 g). Os ensaios consistiram na aplicação de frequências diferentes pelo gerador AC com aceleração de oscilação constante (aceleração de 1 g) e a medição dos sinais de tensão de saída dos dispositivos pelo osciloscópio. Para os máximos de tensão considerou-se que estes correspondiam a um estado de ressonância, sendo a frequência obtida a frequência natural do dispositivo.

Na **Figura 4** são apresentados os dados obtidos no ensaio realizado. Os valores das frequências de ressonância apresentam estar dentro do intervalo de 50-163 Hz e os valores de tensão pico a pico dos dispositivos estiveram dentro do intervalo de 4-28 V.

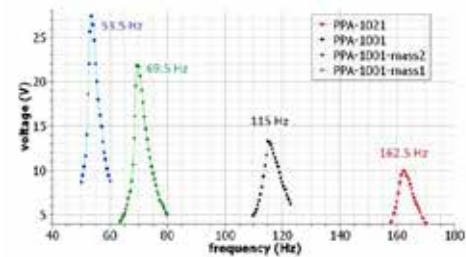


Figura 4. Resultados dos ensaios para determinação das ressonâncias mecânicas de cada dispositivo.

Posteriormente, realizaram-se ensaios com o objetivo de determinar as potências elétricas geradas pelos dispositivos. Para tal foram associadas resistências variáveis em paralelo com os dispositivos piezoelétricos e foi medido o valor eficaz da tensão elétrica nos terminais das resistências com um osciloscópio.

A potência de saída dos dispositivos foi calculada utilizando a expressão:

$$P_{saída} = \frac{V_{RMS}^2}{R}$$

onde V_{RMS} corresponde ao valor eficaz (raiz do valor médio quadrático) da tensão elétrica do dispositivo piezoelétrico e R o valor da resistência de carga do circuito. Para os diferentes sistemas estudados foram determinadas as resistências de carga ótimas, o valor de resistência para o qual o valor de potência gerada foi máximo.

Na **Figura 6** são apresentados os dados obtidos para diferentes sistemas. As potências elétricas máximas dos dispositivos variam entre 0,43 mW e 5,39 mW.

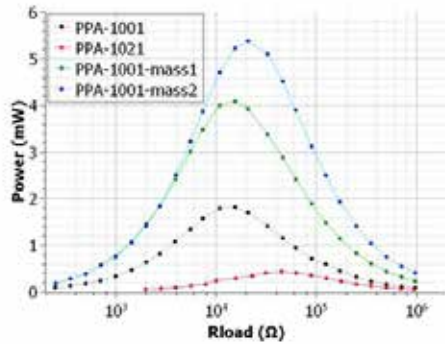


Figura 5. Resultados do ensaio para determinar a potência máxima e da resistência de carga ótima dos diferentes sistemas piezoelétricos estudados.

Os dados obtidos estão em concordância com as conclusões anteriores do estudo de frequências de ressonância. Devido às diferenças geométricas e de densidade entre os dois cantiléveres estudados. O PPA-1021 apresenta uma potência elétrica gerada muito inferior ao PPA-1001, estando ambos nas condições de ressonância mecânica. Assim de uma forma simples o PPA-1021 deforma-se menos e por isso gera menos energia que o PPA-1001. Relativamente à adição de massa de prova, ambos os dispositivos apresentam maiores deformações durante a ressonância e por isso apresentam uma geração de energia elétrica superior.

Com este estudo foi possível identificar as frequências de ressonância dos dispositivos piezoelétricos, e a potência gerada para uma aceleração de 1 g. Foi também possível concluir que para o ajuste da frequência de ressonância é necessário adicionar massas de prova. Este ajuste permite maximizar a potência gerada de acordo com a frequência natural da estrutura de betão.

PRINCIPAIS RESULTADOS PARA OS MICRO GERADORES TERMOELÉTRICOS:

Alternativamente, para a geração de energia por gradientes térmicos foram realizados estudos de integração de módulos termoelétricos em betão. De forma a manter um gradiente de temperatura entre as duas faces do gerador termoelétrico foi analisada o impacto da adição de uma camada de cortiça entre as duas camadas de betão. Neste estudo, a espessura da camada de cortiça variou entre 0 e 15 cm e profundidade da camada de cortiça variou entre 5 e 25 cm de profundidade. Nas

restantes condições, foi considerado um dia típico do mês de janeiro, com emissividade de 0,90 e o gerador termoelétrico foi colocado a 30 cm de profundidade. O esquema representativo do estudo pode ser observado na **Figura 6**.

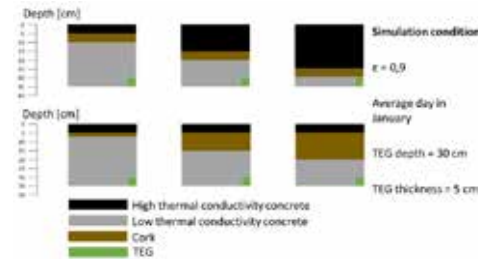


Figura 6. Esquema representativo do estudo da aplicação da camada de cortiça.

A influência da cortiça é bastante benéfica para a produção de energia quando aplicada com 5 cm de espessura de betão de alta condutividade em que com 5 cm de cortiça a energia produzida quase duplica. No entanto, o mesmo impacto não é replicado com espessuras de betão superiores onde com 10 cm de betão na camada superior, o aumento da produção é bastante diminuto e com espessura de 15 cm de betão de alta condutividade a cortiça diminui a produção.

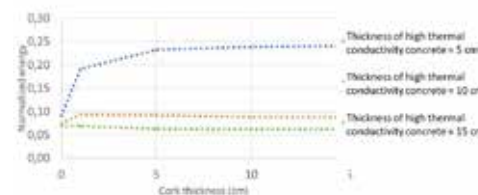


Figura 7. Evolução da produção diária de energia em função da espessura de cortiça para os meses de janeiro e julho com 50 mm de espessura de betão de alta condutividade.

Após o estudo paramétrico foram desenvolvidos e simulados designs 3D. Foram sendo implementados iterativamente diversos componentes e alterações de design no sentido de aumentar o rendimento de produção elétrica.

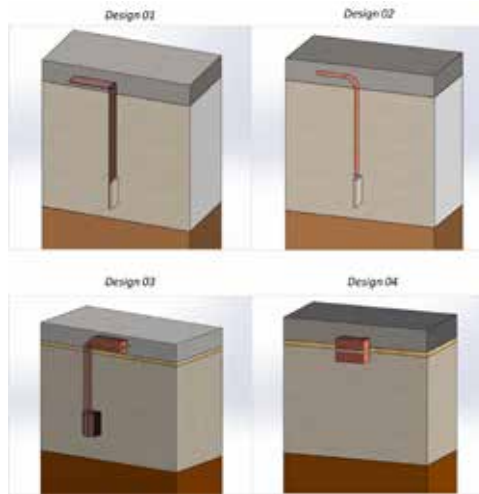


Figura 8. Representação esquemática dos designs de 1 a 4.

Pelos resultados apresentados na **Tabela 1** é possível reparar que todos os resultados com a configuração vertical são bastante semelhantes com diferenças de temperatura inferiores a 1°C . Já em contraste, o Design04 em que não são utilizados heat pipes e apenas se utiliza os dissipadores e a camada de cortiça mantém mais eficazmente a diferença de temperatura entre a face quente e a face fria e o aumento de potência é considerável em comparação aos restantes designs. Com este design verifica-se que a produção elétrica está muito dependente de dois fatores: a área dos dissipadores de calor, quanto maior for a área de contacto com o betão mais fluxo de calor consegue conduzir através do TEG, e a condutividade do betão que devido ao seu relativo baixo valor, cria grandes gradientes de temperatura no seu interior que impedem a utilização total do gradiente disponível entre a camada superior e a camada inferior. Quanto à primeira limitação, o aumento de área dos dissipadores está limitado, por um lado pela quantidade de TEG que se pretende implementar em cada módulo e a relativa interferência que cada dissipador cria nos restantes na sua vizinhança. Por outro lado, dado que os dissipadores têm de ser de cobre ou um material similar, dados os preços atuais, uma análise custo-benefício será de extrema importância. Quanto às propriedades do betão, o betão em análise tem propriedades de um betão típico e existem dados na literatura em que é possível duplicar a condutividade do betão com a adição de vários materiais como grafite, aço em forma de fibra ou pó, ou até fibras de cobre, sem comprometer a integridade estrutural do betão.

Tabela 1. Resumo de resultados para os diferentes designs

Design	Potência máxima (W)	Energia durante um dia (Wh/dia)	Gradiente de temperatura máximo
01	1,7E-4	1,06E-3	0,5
02	9,4E-5	6,36E-4	0,3
03	1,8E-5	1,94E-4	0,2
04	1,7E-3	1,11E-2	1,5

Como o Design04 foi o design que melhor produção obteve com os cálculos realizados para o mês de janeiro, foi realizado um estudo experimental de forma a validar as simulações apresentadas. A comparação entre os resultados de simulação e os dados experimentais é apresentado na **Figura 9**. Sendo possível concluir que o comportamento simulado é bastante semelhante aos resultados experimentais.

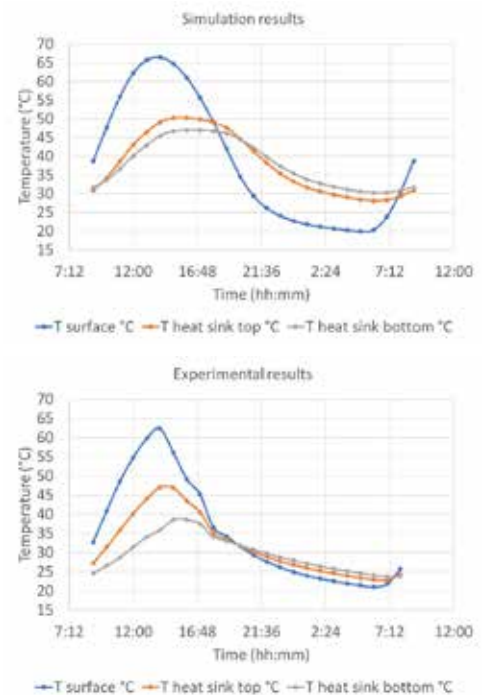


Figura 9. Comparação entre a tensão elétrica gerada simulada com os valores experimentais medidos ao longo de um dia.

CONCLUSÃO

Nesta linha de investigação do projeto Baterias2030 foi realizada a caracterização e desenvolvimento de sistemas micro geradores de energia integrados em módulos de betão.

A vertente com materiais piezoelétricos, mais especificamente, do tipo PZT-5H. Experimentalmente, verificou-se que no caso de dispositivos comerciais em formato de prancha, para acelerações de vibração baixas, estes poderiam gerar uma

potência média entre 1,81 mW e 5,39 mW. A sua integração no betão é apenas parcial, sendo que a zona de fixação da prancha fica integrada em betão, mas a prancha necessita de vibrar livremente para que ocorra geração de energia.

Relativamente à integração de geradores termoelétricos, os resultados da simulação foram importantes de forma a clarificar o impacto dos diferentes materiais no gradiente de temperatura na região do dispositivo termoelétrico. De futuro serão estudadas formas de aumentar o gradiente térmico entre as faces do dispositivo, de forma a aumentar a potência gerada.

AGRADECIMENTOS

Este artigo foi desenvolvido no âmbito do projeto Baterias 2030 (POCI-01-0247-FEDER-046109), cofinanciado pelo Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (COMPETE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER)."

REFERENCIAS

- [1] Ando Junior, O. H., Coelho, M. A. J., Malfatti, C. F., & Brusamarello, V. J. (2014). Proposal of a micro generator piezoelectric for portable devices from the energy harvesting. In International Conference on Renewable Energies and Power Quality (pp. 08-10).
- [2] Rida Y. Nuwayhid, Alan Shihadeh, Nesreen Ghaddar, Development and testing of a domestic woodstove thermoelectric generator with natural convection cooling, Energy Conversion and Management, Volume 46, Issues 9–10, 2005, Pages 1631-1643
- [3] Chen, J.; Li, K.; Liu, C.; Li, M.; Lv, Y.; Jia, L.; Jiang, S. Enhanced Efficiency of Thermoelectric Generator by Optimizing Mechanical and Electrical Structures. Energies 2017, 10, 1329.
- [4] Kanimba E, Tian Z. Modeling of a Thermoelectric Generator Device. Thermoelectrics for Power Generation - A Look at Trends in the Technology, 2016, 18, p. 461
- [5] Nesarajah M, Frey G. Thermoelectric power generation: Peltier element versus thermoelectric generator. IECON 2016 - 42nd Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, Florence, 2016, p. 4252-4257.
- [6] Liu C et al. A 1 kW thermoelectric generator for low-temperature geothermal resources. Transactions - Geothermal Resources Council, 2014, 38, p. 749-754.
- [7] Ahiska R, Dişlitaş S. Microcontroller Based Thermoelectric Generator Application. Journal of Science, 2006, 19, p. 135-141.
- [8] Dousti M et al. Accurate electrothermal modelling of thermoelectric generators. Design, Automation & Test in Europe Conference & Exhibition (DATE), Grenoble, 2015, p. 1603-1606.
- [9] Romani, Aldo, et al. "Joint modeling of piezoelectric transducers and power conversion circuits for energy harvesting applications." IEEE Sensors Journal 13.3 (2012): 916-925.



PERSPETIVAS SOBRE MATERIAIS E TRANSIÇÃO ENERGÉTICA

LUÍS GIL

Investigador Principal Habilitado da Direção Geral de Energia e Geologia
Vice-Presidente do Centro da Biomassa para a Energia
Membro Conselheiro e Especialista em Energia pela Ordem dos Engenheiros

RESUMO

Neste artigo é feita uma análise perspetivista da relação e evolução do conhecimento e interação dos materiais com a transição energética. Esta análise e as perspetivas apresentadas, são considerações de carácter pessoal, baseadas em informação disponível, que não implicam nem definem as posições das instituições representadas pelo autor.

MATERIAIS E TRANSIÇÃO ENERGÉTICA

Estamos numa fase de transição de paradigma energético, disso já ninguém tem dúvida. E a transição energética será apenas sustentável se o uso dos materiais envolvidos for tomado em linha de conta. A energia e os materiais são atualmente dois dos principais focos da Ciência e da Tecnologia nomeadamente devido a preocupações ambientais e de fornecimento, mas também de desempenho em novas aplicações.

Uma das primeiras referências a assinalar neste domínio é um trabalho anteriormente publicado (1) que faz um breve resumo das propostas relacionadas com os materiais para a energia no âmbito de um importante documento, divulgado em junho de 2022, o Materials 2030 Roadmap – draft (2).

Este último documento define as principais áreas de investigação a desenvolver no tema geral dos materiais, definindo várias como prioritárias, das quais, mais especificamente no domínio da energia, se podem destacar as que se seguem (de entre os 9 mercados de inovação em materiais (MIM) identificados), sendo também referenciado o resumo das prioridades identificadas para cada um destes MIM é também apresentado a seguir:

MIM2 - Materiais para o mercado da construção sustentável

- Materiais para maior eficiência energética
- Materiais com e para uma maior

sustentabilidade e circularidade

- Materiais com melhor pegada de carbono a nível de produto e de vida útil
- Materiais com novas funcionalidades / “Smart materials”

MIM 3 - Materiais para o mercado das novas energias

- Materiais avançados para tecnologias de produção de energia renováveis e de baixa emissão de GEEs (Gases de Efeito de Estufa)
- Materiais avançados para armazenamento de energia
- Materiais avançados para transformação sustentável de processos industriais de energia intensiva

MIM 4 - Materiais para o mercado do transporte sustentável

- Materiais para veículos de emissão zero
- Materiais para baterias de estado sólido para veículos elétricos a bateria
- Materiais para sistemas de células de combustível de hidrogénio de custo competitivo para veículos a pilha de combustível e combustão direta de hidrogénio ou outros vetores energéticos renováveis para transporte aéreo e marítimo
- Materiais para motores elétricos
- Diminuição de peso para veículos e aviões mais eficientes
- Materiais para equipamento eletrónico e dispositivos inteligentes para eletrificação, conectividade e controlo

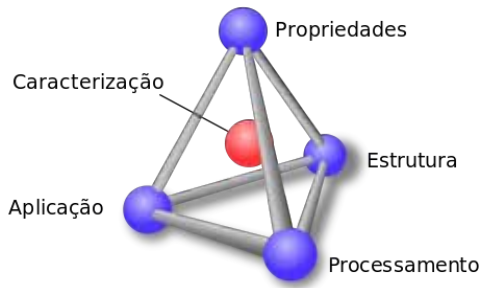


Fig. 1 - Tetraedro de ciência de materiais
(Materials_science_tetrahedron;structure,_
processing,_performance,_and_properties.svg;
Dhatfieldderivative work: Cyberpunk, Public domain,
através da wiki Wikimedia Commons)

Deste modo, algumas análises e considerações assim como linhas de atuação relacionadas com o binómio materiais-energia, tendo a situação europeia como referência e baseadas em (2), são em seguida expressas:

- necessidade de fomentar a utilização de poucos recursos, aumento da eficiência energética e descarbonização do processamento dos materiais em geral, envolvendo, naturalmente, o uso de materiais renováveis, o aumento da durabilidade dos materiais e a circularidade da sua utilização, para além de conceitos como zero-defeitos e otimização de processos;
- sendo que uma percentagem assinalável do consumo total de energia é gasta na fricção, uma fração dessa energia pode ser poupada através da aplicação de novos materiais avançados de fricção e de proteção do desgaste e ainda de novos lubrificantes, com importantes ganhos no uso global de energia (ex. nos transportes, nos aerogeradores);
- a Europa tem sido pioneira no desenvolvimento de materiais para as energias renováveis, mas em alguns casos (por exemplo no fotovoltaico), a China domina o processamento desses materiais, pelo que esta tendência deve ser revertida, pelo menos parcialmente, para reduzir o impacto na logística e aumentar a resiliência e o emprego na UE;
- o documento 2022 IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) sublinha que uma redução absoluta de 25-75% no uso de matérias-primas é indispensável para se atingirem as metas devidas às alterações climáticas, pelo que este deve ser um fator a considerar na produção dos materiais;
- sendo que 97% dos edifícios existentes na UE não são considerados como energeticamente eficientes e que se prevê que 75-85 % deste parque edificado esteja ainda a ser utilizado em 2050, terá que haver uma taxa de renovação acentuada para se conseguir um rápido crescimento na substituição dos ineficientes edifícios carbono-intensivos;
- para isso serão necessárias isolamentos avançados (pe. com materiais de mudança de fase ou aerogéis), iluminação inteligente, janelas inteligentes, estruturas de betão maciço energeticamente eficientes etc.; também importantes serão os materiais para armazenamento de energia, os novos materiais de origem local, materiais avançados para novos sistemas de iluminação, betão de baixo carbono e tecnologias que permitam o prolongamento da vida útil dos materiais de construção e ainda materiais para infraestruturas de produção de energia renovável;
- a título de exemplo: a capacidade prevista de produção de hidrogénio verde na UE é de cerca de 11GW em 2030; o custo do conjunto eletrolítico corresponde a cerca de 45% do custo de capital de um eletrolizador e cerca de 50% do custo desse conjunto eletrolítico é devido aos materiais ativos; pode assim depreender-se a importância económica do fator material neste domínio;
- outro exemplo: na produção de energia eólica, o aerogerador representa mais de 60% do investimento total, sendo o custo do material de mais de 20%, sublinhando-se, mais uma vez a importância da componente material; os desenvolvimentos no domínio dos materiais relacionados (cobre, fibra de vidro e ferro) podem representar até 30% da redução de custos(3); neste caso para além dos aspetos relacionados com a fricção, o desenvolvimento de revestimentos antigelo, o aumento de escala da produção de compósitos e o aumento da resistência à corrosão de componentes nomeadamente em aplicações offshore, assim como o uso de novas composições de terras raras nos magnetos permanentes são absolutamente essenciais;
- na utilização do biometano, contaminantes tais como o siloxano, a corrosão e a resistência à alta temperatura dos queimadores são desafios-chave para os materiais neste mercado; no caso da mistura do hidrogénio com o gás natural, tão necessária à descarbonização do setor

- energético, o problema, por exemplo, de fragilização dos metais tem que ser tomado em linha de conta;
- em 2030 está previsto um mercado global cumulativo de mobilidade a bateria (UE corresponde a cerca de 30%) que corresponde um mercado global de cerca de 230 mil milhões €, do qual ~70% será dedicado a materiais avançados;
 - o domínio das células de combustível está em desenvolvimento também no campo da mobilidade, havendo desafios a nível dos materiais: revestimentos energeticamente eficientes, redução do uso de materiais críticos e/ou preciosos, aumento do tempo de vida útil das pilhas de combustível, redução do fenómeno de fragilização provocado pelo hidrogénio, melhoria do desempenho a nível da corrosão e envelhecimento, juntas e vedantes avançados;
 - estando a eletrificação da mobilidade associada ao uso de motores elétricos, são necessários novos magnetos permanentes (ex. reciclados, com baixo teor de terras raras...), havendo também oportunidades para materiais avançados e para o fabrico aditivo de componentes magnéticos macios;
 - a redução do peso dos materiais também pode desempenhar um papel assinalável para a descarbonização da mobilidade, nomeadamente no transporte terrestre e aéreo;
 - os novos sistemas de propulsão aeronáutica a ser desenvolvidos (ex. híbrido-elétrico e com base em hidrogénio) terão necessidade de novos materiais e processos de produção que ultrapassem a tecnologia existente, nomeadamente devido a temperaturas criogénicas e muito altas.



Fig. – Logotipo do IPCC (Wikimedia Commons).

Os materiais necessários para uma energia de baixo carbono podem ser encontrados no EMIRI Roadmap (1)(2) (4) em que as prioridades são divididas nas 3 áreas seguintes, cuja descrição mais pormenorizada pode ser consultada em (a):

- Materiais avançados para tecnologias energéticas de baixa emissão de GEEs (solar fotovoltaico, CSP, eólica,

bioenergia, geotérmica...);

- Materiais avançados para armazenamento de energia para facilitar a integração das energias renováveis;
- Materiais avançados para a transformação sustentável de processos industriais intensivos em energia.

A Energy Materials Industrial Research Initiative (EMIRI), uma iniciativa e associação pan-europeia que trabalha para o futuro dos materiais avançados para uma energia de baixo carbono identificou em 2016 os seguintes números-chave, a ter em mente (5):

1. >4 mil milhões € de venda de materiais avançados para a energia;
2. >400 milhões € de investimentos em pesquisa e inovação em materiais avançados para a energia;
3. >20 000 empregos diretos na produção de materiais avançados para a energia;
4. >4000 investigadores envolvidos em pesquisa e inovação em materiais avançados para a energia.

A Comissão Europeia, através da sua Direção Geral de Investigação e Inovação, preparou uma publicação (6) intitulada “100 Radical Innovation Breakthroughs for the future”. Neste trabalho foi efetuada uma extensa pesquisa automatizada via algoritmos da literatura científica e técnica recente, incluindo patentes, “filtrada” por painéis de peritos, pesquisa essa que foi combinada com uma revisão de importantes projetos de prospetiva a nível mundial. Dessa seleção global que foi dividida por grandes áreas, pode fazer-se uma seleção das tecnologias, materiais e produtos no âmbito dos “materiais & energias renováveis, de baixo carbono e/ou não carbónicas” de algum modo relacionados, que podem promover uma transição radical a esse nível. Os resultados podem ser avaliados em relação ao seu impacto futuro a nível de criação de valor global e em termos de maturidade corrente, potencial de difusão a longo prazo e capacidade de investigação e inovação a nível europeu. Os materiais/tecnologias apresentados possuem diferentes graus de maturidade, mas na análise efetuada em (6), foram considerados como tendo potencialidade no futuro. São apontadas algumas áreas de avanço/inovação disruptivas, como a impressão 4D, materiais inteligentes programáveis que podem alterar a sua configuração geométrica de forma controlada, reversível ou irreversível, metamateriais, autorreparação

de materiais, pós nanogalvânicos de alumínio para a produção de hidrogénio, nanocristais para armazenamento de energia e materiais para termoelectricidade. Muitas destas tecnologias estão relacionadas com pequenas produções de energia (microgeração), de forma descentralizada e autónoma, mas que permitem uma alargada e multifacetada utilização, contribuindo para uma menor pressão sobre a rede e para uma sociedade de baixo carbono.

De modo a corresponder à procura crescente de energia sustentável, são necessários sistemas de armazenamento de energia com maiores densidades energéticas, sendo este um campo fundamental da investigação em desenvolvimento, que se alarga também aos materiais piezoelétricos. Novos dispositivos de produção e armazenamento de energia, como os supercondensadores, têm sido uma importante área de pesquisa devido à sua rapidez de carga/descarga, elevada densidade energética e vida longa. Também a pesquisa relacionada com as melhorias de desempenho das perovskites, uma nova classe de materiais, que tem emergido como uma alternativa promissora ao silício para as células fotovoltaicas, e da utilização de materiais à escala nanométrica tem prosseguido intensamente. O mesmo se passa com a procura de alternativas às baterias de ião de lítio. Novos materiais associados a novas ou melhoradas vias de produção de hidrogénio como vetor energético, têm sido também preocupação dos investigadores. O grafeno, devido à sua boa condutividade elétrica, elevada área superficial e excelente estabilidade, tem tido também destaque nos estudos relacionados com os materiais para fins energéticos.

Sabemos que alguma indústria ligada à produção de materiais é consumidora de calor de alta temperatura e tem vindo a enfrentar problemas graves devido ao aumento do custo do gás natural e outros combustíveis (ex. cerâmicas). Para estas indústrias uma possível solução seria a da utilização do calor de processo de alta temperatura baseada em tecnologia solar de concentração, podendo aqui referir-se como exemplo da aplicação desta tecnologia a produção de cimento com energia solar (Synhelion), o designado clínquer solar ($T > 1500^{\circ}\text{C}$) (7).

É considerado que uma das formas mais evidentes para a mudança do paradigma energético é a eletrificação da economia

baseada na produção de energia por via renovável. O caso da mobilidade é apenas um, mas importante, exemplo deste facto. A eletromobilidade requer uma variedade de matérias-primas, nomeadamente metais e terras raras, algumas das quais apenas disponíveis em quantidades limitadas (8). Por isso é absolutamente necessário desenvolver tecnologias que se baseiem em novos materiais que não sejam críticos. Esta deve ser, sem dúvida alguma, uma prioridade.



Fig. – Exemplo de eletromobilidade (Julian Herzog, CC BY 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>>, via Wikimedia Commons)

Existem vários tipos de bateria, sendo as mais conhecidas as de ião de lítio. Tendo em vista obviar as grandes quantidades de lítio necessárias e alguns problemas de segurança, autonomia, carregamento e fiabilidade deste tipo de baterias, foram desenvolvidas baterias com eletrólitos sólidos à base de sódio, elemento muito mais comum e barato. Estas novas baterias apresentam maior segurança, são mais baratas, tem maior fiabilidade e carregam muito mais rapidamente. Além disso, poderão permitir que não sejam necessários tantos carregadores para veículos dado que um carregador pode abastecer mais viaturas por unidade de tempo, com a poupança de materiais associada.

Apenas a título de exemplo, saliente-se que um carro elétrico típico incorpora cerca de 8-9 kg de lítio, que é utilizado nas baterias. Mas este não é a única matéria-prima importante para a eletromobilidade. Os motores síncronos de íman permanente contêm vários metais da família das terras raras, que estão na lista das matérias-primas críticas da Comissão Europeia. Um BEV (Battery Electric Vehicle) usa 2-3 kg apenas de neodímio (terra rara). São necessários cerca de 70 kg de cobre para um veículo destes, cerca de três vezes o que é necessário para um veículo com motor de combustão. Com o cobalto essa diferença é ainda mais acentuada. Para além do cobalto, são também usados níquel, manganês, grafite e terras raras. E

estimava-se, há poucos anos, que em 2040 o parque automóvel para a UE-27 mais UK viesse a atingir 312 milhões de viaturas (9). Assim, outro importante aspeto a ter em mente e que é absolutamente fundamental nestes tempos tão geoestrategicamente conturbados, tem a ver com o fornecimento das matérias-primas necessárias para a produção dos materiais tão necessários a transformação tecnológica associada à transição energética. Esta última requer, assim, por exemplo, quantidades substanciais de materiais minerais críticos (ex. cobalto, manganês, terras raras), cujo mercado se prevê que cresça várias vezes nos próximos anos, sendo imperativo diminuir a dependência da UE destes materiais, pelo que os conceitos de reutilização e reciclagem (com oportunidades assinaláveis numa perspetiva de urban mining e de economia circular), assim como os do prolongamento de tempo de vida útil, terão muita importância.

De referir ainda que existem algumas tecnologias de produção de energia renovável que não dependem ou dependem muito pouco destes materiais críticos, dando apenas como por exemplo o CSP (Concentrated Solar Power), sendo a aposta nestas estratégica.



Fig. – World Mining map (2009).
(KVDP, Public domain, via Wikimedia Commons)

Relativamente à reciclagem de alguns componentes de sistemas/equipamentos usados na produção de eletricidade de origem eólica ou solar fotovoltaica, que se impõe com o fim de vida crescente dos sistemas e equipamentos que foram instalados nos anos 80 e 90, de forma a conseguir uma solução sustentável e circular adequada, deixam-se aqui as seguintes referências (9)(10), para uma consulta mais pormenorizada.

Há que evitar a dependência de recursos e tecnologia de terceiros. Por exemplo, com a guerra na Ucrânia ficou exposta a dependência europeia do fornecimento de alguns metais da Rússia. Por isso, serão necessários a diversificação e o uso de materiais secundários, e desenvolver tecnologias que recorram preferencialmente a materiais “democráticos”, ou seja, abundantes e não

concentrados geograficamente.

Citemos alguns exemplos do aqui afirmado. Prevê-se que as reservas mundiais de lítio sejam suficientes, mas este provém sobretudo do Chile, Austrália, Argentina e China (Portugal também tem reservas). No entanto, prevê-se que a sua procura aumente cerca de 4 vezes até 2030. No que se refere ao cobalto, cerca de metade provém do Congo, onde a sua exploração mineira é problemática e prevê-se que as suas reservas durem apenas onze anos. O níquel é outro problema, pois a Rússia é um dos maiores exportadores deste metal. O praseodímio e disprósio (terras raras) usados nos magnetos permanentes dos motores elétricos têm origem quase exclusivamente na China que tem as maiores reservas e produção de materiais processados, sendo este país também responsável pelo fornecimento de cerca de 70% da grafite, outro material crítico, utilizado como suporte condutor de elétrodos de baterias. Assim, podemos estar a passar de um paradigma de dependência dos países produtores de gás e de petróleo, para outro em que somos dependentes dos donos das reservas de matérias-primas críticas (8).

Existe também a perspetiva de que a reciclagem venha a fornecer grande parte das matérias-primas necessárias para produzir materiais para fins energéticos. Mas, deve ter-se em mente que é muito complexa a reciclagem de produtos nos quais pequenas quantidades de vários metais estão presentes, próximos uns dos outros, ligados em revestimentos ou coberturas, ou presentes como ligas. Temos aqui mais um campo que deve ter a atenção focada dos cientistas e especialistas neste domínio.

CONCLUSÕES

É de salientar que a transição energética também inclui a transição para uma redução no uso dos materiais, reduzindo o impacto negativo das indústrias intensivas em energia e dando segurança no que se refere ao fornecimento desses materiais. A produção de energia por via renovável é mais democrática e barata, mas há outro nível de dependência e de perspetiva de custos acrescidos.

Assegurar um fornecimento suficiente de matérias-primas/materiais que vá de encontro à procura, é uma necessidade económica, mas que está também

relacionada com o modo de vida e o bem-estar das populações. Os aspetos logísticos e geoestratégicos associados ao fornecimento das matérias-primas necessárias para os materiais usados nas tecnologias energéticas do presente e do futuro, são um aspeto crucial na orientação da pesquisa de materiais que não padeçam de alguns dos problemas que foram abordados.

Existem e estão a ser desenvolvidos enormes avanços a nível dos materiais para a energia. Este trata-se, sem dúvida, de um campo dos mais dinâmicos a nível de I&D e de inovação, até porque nos encontramos agora numa altura de mudança de paradigma energético. Os contributos têm chegado dos mais variados grupos de investigação, frequentemente através da colaboração de vários destes grupos. Muitos dos trabalhos estão ainda numa fase inicial da investigação, sendo necessário um maior aprofundamento para a passagem à fase de aplicação industrial. Porém outros estão já próximos e os prazos para este “salto” têm sido encurtados face à premência dos temas.

Na Europa existem fortes capacidades industriais a nível dos materiais avançados para a energia, existindo um número importante de stakeholders no campo industrial e da investigação, que podem e devem ser “utilizados”. A SPM, integra nos seus associados especialistas que poderão dar um contributo assinalável neste domínio.

A SPM tem diversas iniciativas no seu domínio de atuação estando dividida em diversas Divisões, entre as quais a Divisão de Materiais e Energia. Uma das atividades desta Divisão é a de gerir uma rede de informação denominada REMATE – REde de MATeriais e Energia, que coleta a mais recente informação científica e tecnológica relacionada com o binómio Materiais-Energia e a divulga pelos seus associados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) L. Gil, “Os materiais para a energia no Materials 2030 Roadmap”, Renováveis Magazine, Nº51, 3º trim. 2022, p.30-33.
- (2) Materials 2030 Roadmap; <https://prod5.assets-cdn.io/event/7788/assets/8344205751-b86a937e20.pdf>
- (3) Wind turbine cost reduction: A detailed bottom-up analysis of innovation drivers; A. Elia, M. Taylor, B. Ó Gallachóir, F. Rogan; Energy Policy 147, 111912 (2020).
- (4) Advanced materials for clean and sustainable energy and mobility – EMIRI key R&I priorities, september 2019; <https://emiri.eu/wp-content/uploads/2021/07/EMIRI-Technology-Roadmap-September-2019-cond-1.pdf>
- (5) F. Stassin, Input by EMIRI on Action 4 of Integrated SET Plan, European Union Steering Group for SETs, Brussels, 2016.
- (6) Warnke P. et al., 100 Radical Innovation Breakthroughs for the Future, European Commission - Directorate-General for Research and Innovation, Luxembourg, 2019.
- (7) <https://www.cemex.com/-/cemex-and-synhelion-achieve-breakthrough-in-cement-production-with-solar-energy>
- (8) <https://executivedigest.sapo.pt/havera-materias-primas-suficientes-para-a-mudanca-de-paradigma-energetico/>
- (9) L. Gil, C. Nogueira, “Reciclagem de componentes de sistemas de produção de eletricidade de origem eólica ou solar”, Renováveis Magazine, Nº 41, 1º trim. 2020, p. 26-30.
- (10) L. Gil, J. Isidro, “O fim de vida dos módulos fotovoltaicos”, Renováveis Magazine, Nº 39, 2019, p. 36-40.

INSPEÇÃO TERMOGRÁFICA EM PARQUES FOTOVOLTAICOS COM RECURSO A VEÍCULOS AÉREOS NÃO TRIPULADOS (VANT/DRONES) THERMOGRAPHIC INSPECTION FOR PHOTOVOLTAIC PLANTS USING UNMANNED AERIAL VEHICLES (UAV/DRONE)

TIAGO TEIXEIRA E MODESTO DE MORAIS

Instituto Eletrotécnico Português, Matosinhos, Portugal, tpt@iep.pt e cm@iep.pt

Resumo: A necessidade de se proceder à descarbonização das atividades humanas obriga a que, para além de outros caminhos que não são o objeto de análise neste artigo, se faça uma forte aposta no desenvolvimento e implementação de tecnologias com vista à produção de energia sustentada em fontes renováveis. Com este enquadramento, tem-se investido cada vez mais em tecnologias que fazem o melhor aproveitamento possível da radiação solar, nomeadamente a tecnologia fotovoltaica. Porém, como naturalmente acontece com a exploração de todas e quaisquer tecnologias, no curso da sua vida desenvolvem-se anomalias que devem ser objeto de atenção para se impedir que as mesmas impactem de forma relevante o seu desempenho na produção de energia. Neste contexto, os módulos fotovoltaicos, por estarem fortemente expostos aos agentes atmosféricos, são os principais atores responsáveis pelo bom ou mau desempenho global do sistema. Este artigo discute a realização de inspeções termográficas em parques fotovoltaicos fazendo uso de Drones – Unmanned Aerial Vehicle (UAV). O principal objetivo deste texto é expor grandes vantagens, mas também os constrangimentos relacionados com o uso de Drones em processos de inspeção em parques solares. Efetivamente, trata-se de uma abordagem robusta e muito fiável que poupa imenso tempo no processo de controlo da qualidade em parques solares, mas ao mesmo tempo, dada a cada vez maior dimensão dos ativos solares, o tratamento da informação recolhida está a tornar-se o fator de grande constrangimento, o que torna urgente a utilização de ferramentas de tratamento de dados fortemente automatizadas, nomeadamente com recurso a inteligência artificial. Neste texto também descrevemos, de um modo geral, como se atribui níveis de gravidade aos defeitos capturados nas imagens termográficas adquiridas, isto com o intuito de se determinar que medidas devemos preconizar para colmatar estas mesmas anomalias.

Abstract: *The need to proceed with the decarbonization of human activities requires that, in addition to other paths that are not the object of analysis in this article, a strong commitment be made to the development and implementation of technologies aimed at the production of sustained energy from renewable sources. With this framework, more and more investments have been made in technologies that make the best possible use of solar radiation, namely photovoltaic technology. However, as naturally happens with the exploitation of any and all technologies, anomalies develop over the course of their lives that must be the object of attention to prevent them from significantly impacting their performance in energy production. In this context, photovoltaic modules are, because they are strongly exposed to atmospheric agents, the main actors responsible for the good or bad overall performance of the system. This article discusses the performance of thermographic inspections in photovoltaic parks using Drones – Unmanned Aerial Vehicle (UAV). The main objective of this text is to expose the great advantages, but also the constraints related to the use of Drones in inspection processes in solar parks. Effectively, it is a robust and very reliable approach that saves a lot of time in the quality control process in solar parks, but at the same time, given the ever-increasing size of solar assets, the processing of collected information is becoming increasingly difficult. This is a major constraint, which makes it urgent to use highly automated data processing tools, in particular using artificial intelligence. In this text we also describe, in a general way, how levels of severity are attributed to the defects captured in the acquired thermographic images, this with the intention of determining what measures we should recommend to overcome these same anomalies.*

Palavras-chave: Drone, Energia Solar, Sistema Fotovoltaico, Inspeção Termográfica, Manutenção, Inteligência Artificial



1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 10 anos, por via de uma dramática e sustentada redução dos custos de produção, o eólico e o solar fotovoltaico tornaram-se as tecnologias de produção de eletricidade renovável mais competitivas do mercado [1]. Efetivamente, é notável a aposta na produção de energia elétrica proveniente de fontes renováveis com baixa emissão de gases com efeito de estufa (GEE), nomeadamente o solar fotovoltaico que, pela sua maior simplicidade na logística associada à sua instalação, operação e manutenção (O&M), se tem afirmado como uma das opções mais requisitadas do ponto de vista global [2]. Efetivamente a utilização da tecnologia fotovoltaica afirmar-se-á como um dos fatores absolutamente críticos para o desenvolvimento e promoção de conceitos como o da produção e consumo distribuídos em larga escala, em conjugação com sistemas de mini e micro armazenamento (Virtual Power Plants - VPP), com uma consequente redução da pressão sobre a solicitação das redes de transporte e distribuição de eletricidade, contribuindo-se, desta forma, para a redução da dependência de fontes de energia fóssil e, ao mesmo tempo, garantindo-se uma maior segurança do abastecimento. A par disto e, apesar da produção mundial de eletricidade recorrendo a sistemas fotovoltaicos ser, ainda, absolutamente marginal quando comparada com as necessidades totais de energia a nível global [3], o seu mercado tem crescido e o seu potencial é extremamente relevante.

Como já referimos, os sistemas de produção de energia elétrica por via de sistemas fotovoltaicos não requerem uma manutenção dispendiosa nem difícil, porém, dependendo da sua localização e dimensão, necessitam de cumprir com certas exigências específicas e diferenciadas no contexto da sua Operação e Manutenção (O&M) [4].

Há muitos tipos de avaliações que podem ser feitas aquando da exploração de uma Central Fotovoltaica. Porém, de todas estas avaliações, a inspeção termográfica com Drone é aquela que permite perceber melhor o estado de conservação e manutenção de um ativo fotovoltaico [6]. Efetivamente, são inúmeros os eventos/defeitos que podem ser localizados, identificados e classificados nos módulos fotovoltaicos inseridos num parque solar. Como será espectável, estes defeitos terão como consequência, uma natural

quebra de produção de energia elétrica e, consequentemente, uma perda da rentabilidade da central fotovoltaica [4]. Na **Figura 1**, com recurso à termografia, apresenta-se um exemplo de deteção de defeitos em módulos fotovoltaicos, o qual não será visível através de uma inspeção visual à superfície desse mesmo módulo solar.



Fig.1.a: Imagem com radiação visível

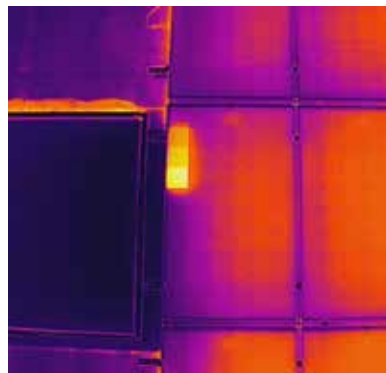


Fig.1.b: Imagem com infravermelho térmico

Figura 1 – Utilização de termografia na localização de Pontos Quentes (Hotspots) em Módulo Fotovoltaicos.

2. DEFEITOS COMUNS NOS MÓDULOS FOTOVOLTAICOS

Os módulos fotovoltaicos, à imagem de qualquer outro equipamento optoelectrónico, são passíveis de desenvolver modos de falha, essas que podem ocasionar a degradação da quantidade de energia que conseguem subministrar ou até podendo acontecer a total interrupção do seu funcionamento de energia. Nos módulos solares, por serem equipamentos sem partes móveis, as suas falhas mais frequentes são derivadas das condições de instalação, operação e manutenção (estas fortemente influenciadas pelas condições ambientais e elétricas do contexto). A maior parte dos defeitos/falhas desenvolvidos são de difícil

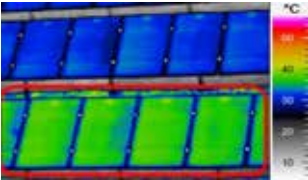
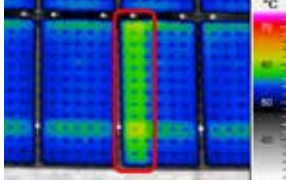
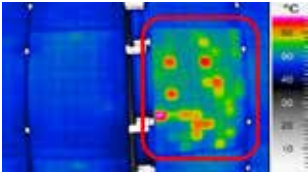
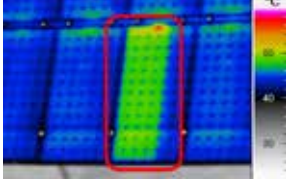
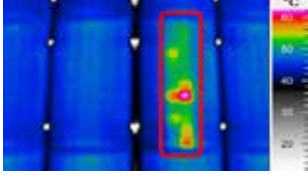
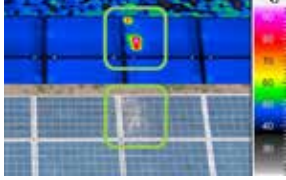
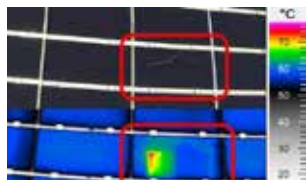
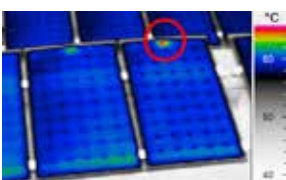
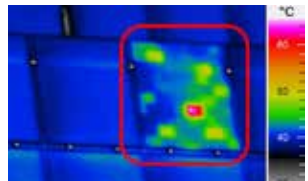

visualização por observação simples, sendo imprescindível a utilização de tecnologias que os consigam detectar de forma rápida e eficaz, como por exemplo, a termografia [7]. O parâmetro mais importante a ser estudado aquando da realização de uma termografia é a distribuição de temperatura, assim sendo, a temperatura de um painel fotovoltaico é consequência do balanço entre a irradiação solar que incide, a corrente elétrica que flui e as condições ambientais circundantes. A temperatura de operação de uma célula fotovoltaica é uma variável importante que deve ser tida em atenção uma vez que influencia significativamente as características elétricas da operação dos módulos solares. O aumento da temperatura provoca uma diminuição proporcional na tensão de saída e um pequeno incremento na corrente, para baixos valores de tensão. Estes fatores conduzem a uma diminuição

no ponto máximo de potência dos módulos fotovoltaicos sujeitos a essas condições, causando, assim, uma perda no rendimento da conversão de energia [8].

Antes de se iniciar uma inspeção termográfica, existem dois passos que devem ser executados: Primeiramente deve ser realizada uma inspeção visual a todos os módulos fotovoltaicos para se identificarem situações potencialmente anormais e, de seguida, validam-se os parâmetros operacionais dos módulos solares nas condições ideais de funcionamento: a irradiação solar (1000 W/m^2) e a temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) [9].

Na **Tabela 1** encontram-se todos os tipos de defeitos passíveis de serem identificados em módulos fotovoltaicos.

Tabela 1 - Anomalias nos Módulos Fotovoltaicos [10]

Strings e Módulos	Defeito	Strings e Módulos	Defeito
	Módulos em Circuito Aberto <i>Modules in Open Circuit</i>		1x Substring em Circuito Aberto <i>1x Substring in Open Circuit</i>
	Módulo em Curto-Circuito <i>Module in Short Circuit</i>		2x Substrings em Circuito Aberto <i>2x Substrings in Open Circuit</i>
	Substring em Curto-Circuito <i>Substring in Short Circuit</i>		Módulos com Sujidade <i>Modules shaded by dirt</i>
	Módulos de Película Fina com Vidro Partido <i>Thin film module with broken front glass</i>		Caixa de Junção do Módulo Sobreaquecida <i>Heated module junction box</i>
	Módulo de Silício Cristalino com Vidro Partido <i>Crystalline Si Module with Broken Glass</i>		Ponto Quente <i>Hotspot</i>

Os defeitos, dependendo da sua tipologia e temperatura, podem apresentar diferentes graus de severidade. A **Tabela 2** representa as classificações que se podem atribuir aos defeitos e as medidas que devem ser tomadas para colmatar essas anomalias.

Tabela 2 - Descrição dos Níveis de Anormalidade [4]

Nível de Anormalidade:	Grau de Severidade:	Ações:
Nível I	Baixo	O defeito deve ser revisto na inspeção seguinte.
Nível II	Médio	Deve-se acompanhar o desenvolvimento do defeito e, se possível, reparar o mesmo.
Nível III	Alto	Deve-se proceder à reparação imediata do defeito.

De ressaltar que, para a realização destas inspeções, há critérios que devem ser cumpridos segundo a norma IEC 62446-3 TS: *Photovoltaic (PV) Systems – Requirements for Testing and Maintenance – Part 3: Outdoor Infrared Thermography of Photovoltaic Modules and Plants* [10].

Para se definir a criticidade de um defeito, há cálculos que devem ser feitos aquando do estudo de uma imagem termográfica. A **Tabela 3** enuncia o nível de severidade correspondente a cada valor de temperatura, para cada tipo de defeito.

Numa primeira fase, temos de calcular ΔT , que corresponde à diferença entre a temperatura funcional (T_f) e a não funcional (T_{nf}), isto é, a temperatura do módulo fotovoltaico sem defeitos e com defeitos, respetivamente, em graus Celsius. Como estamos a falar de diferenças de temperatura, $\Delta T(K) = \Delta T(^{\circ}C)$. Logo, temos que:

$$\Delta T = T_{nf} - T_f \quad (1)$$

De seguida, com os valores de Irradiância medidos no local e no momento da inspeção, I_{local} (W/m^2) e o valor de Irradiância ideal, I_{ideal} (W/m^2), calcula-se o Fator de Correção (β). Tendo em conta que o valor ideal de Irradiância é de $1000 W/m^2$ e que o valor de $I_{local} \geq 600 W/m^2$, então teremos que:

$$\beta = (I_{ideal}) / I_{local} \quad (2)$$

Após obtermos o valor do fator de correção β , vamos corrigir o valor de ΔT obtido anteriormente, uma vez que o mesmo foi calculado com os valores de temperatura

“não ideais”, assim teremos:

$$\Delta T_{corrigido} = \beta \times \Delta T \quad (3)$$

Após efetuarmos este cálculo correção, $\Delta T_{corrigido}$, consultamos a **Tabela 3**, de modo a classificarmos o defeito quanto à sua severidade.

Tabela 3 - Nível de Anormalidade correspondente a cada $\Delta T_{corrigido}$ para cada tipo de Defeito [10]

Defeito/Nível de Anormalidade:	1	2	3
Módulo em Circuito Aberto	<2°C	2°C-7°C	>7°C
Módulo em Curto-Circuito	<2°C	2°C-7°C	>7°C
1x Substring em Circuito Aberto	<4°C	4°C-6°C	>6°C
1x Substring em Circuito Aberto	<4°C	4°C-6°C	>6°C
Ponto Quente (Hotspot)	<10°C	10°C-40°C	>40°C
Caixa de Junção Sobreaquecida	<3°C	3°C-4°C	>4°C
Substring em Curto-circuito	<2°C	2°C-7°C	>7°C
Módulos com Vidro Partido	-	-	>0°C

3. INSPEÇÃO TERMOGRÁFICA COM DRONE

De fato, a execução de inspeções termográficas com Drone é o tipo de solução que permite desenvolver a melhor abordagem, tanto para permitir uma inspeção visual como termográfica, ambas convenientemente sistematizadas. A possibilidade de se gerar a localização georreferenciada de todos os elementos físicos, dos quais se fez a aquisição de imagens, permite determinar a localização, com a exatidão necessária, das eventuais anomalias detetadas, com registo fotográfico e/ou vídeo e a posterior análise de potenciais defeitos encontrados [4]. Este serviço, apresenta-se como uma enorme vantagem, uma vez que se poderá realizar a inspeções em locais de difícil acesso e/ou em locais de grande dimensão, num intervalo de tempo bastante confortável [11]. O uso de Drones também garante a segurança dos trabalhadores, uma vez que minimiza a realização de trabalhos em altura e elimina os riscos inerentes à deslocação no espaço da própria instalação [12].

A termografia é uma ferramenta consolidada em ensaios não destrutivos, ou seja, não apresenta quaisquer riscos ou perigo para com o objeto de estudo [13], neste caso, os módulos solares fotovoltaicos.

Porém, não é qualquer Drone que nos permite fazer este tipo de avaliações. Efetivamente, para se realizar este tipo de inspeções recomenda-se o uso de UAV's com câmaras termográficas de alta resolução e sensibilidade incorporadas e, com sistemas de estabilização de imagem ativos [4]. É verdade que se consegue realizar uma avaliação termográfica num parque solar com uma simples câmara termográfica de mão, mas, para parques com alguns milhares de módulos solares, esse trabalho dificilmente será executado em tempo útil.

Normalmente, a avaliação das imagens termográficas capturadas é desenvolvida de forma manual por um operador treinado. Porém, à medida que os parques solares vão aumentando a sua dimensão, essa avaliação manual torna-se demorada e dispendiosa. Por esse motivo, surge o desenvolvimento de ferramentas de software capazes de segregar as imagens com defeitos, identificar os tipos de defeitos presentes nas imagens e proceder à classificação desses mesmos defeitos quanto à sua severidade. Esse trabalho de reconhecimento e classificação só é possível com recurso a ferramentas de inteligência artificial como a que se relata no artigo "A Deep Learning Approach for PV Failure Mode Detection in Infrared Images: First Insights"[6].

Na **Figura 2** esquematizamos o procedimento de uma inspeção termográfica recorrendo a um UAV. Estas inspeções combinam, normalmente, imagens termográficas com imagens de luz visível e, cada fotografia contém meta-dados sobre a temperatura e geolocalização.



Figura 2 - Ilustração do procedimento para uma inspeção termográfica com UAV.

Aqui é importante referir que os voos e a aquisição de imagens acontecem de forma automática em planos de voo previamente estabelecidos. As imagens recolhidas apresentam sempre um nível de sobreposição estabelecido e as alturas dos voos, em relação ao solo, são estabelecidas para garantir uma resolução em pixéis por unidade de comprimento conformes

com o estabelecido nas recomendações normativas.

3.1 Outros Métodos de Inspeção e Validação em Parques Solares

Como foi salientado anteriormente, são diversos os defeitos que podem ser observados numa inspeção termográfica. Porém, para a validação da origem desses mesmos defeitos são realizados outros ensaios tais como, a medição das curvas I-V, a eletroluminescência, o cálculo da eficiência dos inversores, diversas inspeções elétricas em corrente contínua e alternada (baixa e média tensão) e também se fazem avaliações estruturais aos sistemas de suporte dos módulos fotovoltaicos (para garantir a estabilidade estática e dinâmica dos suportes dos módulos solares). Sendo que todos estes ensaios são sempre não destrutivos [5].

Na **Figura 3** temos um exemplo de um teste de eletroluminescência realizado a um módulo em curto-circuito. O teste de eletroluminescência consiste na aplicação direta de corrente no módulo e depois capturar as emissões resultantes com uma câmara infravermelhos SWIR (comprimento de onda entre 900nm a 1700nm) [14]. Frequentemente, numa imagem resultante de uma inspeção por eletroluminescência, a intensidade da luz resultante é diretamente proporcional à corrente que percorre as células, assim, todas as partes eletricamente inativas dentro de um módulo ou célula são retratadas como áreas mais escuras [7].

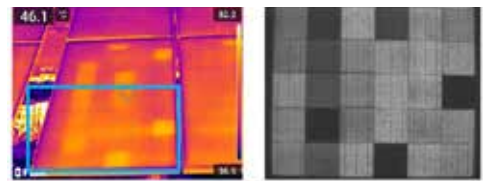


Figura 3 - Eletroluminescência realizada a um Módulo em Curto-Circuito

3.2. Análise de um Caso Prático de Avaliação Termográfica

Nas **Figura 4** é possível observar uma substring em circuito aberto, capturada pela câmara termográfica de um Drone DJI MAVIC 2 Enterprise Advanced, numa grande central fotovoltaica.

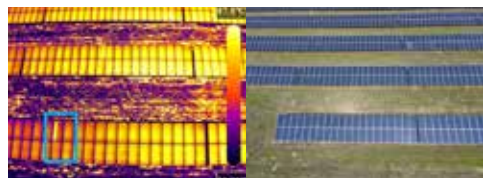


Figura 4 - Imagens com Defeito de um Módulo Fotovoltaico

No dia da inspeção a irradiação incidente nos módulos solares (I_{local}) era de 850 W/m^2 e as temperaturas: $T_f=37,4^\circ\text{C}$ e $T_{\text{nf}}=42,1^\circ\text{C}$.

$$\Delta T = T_{\text{nf}} - T_f = 42,1^\circ\text{C} - 37,4^\circ\text{C} = 4,7 \text{ K}$$

$$\beta = (I_{\text{ideal}}) / I_{\text{local}} = (1000 \text{ W/m}^2) / (850 \text{ W/m}^2) \approx 1,18$$

$$\Delta T_{\text{corrigido}} = \beta * \Delta T = 1,18 * 4,7^\circ\text{C} \approx 5,5 \text{ K}$$

Após a análise da **Tabela 3**, podemos classificar a anormalidade deste defeito. Sabendo que o defeito em causa é 1 x Substring em Circuito Aberto e o valor de $\Delta T_{\text{corrigido}}=5,5^\circ\text{C}$, este é um defeito com nível severidade 2. Este defeito precisa de ser acompanhado e corrigido o quanto antes. Esta mesma análise é aquela que se pretende que os softwares de Inteligência Artificial consigam desenvolver.

4. CONCLUSÕES

Cada vez existem mais e maiores centrais fotovoltaicas a serem instaladas. A venda da energia produzida por estes ativos está naturalmente sujeita a condições de rastreio em mercados livres exigentes e muito competitivos. Neste enquadramento, impõe-se a existência de planos de manutenção exaustivos e, de preferência, com carácter preditivo, para se garantir o melhor desempenho na produção de energia com o menor custo operacional possível. A utilização de ferramentas de monitorização, tais como, as inspeções termográficas regulares e automatizadas, são um fator de diferenciação que, seguramente, ajudará a manter estes ativos produtivos sempre otimizados. Neste alinhamento, gostaríamos de sublinhar que, muitas das centrais fotovoltaicas em operação que parecem estar a funcionar corretamente e a produzir energia no máximo da sua eficiência, contêm, pelas razões mais diversas, inúmeros módulos fotovoltaicos com diversos defeitos, os quais comprometem o desempenho do ativo solar como um todo. Efetivamente, a eficiência da produção de energia depende fortemente da temperatura das células dos módulos fotovoltaicos. Estes defeitos, que se manifestam termicamente, causam uma diminuição significativa do rendimento das centrais. Assim sendo, a utilização da termografia aérea como ferramenta de auxílio aos processos de manutenção constitui em si mesma, uma forma expedita de avaliação, tanto como meio de inspeção visual como termográfico, uma vez que permite revelar problemas não detetáveis a "olho nu" e capturar imagens aéreas de

parques fotovoltaicos de grande escala de forma mais eficiente e sistemática. A realização deste tipo de inspeção em centrais fotovoltaicas, para além de auxiliar na deteção de defeitos nos módulos, adverte sobre quais as medidas a adotar para a prevenção das desconformidades existentes.

A par dos levantamentos automáticos e sistematizados, a inteligência artificial vai assumir um papel importante na análise de defeitos nas imagens termográficas, na medida em que vai permitir a análise das imagens instantaneamente, possivelmente em tempo real, durante o período da própria inspeção.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à União Europeia (Fundo de Financiamento FEDER, através do COMPETE 2020 - POCI-01-0247-FEDER-068919)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IRENA World Energy Transitions Outlook 2022 https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/Mar/IRENA_World_Energy_Transitions_Outlook_2022.pdf?rev=353818def8b34effa24658f475799464
- [2] REN21, "Renewables 2022 - Global Status Report," Paris, France, 2022. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/Mar/IRENA_World_Energy_Transitions_Outlook_2022.pdf?rev=353818def8b34effa24658f475799464
- [3] IEA "Key World Energy Statistics 2020" <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>
- [4] Instituto Eletrotécnico Português, "DUE Diligence Técnica em Parques Solares - Especificações Técnicas para o Fornecimento," Porto, Portugal.
- [5] V. Nogueira, "A Energia Solar Fotovoltaica como fator de competitividade na Indústria," O Instalador, 2021. [Online]. Available: <https://www.oinstalador.com/Artigos/325876-A-Energia-Solar-Fotovoltaica-como-fator-de-competitividade-na-Industria.html>. [Accessed: 29-Oct-2022].
- [6] D. Rocha, M. Lopes, J. P. Teixeira, P. A. Fernandes, M. Morais, and P. M. P. Salomé, "A Deep Learning Approach for PV Failure Mode Detection in Infrared Images: First Insights," p. 3.
- [7] S. S. Martí, "Aerial Thermography Inspections in Large-Scale PV Plants," European Solar Engineering School, 2018.
- [8] B. P. A. da Silva, "Metodologia para a Determinação de Temperatura em Painéis Fotovoltaicos por Meio de Termografia Quantitativa," Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
- [9] P. B. Quater, F. Grimaccia, S. Leva, M. Mussetta, and M. Aghaei, "Light Unmanned Aerial Vehicles (UAVs) for Cooperative Inspection of PV Plants," IEEE J. Photovoltaics, vol. 4, 2014.
- [10] I. International Electrotechnical Commission, IEC 62446-3 TS Ed.1 - Photovoltaic (PV) systems - Requirements for testing, documentation and maintenance - Part 3: Outdoor infrared thermography of photovoltaic modules and plant. USA, 2016.
- [11] T. Jung and F. Liebelt, "Thermography Drone For Aerial Recordings Using The FLIR T640bx Thermal Imaging Camera," Teledyne FLIR. [Online]. Available: <https://www.flir.eu/discover/instruments/aerial-inspection/thermography-Drone-for-aerial-recordings-using-the-flir-t640bx-thermal-imaging-camera/>.
- [12] D. M. Papa, "Tecnologias Avançadas de Manutenção de Centrais Fotovoltaicas," Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2017.
- [13] L. Altoé and D. O. Filho, "Termografia Infravermelha aplicada à Inspeção de Edifícios," Acta Tecnológica, Volume 7, No1, pp. 55-59, 2012.
- [14] Y. Zefri, A. El Kettani, I. Sebari, and S. A. Lamallam, "Thermal Infrared and Visual Inspection of Photovoltaic Installations by UAV Photogrammetry - Application Case: Morocco," Casablanca, Morocco, p. 24, 2018.

OVERVIEW ON MATERIALS NEEDED FOR THE GREEN HYDROGEN ECONOMY

M.F. MONTEMOR

Centro de Química Estrutural (CQE), Institute of Molecular Sciences (IMS), Departamento de Engenharia Química (DEQ), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1049-001 Lisboa, Portugal

ABSTRACT

This short paper overviews some critical aspects related to the materials that are needed to support a reliable, safe, sustainable and competitive green hydrogen economy. Some key materials for electrodes and for electrolyser parts are shortly described and the main challenges identified. Also, safe and reliable materials for hydrogen transport and storage are also critical. The most important aspects related to these materials are also briefly overviewed. This document does not exhaustively list all critical aspects, advantages and problems related to materials for hydrogen production, storage and transportation, but intends to drive the reader attention for some important points that need to be addressed to ensure a smooth implementation of hydrogen as energy vector.

INTRODUCTION

Hydrogen economy is already here. It is coming in force, in Europe and in the world, accelerated by the present energetic crisis and dependence on fossil fuels supplied by geopolitical and war sensitive areas.

The production of green hydrogen is a big challenge for the economies and a big opportunity for materials scientists because materials are present at every point of the hydrogen value chain. Materials are critical parts in renewable power sources (wind, solar), in electrolyser, compression and storage equipment, transport and storage facilities, distribution and also end user equipment. However, hydrogen production and transport impose several challenges because very harsh environments might be present and because hydrogen, the smallest atom, easily penetrates inside the materials affecting their structural properties. Most of the materials used nowadays have not been designed to sustain an intensive hydrogen exposure and that calls for an advanced generation of materials more tailored to meet the needs in the hydrogen economy. Such advanced materials shall be designed to become more compatible with the specific requisites for hydrogen production, storage, distribution and use. Simultaneously, it is necessary to enable

and safeguard the European technology leadership, to leverage independence on raw materials and components supply from geopolitical sensitive areas, to reduce carbon emissions and to ensure full recycling ability, while creating and boosting new markets either for energy or others.

The materials that are needed to cover all the hydrogen value chain include, amongst others, structural steels and special alloys, fiber reinforced materials, polymers and composites, functional coatings, carbon based materials and different catalysts. Their manufacturing and standardization is a cross cutting issue that also requires strong efforts from materials engineers and scientists. In addition, modelling, introduction of machine learning and other digital tools is a step forward to advance functional and structural materials to support the hydrogen economy. A big step forward is emerging and the materials community is requested to join efforts to face the demand and the very fast implementation of hydrogen as an energy vector. The next section provides an overview of the challenges associated to a selected set of applications that are of relevance for the green hydrogen economy and to secure European independence and technology leadership, while complying



with a sustainable economy.

MATERIALS NEEDED FOR HYDROGEN PRODUCTION

Green hydrogen production typically uses renewable energy sources coupled to water electrolysis. The process involves splitting of water in both oxygen and hydrogen. Three different electrolyser configurations can be used to produce hydrogen: the alkaline (AEs) ones, in which the electrolyte is typically KOH, the proton exchange membrane (PEM) electrolyzer and the solid oxide electrolyzers (SOEs). There are significant differences amongst them and also different materials challenges.

In alkaline electrolysers water enters at the cathode side where it is decomposed into molecular hydrogen and hydroxyl. The internal membrane allows transport of the hydroxyl, which at the anode is converted into molecular oxygen. Both gases are then recovered and further processed to reach the intended purity. The electroactive materials serving at the electrodes in AEs are typically non-noble materials as for example Ni, Fe, Mo or Co. These materials are relatively stable in the local environment created at the anode and cathode but also susceptible to degradation on cycling due to the imposed currents and local changes of the electrochemical/chemical environment. Key properties for these electrode materials include porosity, wettability, high ion diffusivity and stable electroactivity. The use of small amounts of porous Ni in anodes for AEs demonstrated improved performance and good stability compared to pure Ni that evidenced lower electrocatalytic activity and faster degradation [1]. Alloys such as for example Ni-Fe, Ni-Co or Fe-Cu have also been proposed. Interestingly it has been reported that Fe-Ni cathodes become more susceptible to pitting corrosion when the Fe content increases, but the cathodic reaction of the corrosion products (hydroxides) over time could reactivate the cathode performance [2]. However, the duration of this effect seems limited and is not enough studied.

In AEs steel mesh is often used as collector. It has been noticed that when the mesh is in the anode compartment, anodic dissolution leads to the release of iron and nickel cations that are capable of travelling to the cathode, poisoning it and decreasing the electrolyser efficiency [3]. Thus, it is essential to ensure stability

of these materials by introducing steel materials more resistant to corrosion in the electrolyser operating conditions. These materials are scarce, not sufficiently studied and important efforts are necessary to stabilize non-noble metals for AES.

On the other hand, PEMs require nobler materials serving as catalysts. These materials are very expensive and are very sensitive to local pH and chemical changes, being prone to dissolution and lack of efficiency. This is the case of Pt supported in carbon that is often used as catalyst in the cathode. Under operation Pt dissolves, suffers Oswald ripening, and under cycling leads to formation of poorly effective agglomerates and also significant Pt loss. The carbon, itself, is also susceptible to early corrosion and loss of conductivity that also affects the electrode performance. Thus, there is the need to develop and to create new electrocatalyst compositions and architectures, preferably based in non (or low content) noble metals that are stable in the different conditions found in the PEM electrolyser.

Also, at the level of the plates, particularly bipolar plates that are present in the different electrolysers, corrosion resistant materials are crucial [4]. For these plates, most recommended materials include stainless steel, some high Ni content alloys (e.g. Inconel) and more expensive solutions such as tantalum and titanium [5] or even titanium coated with gold. Even so, these metals are susceptible to hydrogen embrittlement and the lifetime can be significantly compromised [6]. It has been reported that after 500h of operation above 1000 ppm oh molecular hydrogen could have been absorbed in the Ti material of the plates.

In different electrolysers is not uncommon to find contamination of the electrodes with species that contain metallic cations that dissolved from the plates, leading to loss of efficiency [7]. Some advances have been reported to overcome these problems. For example, the local measurement of the current at the anode current collector demonstrated that corrosion problems are mainly localized at the collector-anode interface being affected by the ionic conductivity of water. It is proposed that Ti spacers would mitigate these damaging events, allowing to introduce in the circuit cheaper materials in the PEM systems [8]. Another strategy to mitigate corrosion in electrolysers parts is by applying a coating onto bare stainless steel materials used

as plates. Both tantalum and titanium coatings have been reported to enhance the corrosion resistance of different steel grades. Ti, Au and Pt containing coatings, despite being expensive, can provide a protective coating that resists to corrosion in the PEM operating media [9]. Nevertheless pitting is likely to occur and anodic dissolution may lead to premature failure and coating de-adhesion.

Overall, the various electrolyser components require corrosion resistant materials and alloys. Pipes, tanks, connectors, and valves, to cite some, are critical for the reliable operation of electrolysers and need to be highly resistant to corrosion and hydrogen embrittlement. Stainless steels and high corrosion resistance alloys have been proposed and widely used. Parts subjected to mechanical load are the ones more susceptible to corrosion generated by hydrogen embrittlement. Damages and contamination of the electrodes with corrosion products generated at the corroding areas in different components of the electrolyser can cause serious mal functioning with serious security issues and financial damages.

The transport of hydrogen in and out of the electrolyser is a major challenge for materials scientists and engineers. Due to a very high content of hydrogen inside the pipes, and the presence of areas under load, the susceptibility of the transport materials to hydrogen assisted cracking increases considerably. The damaged areas may actuate as concentrators of atomic hydrogen that accumulate at the centre of the stressed areas [10] that may lead to catastrophic failures. The effect is accelerated when aged pipes (e.g. from gas transport) are used.

The steels mostly used in conventional gas transport are low strength steels that may experience loss of ductility when exposed to a mixture containing hydrogen. Hydrogen assisted crack propagation has been reported to be faster in low strength steels. Noteworthy is that high strength steels are also very susceptible to hydrogen induced cracking [11]. Amongst ferritic steels (e.g. X42, X52, AISI 1020) [12] those with higher carbon content are more susceptible to hydrogen accumulation in the grain boundaries. It has been reported that for reducing the risk of hydrogen assisted damage the amount of carbon in the ferritic steel should be lower than 0.13% [12]. In a martensitic steel (e.g. X70) the higher concentration of hydrogen seems

to be related to the dislocations caused by the martensitic structure. The continuous accumulation provokes cracking and sudden alterations of the mechanical properties.

Stainless steel has been widely used for the construction of electrolysers and for the transport of hydrogen and mixtures of hydrogen and natural gas. Despite the various grades of stainless steel available, in general the degradation phenomena include critical aspects as following [13]:

- The presence of hydrogen changes significantly the composition and local stability of the passive films that form on stainless steel, affecting their stability and passivation capability.
- The presence of hydrogen can enhance the degradation and corrosion inductor role of other aggressive ions (e.g. chlorides, carbonates, H₂S), accelerating the anodic dissolution of the steel
- The accumulation of hydrogen in weaker locations of the passive film accelerates pitting corrosion and may evolve to severe intragranular corrosion and severe material degradation.
- Parts subjected to stress such as joints, curves, and parts where compositional changes occurred, such as welded parts, work as weak sites where preferential hydrogen accumulation starts leading to severe embrittlement and onset of cracking.

There are very few strategies to mitigate hydrogen embrittlement in stainless steel or in other metallic alloys such as high nickel content alloys or even in some special alloys that have been adopted from the chemical industry where hydrogen embrittlement could be a problem. In addition to relevant changes in the material composition to increase resistance against hydrogen uptake and development of steels and special alloys tailored for hydrogen and hydrogen rich mixtures, other strategies have been mentioned. For example, it has been considered that the presence of small amounts of molecular oxygen can reduce the risks of hydrogen embrittlement and in some cases small concentrations of O₂, below 1000 ppm have been proposed as a solution to decrease hydrogen susceptibility [14]. An identical effect has been reported for CO and CO₂. Despite some positive results observed in laboratory tests, this procedure raises safety concerns and important developments and further research must be carried out.



The introduction of non-metallic materials such as composites, polymers and rubbers has contributed to minimize some problems but, these are not a solution yet. First because there are many parts that still require metallic components and second because polymers and fiber reinforced materials are also susceptible to hydrogen damage. The entry of hydrogen in the polymer or rubber structure can affect the mechanical properties and ultimately can result in material damage and cracking. Studies are being developed to better understand the interaction of different polymers, liners and rubbers with hydrogen but it has been clearly stated that further efforts and comprehensive studies are required [15,16]. This is a very important area in which many advances are still to come.

CONCLUDING REMARKS

So far, despite the efforts that the scientific community, engineers and steel and materials producers are developing, there are no materials that can be completely reliable for the production, transport and storage of hydrogen. Despite many advances and studies that have been carried out it is necessary to invest time, resources and funding in enabling advanced materials to support the hydrogen economy. This is critical. Without it there are risks and also loss of efficiency and financial damage. The development of advanced structural materials for the electrolyzers, for gas transport and for storage is still an open field where new solutions based either on metallic and non metallic materials can play a pivotal role. On the other hand, at the level of electrodes and bipolar plates there is a vast field of research. Stable, efficient and less expensive electroactive materials are urgently needed. Also advancing the design, architecture and composition of the bipolar plates is an important research and innovation stream. It can be concluded that the implementation of the hydrogen economy opens a vast world, where materials development plays a central role, creating an extraordinary opportunity for the scientific community.

ACKNOWLEDGMENTS:

The author thanks the Portuguese Foundation for Science and technology for the funding under the projects: IDB/00100/2020, UIDP/00100/2020, LA/P/0056/2020

REFERENCES:

1. A. Pozio, N. Lisi, L. Della Seta, S. Dolci, C. D'Angelo, Effect of cobalt deposition on Ni anodes for alkaline membrane water electrolyser, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 242, 15 February 2020, 122537, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122537>
2. I. Flis-Kabulska, J. Flis, Electroactivity of Ni-Fe cathodes in alkaline water electrolysis and effect of corrosion, *Corrosion Science*, Volume 112, November 2016, Pages 255-263, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.017>
3. Michel Prestat, Corrosion of structural components of proton exchange membrane water electrolyzer anodes: A review, *Journal of Power Sources*, Volume 556, 2023, 232469, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232469>
4. Xiejing Luo, Chenhao Ren, Jie Song, Hong Luo, Kui Xiao, Dawei Zhang, Junjie Hao, Zhanfeng Deng, Chaofang Dong, Xiaogang Li, Design and fabrication of bipolar plates for PEM water electrolyser, *Journal of Materials Science & Technology*, Volume 146, 2023, Pages 19-41, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.10.039>
5. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.023>
6. Bessarabov D, Wang H, Li H, Zhao N. PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications. CRC Press 9781482252323; 2015 <https://doi.org/10.1201/b19096>
7. A.V. Nikiforov, I.M. Petrushina, E. Christensen, A.L. Tomás-García, N.J. Bjerrum, Corrosion behaviour of construction materials for high temperature steam electrolyzers, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 1, 2011, Pages 111-119 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.154>
8. Hans Becker, Luis Castanheira, Gareth Hinds, Local measurement of current collector potential in a polymer electrolyte membrane water electrolyser, *Journal of Power Sources*, Volume 448, 2020, 227563 <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227563>
9. A.S. Gago, S.A. Ansar, B. Saruhan, U. Schulz, P. Lettenmeier, N.A. Cañas, P. Gazdzicki, T. Morawietz, R. Hiesgen, J. Arnold, K.A. Friedrich, Protective coatings on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers, *Journal of Power Sources*, Volume 307, 2016, Pages 815-825 <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.071>
10. Shiwen Guo, Luyao Xu, Shaohua Dong, Y. Frank Cheng, Finite element modeling of hydrogen atom diffusion and distribution at corrosion defect on aged pipelines transporting hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.287>
11. <https://www.nrel.gov/docs/fy13osti/51995.pdf> (accessed 3/02/2023)
12. Liuxi Cai et al 2022 *Mater. Res. Express* 9 046512, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac6654>
13. Wenyao Li, Ruohan Cao, Lining Xu, Lijie Qiao, The role of hydrogen in the corrosion and cracking of steels - a review, *Corrosion Communications*, Volume 4, 2021, Pages 23-32 <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2021.10.005>
14. Atrens, A., Gray, E., Venezuela, J. et al. Feasibility of the Use of Gas Phase Inhibition of Hydrogen Embrittlement in Gas Transmission Pipelines Carrying Hydrogen: A Review. *JOM* 75, 232–238 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05559-8>,
15. *World Electr. Veh. J.* 2021, 12(3), 130; <https://doi.org/10.3390/wevj12030130>
16. Determination of permeation properties of hydrogen gas in sealing rubbers using thermal desorption analysis gas chromatography, Jae Kap Jung, In Gyoo Kim, Ki Soo Chung, Yong-Il Kim & Dae Ho Kim, *Scientific Reports* volume 11, Article number: 17092 (2021), <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96266-y>



VASCO DA GAMA COLAB - UM NOVO MODELO DE INOVAÇÃO EM BATERIAS NA EUROPA

PLE DOUGLAS*, JORGE PINTO*

* *Technology Group Leaders at VG CoLAB – info@vgcolab.com*

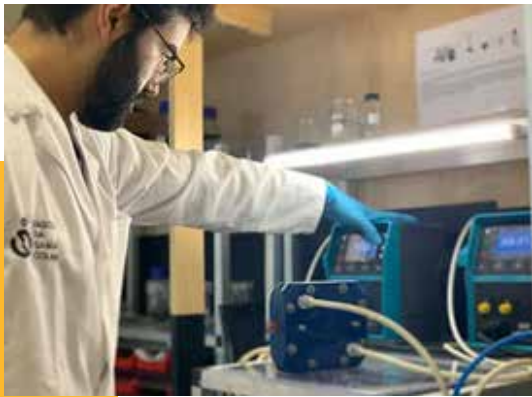


Figure 1: Um investigador do VG CoLAB a testar uma célula de bateria de escoamento redox.

O mundo vive atualmente uma revolução energética onde luta contra a dependência dos combustíveis fósseis sendo urgente a transição para energias verdes e renováveis. Essa transição exige soluções novas e inovadoras que permitam o armazenamento de energia excedente, nomeadamente através de baterias. De facto, prevê-se que a necessidade de baterias aumente 9 vezes entre 2020-2030, de acordo com um relatório da *Battery Europe Strategic Research Agenda* [1]. Este aumento da procura coloca um conjunto único de desafios, mas também oportunidades de crescimento na Europa e em Portugal, exigindo que os principais intervenientes a liderar esta revolução, trabalhem arduamente para encontrar materiais mais ecológicos e com melhor circularidade. Adicionalmente, estão a ser desenvolvidas novas soluções para a implementação de baterias na rede de energia elétrica, para assim otimizar os picos de produção e de uso de energia de origem renovável do país. Novas formas de energia verde e da química

de baterias encontram-se em constante desenvolvimento em laboratórios académicos e de investigação científica, mas traduzir essas descobertas de investigação em tecnologias que possam ser capitalizadas na indústria para resolver soluções do mundo real representa um obstáculo significativo para a implementação e adoção destas novas tecnologias.

A rede de laboratórios colaborativos (CoLABs) em Portugal foi criada para colmatar esta lacuna entre a investigação e a inovação com aplicação comercial, reunindo parceiros industriais e académicos para formar instituições independentes de investigação e inovação focadas no desenvolvimento em TRL (technology readiness level) intermédio com o objetivo de produzir protótipos inovadores e viáveis, que incorporam as descobertas mais promissoras do estado da arte. Atualmente, a Agência Nacional de Inovação (ANI) e a Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) estabeleceram 35 desses CoLABs em diferentes áreas de foco [2]. O Vasco da Gama CoLAB, que no seu nome homenageia um dos maiores descobridores de todos os tempos, está focado no desenvolvimento de baterias, respetivas interfaces, e na gestão deste recurso de energia, em aplicações que respondam ao interesse público. Assim, tal como o Vasco da Gama, o CoLAB identifica novos caminhos e soluções que permitam tornar Portugal um líder tecnológico na Europa e no mundo na área do armazenamento de energia e simultaneamente aumentar a base de conhecimento de investigação

e desenvolvimento de tecnologias inovadoras de baterias em Portugal.

O Vasco da Gama CoLAB tem duas áreas principais de atividade no desenvolvimento de novas tecnologias de baterias – a de armazenamento eletroquímico de energia e a de eletrónica de potência e gestão de energia. Estas duas equipas trabalham juntas com foco no desenvolvimento de baterias, super-condensadores e outras tecnologias associadas mais ecológicas e sustentáveis de forma transversal na cadeia de valor das baterias: desenvolvimento de novas eletroquímicas, dimensionamento de módulos e BMS (battery management system), eletrónica de potência de interface e respetivo controlo, e gestão de energia, nomeadamente no âmbito das micro-redes.

Entre muitos outros projetos, na área da eletroquímica podemos salientar o desenvolvimento de baterias de ião sódio, que em vez de usarem lítio, que é escasso no planeta e tem de ser minado, usam sódio que existe em abundância nos mares que Vasco da Gama navegou e que todos os dias banham a vasta costa Portuguesa.

Estão também a ser desenvolvidas soluções personalizadas para sistemas de bateria de escoamento (usadas para aplicações estacionárias) para melhorar a sua sustentabilidade e novos eletrólitos para super-condensadores, eliminando a toxicidade inerente às soluções atualmente existentes. A área de eletrónica de potência e de gestão de energia desenvolve arquiteturas de potência de alto rendimento explorando também as novas gerações de semicondutores, aliando a estas, algoritmos

de controlo de forma descentralizada e distribuída, assim como o desenvolvimento de modelos e ferramentas de otimização para o dimensionamento de sistemas de armazenamento de energia no âmbito das micro-redes. Estas soluções permitem maximizar a utilização da capacidade da bateria evitando em simultâneo a operação indevida da bateria, como ciclos profundos de carga/descarga e/ou sobreaquecimento da mesma, garantindo o desempenho ótimo da mesma.



Figure 2: Posição do VG CoLAB na cadeia de valor das baterias.

Para além destas áreas de inovação e investigação, o Vasco da Gama CoLAB espera trazer mais colaboração e reputação internacional à investigação e desenvolvimento de materiais em Portugal através de projetos de investigação e inovação competitivos no âmbito do Horizon Europe e outras colaborações de escala internacional. O VG CoLAB está atualmente envolvido em duas Agendas PRR, para além do financiamento base para o CoLAB, três projetos da FCT e um projeto Horizon Europe, bem como a candidatar-se ativamente a projetos competitivos adicionais e à procura de colaborações internacionais na área de novos materiais relacionados com a eletroquímica das baterias.

No PRR New Generation Storage, o VG CoLAB está a desenvolver novas soluções modulares de armazenamento que apresentem maior eficiência e flexibilidade em aplicações exigentes como o carregamento de veículos elétricos ou parques fotovoltaicos. No PRR Ciclo de Valor das Baterias em Portugal, o VG CoLAB irá desenvolver baterias de iões de sódio. No projeto Horizon Europe i-STENTORE, o VG CoLAB foca-se no desenvolvimento de tecnologias inovadoras que permitam

maximizar a eficiência de baterias de escoamento, tanto a nível da sua operação, como da sua interface com a rede elétrica. Nos projetos da FCT IronFLOW, ASAPFuels e HYDES, o VG CoLAB está a desenvolver novos materiais inovadores, mais ecológicos e seguros para baterias de escoamento e super-condensadores. No seu conjunto, estes projetos têm permitido capacitar o VG CoLAB com as mais avançadas competências científicas e com as condições técnicas necessárias à prestação de serviços especializados na área das novas soluções de armazenamento de energia em baterias e a sua integração em aplicações críticas de elevado desempenho e máxima fiabilidade. O reforço deste elo de ligação à indústria tecnológica sofisticada é um vector de ação crítico para o sucesso dos CoLAB e que o VG CoLAB aposta em desenvolver de forma acelerada no decorrer de 2023.

Esta nova forma de instituição, focada entre a pesquisa académica inicial e a produção industrial piloto, está a ajudar a preencher uma lacuna em novas tecnologias, tornando o desenvolvimento de novas tecnologias de bateria na Europa mais sustentável e inovador, trazendo novas ideias para a vanguarda tecnológica.

Para obter mais informações sobre as atividades atuais do VG CoLAB, e sobre a participação em projetos inovadores e notícias sobre as suas pesquisas, acesse a <https://www.energystoragecolab.com/>. O VG CoLAB está sempre em busca de novas colaborações!

O VG COLAB É COFINANCIADO POR:



REFERENCES

- [1] "Batteries Europe's Strategic Research Agenda", December 2020. <https://digital-strategy.ec.europa.eu/en/news/batteries-europes-strategic-research-agenda-sets-priorities-future-battery-research>
- [2] "Collaborative Laboratories (CoLABs)", published by ANI. <https://www.ani.pt/en/knowledge-valorization/interface/collaborative-laboratories-colabs/>

PROJETO START – SUSTAINABLE ENERGY HARVESTING SYSTEMS BASED ON INNOVATIVE MINE WASTE RECYCLING

START é um projeto de Inovação cofinanciado pelo programa Horizonte Europa da União Europeia (UE) no âmbito do cluster 4: Digital, Indústria e Espaço. O principal objetivo do projeto START é o de criar uma cadeia de valor sustentável e um ecossistema de inovação associados ao desenvolvimento de geradores termoelétricos (TE) sem telúrio, constituídos por semicondutores do tipo-p produzidos através da utilização direta de minério à base de tetraedrite, recolhido em escombrelas de minas. Esta solução tecnológica tem assim o potencial de promover a redução, simultaneamente, da dependência da UE em matérias-primas importados e do desperdício no uso dos seus recursos, em linha com as prioridades do Pacto Ecológico Europeu e com o Plano de Ação para as Matérias-Primas Críticas.

DESCRIÇÃO GERAL DO PROJETO START Orçamento, duração e consórcio

Com um orçamento total 9 194 441.25 €, o projeto START arrancou as suas atividades em Junho de 2022 e tem uma duração de 48 meses. O Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P. (LNEG, Portugal) é a instituição coordenadora do consórcio constituído por 15 instituições, de 10 estados membros da UE e de 1 país associado (Fig. 1), onde se incluem 6 organizações de investigação com forte formação e conhecimento nas áreas da geologia, da ciência dos materiais e das energias renováveis, 7 PME's que garantem toda a cadeia de valor, desde a produção, exploração e avaliação da pegada ecológica, e 2 associações internacionais sem fins lucrativos com uma rede consolidada de parceiros e stakeholders.



Fig. 1 – Membros do consórcio do projeto START e destaque dos países que eles representam.

Motivação

A mudança climática é um dos maiores desafios enfrentados pela humanidade. O combate ao aquecimento global depende da rápida implementação de uma transição verde com a qual a União Europeia (UE) está totalmente comprometida por meio do Pacto Ecológico Europeu.

A transição verde assenta numa mudança de sistemas de energia baseados no uso intensivo de combustíveis fósseis para sistemas de energia envolvendo a utilização intensiva de materiais o que implica uma maior necessidade de recursos minerais. Esta crescente procura por minerais essenciais, e a diminuição da qualidade dos minérios, tem conduzido a um aumento substancial nos volumes de resíduos das explorações mineiras. Assim, a utilização de resíduos de minas como matérias-primas secundárias para o desenvolvimento de dispositivos avançados de conversão de energia representa um forte incentivo económico e de proteção ambiental.

Por outro lado, estima-se que cerca de dois terços da energia primária produzida em todo o mundo é perdida na forma de calor residual. O aproveitamento adequado desse calor residual e a sua conversão direta em energia elétrica através da utilização geradores TE tem o potencial de melhorar a eficiência energética, por exemplo de processo industriais, e evitar dezenas de milhões de toneladas de emissões de CO₂. Contudo, os atuais geradores TE comerciais têm por base materiais à base de telúrio, que é um elemento derivado de recursos minerais escassos na Europa, tornando o continente fortemente dependente de importações.

Objetivo e impacto

Neste contexto, o projeto START propõe uma solução tecnológica assente na conversão de resíduos mineiros em materiais para recuperação de calor residual sem telúrio (Fig. 2). Tal será obtido através da produção de materiais TE do tipo p que incorporem sulfuretos descartados em resíduos mineiros, e que atualmente representam um risco ambiental tais como

os pertencentes aos da série tetraedrita-tenantite ($\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{TM})_2](\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$, onde TM = metal de transição), para substituir os atuais materiais TE comerciais do tipo p à base de telúrio.

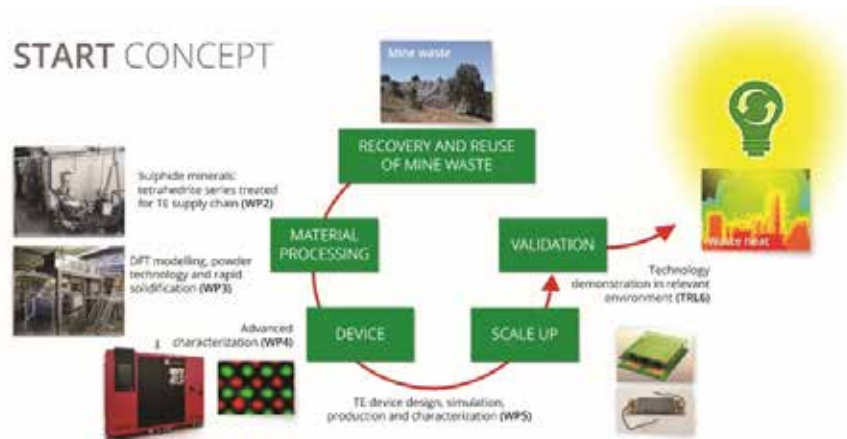


Fig. 2 – Conceito da ideia central do projeto START: transformar resíduos mineiros em materiais para recuperação de calor residual.

Esta abordagem do projeto START contribui assim para uma utilização eficiente dos recursos ao mesmo tempo que incentiva a produção de energia verde por meio de geradores TE, em linha com as estratégias delineadas no Pacto Ecológico Europeu e nos Planos de Ação da UE para as Matérias-Primas Críticas e para a Economia Circular.

Os principais resultados esperados são:

- Cadeia de valor inovadora: o projeto START propõe tecnologias disruptivas para uso direto de minerais em ecossistemas de energia renovável termoelétrica, tendo por base a transformação de resíduos mineiros em materiais para recuperação de calor residual.
- Nova oportunidade de mercado para os recursos minerais Europeus: convertendo recursos secundários descartados e disponíveis na Europa em matérias-primas secundárias de elevado valor acrescentado.
- Reforçar a competitividade da UE em matéria de recursos: a reciclagem de resíduos de minas contribuirá para a segurança do aprovisionamento de matérias-primas e para a sustentabilidade Europeia.
- Ecossistemas de energia renovável: o projeto START permitirá a transição para uma sociedade e economia mais verdes por meio deecoinovação, modelos económicos mais sustentáveis e promovendo a segurança energética.
- Novo ecossistema comercial: o projeto START criará um ecossistema comercial de rápido crescimento que atrairá novas partes interessadas explorando oportunidades de mercado para replicação e desenvolvimento de mercado.

O impacto do projeto START para uma UE mais sustentável e resiliente é definido em três pontos:

1. Redução da dependência da UE de matérias-primas críticas primárias.
2. Incentivo à implementação de processos de economia circular.
3. Produção de módulos TE, com impacto no aumento da eficiência global dos sistemas de produção e consumo de energia, bem como na redução das emissões de gases com efeito de estufa.

Como seguir o projeto START

As diferentes atividades do projeto START podem ser seguidas consultando a Newsletter do projeto, intitulada "RECOVER-REFORM-REUSE for a Sustainable Future", a qual é distribuída gratuitamente por email tendo os interessados que fazer a subscrição em <https://www.start-heproject.com/contact/>.

Mais informações sobre o projeto START podem ser obtidas através das seguintes plataformas digitais:

Website: www.start-heproject.com
 LinkedIn: /start-he-project
 Twitter: /START_HEproject

AUTORES E CONTACTO

Filipe Neves, LNEG

Coordinator
 filipe.neves@lneg.pt

Bruno Vicenzi, EPMA

Dissemination Manager
 bv@epma.com

Contacto: contact@start-heproject.com

AGRADECIMENTOS

O projeto START (número do projeto: 101058632) é cofinanciado pela União Europeia. Os pontos de vista e as opiniões expressas são, no entanto, apenas dos autores e não refletem necessariamente os da União Europeia ou da Agência Executiva Europeia da Saúde e do Digital. Nem a União Europeia nem a autoridade que os concede podem ser responsabilizados por eles.



AS BATERIAS COMO ELEMENTO CENTRAL DE UMA REDE ELÉTRICA URBANA E O PAPEL DOS MATERIAIS

PEDRO SALOMÉ

Líder Investigação Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnologia, Professor Auxiliar Convidado Universidade de Aveiro
– pedro.salome@inl.int

ANA LUÍSA

Gestora de Inovação, dst Solar

O atual modelo de desenvolvimento, assente no consumo intensivo de energia fóssil, combinado com as dinâmicas territoriais que tendem a concentrar a maioria da população nas áreas urbanas, coloca importantes desafios energéticos ao desenvolvimento das cidades do futuro. Com efeito, à medida que a população mundial se torna cada vez mais urbana, com mais de metade a viver atualmente em cidades (55%) e com perspectivas de aumento para uma proporção de 68% até 2050, a descarbonização das cidades emerge como instrumental no combate às alterações climáticas. O processo de descarbonização assenta na retirada faseada de combustíveis fósseis e na progressiva integração de fontes renováveis endógenas. Esta transição do setor eletroprodutor só é possível através da diversificação e complementaridade tecnológica associada à produção de renováveis, designadamente pela afirmação da produção solar centralizada e descentralizada, nos ganhos de eficiência da produção eólica off-shore, através da produção de hidrogénio e pela introdução de sistemas de armazenamento de curto, médio e longo prazo.

O futuro modelo energético tem que se configurar na produção renovável e, como esta é intermitente, a partir de um nível de produção elevado irá existir a necessidade de armazenamento devido a problemas de “capacidade de despacho” da energia. Este armazenamento, por vários motivos mas principalmente por questões ligadas à distribuição, terá de ser feito de forma local nos próprios edifícios, e de preferência integrada em microredes inteligentes. Para que estas soluções se concretizem, o papel das baterias é central e lança inúmeros desafios. As tecnologias de produção descentralizada de energia de fontes renováveis (i.e., sistemas fotovoltaicos, turbinas eólicas, novos sistemas de captura energética) com possível armazenamento em baterias ou através de novas formas de armazenamento de gases renováveis – incluindo o hidrogénio-, associadas a tecnologias “peer-to-peer”, com sistemas integrados de gestão dinâmica de consumos, poderão dar aos cidadãos o poder de decidir, tornando-os no limite autossustentáveis de forma isolada ou integrados em comunidades energéticas.

É precisamente neste enquadramento que surgiu o projeto “Baterias 2030 – As

baterias como elemento central para a sustentabilidade urbana”, o qual resulta de uma reflexão conjunta de vários agentes que procuram, de forma integrada e estruturada, responder aos desafios relacionados com a descarbonização e disseminação de comunidades energéticas sustentáveis. Para o efeito, a visão do projeto passa por desenvolver as baterias do futuro e introduzir estes desenvolvimentos tecnológicos em soluções aplicadas ao ambiente urbano. Assim, o projeto compreende 6 grupos de trabalho, 4 dos quais se centram em domínios técnico científicos, PPS1 - Baterias de nova geração, PPS2 – Valorização do ciclo de vida das baterias, PPS3 – Tecnologias de produção descentralizada, PPS4 – Plataformas de gestão de energia, sendo que as tecnologias que resultarão dos mesmos serão integradas e demonstradas num espaço urbano, no PPS5 – Laboratório vivo para a descarbonização, procurando-se estabelecer uma comunidade energética, assente numa micro-rede hipocarbónica, na medida em que se promove a substituição do consumo de combustíveis fósseis, e, bem assim, a redução de CO2 no espaço urbano. Para o efeito, o projeto Baterias 2030 está a ser desenvolvido por



um consórcio composto por 14 empresas, em que a empresa líder e a DST Solar e o líder científico é o INL. Estas empresas são capazes de valorizar os resultados finais preconizados em cada PPS, mas são também apoiadas por entidades não empresariais que são detentoras de tecnologias e conhecimento específico de elevado valor acrescentado no domínio da energia e dos materiais, e, em particular, para os objetivos estabelecidos no projeto em apreço. O Baterias 2030 visa, efetivamente, contribuir para desenvolvimento de tecnologias disruptivas e passíveis de serem integradas em toda a cadeia de valor, sendo marcada por soluções de estado de arte fiáveis, sustentáveis, facilmente escaláveis e acessíveis ao consumidor. Com efeito, Baterias 2030 alavanca a ciência e tecnologia em torno da temática da produção, armazenamento e gestão sustentável de energia. Alguns exemplos de produtos que vão ser lançados no final do projeto são: luminárias inteligentes que produzem eletricidade através de energia eólica e solar, algoritmos inteligentes para gestão de comunidades de energia (CER), soluções alternativas para o armazenamento de energia como baterias de fluxo/escoamento de vanádio, sistemas de controlo e de conversão de potência otimizado para baterias, supercondensadores, pilhas de combustível a hidrogénio, utilização de baterias de segunda vida, sistemas de sensorização e ainda processos para reciclagem de baterias de lítio, apenas para dar alguns exemplos.

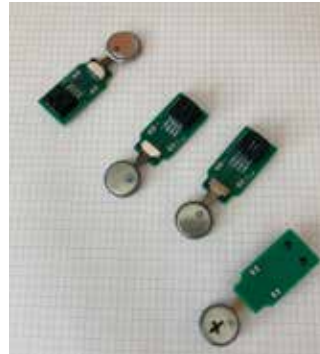
As figuras seguintes apresentam alguns dos desenvolvimentos já obtidos.



Pequeno módulo solar composto de células solares de perovskita produzido pela FEUP e desenvolvido para testes intermédios durante o projecto. O demonstrador final tem um tamanho semelhante a um módulo comercial.



À esquerda da figura o sistema de testes intermédios de uma bateria de fluxo de vanádio pela visblue e à direita da figura um sistema auxiliar de compressão de hidrogénio para ser usado com uma pilha de combustível desenvolvido pela Amnis Pura.



Células de ião de lítio com cátodos e ânodos de nova geração com sensores de fuga integrados, ambos os sistemas desenvolvidos pelo INL.

Pode-se encontrar mais informação sobre o projeto no website https://baterias2030.pt/pt_PT/ e vão poder visitar o laboratório vivo para a descarbonização urbana a partir do verão de 2023 em Braga no edifício gnration na Praça Conde de Agrolongo onde algumas das tecnologias desenvolvidas vão ser instaladas para serem testadas em ambiente real.



Edifício gnration na Praça Conde de Agrolongo, Braga

Este artigo foi desenvolvido ao abrigo do projeto Baterias 2030 - As baterias como elemento central para a sustentabilidade urbana (POCI-01-0247-FEDER-046109), financiado no âmbito do COMPETE-Programa Operacional Competitividade e Internacionalização no contexto do Acordo Parceria Portugal 2020, através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

SUSTENTABILIDADE DE UMA BATERIA – UMA PERSPETIVA SENSORIAL



LUIS PEREIRA^{1,2} E DIANA GASPAR²

1 - Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa

2 - AlmaScience Colab

A União Europeia (UE) tem estado na vanguarda dos esforços globais para mitigar os efeitos das alterações climáticas e estabeleceu metas ambiciosas para reduzir as emissões de gases de efeito estufa no sentido de consolidar a transição para uma economia “neutra” em carbono, com a pretensão de ser o primeiro continente a consegui-lo até 2050, sob o Acordo Europeu “Green Deal”. Para cumprí-lo, a Comissão Europeia (CE) assumiu a redução das emissões de gases de efeito estufa em, pelo menos, 55% até 2030, tendo como referência os níveis de 1990. De modo a atingir este objetivo tem sido implementada uma combinação de legislação, políticas e programas de financiamento visando a “descarbonização” da economia, como são exemplos, a transição para energias renováveis e a eletrificação do sector da mobilidade e transportes. Considerando estes dois vetores, as baterias têm um papel fundamental: podem armazenar energia e compensar a variabilidade das renováveis solar e eólica, sendo também, obviamente, indispensáveis em veículos elétricos (VEs) ou eletrificados.

Apesar de ter contribuído com apenas cerca de 20% para o total de emissões de CO₂ em 2021, o sector dos transportes tem seguido num rumo de eletrificação que parece irreversível, pelos menos no que respeita a veículos ligeiros, sendo uma bandeira das políticas europeias na transição para uma economia neutra em carbono. Cientes da relevância da indústria automóvel na Europa, que emprega mais de 12 milhões de pessoas na UE-27, os decisores políticos assumiram assim como prioridade a aposta em VEs, talvez também considerando que isso poderá gerar uma vantagem competitiva no futuro para este sector. Exemplo disso mesmo é a recente aprovação pelo Parlamento Europeu da proposta da CE para que a partir de 2035 seja proibida a comercialização de veículos ligeiros novos de passageiros e comerciais movidos a combustíveis fósseis. Os fabricantes de automóveis europeus têm assim em marcha planos ambiciosos no que respeita à eletrificação dos seus modelos.

O mercado de VEs está em grande expansão, prevendo-se que seja atingido, a nível global, cerca de 30 milhões de VEs em circulação até 2030, superando os 60 milhões até 2040. A contribuição do mercado europeu será superior a 20%, com 8 milhões de VEs em circulação até 2030. Considerando a tecnologia atual de baterias de lítio, e assumindo que uma bateria de 80 kWh (um valor realista para veículos ligeiros totalmente elétricos) contém cerca de 400 células (podendo variar em função do fabricante), significa que até 2030 serão necessárias 400 x 8 milhões = 3,2 bilhões de células produzidas e implementadas, considerando apenas o mercado de VEs. Esta estimativa é limitada à Europa, podendo esse valor ser 4 a 5 vezes superior a nível global. A capacidade instalada para armazenamento de energia em baterias de VE rondará assim 2,5 TWh em 2030, que será largamente superada considerando também sistemas estacionários e a indústria da eletrónica.



CADEIA DE VALOR E SUSTENTABILIDADE

A expansão esperada na demanda por baterias cria desafios adicionais, que vão muito além da necessidade de alta capacidade e carregamentos rápidos. Considerando o estado atual do conhecimento, será difícil, ou mesmo impossível, satisfazer os requisitos futuros com soluções que se baseiem unicamente nas tecnologias de baterias de lítio atuais. Serão necessárias novas abordagens para acelerar as atividades de I&D e encontrar novos materiais, incluindo materiais de origem natural, construir baterias mais fiáveis e “inteligentes”, integrar conceitos de eco-design no início do processo de desenvolvimento e na sua fabricação, não esquecendo o fim de vida dessas baterias. Adicionalmente, existem outros constrangimentos que passam, desde logo, pela escassez das matérias-primas, sendo incontornável a “discussão” sobre a disponibilidade e cadeia de abastecimento de elementos como o cobalto e lítio, críticos para o fabrico de cátodos das células de bateria. Relativamente ao cobalto existem já alternativas implementadas como o óxido de lítio-níquel-manganês ou fosfato de ferro-lítio. Por outro lado, considerando os ânodos, muitas soluções têm sido estudadas para a chamada “era pós lítio”, como as baterias baseadas em sódio, magnésio, alumínio ou zinco, numa perspetiva de utilizar materiais mais abundantes e facilitando a reciclagem. Um outro ponto crítico é a capacidade instalada em solo europeu para a produção das baterias, estando em marcha planos ambiciosos para construção de “Giga-fábricas” que serão responsáveis, em 2030, por uma produção anual de 1,5 TWh em células de ião de lítio.

Considerando o contexto anteriormente descrito, é evidente que será extremamente importante para a Europa assegurar a sustentabilidade da indústria das baterias e sua cadeia de valor como um dos vetores para a descarbonização da economia e atingir os objetivos plasmados no “Green-Deal”. Porém, a sustentabilidade de uma bateria pode também ser considerada numa outra vertente que passa por aumentar a sua vida útil e, no limite, garantir uma segunda vida após a sua utilização primária. Focando na questão da extensão da vida útil, é importante compreender e monitorizar reações eletroquímicas indesejadas e fenómenos de degradação que afetam drasticamente a qualidade e fiabilidade das células e baterias atuais.

O roteiro Battery 2030+ estabelece duas abordagens complementares para otimizar estes parâmetros numa bateria: i) a implementação de sensores embutidos nas células da bateria para monitorizar os fenómenos que conduzem à sua degradação; ii) a introdução de mecanismos de auto-reeneração dos materiais que constituem as células das baterias de modo a mitigar a perda de desempenho. Além disso, a implementação industrial dessas novas tecnologias “inteligentes” deve considerar dois desafios cruciais: (i) a integração destas funcionalidades em sistemas avançados de gestão de bateria (Battery Monitoring System - BMS), acionando os processos de auto-regeneração após o processamento das informações fornecidas por sensores; (ii) os problemas de escalabilidade decorrentes do aumento da complexidade do sistema, incluindo capacidade de fabricação, reciclabilidade e adaptabilidade a diferentes tipos de bateria.

SENSORES PARA CÉLULAS DE BATERIA

Os sistemas para monitorização do estado de uma bateria são atualmente implementados essencialmente para aplicações em VEs devido à dimensão, peso e custo dos mesmos. Adicionalmente, para esta aplicação, existe a necessidade de otimizar o funcionamento das baterias para maximizar a autonomia dos VEs. O controlo é feito pelo BMS que, geralmente, recorre a medições das características de corrente-tensão entre os terminais da bateria, que pode ser complementado recorrendo a sensores simples de temperatura, montados no exterior dos módulos. Porém a temperatura interna de uma célula pode ser substancialmente superior, nomeadamente nas de alta capacidade. Na eventualidade de uma falha, a temperatura interna de uma célula pode superar facilmente a centena de graus Celsius, enquanto o valor medido no exterior do módulo pode permanecer essencialmente inalterado, levando, no limite, a uma falha catastrófica antes de ser devidamente detetada.

Além dos parâmetros básicos como tensão/corrente e temperatura ao nível dos módulos, atualmente não é implementado nenhum sistema avançado in-situ de monitorização da condição e desempenho em operação das células individualmente. Isso contrasta fortemente com a importância de monitorizar simultaneamente parâmetros cruciais como expansão volumétrica, estado de

carga (State of Charge - SoC) e “Estado de Saúde” (State of Health – SoH, o rácio entre a capacidade de uma bateria relativamente ao seu valor inicial), permitindo atuar sobre o seu funcionamento e aumentar a vida útil e segurança em operação. Além disso, a monitorização adequada e eficaz das células de uma bateria é essencial para a implementação em outras aplicações para além dos VEs como, por exemplo, redes inteligentes integradas e possibilitar uma melhor gestão do armazenamento de energia proveniente de fontes renováveis.

São assim necessárias novas abordagens para monitorizar in-situ as reações químicas e as propriedades físicas de células de uma bateria, quando em operação. Existem diferentes tecnologias em desenvolvimento que passam pela implementação de sensores eletroquímicos, sensores térmicos, sensores óticos ou acústicos, que se detalham de seguida:

- Monitorização eletroquímica - envolve a medição da tensão, corrente e impedância, para inferir o SoH das células. Esta informação pode ser usada para detetar mudanças na capacidade da bateria, resistência interna e SoC. No entanto, o uso mais difundido fora de ambiente laboratorial é dificultado pelo desafio em miniaturizar sondas e sensores capazes de efetuar espectroscopia de impedância eletroquímica a cada célula.
- Monitorização térmica - envolve a análise da distribuição de temperatura dentro da bateria durante a operação visando a deteção de anomalias no seu comportamento térmico. Esta abordagem tem sido implementada recorrendo a sensores resistivos, termopares ou fibras óticas. Porém, a implementação destes sensores no interior das células levanta desafios relativamente a conexões elétricas, estabilidade e desempenho/fiabilidade dos próprios sensores.
- Monitorização ótica - envolve a utilização de fibras óticas para aferir alterações químicas e estruturais nas células através da mudança do índice de refração dos materiais que as constituem quando essas alterações ocorrem. A informação obtida pode ser relacionada com a expansão volumétrica, bem como a formação de vazios ou fissuras. No entanto, uma limitação das fibras óticas é a necessidade de desacoplar o efeito das alterações volumétricas e temperatura, bem como o peso extra adicionado

pela presença de fibras de vidro e sua conexão ao BMS, que também tem de integrar hardware específico para acoplar e processar sinais óticos. Em termos de custo são sistemas inportáveis, podendo ascender a 5-10€ por célula, o que é proibitivo para baterias que podem ter mais de 400 células.

- Monitorização acústica - envolve a utilização de ultrassons, mais concretamente recorrendo à análise de ondas acústicas elásticas geradas durante a variação volumétrica que ocorre numa célula nos ciclos de carga e descarga. Esta informação pode ser usada para detetar anomalias no comportamento acústico, o que pode indicar um problema no desempenho da bateria. Porém a grande limitação desta técnica é a sua resolução espacial.

Apesar das abordagens acima referidas terem já demonstrado resultados promissores, é pouco prático combinar diferentes tipos de sensores em células individuais quando se consideram questões como custo, integração de diferentes tecnologias e complexidade de produção. Neste contexto, persiste a necessidade de sensores de alta sensibilidade, alta reprodutibilidade e alta precisão para implementar no que se deseja serem as baterias “inteligentes” do futuro. Estes desafios terão de ser alcançados recorrendo a sensores pouco intrusivos e com capacidade multissensorial, compatíveis também com o processo de fabrico das células e das baterias, sem aumento significativo de custo.

PROJETO SMART-E

Tendo em conta este enquadramento, surge o conceito de monitorização de células de bateria proposto no projeto SMART-E – Conceito multissensorial para elétrodos de bateria inteligentes para monitorização em funcionamento, (referência 2022.04012. PTDC), que recebeu financiamento no concurso de 2022 para projetos de I&D em todos os domínios científicos, promovido pela Fundação para a Ciência e Tecnologia. O conceito diferenciador do projeto SMART-E assenta no recurso a uma única estrutura sensitiva do tipo indutivo-capacitivo (para simplificar, chamemos-lhe sensor LC) com capacidade multissensorial. Isto significa que cada célula de uma bateria poderá conter um único sensor LC de monitorizar simultaneamente a temperatura, expansão volumétrica, formação de fissuras, alterações

químicas dos elétrodos ou formação de compostos durante ciclos de carga/descarga, permitindo assim estimar com precisão o SoH em tempo real. Estes sensores LC podem ser colocados no cátodo, separador e/ou ânodo e, com uma arquitetura de célula apropriada, podendo ser “lidos” no interior ou exterior da mesma. A determinação dos fenómenos que ocorrem na célula acima mencionados pode ser feita recorrendo a leituras a diferentes frequências, complementado com recurso a algoritmos para desacoplamento do efeito dos diferentes fenómenos nos dados fornecidos pelos sensores. Todo o sistema de controlo, leitura e análise pode ser integrado no BMS. Adicionalmente pretende-se demonstrar no projeto SMART-E que este tipo de sensores pode ser usado em diferentes tipos e arquiteturas de baterias.

O projeto teve início em Janeiro deste ano e é coordenado pelo Instituto de Desenvolvimento de Novas Tecnologias – UNINOVA, tendo como parceiros o laboratório colaborativo AlmaScience e a Universidade do Minho.

Para mais informações contactar:

Luis Pereira
lmpn@fct.unl.pt

Diana Gaspar
diana.gaspar@almascience.pt



PROJETO ORAIDEIA

Os implantes dentários são geralmente fabricados por materiais à base de titânio (Ti) devido à sua biocompatibilidade e resistência à corrosão. No entanto, a baixa capacidade de formar uma forte ligação química com o tecido vivo, conhecida como bioatividade, é uma das desvantagens deste tipo de material. Conseqüentemente, a utilização de implantes dentários é por vezes acompanhada de falhas devido a uma lenta osteointegração e subseqüentes infecções causadas por adesão de microrganismos. Desta forma, o projeto ORAiDEA - Desenvolvimento de implantes dentários multifuncionais pretende contribuir para a resolução destes problemas através do desenvolvimento de implantes revestidos por filmes nanoestruturados produzidos por pulverização catódica (um processo de deposição física e fase de vapor – PVD). No final, pretende-se obter um implante com grandes vantagens para os pacientes, podendo ser uma solução de referência ao nível do desempenho clínico.

O impacto do edentulismo na saúde e bem-estar da população é um problema atual e que requer intervenção. A falta de confiança e conforto, associados frequentemente ao uso de próteses removíveis, estão relacionados com embaraços e estigmas sociais que limitam significativamente a qualidade de vida do paciente. Nesse sentido, a implantologia tem assumido um papel crucial na reabilitação oral de pacientes com espaços edêntulos, com o intuito de restabelecer a estética e a função mastigatória.

As vantagens dos implantes dentários são notórias, quer do ponto de vista funcional quer do estético, e o seu cariz fixo contribui de forma positiva para um aumento significativo da autoconfiança do paciente. Assim sendo, é necessário compreender e analisar as características e a influência dos materiais que existem atualmente, assegurando a sua perpetuidade e biointegração.

A osteointegração de um implante dentário depende da biocompatibilidade do material e das suas propriedades inerentes (químicas, físicas e estruturais), sendo a resposta celular e a cicatrização óssea peri-implantar, na interface implante-osso, frequentemente afetada pela topografia e rugosidade da superfície do implante. Em Medicina Dentária, o titânio (Ti) é conhecido pelas excelentes características como biocompatibilidade, resistência à corrosão, baixa citotoxicidade e por potenciar a

osteointegração, sendo o biomaterial de eleição para este fim. Devido à elevada resistência à corrosão, biocompatibilidade e estabilidade mecânica, o titânio puro, e a liga Ti-6Al-4V são os materiais mais comumente utilizados.

No âmbito do projeto ORAiDEA foi possível o desenvolvimento de implantes dentários multifuncionais, através da criação de um revestimento antibacteriano que assegura uma tão ou melhor osteointegração que o titânio, material frequentemente utilizado. Para isso, foram produzidos sobre o substrato (**Figura 1**), revestimentos de TiN-M (M = Ag ou Zn) através da tecnologia de deposição física em fase de vapor (PVD - Physical Vapour Deposition), nomeadamente pela pulverização catódica. A pulverização catódica baseia-se na formação de um plasma gasoso numa atmosfera rarefeita (Ar) cuja colisão de iões de Ar⁺ acelerados promove a pulverização de átomos de um alvo (neste caso de titânio), seguida da sua condensação no substrato. Tendo em conta que os átomos em fase de vapor reagem facilmente com gases reativos, tal como N₂, O₂, C₂H₂, entre outros, a pulverização catódica permite a deposição de uma grande variedade de materiais, que por outras técnicas não seria possível. Neste contexto, a modificação da superfície dos implantes por PVD permite depositar na superfície do implante um material bioativo, o TiN, que têm resposta biológica característica de tecidos vivos, promovendo um melhor

crescimento ósseo. Comparativamente ao Ti, o TiN apresenta uma maior resistência à tribocorrosão e à fadiga, concomitante com a baixa citotoxicidade, o que faz com que o TiN seja um material adequado para o uso em implantes dentários. Ainda assim, este revestimento é propenso à colonização de microorganismos. De forma a minimizar a problemática da infeção tardia dos tecidos e possível rejeição do implante causada pela doença periimplantar, é imperativo dotar estes revestimentos de propriedades antibacterianas. A incorporação de Ag ou Zn, claramente reconhecidos como agentes antimicrobianos na sua forma iónica ou oxidada, assume então um papel fundamental no que respeita à prevenção de infeções no material em desenvolvimento.

Assim sendo, no âmbito do projeto ORAIDEIA desenvolveram-se por PVD revestimentos multifuncionais aliando a capacidade osteointegradora do TiN com a atividade antibacteriana de Ag ou Zn.

A avaliação da resposta funcional dos revestimentos desenvolvidos determinou que todos os revestimentos produzidos são biocompatíveis, e não demonstram citotoxicidade (**Figura 2**). A atividade antibacteriana das amostras demonstrou que os revestimentos de TiN-Ag inibem totalmente a atividade bacteriana (**Figura 3**), enquanto os revestimentos de TiN-Zn mostram atividade antibacteriana, dependente do teor de Zn, apenas em bactérias gram-positivas.



Figura 1 – Esquema do implante desenvolvido no âmbito do ORAIDEIA

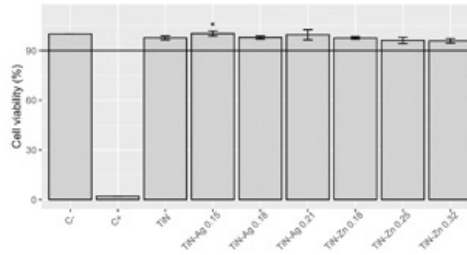


Figura 2 – Viabilidade celular - Todas as amostras apresentam uma viabilidade celular acima de 90%

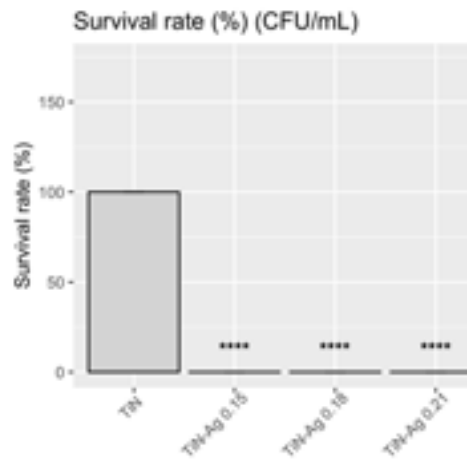


Figura 3 - Taxa de sobrevivência da Escherichia coli K12 DSM 498 em contacto com os revestimentos produzidos de TiN-Ag

CONSÓRCIO

Prifer – Technical Molds, S.A.
 Bioceramed – Biomaterials for tissue regeneration, S.A.
 Hospital Veterinário de São Bento
 Universidade de Aveiro
 Universidade Nova de Lisboa
 Universidade do Minho
 Universidade de Coimbra (por subcontratação)

Contacto: Sandra Carvalho

Professora Catedrática
 Departamento de Engenharia Mecânica
 FCTUC - Universidade de Coimbra
 Rua Luis Reis Santos
 3030-788 Coimbra
 Portugal
<http://orcid.org/0000-0002-3643-4973>
 URL: <http://smf-materials.com/>
 Telefone: + 351 239790711
 Telemóvel: + 351 96 8208481

Projetos em Co-Promoção, Sistema de Incentivos à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico (SI I&DT) – AVISO N.º 31/SI/2017, ORAIDEIA - Desenvolvimento de implantes dentários multifuncionais (ref.ª POCI-01-0247-FEDER-039985)

Cofinanciado por:



ANA RITA FRIAS: DO VIDRO PARA A ILUMINAÇÃO



A universidade deu-lhe resiliência e espírito crítico. Mas, mais do que isso, foi aí que Ana Rita Frias se apaixonou pelo mundo dos materiais. Mundo que hoje vive momentos apaixonantes e desafiantes, com a energia a ter um peso cada vez mais considerável na inovação das empresas.

O interesse pelo mundo dos materiais surgiu com a engenharia física e foi acentuado durante o mestrado. Ana Rita Frias revela que foi nessa altura que tirou partido das propriedades óticas do vidro para desenvolver sensores de fibra ótica, e altura em que teve o seu primeiro contacto com propagação de radiação nos materiais.

“Mais tarde, durante o doutoramento surgiu a oportunidade de estudar um determinado tipo de materiais, os híbridos orgânicos-inorgânicos, dopados com iões lantanídeos e corantes orgânicos com o objetivo de ultrapassar o desfasamento entre o espetro solar e o espetro de absorção das células fotovoltaicas, que é um fator crítico e limitador do desempenho das mesmas”, explica a executiva, acrescentando que, para ultrapassar este desafio, estudou diversas aproximações. Desde camadas luminescentes por desvio descendente de energia, dispositivos capazes de melhorar o desempenho em condições de operação específicas; e os concentradores solares luminescentes, considerados uma tecnologia complementar à das células fotovoltaicas para utilização em ambientes urbanos. O que isto permite? A “produção de dispositivos fotovoltaicos embebidos em fachadas de edifícios e janelas, permitindo que estes sejam transformados em unidades de produção de energia, contribuindo para o desenvolvimento de edifícios de energia zero”, explica.

E foi assim que Ana Rita Frias foi parar ao mundo da iluminação ambiente. Hoje é Lighting Unit Manager na Simoldes Plásticos, empresa que tem como objetivo abrir-se a novas áreas de negócio, como é o caso da iluminação interior automóvel.

Os anos de experiência permitiram-lhe ver a evolução do setor. E o que verifica é que, no que respeita à iluminação, *“os progressos tecnológicos resultaram na miniaturização e aumento da potência das fontes de luz, o que por sua vez desbloqueou uma variedade de novas aplicações”*. O mesmo acontece na iluminação interior automóvel. *“Aquilo que inicialmente era sinónimo de luxo e excelência está atualmente espalhado pelos mais diversos construtores e gamas de veículos. Atualmente, a inovação está não só na forma expedita como se utilizam as novas tecnologias, mas também na nossa capacidade de tirar partido delas para a redução do consumo energético, redução do peso e da sustentabilidade”, explica.*

Foi precisamente a experiência académica que lhe deu as competências técnicas e ferramentas que lhe permitem contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias e novas aplicações. A par, reconhece Ana Rita Frias, da resiliência e espírito crítico. *“Foi uma experiência muito positiva e enriquecedora tanto do ponto de vista técnico e de formação como do ponto de vista mais pessoal e de desenvolvimento”, diz, acrescentando que são capacidades que se têm revelado de maior importância no meio industrial que, como se conhece, se caracteriza pelo ritmo elevado de trabalho e pela necessidade de atualização constante.*

“Desde que saí do meio académico que tenho vindo continuamente a trabalhar em projetos de participação de universidades e de centros tecnológicos”, afirma. E não é por acaso que é cada vez mais importante a ligação entre as universidades, nomeadamente dos centros de investigação, e do mundo

corporativo. *“Para a indústria prosperar e para que haja investigação e inovação industrial temos que ter as universidades envolvidas e conscientes daqueles que são os motores da mudança industrial e quais as necessidades das empresas”,* aponta, convicta, Ana Rita Fria, que acrescenta que apesar da dificuldade de comunicação entre entidades que dependem de coisas tão fundamentalmente diferentes como é o caso das universidades e as empresas, é de louvar todo o investimento que tem sido feito neste campo.

ENERGIA E MATERIAIS DIRECIONAM A INOVAÇÃO

“A energia e materiais estão atualmente ligados à transição energética e climática para cumprimento da trajetória da neutralidade carbónica para além de contribuírem muito para a própria competitividade económica que a Simoldes Plásticos apresenta no mercado”, aponta Ana Rita Fria. E a explicação é simples. Como acrescenta a executiva, a energia e materiais são atualmente dois dos domínios principais nas empresas.

Se pensarmos bem, são dois fatores que não só contribuem para a competitividade económica como para a sustentabilidade do negócio e do planeta. *“Estamos conscientes que através das opções energéticas e de materiais utilizados para os produtos que produzimos temos um impacto na sociedade em termos de emissões de gases de efeito de estufa”,* refere Ana Rita Fria. Acrescenta que a inovação tem o papel obrigatório de contribuir com iniciativas ou propostas que reduzem o consumo de energia, promovem a utilização de energias renováveis. O mesmo aplica-se aos materiais, promovendo e implementando o conceito da economia circular e da economia verde.

Inovação que também decorre da utilização de tecnologias como a inteligência artificial (IA). Sobre a mesma, e no caso específico do Grupo Simoldes, Ana Rita Fria refere que ainda se está a avaliar como pode ser implementada para complementar um programa de digitalização das fábricas para tratamento/processamento da informação. No caso da empresa onde trabalha o recurso a estas tecnologias tem como objetivo o *“aumento da eficiência dos nossos processos por via da redução dos custos de não qualidade, aumento do tempo disponível dos equipamentos produtivos e prevenção de defeitos e/ou avarias”*. A par disso, acrescenta Ana Rita Fria, e noutro plano

completamente distinto, outras aplicações podem passar pela implementação da tecnologia de IA na área da engenharia de produto por forma a acelerar ou reduzir o tempo de desenvolvimento.

Quanto a possíveis evoluções nos materiais para a energia a convicção de Ana Rita Fria é de que os materiais irão evoluir em termos de propriedades para aumentarmos o tempo de vida dos produtos promovendo, assim, a economia circular. Em parte, também, como forma de responder ao crescimento demográfico e ao desequilíbrio da biodiversidade, que são atualmente ameaças à forma como temos vindo a utilizar os recursos e a gerar energia. *“Teremos de ser mais racionais na sua gestão”,* diz Ana Rita Fria. Sobre a energia propriamente dita a expectativa reside no acesso crescente a energias de fonte renovável *“e com este enquadramento vemos a tecnologia eletroquímica de armazenamento de energia como uma das tecnologias emergentes deste século e que poderá dar um contributo chave para o sucesso da trajetória da neutralidade até 2050”*.

JOÃO MANUEL GOMES: DAR NOVA VIDA ÀS BATERIAS



Numa altura em que a mobilidade elétrica está cada vez mais presente, o trabalho de João Manuel Gomes adquire um peso cada vez mais importante. O lítio disponível não será suficiente para fazer face às necessidades de produção, pelo que “a recuperação desse material em fim de vida (diga-se as baterias) é essencial”.

Hoje a vida de João Manuel Gomes, *Business Development* no DST GROUP, é dedicada às baterias, mais precisamente a dar uma segunda vida às baterias usadas. Mas, apesar de ter estado sempre ligado a dispositivos inteligentes a ideia inicial não era essa. O seu trabalho sempre incidiu na área da investigação e de transferência de tecnologia aos materiais para empresas que, foi sendo, cada vez mais, encostado a aplicações da área da eletrónica e eletrónica flexível. Posteriormente, conta o executivo, foi desafiado a pensar novos materiais e estruturas para gestão e armazenamento de energia.

Pode-se dizer, de forma simplista, que foi esta a entrada de João Manuel Gomes na área que depois degenerou nas baterias. Fez trabalhos de micro-energia e de fotovoltaico orgânico, diga-se polímetros para substituição do silício. A transposição para os sistemas de armazenamento de energia começou com os super condensadores, evoluindo, posteriormente, por volta de 2017, para as baterias.

Para o consumidor final parece que houve uma revolução, e que agora é que as baterias surgem como uma fonte de armazenamento de energia. No entanto, João Manuel Gomes revela que o que houve, nos últimos 15 anos, foi uma evolução estruturada, programada e paulatina de aumento de densidade de energia, sobretudo das baterias de lítio. O que, na sua opinião, permitiu aumentar a segurança no manuseamento e do fim de vida dessas baterias.

Na verdade, o “salto tecnológico” está a acontecer agora. Nomeadamente “a

esperança de podermos transitar de um sourcing de materiais virgem, a exploração de lítio via concentrado de minério ou recolha de salmoura de lítio, para a recuperação do material”. Como aponta o investigador há, pela primeira vez, a perspetiva de que, para fechar a cadeia das baterias, precisamos de fazer a recuperação dos materiais chave – sobretudo materiais de transição e lítio.

A par disso, pode estar em marcha uma segunda “*revoluçãozinha*” que assenta no desenvolvimento de baterias de ião de sódio para aplicação estacionárias. O que, revela João Manuel Gomes, libertaria muito as baterias de ião de lítio para aplicações de mobilidade e, provavelmente, diminuiria a pressão que haverá, com o aumento da mobilidade elétrica, sobre a necessidade de lítio.

Na verdade, aponta, o que está, neste momento, a fazer grande pressão para a recuperação de baterias é o facto de se saber que o lítio que estará disponível nos próximos anos não será em quantidade suficiente para fazer face às necessidades de produção. Pelo que “*a recuperação desse material em fim de vida é essencial*”.

Se paralelamente a isto se tentar fazer, mesmo que de forma parcial, produção em círculo fechado e recuperar todo este material “*conseguimos ter outro ião*”.

É certo que é uma tecnologia ainda algo incipiente, mas que “*nos últimos dois anos sofreu uma evolução enorme*” e que, nos próximos anos “*possamos assistir algo semelhante ao que aconteceu há 20 anos com a chegada das baterias de lítio*”, que chegaram em massa ao mercado.

João Manuel Gomes acredita que o mercado está “naquela fase” em que vão acontecer duas vias em simultâneo: por um lado a recuperação do lítio – que vai permitir tornar esta indústria muito mais sustentável; e o aparecimento de outros usos, para outras aplicações.

APLICAR A ECONOMIA CIRCULAR ÀS BATERIAS

Na prática trata-se de aplicar o conceito de economia circular também às baterias. *“Conseguimos recuperar quase 98% dos materiais das baterias, se considerarmos que conseguimos reciclar também o plástico que está dentro das mesmas”*. Isto porque todos os (outros) materiais são todos (ou quase todos) recuperados. A única exceção, aponta João Manuel Gomes, é a grafite - carbono. O investigador reconhece que há ainda uma dificuldade em perceber o que se poderá fazer com os resíduos de grafite. Mas tudo o resto *“incluindo o eletrónico é recuperado e condensado novamente num líquido e devolvido à indústria química para processamento (ou reprocessamento) seja de eletrólise seja de outros produtos”*. Sem esquecer o metal (líquido ou sólido) que é igualmente recuperado.

Mas isto não significa que não haja desafios a vencer. Por exemplo, nas baterias da Tesla, que utiliza fosfato de ferro ainda é preciso um pouco mais de investigação.

A parte interessante é que a energia e todo o esforço nas renováveis e no armazenamento de energia está a fomentar a investigação e inovação nas empresas. O DST GROUP é um bom exemplo. Nasceu como uma empresa que trabalhava pedra e evoluiu para a disponibilização de serviços de engenharia e construção. Hoje é conhecida pelos seus serviços nas energias renováveis e telecomunicações, para lá das atividades na engenharia e construção. E o negócio das baterias – que sempre foi periférico – foi ganhando peso. Há cerca de 10 anos a empresa começou a trabalhar no sentido de perceber de que forma as baterias de poderiam *“encaixar na mobilidade”*. De tal forma que em 2017 a DST assume a liderança do primeiro consórcio Baterias 2030, e com isso assume a liderança do *cluster* das baterias. Trata-se, na opinião do investigador, de uma evolução natural dos investimentos da empresa, que percebeu que esta não só é uma área de negócio muito importante, como uma área de conhecimento que se tornou como que fundamental em muitas outras áreas do

grupo. Na prática a empresa quer ser uma referência na área de recuperação de lítio a nível europeu e, sobretudo, ao nível de baterias de segunda via.

Uma hipótese passa pelo seu aproveitamento para armazenamento de energia produzida por painéis fotovoltaicos nas casas das pessoas. Um serviço que, na opinião de João Manuel Gomes pode perfeitamente ser assegurado por baterias que estão em fim de vida e que podem ser aplicadas a um acondicionamento para funcionarem como sistema de backup ou de armazenamento noturno de energia ou para ser dispensada quando necessário e *“não estarmos continuamente a fornecer energia à rede em picos, quando o valor não é tão interessante, ou a rede não necessita da energia que estamos a gerar”*.

O que falta para este cenário? Legislação. Como aponta João Manuel Gomes há um grande vazio legal em toda a Europa. Algo que precisa de ser resolvido. Mesmo porque empresas como a DST quer apostar forte neste negócio. *“Queremos ter uma verdadeira unidade industrial de acondicionamento de baterias”*, afirma, explicando que, quando se vende uma bateria de segunda vida a um cliente ela será entregue com uma garantia de desempenho e de utilização. Como qualquer outro dispositivo eletrónico. *“Algo que hoje não acontece”*, afirma.



DIVISÕES TÉCNICAS



As Divisões Técnicas são órgãos especializados, que congregam os interessados em sectores específicos da Ciência e Tecnologia de Materiais e áreas conexas e cuja atividade contribui para a prossecução da missão e objetivos da SPM.

Representam importantes áreas do conhecimento e desenvolvimento em **Ciência e Tecnologia de Materiais**, proporcionando aos membros ações no seio das várias comunidades profissionais específicas, reuniões técnico-científicas e recursos, oportunidades de educação, de participação e formação de redes e plataformas e divulgação nas respetivas áreas do conhecimento.



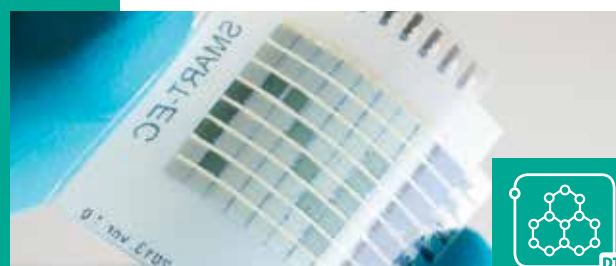
Corrosão e Proteção de Materiais, coordenada por Teresa Diamantino (*LNEG*) e Zita Lourenço (*Zetacorr*), contempla conhecimento e atividade no domínio da Corrosão e Proteção de Materiais



Engenharia de Superfícies, coordenada por Albano Cavaleiro (*FCTUC*) e Ricardo Alexandre (*TEandM*) agrega: Eletroquímica de Materiais, Tratamentos Térmicos e Engenharia de Superfícies, Tribologia e áreas afins



Materiais Estruturais, coordenada por Jorge Lino e Manuel Vieira (ambos da *FEUP*): de âmbito muito vasto, inclui Materiais Metálicos, Materiais Cerâmicos, Materiais Compósitos e Fractura, entre outros



Materiais Funcionais, coordenada por Luís Pereira (*FCT/UNL*), Maria Helena Fernandes (*U Aveiro*) e Maria Ascensão Lopes (*FEUP*), abrange áreas de Nanotecnologias e Biomateriais, Materiais para a Eletrónica, Optoeletrónica e Dispositivos Médicos



Materiais para a Energia, coordenada por Filipe Neves (LNEG) e Pedro Salomé (INL) agrega: Materiais a serem usados em aplicações energéticas de conversão, armazenamento e para o aumento de eficiência energética de vários processos.



Polímeros e Compósitos, coordenada por Jorge Coelho (FCTUC), A. Torres Marques (FEUP), J. C. Bordado e A. Correia Diogo (IST), agrega: termoplásticos, elastómeros, termoendurecíveis, polímeros funcionais e respectivos sistemas compósitos.



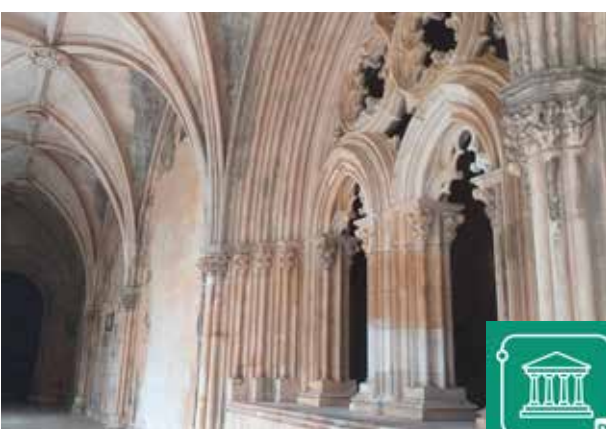
Tecnologia e Processamento de Materiais, tem como principal objetivo contribuir para a dinamização da investigação e disseminação em tecnologias de produção de componentes mecânicos num enquadramento de constante evolução dos materiais e consideração pela sustentabilidade ambiental e social. A divisão é atualmente coordenada por Abílio de Jesus (FEUP), Hélder Puga (UM) e Pedro Rosa (IST)



J-SPM, integra os sócios da SPM com menos de 35 anos e tem como principal objetivo representar os pontos de vista, as necessidades e expectativas dos sócios jovens



Comunicação e Divulgação, criada em Julho de 2019, pretende ser o veículo da SPM por excelência, através do qual se dará mais voz à área de Materiais. Coordenada por Paula Vilarinho (U Aveiro), conta com a colaboração de Manuela Oliveira e Joana Sousa



Materiais e Património Cultural, criada na Assembleia Geral da SPM de Dezembro de 2022, tendo como objetivo ser um fórum dinâmico na promoção e divulgação do conhecimento na área dos materiais do património cultural. Através da dinamização de ações para o público em geral e especializado, assim como para empresas que operam no sector e instituições de ensino que oferecem formação na área, seja através de palestras, workshops, conferências, exposições ou notícias, pretende-se incentivar novos estudos e uma melhor compreensão do papel desempenhado pelos materiais no património cultural. Coordenação: João Pedro Veiga e Márcia Vilarigues

LUÍS PEREIRA RECEBE BOLSA ERC PARA A CRIAÇÃO DE SEPARADORES DE CÉLULAS DESTINADOS A NOVA GERAÇÃO DE BATERIAS INTELIGENTES



Luís Pereira, Professor no Departamento de Ciência dos Materiais e Investigador no CENIMAT e atual Vice-Presidente da SPM, recebeu uma bolsa ERC (European Research Council), para o projeto EXCELL no valor de 150 mil euros.

O projeto visa a criação de separadores de células de bateria baseados num nanocompósito de celulose, numa abordagem que privilegia a utilização de materiais de origem natural e, por isso, um passo fundamental para aumentar a sustentabilidade na cadeia de valor das baterias, cada vez mais utilizadas na realidade atual.

“Com cada vez mais veículos elétricos em circulação, há também um aumento do número de baterias que atingem o fim de vida útil, prevendo-se que até 2030 supere o equivalente a dois milhões de toneladas em todo o mundo”, explica Luís Pereira, que está a liderar este projeto. **“É por isso fundamental encontrar alternativas na cadeia de valor das baterias com maior durabilidade e reciclabilidade”,** conclui. Mas há mais: se por um lado a complexidade da produção de baterias resulta em taxas de desperdício muito altas (cerca de 10% a 30%), especialmente durante o escalar da produção, por outro lado, o contexto atual de escassez de matérias-primas na Europa está a levar a uma monitorização mais apertada das cadeias de distribuição.

É como resposta a este contexto específico que nasce a alternativa mais sustentável do projeto EXCELL: consiste num novo conceito de separadores para células de bateria baseados num nanocompósito de celulose com mesoporosidade ajustável. Separadores que serão adequados para a incorporação de sensores que permitirão monitorizar o estado da bateria, conduzindo a uma nova geração de células de baterias inteligentes.

Esta é uma bolsa *Proof of Concept* (ou prova de conceito) o que quer dizer que é atribuída a um investigador já distinguido por uma bolsa ERC. Neste caso em concreto, a bolsa EXCELL surge no seguimento da bolsa *ERC-Starting Grant NEWFUN* atribuída em 2015 a Luís Pereira, onde foi demonstrado que materiais condutores iónicos à base de celulose podem ser reciclados e reutilizados, mantendo o desempenho eletroquímico.

A bolsa *Proof of Concept* também significa que se deverá utilizar o financiamento para passar da teoria à prática: perceber a viabilidade dos conceitos científicos em desenvolvimento assim como explorar oportunidades de negócio ou preparar pedidos de patente. Neste caso em concreto é crucial aferir o interesse de stakeholders sobre novas oportunidades para componentes de células de bateria baseados em recursos naturais abundantes recicláveis/biodegradáveis.

(Texto e imagem: FCT NOVA)



SÓCIAS DA SPM EM NOVA EDIÇÃO DO LIVRO "MULHERES NA CIÊNCIA", DA CIÊNCIA VIVA



O lançamento da quarta edição do livro "Mulheres na Ciência", teve lugar no passado dia 8 de março, no Pavilhão do Conhecimento, em Lisboa.

Duas sócias da Sociedade Portuguesa de Materiais encontram-se entre as homenageadas pela Ciência Viva.

Paula Ferreira – Research Coordinator CICECO, Universidade de Aveiro e Paula Vilarinho – Vice Director CICECO e Professora Associada Universidade de Aveiro.

A publicação, reúne uma centena de retratos de mulheres cientistas, de diferentes áreas de conhecimento.



Todas as edições do projeto editorial "Mulheres na Ciência" têm o apoio da AMONET – Associação Portuguesa de Mulheres Cientistas.

Paula Ferreira (Fotografia: Ana Brígida)



Paula Maria Vilarinho (Fotografia: Ana Brígida)

MATERIAIS 2023 EM REVISTA

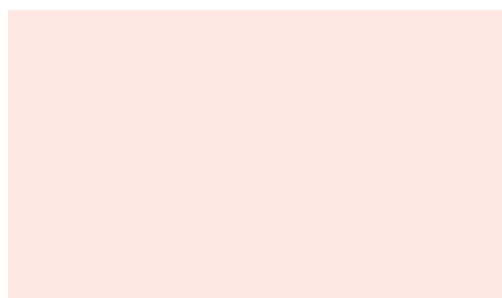
O MATERIAIS 2023, XXI Congresso da Sociedade Portuguesa de Materiais e XII Simpósio Internacional de Materiais, decorreu de 3 a 6 de abril de 2023, no Centro Cultural Vila Flor, Guimarães.



2. A coordenação geral da iniciativa coube aos professores Ana Vera Machado, José António Covas e Júlio Cesar Viana, do Departamento de Engenharia de Polímeros da UMinho, o qual é uma referência nacional e internacional neste âmbito.



1. O programa focou os mais recentes avanços na área e um futuro mais sustentável. Alexandre Marques, Ugo Lafont e Francisco Chinesta foram os oradores principais e abriram os trabalhos de cada dia.

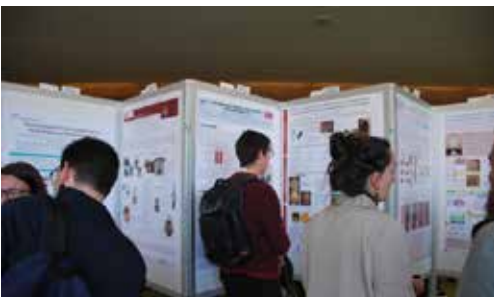


3.

Contou com cerca de 260 participantes, 155 apresentações orais (plenárias, keynotes e regulares) e 119 posters. O programa incluiu 3 sessões especiais, associadas a projetos de I&D e uma workshop industrial.

**4.**

Marcaram presença durante o congresso, 9 expositores que aproveitaram a presença da academia e indústria para mostrar equipamentos e tecnologia





5.

No dia 5 de abril, realizou-se no Hotel de Guimarães, o jantar de gala da conferência, que foi um momento de agradável convívio entre os participantes.





MATERIAIS 2023 EM REVISTA

NOTÍCIAS E EVENTOS

ENTREGA DE PRÉMIO DE CARREIRA E RECONHECIMENTO DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE MATERIAIS

Elvira Fortunato, ministra da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior, e João Bordado, do Instituto Superior Técnico, ambos sócios da SPM, foram distinguidos a 6 de abril no congresso “Materiais 2023”, em Guimarães, com o Prémio de Carreira e Reconhecimento da Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). A sessão foi pelas 17h00, no encerramento do evento. A Sociedade Portuguesa de Materiais, agradece ainda à Vista Alegre / Atlantis, por uma vez mais se associar a este prémio, oferecendo uma peça personalizada para este efeito.

A sessão final incluiu também intervenções do presidente da SPM, Jorge Lino, da vice-presidente do Município de Guimarães, Adelina Pinto, e do vice-reitor para a Investigação e Inovação da UMinho, Eugénio Campos Ferreira. A ministra Elvira Fortunato acabou por não poder comparecer, devido a imprevistos de agenda.



Na sessão de encerramento foi apresentado o próximo congresso Materiais, que decorrerá em Junho de 2025 em Lisboa e será organizado pelo Instituto Superior Técnico.



Foram atribuídos 2 prémios para o melhor poster, patrocinados pela Ordem dos Engenheiros RN e CVR, no valor de €500.



NOTA DE PESAR

Faleceu no passado sábado, 13 de Maio, a Engenheira Antera de Seabra, sócia fundadora e Presidente da SPM no biénio 1987-1989.

Completara 102 anos no passado dia 1 de Maio. A sua atividades pioneira dos estudos da Metalurgia em Portugal deu um impulso decisivo para o que temos hoje como natural e adquirido: a Sociedade Portuguesa de Materiais (de que foi fundadora), o Colégio de Engenharia de Materiais da Ordem dos Engenheiros, os Cursos de Engenharia de Materiais e a atividade IDT florescente nas Universidades e Laboratórios do País. a Engenheira Antera foi uma referência e um estímulo que não pode, nem deve, ser esquecido. A SPM regista aqui o seu voto de pesar e apresenta sentidas condolências à família.

DIA MUNDIAL DA SENSIBILIZAÇÃO PARA A CORROSÃO

A Divisão Técnica de Corrosão e Proteção de Materiais assinalou o Dia Mundial da Sensibilização para a Corrosão com uma partilha de experiências e memórias sobre o trabalho de uma vida dedicada à corrosão.

A DTCPM registou a conversa com o Engenheiro José Manuel Antelo, membro desta divisão, que dedicou mais de 40 anos à engenharia e ao combate à corrosão. É o resultado desta partilha e conversa à volta da corrosão que aqui partilhamos.

A 26 de abril de 2023, na celebração do Dia Mundial da Sensibilização para a Corrosão, a Divisão Técnica de Corrosão e Proteção de Materiais (DTCPM), da Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM), convidou o Engenheiro José Manuel Antelo para partilhar parte das suas memórias numa conversa que decorreu no Museu DECivil do Instituto Superior Técnico.

José Manuel Antelo, 90 anos (n. 28 de Setembro de 1932), regressou ao Técnico como aluno em 2022, mais de 70 anos depois de ter ingressado pela primeira vez na escola onde se licenciou como engenheiro mecânico, profissão que exerceu desde 1957 até bem para lá da passagem para o século XXI.

Ligado desde a sua constituição à Divisão Técnica de Corrosão e Proteção de Materiais, o Engenheiro Antelo não só tem para partilhar imensa experiência pessoal e profissional acumulada ao longo das nove décadas de vida, como também pensa no futuro.

É de tudo isso que se trata na conversa – conduzida por Teresa Diamantino e Marco António, disponível no spotify através do link: <https://open.spotify.com/episode/2lxp2U3lHhCwe2Gcon3OKK?si=hUmrZCjuT9WoS7HEJQz-nw>



WEBINAR

"SUDÁRIO DE TURIM"


OS MÉTODOS CIENTÍFICOS UTILIZADOS PARA O ESTUDO DO SUDÁRIO DE TURIM

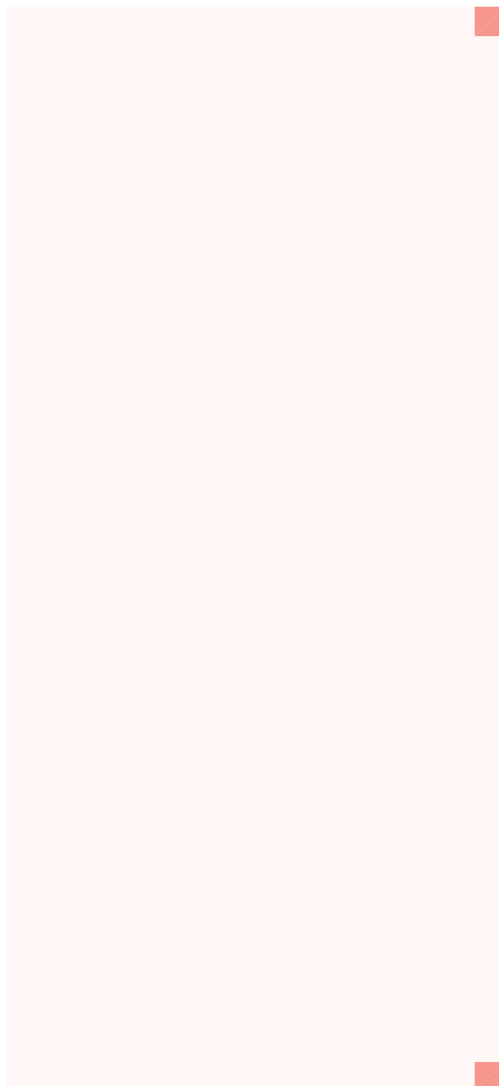
Professor Victor Lobo, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Coimbra, Membro da Academia das Ciências

WEBINAR

- Quarta-feira, 28 de junho de 2023
- 16:00 - 17:00
- Formulário de inscrição: <https://forms.gle/eJaT3XYqaEEHd4qeA>

ORGANIZAÇÃO

SPM  Divisão Técnica de Materiais e Património Cultural



SEMINÁRIO VIRTUAL

ANSYS GRANTA EDUPACK 2023

No passado dia 7 de junho, organizamos um seminário on-line sobre o Ansys Granta EduPack 2023.

O seminário foi gravado para que todos os que não tiveram oportunidade de estar presentes possam ter acesso à informação partilhada (disponível no canal de Youtube da SPM).

Ansys Granta EduPack 2023



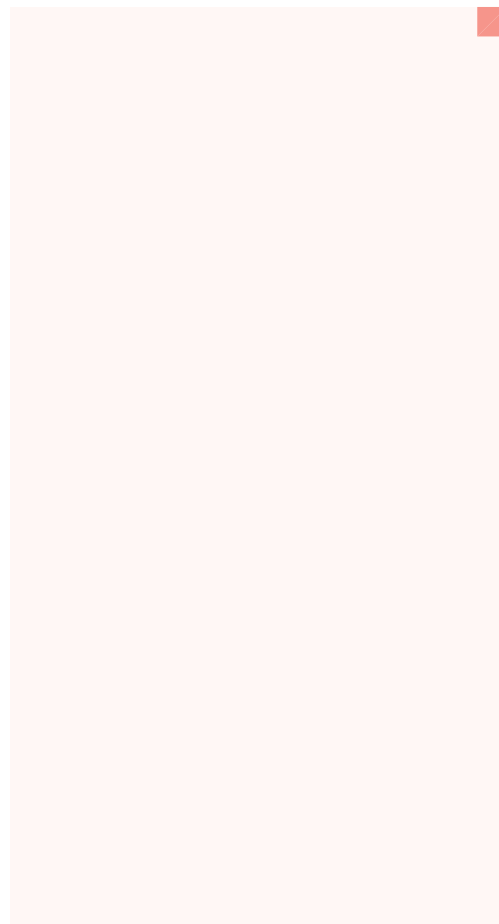
SEMINÁRIO ON-LINE

- Quarta-feira, 7 de junho de 2023
- 16:00 - 17:30
- Formulário de inscrição: <https://forms.gle/DeWSPYmJBrZVTWmc7>



Granta EduPack 2023 com muitas novidades

O Granta EduPack é muito mais que um software. Baseado na metodologia de Ashby para Seleção de Materiais, o Granta EduPack é uma enciclopédia de dados de materiais e processos.



NOVOS CORPOS SOCIAIS DA SPM PARA O BIÉNIO 2023/2025

Foram eleitos na Assembleia Geral do passado dia 12 de julho os novos Corpos Sociais da Sociedade Portuguesa de Materiais.



A Sociedade Portuguesa de Materiais foi a votos no dia 12 de julho. A lista A, encabeçada por Sandra Carvalho foi a única que se apresentou a sufrágio. A lista vencedora, foi eleita por unanimidade.

Programa de Ação 2023 – 2025:

Esta lista surgiu na sequência do trabalho que tem vindo a ser realizado na Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM), pretendendo-se que o novo Presidente e Vice-Presidente, pertencessem à Direção cessante. Desta forma, assegura-se que a lista na sua globalidade estará perfeitamente inteirada de todas as ações que foram promovidas no mandato anterior e, numa lógica de continuidade, poderá conduzir a SPM na sua missão de **“Promover, de forma independente, o conhecimento na área dos materiais e relevar a sua importância no desenvolvimento económico e social, congregando as partes interessadas”**.

Para atingir estes objetivos, irá alinhar a sua estratégia em **5 vetores fundamentais** interligados e suportados sempre pelas divisões técnicas da SPM.

- i. Interface com a Indústria**
- ii. Financiamento e Internacionalização**
- iii. Formação em Materiais**
- iv. Comunicação e Divulgação**
- v. Divisões Técnicas**

As três grandes linhas de ação dos Corpos Sociais da SPM para o biénio 2023 – 2025 são:

- Congregar a comunidade “dos materiais” e com isso tornar-se uma voz ativa junto de decisores políticos e económicos, o tecido empresarial e a sociedade civil;
- Implementar estratégias para aumentar o dinamismo e a sustentabilidade económica da SPM, caminhando para a sua profissionalização a médio prazo;

- Promover a importância da ciência e engenharia dos materiais como pilar do desenvolvimento sustentável, aumentando a identificação dos sócios com a SPM.

Novos corpos sociais

MESA DA ASSEMBLEIA GERAL

Presidente:

Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho

Vice-Presidente:

Verónica Cortés de Zea Bermudez

1º Secretário:

Abílio Pereira da Silva

2º Secretário:

António José Vilela Pontes

CONSELHO DIRETIVO

Presidente:

Sandra Carvalho

Vice-Presidente:

Luís Pereira

Secretária-Geral:

Manuela Oliveira

Vogal:

Pedro Salomé

Sónia Simões

Teresa Diamantino

Jorge Lino

CONSELHO FISCAL

Presidente:

Ana Paula Pontes Galvão

Secretário:

João Paulo Ferreira Saraiva da Mouta Dias

Relator:

José Manuel Fortuna de Carvalho Antelo

PROFESSORA TERESA VIEIRA DISTINGUIDA COM MEDALHA DE MÉRITO CIENTÍFICO NO “CIÊNCIA 2023”

Teresa Vieira, professora catedrática do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (FCTUC), distinguida com **Medalha de Mérito Científico pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior**, durante a iniciativa “Ciência 2023 – Encontro com a Ciência e Tecnologia em Portugal”.



2ND MATERIALS FOR ENERGY TRANSITION SUMMER SCHOOL



A Sociedade Portuguesa de Materiais e as suas Divisões Técnicas de Materiais para a Energia e Materiais Funcionais, a Ordem dos Engenheiros, através do seu Colégio Regional Norte de Engenharia de e da sua Especialização em Energia, organizam, nos dias 6 a 8 de Setembro, uma segunda escola de verão com sessões de discussão sobre os desafios associados à transição energética e a contribuição indispensável dos materiais.

COMISSÃO ORGANIZADORA

Pedro Salomé (INL / SPM)
 Filipe Neves (LNEG / SPM)
 Luís Pereira (AlmaScience Colab / SPM)
 Alexandre Silva (OERN – NDTEAM – TRATERME)
 Jorge Lino (FEUP/SPM)
 Manuela Oliveira (SPM)
 Joana Sousa (SPM)

COMITÉ CIENTÍFICO

Mariana Fernandes (UTAD)
 Maria do Rosário Correia (Universidade de Aveiro)
 Alexandra Barreiros (LNEG)



Mais informações em <https://spmateriais.pt/site/materials-for-energy-transition/>

DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2023

8 de novembro, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro



A comemoração do DIA MUNDIAL DOS MATERIAIS 2023, organizado pela SPM e pela Ordem dos Engenheiros, vai decorrer no dia 8 de Novembro (4ª feira) no DEMaC-Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

A Comissão Organizadora local é presidida pelo Professor Rui Silva, Diretor do DEMaC.

Como anteriormente, a comemoração será um evento misto, presencial e também on-line, usando a plataforma colibri-zoom.

É organizado o habitual concurso, com prémios cujos regulamentos e ficha de candidatura se anexam, visando distinguir as melhores teses sobre Ciência e Engenharia de Materiais de estudantes finalistas do 2º ciclo de cursos das áreas de Ciências e Engenharia, incluindo os Institutos Politécnicos, referentes aos anos lectivos 2021-2022 e 2022-2023.

A FEMS-Federation of the European Materials Societies, de que a SPM é membro, vai atribuir, novamente, a FEMS award to the best master thesis in Europe.

Quem obtiver o Prémio SPM 2023 apresentará a sua tese na Conferência FEMS JUNIOR EUROMAT 2024, sendo a respetiva deslocação e estadia financiadas pelo Prémio SPM até ao limite de quinhentos Euros.

O Prémio da Ordem dos Engenheiros, mantém-se como prémio pecuniário no valor de quinhentos Euros. As teses a submeter a este Prémio – “Prémio da Ordem dos Engenheiros de Engenharia de Materiais”, deverão ter um carácter prático, através do desenvolvimento de um material/produto/ tecnologia com aplicação industrial a curto prazo e com incidência nos materiais utilizados.

Os Departamento são convidados a selecionar as melhores teses (versões definitivas após submissão a provas e aprovação por um júri de mestrado), indicando a que Prémio concorrem. Mais informações em <https://spmateriais.pt/site/dia-mundial-dos-materiais-2023/>



Caro sócio, JÁ SE INSCREVEU NA BOLSA DE PERITOS DA SPM?

A SPM disponibiliza no seu site uma lista de peritos que pode consultar se necessitar de apoio, colaborações ou serviços.

Junte-se a esta lista!

Albano Cavaleiro
António Correia Diogo
António Galhano
António Pouzada
Carlos Baleizão
César Sequeira
Daniel Marinha
Diogo M. F. Santos
Eduardo Constantino André
Elvira Fortunato
Fernando Castro
Filipe Fernandes
Hélder Puga
Hélio Jorge
Horácio Maia e Costa
Hugo Águas
João Bordado
João Cascalheira
João Gomes
João Salvador Fernandes
Jorge Alexandre Silva
Jorge Coelho
Jorge Lino Alves
José Costa
José Cruz Oliveira

José Paulo Farinha
José Quaresma
Luís Gil
Luís Pereira
Manuel Vieira
Marcelo Moura
Maria Ascensão Lopes
Maria Cristina Parreira
Maria de Fátima Montemor
Maria de Fátima Vaz
Maria Laurinda Ferreira
Mário Ferreira
Paula Vilarinho
Pedro Amaral
Ricardo Cláudio
Robert Pullar
Rodrigo Martins
Rosa Marat-Mendes
Sandra Carvalho
Teresa Diamantino
Teresa Morgado
Teresa Monteiro
Teresa Vieira
Verónica Bermudez
Victor Neto

Para mais informações consulte o nosso site:
<http://spmateriais.pt/site/spm/peritos-spm/>



SÓCIOS COLETIVOS

CIÊNCIA & TECNOLOGIA DOS MATERIAIS



CONTACTOS

www.spmateriais.pt

comunicacao@spmateriais.pt

965 756 172