



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ  
Faculdade de Engenharia**

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA REFORMA A VAPOR DE ETANOL:  
ASPECTOS TÉCNICOS, ECONÔMICOS E ECOLÓGICOS**

**MÁRCIO EVARISTO DA SILVA**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na Área de Transmissão e Conversão de Energia.

**Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marivone Nunho Sousa**

**Guaratinguetá  
2010**

S586a Silva, Márcio Evaristo da  
Análise experimental da reforma a vapor de etanol: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos / Márcio Evaristo da Silva - Guaratinguetá : [s.n.], 2010.  
159 f. : il.  
Bibliografia: f. 140-159

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2010.  
Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marivone Nunho Sousa

1. Hidrogênio 2. Álcool I. Título

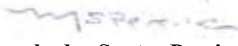
CDU 546.11

**MÁRCIO EVARISTO DA SILVA**

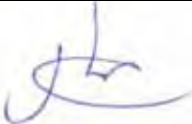
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA


APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. JOSÉ LUZ SILVEIRA  
Orientador / Unesp-Feg

  
Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA  
Unesp-Feg

  
Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO  
Unesp-Feg

  
Prof. Dr. ADONIS MARCELO SALIBA SILVA  
USP/IREN

  
Prof. Dr. GILMAR CLEMENTE SILVA  
UFE/EEIM/VR

**Dezembro de 2010**

## **DADOS CURRICULARES**

### **MÁRCIO EVARISTO DA SILVA**

NASCIMENTO 11.07.1975 – PARÁ DE MINAS/MG

FILIAÇÃO Luiz Maria da Silva

Maria Alves da Silva

1997 / 2002 Curso de Graduação em Engenharia Industrial Química  
Faculdade de Engenharia de Lorena – EEL / USP

2003 / 2005 Mestrado em Engenharia Mecânica  
Universidade Estadual Paulista – UNESP / FEG

2003 / 2005 Bolsista (Projeto P&D ANEEL 108)  
CEMIG, Companhia Energética de Minas Gerais,

2006 / 2007 Bolsista (Projeto CEMIG GT – ASE)  
CEMIG – Geração e Transmissão

2005 / 2010 Doutorado em Engenharia Mecânica  
Universidade Estadual Paulista – UNESP / FEG

2006 / 2010 Bolsista (DR 2-FAPESP) – Dep. de Energia, Engenharia Mecânica  
Universidade Estadual Paulista – UNESP / FEG

## **ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS**

SILVA, M. E.; SILVEIRA, J. L. ; Souza, A. C. C. Thermodynamic Analysis of Direct Steam Reforming of Ethanol in Molten Carbonate Fuel Cell. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, v. 5, p. 021012, 2008.

SILVA, M. E.; Souza, A. C. C.; SILVEIRA, J. L. Thermodynamic and physical-chemical analyses of steam reforming of ethanol: hydrogen production for use in PEMFC. *Revista Ciências Exatas*, v. 11, p. 81-87, 2006.

## **ARTIGOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS**

SILVA, M.E.; SILVEIRA, J.L. SOUSA, M. N. Reforma a vapor de etanol: Estudo de catalisadores mono e bimetálicos para produção de hidrogênio em um protótipo reformador. In: *IV Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM 2010*, Anais ISSN 2178-180x CONEM2010, Campina Grande/PB, 12p., 2010.

SILVA, M.E.; SILVEIRA, J.L.; L.B.; BRAGA, L.B. Produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos. In: *XIV Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos 2010*, Proceedings the CIIP2010 Madrid - España, 13p., 2010.

BRAGA, L.B.; BOLLOY, R.A.M.; SILVA, M.E.; SILVEIRA, J.L.ANTUNES, J.S. Análise Econômica e Ecológica de Ônibus Urbano Acionado com Célula a Combustível. In: *XIV Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos 2010*, Proceedings of CIIP2010, Madrid - España, 13p., 2010.

SILVA, M.E., SILVEIRA, J.L., SOUSA, M.N., MARTINELLI JR., L.C., SANTOS, R.; REIS, J.A. Produção de Hidrogênio a partir da Reforma a Vapor do Etanol para Aplicação em Célula a Combustível do tipo PEM. In: *Eighth Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission*, Proceedings of CLAGTEE2009, Ubatuba/SP, 6p., 2009.

SILVA, M. E.; Marivone; SILVEIRA, J. L. Reforma a vapor de etanol sobre catalisadores de Pd suportado em diferentes óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5% $\text{ZrO}_2$ . In: *Iberoamerican Workshop on Hydrogen and Fuel Cell IWHFC*, Proceedings of 3rd UNINDU2008, Ubatuba/SP, 13p., 2008.

- BOLOY, R. A. M.; SILVEIRA, J. L.; SAUVANELL, A. L. B.; ANTUNES, J. S.; SILVA, M. E. Modelagem Matemática da Produção de Hidrogênio Através da Gaseificação de Biomassa em um Gaseificador Downdraft para o Acionamento de uma Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC). In: *Third International Congress of University Industry Cooperation*, Proceedings of 3rd UNINDU2008, Ubatuba/SP, 13p., 2008.
- SILVA, M. E.; SILVEIRA, J. L.; Souza, A. C. C. Ethanol Steam Reforming: Hydrogen Production Through of Alumina Supported Nickel-Copper Catalyst. In: *2nd International Congress University-Industry Cooperation*, Proceedings of UNINDU2007, Perugia – Italy, 9p., 2007.
- SILVEIRA, J. L.; SILVA, M. E.; Souza, A. C. C. Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol. In: *2nd International Congress University-Industry Cooperation*, Proceedings of UNINDU2007, Perugia – Italy, 9p., 2007.
- Silva, M.E.; Silveira, J.L.; Souza, A.C.C., 2007. Análise experimental da produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol. In: *VII Congreso Latinoamericano Generación y Transporte de Energía Eléctrica*. Proceedings of CLAGTEE2007, Valparaíso – Chile, 9p., 2007.
- SILVEIRA, J. L.; SILVA, M. E.; Martinelli, L.C.; Reis, J.A.; SOSA, M. I. Produção de Hidrogênio através da Reforma de Etanol: Desenvolvimento de Protótipos. In: *II Jornadas Iberoamericana de Pilas de Combustible e Hidrógeno*, Proceedings of JIPCH2006, Buenos Aires – Argentina, 12p., 2006.
- SILVEIRA, J. L.; SILVA, M. E.; Martinelli, L.C. Produção de Hidrogênio através de Reforma a Vapor. In: *3º Seminário Rede PaCOS - Rede Cooperativa Pilha a Combustível de Oxido Sólido*, Proceedings of 3º Seminário Rede PaCOS2006, Costa do Saúpe - BA. 11p., 2006.
- SILVA, M. E.; SILVEIRA, J. L.; Martinelli, L.C. Produção de Hidrogênio Através de Reforma a Vapor de Etanol: Utilização de Catalisador de Ni-Cu Suportado em  $Al_2O_3$ . In: *13º Congresso Brasileiro de Catálise 3º Congresso de Catálise do Mercosul*, Anais do 13º CBCat e 3º MercoCat. Foz do Iguaçu/PR, Vol. 3, p.1846-1847, 2005.
- SILVA, M. E.; SOSA, M. I.; Souza, A. C. C.; SILVEIRA, J. L. Thermodynamic and Physical-Chemical Analyses of Steam Reforming of Ethanol: Hydrogen Production for use in PEMFC. In: *1st International Congress University-Industry Cooperation*. Proceedings of UNINDU2005, Ubatuba/SP, 9p., 2005.

## **PRODUÇÃO TÉCNICA**

SILVEIRA, J. L.; SILVA, M. E.; TUNA, C. E.; CORONADO, C. R.; BOLLOY, R. M. Relatório Científico - Projeto PPPP – FAPESP; Proc. 06/52260-2; Desenvolvimento e Otimização de Sistema de Produção de Hidrogênio para Acionamento de Células a Combustível - Fase II, 11/2009.

SILVEIRA, J. L.; SILVA, M. E.; SOUZA, A. C. C. Relatório Científico - Projeto PPPP – FAPESP; Proc. 06/52260-2; Desenvolvimento e Otimização de Sistema de Produção de Hidrogênio para Acionamento de Células a Combustível - Fase I, 02/2008.

SILVEIRA, J. L.; SILVA, M. E.; SOSA, M. I.; MARTINELLI JR., L. C.; SANTOS, R.; REIS, J. A. Construção de Protótipos e Relatórios Científicos - Projeto de P&D ANEEL / CEMIG - UNESP nº. 108, Produção de Hidrogênio através da Reforma a Vapor de Etanol (Início: 2003; Conclusão 2006);

Dedico este trabalho à minha ELEN, pelo carinho, por estar sempre junto aos meus pensamentos e pelo auxílio nas horas de busca de decisões.




## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, fonte de sabedoria e por se fazer presente em cada um de meus atos. Ao meu orientador, Prof. Dr. José Luz Silveira, pelas oportunidades, orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho que possibilitou a realização de um grande sonho. Também agradeço a coorientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marivone Nunho Sousa, pelo auxílio e utilização do laboratório de catálise EEL-USP.

Aos colegas de trabalho da Unesp/pós-graduação em especial: Rodolfo dos Santos, Antonio Carlos Caetano de Souza, Lucia Bollini Braga, Ronney Arismel Mancebo Boley entre outros. Também, agradeço ao amigo Sérgio Roberto Montoro por ter contribuído e me apoiado neste trabalho.

Aos meus pais, Maria Alves da Silva e Luiz Maria da Silva, e aos meus irmãos Antônio José da Silva, Geraldo Magela da Silva, Célio Luiz da Silva e Sônia Elisete da Silva, por me incentivarem a agir com dignidade, honestidade e respeito.

E, finalmente, agradeço ao meu grande amor e mulher da minha vida, Meire Elen Aparecida Garcia Barbieri Silva, fonte de todas as minhas razões, pela dedicação, cumplicidade, incentivo, apoio nos momentos difíceis e por sublimar as minhas pequenas conquistas ao longo dessa caminhada.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da  FAPESP, Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, através do processo: 06/00394-5

“A grandeza não consiste em receber honras,  
mas em merecê-las”.

Aristóteles

SILVA, M. E. **Análise Experimental da Reforma a Vapor de Etanol: Aspectos Técnicos, Econômicos e Ecológicos**. 2010. 159 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

## RESUMO

Neste trabalho se estuda o processo de reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio avaliando aspectos técnicos, econômicos e ecológicos.

Inicialmente são apresentados conceitos e tecnologias referentes à produção de hidrogênio num âmbito geral, realçando o etanol, processos de produção de hidrogênio, aplicações do hidrogênio, reformas a vapor, suportes catalíticos e catalisadores promissores para a reforma a vapor do etanol.

Logo após, desenvolve-se uma metodologia para a investigação dos aspectos técnicos relacionados à reforma a vapor do etanol, visando a preparação de catalisadores mono e bimetálicos à base de platina, níquel e cobre (Pt, Ni e Cu) suportado em óxidos de alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), céria ( $\text{CeO}_2$ ) e em óxidos mistos ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-25\%ZrO}_2$ ;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-25\%CeO}_2$ ;  $\text{CeO}_2\text{-25\%ZrO}_2$ ). Em seguida, são apresentados protótipos de reformadores de etanol, assim como, seus componentes, características de funcionamento e resultados de testes experimentais, os quais revelaram uma produção de gás de síntese rico em hidrogênio com 75,24% antes do sistema de purificação e 99,84% de  $\text{H}_2$  após processo de purificação por adsorção molecular PSA (*Pressure Swing Adsorption*).

Em outra etapa, é estudada a viabilidade econômica, a qual permite avaliar a atratividade de um projeto analisando os custos de investimento, operação e manutenção do reformador de etanol. Além disso, também, é apresentado um estudo de projeção dos custos do hidrogênio, em US\$/kWh, para sistemas de reforma a vapor de etanol com capacidades de produção de hidrogênio entre 1 e 1500  $\text{Nm}^3/\text{h}$ .

Em ultima etapa, são investigados os aspectos ecológicos, na qual é apresentada uma análise de emissões do processo de reforma e o cálculo da eficiência ecológica, cujo

resultado mostra que o processo de produção de hidrogênio via reformador de etanol é uma rota tecnológica ambientalmente atrativa, pois apresenta alta eficiência ecológica, 97,82%, quando se considera o ciclo do CO<sub>2</sub>. Também é apresentada uma abordagem da incorporação da reforma a vapor do etanol à cadeia produtiva do etanol, a qual visa inovar o setor sucroalcooleiro.

Conclui-se que a investigação dos aspectos técnicos (reforma catalítica, reforma a vapor do etanol, protótipo de reforma a vapor), da análise econômica (custo do hidrogênio produzido em US\$/kWh) e avaliação dos aspectos ecológicos envolvidos na produção de hidrogênio através do processo de reforma a vapor de etanol, contribuem para o desenvolvimento da tecnologia do hidrogênio combustível e para inovação da cadeia produtiva do etanol.

**PALAVRAS-CHAVES:** Hidrogênio, Reforma a Vapor, Etanol, Aspectos Técnicos, Econômicos e Ecológicos

SILVA, M. E. **Experimental analysis Ethanol Steam Reforming: Technical, Economic and Ecological Aspects**. 2010. 159 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

### ***ABSTRACT***

This work examines the process of steam reforming of ethanol for hydrogen production by evaluating the technical, economic and ecological aspects. Initially we present concepts and technologies related to hydrogen production in a general context, enhancing the ethanol, hydrogen production processes, applications of hydrogen, steam reforming, catalyst supports and catalysts promising for the ethanol steam reforming.

Soon after, it develops a methodology to investigate the technical aspects related to the ethanol steam reforming in order to prepare mono and bimetallic catalysts based on platinum, nickel and copper (Pt, Ni and Cu) supported on  $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), zirconia (ZrO<sub>2</sub>), ceria (CeO<sub>2</sub>) and mixed oxides ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZrO<sub>2</sub>; CeO<sub>2</sub>;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%ZrO<sub>2</sub>;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%CeO<sub>2</sub>; CeO<sub>2</sub>-25%ZrO<sub>2</sub>). Next, ethanol reformers prototypes are presented, as well as their components, operating characteristics and results of experimental tests, which revealed a production of synthesis gas rich in hydrogen with 75,24% and 99,84% of H<sub>2</sub>, respectively, before the purification system and after purification process by adsorption process of molecular PSA (Pressure Swing Adsorption).

In another step, we study the economic feasibility, which allows us to evaluate the attractiveness of a project analyzing the investment and operation and maintenance of ethanol reformer. Furthermore, it is presented a study projecting the costs of hydrogen, in US\$ kWh for systems of ethanol steam reforming with production capacity of hydrogen between 1 and 1500 Nm<sup>3</sup>/h.

In the last step, we investigated the ecological aspects of the system of ethanol steam reforming, which presents emissions analysis of the reform process and the ecological

efficiency calculation, whose result shows that the process of producing hydrogen by ethanol reformer technological route is an environmentally attractive because it has a high ecological efficiency, 97,82%, when considering the cycle of CO<sub>2</sub>. There is also an approach incorporating the steam reforming of ethanol to the ethanol production chain, which aims to innovate the sugar-alcohol sector.

Finally, we conclude that the investigation of the technical aspects (catalytic reforming, ethanol steam reforming, prototype reformers), the economic analysis (cost of hydrogen produced in US\$/kWh) and assessment of ecological aspects involved in the production of hydrogen through the process of ethanol steam reforming contributed to the development of hydrogen fuel technology and innovation for the ethanol production chain.

***KEYWORDS:*** Hydrogen, Steam reforming, Ethanol, Technical, Economic and Ecological Aspects.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural e modelo em 3D de uma molécula de etanol. ....	29
Figura 2 – Projeção Mundial da produção e preço do etanol.....	35
Figura 3 – Produção de etanol no Brasil de 74/75 a 2010/2011.....	36
Figura 4 – Venda de veículos movidos à gasolina, a álcool e Flex.....	37
Figura 5 - Possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético .....	44
Figura 6 - Principais configurações para o processo de reforma a vapor interna. ....	50
Figura 7 – Configuração para o processo de reforma a vapor externa – Reformador. ....	51
Figura 8 – Perfil de temperatura típico de um reator de reforma autotérmica.....	57
Figura 9 – Combustíveis e aplicações das células a combustível. ....	59
Figura 10 – Componentes de uma célula do tipo PEMFC .....	61
Figura 11 – Protótipos de veículos com célula a combustível por montadora.....	63
Figura 12 – FCX Clarity: Estação de abastecimento de hidrogênio .....	64
Figura 13 – Ônibus brasileiro a hidrogênio.....	64
Figura 14 - Reações da reforma a vapor de etanol.....	65
Figura 15 - Mols de carbono formado por mol de etanol alimentado para várias R = H <sub>2</sub> O/EtOH em função da temperatura.....	68
Figura 16 - Célula unitária representando a estrutura espinélio.....	69
Figura 17 - Diagrama de transformações resultando em várias fases cristalinas da alumina. .....	71
Figura 18 - Estruturas (a) cúbica e (b) tetragonal do (Ce, Zr)-Ox. ● = ânions; ○ = cátions; $a_t$ = unidade de dimensão de uma célula cúbica; $a$ e $c$ são parâmetros da célula tetragonal .....	72
Figura 19 - Fases da zircônia em relação à temperatura e pressão.....	73
Figura 20 – Método de medição da (OSC).....	74
Figura 21 - Estrutura fluorita de CeO <sub>2</sub> .....	75
Figura 22 – Estrutura cúbica de CeO <sub>2</sub> . ....	76
Figura 23 – Diagrama de fase experimental do sistema CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	78



Figura 24: Conversão de EtOH e razão obtida de H <sub>2</sub> /EtOH na reação de longa duração (■) conversão de EtOH e (○) razão de H <sub>2</sub> /EtOH.....	86
Figura 25 - Métodos empregados na preparação dos materiais catalíticos.....	90
Figura 26 – Sistema de precipitação.....	92
Figura 27 – Sistema de filtração-lavagem (a), secagem a vácuo (b) e calcinação (c) .....	92
Figura 28 – Método de preparação de catalisadores .....	95
Figura 29 – Esquema do sistema empregado para determinação do ponto úmido .....	95
Figura 30 – Reformador de etanol: Protótipo I .....	99
Figura 31 – Reformador de etanol: Protótipo II.....	100
Figura 32 – O Sistema de reforma a vapor de etanol e as tecnologias de células a combustíveis .....	101
Figura 33 - CP-4900 Micro-GC para a análise de gases .....	101
Figura 34 – Protótipo reformador de etanol: redução dos catalisadores.....	103
Figura 35 - Metodologia para a determinação do custo do equipamento .....	107
Figura 36 - Custo de produção de hidrogênio em função período de amortização do investimento (Fonte de calor: Eletricidade; Protótipo de 1Nm <sup>3</sup> /h de H <sub>2</sub> ). .....	114
Figura 37 - Custo de produção de hidrogênio em função da taxa anual de juros, 7000 h/ano (Fonte de calor: Eletricidade; Protótipo de 1Nm <sup>3</sup> /h de H <sub>2</sub> ). .....	115
Figura 38 - Custo de produção de hidrogênio com o reformador em função da taxa anual de juros e horas/ano de operação (Fonte de calor: Eletricidade; Protótipo de 1Nm <sup>3</sup> /h de H <sub>2</sub> e “pay-back” igual a 8). .....	115
Figura 39 - Custo de produção de hidrogênio em função do tempo de operação com variação das taxas de juros e da fonte de calor (energia elétrica ou bagaço); Protótipo de 1Nm <sup>3</sup> /h de H <sub>2</sub> e “pay-back” igual a 8.....	116
Figura 40 - Custo do hidrogênio em função da capacidade de produção do sistema de reforma (Fonte de calor: Bagaço de cana; H = 7000 h/ano; r = 12%). .....	118
Figura 41 - Sistema de produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol .....	122
Figura 42 – Ciclo do CO <sub>2</sub> desde o plantio da cana-de-açúcar até a produção do etanol..	125
Figura 43 – Eficiência ecológica global do sistema de reforma a vapor de etanol .....	127

Figura 44 - Fluxograma de uma planta industrial de uma usina sucroalcooleira.....	128
Figura 45 - Incorporação do sistema de reforma a vapor na usina sucroalcooleira .....	133
Figura 46 – Análise de uma usina sucroalcooleira após a incorporação da produção de Hidrogênio .....	134
Figura 47 - Esquema proposto para a usina na era do hidrogênio. ....	135
Figura 48 - Ciclo do carbono proveniente da cana-de-açúcar.....	135

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Mercado interno: Etanol hidratado combustível (EHC) .....	30
Tabela 2 - Mercado interno: Etanol anidro combustível (EAC) .....	31
Tabela 3 - Mercado externo: Etanol anidro combustível (EAC) .....	32
Tabela 4 - Mercado externo: Etanol hidratado combustível (EHC).....	33
Tabela 5 – Produtividade, balanço energético, redução das emissões e custo de produção .....	39
Tabela 6 – Perfil das emissões do Brasil e de outros países selecionados (Em percentual) .....	42
Tabela 7 - Emissões de gases efeito-estufa por diferentes tipos de fontes.....	42
Tabela 8 - Produção mundial de hidrogênio para grandes consumidores segundo as fontes utilizadas. ....	44
Tabela 9 – Concentração de CO após os processos de reforma a vapor e oxidação parcial .....	53
Tabela 10 - Faixas de temperaturas recomendadas para a reforma a vapor e oxidação parcial para diferentes combustíveis. ....	56
Tabela 11 - Impacto ambiental de sistemas de combustão interna e célula a combustível .....	60
Tabela 12 - Fases e sistema cristalino da alumina.....	70
Tabela 13 - Catalisadores nobres para a reforma a vapor de etanol .....	81
Tabela 14 – Catalisadores não-nobres para a reforma a vapor de etanol .....	82
Tabela 15 – Catalisadores para a reforma a vapor de etanol – Levantamento bibliográfico .....	84
Tabela 16 - Métodos mais usados na caracterização de catalisadores .....	97
Tabela 18 - Configuração do cromatógrafo.....	102
Tabela 19 - Parâmetros de operação do sistema .....	102
Tabela 19 - Resultado da análise do gás de síntese – Antes e após a Purificação .....	104

Tabela 20 - Análise econômica do protótipo reformador consumindo eletricidade e etanol (H = 5000 h). .....	111
Tabela 21 - Análise econômica do protótipo reformador consumindo eletricidade e etanol (H = 6000 h). .....	112
Tabela 22 - Análise econômica do protótipo reformador consumindo eletricidade e etanol (H = 7000 h). .....	113
Tabela 23 – Custos do hidrogênio para sistemas reformadores de etanol de acordo com a capacidade de produção.....	117
Tabela 24 – Padrões de qualidade do ar para NO <sub>x</sub> e SO <sub>2</sub> .....	119
Tabela 25 – Características ambientais para combustíveis referenciais .....	121
Tabela 26 - Características técnicas do bagaço (base seca) .....	122
Tabela 27 - Emissões de NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> e MP combustão do bagaço de cana-de-açúcar .....	124
Tabela 28 - Emissões do processo de produção de hidrogênio via reforma a vapor de etanol .....	125
Tabela 29 – Resultados dióxido de carbono equivalente e indicador de poluição para o sistema proposto .....	126
Tabela 30 – Eficiência Termodinâmica, Indicador de Poluição e Eficiência Ecológica do Processo de Reforma a Vapor de Etanol .....	127

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{H_2}$	Custo do hidrogênio	[US\$/kWh]
$C_{EtOH}$	Custo do etanol	[US\$/kWh]
$C_{comb}$	Custo do combustível	[US\$/kWh]
$C_{bagaço}$	Custo do bagaço	[US\$/kWh]
$C_{Elet.}$	Custo da energia elétrica	[US\$/kWh]
$C_{OP}$	Custo de Operação	[US\$/kWh]
$C_{MAN}$	Custo de Manutenção	[US\$/kWh]
$E_{Bagaço}$	Potencia suprida pelo bagaço	[kW]
$E_{Elet}$	Potência elétrica consumida	[kW]
$E_{EtOH}$	Potência armazenada no etanol	[kW]
$f$	Fator de anuidade	[1/ano]
$INV_{REF}$	Investimento no Reformador	[US\$]
$C$	Custo do equipamento para uma grandeza de interesse $S$	[US\$]
$C_r$	Custo do equipamento para uma grandeza de referência $S_r$	[US\$]
$H$	Tempo de operação do reformador	[h/ano]
$k$	Período de Amortização (payback)	[anos]
$\dot{m}$	Fluxo de Massa	[kg/s]
$M_{CO_2}$	Emissão de $CO_2$	[kg $CO_2$ /kgcomb]
$(CO_2)_e$	Dióxido de Carbono Equivalente	[kg/kgcomb]
$(SO_2)_e$	Dióxido de Enxofre Equivalente	[kg/kgcomb]
$(NO_x)_e$	Óxido de Nitrogênio Equivalente	[kg/kgcomb]
$(MP)_e$	Material Particulado	[kg/kgcomb]
$PCI$	Poder calorífico Inferior	[kJ/kg]
$PCI_{Bagaço}$	Poder Calorífico Inferior do Bagaço	[kJ/kg]
$PCI_{H_2}$	Poder Calorífico Inferior do Hidrogênio	[kJ/kg]
$PCI_{EtOH}$	Poder Calorífico Inferior do Etanol	

$r$	Taxa de Anual de Juros	[%]
$\Delta H$	Varição de Entalpia	[kJ/kmol]
$N$	Massa Molar do Bagaço de Cana	[kg/kgmol]
$\Pi_g$	Indicador de Poluição	[kgCO <sub>2</sub> /MJ]
$\varepsilon$	Eficiência Ecológica	[%]
$\eta_{\text{Sistema}}$	Eficiência do sistema de reforma	[%]

## SUMÁRIO

**RESUMO**

**ABSTRACT**

**LISTA DE FIGURAS**

**LISTA DE TABELAS**

**LISTA DE SÍMBOLOS**

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	25
1.2 ESTRUTURA DA TESE.....	26
1.3 OBJETIVO .....	28
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
2.1 ETANOL .....	29
2.1.1 Questões Técnicas - Especificações e Métodos para o Etanol Combustível .....	29
2.1.2 Produção de Etanol no Brasil e no Mundo .....	34
2.1.2 Questões Ambientais - Produtividade e redução de impactos ambientais.....	37
2.1.3 Matriz Energética e a Sustentabilidade Ambiental.....	41
2.2 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	43
2.2.1 Processos Eletrolíticos .....	45
2.2.1.1 Eletrólise da água .....	45
2.2.1.2 Termólise ou Eletrólise a vapor .....	46
2.2.2 Processos Fotolíticos.....	46
2.2.2.1 Biológicos e fotobiológicos .....	46
2.2.2.2 Fotoeletroquímicos.....	47
2.2.3 Processos Termoquímicos .....	47
2.2.3.1 Gaseificação de biomassa e pirólise.....	48
2.2.3.2 Reformas catalíticas .....	49
2.2.3.2.1 Reforma a vapor: steam reforming (SR).....	49
2.2.3.2.2 Reação de deslocamento gás-água: water gas shift reaction (WGSR) ....	52

2.2.3.2.3 Oxidação parcial: partial oxidation (POX).....	55
2.2.3.2.4 Reforma autotérmica: autothermal reforming (ATR).....	56
2.2.3.2.5 Oxidação preferencial de CO na presença de hidrogênio .....	58
2.3 APLICAÇÕES ENERGÉTICAS DO HIDROGÊNIO .....	58
2.3.1 Aplicações Estacionárias.....	60
2.3.2 Aplicações Veiculares.....	62
2.4 REFORMA A VAPOR DE ETANOL .....	65
2.5 SUPORTES CATALÍTICOS PARA REFORMA A VAPOR.....	68
2.5.1 A Química do Óxido de Alumínio ( $Al_2O_3$ ).....	69
2.5.2 A Química do Óxido de Zircônio ( $ZrO_2$ ).....	71
2.5.3 A Química do Óxido de Cério ( $CeO_2$ ).....	73
2.5.4 Óxidos Mistos .....	76
2.6 CATALISADORES PARA REFORMA A VAPOR DO ETANOL .....	79
<b>CAPÍTULO 3 – ANÁLISE EXPERIMENTAL DA REFORMA A VAPOR DO</b>	
<b>ETANOL .....</b>	<b>89</b>
3.1 PREPARAÇÃO DE SUPORTES CATALÍTICOS PUROS, MISTOS E	
PREPARAÇÃO DE CATALISADORES MONO E BIMETÁLICOS .....	89
3.1.1 Preparação de Suportes Catalíticos .....	91
3.1.2 Preparação de catalisadores mono e bimetálicos promissores para a reforma a	
vapor do etanol.....	94
3.2 ABORDAGEM SOBRE A CARACTERIZAÇÃO DE SUPORTES E	
CATALISADORES.....	96
3.3 PROTÓTIPO REFORMADOR DE ETANOL .....	98
3.3.1 Ensaios Experimentais no Protótipo Reformador de Etanol.....	102
3.3.1.1 Ativação dos catalisadores no protótipo reformador.....	102
3.3.2 Reformador de Etanol - Protótipo .....	104
<b>CAPÍTULO 4 – ANÁLISE ECONÔMICA NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO</b>	<b>105</b>
4.1 METODOLOGIA DA ANÁLISE ECONÔMICA.....	105



4.2 DETERMINAÇÃO DO CUSTO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM US\$/kWh.....	105
4.2.1 Resultados da Análise Econômica - Custo de Produção de Hidrogênio em US\$/kWh: Protótipo Reformador .....	109
<b>CAPÍTULO 5 – ANÁLISE DE EFICIÊNCIA ECOLÓGICA NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO .....</b>	<b>119</b>
5.1 METODOLOGIA DA ANÁLISE DE EFICIÊNCIA ECOLÓGICA .....	119
5.2 CÁLCULO DO DIÓXIDO DE CARBONO EQUIVALENTE $[(CO_2)_e]$ E DO INDICADOR DE POLUIÇÃO ( $\Pi_g$ ) .....	119
5.3 EFICIÊNCIA ECOLÓGICA ( $\epsilon$ ).....	120
5.4 ANÁLISE DO SISTEMA DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL.....	122
5.4.1 Cálculo das emissões de $CO_2$ no processo de combustão do bagaço da cana-de- açúcar .....	123
5.4.2 Emissões do sistema de reforma a vapor de etanol .....	124
5.4.3 Resultados da Eficiência Ecológica do sistema de reforma a vapor de etanol....	125
5.5 ABORDAGEM SOBRE A INCORPORAÇÃO DO SISTEMA DE REFORMA À CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL .....	128
5.5.1 Sistema de Extração.....	129
5.5.2 Tratamento do Caldo .....	129
5.5.3 Produção de Açúcar .....	130
5.5.4 Produção de Álcool.....	131
5.5.5 Incorporação do processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol na usina sucroalcooleira .....	132
5.5.6 Análise da incorporação da produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol na usina sucroalcooleira.....	133
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>136</b>

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

### **1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

A demanda por energia limpa e as alternativas energéticas que substituam ou complementem as fontes utilizadas, tem sido um constante desafio para estudiosos e pesquisadores. O hidrogênio combustível é uma importante alternativa para a redução dos impactos ambientais causados pelas emissões de gases provenientes de combustíveis de origem fóssil. Nos últimos anos o grande interesse no uso de compostos contendo hidrogênio para o armazenamento, transporte ou uso deste como combustível de alto poder calorífico tem sido motivado não apenas por seus benefícios ambientais de longo prazo, mas por seu potencial em estimular inovações tecnológicas.

O etanol, produzido a partir da fermentação da cana-de-açúcar, possui um grande diferencial ambiental quando comparado a outros combustíveis de origem não-renovável. Considerando-se que o Brasil apresenta uma grande infra-estrutura para sua produção e distribuição, a produção de hidrogênio a partir do etanol se torna uma importante rota para o desenvolvimento da tecnologia, tornando-o um promissor insumo energético alternativo e renovável para o país.

Nesse contexto, as reações catalíticas do processo de reforma a vapor do etanol se tornam uma das chaves tecnológicas que contribuem para a implementação de melhorias na infra-estrutura de produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis que visam o desenvolvimento de alternativas energéticas que minimizam impactos ambientais.

Uma das aplicações nobres do bio-hidrogênio produzido é na geração descentralizada de energia elétrica através de células a combustível do tipo PEMFC, dispositivos eletroquímicos que convertem oxigênio e hidrogênio em energia elétrica, vapor de água e calor residual. Os investimentos em uma infra-estrutura do hidrogênio (seqüestro de subprodutos de carbono e produção a partir de fontes renováveis) são iniciativas de governos, indústrias, instituições e órgãos de fomento que planejam o desenvolvimento de tecnologias de energia limpa, permitindo consequentemente, a redução na dependência do petróleo.

## 1.2 ESTRUTURA DA TESE

Esta Tese é dividida em seis capítulos, conforme descreve-se a seguir:

### CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Apresenta uma descrição das considerações iniciais, na qual se apresenta a explicitação do problema investigado e delimitação do assunto, assim como objetivos do trabalho e estrutura da tese.

### CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura relevante existente na área, na qual são abordados os principais assuntos correlacionados ao desenvolvimento da tese, tais como: O etanol (especificações e métodos, produção no Brasil e no mundo, impactos ambientais, matriz energética e a sustentabilidade ambiental); Produção de hidrogênio (processos de produção de hidrogênio dando um enfoque maior às reformas catalíticas, aplicações energéticas do hidrogênio: estacionárias e veiculares); Reforma a vapor de etanol (mecanismo das reações envolvidas e parâmetros do processo); Suportes catalíticos para reforma a vapor (realçando a química envolvida na alumina, zircônia, céria e óxidos mistos); Catalisadores para o processo de reforma a vapor (são apresentados catalisadores que podem ser utilizados na reforma a vapor do etanol e suas características).

### CAPÍTULO 3 – ANÁLISE EXPERIMENTAL DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL

Este capítulo mostra os aspectos técnicos, ou seja, a parte experimental deste trabalho de tese. São especificados os materiais utilizados e métodos experimentais

envolvidos: A preparação de suportes e catalisadores mono e bimetálicos; Os testes experimentais de protótipos de reformadores de etanol com capacidade de produção de 1 Nm<sup>3</sup>/h de hidrogênio.

#### CAPÍTULO 4 – ANÁLISE ECONÔMICA NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Neste capítulo é determinado o custo, em US\$/kWh, do hidrogênio produzido em reformadores de etanol, incluindo as relações custo-benefício de sua produção. Também são apresentados estudos comparativos do custo em função dos insumos utilizados e projeções de custo do hidrogênio em função da capacidade de produção do sistema reforma a vapor de etanol.

#### CAPÍTULO 5 – ANÁLISE DE EFICIÊNCIA ECOLÓGICA NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

São apresentados os cálculos do dióxido de carbono equivalente [(CO<sub>2</sub>)e] e indicador de poluição (Π<sub>g</sub>) para a determinação da eficiência ecológica (ε) do processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol. Também é apresentada uma abordagem sobre a incorporação do sistema de reforma na cadeia produtiva do etanol, visando inovação do setor sucroalcooleiro.

#### CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apresenta as principais conclusões obtidas, explicitando a contribuição científica do trabalho, assim como sugestões para estudos a serem realizados futuramente.

### 1.3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é apresentar estudo experimental da reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio, avaliando aspectos técnicos, econômicos e ecológicos relacionados ao processo de reforma. Para tal, pretende-se:

- ↗ Investigar os aspectos técnicos: catálise heterogênea; preparação de catalisadores metálicos à base de platina, níquel e cobre (Pt, Ni e Cu) suportado em alumina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), céria ( $\text{CeO}_2$ ) e óxidos mistos ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25% $\text{ZrO}_2$ ;  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -25% $\text{CeO}_2$ ;  $\text{CeO}_2$ -25% $\text{ZrO}_2$ ); apresentar considerações correlacionadas à caracterização de catalisadores; detalhar o sistema de reforma a vapor de etanol, realizar testes experimentais em protótipo de reforma a vapor de etanol.
- ↗ Avaliar os aspectos econômicos: determinar o custo em US\$/kWh de produção de hidrogênio através da realização de uma análise econômica de um protótipo de reforma a vapor de etanol, buscando-se assim as relações custo/benefício do sistema de produção de hidrogênio.
- ↗ Investigar os aspectos ecológicos envolvidos na produção de hidrogênio através do processo de reforma a vapor de etanol, determinando a eficiência ecológica do sistema e avaliando os benefícios da incorporação do sistema de reforma a vapor à usina sucroalcooleira.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ETANOL

O etanol pode ser obtido através da fermentação de biomassa (açúcar, amido, celulose), com fórmula química característica representada pela Figura 1. Este combustível líquido se caracteriza por ser um composto orgânico, incolor, volátil, inflamável, solúvel em água, com odor e sabor característicos nas condições normais de temperatura e pressão. Segundo Espínola (2009) há dois tipos de etanol no mercado: Etanol anidro/hidratado desnaturado e etanol anidro/hidratado não-desnaturado. O Etanol anidro/hidratado desnaturado é o etanol no qual se adicionou uma ou mais substância de sabor ou odor repugnante a fim de impedir seu uso em bebidas, alimentos e produtos farmacêuticos. Já o etanol anidro/hidratado não-desnaturado é o etanol puro, sem qualquer aditivo. Este último tipo é o produzido em todas as instalações industriais do setor produtivo brasileiro. Existe uma diferença significativa nos dois tipos de álcool, inclusive nas determinações analíticas empregadas para caracterizá-los, que são mais simples no etanol não-desnaturado, por não ter interferência de produto adicionado.

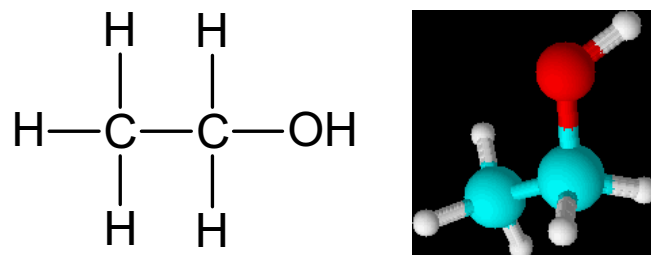


Figura 1 – Fórmula estrutural e modelo em 3D de uma molécula de etanol (Elaboração própria).

#### 2.1.1 Questões Técnicas - Especificações e Métodos para o Etanol Combustível

O biocombustível, etanol, está se tornando uma *commodity*, entretanto do ponto de vista técnico, ainda demanda de uma padronização suas especificações e métodos. Verifica-se que as especificações atuais do Brasil, dos Estados Unidos e da Europa ainda

apresentam divergências em alguns parâmetros (valores limites, unidades, métodos) que dificultam a produção e a comercialização em larga escala do etanol como commodity.

As Tabela 1, 2, 3 e 4 apresentam as características, unidades, especificações e métodos estabelecidos para o mercado interno e externo do etanol combustível (anidro e hidratado). No Brasil as especificações para o etanol anidro e hidratado foram definidas na década de 80, com participação dos produtores, governos, montadoras e outras indústrias pertencentes à cadeia de produção do etanol. Muitos estudos já foram realizados para definir os parâmetros essenciais e determinar os métodos para aplicação do etanol como combustível. A especificação no Brasil (para mercado interno) é emitida e controlada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.

Tabela 1 - Mercado interno: Etanol hidratado combustível (EHC) – Fonte: SCA Etanol do Brasil, (2010-a)

Características	Unidade	Especificações	Método	
			ABNT/NBR	ASTM (1)
Aspecto	-	(2)	Visual	
Cor	-	(4)	Visual	
Acidez total (como ácido acético), máx.	mg/L	30	9866	D 1613
Condutividade elétrica, Max	µS/m	500	10547	D 1125
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	807,6 a 811,0 (5)	5992	D 4052
Teor alcoólico	°INPM	92,6 a 93,8 (5)	5992	-
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	6,0 a 8,0	10891	-
Resíduo por evaporação, máx. (6)	mg/100mL	5	8644	-
Teor de hidrocarbonetos, máx.(6)	%vol.	3,0	13993	-
Íon cloreto, máx. (6)	mg/kg	1	10894 / 10895	D 512(7)
Teor de etanol, mín. (8)	%vol.	95	-	D 5501
Íon sulfato, máx.(9)	mg/kg	4	10894/12120	-
Ferro, máx. (9)	mg/kg	5	11331	-
Sódio, máx. (9)	mg/kg	2	10422	-
Cobre, máx. (9) (10)	mg/kg	-	10893	-

- (1) Poderão ser utilizados como métodos alternativos para avaliação das características nos casos de importação do álcool, com exceção do método ASTM D4052, que poderá ser sempre utilizado como método alternativo para a determinação da massa específica.
- (2) Límpido e isento de impurezas.
- (3) Incolor antes da adição de corante, segundo especificação constante da Tabela II deste Regulamento Técnico, que deverá ser adicionado no teor de 15 mg/L proporcionando ao produto a cor laranja.
- (4) Incolor.
- (5) Aplicam-se na Importação, Distribuição e Revenda os seguintes limites para massa específica e teor alcoólico do AEHC: 805,0 a 811,0 e 92,6 a 94,7 respectivamente.
- (6) Limite requerido na Importação, Distribuição e Revenda, não sendo exigida esta análise para emissão do Certificado da Qualidade pelos Produtores.
- (7) Procedimento C e modificação constante na ASTM D4806.
- (8) Requerido quando o álcool não for produzido por via fermentativa a partir da cana-de-açúcar ou em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por outros tipos de álcool.
- (9) O produtor deverá transcrever no Certificado da Qualidade o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 1º do Art.5º da presente Resolução.
- (10) Deverá ser determinado no AEAC que tiver sido transportado ou produzido em local que possua equipamentos ou linhas de cobre, ou ligas que contenham este metal.

Tabela 2 - Mercado interno: Etanol anidro combustível (EAC) Fonte: SCA Etanol do Brasil, (2010-a)

Características	Unidade	Especificações	Método	
			ABNT/NBR	ASTM (1)
Aspecto	-	(2)	Visual	
Cor	-	(3)	Visual	
Acidez total (como ácido acético), máx.	mg/L	30	9866	D 1613
Condutividade elétrica, máx	µS/m	500	10547	D 1125
Massa específica a 20°C	kg/m³	791,5 máx.	5992	D 4052
Teor alcoólico	°INPM	99,3 mín.	5992	-
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	10891	-
Resíduo por evaporação, máx. (6)	mg/100mL	-	8644	-
Teor de hidrocarbonetos, máx.(6)	%vol.	3,0	13993	-
Íon cloreto, máx. (6)	mg/kg	-	10894 / 10895	D 512(7)
Teor de etanol, mín. (8)	%vol.	99,6	-	D 5501
Íon sulfato, máx.(9)	mg/kg	-	10894/12120	-
Ferro, máx. (9)	mg/kg	-	11331	-
Sódio, máx. (9)	mg/kg	-	10422	-
Cobre, máx. (9) (10)	mg/kg	0,07	10893	-

(1) Poderão ser utilizados como métodos alternativos para avaliação das características nos casos de importação do álcool, com exceção do método ASTM D4052, que poderá ser sempre utilizado como método alternativo para a determinação da massa específica.



- (2) Límpido e isento de impurezas.
- (3) Incolor antes da adição de corante, segundo especificação constante da Tabela II deste Regulamento Técnico, que deverá ser adicionado no teor de 15 mg/L proporcionando ao produto a cor laranja.
- (4) Incolor.
- (5) Aplicam-se na Importação, Distribuição e Revenda os seguintes limites para massa específica e teor alcoólico do AEHC: 805,0 a 811,0 e 92,6 a 94,7 respectivamente.
- (6) Limite requerido na Importação, Distribuição e Revenda, não sendo exigida esta análise para emissão do Certificado da Qualidade pelos Produtores.
- (7) Procedimento C e modificação constante na ASTM D4806.
- (8) Requerido quando o álcool não for produzido por via fermentativa a partir da cana-de-açúcar ou em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por outros tipos de álcool.
- (9) O produtor deverá transcrever no Certificado da Qualidade o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 1º do Art.5º da presente Resolução.
- (10) Deverá ser determinado no AEAC que tiver sido transportado ou produzido em local que possua equipamentos ou linhas de cobre, ou ligas que contenham este metal.

Tabela 3 - Mercado externo: Etanol anidro combustível (EAC) – Fonte: SCA Etanol do Brasil, (2010-b)

Item	Unidade		Valor	Método
Aparência	-	-	(*)	visual
Cor	-	-	(**)	visual
Acidez, com ácido acético	mg/L	max	30	ASTM D1613
Condutividade elétrica	µS/m	max	500	ASTM D1125
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	max	791,5	ASTM D4052
Teor alcoólico em peso	°INPM	min	99,3	alcoômetro
Teor alcoólico em volume	°GL	min	99,6	alcoômetro
Hidrocarboneto	-	max	Não Detectável	ASTM D1722
Cobre	mg/kg	max	0,07	ASTM D1688

\*= Límpido e livre de impurezas; \*\*= Levemente Amarelado

As especificações que podem ter fácil consenso comercial dizem respeito à cor, aparência, massa específica, condutividade e aos elementos químicos sulfato, enxofre, cobre, ferro e sódio. A especificação que apresenta dificuldades de compatibilização é o teor de água do álcool anidro, que atinge 0,24% (em volume) na UE, 1,0% nos EUA e 0,56% no Brasil. O Brasil aceita negociar até 0,5% de teor, mas ainda encontra resistências para esse número, principalmente da UE. Segundo Silva Júnior (2010) o que

se teme, e se pretende evitar por meio da presença constante e ativa de técnicos brasileiros em fóruns, é que especificações muito restritivas possam se tornar barreiras não-tarifárias, dificultando ainda mais o acesso a terceiros mercados para o etanol de cana-de-açúcar.

Tabela 4 - Mercado externo: Etanol hidratado combustível (EHC) – Fonte: SCA Etanol do Brasil, (2010)

Item	Unidade		Valor	Método
Acidez, com ácido acético	mg/L	max	30	ASTM D1613
Teor Alcolóico em volume	°GL	min	95,1	alcoômetro
Teor alcóolico em peso	°INPM	-	92,6 a 93,8	alcoômetro
Aparência	-	-	(*)	visual
Clorídeos	mg/kg	max	1	ASTM E512
Cor	-	0	(**)	visual
Condutividade elétrica	µS/m	max	500	ASTM D1125
Teor de hidrocarbonetos	-	max	não detectável	ASTM D1722
Ferro	mg/kg	max	5	ASTM E394
pH	-	-	6,0 a 8,0	ASTM D6423
Resíduo por evaporação	mg/100mL	max	5	ASTM D1353
Sódio	mg/kg	max	2	ASTM D5185
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	-	807,6 a 811,0	ASTM D4052
Sulfatos	mg/kg	max	4	turbidimétrico

\*= Límpido e livre de impurezas; \*\*= Incolor a ligeiramente amarelado

Silva Júnior (2010) afirma que uma solução para a padronização é promover a criação de uma comissão internacional para uniformização de especificação e métodos para o Etanol, envolvendo todos os *stakeholders*, para se definir uma especificação factível, utilizando-se métodos e unidades universais.

De acordo com Espínola (2009), cada tipo de etanol, anidro hidratado desnaturado e anidro hidratado não-desnaturado, devem ser produzidos dentro de parâmetros específicos, para se tornar uma *commodity*. Neste contexto, algum esforço ainda deve ser feito para unificar os métodos, unidades de medida e a apresentação do certificado, de modo que sejam, facilmente, compreendidos pelos agentes do negócio.

### 2.1.2 Produção de Etanol no Brasil e no Mundo

O Brasil, embora grande produtor de açúcar desde a colônia expandiu mais intensamente a cultura da cana-de-açúcar a partir da década de 1970, com o advento do Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) - programa do governo que substituiu parte do consumo de gasolina por etanol, álcool obtido a partir da cana-de-açúcar - sendo pioneiro no uso, em larga escala, deste álcool como combustível automotivo. O PROÁLCOOL, lançado em 1975, trouxe além da modernização da produção de açúcar, a consolidação do complexo sucroalcooleiro no estado de São Paulo. Entretanto, anos mais tarde, a baixa dos preços do petróleo tornou o álcool pouco competitivo exigindo subsídios para a manutenção do programa (PROENCA, 2008).

Sachs e Martins (2007) relataram em seus estudos que no início da segunda metade da década de 80, o governo com a finalidade de contenção do déficit público, para diminuir a inflação, contribuiu de forma significativa para o início da redução da produção dos carros a álcool, desestimulando a produção da cana-de-açúcar, provocando uma crise localizada em 1989. Com a extinção do I.A.A – Instituto do Açúcar e álcool em 1990 a matéria-prima cana-de-açúcar que gera álcool anidro, álcool hidratado e açúcar para os mercados interno e externo com dinâmica de preços e demanda diferentes, têm sido planejada e gerida agora pelo setor privado, onde prevalece o regime de mercado, sem subsídios do governo, com a definição dos preços dos produtos de acordo com a lei da oferta e da procura.

O governo, após algumas décadas, implementou a regulamentação do setor, determinando cotas de produção, preços fixos para os principais produtos, além do monopólio nas exportações de açúcar, liberou a partir de 1999, os preços de todos os

produtos. A crise mundial no setor do petróleo relacionada às incertezas na produção e aumentos sucessivos nos preços internacionais impulsionaram a produção de cana-de-açúcar favorecendo a produção de álcool como alternativa viável ao uso como combustível. Com a desregulamentação do setor, houve mudanças positivas, com ganho de eficiência, e conquistas de novos mercados com o lançamento de veículos *flex-fuel*, em 2003, alavancando a produção de álcool combustível (SACHS e MARTINS, 2007).

Almejando aumentar a produção de biocombustíveis para garantir o suprimento de álcool combustível para o mercado interno e externo foi elaborado em 2005 pelo Ministério da Agricultura o Plano Nacional de Agroenergia. Atualmente, o Brasil é pioneiro na utilização em larga escala de combustível limpo e renovável (etanol) e o mercado externo pode ser alternativa para comercializar os excedentes, haja vista o interesse de vários países preocupados com a redução de gases poluentes e ao atendimento da NR 31.

Segundo a OCDE/FAO (2008), a projeção da produção de etanol no mundo deve atingir uma oferta global de quase 127 bilhões de litros em 2017, conforme mostra a Figura 2. Já em relação aos preços médios mundiais do etanol até 2017 são esperados níveis relativamente estáveis em torno de US\$ 0,50 / litro.

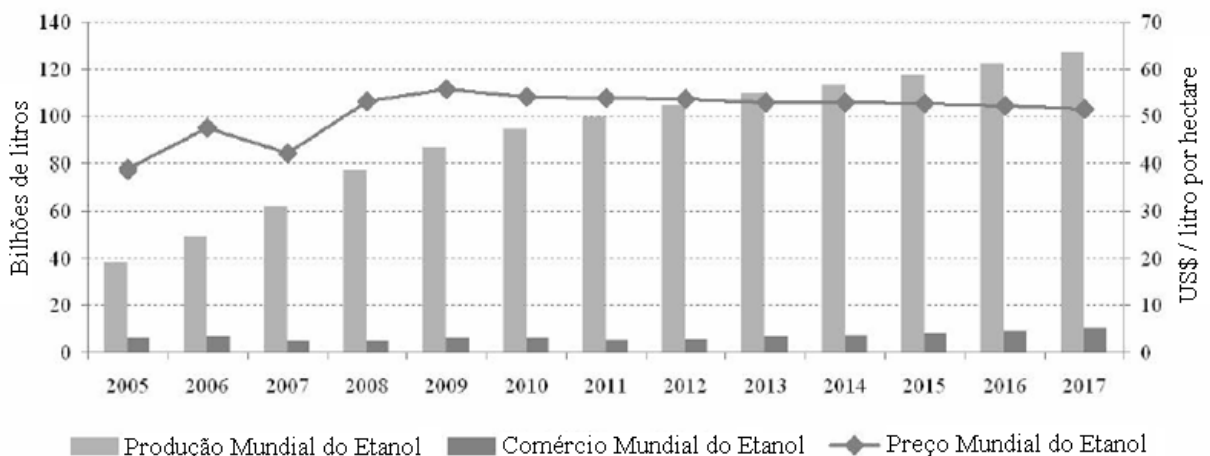


Figura 2 – Projeção Mundial da produção e preço do etanol (Fonte: OCDE/FAO, 2008)

No Brasil em 2010/2011 a produção de etanol deve subir para 27,4 bilhões de litros, comparados com os 24 bilhões de 2009/2010, Figura 3. Já o consumo interno subirá de 22,5 bilhões para 25,2 bilhões de litros e a frota de carros flex (no Brasil) continuará a se expandir o que garantirá a competitividade do etanol, Figura 4. Além disso, segundo Jank (2010), a F.O.Licht's projeta que até 2020 o aumento na produção e no consumo de etanol atingirá a marca dos 150%.

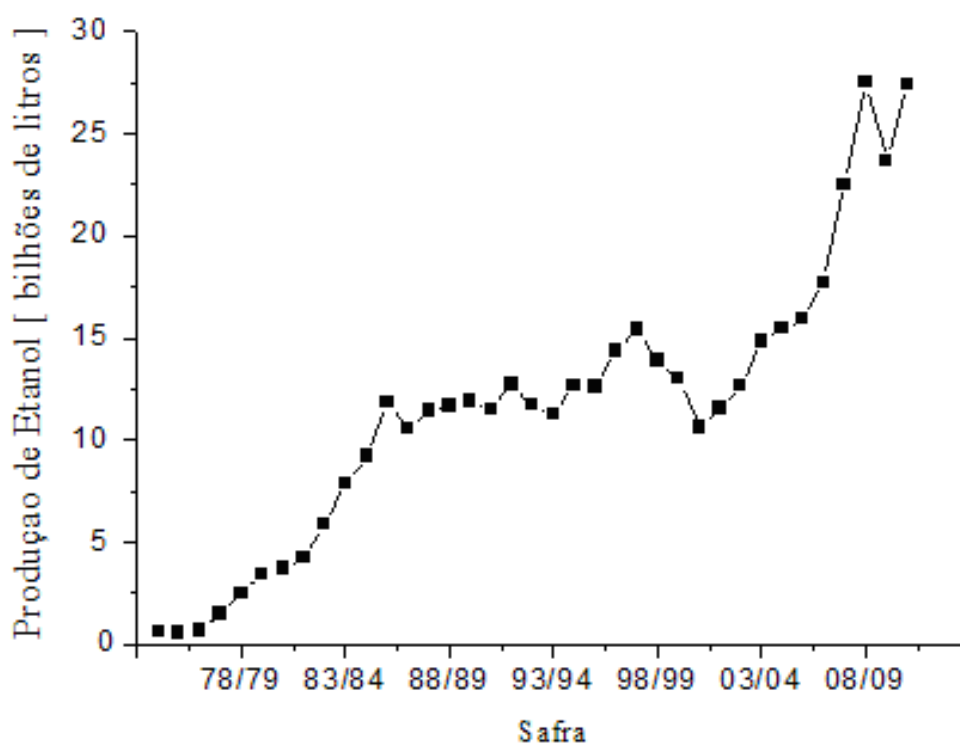


Figura 3 – Produção de etanol no Brasil de 74/75 a 2010/2011 (UNICA, 2010)

Pode-se observar que com a entrada dos veículos bicombustíveis no mercado em 2003, houve um fortalecimento da participação do álcool combustível. Portanto, o aumento da participação destes tipos de veículos provoca uma maior flexibilidade em decorrência das flutuações dos mercados que afetam os preços e a oferta de gasolina e álcool.

Para um horizonte situado no médio prazo, confirmando a consolidação dos veículos bicompostíveis, a demanda por álcool hidratado deverá experimentar um novo aumento, para atender à crescente demanda pelo combustível nos mercados interno (por causa dos carros *flex-fuel*) e no exterior (com a maior disposição dos países interessados em reduzir a dependência do petróleo). Esses fatores têm estimulado projetos de expansão para o setor de produção de etanol.

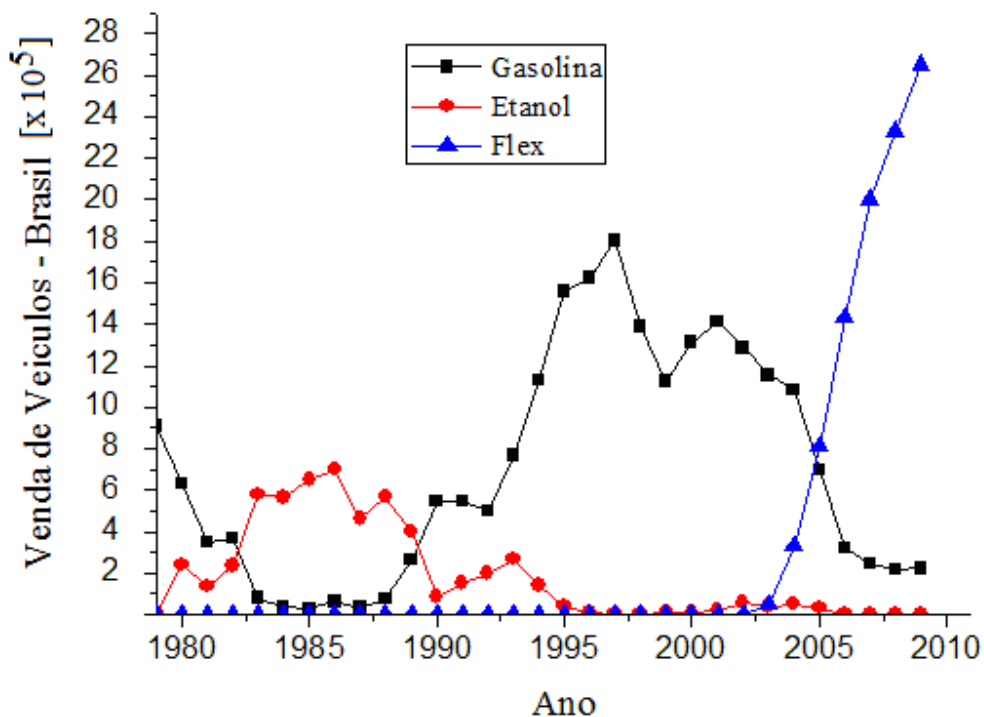


Figura 4 – Venda de veículos movidos à gasolina, a álcool e Flex (UNICA, 2010)

### 2.1.2 Questões Ambientais - Produtividade e redução de impactos ambientais

A cadeia produtiva do etanol no Brasil, quase sempre integrada com a produção de açúcar, se inicia com o cultivo da cana-de-açúcar, cuja produtividade no Centro-Sul brasileiro, nos melhores cultivos, é da ordem de 80 t/ha (NOGUEIRA, 2009). Durante as últimas décadas foi notável a evolução da tecnologia agrícola utilizada nas usinas brasileiras.

Na fase industrial é empregado um processo de conversão bioquímica: a fermentação, seguida de destilação, para produzir etanol anidro (utilizado em mistura com a gasolina em motores convencionais do ciclo Otto) e etanol hidratado (utilizado como combustível em motores projetados para seu consumo, que podem ser motores a etanol, ou motores capazes de consumir misturas com gasolina em diferentes teores, conhecidos como motores flexíveis). A matéria-prima pode ser o caldo da cana, ou no caso de usinas que produzem tanto álcool como açúcar, o melaço, ou ainda misturas de caldo e melaço, em função das disponibilidades e condicionantes econômicos. O caldo da cana é extraído através de moendas ou difusores e pré-concentrado em diversos estágios e esterilizado antes de ser encaminhado para a fermentação em batelada ou contínua, em vários estágios, sendo efetuada a reciclagem de levedura (processo Melle Boinot). A destilação ocorre com múltiplos efeitos. A obtenção de álcool anidro requer, ainda, uma etapa de desidratação. Atinge-se atualmente, nas melhores usinas, uma produtividade industrial de 85 L/t (NOGUEIRA, 2009).

A substituição de derivados de petróleo por biocombustíveis é positiva para a qualidade do ar local. Os biocombustíveis são menos tóxicos que os combustíveis fósseis e seus processos produtivos são menos agressivos ao meio ambiente e, além disso, os rejeitos de sua produção podem ser reciclados e, mesmo utilizados para gerar eletricidade, como é o caso do etanol brasileiro produzido da cana-de-açúcar.

De acordo com Souza e Macedo (2010) o etanol, por produzir menos gases de efeito estufa (GEEs) que a gasolina e o diesel, é uma importante alternativa para a mitigação das mudanças climáticas, especialmente para os países que, por força do Protocolo de Kyoto, necessitam reduzir suas emissões. Segundo avaliação da OCDE em 2008, a partir dos resultados de análises das emissões de GEEs ao longo do ciclo de vida de biocombustíveis produzidos por diferentes rotas tecnológicas, conforme mostra a Tabela 5, o etanol de cana-de-açúcar emite, em média, 90% menos GEEs do que a gasolina, podendo essa marca superar 100%, se for considerado o aproveitamento de coprodutos da indústria sucroalcooleira, tais como a geração de bioeletricidade. Resultados mais modestos são encontrados para o etanol de milho, que permitiria reduzir as emissões em

35%, para o etanol de trigo, que permitiria reduzir as emissões em 34% e o de beterraba, resultando em redução média de 45%.

Além disso, pode-se observar na Tabela 5 que etanol obtido da cana-de-açúcar quando comparado às outras fontes primárias (milho, trigo e beterraba) apresenta outras vantagens, tais como maior produtividade (Litros/hectare), maior balanço energético, ou seja, maior quantidade de energia contida no etanol por unidade de energia fóssil utilizada para produzi-lo com menor custo de produção.

Tabela 5 – Produtividade, balanço energético, redução das emissões e custo de produção

<b>Matéria-prima</b>	<b>Cana-de-açúcar</b>	<b>Milho</b>	<b>Trigo</b>	<b>Beterraba</b>
País	Brasil	EUA	UE	UE
Produtividade (Litros/hectare)	7.000	3.800	2.500	5.500
Balanço energético	9,3	1,4	2,0	2,0
Redução das emissões de GEE	90%	35%	34%	45%
Custo produção de etanol (US\$ Cents por litro)	22	40	68	68

\*Nota: redução das emissões evitadas com etanol como substituto a gasolina e calculado de acordo com análise do ciclo de vida. Fonte: Souza, E. L. et al. (2010) - Internacionalização fusão e aquisição no setor sucroenergético brasileiro; Fonte: Souza, E. L. et al. (2010) - Etanol e bioeletricidade: a cana-de-açúcar no futuro da matriz energética.

Além do elevado rendimento na etapa agrícola, decorrente da alta eficiência fotossintética da cana-de-açúcar, uma das razões da elevada produtividade e do menor custo do etanol produzido no Brasil é o aproveitamento do bagaço da cana não só para gerar, em plantas de cogeração, a energia elétrica necessária ao processo produtivo nas usinas, mas, também, para produzir excedentes substanciais. Esses excedentes são vendidos para concessionárias de distribuição de energia elétrica ou para grandes consumidores.

O setor sucroalcooleiro é o maior autoprodutor de energia elétrica no país e, também, o maior gerador de excedentes de energia elétrica para a rede pública. A utilização de caldeiras de alta pressão e de turbinas a vapor eficientes, junto com diminuições no consumo energético específico das usinas, tem permitido a geração



crescente de excedentes de eletricidade. A mecanização gradual da colheita da cana-de-açúcar tem disponibilizado parte da palha da cana para ser queimada nas unidades de cogeração, contribuindo para incrementar ainda mais esses excedentes.

A regulamentação final da RFS2 (Renewable Fuel Standard) foi anunciada em fevereiro de 2010, e a EPA (Environmental Protection Agency) designou o etanol de cana-de-açúcar como bicombustível avançado, capaz de reduzir as emissões de gases do efeito estufa em pelo menos 50% comparado com a gasolina. Como as emissões de GEE ao longo do ciclo de vida de um combustível ocorrem ao longo do tempo, a EPA para calcular as emissões considerou o aspecto temporal das emissões num horizonte de 30 anos, sem considerar peso diferente às emissões presentes e futuras.

A EPA ratificou ainda que o etanol brasileiro atinge uma redução de emissão de gases de efeito estufa GHG (Greenhouse Gases) superior às exigências mínimas de todas as categorias. O cálculo da EPA aponta redução média de 61% quando comparado com a gasolina, utilizando um prazo de compensação de 30 anos para emissões ligadas a efeitos indiretos do uso da terra ILUC (Indirect Land-Use Change). O etanol de milho, utilizando as melhores práticas industriais (ou seja, com uso de eletricidade gerada com gás natural), reduz emissões em 21%, mas a média americana ainda fica bem abaixo.

O status alcançado pelo etanol de cana-de-açúcar brasileiro certamente abre janelas de oportunidade para o nosso biocombustível, dado que existe incerteza sobre a capacidade de os Estados Unidos produzirem biocombustível avançado em escala comercial no curto prazo. Dessa forma, o critério de redução de emissões estabelecido pela EPA para classificar os biocombustíveis, caso mantido, abre uma janela de oportunidade para o etanol brasileiro, uma vez que o déficit de etanol americano facilitaria a proposta dos que defendem, inclusive em vários estados americanos, a redução, ou mesmo a eliminação, dos atuais tributos de importação sobre o produto brasileiro (SOUZA e MACEDO, 2010).

Os níveis de desempenho indicados para o primeiro estágio de otimização dos processos, esperado para o período entre 2005 e 2010, têm sido efetivamente atingidos e, em algumas usinas, até mesmo superados, principalmente nas novas unidades. Como

pode ser observado, o incremento previsto para a produtividade agroindustrial, sem considerar a introdução de outras rotas para produção, como o bioetanol celulósico, deverá permitir, nos próximos anos, redução de 3,4% na superfície plantada, por unidade de bioetanol produzido, um relevante resultado da pesquisa e do desenvolvimento tecnológico nessa agroindústria. Caso seja considerada também a produção de bioetanol com base em resíduos celulósicos, a produtividade poderia alcançar, nesse mesmo horizonte de tempo, 10.400 litros de bioetanol por hectare (NOGUEIRA, 2009).

Considerando a introdução de novas tecnologias, com melhor utilização dos resíduos da lavoura canavieira, adoção de processos de conversão hidrolítica da celulose e uso de sistemas de cogeração otimizados, Macedo et al. (2008) estimaram uma evolução favorável do balanço energético nessas unidades. A relação entre a energia produzida e a consumida no processo, avaliada em 9,3 usando dados de 2006, deve passar para 12,1 em 2020, seja visando maximizar a produção de etanol ou de eletricidade.

### 2.1.3 Matriz Energética e a Sustentabilidade Ambiental

A matriz energética brasileira, e em especial a matriz elétrica, possui caráter ímpar em termos de reduzido impacto ambiental, especialmente no que se refere às emissões de gases efeito estufa (GEE). Porém, isso não pode servir de argumento para se contratar fontes energéticas sujas e poluentes (SOUZA e MACEDO, 2010).

O setor energético é, em termos mundiais, o maior responsável pelas emissões antrópicas de gases efeito estufa, com 48,8% do total.

A Tabela 6 mostra o diferenciado perfil das emissões brasileiras quando comparado à emissão de outros países. Observe-se que a maior parte das emissões brasileiras é relativa à coluna *Land use, land use change and forestry* (LULUCF), que inclui as queimadas. Por outro lado, as emissões do setor de energia respondem apenas por 8,8% do total. Por se tratar de energia renovável, a bioeletricidade é neutra em relação à emissão de gases que agravam o efeito estufa em contraste com as consideráveis emissões verificadas na geração termoelétrica com base em combustíveis fósseis, conforme mostra tabela 7.

Tabela 6 – Perfil das emissões do Brasil e de outros países selecionados (Em percentual)

Região/País	Energia	Transporte	Processos industriais	Agricultura	LULUCF	Lixo	Total
Mundo	48,8	11,8	3,4	13,8	18,6	3,6	100
China	64,6	4,6	7,9	21,4	-1	2,5	100
Índia	52,3	6,8	3,5	34,8	-2,2	4,8	100
Indonésia	7,9	2	0,5	4	83,6	1,9	100
Coréia do Sul	68,8	17,5	9,2	2,8	0,2	1,6	100
Brasil	8,8	5,7	1,5	20,1	62	1,8	100
México	50,5	16,6	3,5	8,2	15,8	5,3	100
África do Sul	73,7	9,6	2,7	10,7	0,5	2,9	100

Fonte: Souza e Azevedo (2006).

Tabela 7 - Emissões de gases efeito estufa por diferentes tipos de fontes

Fonte de Energia	Emissão de CO <sub>2</sub> (em kg por MWh)
Gás natural (ciclo aberto)	440
Gás natural (ciclo combinado)	400
Óleo	550
Carvão	800
Hidroelétrica	25
Eólica	28

Fonte: Souza, E. L. et al. (2010).

A partir da estimativa de 14.379 MW média de bioeletricidade (potencial total) para exportação na safra 2020/21 é possível calcular uma geração equivalente de 125.960 GWh. A produção dessa mesma energia com base em térmicas a carvão representaria a emissão de 100,7 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>. Caso essa produção ocorresse por meio de óleo, as emissões seriam de 69,3 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>. Mesmo no caso da geração ocorrer através de usinas movidas a gás natural em ciclo combinado, as emissões seriam de 50,4 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> (SOUZA e MACEDO, 2010).

Neste contexto, evidencia-se a importância da bioeletricidade na manutenção de uma matriz com reduzida intensidade em carbono contribuindo dessa forma para a

mitigação das alterações climáticas. Principalmente, porque neste caso a bioeletricidade é uma fonte de energia intrinsecamente complementar à geração hídrica, pois a safra de cana-de-açúcar coincide com o período de seca e, também considerando o ciclo expansivo do setor sucroenergético associado ao gradativo fim da queima da cana, garante a biomassa necessária para geração de significativos montantes de bioeletricidade nos próximos anos. Portanto, justificam-se investimentos em tecnologias que permitam a inserção da bioeletricidade na matriz elétrica.

## 2.2 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o elemento mais simples, o mais abundante no universo; é o combustível que apresenta a maior quantidade de energia por unidade de massa (PCI = 119.950 kJ/kg). No entanto, o hidrogênio nunca ocorre isoladamente, ou seja, na natureza ele sempre aparece combinado a outros elementos, como por exemplo, oxigênio, nitrogênio e carbono, mas pode ser obtido a partir de várias matérias-primas, utilizando-se diversas tecnologias. Dentre as várias matérias-primas, incluem-se os recursos fósseis como carvão, gás natural, petróleo, e recursos renováveis como a biomassa, luz solar e vento (SILVA et al., 2009).

De acordo com o CGEE (2010) esta característica do hidrogênio, que é a possibilidade de sua produção através de diversos insumos e processos, colocam-no como um elemento de integração entre diversas tecnologias, como pode ser observado na Figura 5. A Tabela 8 mostra a produção mundial de hidrogênio para grandes consumidores, na qual pode-se observar que as fontes primárias não renováveis ou fósseis são responsáveis por mais de 95% da produção.

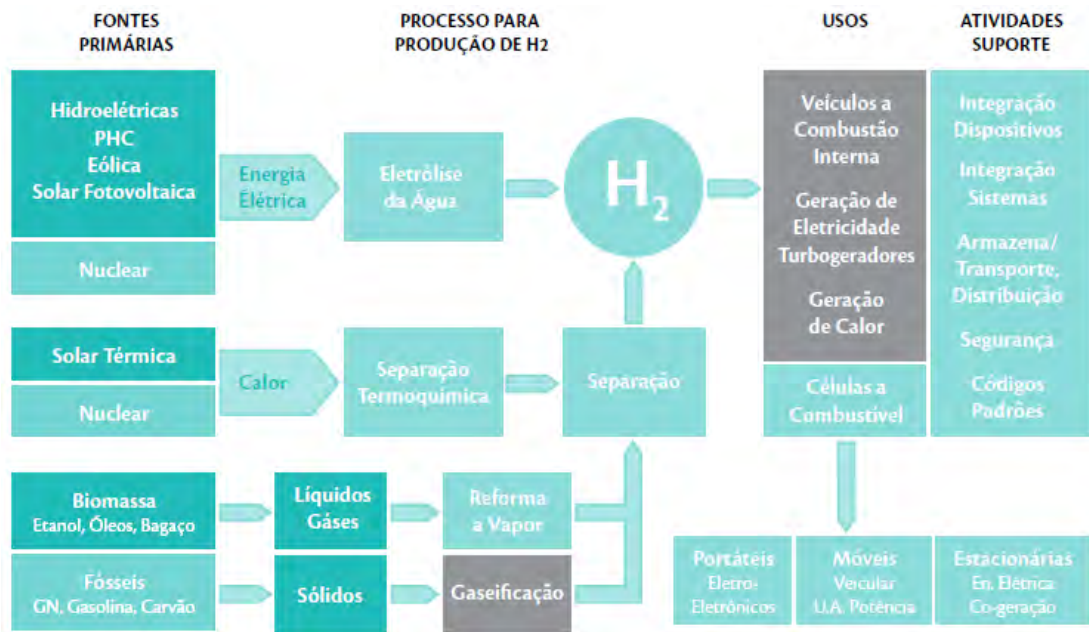


Figura 5 - Possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético (CGEE, 2010).

Tabela 8 - Produção mundial de hidrogênio para grandes consumidores segundo as fontes utilizadas (TOLMASQUIM, 2003).

FONTE	VOLUME ( $10^9 \text{ m}^3 \text{ ANO}^{-1}$ )	PARTICIPAÇÃO
Gás natural	19,6	48%
Petróleo	12,2	30%
Carvão	7,3	18%
Eletrolise (fontes diversas)	1,6	4%
Total	40,7	100%

A maior parte da produção de hidrogênio, atualmente, é obtida através da reforma de combustíveis, em grande escala, pela reforma a vapor do gás natural, e em menor escala também pela eletrólise da água e outros processos. Os equipamentos utilizados nesses casos são os reformadores de combustíveis e os eletrolisadores de água.

O método de produção de hidrogênio varia, em relação à disponibilidade de matéria-prima, a quantidade requerida e de acordo com a pureza exigida. Os principais processos de produção de hidrogênio podem ser divididos em três áreas principais: Eletrolítica, Fotolítica e Termoquímica (SILVA et al., 2009; U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2010).

### 2.2.1 Processos Eletrolíticos

Os processos eletrolíticos para produção de hidrogênio envolvem a utilização de energia elétrica ou térmica para promover a reação química de decomposição da água em hidrogênio e oxigênio. Os principais exemplos de processos eletrolíticos são a eletrólise da água (processo convencional) e a termólise (eletrólise a vapor).

#### 2.2.1.1 Eletrólise da água

Uma opção promissora para produção de hidrogênio a partir de recursos renováveis é a eletrólise, na qual há consumo de eletricidade. A eletrólise da água consiste na utilização de eletricidade para decompor a água em hidrogênio e oxigênio através da passagem de corrente elétrica. Este processo funciona com dois eletrodos submersos em água, sendo um positivo (ânodo) e outro negativo (cátodo). A corrente elétrica promove a decomposição da molécula de água através da quebra das ligações químicas entre os átomos de hidrogênio e oxigênio. O hidrogênio se concentra no cátodo e o oxigênio migra para o ânodo. Pode-se melhorar a eficiência do processo utilizando um eletrólito, por exemplo, o sal, para se ter maior condutividade. Entretanto, a grande estabilidade das ligações entre hidrogênio e oxigênio presentes na água, torna difícil a decomposição da mesma fazendo com que este processo ocorra mediante a utilização de grande quantidade de eletricidade.

Portanto, o custo da eletricidade faz com que a eletrólise não seja tão utilizada, principalmente quando comparada a outros processos como, por exemplo, a reforma a vapor. De acordo com Souza (2005) e Soltermann e Silva (1998), o hidrogênio produzido por eletrólise pode custar até dez vezes mais que a produção por reforma a vapor de gás natural e três vezes mais que por reforma da gasolina. O processo de produção de hidrogênio via eletrólise se tornará competitivo à medida que o gás natural se tornar mais escasso e caro, sendo que isso poderá ocorrer quando o custo de instalação atingir 1,10 US\$/W e custo de geração de 60 a 120 US\$/kWh.

### 2.2.1.2 Termólise ou Eletrólise a vapor

Um outro processo de produção de hidrogênio via decomposição da água é a termólise ou “eletrólise a vapor”. A termólise consiste na utilização de vapor para decompor a água em hidrogênio e oxigênio através de altas temperaturas e altas pressões. Segundo Souza (2005) e Silva (1991), o vapor a altas temperaturas (a partir de 1973 K) e a altas pressões (1013250 Pa) promove a decomposição da molécula de água através da quebra das ligações químicas entre os átomos de hidrogênio e oxigênio. A decomposição aumenta à medida que se aumenta a temperatura do vapor e o calor utilizado nesse processo pode ser obtido a partir de dispositivos de concentração de energia solar ou de reatores nucleares.

A termólise por utilizar a energia térmica ao invés da energia elétrica se torna um processo mais eficiente que a eletrólise convencional, porém uma desvantagem é o controle do processo sob altas temperaturas e altas pressões, principalmente, em relação à recombinação do hidrogênio com o oxigênio.

### 2.2.2 Processos Fotolíticos

Os processos fotolíticos para produção de hidrogênio envolvem tecnologias que utilizam a energia da luz. Os principais exemplos de processos fotolíticos são os sistemas fotobiológicos e os fotoeletroquímicos.

#### 2.2.2.1 Biológicos e fotobiológicos

Dentre as alternativas renováveis esta a produção de hidrogênio através de processo biológico e fotobiológico. Tais processos ocorrem em bio-reatores que utilizam a energia da luz (luz solar ou luz artificial) e as atividades naturais de enzimas presentes nas algas verdes e microorganismo para a produção de hidrogênio. Certos microorganismos fotossintéticos produzem hidrogênio através de suas atividades metabólicas por meio da energia da luz. Empregando-se catalisadores e criando sistemas apropriados, a produção de hidrogênio a partir desse processo pode alcançar uma eficiência de até 24% (SILVA, 2005; U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2010).

A tecnologia fotobiológica é promissora, mas pelo fato de se produzir oxigênio junto com o hidrogênio a tecnologia tem que superar a limitação da sensibilidade dos sistemas enzimáticos ao oxigênio. Como solução para este problema, pesquisadores vêm estudando a possibilidade da ocorrência de organismos mais resistentes à presença de oxigênio e desenvolvendo novas formas genéticas de organismos que podem sustentar a produção de hidrogênio na presença de oxigênio. Algumas bactérias fotossintéticas produtoras de hidrogênio, diferentemente das algas, necessitam de substratos para seu crescimento. Estas bactérias utilizam diferentes mecanismos enzimáticos e possuem potencial comercial para produção biológica de hidrogênio a partir de biomassa. Esses organismos não apenas produzem hidrogênio, mas também podem contribuir para a redução da poluição ambiental (SILVA, 2005; U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2010).

#### 2.2.2.2 Fotoeletroquímicos

Outra alternativa promissora para a produção de hidrogênio é o processo fotoeletroquímico, que consiste de sistemas eletroquímicos que utilizam a energia da luz. Um dos métodos utiliza complexos metálicos hidrossolúveis como catalisadores da reação de decomposição da água. Nesse processo, o complexo metálico se dissolve na água, absorve energia solar e produz uma carga elétrica que promove a reação de decomposição da água. O outro método combina uma célula fotoeletroquímica e a eletrólise da água através da utilização de eletrodos semicondutores em uma célula fotoeletroquímica, que capta a energia da luz e gera tensão suficiente para promover a reação de decomposição da água. Os semicondutores, além de absorverem a energia solar, também agem como eletrodos. Esse sistema diminui os custos da eletrólise e aumenta a eficiência global do processo. Uma desvantagem é a vida útil dos semicondutores, que pode ser limitada pela ação da luz que provoca a corrosão induzida (SOUZA, 2005; SILVA, 1991).

#### 2.2.3 Processos Termoquímicos

A produção de hidrogênio através de processos termoquímicos, basicamente, envolve matéria-prima de origem fóssil ou renovável, calor e catalisadores para promover



as reações químicas de transformação da matéria-prima (por exemplo, etanol, gás natural, metanol, gasolina, etc.) em hidrogênio. Os principais processos termoquímicos para produção de hidrogênio são: Gaseificação de biomassa e pirólise, reformas catalíticas (reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma oxidativa) (SILVA et al., 2009; U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2010).

### 2.2.3.1 Gaseificação de biomassa e pirólise

A gaseificação e a pirólise envolvem tecnologias de processos térmicos e podem consumir insumos de origem fóssil ou de biomassa para a produção de hidrogênio. Quando os reagentes são sólidos e acompanhados de outros gases, as reações de produção de hidrogênio são denominadas de gaseificação. Dentre as reações possíveis, destacam-se aquelas que consomem materiais baratos e abundantes na natureza, tornando-se assim processos práticos de geração de hidrogênio em grande escala, como a gaseificação do carvão. Entre estas substâncias baratas e abundantes estão os resíduos agrícolas (utilizados para fins menos nobres, como adubação, ou até mesmo descartados). A pirólise ou destilação a seco consiste na decomposição por aquecimento a altas temperaturas na qual ocorre o desprendimento de substâncias líquidas e gasosas. A pirólise de biomassa produz um produto líquido (bio-óleo) que, como o petróleo, contém vários componentes que podem ser separados e utilizados nas indústrias químicas e petroquímicas para obtenção de valiosas substâncias químicas e combustíveis. Tais componentes do bio-óleo podem ser transformados em vários produtos, inclusive em hidrogênio (SILVA, 2005; U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2010).

O processo de produção de um gás síntese combustível a partir da biomassa é composto por três etapas: secagem, reações de pirólise e gaseificação, sendo que a secagem ou retirada da umidade pode ser feita quando a madeira é introduzida no gaseificador, aproveitando-se a temperatura ali existente, embora a operação com madeira seca seja mais eficiente. A pirólise ou carbonização é uma etapa que envolve a decomposição térmica da biomassa na qual se formam gases, vapor d'água, vapor de alcatrão e carvão. A última etapa é o processo de gaseificação e a energia necessária ao

processo é obtida através da combustão parcial dos produtos da pirólise. Assim, o processo de gaseificação da biomassa, como da madeira, consiste na sua transformação em um gás combustível, contendo proporções variáveis de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano, vapor d'água e alcatrões. Esta composição do gás combustível depende de diversos fatores, tais como tipo de gaseificador, introdução ou não de vapor d'água e principalmente do conteúdo de umidade da biomassa a ser gaseificada. Portanto, o processo de gaseificação da biomassa apresenta algumas vantagens, tais como a diminuição da emissão de particulados, produção de um combustível mais limpo e, quando associada a catalisadores como alumínio e zinco, aumenta a produção de hidrogênio e monóxido de carbono e diminui a produção de dióxido de carbono (RESENDE, 2002).

#### 2.2.3.2 Reformas catalíticas

Há quatro tipos de reações de reforma catalítica que dominam a produção de hidrogênio a partir de combustíveis primários para acionar células a combustível: reforma a vapor – *steam reforming* (SR), oxidação parcial – *partial oxidation* (POX), reforma autotérmica – *autothermal reforming* (ATR) e reforma oxidativa – *oxidative steam reforming* (OSR).

##### 2.2.3.2.1 Reforma a vapor: steam reforming (SR)

A reforma a vapor é o processo mais empregado para produção de hidrogênio em escala industrial. É um processo que utiliza mais de uma etapa catalítica, é endotérmico e consiste na conversão catalítica da mistura vapor d'água e hidrocarboneto ou álcool em hidrogênio. A produção de hidrogênio através da reforma a vapor ocorre, basicamente, em duas etapas catalíticas, sendo que uma etapa ocorre em altas temperaturas (“reações de reforma a vapor – *Steam Reforming Reactions* (SRR)”) e a outra etapa em temperaturas mais baixas (“reações de troca água-gás – *Water Gas Shift Reactions* (WGSR)”). Na primeira etapa, “SRR”, há a conversão catalítica da mistura combustível/vapor d'água em

um fluxo de gases que apresenta, geralmente, como produtos majoritários o hidrogênio ( $H_2$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e, como produtos secundários o monóxido de carbono ( $CO$ ), metano ( $CH_4$ ) e outros subprodutos dependendo dos parâmetros de operação do processo de reforma.

As principais matérias-primas utilizadas na produção de hidrogênio através da reforma a vapor são: gás natural, metanol, gasolina e etanol. Sendo a reforma a vapor de gás natural o principal processo de produção de hidrogênio em escala industrial. Contudo, entre as várias matérias-primas de origem fóssil ou renovável que podem ser reformadas destaca-se o etanol devido à sua origem renovável e, também, pela viabilidade termodinâmica da reação de reforma do etanol para a produção de hidrogênio (SILVA, et al., 2010; BI et al., 2007; DENG et al., 2008).

Silveira e Leal (2001), mostram que a reforma a vapor pode ser um processo externo que ocorre dentro de reformadores ou pode ser um processo interno no qual a reforma ocorre dentro das células a combustível, que operam a altas temperaturas, próximos aos locais eletroquimicamente ativos. A Figura 6 mostra as principais configurações do processo de reforma a vapor interna para células a combustível que operam em altas temperaturas. A Figura 7 mostra a configuração do processo de reforma a vapor externa. A etapa de baixa temperatura, “WGS”, consiste na remoção de  $CO$  e, conseqüentemente, na produção adicional de hidrogênio através de reações catalíticas.

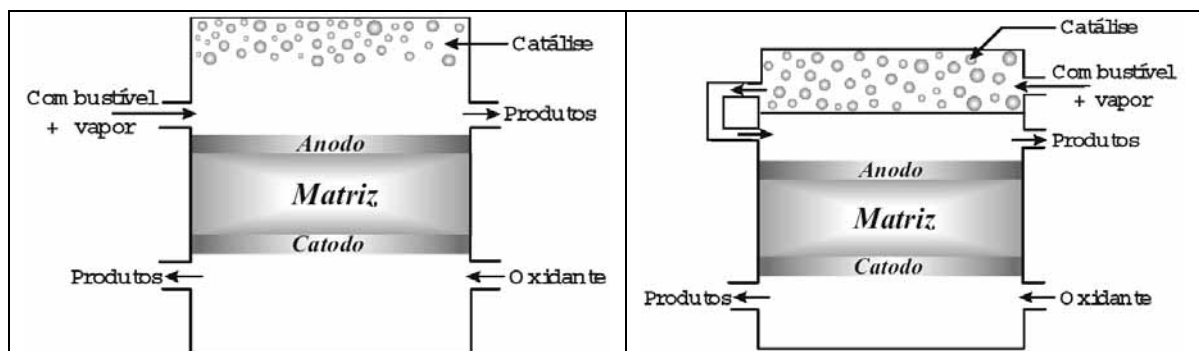
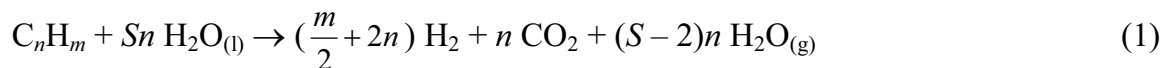


Figura 6 - Principais configurações para o processo de reforma a vapor interna (SILVEIRA; LEAL, 2001).



Figura 7 – Configuração para o processo de reforma a vapor externa – Reformador (SILVA, 2005).

De acordo com Andrew et al. (2003), a análise termodinâmica da reforma a vapor de hidrocarbonetos pode ser representada, basicamente, a partir do balanço da reação global equação (1).



Na qual, “ $n$ ” e “ $m$ ” definem a composição do combustível e “ $S$ ” representa a relação vapor/carbono da mistura. Este balanço global é resultado de uma série de reações elementares que ocorrem no processo de reforma a vapor e considera duas hipóteses. Para  $S \geq 2$  existe vapor suficiente para reagir com o combustível e as reações são completas. Utilizando esta reação e as entalpias de formação das espécies, pode-se determinar a variação de entalpia, conforme mostra a equação (2).

$$\Delta H_R = nh_{CO_2}^f + (S - 2)nh_{H_2O(g)}^f - (h_{C_nH_m}^f + Snh_{H_2O(l)}^f) \quad (2)$$

Na qual,  $h_k^f$  é a entalpia de formação por mol da espécie  $k$  na temperatura e pressão padrão. Observa-se que  $h_{H_2}^f = 0$ , por definição, conforme apresentado na equação (2). Através desta análise termoquímica pode-se determinar a variação de entalpia da reação de reforma de hidrocarbonetos ( $\Delta H_R$ ). Por exemplo, para o metano, considerando  $S = 2$ , a variação de entalpia da reação global de reforma é  $\Delta H_R = +251,21$  kJ. Portanto, o valor positivo da variação de entalpia indica que o processo termoquímico de reforma a vapor de metano é endotérmico.

Na reação de reforma a vapor industrial do metano, geralmente, utiliza-se um catalisador de níquel e temperaturas na faixa de 1000 a 1100 K. As pressões operacionais utilizadas nos processos industriais, geralmente, são na faixa de 2,17 a 2,86 MPa. A reação é endotérmica, sendo que o calor requerido no processo é provido por uma combustão externa. A reforma a vapor do metano reage um mol de metano com um mol de vapor de água, produzindo um mol de CO e três mols de H<sub>2</sub>. O processo requer a presença de um catalisador, por exemplo, de níquel e temperaturas acima de 1000 K, conforme mostra a equação (3). Para prevenir a formação de fuligem, o fluxo de alimentação contém excesso de vapor, ou seja, contém uma quantidade maior do que a estequiométrica. Processos comerciais usam uma razão molar de 3 a 5 H<sub>2</sub>O/C (BROWN, 2001).



O sistema de reforma a vapor ocorre em duas etapas: na primeira ocorrem as reações de reforma a vapor e na segunda ocorre a reação de deslocamento gás-água que promove a remoção de CO e possibilita a produção adicional de mais hidrogênio de acordo com a equação (4).



#### 2.2.3.2.2 Reação de deslocamento gás-água: water gas shift reaction (WGSR)

Esta etapa do processo se torna necessária devido à quantidade de CO, Tabela 9, presente nos produtos dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial e, principalmente, pelos limites de concentração de CO suportados por determinados tipos de célula a combustível. Como, por exemplo, as células a combustível do tipo PEM podem suportar no máximo 10-100 ppm de monóxido de carbono no fluxo de alimentação do ânodo, então é necessário remover CO antes da alimentação desta célula a combustível (MATHIAK et al., 2004).

De acordo Santos (2005) a reação de deslocamento gás-água, WGSR, é favorecida por temperaturas baixas e excesso de vapor. Industrialmente a reação é conduzida em duas etapas, de modo a obter velocidades que a tornem viável comercialmente. A primeira etapa é conhecida como reação de deslocamento a altas temperaturas, ou reação de HTS (High Temperature Shift) e ocorre na faixa de 573 a 673 K, condição em que é favorecida cineticamente. A segunda etapa é conduzida em baixas temperaturas (473 a 523 K), sendo favorecida termodinamicamente e denominada reação de deslocamento a baixas temperaturas, LTS (Low Temperature Shift).

Tabela 9 – Concentração de CO após os processos de reforma a vapor e oxidação parcial (BROWN, 2001).

Reações	Concentração de CO no produto das reações antes da WGSR (%mol ou %vol.)
Reforma a vapor	
Metano	11,2
Metanol	0,8
Etanol	10,0 – 14,0
Hidrocarbonetos pesados	20,0
Oxidação Parcial	
Metano	20,0
Hidrocarbonetos pesados	25,0

Os catalisadores *WGS* de alta temperatura, na faixa de 573 a 673 K, normalmente são compostos por óxidos de cromo e ferro, enquanto que os catalisadores *WGS* de baixas temperaturas, na faixa de 473 a 523 K são compostos por óxidos de cobre e zinco. Os processos de deslocamento gás-água de baixas ou altas temperaturas apresentam uma velocidade espacial (GSHV) características de 4000 h<sup>-1</sup> (HUANG; EL-AZZAMI; HO, 2005).

Brown (2001) afirma que para a reação principal da reforma a vapor do metano, equação (3), utilizando-se uma relação de alimentação vapor/carbono de 3:1, com pressão de 3 atm e temperatura de 1100 K, obteve um produto rico em hidrogênio contendo 0,2% CH<sub>4</sub>; 28,4% H<sub>2</sub>O; 11,2% CO; 5,3% CO<sub>2</sub> e 54,9% H<sub>2</sub>. Em seguida estes gases de síntese

foram submetidos ao segundo processos “reações de deslocamento gás-água” a 500 K, no qual ocorreu a conversão de parte do CO em CO<sub>2</sub> e produção adicional de hidrogênio resultando numa composição de 0,2% CH<sub>4</sub>; 0,4% CO; 17,6% H<sub>2</sub>O; 16,1% CO<sub>2</sub>, e 65,7% H<sub>2</sub>.

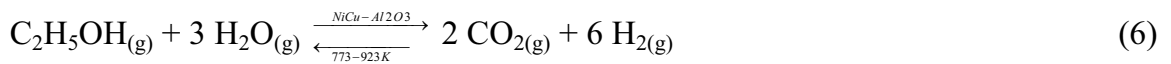
A remoção do CO e CH<sub>4</sub> através de oxidação preferencial requerem injeção de ar. Usando duas vezes mais ar do que necessário para a combustão completa do CO e assumindo que todo o CO e CH<sub>4</sub> e apenas uma pequena quantia de hidrogênio sejam queimados, obteve-se um produto final composto de 64,1% H<sub>2</sub>; 16,3% CO<sub>2</sub>; 17,8% H<sub>2</sub>O, e 1,8% N<sub>2</sub>.

Além da reforma a vapor de hidrocarbonetos os processos de reforma a vapor de alcoóis, como por exemplo, metanol e etanol têm sido bastante estudados por vários pesquisadores. A reforma a vapor de metanol e etanol são processos termoquímicos endotérmicos, embora menos endotérmicos do que a reforma a vapor de hidrocarbonetos. Isto é, o cálculo termoquímico da diferença de entalpia  $\Delta H_R$  da reforma a vapor do metanol é, aproximadamente, +20kJ/mol de hidrogênio produzido, enquanto que para a reforma a vapor de etanol é, aproximadamente, +30kJ/mol de hidrogênio produzido. A energia requerida pelo processo de reforma pode provir da transferência de calor de um fluido ou de uma combustão externa. Brown (2001) mostra que a reforma a vapor do metanol é promovida pela reação catalítica dos vapores de metanol e água. A reação ocorre, por exemplo, na presença de um catalisador de óxido de cobre-zinco e em temperaturas na faixa de 500–600 K e pressões, aproximadamente, na faixa de 0,1 a 0,3 MPa. A reação de reforma do metanol produz 3 mols de hidrogênio para cada mol de metanol conforme mostra a equação (5).



A reforma a vapor de metanol pode ser realizada numa relação de alimentação vapor/carbono de 6:1, pressão de 3 atm e temperatura de 500 K. Nessas condições após os

processos de reforma a vapor e de troca água-gás, obteve-se um produto rico em hidrogênio contendo 170 ppm de CH<sub>3</sub>OH; 0,8% CO; 64,4% H<sub>2</sub>; 21,0% CO<sub>2</sub>, e 13,8% H<sub>2</sub>O. Em seguida estes gases de síntese foram submetidos ao processo de oxidação preferencial, no qual se usou duas vezes mais ar do que necessário para a oxidar o CO e CH<sub>3</sub>OH e assumindo que além do CO e CH<sub>3</sub>OH apenas uma pequena quantidade de hidrogênio sejam queimados, obteve-se um produto final composto de 61,8% H<sub>2</sub>; 21,1% CO<sub>2</sub>; 14,1% H<sub>2</sub>O, e 3,0% N<sub>2</sub>. Já a reforma a vapor de etanol produz 6 mols de hidrogênio a partir da reação catalítica endotérmica entre 1 mol etanol e 3 mols de vapor conforme mostra a equação (6).



A reação de reforma do etanol pode ocorrer, por exemplo, na presença de catalisadores de Ni-Cu suportados em alumina e em temperaturas na faixa de 773–923 K e pressões próximas a 101325 Pa (BROWN, 2001).

#### 2.2.3.2.3 Oxidação parcial: partial oxidation (POX)

A oxidação parcial (POX) é um processo exotérmico no qual há a reação do combustível primário com uma quantidade de oxigênio insuficiente para uma combustão completa. Entretanto, a eficiência global pode estar sujeita a requerer energia devido à perda de calor durante o processo. A oxidação parcial normalmente requer temperaturas mais altas, assim, por exemplo, a oxidação parcial do gás natural e metano é conduzida próxima à faixa de 1500–1600 K, enquanto que a oxidação parcial de hidrocarboneto mais pesados em temperaturas na faixa de 1150–1900 K, conforme mostra a Tabela 10 - .



Tabela 10 - Faixas de temperaturas recomendadas para a reforma a vapor e oxidação parcial para diferentes combustíveis (BROWN, 2001).

Reforma a Vapor	
Combustíveis	Faixa de temperatura de processo (K)
Metano	1000-1100
Metanol	500-560
Etanol	≈800-1000
Hidrocarbonetos pesados	1000-1150
Oxidação Parcial	
Combustíveis	Faixa de temperatura de processo (K)
Metano	1500-1600
Hidrocarbonetos pesados	1150-1900

#### 2.2.3.2.4 Reforma autotérmica: autothermal reforming (ATR)

A combinação dos processos (SR) e (POX) resulta na reforma autotérmica – *autothermal reforming* (ATR), processo que não é endotérmico e nem exotérmico. Isto é, a oxidação exotérmica supre a energia requerida pela reforma endotérmica. O cuidadoso controle da quantidade de oxigênio na entrada da mistura é essencial nesse processo para manter as temperaturas de reação. Os principais produtos deste processo são monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. As Equações 7, 8 e 9 representam as reações envolvidas no processo de reforma autotérmica (SANTOS, 2009).



A principal vantagem da reforma autotérmica consiste em que a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  no gás de síntese produzido pode ser facilmente ajustada através da reação  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  na

alimentação, fazendo com que haja um direcionamento para a síntese do produto desejado.

Como as reações de oxidação são muito mais rápidas que as reações de reforma, elas geralmente predominam na zona do catalisador que está mais perto da entrada do reator, enquanto que as reações de reforma prevalecem a partir do ponto em que todo o oxigênio foi consumido (LI et al., 2004). De acordo com Gudlavalleti et al. (2007), os reagentes oxidados na zona de oxidação levam a um rápido aumento da temperatura, e a energia produzida facilita as reações de reforma a vapor e a produção de gás de síntese.

Li et al. (2004) afirmam que uma das principais dificuldades na operação deste tipo de reator é a ocorrência de um ponto de temperatura extramente elevada (*hot spot*), devido a ocorrência de um gradiente de temperatura significativo no leito catalítico que faz parte da zona de oxidação parcial e, conseqüentemente, perto do interstício entre as duas zonas.

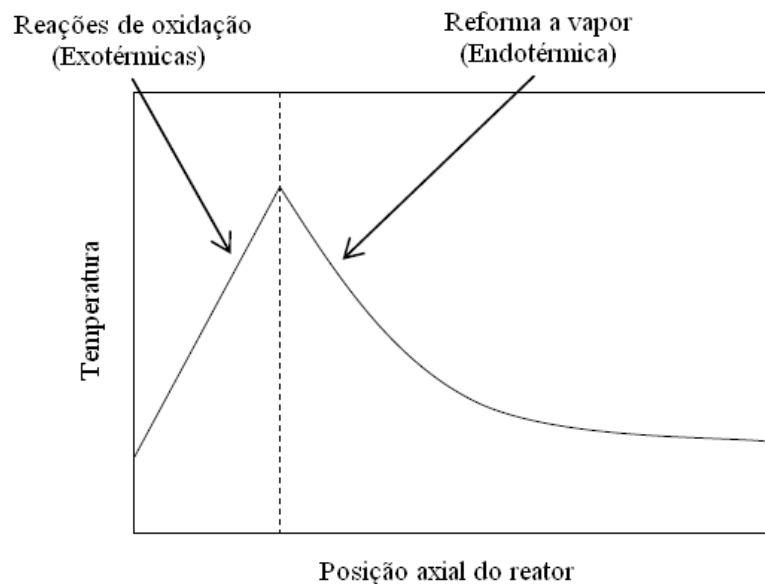


Figura 8 – Perfil de temperatura típico de um reator de reforma autotérmica (Gudlavalleti et al., 2007)

Uma vez que todo o oxigênio é consumido ( $\cong 5-10\%$  do comprimento do reator), a reação continua em direção ao equilíbrio entre as espécies CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O na 2ª parte

do reator, via reforma a vapor e deslocamento gás-água (GUDLAVALLETI et al., 2007). Geralmente, a zona de oxidação não se sobrepõe à zona de reforma (LI et al., 2004).

#### 2.2.3.2.5 Oxidação preferencial de CO na presença de hidrogênio

Dependendo das condições operacionais e do tipo de célula a combustível, faz-se necessária uma outra reação, a reação de oxidação preferencial de CO para CO<sub>2</sub>. Este processo permite a remoção das pequenas quantidades de CO remanescente no fluxo de produtos antes de alimentar uma célula a combustível do tipo PEM. A oxidação preferencial de CO para CO<sub>2</sub>, ocorre na presença de catalisadores de metais nobres e até mesmo na presença de grandes quantidades de hidrogênio. Esta prática consiste na alimentação de oxigênio na proporção de duas vezes mais que a quantidade estequiométrica necessária para oxidar o CO no sistema de oxidação. Enquanto isto uma pequena quantidade de hidrogênio é oxidada a água, resultando em um fluxo com apenas traços de CO (BROWN, 2001).

### 2.3 APLICAÇÕES ENERGÉTICAS DO HIDROGÊNIO

O hidrogênio pode ter diversas aplicações energéticas em diferentes processos e tecnologias. Pode ser utilizado na produção de outros combustíveis, na obtenção de calor ou geração de eletricidade, a qual atualmente desperta um interesse maior devido às necessidades de obtenção de energia que pode ser produzida em sistema de combustão interna (motores de combustão interna) ou em sistemas eletroquímicos (células a combustível).

Segundo Ferreira (2007) os motores de combustão interna, devido ao seu princípio ser o ciclo Otto, apresentam eficiências baixas para os padrões atuais, acarretando em desperdício ou mal uso de combustíveis e maiores impactos ao meio ambiente.

As células a combustível são dispositivos decisivos na geração descentralizada de eletricidade, as quais podem ser definidas como dispositivos eletroquímicos que converte,

diretamente, o hidrogênio e oxigênio do ar em energia elétrica e calor e água (SILVA, 2005). Diferentes tipos de células a combustível estão sendo estudados no mundo e sua classificação é baseada nas reações no eletrodo, eletrólito, espécies dominantes de transferência de carga e temperatura de operação (EDGAR, 2009). A Figura 9 apresenta os combustíveis que podem ser utilizados, as células a combustível consideradas mais promissoras e o campo de aplicação das células a combustível.

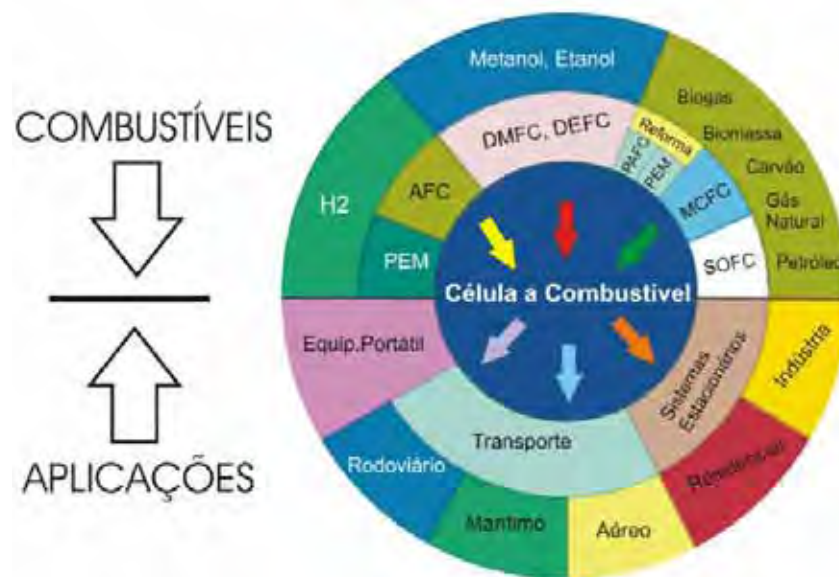


Figura 9 – Combustíveis e aplicações das células a combustível. Fonte: EC.Europa – Fuel Cell, (2010).

Como não apresenta a combustão do combustível para geração de mecânica de trabalho, então apresenta alta eficiência em comparação aos processos de combustão interna. Além disso, geram energia limpa e, conseqüentemente, contribui para a mitigação dos impactos ambientais conforme mostra a Tabela 11, na qual se observa que se as células a combustível substituíssem os geradores a diesel e os motores a combustão interna com baixa eficiência e que liberam de 1,3 a 2,3 kg de  $\text{NO}_x$  por MWh, as emissões seriam 10 vezes menores.

Tabela 11 - Impacto ambiental de sistemas de combustão interna e célula a combustível (GIUSTI, 2010)

<b>Em g/kWh:</b>	<b>Combustão a gás:</b>	<b>Combustão a óleo:</b>	<b>Combustão a carvão:</b>	<b>Célula de combustível:</b>
Particulados	0,2	0,2	0,2	0,0000045
NOx	0,3	0,5	1,1	0,020 - 0,028
SOx	-	1,2	1,9	0,00036
Fumaça	opacidade 20%	opacidade 20%	opacidade 20%	desprezível

Uma outra importante característica da utilização de células a combustível para a geração de eletricidade a partir do hidrogênio combustível é capacidade de demandas de energia disponíveis: podem ser décimos de watts de energia, caso da geração portátil, dezenas e centenas de quilowatts de energia para a geração estacionária ou veicular, assim como megawatts de energia em plantas industriais ou para a rede de distribuição.

Outras vantagens incluem a alta eficiência, alta qualidade da potência (térmica e elétrica), flexibilidade de combustível, a não existência de componentes móveis, alta confiabilidade, fácil manutenção, operação com baixo ruído, compatibilidade com sistemas modulares, flexibilidade na instalação, possibilidade de uma automação completa do sistema gerador, etc. O principal destaque está no impacto das células a combustível no gerenciamento e no controle da eletricidade, na sua velocidade de resposta e na rápida capacidade de conexão de carga (PORTAL H<sub>2</sub>, 2009).

### 2.3.1 Aplicações Estacionárias

De acordo com Tolmasquim (2003), a geração de energia elétrica para o uso residencial, sistemas ininterruptíveis (*backup*) e remotos são as principais aplicações estacionárias das células a combustível de pequeno porte (até 10 kW). A célula a combustível tipo PEMFC, Figura 10, é a mais adequada para essas aplicações.

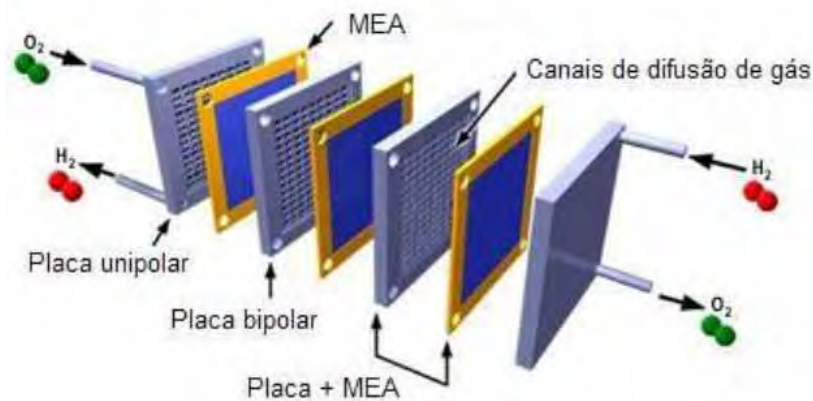


Figura 10 – Componentes de uma célula do tipo PEMFC. Fonte: IITK, (2010).

Ela pode ser alimentada com hidrogênio puro, produzido a partir do propano, metanol, etanol ou gás natural, principalmente para uso residencial, aproveitando a rede de distribuição desse último combustível. O calor rejeitado dos sistemas residenciais pode ser aplicado para o aquecimento de água e ambientes.

Além das células a combustível tipo PEMFC, também podem ser utilizadas células a combustíveis de óxido sólido (SOFC) em aplicações que visem à geração elétrica estacionária de pequeno porte, com potência de cerca de 5 kW, mas principalmente quando se necessitam elevadas potências, uma vez que elas apresentam uma vantagem competitiva em relação às PEMFC quando o aproveitamento de calor é mais necessário pois operam em temperaturas em torno de 1000 °C, permitindo o emprego de sistemas de co-geração.

Os sistemas de células a combustível se caracterizam por apresentarem um eficiência que varia pouco em função de sua capacidade (potência). Isto significa que as plantas de geração de energia pequenas, de eficiência relativamente elevada em relação aos sistemas convencionais, podem ser instaladas junto aos pontos de maior demanda e, assim, evitar os altos custos associados com os sistemas de transmissão de eletricidade (HOOGERS, 2004).

O desenvolvimento das células a combustível e a sua inserção no mercado faz com que seu custo diminua embora seu custo ainda seja alto comparado aos sistemas de geração de energia elétrica, alguns sistemas de *back-up* de energia elétrica já se tornam

atraentes para as células a combustível. O desenvolvimento tecnológico atualmente alcançado pela tecnologia PEMFC colocou essa tecnologia em patamar superior aos sistemas de *back-up* de energia elétrica tradicionalmente utilizados. Setores que trabalham com informações, armazenamento de dados e telecomunicações, têm sérios prejuízos com interrupções de energia elétrica. As células a combustível tipo PEMFC já estão sendo usadas, pois se mostram tão confiáveis e com menos problemas de manutenção que as baterias eletroquímicas, implicando em menores custos de operação (PLUG POWER, 2010). Sistemas de *back-up* com células a combustível vêm sendo instalados nos Estados Unidos e em outros países, inclusive no Brasil, trata-se de um sistema de geração de energia elétrica através de célula a combustível tipo PEMFC com potência de 5 kW, abastecida com hidrogênio armazenado em cilindros.

### 2.3.2 Aplicações Veiculares

A tecnologia de células a combustível para o uso na propulsão de veículos leves e pesados nos últimos anos tem apresentado avanços significativos. Os veículos com células a combustível são veículos de tração elétrica, pois a célula a combustível é o gerador que fornece energia elétrica para o motor elétrico que movimenta o veículo.

Edgar (2009) apresenta em seus estudos bibliográficos que para a célula a combustível ser competitiva com sistemas convencionais, os seus custos não devem exceder US\$ 300,00 (kW)<sup>-1</sup> para aplicações veiculares e US\$ 600,00 (kW)<sup>-1</sup> para aplicações estacionárias. Pesquisas em novos materiais, como eletrocatalisadores, placas bipolares, além de projetos de campo de fluxo de gases e sistemas de controle vêm reduzindo em muito o custo das células a combustível. Uma célula a combustível também pode ser utilizada em um veículo como uma unidade de força auxiliar, para gerar energia elétrica aos vários sistemas elétricos/eletrônicos dos veículos atuais.

Centenas de protótipos avançados de veículos leves já foram desenvolvidos pelos grandes fabricantes mundiais de veículos. A Figura 11 mostra a distribuição dos protótipos por montadora. Cerca de 30 ônibus com células a combustível rodam em caráter

experimental no mundo. Todos os veículos citados utilizam células a combustível tipo PEMFC. (FUEL CELLS, 2010-a).

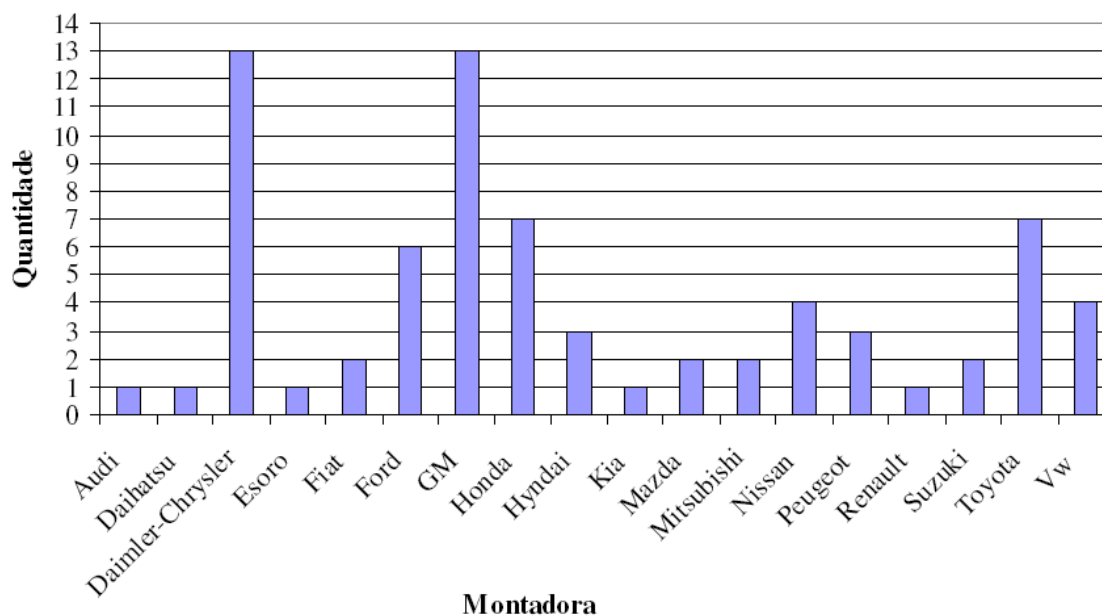


Figura 11 – Protótipos de veículos com célula a combustível por montadora. Fonte: FUEL CELL, (2010-b)

As Figura 12 e Figura 13, a seguir, são exemplos do estágio atual da aplicação veicular das células a combustível, nos quais se observa um veículo de passeio da Honda e um ônibus brasileiro a hidrogênio da EMTU - Empresa Metropolitana de Transportes Urbanos. Com a introdução dos veículos com célula a combustível no mercado, haverá necessidade de fornecimento de hidrogênio a custos competitivos e de forma distribuída (postos).





Figura 12 – FCX Clarity: Estação de abastecimento de hidrogênio (HONDA, 2010)



Figura 13 – Ônibus brasileiro a hidrogênio (EMTU, 2010).

As dificuldades técnicas de armazenamento de grandes quantidades de hidrogênio, os custos das redes de distribuição de gás e os aspectos de segurança associados a essa tecnologia, juntamente com as facilidades de geração do hidrogênio a partir dos processos de eletrólise e de reforma, impulsionam a descentralização da produção de hidrogênio, as quais estarão presentes em centrais ou postos de abastecimento.

Para esta aplicação, as opções para produção de hidrogênio mais recomendada são;

os eletrolisadores, ou reformadores de etanol, gás natural, diesel, gasolina ou metanol. Neste cenário, no Brasil, as células que utilizam o etanol direto ou a reforma catalítica do etanol para produção de hidrogênio e o seu uso em células tipo PEMFC podem ser de grande utilidade, pois o etanol já é completamente distribuído pelo território nacional de forma segura, e a sua produção, estocagem e manuseio já estão dominados tecnologicamente (EDGAR, 2009).

## 2.4 REFORMA A VAPOR DE ETANOL

A reforma a vapor de etanol (RVE), equação (10), para a obtenção de hidrogênio, não ocorre em uma única etapa e, está vinculada a um grupo de etapas elementares que envolvem intermediários orgânicos, nos quais muitas reações parciais podem ocorrer dependendo do catalisador e das condições de reação (VIZCAÍNO et al., 2006; SILVA et al., 2007).



O mecanismo das principais reações inclui rotas de desidrogenação ou desidratação conforme mostra a Figura 14 - .

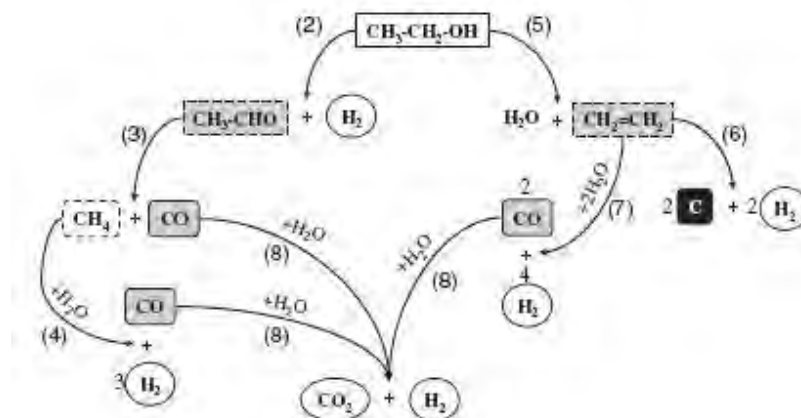


Figura 14 - Reações da reforma a vapor de etanol (VIZCAÍNO et al., 2006).

A reação de desidrogenação produz acetaldeído como produto intermediário, equação (11), o qual pode favorecer descarbonização do metano e do monóxido de carbono equação (12). O metano por sua vez pode produzir hidrogênio e monóxido de carbono equação (13).



Por outro lado, as reações de desidratação produzem etileno como produto intermediário, equação (14), o que é facilmente transformado em carbono que é depositado na fase ativa provocando a desativação do catalisador equação (15). Etileno, também, pode reagir com a água na reação de reforma a vapor produzindo hidrogênio e CO equação (16).



O monóxido de carbono gerado na etapa anterior pode ser subsequentemente transformado em  $\text{CO}_2$  através da reação de troca água-gás, equação (17), que produz mais hidrogênio.



A equação (17) mostra a reação catalítica de troca água-gás que consiste na produção adicional de hidrogênio e na eliminação de parte do monóxido de carbono realizada através de um reator catalítico denominado de reator de troca “*shift reactor*”.

Isto é, o monóxido de carbono é reagido com vapor de água, formando hidrogênio e dióxido de carbono. Esta reação é realizada a temperaturas menores 523K e, devido à reação de simples troca ser limitada pelo equilíbrio, a conversão de monóxido de carbono é incompleta, o que requer uma etapa adicional de remoção no caso de alimentação de uma célula a combustível do tipo PEM, a qual requer mínimas quantidades de monóxido de carbono.

Portanto, além da seleção das fases metálicas, a escolha do suporte também é muito importante, principalmente, porque o suporte não deve apresentar quaisquer reações de desidratação para reduzir a deposição de carbono sobre o catalisador conforme sugere o mecanismo da reação, equação (14), Figura 14.

Alberton et al. (2007) apresentam várias técnicas para avaliar a formação do carbono e sua influência na reforma a vapor de etanol. E mostram uma análise termodinâmica da reação de formação de carbono feita a partir da minimização da energia livre de Gibbs como função da temperatura e de várias razões  $H_2O/EtOH$ , como mostra a Figura 15 - . Tais resultados estão de acordo com os observados por Vasudeva et al. (1996) e Mas, et. al. (2006), onde a formação de carbono mostrou ser desfavorecida em altas razões  $H_2O/EtOH$ . Este comportamento sugere que a reação endotérmica de decomposição do metano predomine na faixa de temperatura de 773 a 873 K, Equação (18).



A gaseificação do carbono e a reação de Boudouard pode ser também uma rota importante para a remoção ou deposição do carbono dependendo das condições empregadas, equações (19) e (20).



Pode-se observar que, Figura 15, para razões de  $H_2O/EtOH$  acima de 3, a deposição do carbono é, praticamente zero para temperaturas acima de 600 K.

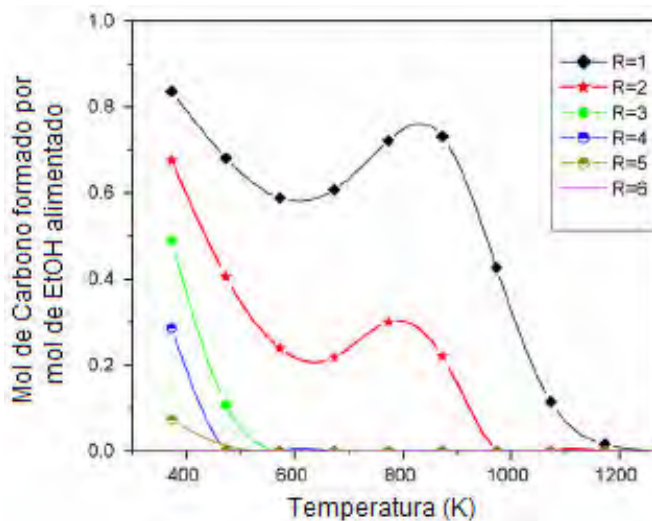


Figura 15 - Mols de carbono formado por mol de etanol alimentado para várias  $R = H_2O/EtOH$  em função da temperatura (ALBERTON et al., 2007).

## 2.5 SUPORTES CATALÍTICOS PARA REFORMA A VAPOR

Um dos desafios da reforma a vapor do bioetanol é a deposição de carbono no catalisador que pode causar a desativação. Contudo, a escolha de suportes adequados pode inibir o grau de deposição de carbono e a seleção das fases metálicas e do método de preparação também são importantes na determinação da estrutura eletrônica dos catalisadores. Além disso, o desenvolvimento de novos materiais como catalisadores bimetálicos e/ou suportes de óxidos mistos é um dos caminhos promissores para se alcançar alta produção de hidrogênio com baixa deposição de carbono (VIZCAÍNO et. al., 2006; MENG et. al., 2007).

As reações de reforma a vapor de etanol (RVE) tem sido investigada, recentemente, por vários pesquisadores utilizando suportes catalíticos baseados em diferentes óxidos, pois a natureza do suporte é, um dos fatores, importante para a seletividade de  $H_2$ . Dentre

os suportes estudados encontram-se suportes catalíticos de óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), e cério ( $\text{CeO}_2$ ), entre outros (BI, et al., 2007; DENG et al., 2008).

### 2.5.1 A Química do Óxido de Alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Os óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), alumina, são sólidos metaestáveis formados por aquecimento do  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a temperaturas elevadas. Atualmente, tem sido amplamente utilizado em catálise devido a estabilidade a temperaturas relativamente elevadas, baixo custo e capacidade de obtenção de estruturas porosas. Entre os óxidos de alumínio o corundum ou  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é a fase cristalina termicamente mais estável e a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é o suporte mais utilizado na catálise. A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é um sólido amorfo com estrutura tipo espinélio defeituosa, na qual os íons  $\text{O}^{2-}$  formam uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) bem definida, enquanto os íons  $\text{Al}^{+3}$  estão em um grau de desordem ocupando ambos os interstícios octaédricos e tetraédricos, como mostra a Figura 16 (WUO, 2009).

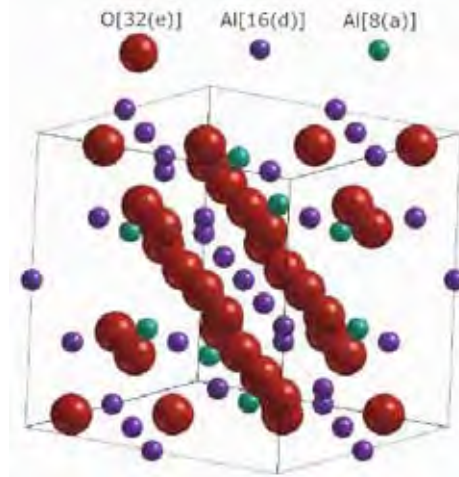


Figura 16 - Célula unitária representando a estrutura espinélio (LIMA, 2007).

Essa natureza desordenada da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é a base de suas várias propriedades e as diversas aplicações da alumina estão correlacionadas às propriedades estrutural das diferentes fases cristalinas existentes apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Fases e sistema cristalino da alumina (GERHARTZ, 1985).

<b>Tipo</b>	<b>Sistema cristalino</b>
Alfa ( $\alpha$ )	Hexagonal (Rômbico)
Gama ( $\gamma$ )	Cúbico
Delta ( $\delta$ )	Tetragonal
Theta ( $\theta$ )	Monoclínico
Chi ( $\chi$ )	Hexagonal
Kappa ( $\kappa$ )	Ortorrômbico
Eta ( $\eta$ )	Cúbico
Beta ( $\beta$ )	Triclínico

Dependendo do método de preparação, os óxidos e hidróxidos de alumínio podem formar desde partículas discretas (com tamanhos na escala nanométrica a micrométrica) até redes poliméricas tridimensionais (BAGWELL; MESSING, 1996; DENG et al., 2001). As fases são formadas de acordo com a temperatura de calcinação, Figura 17. Contudo, as seqüências de transformações de estruturas cristalinas podem variar em função do precursor, do tamanho de partículas do material original, da presença de impurezas, condições de temperatura de sinterização (tempo e temperatura) que afetam notadamente a temperatura na qual ocorre cada transformação. Já o estado de aglomeração e/ou agregação das partículas e os tamanhos destes (nano, meso ou micropartículas) dependem da pureza dos materiais precursores e do tratamento térmico. Portanto, todas as aluminas de transição são reprodutíveis e estáveis à temperatura ambiente, mas a seqüência de transformação não é reversível com a diminuição de temperatura (BAGWELL; MESSING, 1996; Al'MYASHEVA et al., 2005).

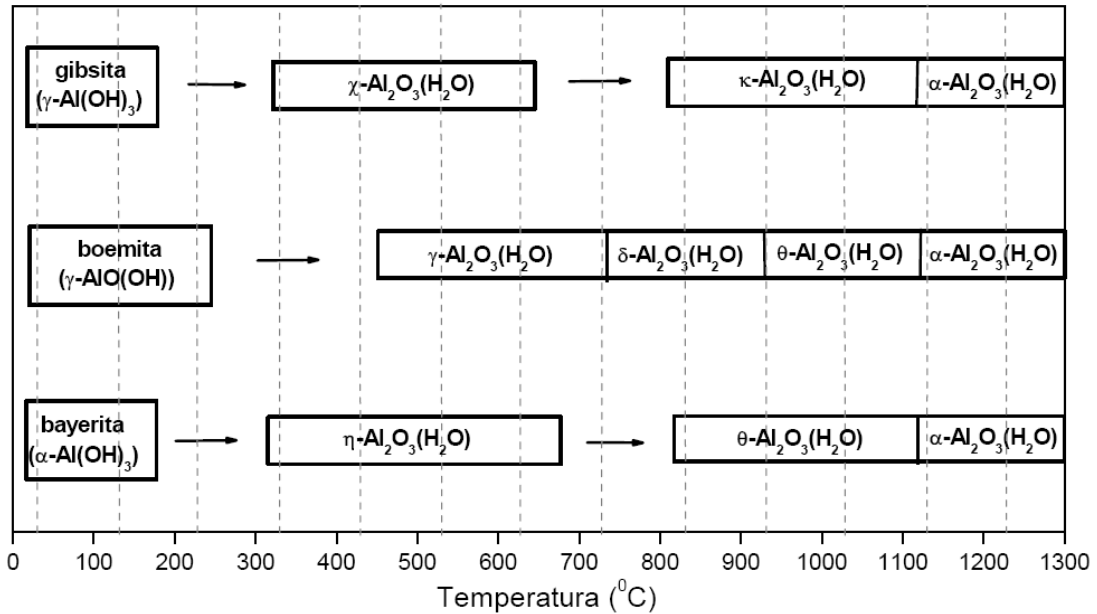


Figura 17 - Diagrama de transformações resultando em várias fases cristalinas da alumina (LIMA, 2007).

### 2.5.2 A Química do Óxido de Zircônio ( $\text{ZrO}_2$ )

O interesse pelo óxido de zircônio em catálise, deve-se ao seu considerável desempenho em reações de hidrogenação, craqueamento, desidrogenação, hidrosulfuração, etc. O comportamento diferenciado do  $\text{ZrO}_2$  é devido à combinação de características peculiares da superfície, tais como a preservação de sítios ácidos e básicos, com predominância para os de Lewis, assim como as suas propriedades oxidativas e redutoras (BELLIDO, 2008; DAMYANOVA et al., 1997).

Na forma natural da zircônia, conhecida como badeleíta, contendo aproximadamente 2%  $\text{HfO}_2$ . A presença deste material não altera a estrutura, pois suas propriedades químicas são similares às propriedades da zircônia (FANCIO, 1999). As duas principais fontes de zircônia segundo a autora são:

- ✓ Badeleíta no Brasil, que contém 80-90%  $\text{ZrO}_2$ , com  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como principais impurezas;
- ✓ Zirconita  $\text{ZrSiO}_4$ , que ocorre em depósitos secundários em Kerala (Índia), New South Wales (Austrália), e Flórida (E.U.A.).



O óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) possui uma estrutura similar à da fluorita e, compostos com a estrutura da fluorita (fluoretos como,  $CaF_2$ ;  $SrF_2$ ;  $PbF_2$  e óxidos como,  $HfO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $UO_2$ ,  $CeO_2$  e  $ZrO_2$ ), Figura 18, caracterizam-se por ter defeitos de Frenkel aniônicos, onde os ânions têm uma carga elétrica menor que os cátions e apresentam maior facilidade para aproximação. Bellido (2008); Smart e Moore (1995) apresentam em seus estudos que a estrutura da fluorita (e, portanto, do  $ZrO_2$ ) pode ser considerada como *ecc* (empacotamento cúbico compacto) dos cátions de  $Ca^{+2}$  com todos os espaços tetraédricos ocupados pelos íons  $F^-$ . E, portanto, desta forma todos os espaços octaédricos ficam desocupados, acarretando em uma estrutura mais aberta.

A zircônia,  $ZrO_2$ , apresenta polimorfismo exibindo as três fases cristalinas relativas à estrutura da fluorita, monoclinicas, tetragonal e cúbica. A forma normal da badeleíta é a monoclínica que é termodinamicamente estável até os 1100 °C, temperatura na qual há a mudança de fase para a fase tetragonal a qual existe em uma faixa de temperatura de 1100°C a 2300°C e, acima dos 2370°C encontra-se a fase cúbica (estrutura fluorita), conforme mostra a Figura 19.

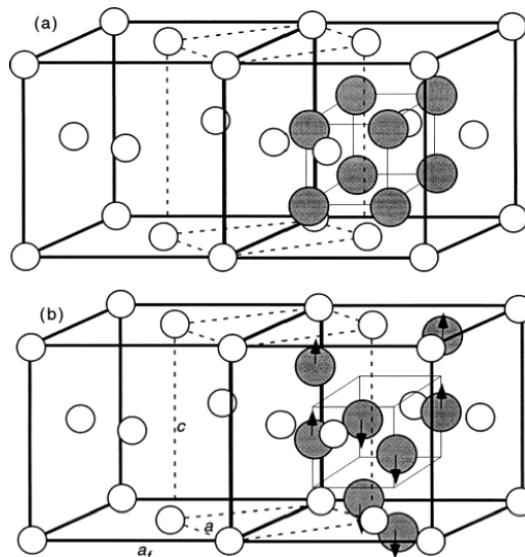


Figura 18 - Estruturas (a) cúbica e (b) tetragonal do (Ce, Zr)-Ox. ● = ânions; ○ = cátions;  $a_f$  = unidade de dimensão de uma célula cúbica;  $a$  e  $c$  são parâmetros da célula tetragonal (TROVARELLI et al., 2001).

De acordo com Wold; Dwight (1993 apud BELLIDO, 2008) o polimorfismo do  $ZrO_2$  é a propriedade de passar de uma fase para outra, sendo fortemente influenciado pelo tamanho das partículas assim como pelo método de preparação. Os autores reportam também que a formação da fase tetragonal tem como característica o deslocamento dos átomos de oxigênio de suas posições ideais, o que induz a uma distorção do oxigênio.

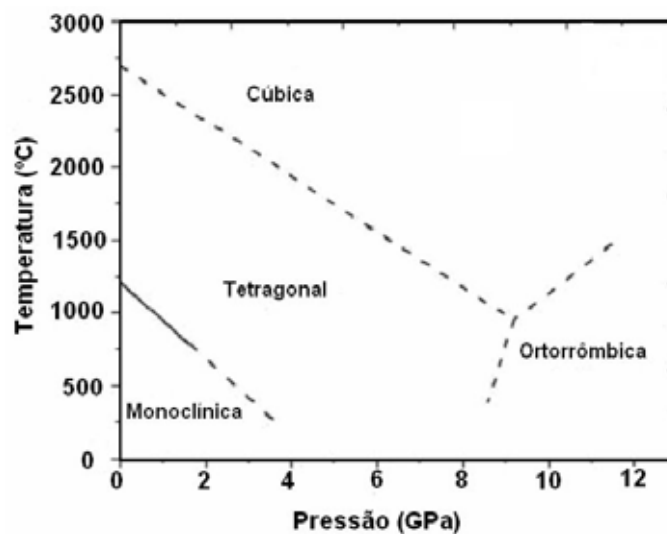


Figura 19 - Fases da zircônia em relação à temperatura e pressão (OLIVEIRA, 2007).

### 2.5.3 A Química do Óxido de Cério ( $CeO_2$ )

O óxido de cério  $CeO_2$  tem sido amplamente empregado como um promotor estrutural para catalisadores suportados por metais nobres. Seu efeito promotor é atribuído à sua excelente resistência mecânica e térmica e à capacidade de armazenamento de oxigênio. Atualmente, cresce o interesse sobre esse suporte para utilização nos processos de reforma para a produção de hidrogênio (MAIA, 2007; SANTOS, 2009).

O cério é o elemento mais abundante das terras raras, o qual é caracterizado quimicamente por ter dois estados de valência ( $Ce^{+3}$  e  $Ce^{+4}$ ). Embora o cério seja o lantanídeo de maior ocorrência, é encontrado em muitos minerais somente em níveis traço, sendo a bastinasita e monasita os minerais mais importantes como fonte de cério e suprem a maior parte da demanda mundial deste elemento. Estes dois minerais, dependendo da

localidade dos depósitos, possuem cerca de 65 a 70% (bastinasita) e 49-74% (monasita) de terras céricas (La-Gd), sendo que, considerando-se a porcentagem de lantanídeos na bastinasita e monasita como 100%, a quantidade de  $\text{CeO}_2$  corresponde a aproximadamente 49 e 47%, respectivamente (MARTINS et al., 2007).

De acordo com Maia (2007) o  $\text{CeO}_2$ , também chamado de céria, entre os compostos de  $\text{Ce}^{+4}$  é o mais estável em virtude de sua estrutura cúbica tipo fluorita (grupo espacial  $Fm3m$ ), que lhe confere a capacidade de estocar excesso de oxigênio em condições pobres e liberar oxigênio em atmosferas ricas para oxidação de CO e hidrocarbonetos. Isso acontece devido à habilidade para se manter nos estados de oxidação  $\text{Ce}^{+3}$  e  $\text{Ce}^{+4}$ , dependendo das condições de oxigênio presentes.

Suzuki et al. (2002), mostram um método alternativo para medir a capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), usando um modelo gasoso conforme apresenta a Figura 20. A amostra catalítica é submetida à passagem de fluxos gasosos  $1\% \text{H}_2/\text{N}_2$  e  $1\% \text{O}_2/\text{N}_2$ , medindo-se a quantidade de oxigênio armazenado no catalisador e a quantidade de oxigênio liberado pelo catalisador através da verificação da produção de  $\text{H}_2\text{O}$  pela reação entre o gás hidrogênio e o oxigênio armazenado.

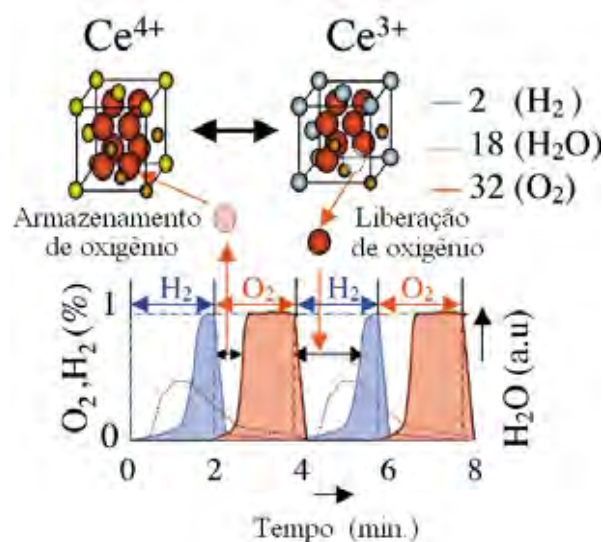


Figura 20 – Método de medição da (OSC) (SUZUKI, et al., 2002)

Silva, F. A. et al., (2008) determinou e utilizou a capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) para avaliar a redutibilidade e a capacidade de transferência de oxigênio dos catalisadores contendo céria. Para realizar as análises de (OSC) utilizaram um micro-reator acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, Omnistar). As amostras foram reduzidas sob fluxo de  $H_2$  a 773 K por 1h e aquecidas a 1073 K em He. Em seguida foram resfriadas até 923 K e expostas a uma mistura de 5% $O_2$ /He até que não se observasse mais consumo de oxigênio. O reator foi purgado com He e o volume morto foi obtido trocando a corrente gasosa para a mistura 5% $O_2$ /He. E, por fim, foram injetados pulsos de  $N_2$  para efeito de cálculo do oxigênio consumido pelo catalisador, levando em consideração fatores de calibração pré-determinados no espectrômetro de massas. Verificaram que óxido de cério possui alta capacidade de troca de oxigênio, atribuindo-se esta capacidade à propriedade redox do cério  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ .

A mobilidade de oxigênio em  $CeO_2$  é muito maior que a encontrada em óxidos convencionais tais como  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $ZrO_2$ . As espécies oxigênio presentes na superfície do óxido de cério podem ser removidas facilmente sob atmosfera redutora levando a formação de  $CeO_2$  não estequiométrico,  $CeO_{2-x}$  ( $0 \sim x \sim 0,5$ ). Os íons  $Ce^{+3}$  formam os principais centros de defeitos, e a carga não balanceada é neutralizada por vacância de íons  $O^{2-}$ . Segundo a autora o óxido de cério apresenta a estrutura fluorita, Figura 21, quando reduzido em temperaturas abaixo de 900 K (RAO; MISHRA, 2003 e Maia, 2007).

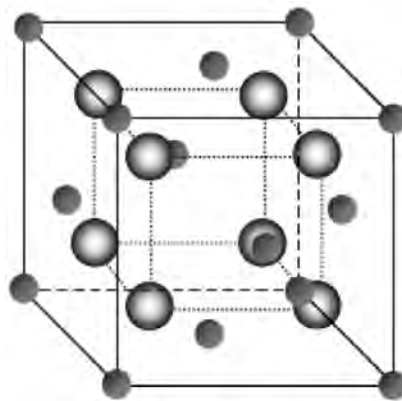


Figura 21 - Estrutura fluorita de  $CeO_2$  (RAO; MISHRA, 2003).

De acordo com Andrade (2007), a célula unitária é uma estrutura cúbica de face centrada, Figura 22, que pode ser considerada como um cubo simples no qual os centros das faces e os vértices são ocupados por íons  $\text{Ce}^{4+}$ . Os sítios tetraédricos podem ser visualizados dividindo o cubo em oito pequenos cubos, onde as posições centrais são ocupadas por íons oxigênio enquanto que os vértices alternados são ocupados por  $\text{Ce}^{4+}$ .

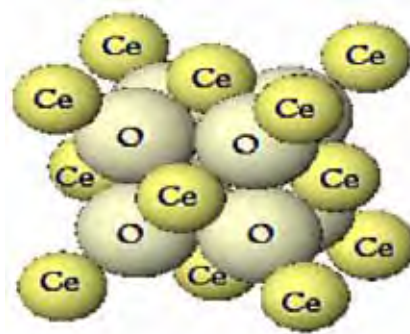


Figura 22 – Estrutura cúbica de  $\text{CeO}_2$  (ANDRADE, 2007).

#### 2.5.4 Óxidos Mistos

A utilização de suportes de óxidos mistos, tais como  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  e  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , são promissoras alternativas para a reforma catalítica, pois podem combinar as propriedades dos óxidos puros propiciando suportes de óxidos mistos com características diferenciadas dos suportes de óxidos puros. Mattos e Noronha (2005), verificaram que a natureza do suporte e do metal afeta, significativamente, o desempenho dos catalisadores na oxidação parcial do etanol.

A adição de  $\text{CeO}_2$  em  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  induz a modificação da densidade eletrônica da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o que implica numa mudança das propriedades ácido-base na superfície do suporte, tornando o  $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  um suporte promissor para a obtenção de catalisadores bem dispersos e ativos. Além disso, a elevada estabilidade térmica e a alta redutibilidade do

óxido  $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido o caracteriza como um suporte atrativo para as reações de reforma (DAMYANOVA; BUENO, 2003; WANG; MAXLU, 1998).

O efeito da adição de  $\text{CeO}_2$  ao suporte  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  em catalisadores de Pt, também, foi investigada por Santos et al. (2005), os quais observaram que a utilização de  $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  permite o desenvolvimento de catalisadores com maiores atividade e estabilidade, mais resistentes à deposição de carbono. Segundo os autores um dos fatores importantes para a melhora é atribuída a presença de  $\text{CeO}_2$ , devido a sua elevada capacidade de armazenamento de oxigênio e redutibilidade. Já Valentini et al. (2003) observaram que o suporte  $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  é melhor, cataliticamente, que suporte  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  puro em relação à estabilidade e à redução da deposição de coque, promovidas pelo caráter oxidante do  $\text{CeO}_2$ . Feio et al., (2008), investigaram a atividade de catalisador de metal nobre suportado em óxido misto de céria-zircônia ( $\text{Pd}/x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), os quais verificaram que o aumento do teor de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) na alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) proporcionou uma maior conversão e que teores maiores ou iguais a 12% de  $\text{CeO}_2$  resultam em uma maior atividade catalítica.

A dispersão do óxido de zircônio (baixa área superficial e custos um pouco superiores aos óxidos tradicionais) sobre  $\gamma$ -alumina que possui uma alta área superficial e baixo custo é uma alternativa importante e próspera. Para um bom recobrimento da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Lima, F. W. J. (2006), relata que são necessários de 10% a 20% de  $\text{ZrO}_2$  abaixo deste valor a  $\text{ZrO}_2$  estaria altamente dispersa. Além disso, o autor observou que a presença da  $\text{ZrO}_2$  no suporte misto  $\text{ZrO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  diminuiu o consumo de água e que há desidratação e decomposição direta do etanol.

Hori et al. (1998) afirma que a introdução de  $\text{ZrO}_2$  no  $\text{CeO}_2$  leva à formação de uma solução sólida que apresentou melhores resultados que o  $\text{CeO}_2$  na capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) e na mobilidade de oxigênio da rede cristalina.

O interesse nos óxidos mistos  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  se deve as propriedades redox. Alguns estudos apresentam a capacidade em promover a redução do  $\text{CeO}_2$ , quando se inseri o  $\text{ZrO}_2$  no retículo do  $\text{CeO}_2$ . Segundo Kaspar et al. (1999) de acordo com a composição do

óxido  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  há a formação de diferentes estruturas cristalinas, conforme mostra a Figura 23. Observa-se que abaixo de 1273K o diagrama de fases mostra uma região de monofase de simetria monoclinica ( $m$ ) para concentração molar de  $CeO_2$  menor que 10%, enquanto que para alto conteúdo de  $CeO_2$  (maior que 80%) a fase cúbica é observada. Três diferentes fases tetragonais  $t$ ,  $t'$ ,  $t''$  podem ser distinguidas por DRX e Raman. A forma  $t$  é estável,  $t'$  consiste em uma fase de transição e é metaestável e a forma  $t''$  é uma forma intermediária entre  $t'$  e  $c$ . A fase  $t''$  é muitas vezes referida como cúbica pois seu padrão de DRX é incluído na estrutura cúbica.

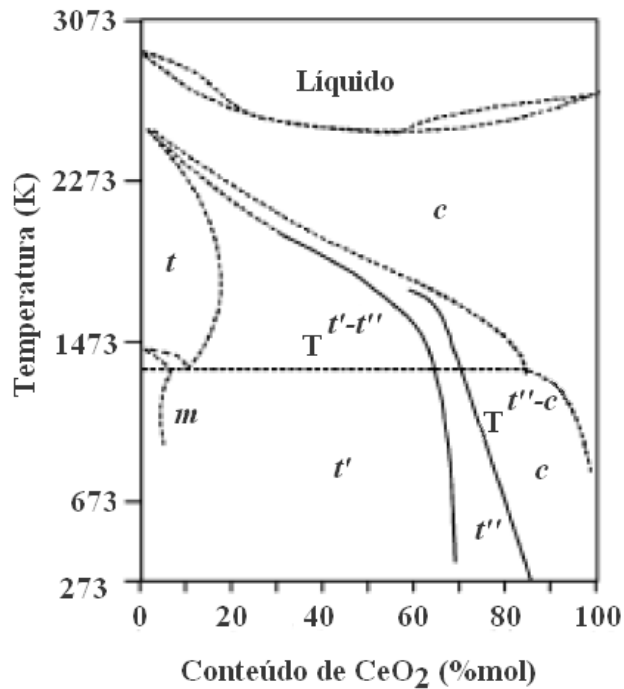


Figura 23 – Diagrama de fase experimental do sistema  $CeO_2-ZrO_2$  (KASPAR et al., 1999)

A incorporação do zircônio no retículo cristalino da céria,  $CeO_2$ , também foi investigada por Letichevsky et al. (2005), os quais observaram que a incorporação gera uma alta concentração de defeitos melhorando assim a mobilidade de  $O^{2-}$  e, portanto, atribuem a esta mobilidade a explicação da excelente capacidade de estocar e liberar oxigênio. Além disso, os autores relatam que a utilização do  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  como sal precursor na preparação do óxido misto, resulta em uma mudança no parâmetro de rede

promovendo a formação da solução sólida  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , sendo observados através de DRX pequenos valores para os parâmetros de rede, comparados a  $\text{CeO}_2$  pura. Entretanto, quando o sal precursor utilizado é o  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , constata-se a formação de uma mistura de óxidos, formando  $\text{CeO}_2$  de estrutura cúbica e  $\text{ZrO}_2$  de estrutura tetragonal. Portanto, os autores concluíram que o precursor de Ce utilizado na preparação dos catalisadores é um parâmetro importante, pois define as fases cristalinas e, conseqüentemente, a redutibilidade do sistema  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ .

## 2.6 CATALISADORES PARA REFORMA A VAPOR DO ETANOL

Os catalisadores, geralmente, são classificados de acordo com o procedimento de preparação em: catalisadores mássicos e impregnados. Nos catalisadores mássicos o próprio material já é a fase ativa, tais como: catalisadores metálicos, constituídos exclusivamente por metais em pó, carbetos e nitretos mono ou multimetálicos de elementos de transição.

Poncelet (1983), mostram que nos catalisadores impregnados, a fase ativa é introduzida, ou fixada, em um sólido já desenvolvido por um processo específico. Por exemplo, um catalisador metálico suportado é constituído por um metal depositado sobre a superfície de um suporte, normalmente, um óxido. O desenvolvimento desse catalisador envolve muitos processos, desde a escolha da fase ativa até o método de formação das partículas precursoras do suporte.

Figueiredo e Ribeiro (1989) relatam que nas reações catalíticas heterogêneas, o catalisador, os reagentes e os produtos da reação estão em fases diferentes. Geralmente, o resultado é a transformação de moléculas na interface sólido (o catalisador) - fase gasosa ou líquida. Inicia-se com a adsorção de uma molécula na superfície do catalisador. Essa adsorção pode ser relativamente fraca, fenômeno denominado de adsorção física ou de Van der Waals, ou pode ser mais forte, denominada adsorção química ou quimissorção. A adsorção química é muito comum na catálise heterogênea e ocorre em determinados sítios



da superfície, denominados sítios ativos, cuja natureza pode ser complexa, em função dos defeitos de superfície existentes no catalisador.

Uma das rotas tecnológicas para a produção de hidrogênio com baixa deposição de carbono via reações catalíticas heterogênea de reforma a vapor de etanol é o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos, tais como catalisadores bimetálicos e/ou suportes de óxidos mistos. Breen et al. (2002), estudou o comportamento dos catalisadores metálicos Rh, Pd e Pt suportados em alumina, céria e zircônia na reforma a vapor de etanol em diferentes temperaturas. No suporte alumina a ordem de atividade dos metais foi  $Rh > Pd > Pt$ . Entretanto, para os suportes de céria e zircônia a ordem de atividade catalítica foi  $Pt=Rh > Pd$ .

Meng et. al. (2007) apresentam um estudo sobre a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol sobre catalisadores, suportados em óxidos com diferentes características, encontrados na literatura. As Tabela 13 e Tabela 14 mostram as características de catalisadores à base de metais nobres e não-nobres, suportados em diferentes óxidos, utilizados na reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio. Os autores, também, mencionam que para maximizar a produção de hidrogênio é preciso preparar catalisadores e suportes apropriados. Relatam que o desafio da reforma a vapor do bioetanol é a deposição de carbono no catalisador que pode causar desativação, contudo o uso de suportes adequados pode inibir o grau de deposição de carbono e o método de preparação também é importante na determinação da estrutura eletrônica dos catalisadores. Além disso, afirmam que o desenvolvimento de novos materiais como catalisadores bimetálicos é um dos caminhos promissores para se alcançar alta produção de hidrogênio com baixa deposição de carbono.

Tabela 13 - Catalisadores nobres para a reforma a vapor de etanol (MENG et. al., 2007).

Catalisador	Suporte	Temperatura (K)	Razão molar Vapor/etanol	Conversão de etanol (%)	Seletividade de Hidrogênio (%)	Ref.
Rh (1 %p)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1073	3 : 1	100	~ 95	[1]
Rh (2 %p)				100	~ 96	
Ru (1 %p)				42	~ 55	
Ru (5 %p)				100	~ 96	
Pt (1 %p)				60	~ 65	
Pd (1 %p)				55	~ 50	
Rh (5 %p)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1073	8.4 : 1	100 (no início) e 43 depois de 100 h	---	[2]
Rh (3 %p)	MgO	923	8.5 : 1	99 (10 h)	91	[2]
Pd (3 %p)				10 (10 h)	70	
Co (21 %p)				55 (10 h)	92	
Ru (1 %p)	CeO <sub>2</sub>	723	---	> 90	57 (20 min.)	[4]
					25 (100 min.)	
Rh (1 %p)					82 (20 min.)	
					56 (80 min.)	
Rh (2 %p)	CeO <sub>2</sub>	573	8 : 1	58.5	59.7	[5]
		673		100	66.3	
		723		100	69.1	
	ZrO <sub>2</sub>	573		100	57.4	
		723		100	70.3	

[1] Liguras, D. K; Kondarides, D. I; Verykios, X.; Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, v. 43, p. 345–54, 2003.

[2] Cavallaro, S.; Chiodo, V.; Freni, S.; Mondello, N.; Frusteri, F.; Performance of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the steam reforming of ethanol: H<sub>2</sub> production for MCFC. Applied Catalysis A: General, v. 249, p. 119–28, 2003.

[3] Frusteri F, Freni S, Spadaro L, Chiodo V, Bonura G, Donato S. et al. H<sub>2</sub> production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. Catalysis Commun, v. 5, p. 611–15. 2004

[4] Erdohelyi, A.; Rasko, J.; Kecskes, T.; Toth, M.; Domok, M.; Baan, K.; Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. Catalysis Today, v. 116, p. 367–76, 2006.

[5] Diagne, C.; Idriss, H.; Pearson, K.; Garcia, M. A. G.; Kiennemann, A.; Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO<sub>2</sub> for the oxidation of CO to CO<sub>2</sub>. C. R. Chimie, v. 7, p. 617-22, 2004.

Tabela 14 – Catalisadores não-nobres para a reforma a vapor de etanol (MENG et. al., 2007).

Catalisador	Suporte	Temperatura (K)	Razão molar Vapor/etanol	Conversão de etanol (%)	Seletividade de Hidrogênio (%)	Ref.
Ni (20 %p)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	773	3 : 1	35	70	[6]
		1073		~ 100	95	
	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	973		77	87	
		1073		100	96	
Ni (20.6 %p)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	523	3 : 1	81.9	43.1	[7]
Ni (16.1 %p)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			76	44	
Ni (15.3 %p)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			80.7	49.5	
Ni (35 %p)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	773	6 : 1	100	91	[8]
Ni (3.8 %p)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tratada a 823 K)	723	3 : 1	96.6	61.5	[9]
		923		100	89.0	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tratada a 973 K)	723		100	0	
		823		99.2	67.3	
		923		100	87.4	
Ni (10 %p)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	923	8 : 1	100	78.2	[10]
	MgO			100	82.2	
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			100	89.3	
	ZnO			100	89.1	
Co (8 %p)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	673	3 : 1	74	60-70	[11]
Co (18 %p)				99	63-70	
Co (8 %p)	SiO <sub>2</sub>			89	62-70	
Co (18 %p)				97	69-72	

[6] Fatsikostas, A. N.; Verykios, X.; Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 439–52, 2004.

[7] Sun, J.; Qiu, X.; Wu, F.; Zhu W.; H<sub>2</sub> from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for fuel-cell application. *International Journal Hydrogen Energy*, v. 30, p. 437–45, 2005.

[8] Comas, J.; Marino, F.; Laborde, M.; Amadeo, N.; Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 98, p. 61–8, 2004.

- [9] Akande, A. J.; Idem, R. O.; Dalai, A. K.; Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, v. 287, p. 159–75, 2005.
- [10] Aboudheir, A.; Akande, A. J.; Idem R. O.; Dalai, A. K.; Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *International Journal Hydrogen Energy*, v. 31, p. 752–61, 2006.
- [11] Batista MS, Santos RKS, Assaf EM, Assaf JM, Ticinaneli EA. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. *Journal Power Sources*, v. 134, p. 27–32, 2004.

Bellido e Assaf (2008) estudaram catalisadores contendo 5, 10 e 15 %(m/m) de Ni suportados em ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>-CaO para promoverem a reforma a vapor de etanol, alcançaram nos testes catalíticos níveis de conversão de etanol de 100% e um rendimento de H<sub>2</sub> próximo a 70%. Também, observaram uma baixa seletividade para a formação de co-produtos líquidos e uma dependência das concentrações dos co-produtos gasosos, CO e CO<sub>2</sub>, principalmente, em relação ao suporte utilizado. O aumento do conteúdo de CO<sub>2</sub> e de H<sub>2</sub> nos produtos gasosos é atribuído à presença das vacâncias de oxigênio no suporte. A seletividade de hidrogênio aumentou quando o ZrO<sub>2</sub> foi modificado com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ), mas diminuiu quando o ZrO<sub>2</sub> foi modificado com CaO (CSZ), indicando que outras interações, em adição para esses com as vacâncias de oxigênio, estava influenciando o comportamento catalítico do níquel. Na série de catalisadores com níquel suportado em YSZ (5NiYSZ, 10NiYSZ e 15NiYSZ), foi observado que a reação de troca água-gás, tanto quanto a reforma a vapor do metano, foram beneficiadas através da adição de níquel até o teor de 10%. Verificaram que uma carga de níquel superior a 15 %(m/m), diminuiu o desempenho destas reações devido à obstrução da espécie ativa de níquel pelas espécies cristalinas de níquel.

Lima et al. (2008), compararam o desempenho de catalisadores de Pt durante a reforma a vapor de etanol e os efeitos dos suportes (ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) nos mecanismos de reação. Observaram que a natureza do suporte afeta significativamente a distribuição dos produtos obtidos na reforma a vapor de etanol e, que os catalisadores de Pt suportados em CeO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> favorecem a produção de H<sub>2</sub> e CO, enquanto que o catalisador de Pt suportado em ZrO<sub>2</sub> apresentou alta produção de acetaldeído e eteno.

A Tabela 15 mostra um levantamento bibliográfico de catalisadores utilizados na reforma a vapor de etanol, dentre os quais, podem-se observar catalisadores mono e bimetalicos suportados em diferentes óxidos.

Tabela 15 – Catalisadores para a reforma a vapor de etanol – Levantamento bibliográfico

Catalisador	Suporte	Referência
5%Rh-10%Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15%CeO <sub>2</sub>	Y. Men, 2007.
30%Ni	CeO <sub>2</sub> -26%ZrO <sub>2</sub>	D Kunzru, 2007 (I. J. Hydrogen Energy)
0,3%Pt-15%Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Soyal-Baltacioglu, F. et al., 2008 (C. Today)
5%Pt-1/3Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y. Shu et al., 2008 (A. Catalysis)
8% e 16%Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alberton et al., 2007 (C. Today)
10%Ni	ZrO <sub>2</sub>	Benito et al., 2007 (J. Power Sources)
10%Co		
10%Cu		
1,5%Pt	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Lima, S. M. et al., 2009 (A. Catalysis A: G.)
1%Pt	ZrO <sub>2</sub>	Lima, F.W. J. 2006 (Diss. USP-S.Car.)
0,3%, 1%, 3%Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1%Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15%ZrO <sub>2</sub>	
0,5%Pd	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Breen et al., 2002 (A. Catalysis)
1%Pd	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	
5%Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	
1%Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	
1%Rh	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	
10%Ni	ZnO	Piscina, 2006 (C. Today)
10%Cu		
10%Co-1%Ni		
10%Co-1%Cu		
2%Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Águila, G. et al., 2008 (A. Catalysis A: G.)
8%Ce		
2%Cu-8%Ce		
2%Cu	ZrO <sub>2</sub>	
8%Ce		
2%Cu-8%Ce		
2%Cu	SiO <sub>2</sub>	
8%Ce		
2%Cu-8%Ce		
15%Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -8%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Torres et al., 2007 (J. Power Sources)
10%Co-1%Fe	ZnO	
10%Co-1%Mn		
Co	CeO <sub>2</sub>	Su Y. Há, et al., 2009 (A. Catalysis A: G.)

Benito et al. (2007) mostram que a reforma a vapor de etanol apresenta um mecanismo de reação onde muitos subprodutos podem ser obtidos e que a seleção da fase ativa determina o caminho da reação e então os produtos obtidos no processo de reforma. Para tanto apresentam estudos sobre a influência da fase ativa na reação de reforma a vapor de etanol utilizando o níquel e o cobalto como fases ativas suportados em zircônia com estruturas monoclínica e tetragonal. Realizaram estudos sobre a caracterização e comportamento dos catalisadores em condições de reação verificando a atividade catalítica em função da temperatura. Os valores de atividade mais altos foram obtidos às 973 K onde os catalisadores níquel e cobalto alcançaram uma conversão de etanol de 100% e uma seletividade ao hidrogênio perto de 70%. Além disso, observaram que o Níquel suportado em zircônia tetragonal exibiu uma alta eficiência na produção de hidrogênio, mais alto que 4,5 mol H<sub>2</sub>/mol EtOH alimentado. Além disso, também foi estudada a influência da razão vapor/carbono (S/C) na distribuição de produto. Os resultados experimentais apresentados mostram que o níquel e cobalto suportados em zircônia exibem alta atividade catalítica e estabilidade para as reações de vapor de etanol sem subprodutos. Por outro lado, foi observado que o cobre suportado em zircônia exibe alta atividade para desidrogenação de etanol e produção de acetaldeído, apresentando uma distribuição de etileno nos produtos que procede da desidrogenação de etanol. Ao contrário dos suportes ácidos como, por exemplo, alumina, o uso de zircônia evitou a produção de etileno por desidratação do etanol e decomposição final do carbono na fase ativa.

Por fim afirmam que os resultados obtidos em um experimento de longa duração, 60 h em condições de operação com a razão de S/C tão baixo quanto 3,2 sem sinais de desativação e uma produção muito alta de hidrogênio (4,5 mol H<sub>2</sub>/mol EtOH) Figura 24, permitem concluir a possibilidade de aplicar este catalisador em um processador de etanol para produzir hidrogênio para uma célula a combustível.

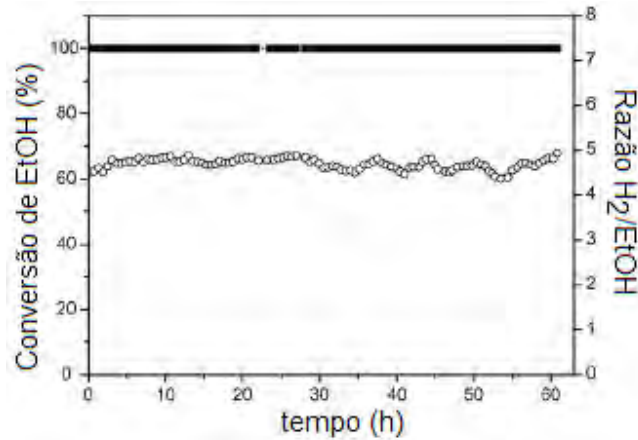


Figura 24: Conversão de EtOH e razão obtida de H<sub>2</sub>/EtOH na reação de longa duração (■) conversão de EtOH e (○) razão de H<sub>2</sub>/EtOH (BENITO et al., 2007)

De acordo com Goula et al. (2004) o desempenho catalítico de catalisadores de metal nobre suportado tem sido pesquisado na faixa de temperatura de 873 a 1123 K dependendo da natureza da fase metálica ativa (Rh, Ru, Pt, Pd), da natureza do suporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>) e da carga metálica. Também, observaram que a otimização do processo de reforma a vapor para produção de um fluxo rico em hidrogênio através de um catalisador de Ni/Cu tem sido o foco de outros pesquisadores, os quais encontraram uma ordem de atividade para os metais Rh, Pd, Ni e Pt sendo, Rh > Pd > Ni = Pt, também relataram sobre a importância do suporte do catalisador.

Liberatori et al. (2005) apresentaram o estudo do comportamento catalítico de catalisadores de Ni e Co suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e em 12La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo 12 % em peso de La. Observaram que o catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com alta carga de Ni (15% em peso) é ativo para desidrogenação e hidrogenólise em temperaturas menores que 500°C, apresentando alta seletividade para formação de CH<sub>4</sub> e CO. Enquanto, que os catalisadores de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com alta carga de Co (12% em peso) são ativos para desidrogenação em temperaturas menores que 480°C, apresentando alta seletividade para reforma do etanol, formando predominantemente CO<sub>2</sub>. A presença de La nos catalisadores de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminui a atividade para hidrogenólise em baixa temperatura (T<500°C) e suprime a hidrogenação do CO para formação de CH<sub>4</sub> em alta temperatura (T>620°C).

Portela et al. (2005) realizaram uma análise termodinâmica dos processos de produção de hidrogênio a partir do etanol: oxidação parcial, reforma a vapor e reforma autotérmica do etanol. No caso da reforma a vapor de etanol, observaram uma maior produção de hidrogênio em relação ao CO em torno de 600 - 800°C para uma razão água: etanol ( $S$ ) entre 3 - 4, bem próximo do valor estequiométrico. Além disso, constataram uma grande formação de carbono entre os produtos nas regiões de baixas temperaturas e baixos valores de  $S$ .

Mattos et al. (2005) estudaram o mecanismo da reação de oxidação parcial do etanol para a produção de hidrogênio através de catalisadores metálicos de Pt e Pd suportados em  $\text{CeO}_2$ . Os resultados obtidos mostraram que o etanol adsorve na superfície dos catalisadores estudados na forma de espécies etóxi. Mostram que em temperatura elevada, uma fração das espécies etóxi pode ser decomposta sobre os sítios metálicos, formando  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ . E que espécies acetato formadas podem se decompor gerando  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  em alta temperatura.

Gomes e Assaf (2005) realizaram o estudo da produção de hidrogênio através da reação de reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Ru suportado em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Verificaram através de ensaios catalíticos que todos os catalisadores, com exceção do 3%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 3%Ru/20% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ambos a 400°C, foram ativos e estáveis para a reforma a vapor de etanol, e apresentaram seletividade para formação de hidrogênio na seguinte ordem decrescente: 3%Ru/ $\text{CeO}_2$  (400°C) > 3%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (600°C) = 3%Ru/20% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (600°C) > 3%Ru/ $\text{CeO}_2$  (600°C).

Akande et al. (2005) apresentaram uma avaliação dos efeitos dos métodos de síntese do catalisador Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (por exemplo, precipitação, co-precipitação e impregnação), o teor de Ni e a temperatura de redução nas características e desempenho do catalisador na reforma de etanol para produção de  $\text{H}_2$ . Mostraram que o Ni garante a quebra da ligação C-C do etanol ou de outros hidrocarbonetos oxigenados enquanto que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  assegura a boa estabilidade térmica.

Diagne et al. (2004) pesquisaram a reforma de etanol na presença de excesso de água (relação molar de 1 para 8) utilizando catalisadores de Rh/ $\text{CeO}_2$ , Rh/ $\text{ZrO}_2$  e uma



série de Rh/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (com Ce/Zr = 4, 2, e 1). Os resultados obtidos indicam que a presença de Rh resultou na redução parcial de CeO<sub>2</sub> e de ZrO<sub>2</sub>. Na faixa de temperatura de 400–500 °C, todos os catalisadores mostraram conversão completa de etanol com alta seletividade para produção de hidrogênio (aproximando-se do o valor teórico de 6 mols de H<sub>2</sub> por mol de etanol alimentado). Também, foi verificado o efeito do suporte, principalmente, através da razão CO<sub>2</sub>/CO. Observaram que ao contrário da produção de hidrogênio, as concentrações de CO<sub>2</sub> e CO mudam drasticamente de catalisador para catalisador. Baixas razões de CO<sub>2</sub>/CO foram observadas para o catalisador Rh/CeO<sub>2</sub>, enquanto que os catalisadores mais ativos foram os que continham ambos os óxidos de Zr e Ce.

Santos et al. (2005) apresentaram o estudo da caracterização de catalisadores à base de Ni suportado em óxido de lantânio para a WGS e afirmam que os catalisadores comerciais, empregados na reação de HTS, são sólidos à base de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), contendo óxido de cromo. Esses materiais são reduzidos *in situ* para formar magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), fase ativa na reação. Eles são responsáveis pela diminuição da concentração de monóxido de carbono de 10% para 3%. E a segunda etapa *shift* de LTS é conduzida sobre um catalisador de Zn contendo Cu, que reduz a concentração de monóxido de carbono a 0,3%.

## **CAPÍTULO 3 – ANÁLISE EXPERIMENTAL DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

Considerando a necessidade de buscar fontes alternativas de energia, o potencial da catalise heterogênea e as vantagens obtidas pelo uso do hidrogênio, definiu-se a metodologia adotada para a análise experimental da reforma a vapor proposta neste capítulo, a qual consiste na investigação de aspectos técnicos, tais como: preparação de suportes catalíticos e catalisadores mono e bimetálicos promissores para a reforma a vapor do etanol, abordagem sobre a caracterização de suportes e catalisadores e, além disso, realizar testes experimentais em protótipos reformadores com capacidade de produção de 1 Nm<sup>3</sup>/h de hidrogênio.

### **3.1 PREPARAÇÃO DE SUPORTES CATALÍTICOS PUROS, MISTOS E PREPARAÇÃO DE CATALISADORES MONO E BIMETÁLICOS**

De acordo com as características de cada material e comportamento associado às reações de reforma catalítica do etanol, definiu-se a composição e métodos de preparação dos suportes e séries catalíticas, as quais são compostas por catalisadores mono e bimetálicos (15%Ni, 15%Cu, 0,5%Pt, 0,5%Pt-15%Ni). A Figura 25 mostra a sequência de etapas experimentais empregadas na preparação dos materiais catalíticos.

Para cada suporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZrO<sub>2</sub>; CeO<sub>2</sub>;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%ZrO<sub>2</sub>;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%CeO<sub>2</sub>; CeO<sub>2</sub>-25%ZrO<sub>2</sub>) preparado foi empregado o material precursor e o método experimental que, de acordo com a química do suporte óxido e características observadas por outros pesquisadores, propiciariam melhores propriedades para aplicação nas reações de reforma a vapor do etanol. Pode-se observar na Figura 25 que na preparação dos óxidos puros foram utilizadas técnicas experimentais envolvendo precipitação, envelhecimento, filtração, lavagem e tratamentos térmicos de secagem e calcinação; Já para a preparação dos óxidos mistos, além das técnicas já mencionadas, observa-se a utilização de co-precipitação e impregnação.

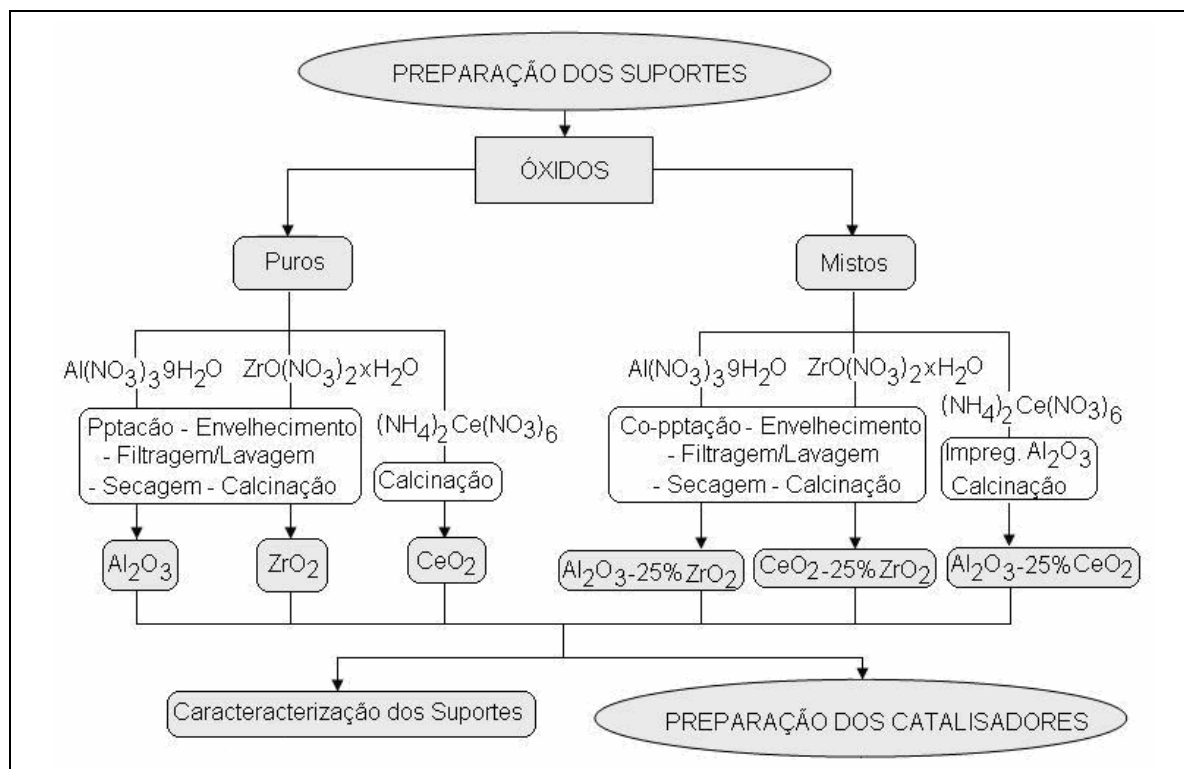


Figura 25 - Métodos empregados na preparação dos materiais catalíticos.

### Materials e Reagentes

Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	P.A. (98%)	Sigma-Aldrich
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P.A. (99%)	Sigma-Aldrich
Zr(OH) <sub>4</sub>	P.A. (97%)	Sigma-Aldrich
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	P.A. ACS (98,5%)	Sigma-Aldrich
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	P.A. (99,999%)	Sigma-Aldrich
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	P.A. (≥97%)	Sigma-Aldrich
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .xH <sub>2</sub> O	P.A. (99,9% - 38%Pt)	Sigma-Aldrich
NH <sub>4</sub> OH	P.A. (28-30% NH <sub>3</sub> )	Sigma-Aldrich
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	P.A. ACS (≥ 99,5%)	Sigma-Aldrich
HNO <sub>3</sub>	P.A. ACS (63%)	Sigma-Aldrich
HCl	P.A. ACS	Sigma-Aldrich
Argônio 5.0 Analítico	(99,999%)	White Martins
Hélio 5.0 Analítico	(99,999%)	White Martins
Nitrogênio ultra puro		White Martins
Hidrogênio ultra puro		White Martins
Misturas Padrão Primário		White Martins
H <sub>2</sub> O		Destilada

Os catalisadores mono e bimetálicos contendo 15%Ni, 15%Cu, 0,5%Pt, 0,5%Pt-15%Ni, suportados na alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), zircônia (ZrO<sub>2</sub>), céria (CeO<sub>2</sub>), alumina-zircônia ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%ZrO<sub>2</sub>), alumina-céria ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%CeO<sub>2</sub>) e céria-zircônia (CeO<sub>2</sub>-25% ZrO<sub>2</sub>) foram preparados pelo método de impregnação seca (também chamado de impregnação incipiente) e submetidos à lavagem, tratamentos térmicos de secagem e calcinação.

### 3.1.1 Preparação de Suportes Catalíticos

#### Métodos de preparação dos suportes – óxidos puros

Os procedimentos para a preparação dos suportes catalíticos, óxidos puros de alumina, zircônia e céria são descritos a seguir, incluindo-se os diferentes tratamentos térmicos aos quais foram submetidos, bem como uma relação dos diferentes sólidos obtidos, com suas respectivas composições nominais e designações.

Os suportes preparados foram:

- óxido de alumínio ou alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- óxido de zircônio ou zircônia (ZrO<sub>2</sub>);
- óxido de cério ou céria (CeO<sub>2</sub>).

#### • $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparado a partir do processo de precipitação usando soluções de nitrato de alumínio Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (0,5 mol/L) e hidróxido de amônio NH<sub>4</sub>OH (6 mol/L). A precipitação consistiu em gotear a solução de nitrato de alumínio (0,5 mol/L), com auxílio de uma bomba peristáltica, uniformemente sobre a solução de hidróxido de amônio (6 mol/L) em excesso, sob agitação constante, mantendo-se o pH $\geq$ 10, conforme mostra a Figura 26.



Figura 26 – Sistema de precipitação

Após a precipitação o sistema ficou em repouso para o envelhecimento por 16 h a 298 K. Após o envelhecimento, o precipitado foi filtrado e lavado, em funil de Büchner, com água destilada a 333 K utilizando o sistema apresentado na Figura 27-(a), para remoção do agente precipitante, até as águas de lavagens apresentarem pH neutro.

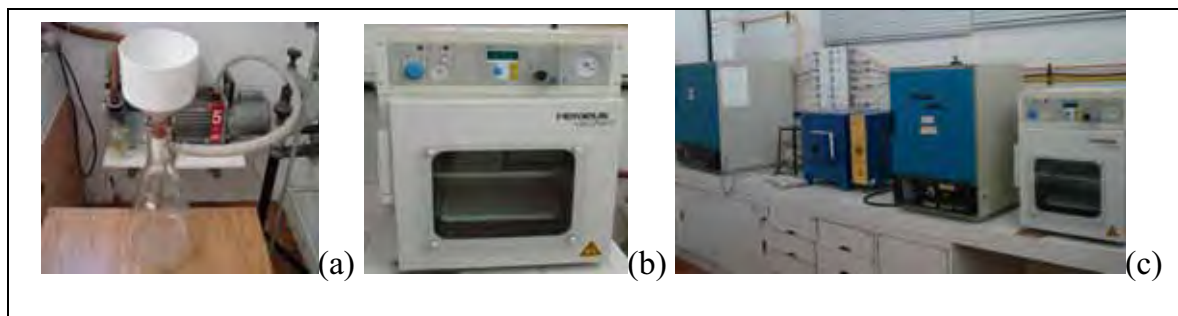


Figura 27 – Sistema de filtração-lavagem (a), secagem a vácuo (b) e calcinação (c)

Em seguida, o hidróxido de alumínio obtido foi secado em estufa a vácuo marca Heraeus Vacutherm por 16h na temperatura de 343 K, Figura 27-(b). Após resfriamento, em um dessecador, o material foi triturado e submetido ao tratamento de calcinação em forno mufla marca Quimis a 773 K por 3 h com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, Figura 27-(c).

• **ZrO<sub>2</sub>**

O suporte ZrO<sub>2</sub> foi preparado a partir do processo de precipitação usando soluções de oxinitrato de zircônio ZrO(NO<sub>3</sub>).xH<sub>2</sub>O (0,2 mol/L) e hidróxido de amônio NH<sub>4</sub>OH (6 mol/L). Os procedimentos experimentais de precipitação, envelhecimento, filtragem e secagem e calcinação foram semelhantes aos descritos na preparação da  $\gamma$ -alumina.

• **CeO<sub>2</sub>**

Já a preparação do suporte CeO<sub>2</sub>, foi obtida através calcinação do precursor hexanittrato de cério diamônico (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> em forno mufla (marca Quimis) a 1073 K por 3 h com aquecimento controlado a partir da temperatura ambiente na taxa de (10°C/min). Neste caso o tratamento térmico é responsável pela decomposição do sal precursor para obtenção da fase oxidada.

Métodos de preparação dos suportes – óxidos mistos

• **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%ZrO<sub>2</sub>**

O suporte misto  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%ZrO<sub>2</sub> foi obtido por co-precipitação a partir de soluções de oxinitrato de zircônio ZrO(NO<sub>3</sub>).xH<sub>2</sub>O (0,2 mol/L), nitrato de alumínio nonahidratado Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (0,5 mol/L) e hidróxido de amônio NH<sub>4</sub>OH (6 mol/L). As soluções foram misturadas e gotejadas sobre a solução de hidróxido de amônio conforme procedimentos utilizados para a obtenção da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>, nos quais ocorre a co-precipitação, envelhecimento, filtragem e secagem e calcinação.

• **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%CeO<sub>2</sub>**

O óxido misto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25%CeO<sub>2</sub> foi obtido por impregnação seca da alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando-se solução aquosa de hexanittrato de cério diamônico (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> como precursor, de modo a obter um teor de CeO<sub>2</sub> igual a 25%(m/m).

•  **$CeO_2-25\%ZrO_2$**

Para a preparação do óxido misto  $CeO_2-25\%ZrO_2$  foi utilizada, além da solução precursora de hexanitrato de cério diamônico  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  (0,01 mol/L), a solução de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  (0,2 mol/L). O procedimento experimental para a preparação do suporte  $CeO_2-25\%ZrO_2$ , foi o mesmo utilizado para a obtenção do óxido misto  $\gamma-Al_2O_3-25\%ZrO_2$ , dentre os quais ocorre a co-precipitação, envelhecimento, filtragem e secagem e calcinação.

### 3.1.2 Preparação de catalisadores mono e bimetálicos promissores para a reforma a vapor do etanol

Os catalisadores com níquel (Ni), platina (Pt), cobre (Cu), suportados em alumina ( $Al_2O_3$ ), zircônia ( $ZrO_2$ ), céria ( $CeO_2$ ), alumina-zircônia ( $Al_2O_3-25\%ZrO_2$ ), alumina-céria ( $Al_2O_3-25\%CeO_2$ ) e céria-zircônia ( $CeO_2-25\% ZrO_2$ ) foram preparados pelo método de impregnação seca (também chamado de impregnação incipiente) e submetidos à lavagem, tratamentos térmicos de secagem e calcinação conforme mostra a Figura 28.

Os suportes foram impregnados, utilizando-se soluções aquosas de nitrato de níquel hexahidratado  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , ácido hexacloroplatínico  $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ , nitrato de cobre II trihidratado  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  como precursores, de modo a obter os catalisadores metálicos e bi-metálico com os seguintes teores: níquel igual a 15%(m/m), platina igual a 0,5%(m/m), cobre igual a 15%(m/m) e níquel-platina igual a 15%Ni-0,5%Pt (m/m).

O volume da solução aquosa de impregnação utilizada é igual ao volume poroso total do suporte, ou seja, corresponde à massa do mesmo que será impregnada ( $V_{solução} = V_{poroso\ total} = V_p \times massa$ ).

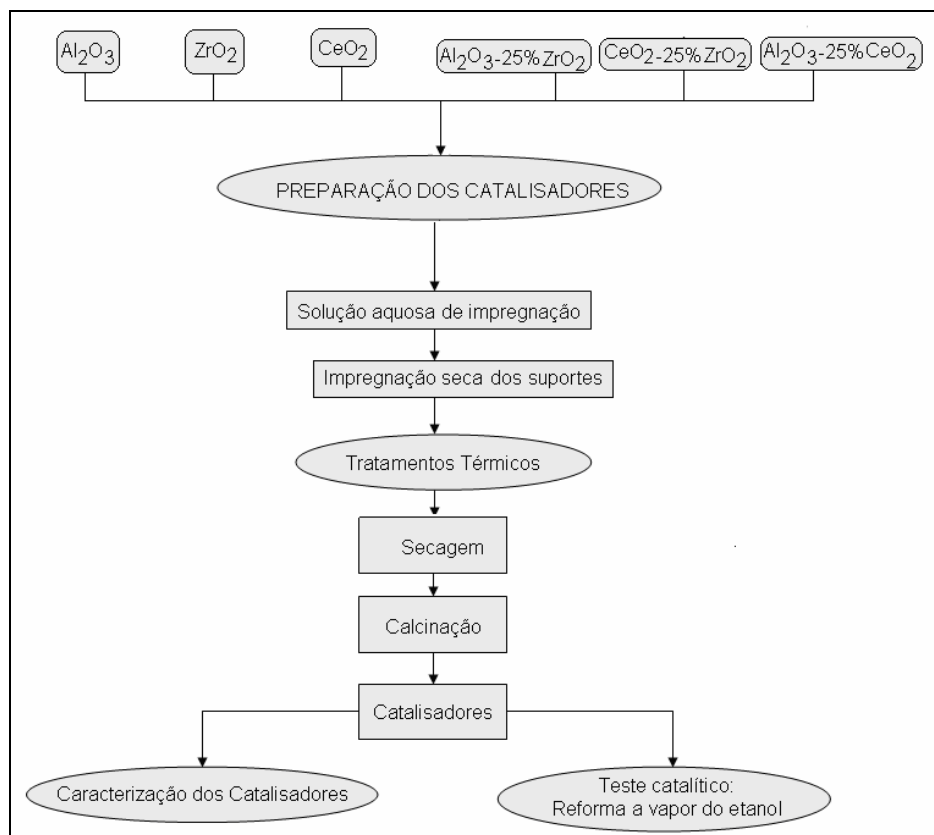


Figura 28 – Método de preparação de catalisadores

Os volumes porosos específicos ( $V_p$ ) foram determinados pelo método do ponto úmido, conforme mostra a Figura 29. Este método consiste em determinar a capacidade de absorção de um líquido pelo suporte em pó, até tornar-se úmido, isto é, antes de surgirem aglomerados ou pasta.

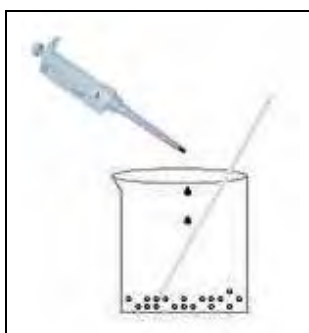


Figura 29 – Esquema do sistema empregado para determinação do ponto úmido



Foi empregado como líquido a água destilada, a qual foi colocada numa pipeta automática de 10 mL. A água foi gotejada lentamente, e com o auxílio de um bastão de vidro foi misturada ao suporte contido num béquer, até a visualização do ponto úmido. A massa do suporte empregada foi igual a 1g e foram realizadas no mínimo três determinações do volume absorvido de líquido. Assim, o valor médio obtido foi empregado como sendo o volume poroso específico.

Após a impregnação, os catalisadores foram secados em estufa a vácuo por 16 h à temperatura de 343 K, Figura 27-(b), e submetidos ao tratamento de calcinação que foi realizado com aquecimento controlado a partir da temperatura ambiente na taxa de 10 °C por minuto (10 °C/min), até alcançar 773 K. A calcinação foi realizada em um forno mufla (marca Quimis) por 3 h a 773 K, Figura 26(c), para remoção de água e estabilização térmica.

### 3.2 ABORDAGEM SOBRE A CARACTERIZAÇÃO DE SUPORTES E CATALISADORES

A caracterização de um catalisador fornece informações de três naturezas distintas, porém inter-relacionadas que são: composição ou estrutura química, propriedades texturais e comportamento catalítico. Em princípio, pode-se considerar que praticamente qualquer método de análise relacionado à ciência dos materiais tem potencial para ser usado na caracterização dos catalisadores. No entanto, a experiência tem demonstrado que apenas um número relativamente restrito de técnicas tem real importância na ciência da catálise. Ainda assim, o campo é muito vasto e existem situações em que há mais de uma alternativa técnica disponível para a avaliação de uma determinada propriedade. Os métodos mais frequentemente utilizados e que já se encontram relativamente padronizados, estão resumidos na Tabela 16.

Tabela 16 - Métodos mais usados na caracterização de catalisadores

<b>Propriedades</b>	<b>Métodos de caracterização</b>
Porosidade, volume poroso	Picnometria, Absorção de Líquido.
Área superficial específica	Método de BET
Área metálica específica	Volumetria de Gases (H <sub>2</sub> , CO)
Cristalinidade dos suportes	DRX
Composição elementar	EDS
Composição química	A.A.
Atividade, seletividade	Análise cinética.

As diferentes técnicas de caracterização empregadas para o estudo dos materiais catalíticos preparados foram selecionadas a partir da necessidade de melhor conhecer as propriedades físico-químicas dos mesmos e de uma análise de algumas das técnicas mais usualmente utilizadas no estudo das espécies presentes num catalisador, sendo relacionadas a seguir:

- Área superficial específica - Método (BET)
- Absorção Atômica – (A.A.)
- Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX ou EDS)
- Difração de raios-X (DRX)
- Testes Catalíticos com a Reação desidrogenação do cicloexano

### 3.2.1 Considerações sobre caracterização de materiais catalíticos

Portanto, para a caracterização dos suportes catalíticos preparados, pode-se utilizar análises de área específica (BET), análise da cristalinidade por difração de raios-X (DRX) e análise dos teores metálicos dos óxidos mistos através de espectrometria de energia dispersiva de Raios-x (EDS). Já na caracterização dos catalisadores, pode-se empregar análises de química elementar por absorção atômica, análise de espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS), análise de química elementar por absorção atômica (A.A.), análise da cristalinidade por difração de raios-x (DRX) e testes catalíticos em uma reação modelo como desidrogenação do ciclo hexano.

A atividade catalítica de catalisadores, geralmente, são investigadas através de testes de bancada. Isto é, são utilizados micro-reatores de leito fixo em quartzo à pressão atmosférica, especificado de acordo com as características do sistema reacional adotado para os testes catalíticos das séries de catalisadores. Os produtos da reação catalítica heterogênea de reforma a vapor são identificados e quantificados por cromatografia gasosa.

A caracterização dos catalisadores preparados contribuirá, em trabalhos futuros, para a investigação da(s) série(s) mais promissora para aplicações em reformadores de etanol, comparando-a(s) ao comportamento do catalisador 6%Ni-6%Cu, suportados em alumina comercial ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Oxiteno, 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>; 0,03 m<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>; pellets), utilizados nos testes experimentais realizados no protótipo reformador a vapor de etanol.

Contudo, a partir dos resultados experimentais obtidos no protótipo reformador será implementada as análises econômica e ecológica do protótipo reformador desenvolvido, determinando as relações custo-benefício do sistema de reforma a vapor proposto e a eficiência ecológica da produção de hidrogênio gerada no reformador.

### 3.3 PROTÓTIPO REFORMADOR DE ETANOL

Os reformadores de modo geral são dispositivos que processa o etanol em um gás de síntese rico em hidrogênio. Em seguida, este gás é submetido a uma etapa de purificação para quantificá-lo às exigências de sua aplicação. Os componentes principais do reformador a vapor de etanol são: Bomba dosadora, vaporizador, reator catalítico de reforma “reformador” e um reator catalítico de troca água-gás “reator shift”. A bomba dosadora realiza a alimentação da mistura líquida (água e etanol) e o vaporizador promove a vaporização da mistura de combustível (etanol anidro) e água para alimentar o primeiro reator catalítico “reformador”, etapa de alta temperatura onde ocorrem as reações de reforma a vapor que formam uma mistura gasosa rica em hidrogênio. Em seguida, esta mistura gasosa é submetida ao processo catalítico do reator “shift” que remove parte do CO e produz hidrogênio adicional para o gás de síntese do processo. As

Figura 30 e Figura 31 mostram, respectivamente, os reformadores de etanol protótipos I e II.

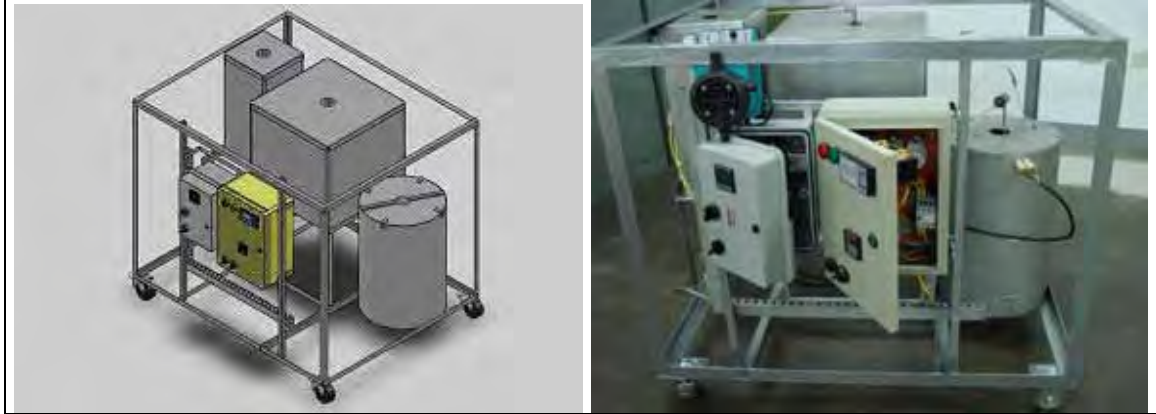


Figura 30 – Reformador de etanol: Protótipo I

Pode-se observar na Figura 31 o esquema com os componentes do sistema de produção de hidrogênio através da reforma a vapor do etanol seguido por um sistema de purificação do gás de síntese operando com duas colunas em ciclos PSA (*Pressure Swing Adsorption*). O gás de síntese rico em hidrogênio após o sistema de reforma a vapor é submetido a um sistema de purificação por adsorção molecular PSA para minimizar as impurezas, principalmente, as concentrações de CO.

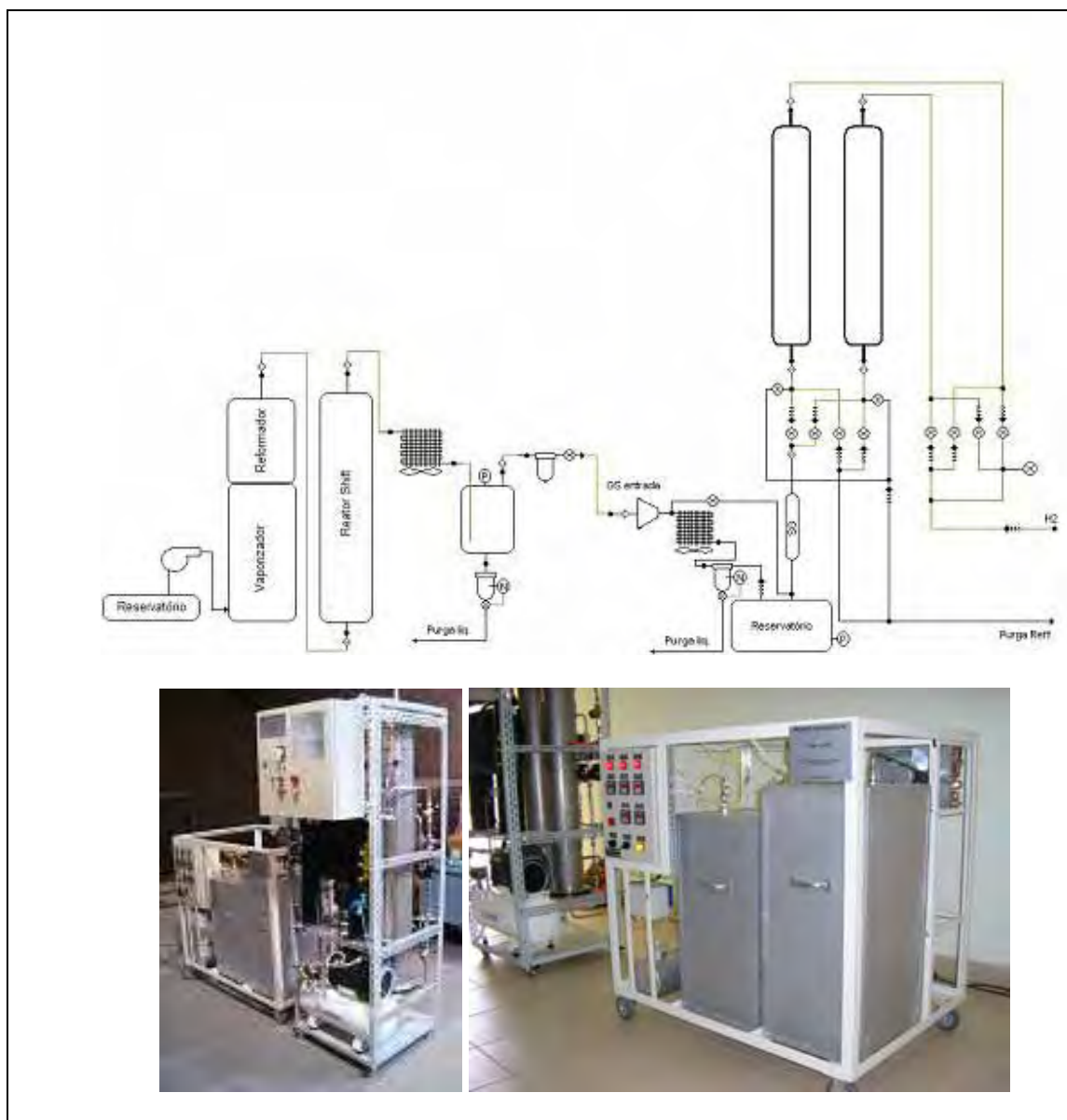


Figura 31 – Reformador de etanol: Protótipo II

A Figura 32 mostra o sistema de reforma a vapor do etanol proposto associados às tecnologias de células a combustíveis. De acordo com as tecnologias de células a combustíveis e as características do sistema de reforma a vapor é possível implementar a operação em conjunto do processo de reforma a vapor com vários tipos de células a combustíveis.

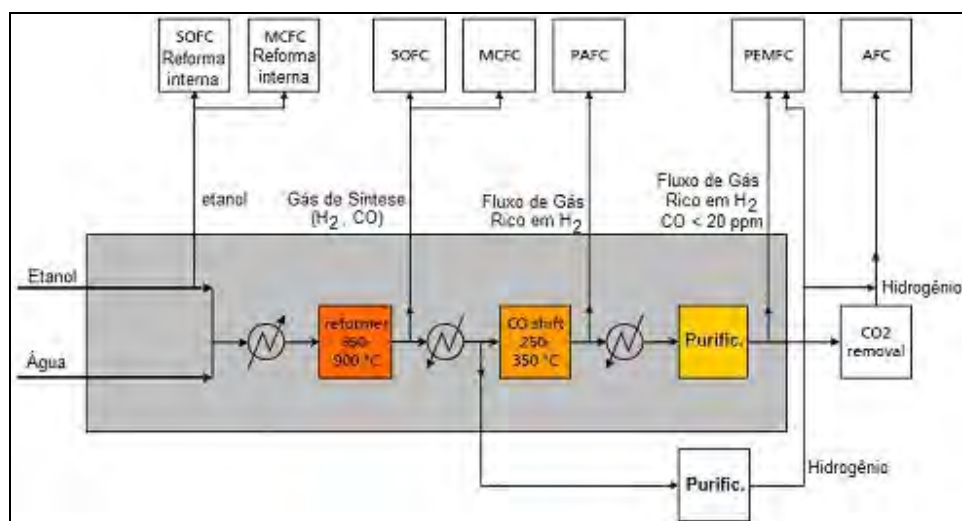


Figura 32 – O Sistema de reforma a vapor de etanol e as tecnologias de células a combustíveis (Fonte: AICHE, T., 2005) – “Adaptado”

A qualificação e quantificação dos produtos do processo de reforma a vapor de etanol do protótipo reformador foram determinadas por cromatografia gasosa, utilizando-se o cromatógrafo gasoso Varian CP-4900 Micro-GC, Figura 33. O cromatógrafo foi especificado para operar com uma configuração de três canais independentes para garantir a análise dos componentes presentes no gás de síntese do processo de reforma a vapor, conforme mostra a Tabela 17.



Figura 33 - CP-4900 Micro-GC para a análise de gases

Tabela 17 - Configuração do cromatógrafo

<b>Configuração Micro GC CP-4900</b>			
<b>Hardware</b>	<b>Canal 1</b>	<b>Canal 2</b>	<b>Canal 3</b>
Gás de arraste	Hélio	Argônio	Argônio
Injetor	Aquecido	Aquecido	Aquecido
Coluna	PPU	Cp sil 5	Molesieve 5A
Separação	Ar; CH <sub>4</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ; H <sub>2</sub> O; H <sub>2</sub> S	Alcoois e Aldeídos	H <sub>2</sub> ; Ar; O <sub>2</sub> ; N <sub>2</sub> ; CO; CH <sub>4</sub>
“Backflush”	NÃO	NÃO	SIM
Componentes eliminados	N/a	N/a	CO <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> O; Hidrocarb.

### 3.3.1 Ensaios Experimentais no Protótipo Reformador de Etanol

Foram realizados ensaios experimentais no protótipo reformador. Contudo, antes dos ensaios os catalisadores Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram reduzidos em fluxo de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, respectivamente, a 773 K e 503 K. A Tabela 18 mostra os parâmetros de operação dos componentes do sistema.

Tabela 18 - Parâmetros de operação do sistema

COMPONENTE DO SISTEMA	PARÂMETRO DE OPERAÇÃO
Vaporizador	Razão volumétrica água/etanol: (1-0,9) Temperatura dos gases gerados: 923 K
Reformador	Catalisador: 6%Ni-6%Cu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Temperatura de reação: 923 K; 1atm
Reator Shift	Catalisador: Cu/ZnO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Temperatura de reação: 493 K; 1 atm
Purificador	Leitos de adsorção molecular: ciclos PSA Vazão de alimentação: 25 L/min, 0,4 bar Temperatura de alimentação: 313 K (máx) Pressão de entrada: 0,6 bar Pressão de trabalho: 6,5 bar

#### 3.3.1.1 Ativação dos catalisadores no protótipo reformador

Os catalisadores foram reduzidos, *in situ*, para que a superfície catalítica esteja ativa e não mais oxidada por conta da exposição ao ar e, principalmente, às altas temperaturas

alcançadas durante o período de calcinação. A Figura 34 mostra o reformador durante o ensaio experimental de ativação dos catalisadores.



Figura 34 – Protótipo reformador de etanol: redução dos catalisadores.

Inicialmente, foi realizada a purga dos reatores catalíticos com gás inerte, por exemplo, argônio, até que todo oxigênio tenha sido removido. Estabelecendo um fluxo de gás inerte pelo reator a uma determinada velocidade que assegure uma boa distribuição de fluxo nos leitos catalíticos. Depois da purga, iniciou-se o aquecimento dos leitos catalíticos, sob fluxo de gás inerte, a uma taxa de cerca de 323 K/h, até a temperatura de 423 K. Em seguida, foi elevada a vazão de gás inerte e controlando o aquecimento dos catalisadores até a temperatura de topo do leito de 443 K.

Após a temperatura atingir 573 K no reator *shift*, foi iniciada a adição de hidrogênio na corrente de gás inerte a uma concentração da ordem de 0,5%vol e no máximo 1,0%vol, de tal forma que nenhum ponto do leito ultrapassasse a temperatura de 723 K no reformador e 503 K no reator *shift*.



### 3.3.2 Reformador de Etanol - Protótipo

A Tabela 19 mostra o resultado da análise cromatográfica do gás de síntese obtido nos ensaios experimentais do sistema de reforma a vapor de etanol protótipo reformador II. Pode-se observar uma alta produção de hidrogênio e baixas concentrações de CO; CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> sugerindo que as reações de reforma e de deslocamento água-gás foram altamente favorecidas nas temperaturas de reação, respectivamente, a 923 K e 493 K.

Tabela 19 - Resultado da análise do gás de síntese – Antes e após a Purificação

<b>Amostras</b>	<b>H<sub>2</sub> (%mol/mol)</b>	<b>CO (%mol/mol)</b>	<b>CH<sub>4</sub> (%mol/mol)</b>	<b>CO<sub>2</sub> (%mol/mol)</b>
Gás de Síntese - Reformador	75,24	8,64	6,79	8,12
Gás de Síntese – Reformador / Purificador	99,84	< 1,0	< 1,0	< 1,0

Além disso, os resultados do gás de síntese, coletado depois do sistema de purificação por adsorção molecular PSA (*Pressure Swing Adsorption*), mostram um fluxo de gás rico em hidrogênio, isto é, 99,84 % mol/mol de H<sub>2</sub> e baixas % mol/mol de CO, CH<sub>4</sub>; CO<sub>2</sub>. O fluxo de gás de síntese rico em H<sub>2</sub> obtido após o sistema de purificação possibilita a utilização do hidrogênio produzido como insumo para produção de eletricidade em células a combustível do tipo PEM.

## CAPÍTULO 4 – ANÁLISE ECONÔMICA NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

### 4.1 METODOLOGIA DA ANÁLISE ECONÔMICA

A metodologia de análise econômica está fundamentada nos cálculos de engenharia econômica, considera o investimento no sistema de produção de hidrogênio, os custos de insumos, o custo de operação, o custo de manutenção, a eficiência de conversão, a potência suprida pelo combustível, o período equivalente de utilização, a taxa anual de juros e o fator de anuidade. O objetivo é determinar o custo (US\$/kWh) do hidrogênio produzido na reforma de etanol.

### 4.2 DETERMINAÇÃO DO CUSTO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM US\$/kWh

De acordo com Souza (2005) e Silveira (1998), para se determinar o custo de produção de hidrogênio produzido, pode-se utilizar a equação 21.

$$C_{H_2} = \frac{Inv_{REF} * f}{H * \dot{E}_{H_2}} + C_{OP} + C_{MAN} \quad (21)$$

Onde:

$C_{H_2}$  = custo de produção de hidrogênio [US\$/kWh]

$Inv_{REF}$  = Investimento no sistema de produção de hidrogênio [ $\times 10^4$  US\$];

$f$  = é o fator de anuidade [1/ano];

$E_{H_2}$  =  $m_{H_2} \times PCI_{H_2}$  [kW];

$H$  = período equivalente de utilização [h/ano];

$C_{OP}$  = custo de operação [US\$/kWh];

$C_{MAN}$  = custo de manutenção [US\$/kWh];

O custo específico de investimento para o processo de reforma pode ser estimado na faixa de 50.000 US\$ a 8.000.000 US\$, respectivamente, para a faixa de produção de

hidrogênio de 1 Nm<sup>3</sup>/h e 1500 Nm<sup>3</sup>/h (SILVEIRA et al., 2006; BARTHEL et al., 2004; KOTHARI et al., 2008 e CIAMBELLI et al., 2009).

Para uma maior desagregação e de modo a construir curvas de custos de investimentos em reformadores, optou-se pelo uso da técnica de Boehm (1987), para a estimativa desses valores (CAMARGO; EBINUMA e SILVEIRA, 2003) a qual se baseia na equação 22.

$$C = C_r \times \left( \frac{S}{S_r} \right)^m \quad (22)$$

Onde:

$C$  – custo do equipamento para uma grandeza de interesse  $S$ ;

$m$  – fator de incidência que indica a escala de economia (0,5 – 1,0);

$C_r$  – custo do equipamento para uma grandeza de referência  $S_r$ .

Para aplicar a técnica de Bohem, ilustrada na Figura 35, são requeridas as seguintes etapas:

- caracterização de equipamento;
- identificação de  $C_r$ ,  $S_r$  e  $m$ ;
- correção por opções típicas de equipamentos.

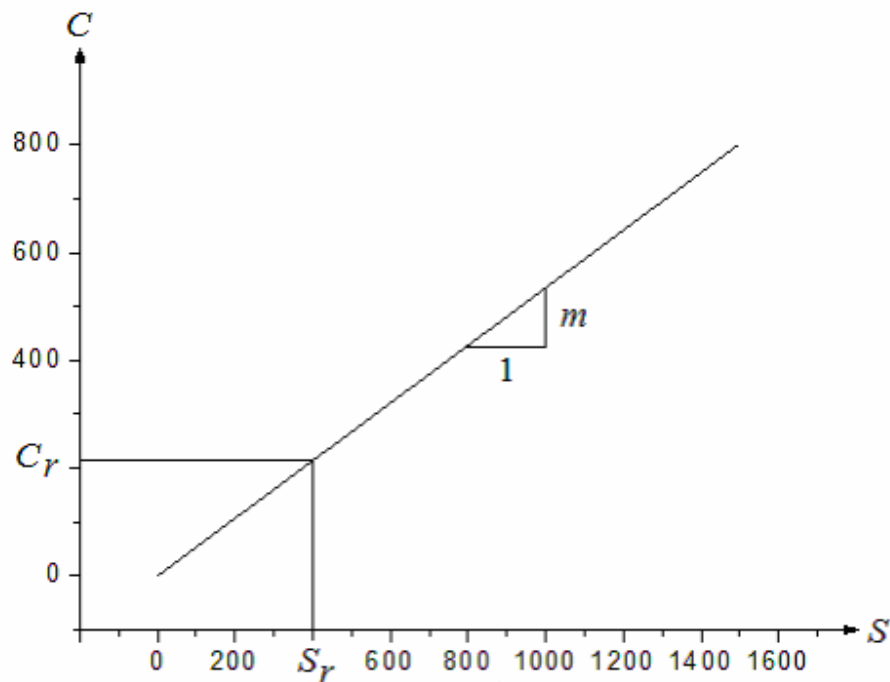


Figura 35 - Metodologia para a determinação do custo do equipamento

Utilizando a equação 23, pôde-se determinar o investimento ( $Inv_{REF}$ ) em reformadores a vapor de acordo com a capacidade de vazão de hidrogênio.

$$Inv_{REF} = 400 \left( \frac{m_{H_2}}{750} \right)^{0,5304} \quad (23)$$

Onde:

$Inv_{REF}$  = investimento no sistema de produção de hidrogênio [ $\times 10^4$  US\$];

$m_{H_2}$  = capacidade de produção de hidrogênio em [ $Nm^3/h$ ].

O custo de operação para reformador é reduzido, devido à introdução de sistemas de automação e controle do sistema. Dessa forma, o custo de operação depende basicamente da fonte de calor utilizada no sistema de reforma e do insumo etanol. Nesta análise, serão consideradas as seguintes fontes: bagaço de cana-de-açúcar ou eletricidade para a vaporização da mistura (etanol anidro e água destilada) e para manter as condições

endotérmicas da reforma catalítica (não se considera aqui a possibilidade de uso de etanol hidratado para a reforma).

No caso do consumo do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de calor, o custo de operação é obtido através da equação 24.

$$C_{OP} = \frac{E_{Comb(cons)} * C_{Comb}}{E_{H_2}} + \frac{E_{EtOH} * C_{EtOH}}{E_{H_2}} \quad (24)$$

Onde:

$E_{Comb(cons)}$  = potência suprida pelo bagaço de cana-de-açúcar [kW];

$C_{Comb}$  = custo do combustível (bagaço de cana-de-açúcar) [US\$/kWh];

$E_{EtOH}$  = potencial armazenada no etanol [kW];

$E_{EtOH} = m_{EtOH} \times PCI_{EtOH}$  [kW];

$m_{EtOH}$  = vazão mássica de etanol, em [kg/s];

$PCI_{EtOH}$  = [kJ/kg];

$C_{EtOH}$  = custo do etanol [US\$/kWh];

$E_{H_2} = m_{H_2} \times PCI_{H_2}$  [kW];

$m_{H_2}$  = vazão mássica de hidrogênio, em [kg/s];

$PCI_{H_2}$  = [kJ/kg];

No caso do consumo de eletricidade como fonte de calor, o custo de operação é obtido através da equação 26 (ressalta-se que o uso de eletricidade como fonte de calor apenas para protótipos em pequena escala de produção).

$$C_{OP} = \frac{E_{Elet(cons)} * C_{Elet}}{E_{H_2}} + \frac{E_{EtOH} * C_{EtOH}}{E_{H_2}} \quad (25)$$

Onde:

$E_{Elet(cons)}$  = potência elétrica consumida [kW];

$C_{Elet}$  = custo da eletricidade [US\$/kWh];

$E_{EtOH}$  = potencia armazenada no etanol [kW];

De acordo Kothari et al., (2008), o custo de manutenção do sistema de reforma pode ser considerado como sendo 3 % do valor de investimento, conforme mostra a equação 27.

$$C_{MAN} = 0,03 * \frac{Inv_{REF} * f}{H * \dot{E}_{H_2}} \quad (26)$$

Onde:

$Inv_{REF}$  = investimento no sistema de produção de hidrogênio [ $\times 10^4$  US\$];

$H$  = período equivalente de utilização [h/ano];

$E_{H_2} = m_{H_2} \times PCI_{H_2}$  [kW];

$f$  = é o fator de anuidade [1/ano], o qual é calculado de acordo com as equações 27 e 28.

$$f = \frac{q^k * (q - 1)}{q^k - 1} \quad (27)$$

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (28)$$

Onde:

$k$  = período de amortização ou “pay-back” [anos];

$r$  = taxa anual de juros [%].

#### 4.2.1 Resultados da Análise Econômica - Custo de Produção de Hidrogênio em US\$/kWh: Protótipo Reformador

Para o estudo da viabilidade econômica associada a sistema de reforma a vapor de etanol, foram feitas as seguintes considerações:

- Para os itens de custo em que a referência está em moeda nacional, utilizou-se a taxa de câmbio US\$ 1,00 = R\$ 1,80;

- Consumo experimental de etanol no sistema de reforma a vapor (0,7961 L/h para a 1 Nm<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub>);
- Consumo de eletricidade do protótipo reformador [1,9 kWh];
- Consumo de bagaço de cana-de-açúcar para manter as condições endotérmicas do processo: [1,23 kg/h];
- Taxa anual de juros: Valores variando entre 4 e 12%
- Horas de operação : 5000, 6000 e 7000 [horas/ano];
- período de amortização ou “pay-back”: Valores variando entre 2 e 12 [anos];
- Custo do etanol anidro: 0,4 R\$/L (0,222 US\$/L), valor estimado considerando o custo de produção do etanol derivado da cana-de-açúcar.
- Custo do bagaço da cana-de-açúcar: Considerando-se a grande oscilação de preços dependendo da época da safra. No início da safra, por exemplo, quando da partida da moagem, pode atingir valores acima de 30,00 R\$/tonelada. Por outro lado, em plena safra, o bagaço de cana é ofertado a preços praticamente nulos. Neste trabalho foi adotado um preço intermediário de 7,17 US\$/tonelada de bagaço de cana.
- Tarifa de energia elétrica: 0,27396 R\$/kWh (0,1522 US\$/kWh). Preço da energia elétrica para o setor comercial e de serviço na região sudeste (SAD, 2010).

O PCI (Poder Calorífico Inferior) dos combustíveis utilizados e do H<sub>2</sub> são os seguintes: Etanol: 28.300 kJ/kg (CTC, 2010) ; Bagaço da cana-de-açúcar: 7.320 kJ/kg (BRAGA, 2010); - H<sub>2</sub>: 119.950 kJ/kg (SILVA, 2005).

Utilizando-se estas considerações e as equações definidas, anteriormente, os resultados da análise econômica da produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol no protótipo reformador são mostrados a seguir.

As Tabela 20, 21 e 22 mostram, respectivamente, os custos de produção de hidrogênio, em US\$/kWh, em função das horas (5000, 6000 e 7000 h/ano) de operação, para um reformador consumindo eletricidade para produzir 1 Nm<sup>3</sup>/h de hidrogênio, a partir de etanol.

Tabela 20 - Análise econômica do protótipo reformador consumindo eletricidade e etanol (H = 5000 h/ano).

Protótipo reformador – Eletricidade e Etanol						
5000 horas de operação						
para K	2					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,52	4,41089	0,13233	0,15516	4,69837
4	1,04	0,53	4,54060	0,13622	0,15516	4,83198
8	1,08	0,56	4,80243	0,14407	0,15516	5,10167
12	1,12	0,59	5,06731	0,15202	0,15516	5,37449
para K	4					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,26	2,24911	0,06747	0,15516	2,47175
4	1,04	0,28	2,35930	0,07078	0,15516	2,58524
8	1,08	0,30	2,58565	0,07757	0,15516	2,81838
12	1,12	0,33	2,81957	0,08459	0,15516	3,05931
para K	6					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,18	1,52890	0,04587	0,15516	1,72992
4	1,04	0,19	1,63369	0,04901	0,15516	1,83786
8	1,08	0,22	1,85253	0,05558	0,15516	2,06326
12	1,12	0,24	2,08299	0,06249	0,15516	2,30064
para K	8					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,14	1,16907	0,03507	0,15516	1,35930
4	1,04	0,15	1,27199	0,03816	0,15516	1,46531
8	1,08	0,17	1,49026	0,04471	0,15516	1,69013
12	1,12	0,20	1,72396	0,05172	0,15516	1,93084
para K	10					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,11	0,95340	0,02860	0,15516	1,13716
4	1,04	0,12	1,05586	0,03168	0,15516	1,24270
8	1,08	0,15	1,27629	0,03829	0,15516	1,46974
12	1,12	0,18	1,51569	0,04547	0,15516	1,71633
para K	12					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,09	0,80981	0,02429	0,15516	0,98926
4	1,04	0,11	0,91251	0,02738	0,15516	1,09505
8	1,08	0,13	1,13640	0,03409	0,15516	1,32565
12	1,12	0,16	1,38255	0,04148	0,15516	1,57918



Tabela 21 - Análise econômica do protótipo reformador consumindo eletricidade e etanol (H = 6000 h/ano).

Protótipo reformador – Eletricidade e Etanol						
6000 horas de operação						
para K	2					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,52	3,67574	0,11027	0,15516	3,94117
4	1,04	0,53	3,78384	0,11352	0,15516	4,05251
8	1,08	0,56	4,00203	0,12006	0,15516	4,27725
12	1,12	0,59	4,22276	0,12668	0,15516	4,50460
para K	4					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,26	1,87426	0,05623	0,15516	2,08565
4	1,04	0,28	1,96608	0,05898	0,15516	2,18023
8	1,08	0,30	2,15471	0,06464	0,15516	2,37451
12	1,12	0,33	2,34964	0,07049	0,15516	2,57529
para K	6					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,18	1,27408	0,03822	0,15516	1,46746
4	1,04	0,19	1,36141	0,04084	0,15516	1,55741
8	1,08	0,22	1,54377	0,04631	0,15516	1,74525
12	1,12	0,24	1,73582	0,05207	0,15516	1,94306
para K	8					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,14	0,97423	0,02923	0,15516	1,15861
4	1,04	0,15	1,05999	0,03180	0,15516	1,24696
8	1,08	0,17	1,24189	0,03726	0,15516	1,43430
12	1,12	0,20	1,43663	0,04310	0,15516	1,63489
para K	10					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,11	0,79450	0,02384	0,15516	0,97350
4	1,04	0,12	0,87989	0,02640	0,15516	1,06144
8	1,08	0,15	1,06357	0,03191	0,15516	1,25064
12	1,12	0,18	1,26308	0,03789	0,15516	1,45613
para K	12					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,09	0,67484	0,02025	0,15516	0,85025
4	1,04	0,11	0,76043	0,02281	0,15516	0,93840
8	1,08	0,13	0,94700	0,02841	0,15516	1,13057
12	1,12	0,16	1,15212	0,03456	0,15516	1,34185

Tabela 22 - Análise econômica do protótipo reformador consumindo eletricidade e etanol (H = 7000 h/ano).

Protótipo reformador – Eletricidade e Etanol						
7000 horas de operação						
para K	2					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,52	3,15063	0,09452	0,15516	3,40031
4	1,04	0,53	3,24329	0,09730	0,15516	3,49575
8	1,08	0,56	3,43031	0,10291	0,15516	3,68838
12	1,12	0,59	3,61950	0,10859	0,15516	3,88325
para K	4					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,26	1,60651	0,04820	0,15516	1,80986
4	1,04	0,28	1,68521	0,05056	0,15516	1,89093
8	1,08	0,30	1,84689	0,05541	0,15516	2,05746
12	1,12	0,33	2,01398	0,06042	0,15516	2,22956
para K	6					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,18	1,09207	0,03276	0,15516	1,27999
4	1,04	0,19	1,16692	0,03501	0,15516	1,35709
8	1,08	0,22	1,32323	0,03970	0,15516	1,51809
12	1,12	0,24	1,48785	0,04464	0,15516	1,68764
para K	8					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,14	0,83505	0,02505	0,15516	1,01526
4	1,04	0,15	0,90857	0,02726	0,15516	1,09098
8	1,08	0,17	1,06447	0,03193	0,15516	1,25157
12	1,12	0,20	1,23140	0,03694	0,15516	1,42350
para K	10					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,11	0,68100	0,02043	0,15516	0,85659
4	1,04	0,12	0,75419	0,02263	0,15516	0,93198
8	1,08	0,15	0,91164	0,02735	0,15516	1,09415
12	1,12	0,18	1,08264	0,03248	0,15516	1,27028
para K	12					
j	q	f	$Inv_{REF}.f/H.E_{H_2}$	C(Man.)	C(Op.)	C(H <sub>2</sub> )
2	1,02	0,09	0,57844	0,01735	0,15516	0,75095
4	1,04	0,11	0,65180	0,01955	0,15516	0,82651
8	1,08	0,13	0,81172	0,02435	0,15516	0,99123
12	1,12	0,16	0,98753	0,02963	0,15516	1,17232

A Figura 36 apresenta custo de produção de hidrogênio em função do período de amortização do investimento “pay-back”, variando-se as taxas anuais de juros entre 4% e 12% para 5000, 6000 e 7000 horas/ano de operação.

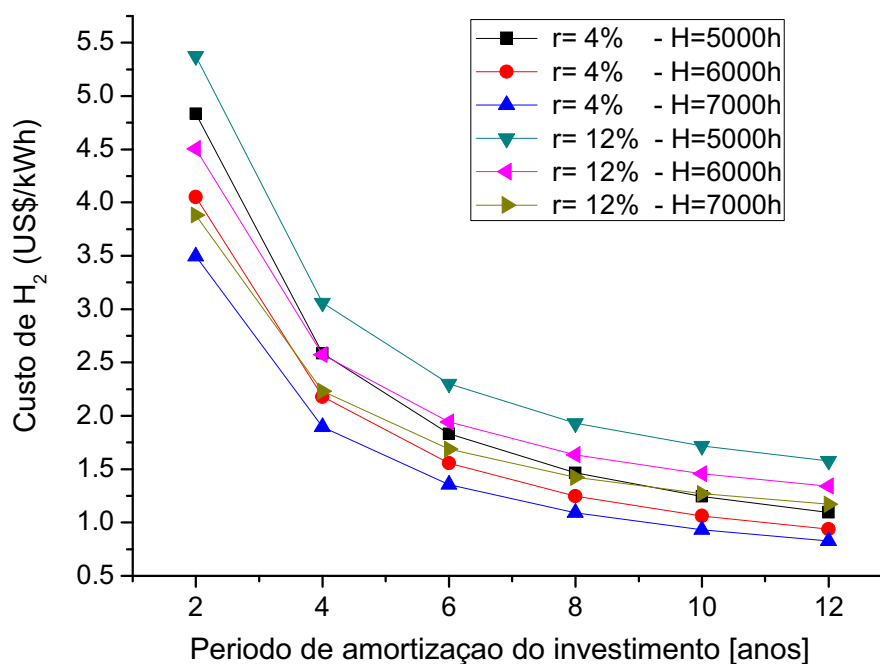


Figura 36 - Custo de produção de hidrogênio em função período de amortização do investimento (Fonte de calor: Eletricidade; Protótipo de 1Nm<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub>).

Pode-se observar que os custos diminuem com o aumento do período de amortização do capital, com a diminuição da taxa anual de juros e com o aumento do período equivalente de utilização. Os custos de investimento influenciam significativamente no custo final do hidrogênio produzido. Já a influência dos custos de operação se deve ao consumo de eletricidade para vaporizar a mistura água-etanol e, principalmente, pelo consumo de etanol no processo de reforma a vapor.

A Figura 37 apresenta o custo de produção de hidrogênio em função das taxas anuais de juros para um período equivalente de utilização de 7000 horas/ano, variando-se o período de amortização do investimento (k) entre (2 e 12 anos).

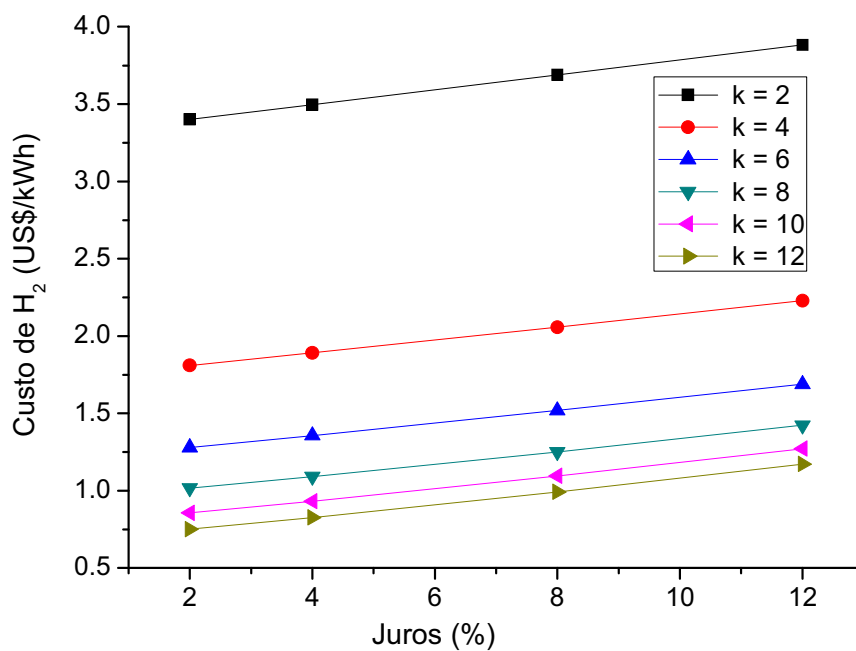


Figura 37 - Custo de produção de hidrogênio em função da taxa anual de juros, 7000 h/ano (Fonte de calor: Eletricidade; Protótipo de  $1\text{Nm}^3/\text{h}$  de  $\text{H}_2$ ).

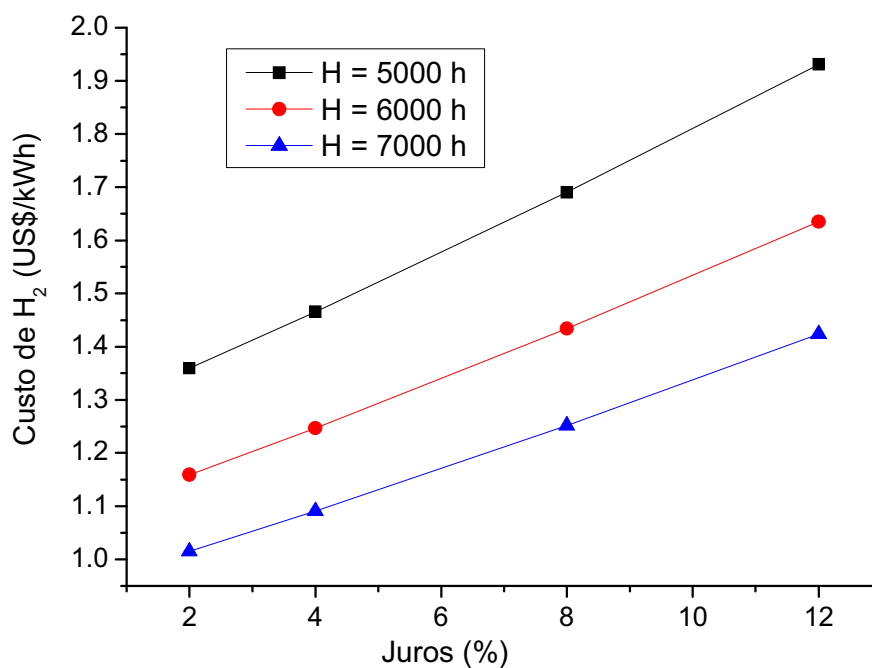


Figura 38 - Custo de produção de hidrogênio com o reformador em função da taxa anual de juros e horas/ano de operação (Fonte de calor: Eletricidade; Protótipo de  $1\text{Nm}^3/\text{h}$  de  $\text{H}_2$  e “pay-back” igual a 8).

Observa-se na Figura 37 que maiores “pay-back” implicam em menores custos de produção de hidrogênio. Já na Figura 38, verifica-se que o aumento do período equivalente de utilização acarreta em uma diminuição no custo do hidrogênio produzido.

Para verificar a influência do insumo utilizado como fonte de calor foi realizada uma análise comparativa do custo do hidrogênio produzido pelo protótipo reformador, na qual se comparou o custo do hidrogênio produzido com o sistema operando com eletricidade ou bagaço de cana. Foi constatado na análise comparativa que o custo do hidrogênio é menor quando se utiliza o bagaço de cana como fonte de calor para o processo de reforma, cujos resultados são apresentados na Figura 39.

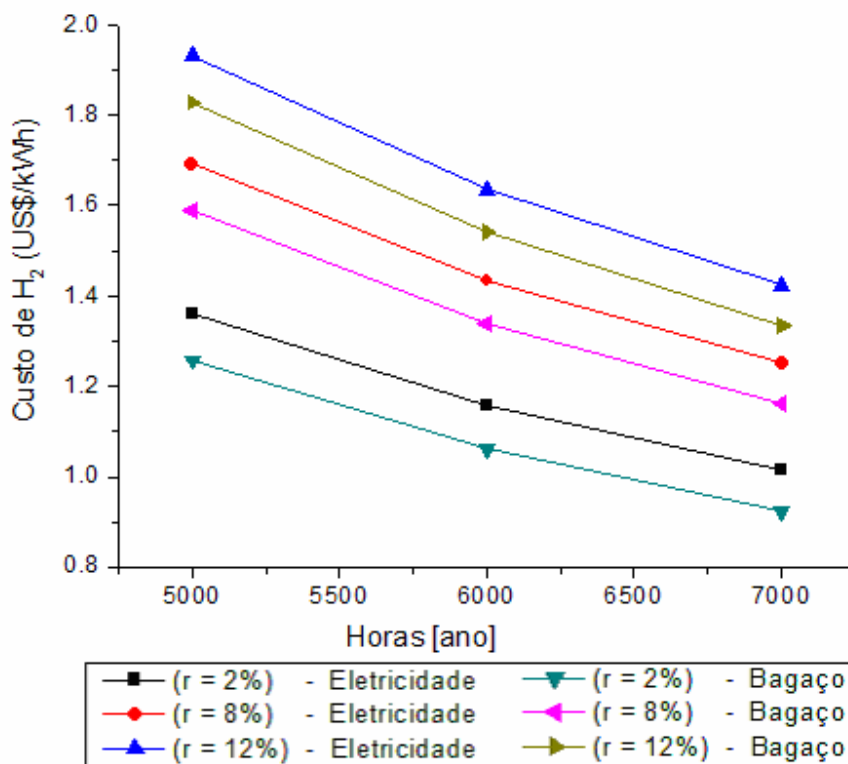


Figura 39 - Custo de produção de hidrogênio em função do tempo de operação com variação das taxas de juros e da fonte de calor (energia elétrica ou bagaço); Protótipo de  $1\text{Nm}^3/\text{h}$  de  $\text{H}_2$  e “pay-back” igual a 8.

Observa-se que o custo do hidrogênio produzido, quando se utiliza o bagaço como fonte de calor para o sistema de reforma é aproximadamente 10% menor do que o custo do hidrogênio produzido com o sistema operando com eletricidade.

Além destes estudos relacionados ao protótipo de reforma de 1 Nm<sup>3</sup>/h de hidrogênio, foi determinado o custo do hidrogênio para sistemas de reforma com maiores capacidades de produção até 1000 Nm<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub> (operando com bagaço de cana como fonte de calor). A Tabela 23 mostra os custos do hidrogênio produzido para sistemas de reforma a vapor de etanol em função da capacidade de produção do reformador.

Tabela 23 – Custos do hidrogênio de acordo com a capacidade de produção do reformador de etanol (Fonte de calor: Bagaço de cana; H = 7000 h/ano; r = 12%).

Vazão de H <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]	C(H <sub>2</sub> ) [US\$/kWh]		
	k=4	k=8	k=12
10	0,76473	0,48736	0,40093
50	0,38662	0,25609	0,21541
100	0,29347	0,19911	0,18118
500	0,16490	0,12050	0,10666
1000	0,13322	0,09428	0,09112

Verificou-se que o custo do hidrogênio produzido diminui com o aumento da capacidade de produção, apresentando uma diminuição mais significativamente para reformadores de etanol com capacidades de produção abaixo 100 Nm<sup>3</sup>/h de hidrogênio, conforme pode se observar na Figura 40.

Para sistemas de reforma com capacidade de produção superiores a 100 Nm<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub> também se observou diminuição nos custos do hidrogênio, embora com menor efeito. Considerando a dependência do custo do hidrogênio em função da variação do período de amortização, foi observado comportamento semelhante. Isto é, com o aumento do período de amortização do capital, observou-se uma diminuição no custo do hidrogênio produzido.

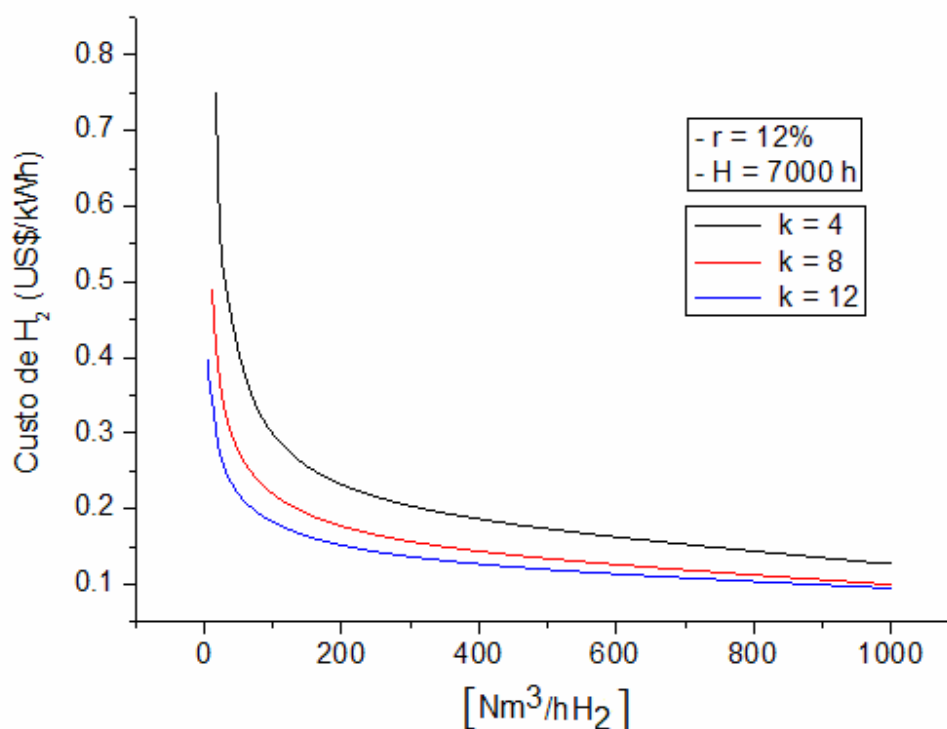


Figura 40 - Custo do hidrogênio em função da capacidade de produção do sistema de reforma (Fonte de calor: Bagaço de cana; H = 7000 h/ano; r = 12%).

Portanto, foi observado através desta análise econômica que a utilização do bagaço de cana em sistemas reformadores é uma opção viável, pois agrega uma redução significativa no custo do hidrogênio produzido quando comparado com a utilização da energia elétrica para a reforma do etanol. Além disso, têm-se a produção de hidrogênio combustível, com custos em US\$/kWh atrativos que corrobora economicamente a proposta de inovação da cadeia produtiva do etanol através da incorporação da reforma a vapor à usina sucroalcooleira desenvolvida no capítulo seguinte sobre análise de eficiência ecológica.

## CAPÍTULO 5 – ANÁLISE DE EFICIÊNCIA ECOLÓGICA NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

### 5.1 METODOLOGIA DA ANÁLISE DE EFICIÊNCIA ECOLÓGICA

A metodologia de análise ecológica baseia-se nos cálculos do dióxido de carbono equivalente  $[(CO_2)_e]$  e do indicador de poluição ( $\Pi_g$ ) para a determinação da eficiência ecológica do processo de produção de hidrogênio via reforma a vapor de etanol. A seguir mostramos as equações que permitem esses cálculos.

### 5.2 CÁLCULO DO DIÓXIDO DE CARBONO EQUIVALENTE $[(CO_2)_e]$ E DO INDICADOR DE POLUIÇÃO ( $\Pi_g$ )

Baseando-se na concentração máxima permitida para o  $CO_2$  na atmosfera, que é  $10.000 \text{ mg/m}^3$  (Silveira et al., 2009 e Silveira 2010), determinam-se os coeficientes equivalentes para alguns poluentes. A Tabela 24 apresenta valores específicos para concentração máxima admitida para exposição de 01 hora (*World Health Organization*, apud VILELA, 2007).

Tabela 24 – Padrões de qualidade do ar para  $NO_x$  e  $SO_2$  (VILLELA, 2007)

Gás	Concentração máxima em 1 horas ( $\text{mg/m}^3$ )
$SO_2$	125
$NO_x$	200

Segundo Martinelli Junior (2008) o limite de materiais particulados (M.P.) emitidos por um processo de combustão, estabelecido pela resolução nº 3 de 28 de junho de 1990 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), é  $150 \text{ mg/m}^3$ . Baseando-se nesses padrões e considerando a concentração máxima permitida para  $CO_2$ , que é  $10.000 \text{ mg/m}^3$ , determina-se os coeficientes  $[(SO_2)_e; (NO_x)_e; (MP)_e]$  para o cálculo do dióxido de carbono equivalente  $[(CO_2)_e]$ , cuja unidade é kg por kg de combustível ( $\text{kg/kg}_{\text{comb.}}$ ), conforme apresenta a equação 29 (VILLELA, 2007).



$$(\text{CO}_2)_e = \text{CO}_2 + 80 (\text{SO}_2) + 50 (\text{NO}_x) + 67 (\text{MP}) \quad (29)$$

Onde:

$(\text{SO}_2)_e = 80 (\text{SO}_2)$  = dióxido de enxofre equivalente em  $(\text{CO}_2)$

$(\text{NO}_x)_e = 50 (\text{NO}_x)$  = dióxido de nitrogênio equivalente em  $(\text{CO}_2)$

$(\text{MP})_e = 67 (\text{MP})$  = material particulado equivalente em  $(\text{CO}_2)$

Para quantificar o impacto ambiental, tem-se o indicador de poluição ( $\Pi_g$ ), equação 30, definido como sendo a razão entre o dióxido de carbono equivalente do combustível e seu poder calorífico inferior (PCI) (CARDU; BAICA, 1999; VILLELA, 2007).

$$\Pi_g = \frac{(\text{CO}_2)_e}{\text{PCI}} \quad (30)$$

Onde:

$(\text{CO}_2)_e$  – Dióxido de carbono equivalente [ $\text{kg}/\text{kg}_{\text{comb}}$ ]

PCI – Poder calorífico inferior do combustível [ $\text{MJ}/\text{kg}_{\text{comb}}$ ]

$\Pi_g$  – Indicador de poluição [ $\text{kg}/\text{MJ}$ ]

### 5.3 EFICIÊNCIA ECOLÓGICA ( $\varepsilon$ )

A eficiência ecológica ( $\varepsilon$ ) é um indicador adimensional que permite avaliar o impacto ambiental das emissões gasosas de processos termoquímicos, comparando-se as emissões de poluentes integrados hipoteticamente (emissões equivalente de  $\text{CO}_2$ ) com padrões existentes de qualidade do ar. Considera-se também a eficiência de conversão como fator determinante sobre as emissões específicas, expresso por um número fracionário. A eficiência ecológica ( $\varepsilon$ ), pode ser determinada conforme equação (31).

$$\varepsilon = \left[ \frac{0,204 \times \eta_{sistema} \times \ln(135 - \Pi_g)}{\eta_{sistema} + \Pi_g} \right]^{0,5} \quad (31)$$

Onde:

$\varepsilon$  - eficiência ecológica [ - ]

$\eta_{sistema}$  – eficiência termodinâmica do processo de reforma [ - ]

$\Pi_g$  – indicador de poluição [kg/MJ]

A eficiência ecológica ( $\varepsilon$ ) engloba em um coeficiente simples, aspectos que definem a intensidade do impacto ambiental do processo, composição e combustão do combustível, indicador de poluição e eficiência de conversão. Desse modo o valor da eficiência é diretamente proporcional à eficiência termodinâmica do sistema ( $\eta_{sistema}$ ) e inversamente proporcional ao indicador de poluição ( $\Pi_g$ ). O valor de ( $\varepsilon$ ) varia entre 0 e 1. Do ponto de vista ecológico, um valor mínimo admissível para a eficiência ecológica seria igual a 0,5 (valor crítico de eficiência ecológica). Para uma situação hipotética na qual  $\varepsilon = 0$ , tem-se uma eficiência ecológica insatisfatória ou sistema poluidor, e quando  $\varepsilon = 1$  indica uma situação ideal (poluição zero) (VILELLA, 2007). A Tabela 25 apresenta algumas características ambientais para combustíveis referenciais, tais como ( $\Pi_g$ ),  $[(CO_2)_e]$ , ( $\varepsilon$ ) entre outras (RODRIGUEZ; SILVEIRA, 2008; VILELA; SILVEIRA, 2007).

Tabela 25 – Características ambientais para combustíveis referenciais

Combustível	S	$(CO_2)_e$	PCI	$\Pi_g$	$\varepsilon$
	(%)	(kg/kg <sub>comb</sub> )	(MJ/kg)	(kg/MJ)	(-)
Hidrogênio	0	0	119,95	0	1
Enxofre	100	1.400	9,270	134	0

#### 5.4 ANÁLISE DO SISTEMA DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL

A eficiência ecológica do processo de produção de hidrogênio por reforma de etanol, é calculada considerando-se a Figura 41.

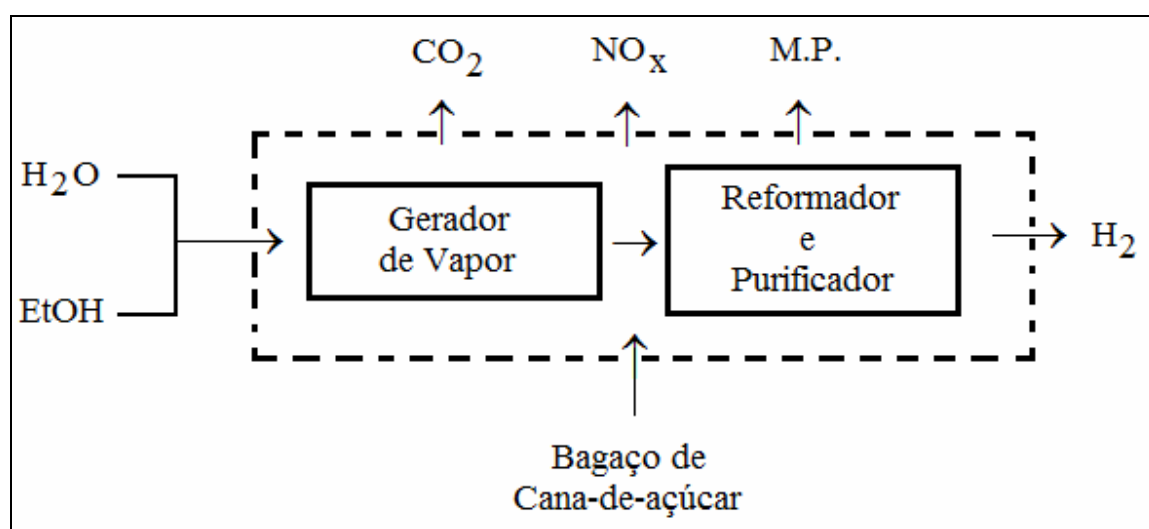
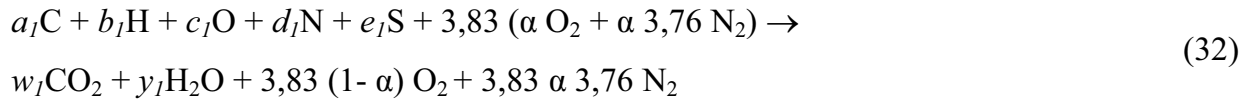


Figura 41 - Sistema de produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol

A Tabela 26 apresenta a composição elementar do bagaço da cana-de-açúcar em base seca, a partir da qual se determina a equação estequiométrica do processo de combustão do bagaço apresentada na Equação 32. Neste caso, como não há uma fórmula química definida para o combustível, define-se a equação de combustão para 100 g de combustível (bagaço de cana-de-açúcar) com um excesso de ar  $\alpha = 30\%$  (LORA, 2004; CARVALHO JÚNIOR; MCQUAY, 2007).

Tabela 26 - Características técnicas do bagaço (base seca) (SALES, 2007)

Biomassa	Composição Elementar (%)						Composição imediata (%)			PCI (MJ/kg)
	C	H	O	N	S	Cinza	Voláteis	Cinzas	Carbono fixo	
Bagaço	44,8	5,35	39,55	0,38	0,01	9,79	73,78	11,27	14,95	7,32



Onde:

$\alpha = 1,30$  (considerando 30 % de excesso de ar na combustão do bagaço)

$a_1; b_1; c_1; d_1; e_1$  – são os valores dos componentes elementares do bagaço, determinados pela razão entre a composição elementar e a massa molar do respectivo elemento,

#### 5.4.1 Cálculo das emissões de CO<sub>2</sub> no processo de combustão do bagaço da cana-de-açúcar

Segundo VILLELA (2007) as emissões de CO<sub>2</sub> resultante de 1 kg de combustível podem ser calculadas de acordo com a equação 33, apresentada a seguir:

$$M = \frac{(w_1 \times 44 \times 1)CO_2}{N}
 \tag{33}$$

Onde:

$M_{CO_2}$  – Emissão de CO<sub>2</sub> [kg<sub>CO2</sub>/kg<sub>comb</sub>]

N – Massa Molar do combustível (bagaço) [kg/kg<sub>mol</sub>]

A massa molar do bagaço pode ser determinada, baseando-se na composição elementar, Tabela 26, e na estequiometria da equação 32. Isto é, pode-se calcular a massa molar do bagaço da cana-de-açúcar através da equação 34, abaixo:

$$N = (a_1 12) + (b_1 1) + (c_1 16) + (d_1 14) + (e_1 32)
 \tag{34}$$

#### 5.4.2 Emissões do sistema de reforma a vapor de etanol

Para as emissões de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> e MP, referentes à combustão do bagaço de cana-de-açúcar, foram adotados os valores sugeridos por Lora (2004) apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 - Emissões de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> e MP combustão do bagaço de cana-de-açúcar

<b>Componentes</b>	<b>Combustão do Bagaço de Cana</b>
SO <sub>2</sub> (kgSO <sub>2</sub> /kg <sub>Comb</sub> )	0
NO <sub>x</sub> (kgNO <sub>x</sub> /kg <sub>Comb</sub> )	0,0012
MP (kgMP/kg <sub>Comb</sub> )	0,0071

Utilizando a reação estequiométrica da combustão do bagaço de cana (equação 32), a reação estequiométrica global da reforma a vapor de etanol (equação 35) e considerando o ciclo do CO<sub>2</sub> desde o plantio da cana-de-açúcar até a produção do etanol, apresentado na Figura 42, pode se obter as emissões do sistema de reforma a vapor de etanol proposto, conforme apresentado na Figura 41. Para esses cálculos foram consideradas as seguintes relações (1 tonelada de cana-de-açúcar gera 83,33 L de etanol e 250 kg de bagaço (UNICA, 2009).



A Tabela 28 mostra os resultados dos cálculos das emissões do processo de produção de hidrogênio por reforma de etanol representado pela Figura 41. Nos cálculos das emissões foram considerados dois cenários (um cenário sem considerar o ciclo do CO<sub>2</sub> ilustrado a seguir na Figura 42 e, um outro cenário, considerando o ciclo do CO<sub>2</sub>).

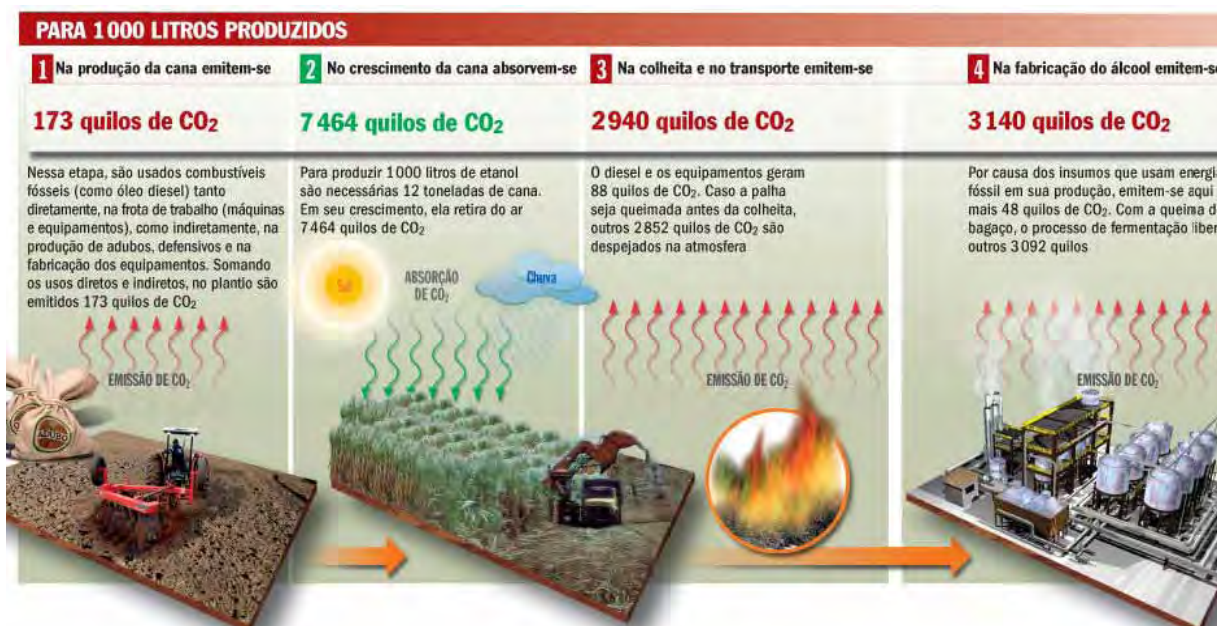


Figura 42 – Ciclo do CO<sub>2</sub> desde o plantio da cana-de-açúcar até a produção do etanol (apud SILVEIRA et al., 2009)

Tabela 28 – Resultado - Emissões do processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol

Componentes	Combustão do Bagaço de Cana		Reforma a vapor de Etanol	
	Sem o Ciclo	Com o Ciclo	Sem o Ciclo	Com o Ciclo
CO <sub>2</sub> (kgCO <sub>2</sub> /kg <sub>comb</sub> )	1,82389	0,46956	0	-1,35433
SO <sub>2</sub> (kgSO <sub>2</sub> /kg <sub>Comb</sub> )	0		0	
NO <sub>x</sub> (kgNO <sub>x</sub> /kg <sub>Comb</sub> )	0,0012		0,0012	
MP(kgMP/kg <sub>Comb</sub> )	0,0071		0,0071	

### 5.4.3 Resultados da Eficiência Ecológica do sistema de reforma a vapor de etanol

Utilizando os valores de emissões de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, MP e considerando o PCI do bagaço de cana-de-açúcar igual à 7,32 MJ/kg, determinou-se o dióxido de carbono equivalente [(CO<sub>2</sub>)<sub>e</sub>] e o indicador de poluição (Πg) associados ao sistema, os quais são mostrados na Tabela 29.

Tabela 29 – Resultados - Dióxido de carbono equivalente e indicador de poluição para o sistema proposto

(CO <sub>2</sub> ) <sub>e</sub> [kg/kg <sub>comb</sub> ]		Πg [kg/MJ]	
Sem Ciclo	Com Ciclo	Sem Ciclo	Com Ciclo
2,895287	0,186621	0,39553	0,025495

Analisando-se o processo de produção de hidrogênio via reforma a vapor, representado esquematicamente pela Figura 41, foi definida a expressão para o cálculo da eficiência termodinâmica do sistema ( $\eta_{sistema}$ ) apresentada na equação 36.

$$\eta_{Sistema} = \frac{E_{H_2}}{(E_{bagaço} + E_{etanol})} \quad (36)$$

Onde:

$$E_{H_2} = m_{H_2} \times PCI_{H_2}$$

$$E_{bagaço} = m_{bagaço} \times PCI_{bagaço}$$

$$E_{etanol} = m_{etanol} \times PCI_{etanol}$$

$$PCI_{H_2} = 119,95 \text{ MJ/kg}$$

$$PCI_{etanol} = 28,3 \text{ MJ/kg}$$

$$PCI_{bagaço} = 7,32 \text{ MJ/kg}$$

A Tabela 30 mostra os resultados de eficiência termodinâmica do sistema e eficiência ecológica, os quais indicam que a rota tecnológica proposta é pouco poluidora, pois a eficiência ecológica é próxima a 100%, considerando o ciclo do CO<sub>2</sub>, Figura 42, e sistema proposto Figura 41.

Tabela 30 – Eficiência Termodinâmica, Indicador de Poluição e Eficiência Ecológica do Processo de Reforma a Vapor de Etanol

$(\eta_{sistema})$ (%)	$(\varepsilon)$ [%]	
	Sem Ciclo	Com Ciclo
55,78	76,50	97,82

Todavia, se não for considerado o ciclo do  $\text{CO}_2$  desde o plantio da cana-de-açúcar até a produção do etanol reformado para a produção do hidrogênio a eficiência ecológica ( $\varepsilon$ ) tende a diminuir conforme mostra a Figura 43.

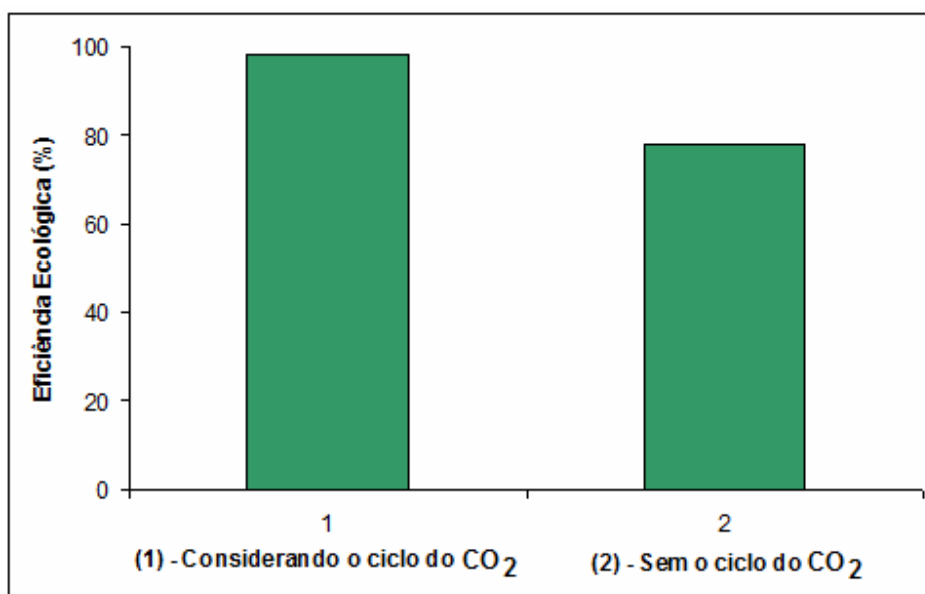


Figura 43 – Eficiência ecológica global do sistema de reforma a vapor de etanol

Pode-se observar na Figura 43 que o ciclo do dióxido de carbono interfere positivamente na eficiência ecológica do sistema de reforma a vapor do etanol, pois a quantidade de  $\text{CO}_2$  absorvida ao longo do crescimento da cana-de-açúcar é maior do que a quantidade de  $\text{CO}_2$  emitida durante o plantio, colheita, produção do etanol e processo de produção de hidrogênio por reforma. Tais resultados corroboram as vantagens ambientais



da produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol, ou seja, evidencia que esta rota de produção de hidrogênio é ambientalmente correta.

## 5.5 ABORDAGEM SOBRE A INCORPORAÇÃO DO SISTEMA DE REFORMA À CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL

A tecnologia da usina sucroalcooleira abrange várias operações unitárias, todas com o objetivo de transformar a cana-de-açúcar em açúcar e álcool. Essas operações distintas e dispostas em seqüência lógica são de natureza química, bioquímica e física. Há uma interação entre as diversas operações unitárias desse sistema produtivo, e dessa forma, qualquer alteração em uma operação unitária, influencia as demais operações. A etapa industrial do processamento da cana-de-açúcar pode ser dividida em cinco grandes volumes de controle: sistema de extração, planta de tratamento do caldo, produção de açúcar, produção do álcool e sistema de cogeração, conforme ilustra a Figura 44.

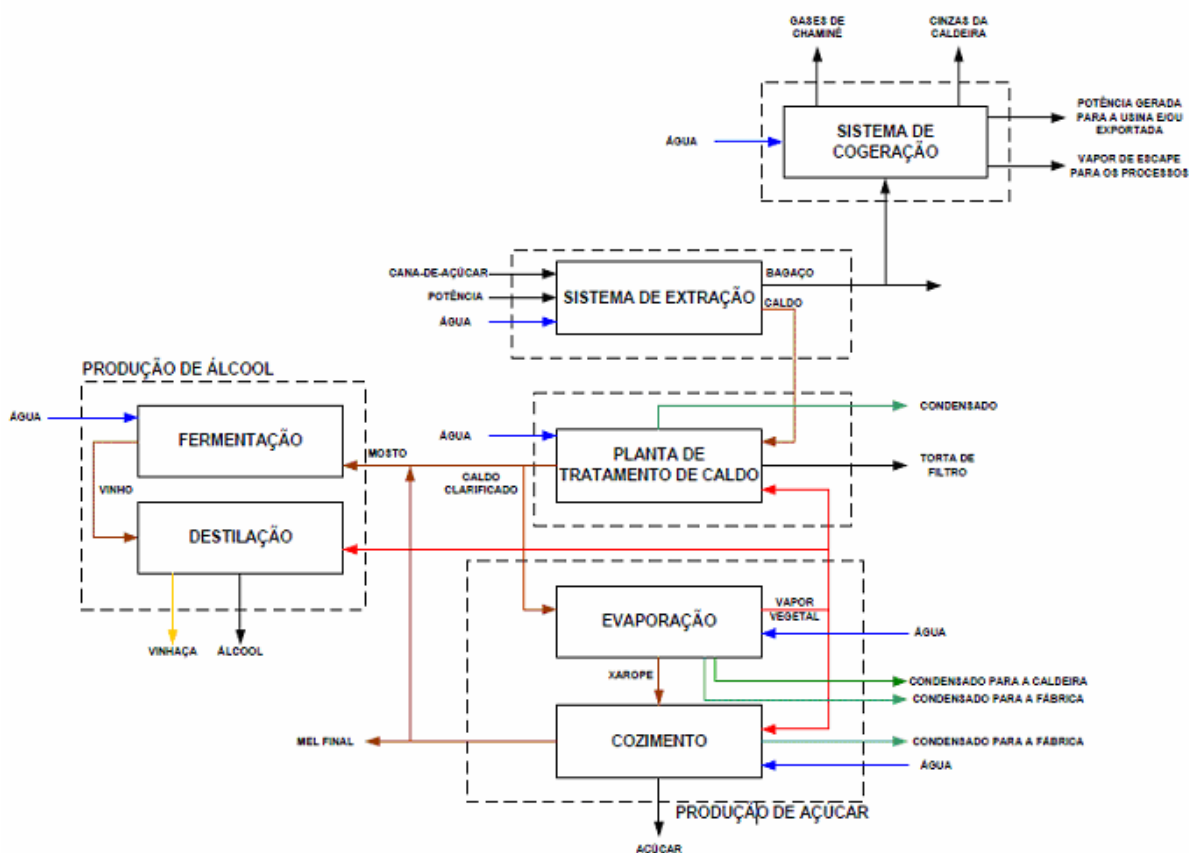


Figura 44 - Fluxograma de uma planta industrial de uma usina sucroalcooleira (PELLEGRINE, 2009).

### 5.5.1 Sistema de Extração

A cana é primeiramente lavada para remover a terra e os detritos e segue para uma fase de preparação para a moagem. A fase de preparação para a moagem tem o objetivo de aumentar a capacidade das moendas, através do aumento da densidade da massa de alimentação (menores tamanho de cana) e facilitar a extração do caldo. Nesta etapa são utilizados os seguintes equipamentos: picador e desfibrilador.

Após a fase de preparo, a cana-de-açúcar segue para as moendas (Sistema de Extração), onde é extraído o caldo, para aumentar o rendimento industrial é adicionado água ao bagaço, por meio de pulverizadores dispostos entre diversos jogos de moendas. O bagaço resultante da extração do caldo é utilizado como combustível na caldeira, chamado processo de cogeração (PELLEGRINE, 2009).

### 5.5.2 Tratamento do Caldo

O caldo de cana bruto é um líquido viscoso, que contém substâncias dissolvidas, material em suspensão e pH em torno de 5,4 (CASTRO, 2001). Para remover o material em suspensão o caldo de cana é primeiramente peneirado e em seguida tratado com substâncias químicas para modificar o pH, coagular a parte do material coloidal (ceras, graxas, proteínas, corantes) e precipitar certas impurezas (silicatos, sulfatos, ácidos orgânicos).

O processo de purificação varia de acordo com o açúcar que se deseja produzir, É comum adicionar-se um pouco de  $H_3PO_4$ , pois caldos que contêm baixo teor de fosfato não são clarificados adequadamente (baixos teores de fosfato acarretam caldos escuros, baixo volume de borra, baixa remoção de cálcio, clarificação dificultada e borras não compactas). Os agentes químicos que são empregados não afetam o teor da sacarose. Após a adição dos agentes químicos, a mistura é aquecida com vapor d'água e alta pressão, as impurezas contidas no caldo formam uma borra, que é separada por processo de decantação. Embora seja opcional a filtração do caldo decantado, faz-se necessário um processo de filtragem adicional para a borra, para isso são empregados filtros prensa ou rotativo (CASTRO, 2001).

### 5.5.3 Produção de Açúcar

De acordo com Castro (2001) o volume de controle de produção do açúcar engloba duas etapas, etapa de evaporação do caldo e etapa de cozimento, que são descritas a seguir:

#### Evaporação

O caldo clarificado é submetido a uma concentração gradativa. Primeiro, o caldo passa por evaporadores e toma a consistência de xarope, geralmente nesse processo a concentração original da água do caldo é reduzida de 80% para 40%. Os evaporadores são recipientes cilíndricos, fechados e providos de vidros para o acompanhamento do processo de seu interior. Esse processo é composto de até 5 evaporadores, dessa forma são chamados de evaporadores de múltiplo efeito. O xarope resultante desse processo segue para os cozedores.

#### Cozimento

Nesta etapa, o xarope passa pela segunda fase de concentração, onde toma a consistência de mel, e começam a se formar os cristais de açúcar que após crescerem em tamanho e aumentado o volume da massa cozida, é colocado em contato com catalisadores, onde se completa a cristalização, Uma vez completa a cristalização, a massa cozida é centrifugada para separar o açúcar cristal do mel que o envolve. Os cristais obtidos são açúcar de boa qualidade e o xarope retorna ao processo de cristalização. O Mel final, ou “melaço”, é o subproduto da massa cozida que já foi reciclado pelo menos 2 vezes, e pode ser utilizado para ração de gado e como matéria prima para o processo fermentativo da produção de etanol.

O açúcar cristal obtido, ainda que seja de alta pureza, passa pelo processo de refino, onde são retirados os gosto e cheiro de melaço e é transformado em açúcar amorfo, visando, além da purificação a melhoria da sua composição.

#### 5.5.4 Produção de Álcool

Pellegrine (2009) mostra que a obtenção do álcool ocorre por via fermentativa e engloba duas etapas: fermentação e destilação, respectivamente.

##### Fermentação

Primeiramente é realizado o preparo do “mosto”, líquido açucarado condicionado para passar pelo processo fermentação. Essa etapa é de fundamental importância, devido ao fato do melão ser um líquido denso e, dessa forma, não se apresenta como meio favorável para a fermentação. O mosto é enviado à um diluidor para a correção da concentração. Após o processo de diluição, o mosto é transferido para as dornas, onde ocorre o processo de fermentação. Na etapa são adicionados nutrientes e anti-sépticos para que o mosto chegue as ideais condições de fermentação, bem como o agente responsável pela fermentação, as células de levedura, sendo também chamadas de fermento ou levedo alcoólico. Após a fermentação, obtém-se o vinho, que segue para o processo de destilação.

##### Destilação

Das dornas o vinho é conduzido para um decantador e posteriormente para um turbina, que pela ação da força centrífuga, obtém-se o vinho de levedura (vinho isento de leveduras) e leite de levedura (suspensão de alta concentração celular). O vinho resultante da centrifugação é transferido para a dorna volante ou reservatório de vinho, onde empregam-se várias destilações específicas para obter-se a separação do álcool dos demais componentes do vinho.

O vinho é destinado para uma primeira etapa de epuração, em uma coluna de destilação epuradora, que consiste na purificação do mesmo, Desta operação obtém-se o vinho epurado e álcool de segunda (92 a 94 °GL). O vinho epurado é submetido para uma segunda operação de epuração, em uma coluna de destilação e obtém-se o flegma e a vinhaça. O flegma é o produto principal da destilação e ele possui um teor alcoólico de 45 a 50 °GL, dessa forma, é encaminhado novamente a um processo de destilação, a

retificação, onde passa por uma operação complexa de purificação e concentração, onde obtém-se como produto principal o álcool retificado. A operação final é um processo de desidratação, onde há a desidratação do álcool retificado, com um teor alcoólico entre 99,5 a 99,8 °GL.

#### 5.5.5 Incorporação do processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol na usina sucroalcooleira

A incorporação do processo de reforma a vapor de etanol na usina sucro-alcooleira agregará ao setor, a produção de hidrogênio, além dos produtos convencionais (etanol e açúcar), conforme mostra a Figura 45.

A incorporação do sistema de reforma a vapor na usina sucro-alcooleira consiste em uma planta convencional de produção de açúcar e álcool associada ao processo de reforma a vapor de etanol. Nesse contexto, o etanol produzido, destinado ao mercado consumidor, passa pelo processo de desidratação no qual atinge as condições ideais de pureza e teor alcoólico exigidos pela ANP. Uma fração do etanol produzido na usina é destinada, diretamente, ao processo de produção de hidrogênio sem a etapa de desidratação, visto que, os insumos do processo de reforma a vapor de etanol, são etanol e água destilada (além de calor que vem da queima do bagaço).

Após a vaporização da mistura de etanol e água destilada, há a duas etapas catalíticas, sendo que uma etapa ocorre em altas temperaturas em um dispositivo denominado de reformador, no qual ocorrem as reações de reforma a vapor “Steam Reforming Reactions (SRR)”. E a outra etapa ocorre em temperaturas mais baixas em reator denominado reator “shift”, na qual ocorrem as reações de deslocamento água-gás “Water Gas Shift Reactions (WGSR)”.

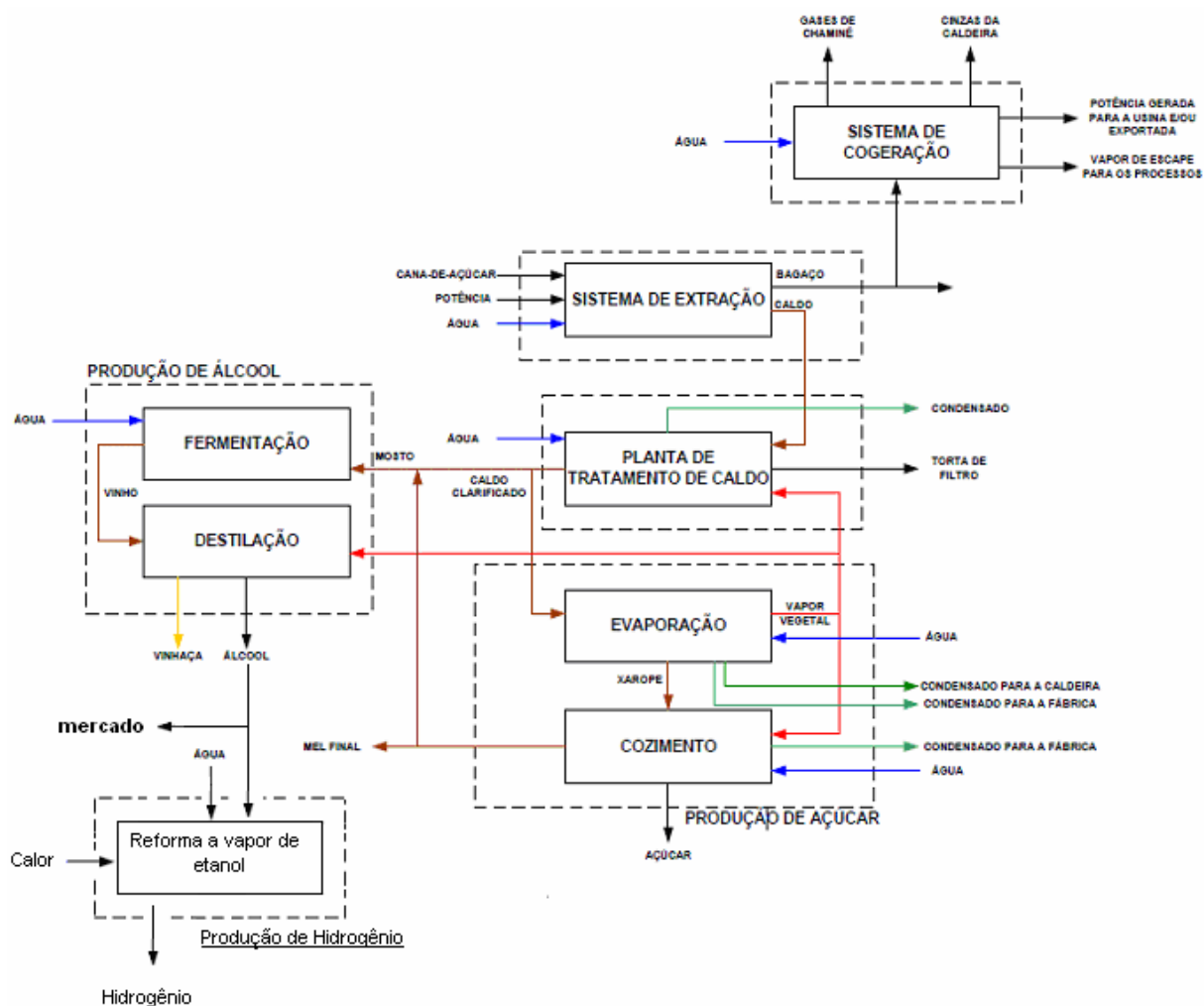


Figura 45 - Incorporação do sistema de reforma a vapor na usina sucroalcooleira

### 5.5.6 Análise da incorporação da produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol na usina sucroalcooleira

De acordo com Correa Neto (2002) uma usina sucroalcooleira padrão com capacidade de moagem de 520 toneladas de cana por hora, produz 17,10 toneladas de açúcar por hora, 15300 L/h de etanol hidratado por hora, 9680 L/h de etanol anidro por hora. Utilizando-se a quantidade bagaço gerado (130 toneladas/h), pode-se estimar a produção média de energia elétrica em 6500 kWh que supri o consumo específico de insumos energéticos da usina e proporciona um excedente de 780 kWh. A Figura 46

mostra um esquema de uma usina sucroalcooleira com a incorporação da produção de hidrogênio proposta.

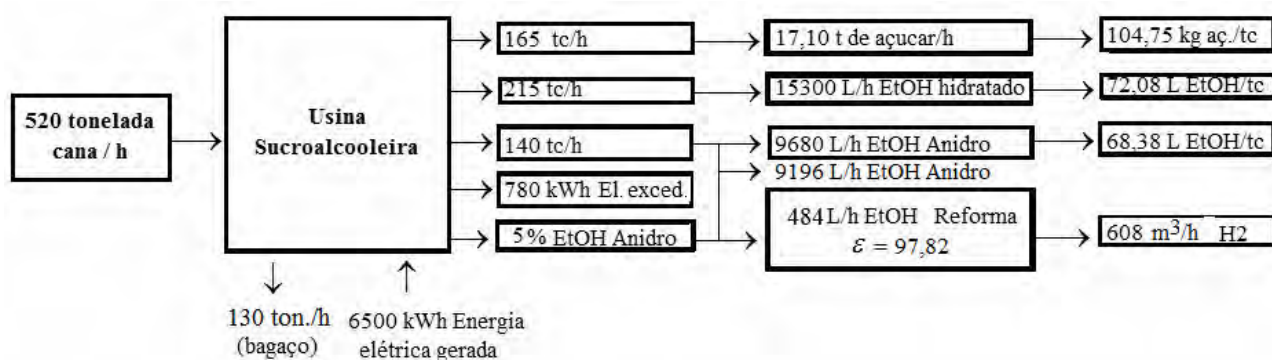


Figura 46 – Análise de uma usina sucroalcooleira após a incorporação da produção de Hidrogênio (Elaboração própria)

Contudo, considerando a incorporação do sistema de reforma a vapor à cadeia produtiva do etanol, observa-se que a usina sucroalcooleira ganha uma nova configuração, na qual além dos produtos convencionais, tais como, açúcar, etanol anidro e hidratado, eletricidade excedente, têm-se a produção de hidrogênio. Utilizando-se 5% do etanol anidro produzido, neste estudo de caso igual à 484 L/h, têm-se uma produção de hidrogênio na ordem de 608 Nm<sup>3</sup>/h, Agregando-se ao setor o potencial energético, ambiental e mercadológico do hidrogênio. Taxas maiores de etanol poderia ser convertidas em hidrogênio, dependendo da necessidade do mercado.

Acredita-se que num futuro próximo, na era do hidrogênio, a usina sucroalcooleira, poderia ser modificada de acordo com a esta proposta, conforme mostra a Figura 47. Neste caso, além dos produtos convencionais da cadeia produtiva do etanol, têm-se agregado ao processo os benefícios da produção de hidrogênio combustível.



Figura 47 - Esquema proposto para a usina na era do hidrogênio (apud SILVEIRA et al., 2009).

A incorporação da reforma a vapor do etanol ao processo produtivo do etanol, pode agregar vantagens ambientais e econômicas ao país, pois a eficiência ecológica do sistema de reforma a vapor é elevada devido ao ciclo do carbono, Figura 48. Além disso, esta nova configuração do setor possibilita a produção e o desenvolvimento da economia do hidrogênio com todos os seus benefícios ambientais e tecnológicos.

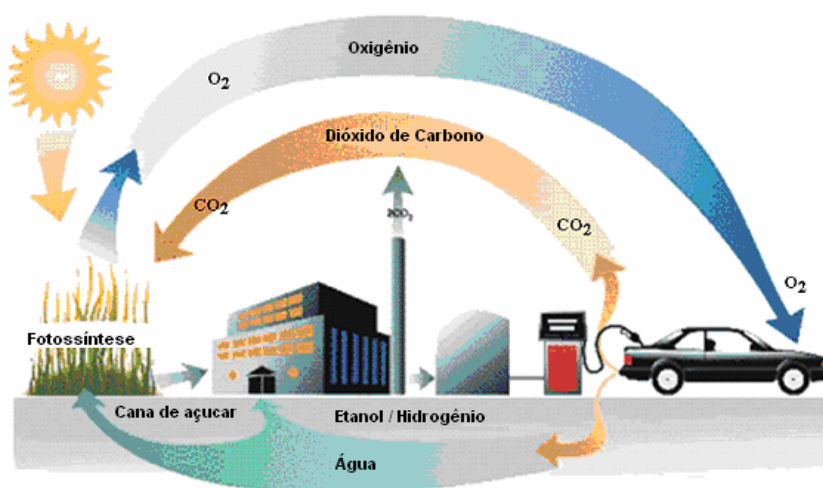


Figura 48 - Ciclo do carbono proveniente da cana-de-açúcar (apud SILVEIRA et al., 2009).



## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1 CONCLUSÕES

A reforma a vapor do etanol consiste numa importante rota para obtenção de hidrogênio combustível. Este pode ser utilizado para gerar eletricidade em célula a combustível como insumo energético alternativo quando produzido a partir de uma fonte de origem renovável (cana de açúcar). O desenvolvimento desta tecnologia, também, contribui para o aumento da geração distribuída e descentralizada de energia, e para a diminuição das emissões de poluentes ao meio ambiente.

Os resultados experimentais obtidos no protótipo reformador indicaram uma alta concentração de hidrogênio 75,24%, resultando em uma proporção igual a 0,7961 L de etanol para cada 1 Nm<sup>3</sup>/h de hidrogênio. Após passagem de gás de síntese no sistema de purificação por adsorção molecular PSA (Pressure Swing Adsorption), foi observado um fluxo de gás rico em hidrogênio, isto é, 99,84 % de H<sub>2</sub> e baixas concentrações de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>. O fluxo de gás de síntese rico em H<sub>2</sub> obtido após o sistema de purificação corroborou para a viabilidade técnica do protótipo de reforma a vapor de etanol.

A análise econômica mostrou que os custos de produção do hidrogênio diminuem com o aumento do período de amortização do capital, diminuição da taxa anual de juros e com o aumento do período equivalente de utilização. Os resultados mostram que o custo do hidrogênio produzido quando se utiliza o bagaço de cana como fonte de calor para o sistema de reforma é, aproximadamente, 10% menor do que o custo do hidrogênio produzido com o sistema operando com eletricidade.

Verificou-se que o custo do hidrogênio produzido diminui com o aumento da capacidade de produção, sendo mais significativo esse valor para reformadores de etanol com capacidades de produção acima de 100 Nm<sup>3</sup>/h de hidrogênio.

Os cálculos do dióxido de carbono equivalente [(CO<sub>2</sub>)e] e indicador de poluição (Π<sub>g</sub>) para sistema de reforma a vapor de etanol utilizando bagaço de cana como fonte de calor, possibilitaram a determinação da eficiência ecológica do processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol. Os resultados mostram que o processo de

produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol é uma rota tecnológica ambientalmente promissora, pois apresenta alta eficiência ecológica, 97,82%, quando se considera o ciclo do CO<sub>2</sub>.

No cenário da incorporação do processo de produção de hidrogênio no setor sucroalcooleiro, foi realizado um estudo de caso, no qual se utilizou 5% do etanol anidro produzido, em uma usina típica, para a produção de hidrogênio. Os resultados mostram que para 484 L/h de etanol utilizado, têm-se uma produção de hidrogênio na faixa de 608 Nm<sup>3</sup>/h, que pode ser agregada ao setor, com grande potencial energético, ambiental e mercadológico para o hidrogênio.

Finalmente, conclui-se que a investigação dos aspectos técnicos (reforma catalítica, sistema de reforma, protótipos de reformadores), a análise econômica (custo de produção de hidrogênio, em US\$/kWh) e avaliação dos aspectos ecológicos envolvidos na produção de hidrogênio (processo de reforma a vapor de etanol), contribuem para o desenvolvimento da tecnologia do hidrogênio combustível e possibilitam a abordagem sobre a inovação da cadeia produtiva do etanol.

## 6.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como sugestões de continuidade ao estudo realizado tem-se:

- Considerar a possibilidade de reforma a vapor de etanol hidratado, permitindo redução do custo de produção de hidrogênio, economia de energia e redução de impactos ambientais no processo;

- Efetuar estudos de termoeconomia (exergia + engenharia econômica + otimização termodinâmica) para a otimização do projeto de incorporação do processo de produção de hidrogênio na cadeia produtiva do etanol;

- Investigar, detalhadamente, as etapas e as condições operacionais necessárias para a incorporação do setor de reforma a vapor do etanol na usina sucroalcooleira:

Numa primeira etapa seria realizada análise técnica da cadeia produtiva do etanol associada a uma determinada usina sucroalcooleira, sendo posteriormente efetuada análise energética, considerando a incorporação do processo de produção de hidrogênio e a utilização de etanol anidro e hidratado;

Posteriormente, efetuar a análise de engenharia econômica, de modo a alocar os custos de produção da nova configuração proposta, sendo, custo de produção de açúcar, custo de produção do etanol e custo de produção de hidrogênio. Finalmente, são determinados os efeitos nas emissões de poluentes tendo em vista a incorporação do novo processo de produção de hidrogênio na referida indústria. Concluindo-se com aspectos técnicos, econômicos e ecológicos, de modo a estudar em profundidade a viabilidade da mudança proposta na cadeia produtiva do etanol;

- Além desses estudos, também, é sugestão para trabalhos futuros realizar a caracterização das séries catalíticas preparadas. Para tanto, deve-se efetuar análise de DRX, BET, EDS e testes catalíticos em uma reação modelo, para verificar se há combinação das propriedades, entre os óxidos mistos e/ou catalisadores bimetálicos, relevantes para o bom desempenho catalítico nas reações de reforma a vapor de etanol. Possibilitando, a seleção do material catalítico mais ativo para a produção de hidrogênio

via reforma a vapor de etanol e, futuras, utilização e otimização da produção de hidrogênio em protótipos reformadores de etanol.

## REFERÊNCIAS

AGUILA, G.; GRACIA, F.; ARAYA, P. CuO and CeO<sub>2</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> in the oxidation of CO at low temperature **Applied Catalysis A: General**, v. 343, pp. 16-24, 2008.

AICHE, T. **Steam reforming of methane and bio-ethanol: post-graduate course bioenergy - theory & applications**. Department of Energy Technology, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (ISE), Helsinki University of Technology – HUT, pp. 18-19, Nov., 2005

AKANDE, A. J.; IDEM, R. O.; DALAI, A. K.; Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, p. 159–175, 2005.

ALBERTON, A. L.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**. vol. 123, pp. 257-264, 2007.

ANDRADE, L. M. **Reforma a vapor e oxidativa de etanol para a produção de hidrogênio utilizando catalisadores de ródio suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. São Carlos, 132 f, Dissertação (Mestrado em Físico-Química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007.

ANDREW, E.; ROBERT, W.; JAY, O.; KELLER, D.; Thermodynamic analysis of hydrogen production steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, V.28, p. 159-167, 2003.

BARTHEL, L. P., BETZ, M., EYERER, P. **Cost analysis of hydrogen infrastructure in europe**. IKP - University of Stuttgart, Department for Life Cycle, Engineering, 17p., 2004.

BELLIDO, J. D. A. e ASSAF, E. M.; Nickel catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> and CaO-stabilized ZrO<sub>2</sub> for the steam reforming of ethanol: Effect of the support and nickel load. **Journal of Power Sources**. Vol. 177, pp. 24–32, 2008.

BELLIDO, J. D. A. **Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO<sub>2</sub> modificados aplicados em reações de reforma**. 203 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, USP. São Carlos, 2008.

BENITO, M.; PADILLA, R.; RODRÍGUEZ, L.; SANZ, J. L.; DAZA, L. Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming: Effect of active phase and zirconia structure. **Journal of Power Sources**, v. 169, p. 167–176, 2007.

BI, J.-L.; HONG, Y.-Y.; LEE, C.-C.; YEH, C.-T.; WANG, C.-B. Novel zircônia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol. **Catalysis Today**. vol. 129, pp. 322–329, 2007.

BISWAS, P. KUNZRU, D. Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst: Effect of suport and metal loading. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 969-980, 2007.

BOEHM, F. R. **Design analysis of thermal systems**. Editora John Wiley & Sons, USA, 173p., (1987).

BRAGA, L. B. **Análise Econômica do Uso de Célula a Combustível para Acionamento de Ônibus Urbano**. Guaratinguetá 2010. 98p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica.- Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

BREEN, J.P., BURCH, R., COLEMAN, H.M. Metal Catalysed Steam Reforming of Ethanol in the Production of Hydrogen for Fuel Cell Applications, **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 39, pp. 65-74, 2002.

BROWN, L.F.; A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. **International Journal Hydrogen Energy**, v.26, p. 381-97, 2001.

CAMARGO J.R., EBINUMA C.D., SILVEIRA J.L. Thermoeconomic analysis of an evaporative desiccant air conditioning system. **Applied Thermal Engineering**, v. 23, p. 1537-1549, 2003.

CARDU M., BAICA. M. Regarding a Global Methodology to Estimate the Energy-Ecologic Efficiency of Thermopower Plants. **Energy Conversion and Management**, v.40, p. 71-87, 1999.

CARVALHO JÚNIOR, J. A.; MCQUAY, M. Q. **Princípios de combustão aplicada**. Florianópolis: Editora da UFSC, ISBN 85-7139-484-9, 176p., 2007.

CASTRO H. F. **Industria Açucareira. Processos Químicos Industriais II**. Apostila 2. Escola de Engenharia de Lorena- Universidade de São Paulo (USP), 2001.

CIAMBELLI, P; PALMA, V.; RUGGIERO, A.; IAQUANIELLO, G. Platinum catalysts for the low temperature catalytic steam reforming of ethanol, **AIDIC Conference Series**, v. 9, p. 83-92, DOI: 10.3303, ACOS0909011, 2009.

CGEE (2010), Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Série documentos técnicos, v. 7, 68 p., 2010.

CTC (2010), Centro de Tecnologia Canavieira. **Poder calorífico inferior**. Disponível em: [http://www.ctcanavieira.com.br/site/index.php?option=com\\_content&view=article&id=378&Itemid=1332](http://www.ctcanavieira.com.br/site/index.php?option=com_content&view=article&id=378&Itemid=1332). Acessado em: 04 de Nov. de 2010.

DAMYANOVA, S.; GRANGE, P.; Delmont, B.; Surface characterization of zirconia-coated alumina and sílica carries. **Journal of Catalysis**, v. 168, p. 421-430, 1997.

DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, p. 135-150, 2003.

DENG, X.; SUN, J.; YU, S.; XI, J.; ZHU, W.; QUI, X.; Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 33, pp. 1008-1013, 2008.

DENG, Z.-Y.; FUKUSAWA, T.; ANDO, M. High-surface-area alumina ceramics derived porous alumina. **Key Engineering Materials**, v. 115: p. 45-63, 1996.



DIAGNE, C.; IDRIS, H.; PEARSON, K.; GARCIA, M. A. G.; KIENNEMANN, A.; Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of addition of Zr on CeO<sub>2</sub> for the oxidation of CO to CO<sub>2</sub>. **C. R. Chimie**, p. 1-6, 2004.

EC.EUROPA – FUEL CELL. **Magazine on European Research**. V. 42. Disponível em: [http://ec.europa.eu/research/rtdinfo/42/01/print\\_article\\_1317\\_en.html](http://ec.europa.eu/research/rtdinfo/42/01/print_article_1317_en.html). Acesso em: 15/10/2010.

EDGAR, F. C. **Avaliação e aplicação de tecnologias de células a combustível tipo PEMFC desenvolvidas no IPEN em um módulo de 500 We de potência nominal**. 150 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

EMETU (2010). **Ônibus Brasileiro a Hidrogênio – Protótipo do ônibus**. Disponível em: <http://www.emtu.sp.gov.br/h2/prototipo.htm>. Acessado em: 10 de Dez. de 2010.

EPA (2009), United States Environmental Protection Agency, EPA **Proposes New Regulations for the National RenewableFuel Standard Program for 2010 and Beyond**. Acesso em 31 de agosto de 2009, em: <http://www.epa.gov/otaq/renewablefuels/420f09023.pdf>.

ESPÍNDOLA, A. **Processo de certificação do etanol brasileiro**. **Revista de Ciências Gerenciais**, Brasil, v. 13, n. 17, p. 113-130, 2009. Disponível em: <http://www.sare.unianhanguera.edu.br/index.php/rcger/article/view/781/638>. Acesso em: 12 out. 2010.

FANCIO, E. **Aplicação do método de rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios x**. 172 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, 1999.

FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; MATTOS, L. V.; ZANCHET, D.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, p. 183-192, 2008.

FERREIRA, P.F. “**Infra-estrutura para Uso Energético do Hidrogênio: Estações de Figueiredo, J. L. e Ribeiro, F. R.** Catálise heterogênea. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. 345p., 1989.

FUEL CELLS (2010-a), Disponível em: <http://www.fuelcells.org/info/charts/buses.pdf>. acessado em 14/07/2010.

FUEL CELLS (2010-b), Disponível em: <http://www.fuelcells.org/info/charts/carchart.pdf>. Acessado em 14/07/2010.

GERHARTZ, W. **Abrasives to aluminum oxide**. 5<sup>a</sup> Ed. Florida: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A1, 594 p., 1985.

GIUSTI, C. T. **Células de combustível - Revelando o futuro**. Disponível em: <[http://www.carinfo.com.br/materias/mat\\_a07.htm](http://www.carinfo.com.br/materias/mat_a07.htm)>. Acesso em: 29 set. 2010.

GOMES, L. B.; ASSAF, E. M.; Catalisadores de rutênio suportado em CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para reação de reforma a vapor de etanol. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º Mercocat**, v.1, p. 94-99, 2005.

GOULA, M. A.; KONTOU S. K. e TSIAKARAS, P. E.; Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 135–144, 2004.

GUDLAVALLETI, S., ROS, T., LIEFTINK, D. Thermal sintering studies of an autothermal reforming catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, p. 251-260, 2007.

HOMS, N.; LLORCA, J.; PISCINA P. R. Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts. The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 116, pp. 361-366, 2006.

HONDA - Begins Operation of New Solar Hydrogen Station, **Los Angeles-based Station to Re-fuel Honda Fuel Cell Electric Vehicle**. Disponível em: <http://world.honda.com/news/2010/c100127New-Solar-Hydrogen-station/photo/pages/01.html>. Acesso em 07 de out. 2010.

HOOGERS, G. **Fuel cell technology handbook**. CRC Press. Boca Raton, Flórida, EUA, 2004.

HORI, C. E. et al. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. **Applied Catalysis B** vol. 16, p. 105-117, 1998.

HUANG, J.; EL-AZZAMI, L; HO, W.S.W.; Modeling of CO<sub>2</sub> selective water gas shift membrane reactor for fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v.261, Issues 1-2, p. 67-75, 2005.

IITK - Indian Institute of Technology Kanpur. **Looking Materials for High Temperature Engineering Applications** – Energy: Fuel cell. Disponível em: <<http://www.iitk.ac.in/infocell/iitk/newhtml/storyoftheweek42.htm>>. Acessado em: 15/10/2010.

JANK, M. S. **Etanol - Produção e consumo de etanol avançarão 150% até 2020**. VI F.O.Licht's Sugar and Ethanol Brazil 2010. São Paulo, 2010. ÚNICA2010. <<http://www.unica.com.br/noticias/show.asp?nwsCode={9FA21848-2AE3-4684-A682-3B5A626890C5}>>, Acessado 11/10/2010

JOHNSON, J.; MOOI, J. Cerium dioxide crystallite sizes by temperature-programmed reduction. **Journal of Catalysis**, v. 22, p. 1652-1658, 2004.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, p. 285-298, 1999.

KOTHARI R., BUDDHI, D.; SAWHNEY, R. L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 553–563, 2008.

MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 152, p. 50-59, 2005.

LETICHEVSKY, S. **Efeito das condições de preparação nas características dos óxidos mistos CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> obtidos pelo método de coprecipitação**. Rio de Janeiro, 2004. 91 f. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2004.

LI, B., MARUYAMA, K., NURUNNABI, M., KUNIMORI, K., TOMISHIGE, K. Temperature profiles of alumina-supported noble metal catalysts in autothermal reforming of methane. **Applied Catalysis**, 275, 157-172, 2004.

LIBERATORI, J. W. C.; PARIZOTTO N. V.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C.; Efeito do suporte em catalisadores de Ni e Co suportados para a reforma a vapor do etanol. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º Mercocat**, v.1, p. 172-177, 2005.

LIMA, F. W. J. L. **Catalisadores de platina suportados em  $ZrO_2/\gamma Al_2O_3$  para a reação de reforma a vapor de etanol**. 84 f. Dissertação (Mestrado). – Instituto de Química de São Carlos, USP. São Carlos, , 2006.

LIMA, R. C. **Pigmentos nanométricos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos: UFSCar, 2007.

LIMA, S. M.; SILVA, A. M.; CRUZ, I. O.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B.  $H_2$  production through steam reforming of ethanol over Pt/ $ZrO_2$ , Pt/ $CeO_2$  and Pt/ $CeZrO_2$  catalysts. **Catalysis Today**, v. 138, p. 162-168, 2008.

LIMA, S. M.; SILVA, A. M.; GRAHAM, U. M.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F. B. Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over  $CeZrO_2$  and Pt/ $CeZrO_2$  catalyst: Reaction mechanism and deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 352, pp. 95-113, 2009.

LORA, E. E. S; NASCIMENTO, M. A. R. **Geração terméletrica- Planejamento, Projeto e Operação**. Rio de Janeiro: Interciencia, vo 1, p.631, 2004.

MACEDO, I.C., SEABRA, J., SILVA, J.E.A.R., “**Greenhouse gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and a prediction for 2020**”, *Biomass and Bioenergy*, v. 32, 2008.

MAIA, T. A. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportado em matrizes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol.** São Carlos, 2007. 175 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007.

MARTINELLI JÚNIOR, L. C. **Sistema de ar condicionado por absorção para ônibus.** Guaratinguetá, 2008, 192 f. Tese Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2008.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, 2007.

MAS, V. KIPREOS, R., AMADEO, N., LABORDE, M. Thermodynamic Analysis of Ethanol/Water System with the Stoichiometric Method, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 3, pp. 21-28, 2006.

MATHIAK, J.; HEINZEL, A.; ROES, J.; KALK, TH.; KRAUS, H.; BRANDT, H.; Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kW<sub>el</sub> PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.131, p. 112-119, 2004.

MATTOS, L. V.; BARANDAS, A. M. G.; FRAGA, M. A.; NORONHA, F. B.; Produção de hidrogênio a partir da oxidação parcial do etanol – Estudo do mecanismo da reação. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º Mercocat**, v.1, p. 351-356, 2005.

MENG, N.; LENG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, pp. 3238-3247, 2007.

MONTEIRO, R. S.; DIEQUEZ, L.; SCHMAL, M. The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 65, p. 77-89, 2001.

NOGUEIRA, L. A. H., **Biocombustíveis líquidos, Nota Técnica para a União da Indústria de Cana-de-açúcar**, Instituto de Recursos Naturais, Universidade Federal de Itajubá – Unifei, setembro de 2009.

NORONHA, F.B.; PASSOS, F.B.; BUENO, J.M.C. The effect of ceria content in the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the partial oxidation of methane. **Applied Catalysis A: General**. v.290, p. 123-132, 2005.

OECD (2008), **Organization for Economic Co-operation and Development, Economic Assessment of Biofuel Support Policies**. Acesso em 19 de junho de 2009, em: <http://www.wilsoncenter.org/news/docs/brazil.oecd.biofuel.support.policy.pdf>.

OLIVEIRA, C. F. **Preparação, caracterização e aplicação de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> suportado em zircônia**. 77 f., Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, UnB - Universidade de Brasília. Brasília, 2007.

PELLEGRINE, L. F. **Análise e Otimização Termo- Econômica- Ambiental Aplicada a Produção Combinada de Açúcar, Álcool e Eletricidade**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), 2009.

PLUGPOWER, **Fuel Cell products for backup power**. Disponível em <[ww.plugpower.com](http://www.plugpower.com)>, Acessado em 15/10/2010.

PONCELET, G., GRANGE, P., JACOB, P.A. Preparation of Catalysts III – Scientific Bases for the preparation of heterogeneous Catalysts. **New York: Elsevier Science Publishers**, 1983. p. 523.

PORTAL H<sub>2</sub>. **Portal H<sub>2</sub> – A Era do Hidrogênio, das Energias Renováveis e das Células a Combustível**. Disponível em: < <http://www.portalh2.com.br/>>. Acesso em: 24 nov. 2009.

PORTELA, L.; SCHMAL, M.; NORONHA, F. B.; Produção de hidrogênio a partir do etanol: Análise termodinâmica das diferentes rotas reacionais. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º Mercocat**, v.1, p. 357-362, 2005.

PROENCA, E. R. **Caracterização da produção de cana-de-açúcar e de inovações tecnológicas adotadas por Usinas da Regional de Andradina (SP)**. 2008, 69p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 2008.

RAO, G. R.; MISHRA, B. G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. **Bulletin of the Catalysis Society of India**, v. 2, p. 122-134, 2003.

REN21 (2009), Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, **Renewables Global Status Report 2009** Update. Acesso em 21 de agosto de 2009, em: [http://www.ren21.net/pdf/RE\\_GSR\\_2009\\_Update.pdf](http://www.ren21.net/pdf/RE_GSR_2009_Update.pdf).

RESENDE, F. L. P.; **Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa**. Campinas, 135p, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002.



RFA (2009a), **Renewable Fuels Association, Federal Regulations: Renewable Fuels Standard**. Acesso em 21 de agosto de 2009, em: <http://www.ethanolrfa.org/policy/regulations/federal/standard/>.

RFA (2009b), Renewable Fuels Association, *Cellulosic Ethanol*. Acesso em 7 de julho de 2009, em: <http://www.ethanolrfa.org/resource/cellulosic/>. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Energy Efficiency and Renewable Energy – Energy Information Portal**. Disponível em: <<http://www.eere.energy.gov/>>. Acesso em: 14 outubro 2010.

ROCHA, R. A. **Obtenção e caracterização de eletrólitos sólidos de céria-gadólina**. 104 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

RODRIGUEZ, C. C.; SILVEIRA, J. L. **Ecological Efficiency In Internal Combustion Engines, A Biodiesel Case**. In Press. 2008.

SACHS, R.C.C.; MARTINS, V.A. **Análise da cultura da cana-de-açúcar, por escritório de desenvolvimento rural**, estado de São Paulo, 1995-2006.

SAD, **Sistema de Apoio a Decisão – ANEEL**. Disponível em [http://rad.aneel.gov.br/ReportServerSAD?%2fSAD\\_REPORTS%2fConsumidoresConsumoReceitaTarifaMedia-Regi%03%a3o&rs:Command=Render](http://rad.aneel.gov.br/ReportServerSAD?%2fSAD_REPORTS%2fConsumidoresConsumoReceitaTarifaMedia-Regi%03%a3o&rs:Command=Render). Para o período de agosto de 2010. Acessado em 08/11/2010.

SALES, C. A. V. B. **Avaliação Técnico Econômica da Conversão da Biomassa em Eletricidade Utilizando Tecnologias de Gaseificação**. 188 f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Itajubá, programa de pós-graduação em engenharia da energia, 2007.

SANTOS, D. C. R. M. **Efeito da adição de  $Y_2O_3$  e  $CeO_2$  ao catalisador  $Ni/Al_2O_3$  na reforma autotérmica do metano.** 2009, 223 f. Tese de Doutorado – Universidade Federal Fluminense, 2009.

SANTOS, M.S., BERROCAL, G.P., FIERRO, J.L.G., RANGEL, M.C. Caracterização de Catalisadores de catalisadores à base de níquel suportado em óxido de lantânio para a WGSR,” **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º Mercocat**, v. 2, p. 825-830, 2005.

SCA ETANOL DO BRASIL (2010-a). **Etanol – Mercado Interno.** Disponível em: [http://www.scalcool.com.br/portugues/mercadointerno\\_aehc.asp](http://www.scalcool.com.br/portugues/mercadointerno_aehc.asp). Acessado em 07/10/2010.

SCA ETANOL DO BRASIL (2010-b). **Etanol – Mercado Externo.** Disponível em: [http://www.scalcool.com.br/portugues/mercadointerno\\_aehc.asp](http://www.scalcool.com.br/portugues/mercadointerno_aehc.asp). Acessado em 07/10/2010.

SEAN S.-Y. LIN A, DO HEUI KIM B, SU Y. HAA. Metallic phases of cobalt-based catalysts in ethanol steam reforming: The effect of cerium oxide. **Applied Catalysis A: General**, vol. 355, pp. 69–77, 2009.

SHU, Y.; MURILLO, L. E.; BOSCO, J. P.; HUANG, W.; FRENKEL, A. I.; CHEN, J. G. The effect of impregnation sequence on the hydrogenation activity and selectivity of supported Pt/Ni bimetallic catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 39, p. 169-179, 2008.

SILVA JÚNIOR, J. F. **Especificações e métodos para o etanol anidro combustível**. Revista Opiniões. Disponível em: <http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=198>. Acessado em 25/10/2010.

SILVA M. E. **Análise Termoquímica de Reformador de Etanol: Produção de Hidrogênio para Acionamento de uma Célula a Combustível do tipo PEM de 1kW**. Guaratinguetá 2005, 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)- Faculdade de Engenharia, Campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2005.

SILVA, E. P. **Introdução à tecnologia e economia do hidrogênio**. Campinas: Editora da Unicamp; p. 5-15, 1991.

SILVA, F. A.; MARTINEZ, D. S.; RUIZ, J. A. C.; MATTOS, L.V.; HORI, C. E.; NORONHA, F. B. The effect of the use of cerium-doped alumina on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on the partial oxidation of methane. **Applied Catalysis A: General**, V. 335, p. 145–152, 2008.

SILVA, M. E.; SILVEIRA, J. L.; SOUZA, A. C. C. Análise experimental da produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol. In: *Proceedings of the VII Congreso Latinoamericano Generación y Transporte de Energía Eléctrica - CLAGTEE 2007*, Valparaíso, Chile, 7p., 2007.

SILVA, M. E.; SILVEIRA, J. L.; SOUSA, M. N.; MARTINELLI JUNIOR, L. C.; SANTOS, R.; REIS, J. A. Produção de Hidrogênio a partir da Reforma a Vapor do Etanol para Aplicação em Célula a Combustível do tipo PEM. In: **Eighth Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission**, Proceedings of CLAGTEE2009, Ubatuba/SP, 6p., 2009.

SILVA, M. E.; SILVEIRA, J. L.; SOUSA, M. N. Reforma a vapor de etanol: Estudo de catalisadores mono e bimetálicos para produção de hidrogênio em um protótipo reformador. In: **IV Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM 2010**, Anais ISSN 2178-180x CONEM2010, Campina Grande/PB, 12p., 2010.

SILVEIRA J. L.; SOUZA A. C. C.; SILVA M. E. Thermodynamic Analysis of Direct Steam Reforming of Ethanol in Molten Carbonate Fuel Cell. **Journal of Fuel Cell Science and Technology**, v. 5, p. 021012, 2008.

SILVEIRA, J. L. ; BRAGA, L. B.; SOUZA, A. C. C.; ANTUNES, J. S.; ZANZI, R. The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2525-2534, 2009.;

SILVEIRA, J. L. ; VILLELA, A. C.; Ecological efficiency in CHP: Biodiesel case. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, p. 458-463, 2010. e Martinelli, 2008.

SILVEIRA, J. L.. **Uma Contribuição para a Modelagem Termoeconômica: Otimização da Operação e do Projeto de Sistemas Energéticos**. Guaratinguetá, 1998. 60p. Tese de Livre Docência, UNESP - Universidade Estadual Paulista.

SILVEIRA, J. L.; SILVA, M. E.; SOSA, M. I.; MARTINELLI JR., L. C.; SANTOS, R.; REIS, J. A. **Construção de Protótipos e Relatórios Científicos - Projeto de P&D ANEEL / CEMIG - UNESP nº. 108**, Produção de Hidrogênio através da Reforma a Vapor de Etanol (Início: 2003; Conclusão 2006).

SILVEIRA, J. L.; LEAL, E. M. Análise do Uso de Etanol em Células de Combustível do Tipo Carbonato Fundido; **Anais da Jornada de Iniciação Científica e de Pós-Graduação**, 2001, Guaratinguetá.CD-ROM, pp. 1-6.

SMART, L.; MOORE, E. **Química del estado sólido**. Wilmington: Addison-Wesley Iberoamericana, p. 301-305, 1995.

SOLTERMANN, O. E.; SILVA, E. P. Comparative study between the hysolar project and a hypothetical international project in brazil for hydrogen production and exportation (bhp) from photovoltaic energy and secondary hydroelectricity combined supply. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, p. 735-739, 1998.

SOUZA, A. C. C.; **Análise Técnica e Econômica de um Reformador de Etanol para Produção de Hidrogênio**. Guaratinguetá, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2005.

SOUZA, E. L ; MACEDO, I. C. **Etanol e bioeletricidade : a cana-de-açúcar no futuro da matriz energética**. São Paulo: Luc Projetos de Comunicação, 2010.

SOUZA, E. L; RODRIGUES, L.; ZECHIN, M. R. **Internacionalização fusão e aquisição no setor sucroenergético brasileiro** – Apresentação: UNICA. SOBER 2010, Campo Grande – MS, p. 1-32, 2010.

SOUZA, Z; AZEVEDO, P. Energia Elétrica Excedente no Setor Sucroalcooleiro: um estudo a partir de usinas paulistas. **Revista de Economia e Sociologia Rural**. Brasília-DF, 2006.

SOYAL-BALTACIOGLU, F.; AKSOYLU, A.E.; ONSAN, Z.I. Steam reforming of ethanol over Pt-Ni catalysts, **Catalysis Today**, vol. 3, pp. 21, 2008.

SUZUKI, T.; MORIKAWA, A.; SUDA, A.; SOBUKAWA, H.; SUGIURA, M.; KANAZAWA, T.; SUZUKI, J.; TAKADA, T. Alumina-Ceria-Zirconia Composite Oxide for Three-Way Catalyst - Special Issue: Oxygen Storage Materials for Automotive Catalysts–Ceria-Zirconia Solid Solutions. **R&D Review of Toyota CRDL**.vol. 37, p 28-33, 2002.

TORRES, J. A.; LLORCA, J.; CASANOVAS, A.; DOMINGUEZ, M.; SALVADÓ, J.; MONTANÉ, D. Steam reforming of ethanol at moderate temperature: Multifactorial design analysis of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe and Mn promoted Co/ZnO catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 169, p. 158-166, 2007.

TROVARELLI, A.; BOARO, M.; ROCCHINI, E.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323-324, p. 584-591, 2001.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Energy Efficiency and Renewable Energy – Energy Information Portal**. Disponível em: <<http://www.eere.energy.gov/>>. Acesso em: 10 maio 2010.

UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO Paulo – ÚNICA. **Produção de cana-de-açúcar para indústria sucroalcooleira nos principais Estados do Brasil**. UNICA, 2010 – Disponível em: <http://www.unica.com.br>. Acesso em 28 de jul. 2010.

UNIÃO DAS INDUSTRIAS DE CANA-DE-AÇUCAR. **Setor sucroenergético – Mapa da Produção – Produção de etanol do Brasil**. UNICA, 2009 – Disponível em: <http://www.unica.com.br>. Acesso em 10 de out. 2009.

VALENTINI, A.; PROBST, L. F.; CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; SCHEREINER, W. H.; LISBOA-FILHO, P. N. Estudo microestrutural do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Efeito da Adição de CeO<sub>2</sub> na Reforma do Metano com Dióxido de Carbono. **Química Nova**. v.26. v.5, p. 648-654, 2003.

VASUDEVA, K.; MITRA, N.; UMASANKAR, P.; DHINGRA, S. C.; Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.21, Issue 1, p. 13-18; 1996.

VILELA I. A. C. **Desenvolvimento de um Modelo Termodinâmico que Considera os Impactos Ambientais**. Guaratinguetá, 2007. 145f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2007.

VILELA, I. A. C.; SILVEIRA, J. L. Ecological efficiency in thermoelectric power plants. **Applied Thermal Engineering**, v. 27, p. 840-847, 2007..

VIZCAÍNO, A. J.; CARRERO, A; CALLES, J. A. Hydrogen production ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 32, pp. 1450-1461, 2006.

WANG, S.; LU, G. Q. M. CO<sub>2</sub> reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique. **Applied Catalysis B:Environmental**. v. 16, p. 269-277, 1998.

WANG, S.; MAXLU, G. Q. Role of CeO<sub>2</sub> in Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 19, p. 267-277, 1998.

WOLD, A.; DWIGHT, K. **Solid state chemistry: synthesis, estructure and properties of selected oxides and sulfides**. New York: Chapman and Hall, 245p., 1999.

WUO, R. P. S. **Síntese e caracterização de catalisadores  $\text{VO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  para a reação de desidrogenação oxidativa de parafinas lineares.** Lorena, 2009. 141 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2009.