

TULIO STEFANI COLOMBAROLI

ANÁLISE TÉCNICA, ECONÔMICA E ECOLÓGICA DO USO DE BIOGÁS EM  
CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Guaratinguetá

2015

TULIO STEFANI COLOMBAROLI

ANÁLISE TÉCNICA, ECONÔMICA E ECOLÓGICA DO USO DE BIOGÁS EM  
CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)

Dissertação apresentada à Faculdade de  
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,  
Universidade Estadual Paulista, para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de  
Transmissão e Conversão de Energia.

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

Co-orientador: Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna

Guaratinguetá

2015

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C718a | <p>Colombaroli, Tulio Stefani</p> <p>Análise técnica, econômica e ecológica do uso de biogás em célula a combustível de óxido sólido (SOFC) / Tulio Stefani Colombaroli . – Guaratinguetá , 2015</p> <p>79 f. : il.</p> <p>Bibliografia: f. 73-79</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015</p> <p>Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira</p> <p>Co-orientador: Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna</p> <p>1. Biogas 2. Células a combustivel I. Título</p> <p>CDU 662.767</p> |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

**TULIO STEFANI COLOMBAROLI**

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: Energia**

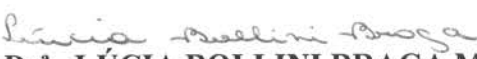
**APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

  
**Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho**  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
**Prof. Dr. JOSÉ LUZ SILVEIRA**  
UNESP/FEG

  
**Prof. Dr. JOSÉ ALEXANDRE MATELLI**  
UNESP/FEG

  
**Prof.ª Dr.ª. LÚCIA BOLLINI BRAGA MACIEL**  
EEAER

*Julho de 2015*

## **DADOS CURRICULARES**

### **TULIO STEFANI COLOMBAROLI**

NASCIMENTO 16.05.1988

FILIAÇÃO Pedro Lucio Colombaroli  
Salete Aparecida Stefani Colombaroli

#### **FORMAÇÃO**

2006/2010 Curso de Graduação  
Engenharia de Materiais - Faculdade de Engenharia do  
Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista

#### **IDIOMAS**

2012 Exame de Proeficiência em Inglês  
**TOEIC 605 pontos**

#### **ATIVIDADES ACADÊMICAS**

2008/2009 Bolsista PIBIC – Projeto “Microprotótipo de SOFC 2 kW,  
descrição, materiais empregados, análise econômica e de  
desempenho”

2009/2010 Bolsista PIBIC – Projeto “Análise exergética e termodinâmica  
de um Microprotótipo de SOFC 2 kW”

2011 Extensão Universitária em Estágio - Royal Institute of  
Technology (KTH) – Estocolmo (Suécia)

## PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

2011 Análise exergoeconômica de um protótipo de 2 kw de uma célula de óxido sólido. *10º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica, 2011*, Porto (Portugal).

2011 Exergoeconomic analysis of a solid oxide fuel prototype of 2 kw. *21st International Congress of Mechanical Engineering, 2011*, Natal-RN.

## ATIVIDADES PROFISSIONAIS

2010                      Estagiário em Compras

                                 Laticínios Morrinhos Indústria e Comércio – LEITBOM

2012-2013      Engenheiro de Campo  
Halliburton Serviços LTDA

2013 Engenheiro de Operações  
Enscopl

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por minha vida, por me iluminar e guiar meus caminhos.

À minha esposa Flávia que sempre esteve ao meu lado, sendo minha inspiração e motivação para continuar. Pelo o amor, carinho e compreensão, por estar sempre comigo e completar minha vida.

Ao meu Orientador Prof. José Luz por sempre me acolher e acreditar em meu potencial. Sou grato pela oportunidade de trabalhar ao seu lado e por sua amizade.

Aos membros de minha banca Professor Celso Tuna, Professor Matelli e Lúcia Bollini por me ajudarem na correção e no aprimoramento de minha dissertação.

Aos integrantes do grupo de otimização de sistemas energéticos pelo convívio e pelo auxílio durante o tempo em que morei em Guaratinguetá. Em especial a Caetano, Justo, Ronney, Christian, Nestor e Fernando.

Aos meus pais Pedro Lúcio e Salete pelo incentivo e força.

Aos meus irmãos Pedro e Juliano e meus familiares pelo apoio e orações nas horas que mais precisei.

E a todas as pessoas que de algum modo participaram direta ou indiretamente desta conquista.

COLOMBAROLI, T. S. **Análise técnica, econômica e ecológica do uso de biogás em célula a combustível óxido sólido (SOFC)**. 2015. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

## **RESUMO**

A busca por fontes alternativas de geração de energia, menos agressivas ao meio ambiente e a base de combustíveis renováveis tem despertado grande interesse na comunidade científica. A utilização de células a combustível têm então ganhado espaço. A célula a combustível de óxido sólido SOFC destaca-se principalmente para fins estacionários, pois apresenta uma alta eficiência elétrica, por possibilitar o aproveitamento do calor liberado durante seu funcionamento e também pela capacidade de utilizar uma vasta gama de combustíveis. A produção do biogás através de resíduos para a geração de energia está consolidada em muitos países do mundo e inúmeros são os ganhos ecológicos da utilização deste. Nesta dissertação foi analisada a associação de célula a combustível de óxido sólido com um reformador a vapor de biogás. Através da reforma um gás de síntese (rico em hidrogênio) é obtido e encaminhado para a célula a combustível; uma câmara de combustão permite queimar o hidrogênio que não reagiu na célula e um recuperador de ar recicla parte do ar que não foi consumido na célula. Trocadores de calor também são utilizados para reaproveitar a energia contida nos gases de exaustão no processo e para a produção simultânea de água quente. A fim de avaliar a atratividade deste sistema foram realizadas análises de desempenho segundo as Leis da Termodinâmica, seguida de estudo econômico, baseada nas correntes de energia do sistema de cogeração. Em etapa final foi realizada a quantificação das emissões de poluentes do sistema, buscando a determinação do dióxido de carbono equivalente, do indicador de poluição e da eficiência ecológica do processo. Conclui-se que o sistema de cogeração proposto é uma opção interessante para geração de energia, apresentando bom desempenho energético e exergético. Em relação aos aspectos econômicos, o período de amortização do capital investido foi considerado alto, por se tratar de um sistema residencial; esse cenário deve mudar com a tendência de que as células a combustível compactas SOFC atinjam um menor valor com a difusão de seu uso, através do aumento do volume de produção dessas. Sobre o ponto de vista ambiental o sistema proposto apresenta baixos índices de emissões de poluentes.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biogás, Reforma a vapor, Células a combustível de óxido sólido, Análise técnica, Análise econômica, Análise ecológica.

COLOMBAROLI, T. S. **Technical, economic and ecological analysis of biogas in Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)**. Guaratingueta 79p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2015.

## **ABSTRACT**

The search for alternative sources of power generation, less harmful to the environment using renewable fuels has aroused great interest in the scientific community. The use of fuel cells has gained ground then. The Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) stands out especially for stationary purposes; it presents a high electrical efficiency by enabling use of the heat released during operation and also by the capacity to use a wide range of fuels. The production of biogas through waste to power generation is established in many countries of the world and there are many ecological gains in this use. This dissertation analyzed the association between a solid oxide fuel cell with a biogas steam reformer. By reforming a synthesis gas (hydrogen-rich) is obtained and sent to the fuel cell; a combustion chamber allows to burn hydrogen unreacted in the cell and an air recuperator recycles part of the air that has not been consumed in the cell. Heat exchangers are also used for recovering the energy contained in the exhaust gases in the process and the simultaneous production of hot water.

In order to evaluate the attractiveness of this system performance analyzes were conducted according to the Laws of Thermodynamics, then a economic study was performed based on energy currents of the cogeneration system. In the final step, the quantification of system pollutant emissions is made, seeking the determination of carbon dioxide equivalent, pollution indicator and ecological efficiency. It is concluded that the proposed cogeneration system is an interesting option for energy production, with good energy and exergetic performance. Regarding economic aspects, the payback period was considered high, since it is a residential system; this scenario should change, the trend that the compact SOFC reach a lower value with the spread of its use, by increasing the production volume of these. On the environmental point of view the proposed system presented low levels of pollutant emissions.

**KEY-WORDS:** Biogas, Steam reform, Solid Oxide Fuel Cell, Technical analysis, Economical analysis, Ecological analysis.

## SUMÁRIO

|       |                                                                                                 |    |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.    | INTRODUÇÃO .....                                                                                | 6  |
| 2.    | ESTUDO DA OBTENÇÃO, REFORMA E USO DE BIOGÁS EM SOFC .....                                       | 9  |
| 2.1   | Matéria-prima para o biogás .....                                                               | 10 |
| 2.1.1 | Resíduos Sólidos Urbanos.....                                                                   | 11 |
| 2.1.2 | Resíduos agrícolas, restos de alimentos e folhagens.....                                        | 13 |
| 2.1.3 | Produção animal.....                                                                            | 13 |
| 2.2   | Processo de obtenção do biogás (Biometanização) .....                                           | 14 |
| 2.2.1 | Fatores que afetam a digestão anaeróbica .....                                                  | 15 |
| 2.2.2 | Biodigestores .....                                                                             | 17 |
| 2.2.3 | Purificação do biogás .....                                                                     | 19 |
| 2.3   | Processos de Reforma do Biogás.....                                                             | 21 |
| 2.3.1 | Oxidação parcial.....                                                                           | 23 |
| 2.3.2 | Reforma seca ou com CO <sub>2</sub> .....                                                       | 23 |
| 2.3.3 | Reforma a vapor .....                                                                           | 24 |
| 2.3.4 | Reforma auto térmica .....                                                                      | 26 |
| 2.4   | Células A Combustível de Óxido Sólido - <i>Solid Oxide Fuel Cell</i> (SOFC) .....               | 27 |
| 2.4.1 | Células a combustível.....                                                                      | 27 |
| 2.4.2 | Células a combustível de óxido sólido .....                                                     | 30 |
| 2.4.3 | Descritivo de uma célula a combustível óxido sólido.....                                        | 31 |
| 2.4.4 | SOFC comercialmente disponíveis no mercado .....                                                | 33 |
| 3.    | METODOLOGIA DE ESTUDO E DESCRIÇÃO DO SISTEMA SOFC ASSOCIADA A REFORMADOR A VAPOR DE BIOGÁS..... | 38 |
| 3.1   | Descrição do Sistema.....                                                                       | 38 |
| 3.1.1 | Sistema de cogeração proposto .....                                                             | 38 |
| 3.1.2 | Cálculo das vazões mássicas no sistema reformador-caldeira .....                                | 40 |

|            |                                                              |           |
|------------|--------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1.3      | Escolha da célula a combustível de óxido sólido .....        | 43        |
| <b>3.2</b> | <b>Metodologia .....</b>                                     | <b>45</b> |
| 3.2.1      | Análise Técnica do Sistema Proposto .....                    | 45        |
| 3.2.2      | Análise econômica .....                                      | 56        |
| 3.2.3      | Análise de emissões de poluentes do sistema .....            | 60        |
| <b>4.</b>  | <b>DISCUSSÃO DE RESULTADOS .....</b>                         | <b>64</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Análise Técnica.....</b>                                  | <b>64</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Resultados da Analise exergoEconômica .....</b>           | <b>67</b> |
| <b>4.3</b> | <b>Eficiência Ecológica do Sistema Reformador-SOFC .....</b> | <b>70</b> |
| <b>5.</b>  | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                       | <b>71</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                      | <b>73</b> |

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFC - *Alkaline Fuel Cell*;

Abrelpe - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica;

BEN – Balanço Energético Nacional

CFCL - *Ceramic Fuel Cells Limited*

CHP - *Combined Heat and Power*

COMGAS - Companhia de Gás de São Paulo

DFC - Célula de Combustível Direto;

DMFC - Célula de Combustível de Metanol Direto;

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

FEM – Força Eletromotriz

GEE - Gases de Efeito Estufa

GOSE - Grupo de Otimização de Sistemas Energéticos;

ISM – *Integrated Stack Module*

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MiniETERA - Miniestação de Tratamento de Efluente e Reuso de Água

MCFC - *Molten Carbonate Fuel Cell*;

MP- Material Particulado

MPS - Material Particulado em Suspensão

pH - Potencial Hidrogeniônico

PAFC - *Phosphoric Acid Fuel Cell*;

PCI - Poder Calorífico Inferior

PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*;

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

S/C – *Steam to carbono ratio*

SOFC - *Solid Oxide Fuel Cell*;

TC - Trocador de calor;

UNESP - Universidade Estadual Paulista;

## NOMENCLATURA

$C_{AQ}$  - Custo de produção de água quente na cogeração [US\$/kWh];  
 $C_{comb}$  - Custo do combustível [US\$/kWh];  
 $C_{EL}$  - Custo de geração de energia elétrica na cogeração [US\$/kWh];  
 $C_{\dot{W}_{aux}}$  - Custo do trabalho auxiliar [US\$/kWh];  
 $CH_4$  – Metano [-]  
 $CO$  – Monóxido de Carbono [-];  
 $CO_2$  - Dióxido de Carbono [-];  
 $c_p$  - Calor específico à pressão constante [kJ/kg.K];  
 $C_{Sist}$  - Custo anual do sistema de células a combustível [US\$/h];  
 $e$  - Carga Elementar [C]  
 $e^-$  - elétron [-];  
 $E_p$  - Potência elétrica produzida [kW];  
 $ex$  - Exergia específica [kJ/kg];  
 $ex_e$  - Exergia específica de entrada [kJ/kg];  
 $ex_s$  - Exergia específica de saída [kJ/kg];  
 $\dot{E}_x$  - Corrente de exergia [kW];  
 $F$  - Constante de Faraday [F]  
 $f$  - Fator de anuidade [1/ano];  
 $f_{CM}$  - Fator de Conversão Monetário [R\$/ US\$];  
 $g$  - Constante gravitacional [m/s<sup>2</sup>];  
 $G$  - Energia Livre de Gibbs [kJ/mol];  
 $H$  - Período anual de operação [h/ano];  
 $H_2$  - Hidrogênio [-];  
 $H_2S$  - Ácido Sulfídrico [-];  
 $H_2O$  - Água [-];  
 $h$  - Entalpia específica [kJ/kg];  
 $h_e$  - Entalpia específica de entrada [kJ/kg];  
 $h_s$  - Entalpia específica de saída [kJ/kg];  
 $\bar{h}_f$  - Entalpia específica de formação [kJ/kg];  
 $h_0$  - Entalpia específica no estado morto [kJ/kg];

$i$  – Corrente elétrica (A);  
 $Inv_{Cel}$  - Investimento no Sistema de Células a Combustível [US\$];  
 $Inv_{TC}$  - Investimento no Trocador de Calor [US\$];  
 $k$  - fator de amortização do capital investido [anos];  
 $\dot{m}$  - Vazão mássica [kg/s];  
 $\dot{m}_e$  - Vazão mássica de entrada [kg/s];  
 $\dot{m}_s$  - Vazão mássica de saída [kg/s];  
 $MM$  – Massa Molar [kg/kmol]  
 $n$  - Número de mols [-];  
 $\dot{n}$  - Vazão molar [mol/s];  
 $N_2$  – Nitrogênio [-];  
 $N_a$  . Número de Avogadro [ $e^-$ /mol];  
 $Ni$ -YSZ - Níquel com ítrio estabilizado em Zircônia [-];  
 $NO_x$  – Óxidos de Nitrogênio [-];  
 $O_2$  – Oxigênio [-];  
 $P$  - Pressão [kPa];  
 $PCI$  - Poder calorífico inferior do combustível [kJ/kg];  
 $P_{Biogás}$  - Preço do Biogás [US\$/kWh];  
 $P_{EL}$  - Preço da Tarifa de referência [US\$/kWh];  
 $q$  - Fator de incorporação de taxa de juros [-];  
 $\dot{Q}$  - Taxa de transferência de calor [kW];  
 $r$  - Taxa anual de juros [%];  
 $R$  - Constante universal dos gases [kJ/kg . K];  
 $s$  - Entropia específica [kJ/kg . K];  
 $SO_2$  - Dióxido de Enxofre [-]  
 $T$  - Temperatura [K ou °C];  
 $V$  - Volume [ $m^3$ ];  
 $W_{aux}$  – Trabalho auxiliar [W];  
 $W_{util}$  – Trabalho útil [W];  
 $\dot{W}$  - Potência referente ao trabalho [kW];  
 $Z_0$  - altura de referência inicial [m];  
 $Z$  - altura de referência final [m];  
 $ZrO_2$  - Óxido de Zircônia [-];

## SÍMBOLOS GREGOS

- $\alpha$  - coeficiente de transferência de carga [-];
- $\delta$  - razão de calor específico [-];
- $\Delta G$  - Diferença de energia de Gibbs [kJ/mol];
- $\Delta \overline{g}_f$  - Diferença de energia de Gibbs de Formação [kJ/mol];
- $\Delta H$  - Diferença de entalpia [kJ/mol];
- $\Delta h_f$  - Entalpia de Formação [kJ/kmol]
- $\Delta S$  - Diferença de entropia [kJ/kg.K];
- $\varepsilon$  – Eficiência ecológica [-]
- $\delta_{ar}$  - Razão de calor específico do ar
- $\varphi$  - Fator de Manutenção [%];
- $\phi$  – Razão entre exergia química e PCI de um combustível;
- $\pi_g$  - Indicador de poluição [kg/MJ]
- $\lambda$ - Excesso de ar [-];
- $\eta_{bomba}$  - Eficiência da bomba [%];
- $\eta_{comp}$  - Eficiência do compressor [%];
- $\eta_{I_{el}}$  - Eficiência de Geração de Eletricidade de 1ª Lei [%];
- $\eta_{I_{term}}$  - Eficiência térmica de 1ª Lei
- $\eta_{I_{global}}$  - Eficiência global de 1ª Lei
- $\psi$  - Eficiência Racional [%].

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Matriz energética brasileira (EPE, 2014).....                                                                                                | 7  |
| Figura 2: Consumo de Energia por Fonte (EPE, 2014).....                                                                                                | 8  |
| Figura 3: Biodigestores presentes no campus da UNESP em Guaratinguetá.....                                                                             | 10 |
| Figura 4: Geração de RSU / crescimento população urbana no Brasil (ABRELPE, 2012) ..                                                                   | 12 |
| Figura 5: Etapas do processo de biogásificação adaptado de (PATIL et al., 2011) .....                                                                  | 15 |
| Figura 6: Biodigestor modelo chinês (EMAS, 2015).....                                                                                                  | 18 |
| Figura 7: Biodigestor modelo indiano (EMBRAPA, 2015).....                                                                                              | 18 |
| Figura 8: Biodigestor modelo marinha.....                                                                                                              | 19 |
| Figura 9: Esquema de captação de impurezas do biogás através de colunas de adsorção (SILVA, 2009).....                                                 | 20 |
| Figura 10: Imagens de MEV de deposição de carbono em <i>cermets</i> de Níquel (TAKEGUCHI et al., 2002).....                                            | 21 |
| Figura 11: Diagrama ternário C-H-O com fronteira de deposição de carbono em uma célula a combustível de óxido sólido (WONGCHANAPAI et al., 2013) ..... | 22 |
| Figura 12: Típica Célula a Combustível [Adaptado de (BREEZE, 2005)] .....                                                                              | 29 |
| Figura 13: Conjunto de componentes de uma SOFC (CAMBRIDGE, 2015).....                                                                                  | 31 |
| Figura 14: Módulos de células a combustível (BLOOMENERGY, 2015).....                                                                                   | 35 |
| Figura 15: Conjunto de células (SUNFIRE, 2015) .....                                                                                                   | 36 |
| Figura 16: Módulo integrado de células (ISM) (SUNFIRE, 2015).....                                                                                      | 36 |
| Figura 17: Módulo de célula a combustível (CFCL, 2015).....                                                                                            | 37 |
| Figura 18: Sistema de cogeração reformador/SOFC [adaptado de (LINDERMEIR et al., 2012)] .....                                                          | 38 |
| Figura 19: Produtos da reforma a vapor de biogás para S/C=1,5 vs temperatura de reforma. Código STANJAN.....                                           | 40 |
| Figura 21: Comportamento da FEM em relação a temperatura de operação da célula a combustível de óxido sólido para o sistema proposto .....             | 64 |
| Figura 22: Custo de geração de eletricidade vs investimento no sistema de células a combustível.....                                                   | 67 |
| Figura 23: Gráfico custo de geração de eletricidade vs taxa de juros .....                                                                             | 68 |
| Figura 24: Gráfico custo de água quente vs investimento em células a combustível .....                                                                 | 68 |
| Figura 25: Receita Anual Esperada vs Investimento no sistema de células a combustível.....                                                             | 69 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Quantidades de diferentes de insumos para a produção de 1 m <sup>3</sup> de Biogás (BARREIRA, 2011) .....                                               | 11 |
| Tabela 2: Índice de produção de RSU per capita no Brasil (ABRELPE, 2012) .....                                                                                    | 12 |
| Tabela 3: Capacidade de produção de biogás das principais culturas de animais no Brasil (BARREIRA, 2011) .....                                                    | 14 |
| Tabela 4: Eficiências e custos das principais tecnologias de obtenção de Hidrogênio (T-RAISSI; BLOCK, 2004) .....                                                 | 24 |
| Tabela 5: Principais células a combustíveis disponíveis e suas características (WENDT et al., 2000).....                                                          | 27 |
| Tabela 6: Incentivos energéticos nos Estados Unidos (FCT, 2013).....                                                                                              | 34 |
| Tabela 7: Substâncias, temperatura, pressão e vazões do sistema proposto.....                                                                                     | 39 |
| Tabela 8: Modelos de Células a Combustível de Óxido Sólido disponíveis Comercialmente                                                                             | 43 |
| Tabela 9: Características da célula Sunfire/Staxera (SUNFIRE, 2015) .....                                                                                         | 44 |
| Tabela 10: Exergias padrões para os as substâncias envolvidas no sistema (SZARGUT et. al. 1988).....                                                              | 52 |
| Tabela 11: Concentrações molares das substâncias para cada ponto do sistema .....                                                                                 | 52 |
| Tabela 12: Valor do investimento: preço FOB e preço CIF .....                                                                                                     | 56 |
| Tabela 13: Origem e riscos a saúde humana dos principais poluentes que agredem a atmosfera adaptado de (ARBEX et al., 2012) (VILLELA; SILVEIRA, 2007) .....       | 61 |
| Tabela 14: Resultados obtidos relevantes à célula a combustível de óxido sólido .....                                                                             | 64 |
| Tabela 15: Eficiências do sistema proposto .....                                                                                                                  | 65 |
| Tabela 16: Entalpia, entropia e exergia dos pontos do sistema .....                                                                                               | 65 |
| Tabela 17: Exergias de entrada e saída, irreversibilidades e eficiência racional dos componentes do sistema .....                                                 | 66 |
| Tabela 18: Resultados de emissões de (CO <sub>2</sub> ) e , indicador de poluição ( $\pi g$ ) e eficiência ecológica ( $\varepsilon$ ) no sistema proposto: ..... | 70 |

## 1. INTRODUÇÃO

O mundo tem passado por grandes transformações, as altas taxas de crescimento populacional aliadas aos fenômenos do capitalismo e da globalização gerou uma sociedade extremamente consumista, focada no bem estar próprio, alheia às consequências e transformações que este tipo de comportamento gera no planeta.

Há duzentos anos havia um bilhão de habitantes em nosso planeta, este número chega sete bilhões e a previsão é que até 2050 atingiremos a marca de dez bilhões de seres humanos. [UNFPA-ONU, 2014]. Ao mesmo tempo em que se cresce a população mundial, consequentemente aumenta-se o consumo e a geração de resíduos, tanto industriais quanto domésticos.

O desenvolvimento econômico está estreitamente associado ao aumento da demanda energética, a transformação e disponibilização de energia atende a uma necessidade crescente de consumo. Deste modo os sistemas de energia são a base para o desenvolvimento da sociedade e a supremacia econômica dos países depende significativamente dos métodos de geração, transformação e uso da energia.

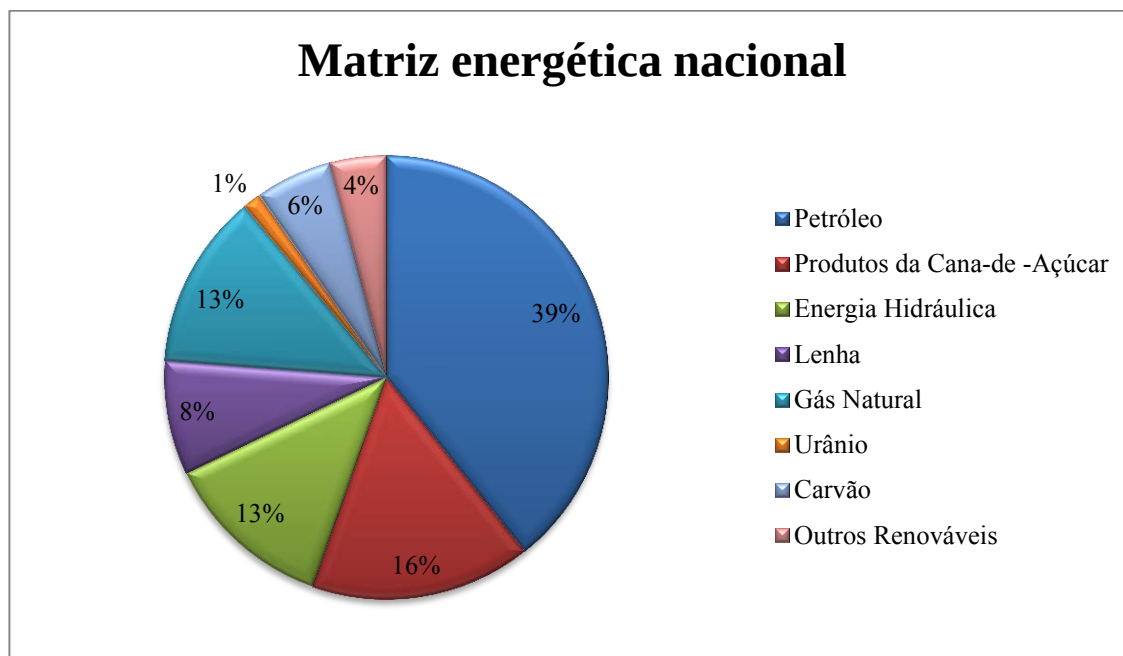
A geração de energia tende a um futuro de mudanças, as fontes tradicionais (petróleo e carvão), além de potencialmente poluidoras, não são renováveis. Apesar das disparidades naturais encontradas em todo o globo terrestre, a disseminação dos combustíveis fósseis atingiu até mesmo países que não disponibilizavam grandes quantidade de tais recursos, logo o alicerce da matriz energética mundial tem se baseado na utilização destes combustíveis de origem não renovável, cuja queima emite gases poluentes.

Fontes mais limpas e de origem renovável vêm ganhando espaço, mas ainda representam uma parcela relativamente pequena da matriz energética mundial. O Brasil tem se destacado entre os países que mais utilizam energias renováveis, aproveitando-se das forças proveniente das águas através de hidrelétricas e utilizando fontes como a biomassa e as energias eólica e solar. Todavia, o uso de fontes não renováveis chega a 54% no país, destes 41% são derivados de petróleo, considerando-se o consumo total de energia. Estes números são resultados, principalmente, da utilização de hidrocarbonetos como combustíveis e mostram a grande dependência energética do nosso país pelo petróleo. Apesar de grande produtor de petróleo e ter alcançado autossuficiência na produção de hidrocarbonetos em 2006, o Brasil teve de importar 9% do que foi consumido no país em 2012 (EPE, 2014)

A Matriz Energética é uma representação quantitativa da oferta de energia, ou seja, da quantidade de recursos energéticos oferecidos por um país ou por uma região. A configuração

de cada matriz energética varia de acordo com as características de cada país, tendo em base os recursos disponíveis em seu território. A matriz energética brasileira é mostrada na Figura 1:

Figura 1: Matriz energética brasileira (EPE, 2014)



Tratando-se de energia elétrica, a maior parte da energia gerada é proveniente de usinas hidrelétricas, correspondendo a cerca de 66% da geração total de energia entre centrais geradoras, pequenas centrais e usinas hidrelétricas (BIG-ANEEL, 2015). Grandes centrais defrontam com o inconveniente das perdas por transmissão, Queiroz (2010) mostra que estas perdas em algumas distribuidoras superam 10%.

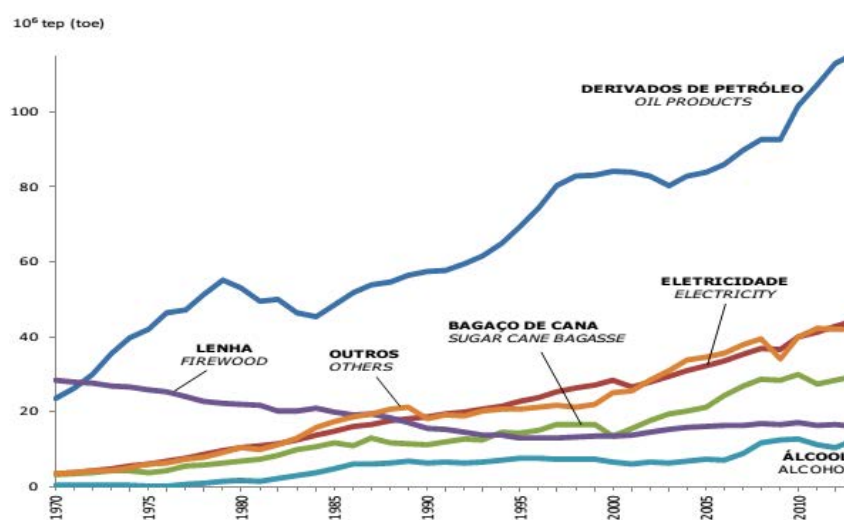
Apesar do grande potencial hídrico do Brasil, esta forma de geração é dependente de fatores sazonais, como as chuvas. Em períodos de estiagem, a falta de chuvas acarreta na ativação das usinas termoeletricas que utilizam combustíveis fósseis para a geração de energia elétrica, aumentando a dependência destas fontes e podendo comprometer o abastecimento de energia nas cidades.

A geração para o uso localizado contribui fortemente para a redução destas perdas na distribuição, podendo até mesmo eliminá-las, além de prover uma significativa melhora na qualidade da energia local, garantindo maior estabilidade e confiabilidade. As usinas eólicas e solares, as quais apresentam grande potencial pela características climáticas do Brasil, são exemplos deste tipo de geração. Nesta última década, a utilização destas fontes apresentou

grande aumento, com destaque para o nordeste, que dispõe de excelente intensidade solar e eólica durante grande parte do ano.

A Figura 2 mostra a evolução do consumo de energia por fonte no Brasil. A biomassa ganhou grande destaque na matriz energética brasileira devido principalmente aos produtos da cana-de-açúcar como álcool e o bagaço de cana. A criação dos “carros flex”, automóveis movidos a diferentes tipos de combustível, contribuiu para a diminuição do consumo de gasolina ao utilizar o etanol como substituto. O bagaço de cana é o principal insumo energético de usinas produtoras de açúcar e etanol, sendo suficiente para o abastecimento tanto de processos como para consumo interno; em caso de excedente, este é vendido às concessionárias. (EPE, 2014)

Figura 2: Consumo de Energia por Fonte (EPE, 2014)



O biogás é também um tipo de biomassa muito pouco explorado no Brasil, mas já difundido e estabelecido em diversas regiões do planeta. É uma fonte amplamente disponível, renovável, e ao se aproveitar de resíduos ainda contribui com o meio ambiente. Pode ser queimado ou utilizado em outros dispositivos de geração de energia, como, por exemplo, células a combustível.

A reciclagem de resíduos muitas vezes está ligada somente a metais como o alumínio e papéis, sendo que os resíduos orgânicos, na maioria das vezes, são destinados ao lixão, tornando-se perigosos e podendo contaminar lençóis freáticos e provocar doenças. Estes resíduos não aproveitados podem produzir o biogás. Outro ganho ambiental é a conservação de rios e lagoas ao evitar o despejo de esgoto, utilizando-o para a geração de energia.

As peculiaridades do biogás e das células a combustíveis são abordadas com maior destaque nos próximos capítulos.

## 2. ESTUDO DA OBTENÇÃO, REFORMA E USO DE BIOGÁS EM SOFC

Biogás é a designação dada ao gás produzido através da decomposição da matéria orgânica pela ação de bactérias na ausência de oxigênio e em condições adequadas de temperatura, umidade e acidez. Constitui-se principalmente de gás metano ( $\text{CH}_4$ ) e gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), além de ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), nitrogênio, água e amônia (em menores proporções).

O biogás apresenta-se como um combustível bastante interessante para aplicações em sistemas com células a combustível, principalmente para células de alta temperatura como as células de óxido sólido (SOFC). É um combustível renovável, pois deriva da biomassa, e diferencia-se por apresentar apenas o metano como hidrocarboneto, enquanto que o gás natural apresenta em sua composição compostos como o etano, propano e outros hidrocarbonetos de cadeia maior. O gás carbônico presente no biogás pode atuar como um agente na reforma do metano; ao reagir com este composto, há produção de hidrogênio e monóxido de carbono na chamada reforma seca do metano. (VAN HERLE et al., 2004)

A produção do biogás é feita através da biodigestão de matéria orgânica advinda de dejetos de animais, resíduos vegetais como a biomassa, lixos orgânicos, efluentes e qualquer outra substância que apresente essencialmente compostos de carbono.

O Potencial de geração de biogás a partir de resíduos sólidos no Brasil, considerando apenas resíduos orgânicos, pode chegar à  $9 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{ano}$ , o qual, se aproveitado através da queima, pode gerar 289,13 MW e deixar de emitir  $4 \times 10^6$  toneladas de carbono por ano na atmosfera, cerca de 10 vezes menos do que é emitido através de aterros onde o biogás é liberado diretamente para a atmosfera. (LINO; ISMAIL, 2012). Em outro estudo sobre o potencial de geração de energia elétrica a partir de aterros sanitários, constatou-se que o biogás pode contribuir com cerca de 15% da energia elétrica utilizada no Brasil. (MAMBELI BARROS et al., 2014)

Em seu trabalho Farhad et al. (2010) fizeram simulações para diferentes configurações de plantas de cogeração de calor e potência (CHP) para uso residencial, realizando a reforma do biogás proveniente de estação de tratamento de esgoto em células a combustível de óxido sólido e obtiveram uma média de eficiência elétrica de 40%.

O Grupo de Otimização de Sistemas Energéticos (GOSE) tem realizado projetos na área de produção de biogás, destacando-se a Miniestação de Tratamento de Efluente e Reuso de Água (MiniETERA) no Campus da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (UNESP), que tem como intuito promover o saneamento ambiental de esgoto e aproveitar a energia do

biogás produzido, diminuindo o impacto ambiental causado pelo descarte *in natura* de esgoto nos corpos d'água e da emissão de biogás na atmosfera (LAMAS et al., 2010).

Os biodigestores presentes no campus de Guaratinguetá são mostrados na Figura 3:

Figura 3: Biodigestores presentes no campus da UNESP em Guaratinguetá



## 2.1 MATÉRIA-PRIMA PARA O BIOGÁS

Toda e qualquer matéria orgânica rica em carbono pode ser utilizada na produção do biogás. Há assim muitas possibilidades para produção deste combustível, destacando-se o uso de esterco de criação de animais, resíduos de abatedouros, sobras de comidas, resíduos de grãos, resíduos de cervejaria, capins, soro de queijo, lixo urbano, esgoto, papéis entre outros.

Na Tabela 1 são exibidas quantidades de diferentes insumos para a produção de 1 m<sup>3</sup> de biogás:

Tabela 1: Quantidades de diferentes de insumos para a produção de 1 m<sup>3</sup> de Biogás  
(BARREIRA, 2011)

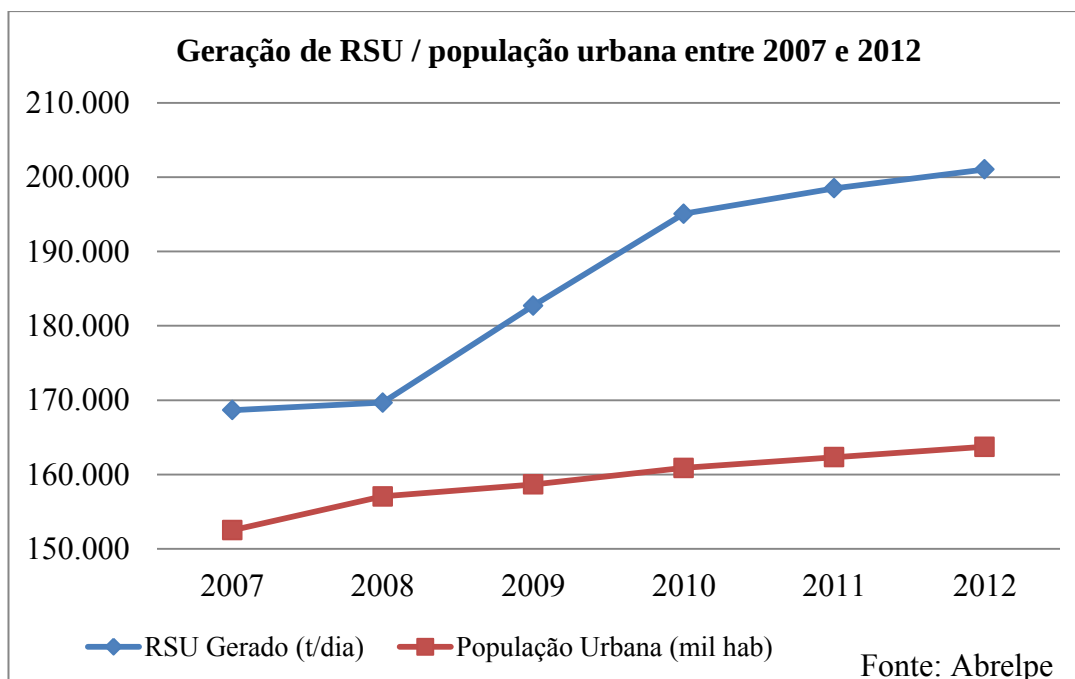
| Insumos                      | Quantidade<br>(kg) |
|------------------------------|--------------------|
| Esterco fresco de vaca       | 25                 |
| Esterco seco de galinha      | 5                  |
| Esterco de porco             | 12                 |
| Plantas ou cascas de cereais | 25                 |
| Lixo                         | 20                 |

### 2.1.1 Resíduos Sólidos Urbanos

Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) é o termo usado para denominar o conjunto de todos os tipos de resíduos gerados nas cidades e coletados pelo serviço municipal. A Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2012) é a principal empresa brasileira de coleta de dados sobre a destinação de RSU no país. Em seus panoramas, foi relatado que a quantidade de lixo produzida nas cidades brasileiras teve crescimento superior à taxa de crescimento populacional urbano no país, ou seja, a cada ano a população tem produzido mais lixo.

O gráfico da Figura 4 demonstra este comportamento, no qual se pode verificar que o crescimento na produção de lixo, expressa em toneladas de RSU por dia, é mais acentuado que o crescimento populacional urbano brasileiro.

Figura 4: Geração de RSU / crescimento população urbana no Brasil (ABRELPE, 2012)



Este cenário fica mais nítido ao analisar a quantidade de lixo produzida por pessoa a cada dia no Brasil. O Índice de produção de RSU per capita é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Índice de produção de RSU per capita no Brasil (ABRELPE, 2012)

| Ano  | Índice de Produção de RSU<br>per capita | Variação |
|------|-----------------------------------------|----------|
|      | (kg/habitante/dia)                      | (%)      |
| 2008 | 1,080                                   | -        |
| 2009 | 1,152                                   | 6,67     |
| 2010 | 1,213                                   | 5,30     |
| 2011 | 1,223                                   | 0,82     |
| 2012 | 1,228                                   | 0,41     |

Pela Tabela 2, constata-se que nos últimos anos a produção diária de resíduos sólidos pela população urbana tem aumentado ano após ano. Há, então, uma crescente necessidade do reaproveitamento do lixo urbano, tendo em vista os impactos ao meio ambiente e também à saúde humana.

### **2.1.2 Resíduos agrícolas, restos de alimentos e folhagens**

Os resíduos agrícolas são uma ótima matéria-prima para a fermentação anaeróbia, pois, muitas vezes, possuem mais biogás que os resíduos animais na mesma fermentação. Contudo, deve-se atentar para a presença de pesticidas ou herbicidas, uma vez que estes impedem o desenvolvimento das bactérias metanogênicas. Restos de colheitas como cascas de cereais como o arroz e o trigo, que são produzidos em grande quantidade e não são consumidos oferecem uma boa opção para a produção de biogás. (ANASTÁCIO, 2010)

No Brasil, o vinhoto tem despertado o interesse dos pesquisadores para a produção de biogás. Este insumo é um resíduo da indústria sucroalcooleira, resultante do processo de destilação do mosto para produção de álcool. O despejo desse efluente, sem tratamento prévio, em rios já representou um grande problema ambiental. (GRANATO; SILVA, 2002)

Os principais restos de alimentos domésticos como arroz, vegetais, carnes, ovos, entre outros, são substratos orgânicos facilmente biodegradáveis e apresentam bons níveis de conversão em biogás (ZHANG et al., 2014). Folhagens como capins, gramas e restos de jardim são amplamente disponíveis e também são ótimas possibilidades. (BROWN; LI, 2013)

### **2.1.3 Produção animal**

A produção de biogás através de resíduos das culturas de animais é amplamente estudada em todo mundo e já é bastante avançada em diversos países. Os dejetos animais são considerados ótimos insumos para biodigestores por já saírem dos intestinos carregados de bactérias anaeróbias. (BONTURI; DIJK, 2012)

O Brasil destaca-se mundialmente na produção animal, sendo o líder em exportações de carne bovina e, também, um grande criador de aves e de suínos. Esta característica lhe garante uma grande capacidade de produção de biogás (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2014)

Na Tabela 3 é mostrada a capacidade de produção de biogás a partir de dejetos da criação de animais:

Tabela 3: Capacidade de produção de biogás das principais culturas de animais no Brasil (BARREIRA, 2011)

| Tipo de Cultura | Produção Diária<br>(kg/animal) | Produção de Biogás<br>(m <sup>3</sup> /ton) |
|-----------------|--------------------------------|---------------------------------------------|
| Bovinocultura   | 15                             | 270                                         |
| Suinocultura    | 2,25                           | 560                                         |
| Equinocultura   | 10                             | 260                                         |
| Ovinocultura    | 2,8                            | 250                                         |
| Avicultura      | 0,18                           | 285                                         |

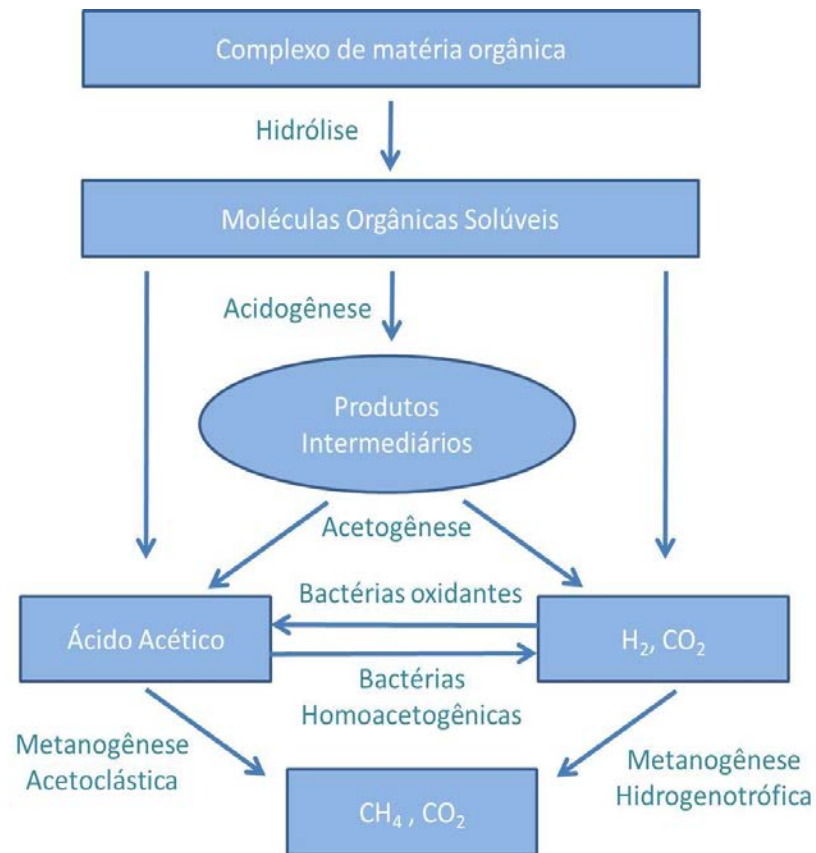
Além da produção de energia através do uso do biogás, há também o ganho ecológico ao evitar-se a eliminação de resíduos no meio ambiente. Há, ainda, a possibilidade da utilização dos efluentes dessas criações (os quais apresentam grande poder poluente). Como exemplo, os provenientes dos abatedouros de aves, por serem compostos, principalmente, por gorduras, sangue, conteúdo visceral e pequenos pedaços de carcaças. A biodigestão anaeróbia demonstra ser um eficiente sistema de tratamento e reciclagem, uma vez que os nutrientes contidos no efluente garantem a sobrevivência e reprodução dos micro-organismos presentes durante o processo, permitindo que ocorra a degradação da fração orgânica não estável e, portanto, poluente, até a forma estável (OLIVEIRA et al., 2011). No trabalho proposto por Amaral et al., (2000) mostrou-se a eficiência deste processo que apresentou redução acima de 99,0% para os coliformes totais e fecais provenientes da criação de aves.

## 2.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BIOGÁS (BIOMETANIZAÇÃO)

A digestão anaeróbia, também chamada de biogasificação, consiste em um conjunto de processos em que os microorganismos degradam a matéria orgânica na ausência de gás oxigênio.

Patil et al. (2011) descrevem os mecanismos que envolvem a ação de diferentes bactérias, um esquema é mostrado na Figura 5 apontando as etapas do processo de biogasificação:

Figura 5: Etapas do processo de biogásificação adaptado de (PATIL et al., 2011)



Hidrólise: consiste na quebra das ligações moleculares complexas como carboidratos, proteínas e lipídios dando origem à moléculas orgânicas solúveis como os aminoácidos, ácidos graxos e açúcares.

Acidogênese: as substâncias resultantes da hidrólise são transformadas por bactérias fermentativas em produtos intermediários (ácidos graxos voláteis) como ácidos propanoico, ácido butanoico, ácido láctico e álcoois.

Acetogênese: o material resultante da acidogênese é transformado em ácido acético, hidrogênio e gás carbônico através da ação de bactérias.

Metanogênese: ácido acético, hidrogênio e gás carbônico são transformadas em metano.

### 2.2.1 Fatores que afetam a digestão anaeróbica

Durante a produção do biogás, Weiland (2010) definiu os principais fatores e condições a ser considerados para um bom rendimento e produção de biogás:

### **Temperatura**

As milhares de bactérias coexistentes durante o processo de biodigestão trabalham em temperaturas diferentes uma das outras. Cada grupo de bactérias possui uma temperatura ideal de trabalho, em que sua eficiência é maior. A maior parte das bactérias na metanogênese trabalha em uma temperatura de aproximadamente 39°C. Variações nessa temperatura podem até anular quase que completamente a produção de biogás de um sistema.

### **Acidez (pH)**

A acidez segue pelo mesmo princípio da temperatura. Cada grupo de bactérias possui seu ponto ideal de acidez. Nas fases da hidrólise e da acidogênese o pH ideal fica em torno de 5,2 à 6,3. Nas fases de acetogênese e metanogênese, o pH ideal fica entre 6,5 à 8.

### **Homogeneidade do substrato**

A eficiência na geração de biogás tem sua íntima ligação com o processo de mistura do substrato. Quando o substrato não é misturado adequadamente, tende a formar camadas de acordo com a densidade da mistura. Devido à diferença de densidade, grande parte das bactérias tende a se acumular no fundo do fermentador, enquanto que a maior parte do substrato fica na parte de cima. A diminuição do contato entre as bactérias e o substrato, pode afetar vigorosamente a geração de biogás.

### **Concentração de oxigênio**

Conforme Patil et. Al 2011 detalham em seu estudo, as bactérias da metanogênese trabalham na completa ausência de oxigênio. Os mais baixos índices de concentração de oxigênio já podem reduzir significativamente a ação dessas bactérias. Por isso é de extrema importância um perfeito isolamento dos fermentadores.

### 2.2.2 Biodigestores

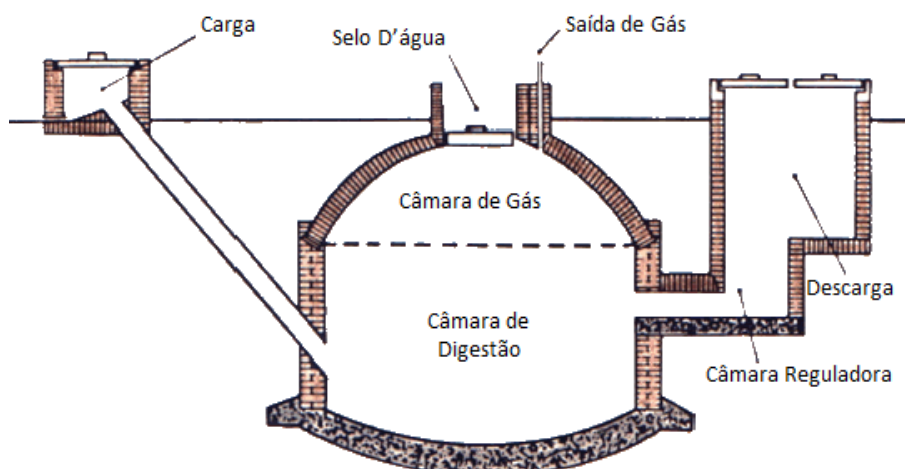
Os biodigestores são, atualmente, os principais dispositivos de geração de biogás. Sua ampla utilização se deu principalmente por meio de dois países, que, por suas diferentes necessidades, desenvolveram os tipos de biodigestores mais utilizados até hoje.

A China, país mais populoso do mundo, enfrentou um grande problema de abastecimento de alimentos no meio século XIX: o aumento da produtividade através da mecanização da atividade e do uso de implementos agrícolas poderia gerar problemas sociais como o desemprego, tendo em vista o grande número de pequenos produtores que viviam da agricultura neste país. A produção de fertilizantes através de biodigestores aumentou a produtividade das colheitas e possibilitou o cultivo de alimentos nos mais remotos pontos daquele país, além de descentralizar a produção de energia (JORGE, 2004).

Diferentemente dos chineses, os indianos não possuíam autossuficiência em petróleo e a meta principal ao se desenvolver os modelos indianos de biodigestores foi a produção de biogás para geração de energia, levando energia à população de difícil acesso. O primeiro biodigestor foi construído no meio do século XVIII, mas este modelo popularizou-se apenas no século seguinte com a criação da primeira usina de esterco dando origem ao *Gobar Gas Institute* responsável pela difusão do biodigestor em toda a Índia.(JORGE, 2004)

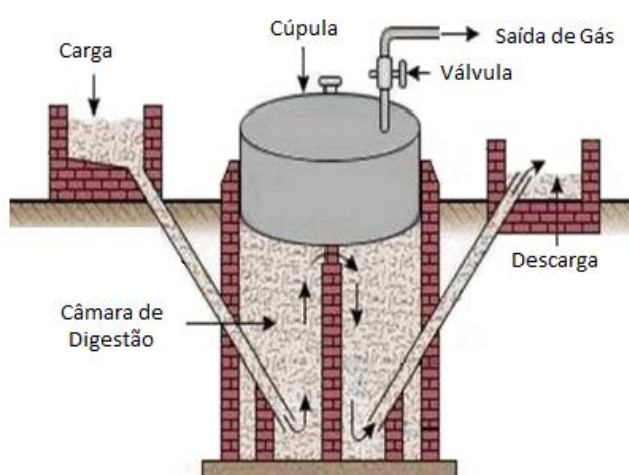
As diferenças entre o modelo chinês e o indiano não são muito expressivas; o detalhe mais significativo refere-se à cúpula do gasômetro, região onde fica armazenado o biogás gerado pela fermentação. O modelo chinês (Figura 6) é um sistema simples e barato: apresenta cúpula fixa (parede externa que delimita a câmara de gás) e possui uma espécie de válvula semelhante a uma tampa que, por sua vez, é pressionada por um depósito de água, formando um selo d'água. Esta configuração exige que se esgote o gás com mais frequência evitando, assim, o desperdício. (BARREIRA, 2011)

Figura 6: Biodigestor modelo chinês (EMAS, 2015)



O modelo indiano possui um sistema mais sofisticado, com uma cúpula móvel que se eleva em torno de uma guia de metal à medida que se produz biogás. Esta cúpula funciona como um verdadeiro gasômetro, utilizando de seu peso para comprimir o gás estocado. A adição de pesos especiais nesta cúpula aumenta a pressão, resultando em uma maior velocidade de saída do biogás. (BARREIRA, 2011). A Figura 7 mostra um sistema de biodigestor indiano:

Figura 7: Biodigestor modelo indiano (EMBRAPA, 2015)

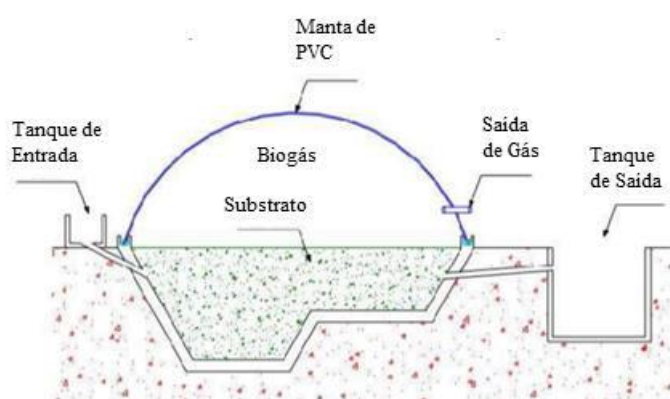


O modelo indiano apresenta um bom isolamento em suas paredes com sua cúpula metálica, não permitindo perdas de gás, enquanto que o modelo chinês apresenta dificuldade em manter-se estanque e, por isso, deve ser protegido com materiais impermeáveis e não porosos. Contudo, o isolamento térmico do sistema chinês mostra-se mais eficaz. As perdas de calor que ocorrem na câmara de gás metálica podem ser um grande problema em climas

frios devido à necessidade de se manter a temperatura nas condições favoráveis a fermentação.(BARREIRA, 2011)

O Brasil apresenta outro modelo de biodigestor, desenvolvido na década de 70 pela marinha ilustrado na Figura 8, cujo objetivo é o aumento de produtividade de biogás. Neste projeto utiliza-se de um plástico maleável como cúpula que infla conforme a produção de biogás, o mesmo plástico também reveste as paredes de alvenaria. O modelo é mais raso e longo, garantindo uma produção maior de biogás por massa fermentada e é indicado para projetos industriais e agroindustriais de maior porte.(LINDEMEYER, 2008)

Figura 8: Biodigestor modelo marinha



### 2.2.3 Purificação do biogás

O biogás produzido em biodigestores precisa ser purificado a fim de elevar o seu poder calorífico e remover os subprodutos gerados no processo de fermentação: água e gás carbônico. Outra substância indesejada que muitas vezes está presente no biogás é o gás sulfídrico ( $H_2S$ ), que, além de tóxico e nocivo à saúde humana, é também altamente corrosivo e pode afetar o rendimento e a vida útil de motores ou células a combustível (OLIVEIRA, 2009).

Diversos métodos podem ser utilizados para a purificação do biogás, podendo ser divididos em métodos físico-químicos, como a purificação por membrana, a lavagem de gás (*water scrubbing*), criogenia e a purificação por adsorção. Há, também, métodos que envolvem processos biológicos através do consumo de contaminantes por organismos vivos, como bactérias oxidantes, que funcionam como biofiltros eliminando o enxofre do biogás. A

purificação do biogás por adsorção é um método amplamente utilizado em todo o mundo, e apresenta sistemas simples e de fácil operação. Consiste basicamente na remoção dos contaminantes por meio de colunas de adsorção que utilizam materiais adsorventes como carvão ativado, gel de sílica, alumina, os quais possuem boa capacidade de retenção de umidade (MIYAWAKI, 2014).

A Figura 9 exemplifica como é realizada a purificação. O biogás é inserido pelo fundo da coluna de adsorção e o material adsorvente fixa as impurezas até sua total saturação, neste ponto o gás é transferido para outra coluna de adsorção despressurizada até a pressão atmosférica e posteriormente próxima do vácuo. Esta, então, é pressurizada até a pressão de adsorção, ficando novamente saturada. O processo contém geralmente quatro colunas de adsorção e o gás que sai de cada reservatório, também chamado de biometano, apresenta a cada coluna uma maior concentração de  $\text{CH}_4$ , podendo atingir níveis de pureza de até 97%.(SILVA, 2009)

Figura 9: Esquema de captação de impurezas do biogás através de colunas de adsorção (SILVA, 2009)

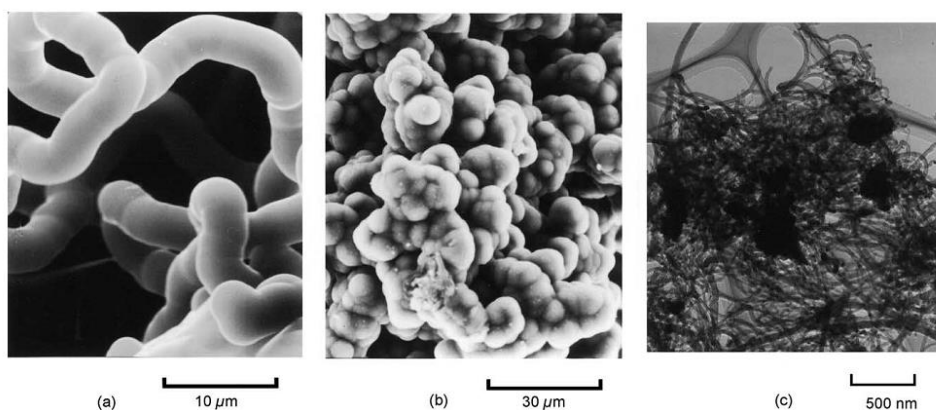


## 2.3 PROCESSOS DE REFORMA DO BIOGÁS

Os processos de reforma têm contribuído efetivamente para a maior utilização das células a combustível, pois, através destes processos, aumentam as possibilidades da utilização de combustível nestes dispositivos, além de minimizar problemas característicos dessas células.

Um grande empecilho encontrado nos diferentes tipos de células a combustível que existem é a necessidade de se ter uma homogeneidade nos insumos utilizados em sua alimentação. As células de baixa temperatura como, por exemplo, as células de membrana polimérica, admitem apenas gás hidrogênio com alta pureza; por outro lado, as células de alta temperatura admitem composições mais diversificadas, sendo utilizados, principalmente, combustíveis derivados de hidrocarbonetos, por possuírem alto teor de hidrogênio. Porém, esta utilização resulta muitas vezes na formação de camadas de carbono sólido no ânodo, fenômeno conhecido como deposição de carbono. A deposição de carbono reduz drasticamente o desempenho eletroquímico da célula, pois diminui a área eletroquimicamente ativa, resultando em um aumento na resistência de polarização e podendo causar danos micro estruturais irreversíveis, tais como *metal dusting* ou carburização catastrófica, que consiste da desintegração do metal, produzindo uma fina poeira metálica e carbono. (KUHN; KESLER, 2015). A Figura 10 ilustra a deposição de carbono em *cermets*<sup>1</sup> de Níquel, sendo em (a) e (b) mostram uma amostra de cermet de Níquel com ítrio estabilizado em zircônia (Ni-YSZ) e (c) ilustra um suporte catalítico de níquel em óxido de zircônia (ZrO<sub>2</sub>).

Figura 10: Imagens de MEV<sup>2</sup> de deposição de carbono em *cermets* de Níquel (TAKEGUCHI et al., 2002)

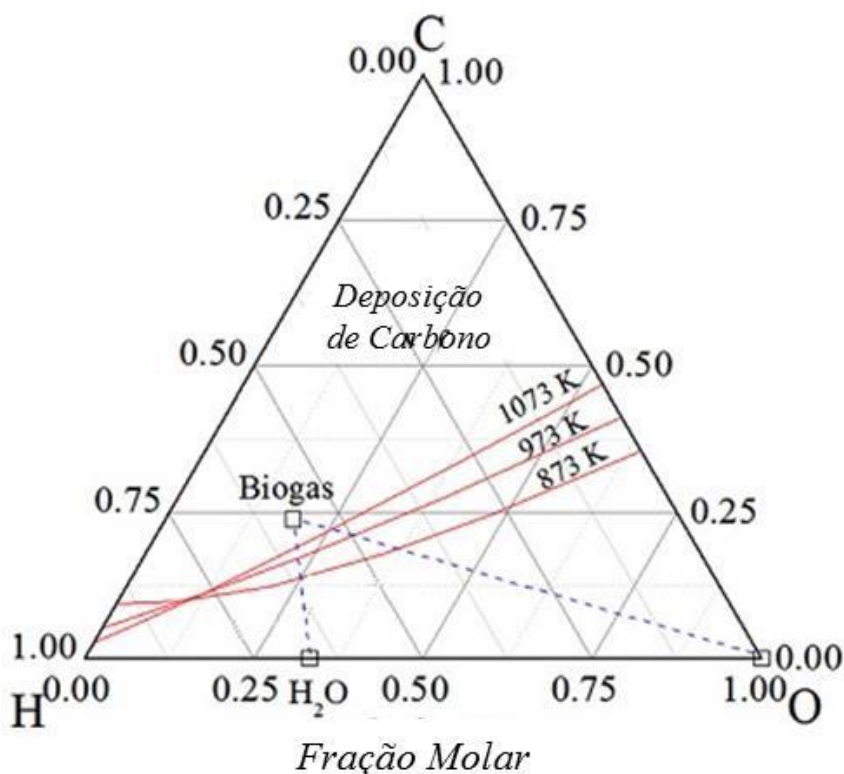


<sup>1</sup> Cermet: Material composto constituído por materiais cerâmicos (CER) e metálicos (MET).

<sup>2</sup> MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

No estudo de (WONGCHANAPAI et al., 2013) foi mostrada a influência da adição de agentes de reforma, como oxigênio e vapor, no desempenho de células a combustível de óxido sólido. Pela Figura 11 observa-se a influência da temperatura e da composição na deposição de carbono no ânodo. As linhas de temperatura em vermelho são as fronteiras de deposição; cada ponto pertencente a esta linha tem a composição limite para que não haja formação de carbono na célula de óxido sólido. Composições acima das linhas favorecem a deposição de carbono e abaixo das linhas contribuem para a não deposição. É adequado esperar que ao se adicionar agentes de reforma ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$  e  $\text{O}_2$ ) a fração molar irá tender à base do triângulo do diagrama (diminuição da concentração de C), ou seja, para a não deposição de carbono. A temperatura também contribui para a não formação de carbono; quanto maior for, mais acima estará a fronteira de deposição.

Figura 11: Diagrama ternário C-H-O com fronteira de deposição de carbono em uma célula a combustível de óxido sólido (WONGCHANAPAI et al., 2013)

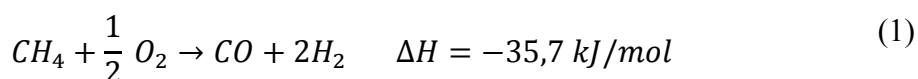


### 2.3.1 Oxidação parcial

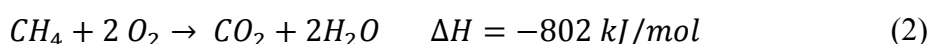
- Oxidação parcial:

A oxidação parcial (Equação 1) é semelhante à combustão total do metano (Equação 2), porém diferencia-se na quantidade insuficiente de oxigênio para a combustão completa, produzindo apenas os subprodutos hidrogênio e monóxido de carbono.

Oxidação parcial:



Combustão total:

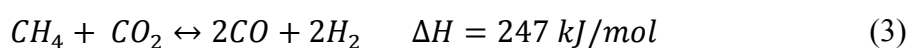


A presença de  $O_2$  reduz o depósito de carbono a altas temperaturas aumentando o tempo de vida do catalisador, porém a necessidade de  $O_2$  puro eleva os custos da planta, pois requer uma unidade de separação criogênica do ar. Em escala industrial, o processo de oxidação parcial do metano ainda não foi totalmente estabelecido, principalmente pela possibilidade de se ter uma corrente de alimentação e um meio reacional com  $CH_4$  e  $O_2$  resultando na combustão completa e criando riscos de explosões. (VASCONCELOS, 2006)

### 2.3.2 Reforma seca ou com $CO_2$

A reforma do metano com  $CO_2$  ou reforma seca (Equação 3), como também é conhecida, consiste em uma rota alternativa para a produção de gás síntese.

O alto teor de  $CO_2$  disponível no biogás cria uma opção bastante interessante para produzir hidrogênio a partir da reação do  $CO_2$  com metano, entretanto o rendimento é inferior se comparado à reação de reforma a vapor (PIROONLERKGUL et al., 2008).



Este processo de reforma é endotérmico, produzindo uma razão  $H_2/CO$  igual a 1, sendo adequado à produção de compostos oxigenados e monóxido de carbono com alta pureza (VASCONCELOS, 2006).

### 2.3.3 Reforma a vapor

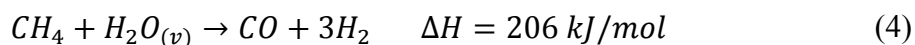
A reforma a vapor do metano para a produção de hidrogênio possui uma alta eficiência de conversão e apresenta-se como uma tecnologia simples e de baixo custo. É provavelmente o método mais comum de produção de  $H_2$  em indústrias químicas, sendo a reforma a vapor de gás natural responsável por aproximadamente 95% do hidrogênio gerado nos Estados Unidos (U.S. DOE - *Energy Efficiency and Renewable Energy*, 2014).

No estudo de Piroonlerkgul et al. (2008) foram analisados sistemas utilizando diferentes agentes de reforma como vapor, ar e mistura de vapor e ar, e constatou-se que o vapor foi o mais adequado agente de reforma, gerando uma maior densidade de energia que os outros sistemas alimentados por ar, mas apresentou uma leve queda na eficiência elétrica devido aos gastos para a geração de vapor. A Tabela 4 compara as eficiências e custos das principais tecnologias de obtenção de hidrogênio:

Tabela 4: Eficiências e custos das principais tecnologias de obtenção de Hidrogênio (T-RAISSI; BLOCK, 2004)

| Processo                                | Eficiência [%] | Custos em relação à RVM |
|-----------------------------------------|----------------|-------------------------|
| Reforma a Vapor de Metano (RVM)         | 70-80          | 1                       |
| Pirólise de metano/ gás natural         | 72-54          | 0,9                     |
| Reforma à seco de gás de aterros        | 47-58          | ~1                      |
| Oxidação parcial de óleos pesados       | 70             | 1,8                     |
| Reforma a vapor de resíduos de óleo     | 75             | <1                      |
| Gaseificação de carvão                  | 60             | 1,4-2,6                 |
| Oxidação parcial de carvão              | 55             | -                       |
| Eletrólise solar e fotovoltaica da água | 10             | >3                      |
| Eletrólise da água em alta temperatura  | 48             | 2,2                     |
| Separação termoquímica da água          | 35-45          | 6                       |
| Gaseificação de biomassa                | 45-50          | 2,0-2,4                 |

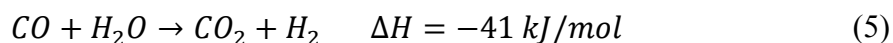
O processo de reforma ocorre a partir da alimentação do sistema pelo biogás (gás de síntese, gás natural ou metano puro); o vapor superaquecido passa através do banco de tubos sobre um leito fixo de catalisador de níquel gerando  $H_2$  e  $CO$ , conforme Equação (4):



O equilíbrio termodinâmico desta reação é dependente das condições de temperatura, pressão e da razão molar vapor/carbono usualmente representada por S/C (*steam to carbon ratio*). A reação de reforma a vapor é fortemente endotérmica e favorecida por alta temperatura e pressão. As taxas de reforma são controladas pela cinética da reação, pela taxa de transferência de massa do gás para a superfície do catalisador, pela taxa de difusão através dos poros do catalisador e pela transferência de calor através das paredes dos tubos do reformador (ALVES, 2005).

Posteriormente, os produtos da reforma a vapor são direcionados aos reformadores *shift*, cuja função é reaproveitar os reagentes que não foram aproveitados na reforma a vapor e os produtos das reações parciais ocorridas no reformador (como o  $CO$ ), produzindo  $H_2$  adicional, como mostra a Equação 5.

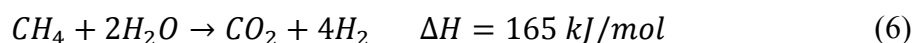
Reação de troca (Shift):



O monóxido de carbono ( $CO$ ), mesmo que em pequenas concentrações, pode ser extremamente prejudicial em certos tipos de células a combustível.

A reação global de reforma é representada na Equação (6):

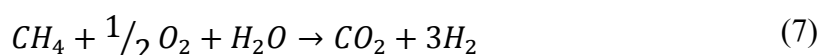
Reação global:



### 2.3.4 Reforma auto térmica

A reforma auto térmica é uma combinação das reforma a vapor e oxidação parcial. Este tipo de reforma tem chamado atenção ao eliminar as desvantagens das outras reações: necessita de uma baixa energia para compensar os efeitos das reações endotérmicas (reforma a vapor) e das reações exotérmicas (oxidação parcial). Além disto, apresenta baixo consumo específico e se tem um bom controle sobre a razão  $H_2/CO$  através do ajuste das taxas de alimentação de oxigênio e vapor (CAI; DONG; LIN, 2006).

Há um grande interesse neste processo de reforma, principalmente para a produção de hidrogênio em aplicações de baixa escala como geração distribuída e pequenas estações estacionárias, devido a sua alta eficiência, rápida inicialização e resposta (ARAKI et al., 2010). A Equação 7 mostra uma típica reação de reforma auto térmica.



## 2.4 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO - *SOLID OXIDE FUEL CELL* (SOFC)

### 2.4.1 Células a combustível

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos de conversão de energia que usam hidrogênio ou combustíveis ricos em hidrogênio e um oxidante como o oxigênio ou ar. Apresentam uma alta eficiência elétrica e baixos níveis de emissão de poluentes sendo bastante estudadas pelo meio científico. Há quem diga que assim como o século XIX foi o século das máquinas a vapor e o século XX o do motor à combustão interna, o século XXI será o século da célula a combustível quão promissora é esta tecnologia (COOK, 2003).

A energia química armazenada no hidrogênio e demais combustíveis utilizados nas células é significativamente superior que a energia encontrada em baterias comuns, aumentando assim a aplicabilidade destas células. Como por exemplo, o uso em locais de acesso remoto à energia, geração de energia distribuída e quando se requer dispositivos de energia ininterrupta (WINTER; BRODD, 2004).

### Classificação

As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado, que é o material que conduz os íons entre o ânodo e o cátodo da célula. Cada tipo de célula a combustível apresenta uma faixa de temperatura e também apresentam desempenhos distintos. As principais células disponíveis e suas peculiaridades são mostradas na Tabela 5:

Tabela 5: Principais células a combustíveis disponíveis e suas características (WENDT et al., 2000)

|                         | PEMFC               | DMFC                | MCFC              | PAFC                                      | SOFC     | AFC                   |
|-------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|-------------------------------------------|----------|-----------------------|
| Eletrólito              | Membrana Polimérica | Membrana Polimérica | Carbonato Fundido | Ácido Fosfórico (retido em matriz porosa) | Cerâmico | Hidróxido de Potássio |
| Temperatura de Operação | 80°C                | 60-130 °C           | 650 °C            | 200 °C                                    | 1000 °C  | 60-90 °C              |
| Eficiência Elétrica     | 40-60%              | 40%                 | 45-60%            | 35-40%                                    | 50-65%   | 45-60%                |

| Aplicações | Veículos,<br>Estacionário | Portátil | Estacionário | Estacionário | Estacionário | Submarinos e<br>espaçonaves |
|------------|---------------------------|----------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------|
|------------|---------------------------|----------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------|

Células a combustível com membrana de troca de prótons usam uma membrana de polímero ácido à base de água como eletrólito e eletrodos catalisados por platina. As PEMFCs operam a temperaturas relativamente baixas (abaixo de 100 ° C) e normalmente são alimentadas com hidrogênio puro, embora também haja a possibilidade da utilização de combustíveis reformados, mas devem antes se submeter a uma purificação para remover o monóxido de carbono, já que o CO é muito prejudicial em catalisadores de platina (CARDOSO, 2012).

As células a combustível de metanol direto (DMFC) são semelhantes às PEMFCs, pois também utilizam-se de membranas poliméricas como eletrólito. No entanto, o catalisador de platina-rutênio presente no ânodo é capaz de extrair hidrogênio a partir de metanol líquido diretamente, eliminando a necessidade de um reformador de combustível (WENDT et al., 2000).

As células a combustível de carbonato fundido (MCFC) utilizam uma combinação de carbonatos alcalinos (Na, K, Li) embebidos em uma matriz para formar o eletrólito. Operam a temperaturas elevadas de cerca de 650 °C e podem ser alimentadas com o gás combustível a partir de carvão, metano ou gás natural, eliminando a necessidade de reformadores externos. Contudo, a vida de funcionamento destas células é um pouco limitada devido à natureza corrosiva do eletrólito (WENDT et al., 2000).

As células a combustível de ácido fosfórico (PAFC) consistem de um ânodo e um cátodo feito de um catalisador de platina finamente disperso em carbono e uma estrutura de carboneto de silício que contém o eletrólito de ácido fosfórico. Estas células tendem a ter menor eficiência do que outros tipos de células de combustível, operam a temperaturas intermediárias em torno de 200 °C; (KUTZ, 2007).

As células de combustível alcalinas (AFC) utilizam um eletrólito alcalino, tal como hidróxido de potássio em água e são geralmente alimentadas por hidrogênio e oxigênio puro, já que são muito sensíveis ao envenenamento por monóxido de carbono. As primeiras AFCs operavam a 100 °C e 250 °C, mas já se consegue operar a temperaturas próximas de 70 °C. Apresentam altas eficiências de conversão energia elétrica, chegando a 60% para algumas aplicações (GUPTA, 2008).

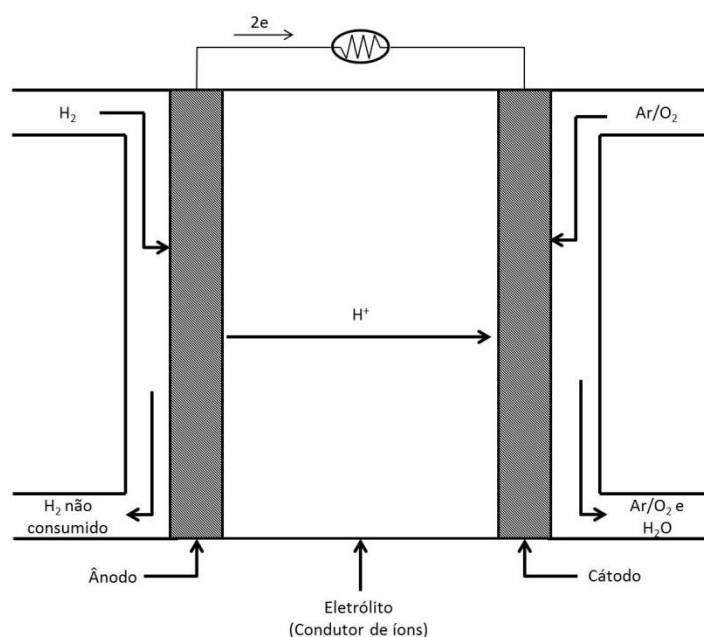
As células de combustível de óxido sólido (SOFC), objeto de estudo desta tese, usam um eletrólito cerâmico sólido, como, por exemplo, o óxido de zircônio estabilizado com óxido

de ítrio, em vez de um líquido ou de membrana. Sua temperatura de funcionamento elevada gera a possibilidade da reforma interna, dentro da própria célula de combustível. São resistentes ao enxofre, aumentando ainda mais a gama de combustíveis possíveis.

### Funcionamento

Assim como as baterias, células a combustível são células galvânicas: a energia é gerada pela conversão eletroquímica via reações de oxirredução no ânodo e no cátodo. Reações que ocorrem no ânodo geralmente ocorrem em eletrodos com potenciais eletroquímicos menores que no cátodo. O eletrodo mais eletronegativo é definido como o ânodo, enquanto que o cátodo é o mais positivo (BREEZE, 2005). Uma típica célula a combustível é apresentada na Figura 12:

Figura 12: Típica Célula a Combustível [Adaptado de (BREEZE, 2005)]



A grande diferença entre as baterias e as células a combustível está relacionada com os locais de armazenamento e conversão de energia. As baterias são sistemas fechados, com o ânodo e o cátodo sendo o meio de transferência de carga e tendo um papel ativo nas reações de redução e oxidação como “massas ativas”, ou seja, conversão e armazenamento ocorrem no mesmo compartimento. Células a combustível são sistemas abertos, nos quais o ânodo e o cátodo são apenas o meio de transferência de carga e as massas ativas são fornecidas a partir do exterior da célula, ou do meio ambiente, por exemplo, o oxigênio do ar, ou a partir de um tanque de combustíveis como o hidrogênio ou hidrocarbonetos. O fato do armazenamento e a

conversão de energia nas células a combustível ocorrerem em locais separados garante uma grande autonomia; a produção de energia ocorre enquanto houver combustível armazenado. As baterias não conseguem armazenar grandes quantidades de energia, sendo inviáveis para movimentarem, por exemplo, um carro durante um grande período. Por sua vez, as células possuem esta capacidade (WINTER; BRODD, 2004).

### **Aplicações**

O desenvolvimento de células de combustível podem substituir motores de combustão interna e fontes de energia de combustão devido à possibilidade de adquirir uma maior eficiência de conversão e menores impactos ambientais. É possível que tomem o lugar de baterias para alimentar telefones celulares, computadores e para armazenamento de energia estacionária (WINTER; BRODD, 2004).

#### **2.4.2 Células a combustível de óxido sólido**

As SOFCs apresentam uma tecnologia de conversão adequada para o biogás, atingindo eficiências elétricas razoáveis (30-40%) ainda na menor faixa de potência (5-20 kW). Pode ser a única tecnologia capaz de converter diretamente biogás de baixa qualidade dos aterros. Em testes de laboratório, foi mantida uma alta taxa de conversão elétrica para níveis muito baixos de metano (5%). Além de pequena queda no desempenho ao operar com misturas de 30-70% de  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  em comparação com 70-30% de  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  (VAN HERLE et al., 2004).

Apesar dos grandes benefícios gerados pela operação em altas temperaturas, há o inconveniente do tempo de vida e também o maior obstáculo deste tipo dispositivo: o alto valor. Os materiais e processos de fabricação utilizados na confecção de células de alta temperatura são demasiado onerosos e requerem grandes investimentos. Por isso, têm surgido muitos estudos voltados para o desenvolvimento de células de óxido sólido de temperatura intermediária (IT-SOFC), que operam na faixa de 500°C a 700°C, diminuindo os custos com materiais avançados (CERES POWER, 2014).

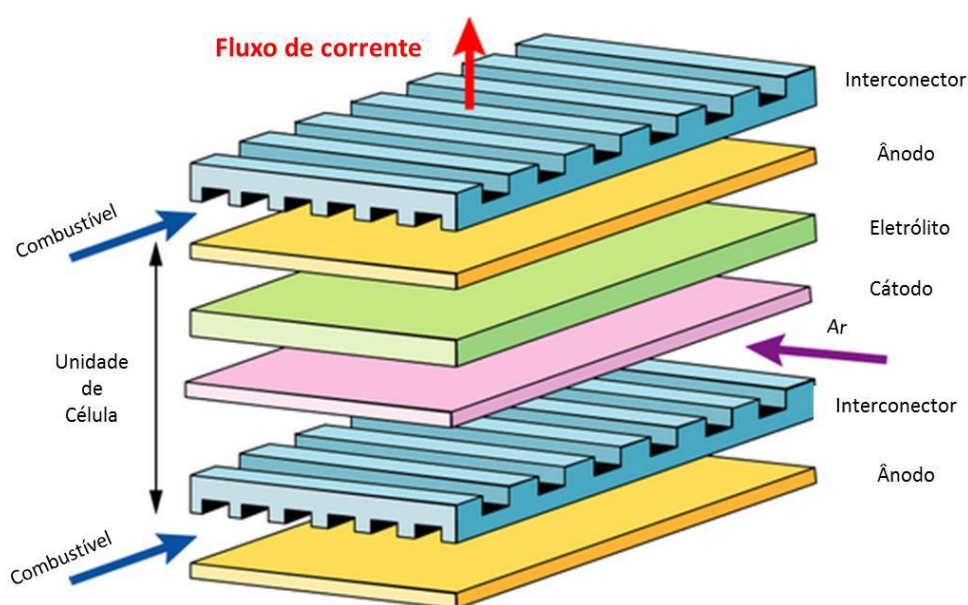
### 2.4.3 Descritivo de uma célula a combustível óxido sólido

A utilização de células a combustível de óxido sólido é uma opção bastante interessante ao apresentar vantagens em relação a outros tipos de células. Uma das vantagens é o fato de estar no estado sólido, o que permite a utilização de processos de fabricação em camadas finas. Outra vantagem é que estes dispositivos utilizam metais catalisadores não preciosos, apresentam uma alta eficiência de conversão, além de possuir a capacidade de cogeração de eletricidade e calor. A sua elevada temperatura de operação favorece a cinética das reações químicas e eletroquímicas e permite a conversão do combustível no interior da própria célula, no catalisador do ânodo (YAMAMOTO, 2000).

Células a combustível do tipo SOFC apresentam também a vantagem de não utilizarem um meio corrosivo, característico de alguns eletrólitos líquidos, pois empregam um óxido sólido como eletrólito e são, desta forma, mais estáveis e apresentam maior facilidade de manuseio se comparadas com as células a combustível de carbonato fundido (MCFC), que comumente apresentam problemas de vazamento (AMADO et al., 2007).

Uma célula de óxido sólido, assim como qualquer outra célula a combustível, consiste essencialmente de interconector, ânodo, cátodo e eletrólito. A cada repetição destes quatro componentes temos uma unidade de célula. A Figura 13 ilustra os componentes de uma SOFC.

Figura 13: Conjunto de componentes de uma SOFC (CAMBRIDGE, 2015)



## **Interconector**

Independentemente da configuração, é necessário o empilhamento de células unitárias para se obter potências elevadas e, portanto, o contato elétrico entre as células unitárias deve ser feito através de um material interconector (YAMAMOTO, 2000).

Características exigidas: Alta condutividade eletrônica, estabilidade em atmosferas oxidante e redutora na temperatura de operação, expansão térmica próxima a do eletrólito, baixa permeabilidade para oxigênio e hidrogênio, quimicamente inerte.

Principais materiais utilizados: cromitas de lantânio ( $\text{LaCrO}_3$ ) com estrutura tipo perovskita, níquel, ligas de cromo ou de ferro ou metal/cermet como o  $\text{CrFe/Y}_2\text{O}_3$  (AMADO et al., 2007).

Estudos realizados por CHEN et al., (2011) com interconectores com um novo design de duas camadas, propõem uma redução dos efeitos de polarização por concentração em SOFCs. Esta nova configuração modifica o fluxo de gás combustível, aumentando sua velocidade no ânodo poroso e favorecendo, assim, a transferência de massa de forma eficaz.

## **Cátodo**

O cátodo de uma célula a combustível pode ser definido como a interface catalítica entre o ar (ou o oxigênio) e o eletrólito. O cátodo de uma célula de óxido sólido tem como principais funções catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução (FLORIO et al., 2004)

Características exigidas: Alta condutividade eletrônica, estabilidade química e estrutural, expansão térmica compatível com o eletrólito, porosidade, compatibilidade e reatividade mínima com o eletrólito e interconector, os materiais mais utilizados são cerâmicos com estrutura cristalina do tipo perovskita: manganitas, cobaltitas e ferritas de lantânio dopadas. (FLORIO et al., 2004).

## **Ânodo**

O ânodo, por sua vez, é a interface catalítica entre o combustível rico em hidrogênio (ou hidrogênio puro) e o eletrólito. Em uma célula de óxido sólido, o combustível é oxidado e dissociado, os prótons são conduzidos através da membrana para o cátodo e os elétrons são forçados a percorrer um circuito externo.

As principais características exigidas são estabilidade em ambientes redutores, porosidade e condução elétrica e os materiais utilizados são metais como níquel, cobalto, platina, paládio, rutênio ou titânio (BADWAL, 2001).

### **Eletrólito**

A principal função do eletrólito SOFC é conduzir ânions  $O^{2-}$  entre o ânodo e cátodo. O eletrólito transporta os íons produzidos em um eletrodo para o outro eletrodo para equilibrar a carga do fluxo de elétrons e completar o circuito elétrico na célula a combustível. O íon de condução deve ser ou conter um dos os elementos presentes no combustível e / ou oxidante. O eletrólito também possui a função de separar o combustível do oxidante na célula a combustível (AMADO et al., 2007).

Eletrólitos sólidos são basicamente condutores iônicos que encontram aplicação não apenas em células a combustível, mas também em outros dispositivos eletroquímicos como sensores, medidores de oxigênio e baterias. As vantagens dos eletrólitos sólidos sobre os eletrólitos líquidos, como dispositivos eletroquímicos, podem ser assim citadas: longa vida útil; operação em largas faixas de temperatura devido a sua alta estabilidade, principalmente no caso dos cerâmicos; possibilidade de miniaturização e permitir a modulação de suas propriedades através de seu processamento, principalmente pela síntese química. Tais vantagens tornam estes materiais uma ótima opção para aplicação em células a combustível (YAMAMOTO et al. 2000).

Características exigidas: Estabilidade em ambientes redutores e oxidantes, impermeabilidade aos gases reagentes, condutor de íons. Química e termicamente compatível com os outros componentes da célula.

Principais materiais utilizados: zircônia estabilizada, especialmente a estabilizada com ítria.

#### **2.4.4 SOFC comercialmente disponíveis no mercado**

Existem alguns desafios enfrentados para que as células a combustível se estabeleçam no mercado. Elas não podem competir hoje com os motores a combustão e turbinas a gás/vapor, pois estes dispositivos apresentam custos muito menores, capacidade e desempenho superior, maior durabilidade e tempo de vida. Por outro lado, ao passar dos anos, o desenvolvimento de novos materiais, os ganhos em eficiência e durabilidade, aliado aos

incentivos e subsídios fornecidos em alguns países têm tornado as células a combustível mais competitivas.

O programa de incentivo de auto geração de energia na Califórnia, fornece subsídios a interessados na produção de energia distribuída. O valor do benefício pode alcançar 5 milhões de dólares, contudo os investidores devem arcar com no mínimo 40% dos custos do projeto. Embora não existam restrições mínimos ou máximos de tamanho em instalações, certos critérios devem ser atendidos para a elegibilidade: a instalação deve abastecer uma parte das necessidades energéticas locais e as emissões de poluentes não podem ultrapassar 379 kg de CO<sub>2</sub> / MWh.

Dentre as tecnologias qualificadas a receber os subsídios incluem-se: turbinas eólicas, células a combustível, sistemas de cogeração, turbinas a gás, microturbinas e motores de combustão interna, ciclo orgânico de Rankine, armazenamento avançado de energia. O valor do incentivo varia com a tecnologia conforme é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Incentivos energéticos nos Estados Unidos (FCT, 2013)

| Renováveis e energia da recuperação de desperdícios    |            |
|--------------------------------------------------------|------------|
| Turbina eólica                                         | US\$1,19/W |
| Aproveitamento de calor residual                       |            |
| Turbina de redução de pressão                          |            |
| Não-renováveis - produção combinada de calor e energia |            |
| Motores de Combustão Interna                           | US\$0,48/W |
| Microturbina                                           |            |
| Turbina a Gás                                          |            |
| Novas tecnologias                                      |            |
| Armazenamento avançado de energia                      | US\$1,80/W |
| Células a combustível                                  | US\$1,80/W |
| Biogás                                                 | US\$2,03/W |

O incentivo de biogás é uma contribuição adicional que pode ser utilizado em conjunto com células de combustível (ou qualquer outra tecnologia convencional CHP).

Muitas empresas que trabalham e realizam pesquisas com sistemas de SOFC, entretanto poucas oferecem esta tecnologia comercialmente. Dentre as empresas que comercializam células de óxido sólido pode-se destacar: Bloom Energy, Sunfire Staxera e CFCL.

### Bloom Energy (Estados Unidos)

A Bloom Energy é uma empresa norte-americana que tem focado na produção de células a combustíveis para fins estacionários com grande capacidade de energia. Atualmente é a líder no segmento de SOFCs para aplicações estacionárias de energia em média e grande escala. A Figura 14 exibe módulos de células a combustível fabricados por esta empresa.

Figura 14: Módulos de células a combustível (BLOOMENERGY, 2015)



Os principais projetos desenvolvidos estão ligados à utilização direta de biogás nas células. Gigantes no ramo da tecnologia possuem plantas abastecidas por sistemas SOFC da Bloom Energy. Na *Apple*, 60% da energia utilizada provêm de energias renováveis, destacando-se o módulo de SOFC alimentado por biogás com 4.8MW de capacidade instalado. Já o *Ebay* possui uma planta de 6 MW alimentada exclusivamente por células a combustível, cujo insumo é o biogás. Outras grandes companhias como *AT&T* e *NTT America* também possuem plantas alimentadas por sistemas Bloom Energy movidas a biogás (The Fuel Cell Industry Review, 2012).

### Sunfire Staxera (Alemanha)

Após sua fusão, a Sunfire Staxera aparece como uma companhia com grande potencial no mercado de células de óxido sólido, sendo o primeiro fabricante de SOFCs que fornece módulos numa base comercial simples, com garantia e sem acordo de não divulgação.

A Figura 15 ilustra um conjunto de células (*stack*) da Sunfire:

Figura 15: Conjunto de células (SUNFIRE, 2015)



Além da tecnologia de núcleo de células de SOFC, a Sunfire Staxera também fornece ISM - módulos integrados (Figura 16) para fabricantes industriais de sistemas SOFC, unidades para cogeração de calor e eletricidade (micro-CHP) para casas e sistemas para geração descentralizada de eletricidade, incluindo também componentes para sistemas como caldeiras, reformadores e trocadores de calor (SUNFIRE, 2015).

Figura 16: Módulo integrado de células (ISM) (SUNFIRE, 2015)



### CFCL - Ceramic Fuel Cells Limited (Australia)

A *Ceramic Fuel Cells Limited* desenvolve, fabrica e comercializa SOFCs para uso em pequena escala, como microgeração combinada de calor e eletricidade (micro-CHP) e aplicações de geração distribuída a partir cogeração de eletricidade e calor para casas e empresas. As células de óxido sólido da CFCL, de acordo com o fabricante, apresentam a maior eficiência elétrica do mundo a partir de um gerador de pequena escala (até 60%). A Figura 17 descreve um módulo de célula a combustível da CFCL:

Figura 17: Módulo de célula a combustível (CFCL, 2015)



- 1 - Módulo de célula a combustível
- 2 - Sistema integrado de tratamento de água
- 3 - Sistema integrado de limpeza de gás integrada
- 4 - Sistema de gestão de energia

### **3. METODOLOGIA DE ESTUDO E DESCRIÇÃO DO SISTEMA SOFC ASSOCIADA A REFORMADOR A VAPOR DE BIOGÁS**

#### **3.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA**

O sistema consiste em uma planta de cogeração adaptada de Lindermeir et al., (2012), no qual é utilizado uma célula de combustível de óxido sólido e reformador a vapor do biogás, gerando simultaneamente eletricidade e calor útil (água quente a 60 °C). O modelo selecionado de célula de óxido sólido foi o ISM 5 kW, fabricada por Sunfire. Sua potência elétrica nominal ao utilizar combustíveis a partir da reforma a vapor é de 4kW, possui foco de uso em micro-CHP como sistemas residenciais e apresenta-se disponível comercialmente. (SUNFIRE, 2015).

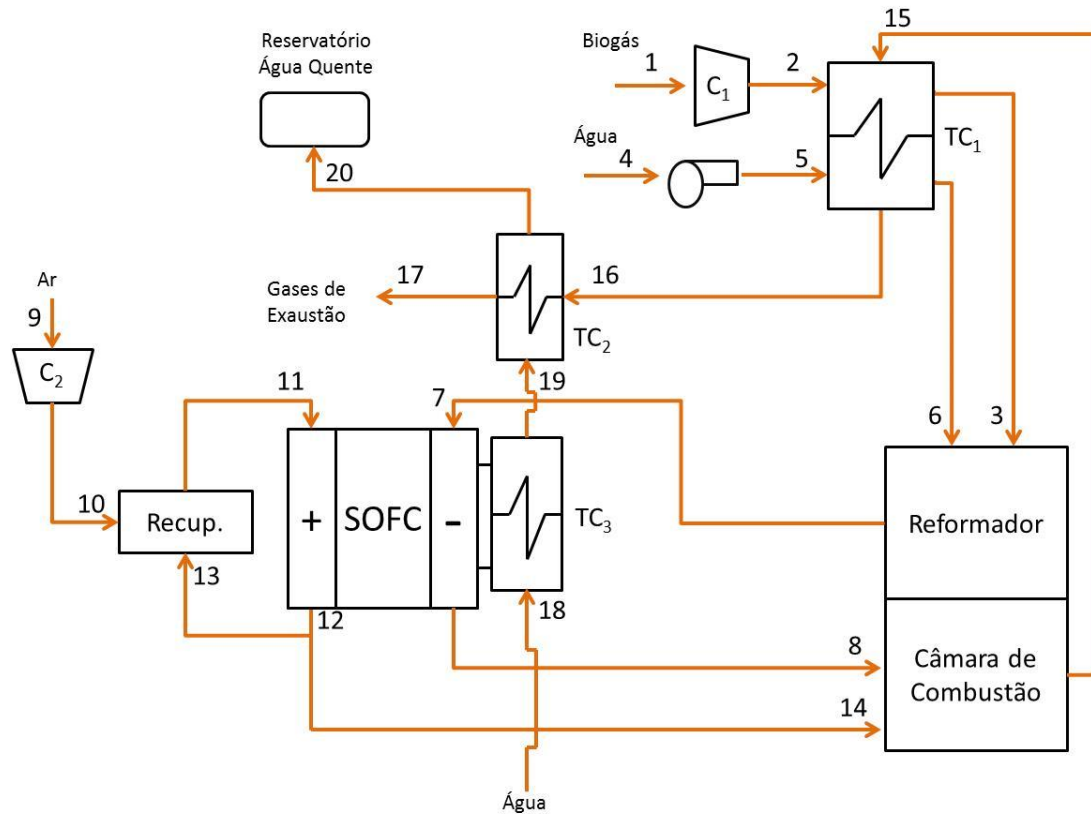
##### **3.1.1 Sistema de cogeração proposto**

O sistema de cogeração tem como propósito utilizar o combustível não utilizado no ânodo da célula para ser queimado em uma câmara de combustão, aproveitando também parte dos gases provenientes do cátodo, já que há um excesso de ar de 100% ( $\lambda=2$ ), que contém grande quantidade de oxigênio. Estes gases já estão em alta temperatura na SOFC; nestas condições a queima dos gases permite alcançar temperaturas acima de 950°C. Este calor é aproveitado no reformador, fornecendo a energia que a reação endotérmica de reforma necessita. O fluxo de gases proveniente da câmara de combustão ainda possuem energia, sendo assim suficientes para o aquecimento de água quente para uso residencial.

A outra parte dos gases provenientes da célula a combustível é recuperada aproveitando-se de sua alta temperatura. Assim, quando somado este excesso de ar com ar atmosférico na proporção de 35% ar atmosférico e 65% ar recuperado, garante-se uma composição com oxigênio suficiente para a reação dentro da célula de óxido sólido. A temperatura desta mistura de ar recuperado e ar atmosférico atinge aproximadamente 560°C, diminuindo as perdas na célula devido a menor diferença em relação à temperatura de operação. Um trocador de calor é acoplado à célula a combustível com a finalidade de resfriar este dispositivo e produzir água quente adicional. A Figura 18 ilustra o sistema de cogeração proposto para as análises.

Figura 18: Sistema de cogeração reformador/SOFC [adaptado de (LINDERMEIR et al.,

2012)]



A Tabela 7 identifica a tipo de substância e apresenta os valores de temperatura, pressão e vazão em cada ponto do fluxograma mostrado na Figura 18.

Tabela 7: Substâncias, temperatura, pressão e vazões do sistema proposto

| Pontos | Substâncias              | Temperatura (K) | Pressão (kPa) | Vazão (g/s) |
|--------|--------------------------|-----------------|---------------|-------------|
| 1      | Biogás                   | 25              | 101,3         | 0,487       |
| 2      | Biogás                   | 55              | 116,5         | 0,487       |
| 3      | Biogás                   | 750             | 101,3         | 0,487       |
| 4      | Água                     | 25              | 101,3         | 0,483       |
| 5      | Água                     | 25              | 116,5         | 0,483       |
| 6      | Vapor                    | 100             | 101,3         | 0,483       |
| 7      | Reformado                | 750             | 101,3         | 0,967       |
| 8      | Gases de Exaustão (SOFC) | 860             | 101,3         | 1,479       |
| 9      | $Ar_{atm}$               | 25              | 101,3         | 1,837       |
| 10     | $Ar_{atm}$               | 62              | 116,5         | 1,37        |
| 11     | $Ar_{rec} + Ar_{atm}$    | 627             | 101,3         | 4,404       |
| 12     | $Ar_{SOFC}$              | 860             | 101,3         | 3,927       |
| 13     | $Ar_{rec}$               | 860             | 101,3         | 2,567       |
| 14     | $Ar_{SOFC} - Ar_{rec}$   | 860             | 101,3         | 1,360       |
| 15     | Gases de Exaustão (CC)   | 928             | 101,3         | 2,840       |
| 16     | Gases de Exaustão (TC1)  | 591             | 101,3         | 2,840       |
| 17     | Gases de Exaustão (TC2)  | 125             | 101,3         | 2,840       |
| 18     | Água Ambiente            | 25              | 101,3         | 29,20       |
| 19     | Água Quente              | 46              | 101,3         | 29,20       |
| 20     | Água Quente              | 60              | 101,3         | 29,20       |

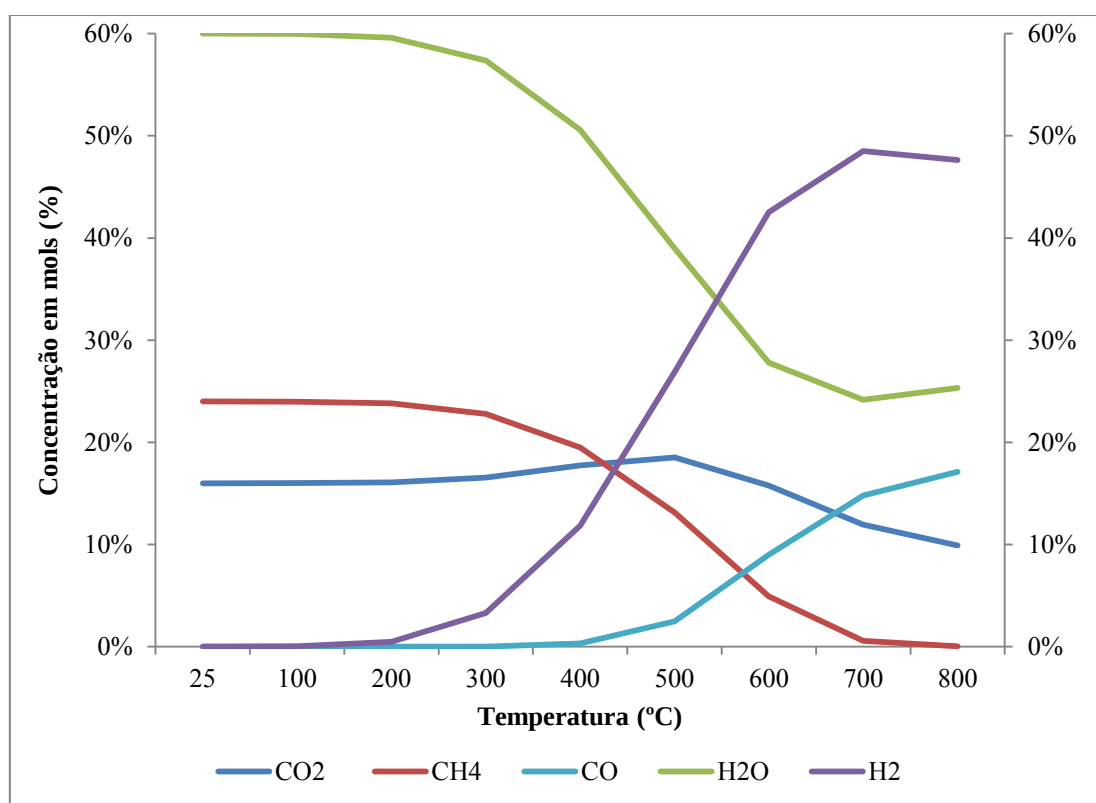
### 3.1.2 Cálculo das vazões mássicas no sistema reformador-caldeira

A escolha da quantidade de vapor a ser utilizada e da temperatura na qual se ocorre a reforma se basearam no estudo de reforma a vapor de biogás realizado por Phromprasit et al. (2013), em que foi analisada os produtos da reforma para diferentes razões S/C e diferentes temperaturas. Phromprasit et al. (2013) concluíram que para atingir uma conversão de metano acima de 90% a temperatura de reforma deve ser superior a 725°C. Também foi constatado que a conversão do gás carbônico presente no biogás é favorecida para baixas razões de vapor/carbono, porém para S/C menores que 1,25 há a produção indesejável de coque (carbono elementar).

A partir dessas informações definiu-se a alimentação do reformador nas proporções de 1,5;1,0:3,75 para CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Vapor. A composição em mols do biogás considerado foi de 60% metano e 40% gás carbônico, a razão vapor/carbono utilizada (S/C) foi igual a 1,5.

A simulação de equilíbrio químico da reação de reforma à vapor do biogás (S/C=1) é mostrada na Figura 19, utilizou-se do software de simulação de equilíbrio químico STANJAN.

Figura 19: Produtos da reforma a vapor de biogás para S/C=1,5 vs temperatura de reforma. Código STANJAN



Pode-se observar que a produção de hidrogênio aumenta até a temperatura de 700°C, e acima desta temperatura o equilíbrio é deslocado no sentido de maior formação de água e menor formação de hidrogênio, contudo a produção de monóxido de carbono tem um aumento significativo acima de 700°C.

A reforma à vapor do biogás neste trabalho foi realizada a temperatura de 750°C, tendo nesta condição alta conversão de biogás gerando quantidades significantes de hidrogênio e monóxido de carbono que são consumidos na células a combustível de óxido sólido.

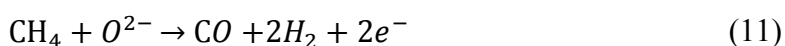
### **Cálculo das vazões mássicas na célula a combustível**

Devido sua alta temperatura de operação, podem ocorrer diversas reações eletroquímicas nas células a combustível de óxido sólido. Shiratori et al. (2008) mostram em seu trabalho as possíveis reações (Equações 8 a 11) ao utilizar-se biogás diretamente em uma células de óxido sólido. Estas reações são as mesmas que ocorrem com o gás de síntese produzido através da reforma a vapor do biogás.

A redução do oxigênio que ocorre no cátodo da SOFC é dada pela Equação (8):



As reações que ocorrem no ânodo são apresentadas nas Equações 9,10 e 11:



A reação 11 só ocorre quando a relação  $CH_4/CO_2$  superar a unidade, situação que não ocorre neste trabalho, já que a composição do gás de síntese apresenta pequena concentração de metano conforme Figura 19.

As Equações de 12 a 15 foram utilizadas para o cálculo das vazões mássicas que entram e saem da célula a combustível conforme Larminie & Dicks, (2003) definiram em seu livro.

O número de mols de oxigênio é calculado pela Equação (12), a partir do número de elétrons que são liberados da reação acima. Fica claro que o número de células ( $n$ ) e a corrente elétrica do circuito  $i$  afetarão no consumo de oxigênio:

$$O_{2_{consumo}} = \frac{i \cdot n}{4F} \quad (12)$$

A vazão mássica (kg/s) é obtida multiplicando-se o consumo em mols pela massa molar do oxigênio e dividindo por mil, como descreve a Equação (13):

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{O_{2_{consumo}} \cdot MM_{O_2}}{10^3} \quad (13)$$

A massa de ar é calculada pela Equação (14), considerando que o ar é formado por 23% de gás oxigênio e 77% de gás nitrogênio, em massa.

$$\dot{m}_{Ar} = \frac{\dot{m}_{O_2} \cdot \lambda}{0,23} \quad (14)$$

O índice  $\lambda$  corresponde ao excesso de ar utilizado; neste trabalho foi utilizado excesso de 100% de ar, sendo  $\lambda=2$ .

A vazão mássica no ânodo é calculada a partir das concentrações de hidrogênio e monóxido de carbono no gás de síntese produzido na reforma do biogás, sendo a razão molar  $H_2/CO = 3$ , tem-se que 75% dos mols que reagem no ânodo são mols de hidrogênio e 25% são mols de monóxido de carbono. Do mesmo modo que a Equação 12 define a vazão molar de oxigênio a Equação 15 estabelece a vazão molar necessária no ânodo, a diferença está que no ânodo circulam 2 elétrons.

As Equações 16 e 17 são utilizadas para o cálculo das vazões mássicas (kg/s) no ânodo, já considerando o coeficiente de utilização do combustível ( $\mu_f$ ).

$$\dot{n}_{\text{ânodo}} = \frac{i \cdot n}{2F} = \dot{n}_{H_2} + \dot{n}_{CO} \quad (15)$$

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{\dot{n}_{\text{ânodo}} \cdot MM_{H_2}}{\mu_f \cdot 10^3} \times 0,75 \quad (16)$$

$$\dot{m}_{CO} = \frac{\dot{n}_{\text{ânodo}} \cdot MM_{CO}}{\mu_f \cdot 10^3} \times 0,25 \quad (17)$$

Muitas vezes, nem todo o combustível que entra na célula a combustível reage e produz energia. A Equação (18) define o coeficiente de utilização do combustível, que é a razão entre a massa de combustível que reagiu pela massa de combustível que entrou na célula a combustível (LARMINIE & DICKS, 2003). Por isso, no cálculo da vazão mássica no ânodo, o coeficiente de utilização do combustível também é considerado. Há, ainda, um fator que considera a proporção de oxigênio que reage na célula a combustível de óxido sólido. Tal fator não é considerado neste trabalho, pois supõe-se que o excesso de ar garante que haverá oxigênio suficiente para as reações na célula.

$$\mu_f = \frac{m_{\text{reagiu}}}{m_{\text{total}}} \quad (18)$$

### 3.1.3 Escolha da célula a combustível de óxido sólido

Após analisar as características das células a combustível de óxido sólido dos principais fabricantes no mercado atualmente, obteve-se a Tabela 8:

Tabela 8: Modelos de Células a Combustível de Óxido Sólido disponíveis  
Comercialmente

| Fabricante                | Modelos | Potência Nominal (kW) | Principais Insumos                     |
|---------------------------|---------|-----------------------|----------------------------------------|
| <b>Bloom Energy</b>       | ES-5400 | 100                   | Gás Natural;<br>Biogás                 |
|                           | ES-5700 | 200                   |                                        |
|                           | UPM-570 | 160                   |                                        |
| <b>Ceramic Fuel Cells</b> | BlueGen | 2,0                   | Hidrogênio;<br>Gás Natural             |
|                           | Gennex  | 1,5                   |                                        |
| <b>Sunfire Staxera</b>    | Mk200   | 0,65 - 0,85           | Hidrogênio;<br>Combustíveis Reformados |
|                           | ISM     | 1,3 - 5,0             |                                        |

Em virtude desta dissertação tratar da reforma do biogás, foi selecionada a célula Sunfire/Staxera, que possui modelos que trabalham com combustíveis reformados.

O Módulo Integrado de Empacotamento, *Integrated Stack Module* - (ISM), é o nome dado ao conjunto comercialmente disponível que engloba o empacotamento de células a combustível e outros dispositivos cuja finalidade é manter a tensão mecânica e o isolamento térmico do ambiente (SUNFIRE, 2015).

O Sistema proposto consiste de 5 ISMs e cada ISM possui um empacotamento de 30 células de óxido sólido Mk200 de 800 W, resultando em uma potência elétrica de saída de 4 kW. A Tabela 9 exibe as características da célula utilizada neste trabalho.

Tabela 9: Características da célula Sunfire/Staxera (SUNFIRE, 2015)

|                                                                  |        |
|------------------------------------------------------------------|--------|
| <b>Potência de Saída</b>                                         | 4 kW   |
| <b>Número de Células</b>                                         | 90     |
| <b>Temperatura Máxima</b>                                        | 860°C  |
| <b>Força Eletromotriz de uma única célula (<math>V_c</math>)</b> | 0,65 V |
| <b>Fator de Utilização do Combustível (<math>\mu_f</math>)</b>   | 75%    |

### 3.2 METODOLOGIA

Os métodos utilizados nesta dissertação foram divididos em três diferentes análises: análise técnica, análise econômica e análise ecológica. A análise técnica foi realizada aplicando os conceitos de Primeira e Lei da termodinâmica e também pela utilização de conceitos relevantes às células a combustível. Adotou-se a metodologia econômica proposta por Tuna (1999) para quantificar os custos de geração de eletricidade e de água quente. A eficiência ecológica do sistema foi obtida a partir da aplicação das equações de Cardu & Baica (1999).

#### 3.2.1 Análise Técnica do Sistema Proposto

##### 3.2.1.1 Cálculo da força eletromotriz de uma célula a combustível de óxido sólido

A energia elétrica produzida por uma célula a combustível é resultante da reação química entre o hidrogênio e o oxigênio, liberando água. Utiliza-se dos conceitos termodinâmicos como entalpia e energia livre para caracterizar a energia gerada na célula.

A energia livre é simbolizada por  $G$  e é também denominada Energia Livre de Gibbs, pois foi proposta, em 1878, pelo físico americano Josiah Willard Gibbs, com a finalidade de avaliar a espontaneidade de um sistema. Esta pode ser calculada pela Equação 19 (VAN WYLEN, 2003):

$$G = H - TS \quad (19)$$

A variação da Energia Livre de Gibbs pode ser calculada através das entalpias de formação e das entropias a uma temperatura específica, como é demonstrado na Equação (20):

$$\Delta \bar{g}_f = \Delta \bar{h}_f - T \Delta \bar{s} \quad (20)$$

A variação das entalpias de formação (Equações 21 e 22) e a variação das entropias (Equações 23 e 24) para as reações eletroquímicas que ocorrem na célula a combustível de óxido sólido foram definidas por Larminie & Dicks (2003):

$$\Delta \bar{h}_f = (\bar{h}_f)_{H_2O} - (\bar{h}_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{h}_f)_{O_2} \quad (21)$$

$$\Delta \bar{h}_f = (\bar{h}_f)_{CO_2} - (\bar{h}_f)_{CO} - \frac{1}{2}(\bar{h}_f)_{O_2} \quad (22)$$

$$\Delta \bar{s} = (\bar{s})_{H_2O} - (\bar{s})_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{s})_{O_2} \quad (23)$$

$$\Delta \bar{s} = (\bar{s})_{CO_2} - (\bar{s})_{CO} - \frac{1}{2}(\bar{s})_{O_2} \quad (24)$$

Considera-se que a entalpia (Equação 25) e a entropia (Equação 26) variam com a temperatura de acordo com a seguinte relação (BALMER, 1990):

$$\bar{h}_T = \bar{h}_{298,15} + \int_{298,15}^T \bar{c}_p dT \quad (25)$$

$$\bar{s}_T = \bar{s}_{298,15} + \int_{298,15}^T \frac{1}{T} \bar{c}_p dT \quad (26)$$

Em uma célula a combustível, a força eletromotriz ou voltagem de circuito aberto reversível de uma célula a combustível pode ser definida pela Equação (27) (LARMINIE & DICKS, 2003):

$$FEM = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{nF} \quad (27)$$

Também utilizando os conceitos apresentandos acima, podemos calcular algumas eficiências relevantes às células a combustível de óxido sólido. A eficiências termodinâmica, eletroquímica e prática foram definidas por Kordesch e Simader (1996) e são apresentadas nas Equações 28, 29 e 30.

A eficiência termodinâmica de uma célula a combustível, representada na Equação 28, é definida como o máximo trabalho elétrico possível dividido pela entalpia da reação química, considerando que este processo seja isobárico reversível.

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (28)$$

A eficiência eletroquímica é definida como a razão entre a Força Eletromotriz real e a máxima Força Eletromotriz possível em uma célula a combustível, como mostra a Equação (29):

$$\eta_{elq} = \frac{FEM_{real}}{FEM_{max}} \quad (29)$$

$FEM_{real}$  corresponde a Força Eletromotriz Média de uma única célula do empacotamento. As principais perdas que ocorrem em uma célula a combustível, que são quantificadas através da eficiência eletroquímica, são apresentadas no tópico: “Causas da Queda de Voltagem em Células a Combustível”.

Há, ainda, a eficiência prática da célula a combustível, que é obtida através do trabalho real pela entalpia da reação química, ou, simplesmente, pela multiplicação das eficiências termodinâmica e eletroquímica da célula, conforme mostrado na Equação 30.

$$\eta_{prt} = \frac{W_{el}}{\Delta H} = \eta_{th} \times \eta_{elq} \quad (30)$$

### Causas da Queda de Voltagem em Células a Combustível

A energia química contida nos insumos não é convertida integralmente em eletricidade, já que diversos fenômenos que ocorrem durante o funcionamento de uma célula geram perdas irreversíveis (quedas de voltagem) afetando, assim, a eficiência elétrica destes dispositivos. Podem-se destacar quatro principais causas da queda de voltagem em células a combustível (LARMINIE & DICKS, 2003):

- **Tensão de ativação:** causada pela lentidão das reações que ocorrem na superfície dos eletrodos. Uma proporção da tensão gerada é perdida através da transferência eletrônica para ou a partir do eletrodo. Esta queda de tensão é altamente não linear. Em células a combustível de baixa e média temperatura, a tensão de ativação é a irreversibilidade mais significativa que ocasiona a queda de tensão, e ocorre principalmente no cátodo. Em células de altas temperaturas e pressões mais elevadas, a tensão de ativação torna-se menos importante; a utilização de catalizadores mais eficientes ou o aumento da concentração de reagentes (por exemplo: utilizando  $O_2$  puro em vez de ar), também ameniza as perdas por ativação.
- **Passagem direta de combustível e corrente interna:** Esta perda de energia é resultado dos resíduos de combustível que passam através do eletrólito, e, em menor

grau, pela condução de elétrons através do eletrólito. O eletrólito deve apenas transportar os íons através da célula. No entanto, quantidades de combustível no fluxo de elétrons sempre serão possíveis.

- **Perdas ôhmicas ou resistivas:** Esta queda de tensão é a simples resistência ao fluxo de elétrons através do material dos eletrodos e suas várias interligações, bem como a resistência ao fluxo de íons através do eletrólito. A perda resistiva é especialmente importante no caso de células de alta temperatura como as células de óxido sólido, objeto de estudo desta tese. Estes efeitos podem ser amenizados ao utilizar eletrodos com altas condutividades, geometria e materiais apropriados.
- **Transporte de massa ou perdas de concentração:** Resultado da variação na concentração dos reagentes na superfície dos eletrodos onde o combustível é utilizado. A concentração afeta a tensão e, por isso, este tipo de irreversibilidade às vezes é chamado de perda de concentração. A redução da concentração é o resultado de uma falha no transporte de reagentes suficientes para a superfície do eletrodo. Se o oxigênio no cátodo de uma célula a combustível é fornecido na forma de ar ou se houver um baixo fluxo de hidrogênio nos dutos e tubos de alimentação, poderão ocorrer estas perdas.

### 3.2.1.2 Análise termodinâmica

A análise energética, com base na aplicação da 1ª Lei da termodinâmica, têm se constituído numa das ferramentas mais utilizadas para avaliação da eficiência de sistemas energéticos. No entanto, este tipo de análise, ao não considerar capacidade de realizar trabalho, carece de uma avaliação da qualidade da energia envolvida no processo.

A análise exergetica tem como objetivo analisar o sistema utilizando a Primeira e a Segunda Lei da termodinâmica. Assim, esta análise quantifica as perdas que ocorrem no sistema e a potência que realmente é obtida no processo avaliando a energia sob o aspecto qualitativo. Este tipo de análise é utilizada em plantas de cogeração a fim de se obter ganhos maiores em eficiência nos processos de combustão e maior aproveitamento de energias residuais de processos.

#### Primeira Lei da Termodinâmica

A análise de sistemas e processos pela primeira lei da Termodinâmica está baseada na conservação de energia e de massa. As Equações 31 e 32 são utilizadas para o volume de controle em regime permanente, de uma forma geral, desconsideram as variações de energia cinética e potencial e podem ser expressas por (VAN WYLEN, 2003):

$$\sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s = 0 \quad (31)$$

$$\sum \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum \dot{m}_e h_e - \sum \dot{m}_s h_s = 0 \quad (32)$$

Onde:

$\dot{m}_e$  - Vazão de massa que entra no volume de controle (kg/s);

$\dot{m}_s$  - Vazão de massa que sai do volume de controle (kg/s);

$h_e$  - Entalpia específica na entrada do volume de controle (kJ/kg);

$h_s$  - Entalpia específica na saída do volume de controle (kJ/kg);

$\dot{Q}_{vc}$  - Taxa de transferência de calor para o volume de controle (kW);

$\dot{W}_{vc}$  - Potência referente ao trabalho no volume de controle (kW).

Apesar de muito difundida, a análise energética ou da primeira Lei da termodinâmica (balanço de energia), não contabiliza a qualidade da energia que se está perdendo e nem onde ocorrem as irreversibilidades dos processos, ou seja, não identifica onde e por que elas aparecem.

## **Segunda Lei da termodinâmica**

Enquanto que a Primeira Lei da Termodinâmica trata da conservação de energia, a Segunda Lei da Termodinâmica refere-se ao sentido em que a energia é transferida de (ou para) um sistema, isto é, o calor não pode ser transferido espontaneamente de um corpo mais frio pra um corpo mais quente. Sendo assim, a Segunda Lei afirma se um processo é possível ou não e mostra também que não há uma equivalência total entre trabalho e calor.

### **Exergia**

A energia se manifesta em diferentes formas e cada uma dessas formas tem suas respectivas características e qualidades. Sendo a energia uma propriedade de um sistema, de acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica, e esta não podendo ser destruída (conservação de energia), tem a cada transformação uma parte perdida, isto é, uma parcela que não é utilizada para trabalho.

Para calcular a exergia de um sistema, é necessário definir uma referência para que se possa avaliar o máximo trabalho possível de ser realizado por um sistema. Desta forma, pode-se também definir exergia como sendo uma medida do grau de afastamento entre o sistema e seu meio ambiente ou estado de referência. Esta medida significa o trabalho máximo que pode ser obtido do sistema em sua interação com o ambiente até o equilíbrio.

A metodologia da análise exergética foi definida a partir da capacidade de se produzir o máximo trabalho possível (processo reversível), ou seja, quando o sistema termodinâmico atingir o equilíbrio mecânico, térmico e químico com meio. Este estado de referência é chamado de estado morto e é designado pelo índice “0”.

### Exergia física ou termodinâmica

Kotas (1995) definiu Exergia Física ou Termodinâmica como a máxima quantidade de trabalho obtida quando uma corrente de uma substância é trazida para o equilíbrio restrito com o estado de referência, definido por  $p_0$  e  $T_0$ , através de processos físicos envolvendo apenas interações térmicas com o meio. Pode ser calculada pela Equação 33:

$$ex_{ph} = \left( h - T_0 s + \frac{V^2}{2} + gZ \right) - (h_0 - T_0 s_0 + gZ_0) \quad (33)$$

Desconsiderando as variações de energia cinética e potencial, têm-se então a Equação para a exergia física neste sistema na Equação 34:

$$ex_{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (34)$$

Os parâmetros de referência ou estado morto das variáveis de temperatura e pressão foram de 25 °C e 101.325 Pa, respectivamente.

Assumindo a hipótese de gás ideal com calor específico constante, é possível determinar a exergia física dos gases através da Equação 35:

$$ex_{ph} = C_p \cdot T_0 \cdot \left[ \frac{T}{T_0} - 1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)^{\frac{\delta-1}{\delta}} \right] \quad (35)$$

### Exergia Química

Kotas, (1995) considera a exergia química como a máxima quantidade de trabalho possível de se obter quando a substância em questão é trazida do equilíbrio restrito para o equilíbrio não restrito através de processos envolvendo transferência de calor e troca de massa apenas com o meio.

Para o cálculo de exergia química utilizou-se da Equação 36 e das Tabelas 11 e 12.

$$e_{ch} = \sum x_n \cdot e_n^{ch} + R \cdot T_0 \cdot \sum x_n \cdot \ln x_n \quad (36)$$

As exergias padrões para os as substâncias envolvidas no sistema de cogeração proposto são apresentadas na Tabela 10:

Tabela 10: Exergias padrões para os as substâncias envolvidas no sistema (SZARGUT et. al. 1988)

| Substância                        | Exergia Química Padrão (kJ/kmol) |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| Ar Atmosférico                    | 11690                            |
| CH <sub>4</sub>                   | 831650                           |
| CO <sub>2</sub>                   | 19870                            |
| H <sub>2</sub>                    | 236100                           |
| H <sub>2</sub> O                  | 900                              |
| H <sub>2</sub> O <sub>vapor</sub> | 9500                             |
| N <sub>2</sub>                    | 720                              |
| O <sub>2</sub>                    | 3970                             |

As concentrações molares das substâncias envolvidas para cada ponto do sistema são fornecidas a partir da Tabela 11:

Tabela 11: Concentrações molares das substâncias para cada ponto do sistema

| Pontos | X <sub>H2</sub> | X <sub>CO2</sub> | X <sub>H2O</sub> | X <sub>CH4</sub> | X <sub>CO</sub> | X <sub>N2</sub> | X <sub>O2</sub> |
|--------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1      | -               | 0,40             | -                | 0,60             | -               | -               | -               |
| 2      | -               | 0,40             | -                | 0,60             | -               | -               | -               |
| 3      | -               | 0,40             | -                | 0,60             | -               | -               | -               |
| 4      | -               | -                | 1,00             | -                | -               | -               | -               |
| 5      | -               | -                | 1,00             | -                | -               | -               | -               |
| 6      | -               | -                | 1,00             | -                | -               | -               | -               |
| 7      | 0,48            | 0,11             | 0,25             | -                | 0,16            | -               | -               |
| 8      | 0,12            | 0,23             | 0,61             | -                | 0,04            | -               | -               |
| 9      | -               | -                | -                | -                | -               | 0,79            | 0,21            |
| 10     | -               | -                | -                | -                | -               | 0,79            | 0,21            |
| 11     | -               | -                | -                | -                | -               | 0,85            | 0,15            |
| 12     | -               | -                | -                | -                | -               | 0,88            | 0,12            |
| 13     | -               | -                | -                | -                | -               | 0,88            | 0,12            |
| 14     | -               | -                | -                | -                | -               | 0,88            | 0,12            |
| 15     | -               | 0,17             | 0,45             | -                | -               | 0,39            | -               |
| 16     | -               | 0,17             | 0,45             | -                | -               | 0,39            | -               |
| 17     | -               | 0,17             | 0,45             | -                | -               | 0,39            | -               |
| 18     | -               | -                | 1,00             | -                | -               | -               | -               |
| 19     | -               | -                | 1,00             | -                | -               | -               | -               |
| 20     | -               | -                | 1,00             | -                | -               | -               | -               |

## Balanço de Exergia

O balanço de exergia (Equação 37) é realizado em todos os componentes do sistema e considera as correntes exergéticas associadas ao trabalho, transferência de calor e aos fluxos mássicos de saída e de entrada.

$$\dot{E}x^W_e + \dot{E}x^Q_e + \sum \dot{m}e_e = \dot{E}x^W_s + \dot{E}x^Q_s + \sum \dot{m}e_s + \dot{I} \quad (37)$$

As exergias da potência, transferência de calor e das vazões mássicas são apresentadas nas Equações 38, 39 e 40, respectivamente (KOTAS, 1995):

$$\dot{E}x^W = \dot{W} \quad (38)$$

$$\dot{E}x^Q = \dot{Q} \left( \frac{T - T_0}{T} \right) \quad (39)$$

$$ex = ex_{ph} + ex_{ch} \quad (40)$$

Através do balanço de exergia, pode-se obter a eficiência racional de cada componente. Esta é uma medida da proximidade de um processo termodinâmico qualquer a um processo reversível; quando a eficiência atinge a unidade, significa que o processo é totalmente reversível. A eficiência racional foi definida por Bosnjakovic (1965) como a razão entre a diferença de exergia que sai sobre a diferença da exergia que entra no volume de controle. Esta relação é calculada pela Equação 41:

$$\psi = \frac{\Delta \dot{E}x_s}{\Delta \dot{E}x_e} \quad (41)$$

Também utilizando o conceito de exergia, pode-se obter a Eficiência de 2ª Lei da célula a combustível, dividindo a potência útil, que considera a potência produzida pela célula menos as potências consumidas nos compressores e na bomba, pela corrente exergética do combustível (biogás), conforme Equação 42:

$$\eta_{II} = \frac{\dot{W}_{\text{útil}}}{\dot{E}x_{\text{comb}}} = \frac{\dot{W}_{\text{SOFC}} - (\dot{W}_{\text{Comp1}} + \dot{W}_{\text{Comp2}} + \dot{W}_{\text{Bomba}})}{\dot{m}_{\text{biogás}} \cdot ex_{\text{biogás}}} \quad (42)$$

Os trabalhos auxiliares, realizados pelos compressores e pela bomba foram calculados a partir das Equações 43 e 44, considerou como 80% as eficiências destes componetes.

$$\dot{W}_{\text{comp } 1} = \dot{m}_1 \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1) / \eta_{\text{comp}} \quad (43)$$

$$\dot{W}_{\text{comp } 2} = \dot{m}_1 \cdot C_p \cdot (T_{10} - T_9) / \eta_{\text{comp}} \quad (44)$$

A temperatura de saída no compressor 2 foi calculada através da Equação 45:

$$T_{10} = T_9 \left\{ 1 + \frac{1}{\eta_{\text{comp}}} \left[ \left( \frac{P_{10}}{P_9} \right)^{(\delta_{ar}-1)/\delta_{ar}} - 1 \right] \right\} \quad (45)$$

A razão de calor específico do ar (  $\delta_{ar}$  ) foi obtida pela Equação 46:

$$\delta_{ar}(T) = \frac{1}{1 - \frac{R_{ar}}{Cp_{ar}(T)}} \quad (46)$$

### **Eficiências do sistema SOFC-reformador**

A eficiência de 1ª Lei, Equação 47, é a mais simples de interpretar e é representada pela razão dos produtos pelo insumo energético utilizado. Sendo assim, a eficiência de geração de eletricidade de 1ª Lei para o sistema consiste na potência útil sobre a energia fornecida pelo biogás.

$$\eta_{Iel} = \frac{\dot{W}_{\text{útil}}}{\dot{m}_{\text{biogás}} \cdot PCI_{\text{biogás}}} \quad (47)$$

Já a eficiência térmica de 1ª Lei é calculada pela Equação 48, onde o produto é o calor Equação 49 reaproveitado para o aquecimento de água.

$$\eta_{I_{term}} = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{biogás} PCI_{biogás}} \quad (48)$$

$$\dot{Q} = \dot{m}_{água} (h_{água quente} - h_{água ambiente}) \quad (49)$$

A eficiência global de acordo com a 1ª Lei (Equação 50) é a razão da soma dos produtos sobre o insumo energético. Neste caso, os produtos seriam trabalho e calor e o insumo energético o biogás. A eficiência global também pode ser calculada pela soma das eficiências elétrica e térmica.

$$\eta_{I_{global}} = \frac{\dot{W}_{útil} + \dot{Q}}{\dot{m}_{biogás} \cdot PCI_{biogás}} = \eta_{I_{el}} + \eta_{I_{term}} \quad (50)$$

Poder Calorífico Inferior do biogás foi obtidos através da porcentagem em massa de metano (35,35%) e do PCI do metano ( $PCI_{CH_4} = 50010 \text{ kJ/kg}$ ) conforme Equação 51.

$$PCI_{Biogás} = \%_{massa} \cdot PCI_{CH_4} \quad (51)$$

### 3.2.2 Análise econômica

A análise econômica aplicada neste trabalho é uma combinação das análises exergética e econômica. Esta análise fornece informações cruciais que não podem ser obtidas por meio da avaliação econômica simples. Os custos específicos associados a correntes de exergia, em cada componente do sistema são calculados. Os resultados desta análise fornecem informações úteis para melhorar a relação custo-benefício dos componentes e do projeto, sendo capaz de identificar mudanças necessárias na estrutura e em valores de parâmetros.

Para um sistema operando em regime permanente pode existir um grande número de correntes entrando e saindo, como também interações de calor e trabalho com as suas vizinhanças. Associadas com estas transferências de massa e energia estão as transferências de energias para dentro ou para fora do sistema. A metodologia deste trabalho consiste em adotar valores para as correntes de exergia assim como considerar o gastos com investimento e manutenção do sistema.

#### Custos de investimento

A meta do fabricante estabelecida para a venda popular em massa de sistemas de células a combustível de óxido sólido foi de 1000 €/kW. (SUNFIRE, 2015) As simulações foram realizadas com preços próximos ao valor estipulado pelo fabricante.

O fato do fabricante ter sua sede na Alemanha implica que deve-se importar este sistema. Sendo assim foram estipulados dois diferentes preços que agregam os custos de importação a uma mercadoria. O preço FOB (*Free on Board*) ou Franco a Bordo é o preço que inclui as despesas de transporte da fábrica onde é produzida até o local de embarque para o destino final, ou seja, situação em que o comprador viajaria até o país de fabricação para retirar o produto. O preço CIF (*Cost, Insurance and Freight*) ou Custo, Seguro e Frete; é o preço que também incorpora o valor do seguro e frete da mercadoria. A partir de simulações de preços para importação ao estimar taxas, transporte, mão de obra, seguro, frete e outras variáveis, considerou que o preço CIF corresponde ao dobro do preço FOB. A Tabela 12 exhibe os valores de investimento do sistema utilizado nas simulações.

Tabela 12: Valor do investimento: preço FOB e preço CIF

|                                        |      |      |      |      |
|----------------------------------------|------|------|------|------|
| Preço FOB <sub>Sistema</sub> (US\$/kW) | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 |
| Preço CIF <sub>Sistema</sub> (US\$/kW) | 2000 | 3000 | 4000 | 5000 |

O custo de investimento no Trocador de Calor foi fixado em 80, 120, 160 e 200 US\$/kW.

### Custos de produção dos recursos através do sistema

Os custos de geração eletricidade foram calculados segundo os métodos de Tuna, (1999), considerando o custo de investimento no sistema de células a combustível, o custo da potência auxiliar utilizada e o custo do combustível.

O custo anual do sistema de células a combustível em US\$/h, já incluindo a despesa com manutenção e operação é calculado pela Equação 52:

$$C_{Sist} = \frac{\varphi \cdot f \cdot Inv_{Sist}}{H} \quad (52)$$

O custo do trabalho auxiliar consumido através de compressores e bomba é dado em US\$/h na Equação 53, onde o  $\dot{W}$  é a potência elétrica e  $P_{EL}$  é a Tarifa de eletricidade.

$$C_{W_{aux}} = (\dot{W}_{comp\ 1} + \dot{W}_{comp\ 2} + \dot{W}_{bomba}) \cdot P_{EL} \quad (53)$$

O custo do combustível ( $C_{comb}$ ) é calculado a partir da Equação 54:

$$C_{comb} = P_{biogás} \cdot \dot{Ex}_{biogás} \quad (54)$$

O custo específico de geração eletricidade ( $c_{EL}$ ) é igual a soma de todos os custos dividido pela potência produzida ( $E_p$ ). Considerando que a corrente de energia do ponto 16 foi usada para aquecer a água da temperatura ambiente até 60°C, este custo deve ser subtraído do custo específico de eletricidade assim como o custo de investimento no trocador de calor 2, a Equação 55 mostra o custo específico de geração de eletricidade pelo sistema.

$$c_{EL} = \frac{\varphi \cdot f \cdot Inv_{Sist}}{H \cdot E_p} + \frac{P_{Biogás} \cdot (\dot{m}_{Biogás} \cdot e_{Biogás} - \dot{m}_{16} \cdot ex_{16} - \dot{Ex}_{SOFC}) + \dot{W}_{aux} \cdot P_{EL}}{E_p} \quad (55)$$

O custo específico de produção de água quente (Equação 56) foi obtido pela soma dos custos de investimento no trocador de calor e o custo da corrente de energia do ponto 16 sobre o calor produzido para o aquecimento da água (entre os pontos 20 e 18):

$$C_{AQ} = \frac{\varphi \cdot f \cdot Inv_{TC}}{H \cdot \dot{m} \cdot (ex_{20} - ex_{18})} + \frac{P_{Biogás} \cdot (\dot{m}_{16} \cdot ex_{16} + \dot{E}x_{SOF})}{\dot{m} \cdot (ex_{20} - ex_{18})} \quad (56)$$

### Fator de anuidade

A taxa de juros ( $r$ ) pode ser definido como a remuneração pago pelo uso do dinheiro emprestado ou como retorno do capital empregado em atividades produtivas. Pode também ser definida como a taxa de crescimento do capital, ou seja, lucratividade recebida num investimento. (HESS et al., 1988)

A incorporação do valor da taxa de juros é feita através do fator de incorporação de taxa de juros ( $q$ ), como mostra a Equação 57.

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (57)$$

O fator de anuidade é um fator que ajusta a taxa de juros em relação ao tempo, através da correlação entre o fator de incorporação de taxa de juros dado e fator de amortização do capital investido ( $k$ ). O fator de anuidade, então é definido pela Equação 58:

$$f = \frac{q^k \cdot (q - 1)}{q^k - 1} \quad (58)$$

### Parâmetros da Análise Econômica

- O fator de manutenção do sistema ( $\phi$ ) foi considerado como 6% do capital investido.
- O fator de amortização do capital investido ( $k$ ) variou em 2, 4, 6, 8, 10 e 12 anos.
- A taxa de juros variou fixada em 7,5%; 10%; 12,5% e 15%.
- Foi utilizado o fator de conversão monetário ( $f_{CM}$ ) para o mês de março de 2015 de 3,08 (R\$/US\$) (BCB, 2015)
- O preço da tarifa de referência ( $P_{EL}$ ) para o mês de março de 2015 foi de 0,4958 R\$/kWh (ANEEL, 2015)
- O custo do biogás utilizado foi fixado em 0,0518 US\$/kWh.(BRAGA et al., 2013)
- O Período de operação ( $H$ ) foi de 5840 h/ano, considerando 14 h de operação por dia e 365 dias por ano.

### 3.2.3 Análise de emissões de poluentes do sistema

Os gases de efeito estufa (GEE) têm aumentado na atmosfera desde os tempos pré-industriais e este aumento é a principal causa da mudança climática. A soma das emissões de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O equivale a 80% do total de radiação retida de gases de efeito estufa. O aumento destas emissões é causado por ações antrópicas, principalmente pela utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia e do uso da terra, em especial a agricultura. A variação observada na concentração atmosférica destes componentes resulta no desequilíbrio dinâmico entre as emissões antropogênicas e a perturbação dos processos naturais que leva a uma remoção parcial destes gases a partir da atmosfera (IPCC, 2013).

Além das emissões de gases, também há emissão de material particulado: partículas muito finas de sólidos ou líquidos suspensos no ar que afetam a saúde humana. São divididos em 3 classes: material particulado em suspensão (MPS), partículas suspensas respiráveis com diâmetro inferior a 10µm (MP<sub>10</sub>) e partículas finas com diâmetro inferior a 2,5µm (MP<sub>2,5</sub>). (SALVADOR et al., 2011)

Tendo em vista este grande aumento na quantidade de emissões, diversos métodos foram criados para contabilizar os impactos ambientais causados em processos. O método utilizado neste trabalho pretende avaliar as concentrações dos principais gases que agredem a atmosfera como o monóxido de carbono, metano, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e material particulado. Estes gases originam-se principalmente da combustão e, quando em grandes quantidades na atmosfera, são nocivos à saúde humana. (SILVEIRA et al., 2012).

A Tabela 13 mostra os principais poluentes da atmosfera, como são produzidos e os seus efeitos a saúde humana:

Tabela 13: Origem e riscos a saúde humana dos principais poluentes que agredem a atmosfera adaptado de (ARBEX et al., 2012) (VILLELA; SILVEIRA, 2007)

| POLUENTES                               | ORIGEM                                                                                                                                                      | RISCOS A SAÚDE                                                                                                                                                                    |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Monóxido de carbono (CO)                | Combustão de carvão e derivados do petróleo.                                                                                                                | Prejudica a oxigenação dos tecidos e também age como um asfixiante sistêmico.                                                                                                     |
| Óxidos de Nitrogênio (NO <sub>x</sub> ) | Combustão devido à reação química do oxigênio com o nitrogênio do próprio ar ou presente no combustível.                                                    | Reage com todas as partes do corpo expostas ao ar (pele e mucosas), exercendo a sua ação tóxica, principalmente nos pulmões e vias aéreas periféricas.                            |
| Dióxido de Enxofre (SO <sub>2</sub> )   | Principalmente na combustão em centrais termelétricas a óleo e a carvão                                                                                     | Irritante para as mucosas e respiração                                                                                                                                            |
| Metano (CH <sub>4</sub> )               | Encontrado principalmente em zonas úmidas como pântanos e charcos. A maior parte do Metano é produzida por ações antropogênicas como pecuária e agricultura | A inalação do metano pode levar à inconsciência e lesar o sistema nervoso central. O contato desse composto no estado líquido com pele e olhos causa queimadura por congelamento. |
| Material Particulado (MP)               | Atividades naturais e processos de combustão.                                                                                                               | Quando inaláveis chegam aos pulmões, provocando: tosse, asma, dificuldade de respirar, bronquites;                                                                                |

Através do cálculo da eficiência ecológica, pode-se avaliar o quanto poluidor é um processo. Esta eficiência é obtida através do cálculo dos parâmetros: dióxido de carbono equivalente [(CO<sub>2</sub>)<sub>e</sub>] e indicador de poluição, introduzidos por Cardu e Baica (1999).

### 3.2.3.1 Cálculo do dióxido de carbono equivalente (CO<sub>2</sub>)<sub>e</sub>

O dióxido de carbono equivalente (CO<sub>2</sub>)<sub>e</sub> é uma medida utilizada para comparar as emissões de vários gases de efeito estufa baseado no potencial de aquecimento global. O dióxido de carbono equivalente é o resultado da multiplicação das toneladas emitidas de gases de efeito estufa (GEE) pelo seu potencial de aquecimento global. Por exemplo, o potencial de aquecimento global do gás metano é 21 vezes maior do que o potencial do CO<sub>2</sub>. Então, dizemos que o CO<sub>2</sub> equivalente do metano é igual a 21. (IPAM, 2015)

O cálculo do dióxido de carbono equivalente [(CO<sub>2</sub>)<sub>e</sub>] é feito considerando as concentrações emitidas de modo separado (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, MP) para a queima de 1 kg de combustível, que, no caso deste trabalho, é o biogás. A Equação 59 mostra como pode ser calculado dióxido de carbono equivalente (CARDU & BAICA, 1999):

$$(CO_2)_e = CO_2 + 21(CH_4) + 80(SO_2) + 50(NO_x) + 67(MP) \quad (59)$$

Onde:

$(CH_4)_e = 21(CH_4)$  = metano equivalente em  $(CO_2)$

$(SO_2)_e = 80(SO_2)$  = dióxido de enxofre equivalente em  $(CO_2)$

$(NO_x)_e = 50(NO_x)$  = óxidos de nitrogênio equivalente em  $(CO_2)$

$(MP)_e = 67(MP)$  = material particulado equivalente em  $(CO_2)$

### 3.2.3.2 Cálculo do indicador de poluição ( $\Pi_g$ )

O Indicador de Poluição é utilizado para quantificar o impacto ambiental da queima dos combustíveis em relação ao seu potencial energético, avaliado pela razão entre a quantidade de dióxido carbono equivalente emitida pelo poder calorífico inferior (PCI) do combustível (SILVA, 2010), como descreve a Equação 60:

$$\pi_g = \frac{(CO_2)_e}{PCI} \quad (60)$$

Onde:

$(CO_2)_e$  - Dióxido de carbono equivalente [kg/kgcomb]

$PCI$  - Poder calorífico inferior do combustível [MJ/kgcomb]

$\pi_g$  - Indicador de poluição [kg/MJ]

### 3.2.3.3 Eficiência ecológica

A eficiência ecológica permite calcular o impacto ambiental dos processos termoquímicos mediante a comparação entre emissões de poluentes integrados (emissões equivalente de  $CO_2$ ) produzidos pelo sistema de cogeração.

Para calcular a eficiência ecológica do sistema são utilizados dois combustíveis como referência representando os extremos de poluição. O hidrogênio é o combustível menos poluente apresentando indicador de poluição igual a zero ( $\pi_g = 0$  kg/MJ), já o enxofre é admitido como combustível mais poluente  $\pi_g = 134$  kg/MJ. Partindo destas condições a eficiência ecológica de qualquer sistema que utilize hidrogênio é igual a unidade ( $\varepsilon = 1$ ) e

qualquer sistema que utilize enxofre como combustível terá ( $\varepsilon = 0$ ), independente dos valores de eficiência energética do sistema. A Equação 61 mostra como a eficiência ecológica é calculada (CARDU & BAICA, 1999):

$$\varepsilon = \left[ \frac{0,204 \times \eta_{I \text{ global}} \times \ln(135 - \pi_g)}{\eta_{I \text{ global}} + \pi_g} \right]^{0,5} \quad (61)$$

Onde:

$\varepsilon$  – eficiência ecológica [-]

$\eta_{I \text{ global}}$  – eficiência global do sistema proposto [-]

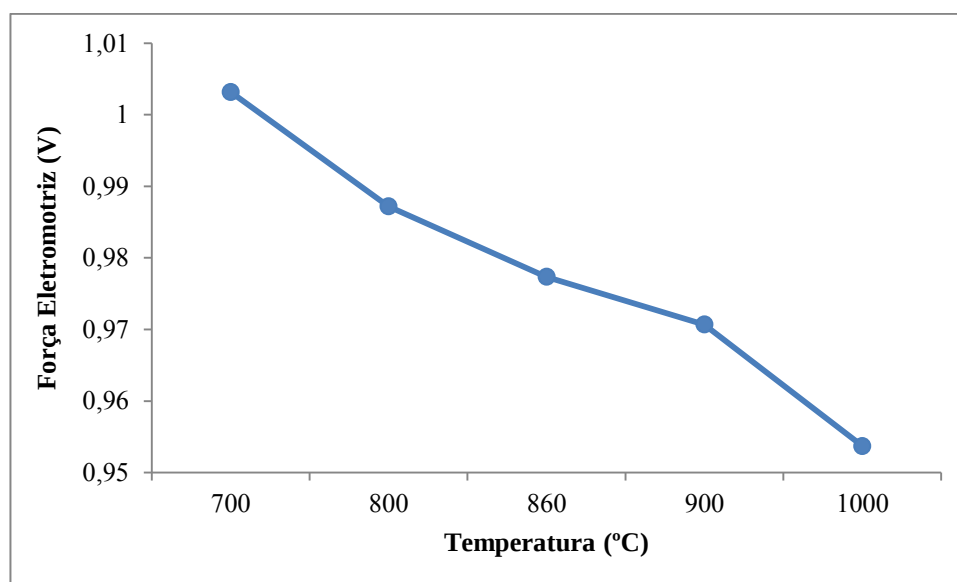
$\pi_g$  – indicador de poluição [kg/MJ]

## 4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

### 4.1 ANÁLISE TÉCNICA

A Força Eletromotriz de uma célula a combustível é bastante afetada pela temperatura de operação, sendo que a voltagem diminui com o aumento da Temperatura, o gráfico da Figura 21 obtido através das equações do item 3.2.1.1 ilustra este comportamento:

Figura 20: Comportamento da FEM em relação a temperatura de operação da célula a combustível de óxido sólido para o sistema proposto



De acordo com os dados do fabricante a temperatura de operação da célula a combustível de óxido sólido é de 860 °C, a FEM máxima possível para esta temperatura é de 0,977 V por célula, os outros resultados obtidos através da análise técnica da célula a combustível de Óxido Sólido nas condições citadas são exibidos na Tabela 14:

Tabela 14: Resultados obtidos relevantes à célula a combustível de óxido sólido

| T<br>(°C) | FEM<br>(V) | i (A) | $\dot{W}_{\text{SOFC}}$<br>(kW) | $\Delta H$<br>(kW) | $\Delta S$<br>(kW/K) | $\Delta G$<br>(kW) | $\eta_{\text{th}}$<br>(%) | $\eta_{\text{elq}}$<br>(%) | $\eta_{\text{prt}}$<br>(%) | $\eta_{\text{I}}$<br>(%) | $\eta_{\text{II}}$<br>(%) |
|-----------|------------|-------|---------------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 860       | 58,5       | 68,38 | 4                               | -10,7              | -0,0024              | -8,0               | 74,6                      | 66,5                       | 49,6                       | 45,2                     | 43,0                      |

Analisando o sistema como um todo, calcula-se a eficiência global (ou de cogeração), tendo em vista a geração de eletricidade e a produção de água quente. As eficiências de primeira Lei elétrica, térmica e global são apresentadas na Tabela 15:

Tabela 15: Eficiências do sistema proposto

|                         |      |
|-------------------------|------|
| $\eta_{I_{el}}$ (%)     | 45,2 |
| $\eta_{I_{term}}$ (%)   | 49,6 |
| $\eta_{I_{global}}$ (%) | 94,8 |

Foi utilizado o software de cálculo das propriedades termodinâmicas CATT 3 para obtenção das entalpias e entropias de cada ponto do sistema. Através dos conceitos de exergia presentes no item 3.1.2.1 foi construída a Tabela 16.

Tabela 16: Entalpia, entropia e exergia dos pontos do sistema

| Pontos | Entalpia (kJ/kg) | Entropia (kJ/kg.K) | $ex^{1D}$ (kJ/kg) | $ex^Q$ (kJ/kg) | $ex^{total}$ (kJ/kg) |
|--------|------------------|--------------------|-------------------|----------------|----------------------|
| 1      | -7431            | 7,24               | -                 | 18556          | 18556                |
| 2      | -7390            | 7,37               | 2                 | 18556          | 18558                |
| 3      | -6020            | 9,58               | 695               | 18556          | 19251                |
| 4      | -13319           | 0,37               | -                 | 50             | 50                   |
| 5      | -13319           | 0,37               | -                 | 50             | 50                   |
| 6      | -11931           | 7,36               | 736               | 650            | 1386                 |
| 7      | -6513            | 14,12              | 822               | 10888          | 11710                |
| 8      | -9389            | 10,73              | 770               | 2115           | 2884                 |
| 9      | 300              | 6,86               | -                 | 405            | 405                  |
| 10     | 338              | 6,94               | 3                 | 405            | 408                  |
| 11     | 640              | 7,85               | 220               | 408            | 629                  |
| 12     | 915              | 8,28               | 479               | 411            | 889                  |
| 13     | 915              | 8,28               | 479               | 411            | 889                  |
| 14     | 915              | 8,28               | 479               | 411            | 889                  |
| 15     | -5341            | 10,02              | 701               | 200            | 902                  |
| 16     | -5864            | 9,31               | 338               | 200            | 538                  |
| 17     | -6508            | 7,77               | 17                | 200            | 218                  |
| 18     | -13319           | 0,37               | -                 | 50             | 50                   |
| 19     | -13232           | 0,65               | 1                 | 50             | 51                   |
| 20     | -13172           | 0,83               | 8                 | 50             | 58                   |

Através dos conceitos da segunda Lei da Termodinâmica realiza-se o balanço exergético em cada volume de controle, obtendo as irreversibilidades e eficiência racional de cada componente do sistema de cogeração, como mostrado na Tabela 17.

Tabela 17: Exergias de entrada e saída, irreversibilidades e eficiência racional dos componentes do sistema

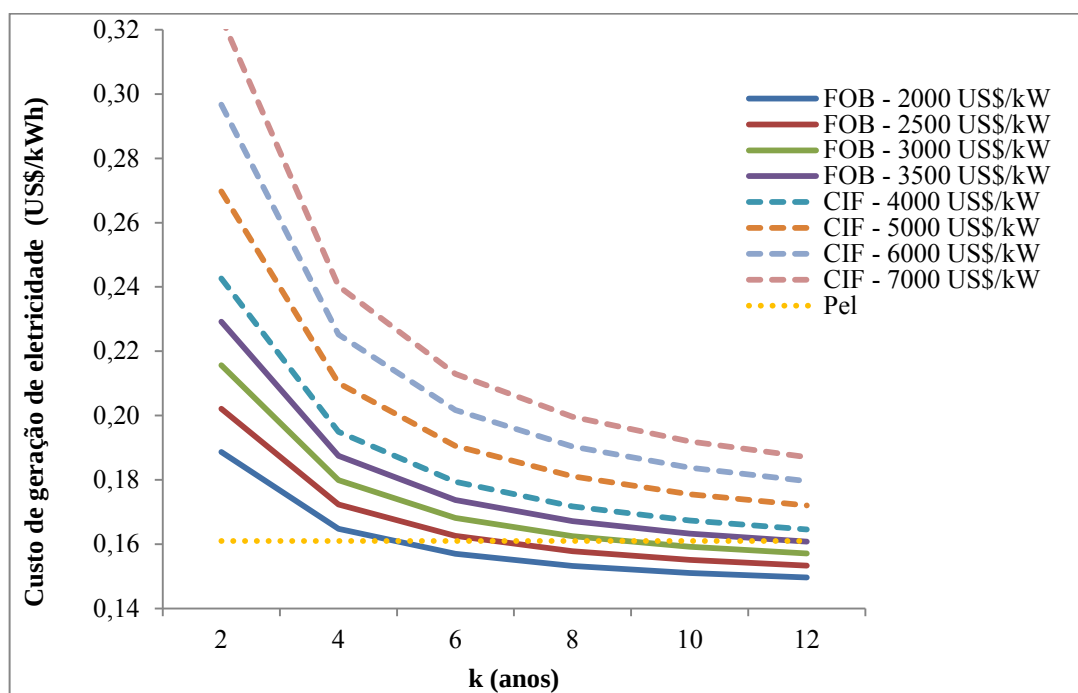
| Componentes             | $Ex_{entra}$<br>(W) | $Ex_{sai}$<br>(W) | I<br>(W) | $\Psi$<br>(%) |
|-------------------------|---------------------|-------------------|----------|---------------|
| Compressor 1            | 9063                | 9040              | 23       | 99,7%         |
| Compressor 2            | 831                 | 749               | 169      | 90,1%         |
| TC 1                    | 12683               | 11576             | 1107     | 91,3%         |
| TC 2                    | 3943                | 2315              | 1628     | 58,7%         |
| Reformador              | 11851               | 11327             | 523      | 95,6%         |
| Câmara de Combustão     | 5475                | 4365              | 1110     | 79,7%         |
| Célula a Combustível-TC | 15555               | 13256             | 2300     | 85,2%         |
| Recuperador             | 3032                | 2769              | 262      | 91,3%         |

A partir da Tabela 17 identifica-se as maiores irreversibilidades do sistema de cogeração no trocador de calor 2, na câmara de combustão e na célula a combustível, sendo estes equipamentos o foco para melhoria da eficiência do sistema proposto.

## 4.2 RESULTADOS DA ANALISE EXERGOECONÔMICA

O resultado das simulações para o custo de geração de eletricidade variando o investimento no sistema de células a combustível para uma taxa de juros de 12,5% é exibido no gráfico da Figura 22.

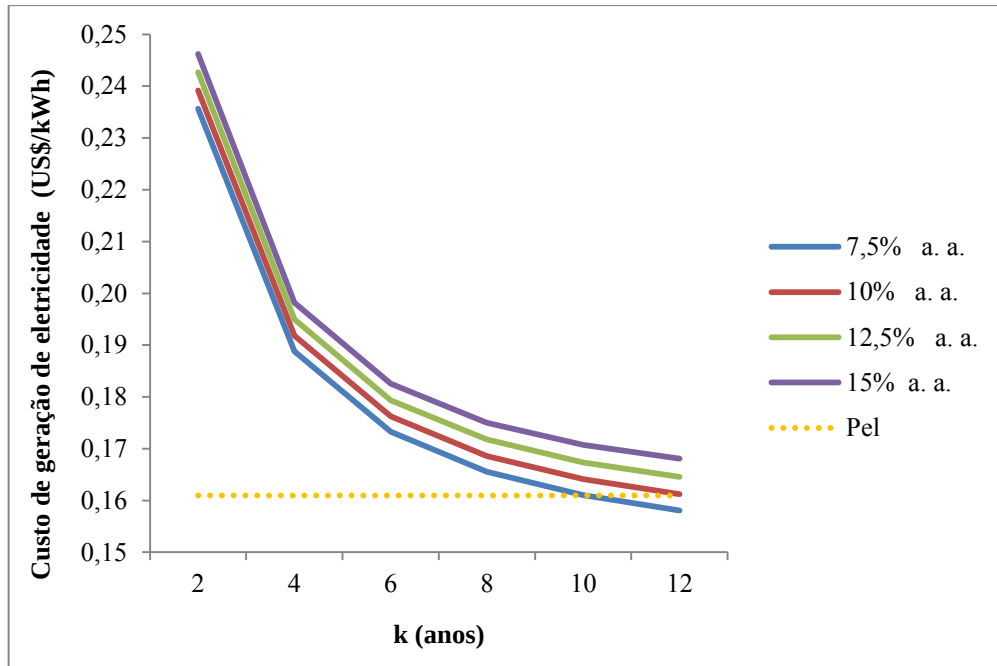
Figura 21: Custo de geração de eletricidade vs investimento no sistema de células a combustível



Para todos as simulações onde o preço FOB é considerado, tem-se viabilidade de operação (custo de geração menor que a tarifa de eletricidade). O período de amortização do capital investido variou em 5 e 11 anos para estes casos. Já para os preços CIF em nenhum dos casos obteve-se viabilidade dentro do período estipulado.

A taxa de juros é um importante parâmetro a se considerar quando se faz um investimento, tendo um grande peso no valor final do custo de geração de eletricidade. A Figura 23 exhibe a influência deste parâmetro. Ao realizar a simulação Fixa-se o investimento em 4000 US\$/kW valor que corresponde ao menor preço CIF estipulado.

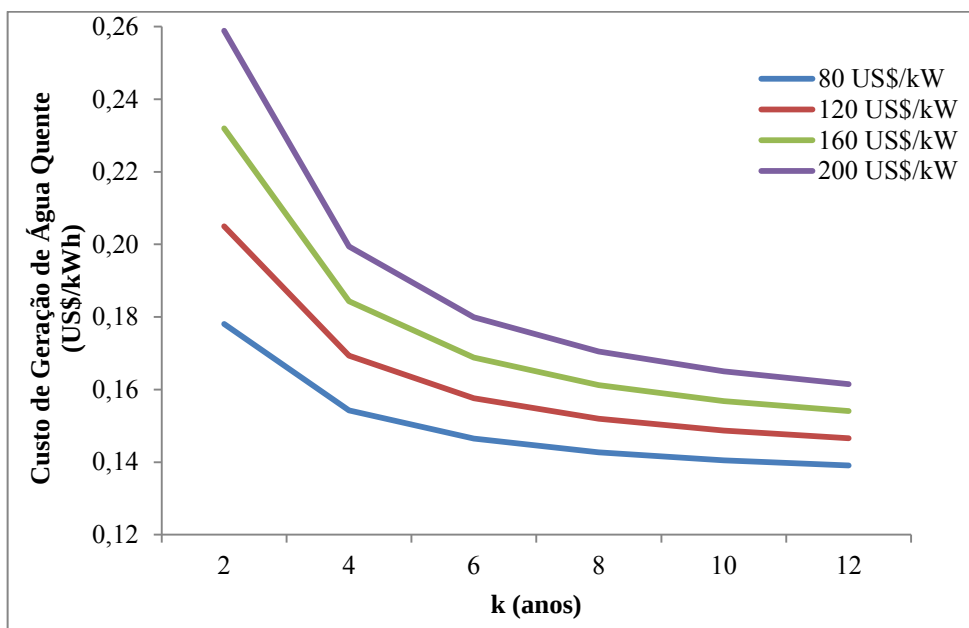
Figura 22: Gráfico custo de geração de eletricidade vs taxa de juros



A Figura 23 comprova a influência da taxa de juros no custo final de geração de eletricidade, tendo amortização do capital investido de 10 e 12 anos para as taxas de 7,5% e 10% respectivamente.

Outro custo que deve ser avaliado para concluir sobre a viabilidade do sistema é o custo de produção de água quente através de trocadores de calor. As curvas de custo de água quente em relação ao investimento no trocador de calor são mostradas na Figura 24:

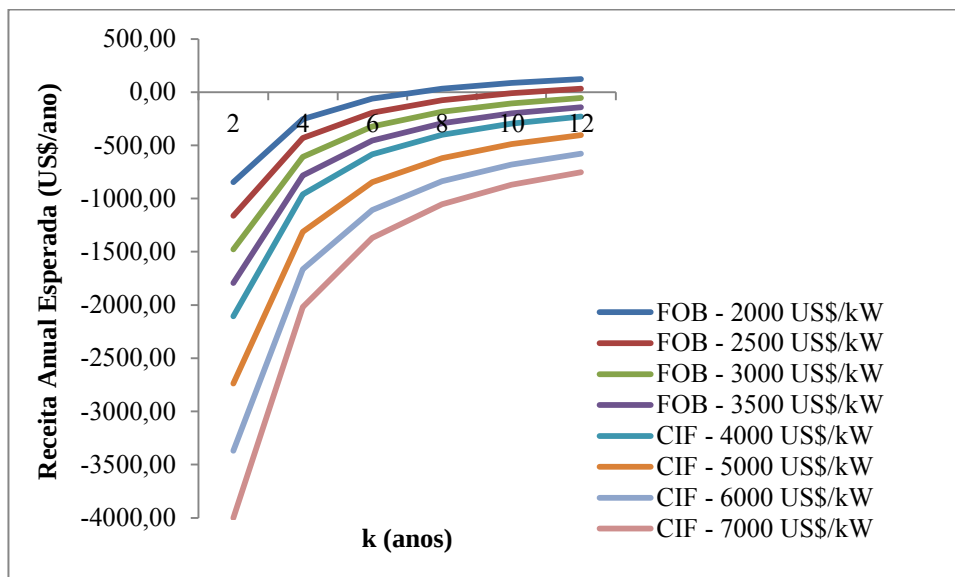
Figura 23: Gráfico custo de água quente vs investimento em células a combustível



Para nenhum cenário simulado o custo de produção de água quente mostrou-se viável em relação ao custo médio de geração energia para fins residenciais, que se encontra na faixa de 0,03US\$/kWh (DEPARTMENT OF ENERGY, 2012). A produção de água a 60°C é muito pequena, por esta razão mesmo que se diminua o investimento no trocador de calor o custo final de água quente não será viável.

A receita anual esperada é calculada pela diferença entre os custos de eletricidade e água quente produzidos pelo sistema e os custos destes recursos através dos métodos convencionais. A Figura 25 mostra as curvas de receita ao variar o preço do sistema de células a combustível. Nesta simulação foi adotada taxa de juros de 12,5% e o valor dos trocadores de calor para aquecimento da água ficou em 80 US\$/kW.

Figura 24: Receita Anual Esperada vs Investimento no sistema de células a combustível



Observa-se no gráfico da Figura 25 que para o preço FOB de 2000 US\$/kW atingi-se receita a partir de 7 anos e para o preço FOB de 2500 US\$/kW só é alcançado receita em 9 anos. Para os demais valores de investimento não há receita no período estipulado.

### 4.3 EFICIÊNCIA ECOLÓGICA DO SISTEMA REFORMADOR-SOFC

A quantificação das emissões de poluentes foi realizada através da contabilização do dióxido de carbono emitido para o ambiente, ou seja da concentração de  $\text{CO}_2$  presente no ponto 17. Obteve-se um mol de gás carbônico para cada mol de biogás entrando no sistema, sendo assim para cada 1 kg de biogás são produzidos 1,846 kg de gás carbônico.

Foi considerado que o biogás utilizado foi purificado e por isso não possui em sua composição compostos de enxofre. Também foi admitido que não houve emissões de poluentes pela SOFC e a quantidade de óxidos de nitrogênio e material particulado produzidos na câmara de combustão foram insignificantes.

Considerando que o PCI do biogás utilizado é 17,68 MJ/kg e que a eficiência de 1ª Lei do sistema foi de 94,8%, tem-se os resultados do dióxido de carbono equivalente, do indicador de poluição e da eficiência ecológica na Tabela 18:

Tabela 18: Resultados de emissões de  $(\text{CO}_2)_e$ , indicador de poluição ( $\pi_g$ ) e eficiência ecológica ( $\varepsilon$ ) no sistema proposto:

|                   |                                                       | Emissão Total | Produzido pelo sistema |
|-------------------|-------------------------------------------------------|---------------|------------------------|
| $(\text{CO}_2)_e$ | $(\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{biogas}})$ | 1,616         | 0,970                  |
| $\pi_g$           | $(\text{kg}/\text{MJ})$                               | 0,091         | 0,055                  |
| $\varepsilon$     | (%)                                                   | 95,5          | 97,3                   |

Os resultados da Tabela 22 mostram que o sistema apresenta uma alta eficiência ecológica, alcançando quase 95,5% de eficiência quando contabilizado todo os poluentes que saem do sistema para atmosfera, mas como o biogás já apresenta uma quantidade de gás carbônico em sua composição, ao avaliar somente os poluentes produzidos nos sistema atinge-se eficiência ecológica de 97,3%.

## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu tecer informações sobre células SOFC, reforma a vapor de biogás, e a associação dessas tecnologias para a geração descentralizada de energia. O sistema reformador/célula a combustível-SOFC mostra ser uma opção bastante interessante, já que através do aproveitamento do calor gerado pela célula consegue-se reformar combustíveis com alto teor de carbono, que reduzem significativamente o tempo de vida da célula, dando assim um maior tempo de vida ao sistema.

Através da análise técnica do sistema proposto, atingiu-se uma eficiência de 1ª Lei próxima de 95% em relação ao PCI do combustível utilizado (biogás). Utilizando-se dos conceitos de 2ª Lei foram estabelecidos que os focos de melhoria são o trocador de calor 2, a câmara de combustão e a célula a combustível.

O estudo de viabilidade através da análise econômica mostrou que o sistema residencial de células a combustível ainda não é interessante sob o ponto de vista econômico, diversos fatores inviabilizam este projeto, sendo o principal deles o valor de investimento no sistema de células a combustível. Através da avaliação dos preços FOB e CIF, observou-se que as taxas de importação encarecem demasiadamente o sistema, enquanto que os resultados com preços sem estas taxas (preço FOB) são interessantes em certas circunstâncias.

O aumento da produção destes dispositivos podem ajudar na diminuição dos custos, políticas de subsídios e o desenvolvimento de novos materiais também podem auxiliar na difusão desta tecnologia.

O estudo das emissões evidenciou uma alta eficiência ecológica, sendo um grande atrativo deste sistema. Este resultado se deve ao desempenho energético do sistema e ao baixo nível de poluentes emitidos em relação ao poder calorífico do biogás.

**Sugestões para trabalhos futuros:**

- Elaboração de novos ciclos e construções de diagrama de Sankey e de Grassmann para o sistema proposto;
- Otimização energética do sistema proposto, estudando alternativas mais eficientes para o aproveitamento de energia no processo.
- Análise econômica utilizando programação linear ou não-linear para a otimização de sistemas compactos como o apresentado;
- Incorporação do custo do CO<sub>2</sub>e na alocação dos custos de produção de eletricidade e calor na planta proposta.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - Panorama dos resíduos sólidos no Brasil.

ALVES, S. C. Reforma a Vapor do Metano para a Produção de Hidrogênio: Estudo Termodinâmico e Protótipo de Modelo Matemático de Reator com Membrana. Dissertação de Mestrado—Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2005.

AMADO, R. S. et al. Solid oxide fuel cells: materials, components and configurations. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 189–197, fev. 2007.

AMARAL, L.; SCHOCKEN, D. B. L.; LUCAS JR., J. Redução de Bactérias Indicadoras de Poluição Fecal em Estrume de Aves de Postura Tratados por Biodigestão Anaeróbia. *Revista Brasileira de Ciência Avícola*, v. 2, n. 1, p. 27–30, abr. 2000.

ANASTÁCIO, M. C. F. Produção de Energia na Forma de Biogás a Partir de Resíduos Animais Para o Desenvolvimento Rural. Tese de Mestrado—Portugal: Universidade do Porto, 2010.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica, 2015. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/>>. Acesso em: 10 mar. 2015

ARAKI, S. et al. Autothermal reforming of biogas over a monolithic catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 19, n. 5, p. 477–481, set. 2010.

ARBEX, M. A. et al. A poluição do ar e o sistema respiratório. *Jornal Brasileiro de Pneumologia*, v. 38, n. 5, p. 643–655, 2012.

BALMER, R. T. *Thermodynamics*. New York: West Publishing Company, 1990.

BARREIRA, P. *Biodigestores: Energia, Fertilidade e Saneamento para a Zona Rural*. 3<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Ícone, 2011.

BCB. Banco Central do Brasil, 2015. Disponível em: <<http://www.bcb.gov.br/>>. Acesso em: 10 mar. 2015

BIG-ANEEL. Banco de Informações de Geração - Agência Nacional de Energia Elétrica, 2015. Disponível em:

<<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>>. Acesso em: 17 jun. 2015

BLOOMENERGY. , 2015. Disponível em: <[www.bloomenergy.com](http://www.bloomenergy.com)>. Acesso em: 27 fev. 2015

BONTURI, G. L.; DIJK, M. V. Instalação de biodigestores em pequenas propriedades rurais: análise de vantagens socioambientais. *Revista Ciências do Ambiente*, v. 8, p. 88–95, 2012.

BOSNJAKOVIC, F. TECHNICAL THERMODYNAMIC. Holt, Rinehart and Winston, 1965.

BRAGA, L. B. et al. Hydrogen production by biogas steam reforming: A technical, economic and ecological analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 28, p. 166–173, dez. 2013.

BREEZE, P. 7 - Fuel cells. In: BREEZE, P. (Ed.). . *Power Generation Technologies*. Oxford: Newnes, 2005. p. 89–103.

BROWN, D.; LI, Y. Solid state anaerobic co-digestion of yard waste and food waste for biogas production. *Bioresource Technology*, v. 127, p. 275–280, jan. 2013.

CAI, X.; DONG, X.; LIN, W. Autothermal Reforming of Methane over Ni Catalysts Supported on CuO-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 15, n. 2, p. 122–126, jun. 2006.

CAMBRIDGE. University of Cambridge - Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS) - Fuel Cells, 2015. Disponível em: <[http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high\\_temp\\_sofc.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high_temp_sofc.php)>. Acesso em: 26 fev. 2015

CARDOSO, E. S. Síntese e caracterização de eletrocatalizadores Pt/C PtAu/C e PtAuBi/C pelo método da redução via feixe de elétrons para oxidação direta de metanol e etanol. Mestrado—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2012.

CARDU, M.; BAICA, M. Regarding a global methodology to estimate the energy–ecologic efficiency of thermopower plants. *Energy Conversion and Management*, v. 40, n. 1, p. 71–87, jan. 1999.

Ceres Power, Energy Lancaster study next-gen SOFC materials. Fuel Cells Bulletin, v. 2014, n. 10, p. 10, out. 2014.

CFCL. Ceramic Fuel Cells Limited, 2015. Disponível em: <<http://www.cfcl.com.au/>>. Acesso em: 27 fev. 2015

CHEN, Q. et al. Effect of bi-layer interconnector design on mass transfer performance in porous anode of solid oxide fuel cells. International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 54, n. 9–10, p. 1994–2003, abr. 2011.

COOK, B. Introduction to fuel cells and hydrogen technology. Engineering Science and Education Journal, n. 6, p. 205 – 216, 2003.

DE CASTRO VILLELA, I. A.; SILVEIRA, J. L. Ecological efficiency in thermoelectric power plants. Applied Thermal Engineering, v. 27, n. 5–6, p. 840–847, abr. 2007.

DEPARTMENT OF ENERGY. Representative average unit costs of five residential energy sources for the year 2012. Washington-DC: Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, 26 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2012-04-26/html/2012-10058.htm>>. Acesso em: 8 maio. 2015.

EMAS, F.-U. VIGILANTES DA ENERGIA, 2015. Disponível em: <[http://www.feg.unesp.br/emas/vigilantes/Fontes\\_de\\_Energia/biogas.htm](http://www.feg.unesp.br/emas/vigilantes/Fontes_de_Energia/biogas.htm)>. Acesso em: 26 fev. 2015

EMBRAPA. Construção e funcionamento de biodigestores, 2015. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/360894>>. Acesso em: 26 fev. 2015

EPE. Empresa de Pesquisa Energética, Balanço Energético Nacional 2014, 2014. Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2014.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf)>. Acesso em: 17 jun. 2015

FARHAD, S.; HAMDULLAHPUR, F.; YOO, Y. Performance evaluation of different configurations of biogas-fuelled SOFC micro-CHP systems for residential applications. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, n. 8, p. 3758–3768, abr. 2010.

FCT. The Fuel Cell Today Industry Review 2013.

FLORIO, D. Z. et al. Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica*, v. v. 50, p. 275–290, 2004.

GRANATO, E. F.; SILVA, C. L. Geração de energia elétrica a partir do resíduo vinhaça. 2002.

GUPTA, R. B. *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*. CRC Press, 2008.

HESS, G. et al. *Engenharia Econômica*. 20<sup>a</sup>. ed. Bertrand Brasil S A, 1988.

IPAM. Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia, 2015. Disponível em: <<http://www.ipam.org.br/>>. Acesso em: 3 maio. 2014

IPCC, I. P. O. CLIMATE CHANGE. CLIMATE CHANGE 2013 The Physical Science Basis. Acesso em: 5 out. 2014.

JORGE, L. C. Estudo de viabilidade de implantação de biodigestores anaeróbicos no município de Paty do Alferes-RJ, uma contribuição para minimizar a degradação ambiental na área rural. Dissertação de Mestrado—Niterói-RJ: Universidade Federal Fluminense, 2004.

KORDESCH, K.; SIMADER, G. *Fuel cells and their applications*. 1st Edition ed. Weinheim, Federal Republic of Germany: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.

KOTAS, T. J. *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. Florida: Krieger Publishing Company, 1995. v. 2

KUHN, J.; KESLER, O. Carbon deposition thresholds on nickel-based solid oxide fuel cell anodes I. Fuel utilization. *Journal of Power Sources*, v. 277, p. 443–454, 1 mar. 2015.

KUTZ, M. *Environmentally Conscious Alternative Energy Production*. John Wiley & Sons, 2007.

LAMAS, W. DE Q. et al. Thermoeconomic analysis applied to an alternative wastewater treatment. *Renewable Energy*, v. 35, n. 10, p. 2288–2296, out. 2010.

LARMINIE, J.; DICKS, A. *Fuel Cell Systems Explained*. 2nd Edition ed. New York: John Wiley & Sons, 2003.

LINDEMEYER, R. M. Análise da viabilidade econômico-financeira do uso do biogás como fonte de energia elétrica. Florianópolis-SC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

LINDERMEIR, A.; OELZE, J.; RALPH-UWE, D. High efficient biogas electrification by an SOFC-system with combined steam and dry reforming. In: EFCF - EUROPEAN FUEL CELL FORUM. Lucerne (Switzerland), 2012.

LINO, F. A. M.; ISMAIL, K. A. R. Analysis of the potential of municipal solid waste in Brazil. *Environmental Development*, v. 4, p. 105–113, out. 2012.

MAMBELI BARROS, R.; TIAGO FILHO, G. L.; DA SILVA, T. R. The electric energy potential of landfill biogas in Brazil. *Energy Policy*, v. 65, p. 150–164, fev. 2014.

MIYAWAKI, B. Purificação de biogás através de cultivo de microalgas em resíduos agroindustriais. Dissertação (Mestrado)—Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2014.

OLIVEIRA, A. B. DE M. et al. Biodigestão anaeróbia de efluente de abatedouro avícola. *Revista Ceres*, v. 58, n. 6, p. 690–700, dez. 2011.

OLIVEIRA, R. D. Geração de energia elétrica a partir do biogás produzido pela fermentação anaeróbia de dejetos em abatedouro e as possibilidades no mercado de carbono. Trabalho de Conclusão de Curso—São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos - USP, 2009.

PHROMPRASIT, J. et al. Hydrogen Production from Sorption Enhanced Biogas Steam Reforming Using Nickel-Based Catalysts. *Engineering Journal*, Thailand, 17 abr. 2013.

PIROONLERKGUL, P. et al. Selection of appropriate fuel processor for biogas-fuelled SOFC system. *Chemical Engineering Journal*, v. 140, n. 1–3, p. 341–351, 1 jul. 2008.

QUEIROZ, L. M. O. DE. Estimação e análise das perdas técnicas na distribuição de energia elétrica. Tese de Doutorado—Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2010.

REYNOLDS, W. C., 1981–1987, “STANJAN. Chemical Equilibrium Solver”, Department of Mechanical Engineering, Stanford University, USA.

SALVADOR, P. et al. Spatial and temporal variations in PM10 and PM2.5 across Madrid metropolitan area in 1999–2008. *Procedia Environmental Sciences, Urban Environmental Pollution* 2010. v. 4, p. 198–208, 2011.

SHIRATORI, Y.; OSHIMA, T.; SASAKI, K. Feasibility of direct-biogas SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 21, p. 6316–6321, nov. 2008.

SILVA, C. A. B. V. Limpeza e Purifica Limpeza e Purificação de Biogás. Vila Real - Portugal: Universidade de Trás-os-montes e Alto Douro, 2009.

SILVA, M. E. DA. Análise experimental da reforma a vapor de etanol: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos. Tese de Doutorado—Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2010.

SILVEIRA, J. L. et al. Ecological efficiency and thermoeconomic analysis of a cogeneration system at a hospital. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 2894–2906, jun. 2012.

SILVEIRA, J. L.; SOUZA, A. C. C.; GALLO, G. B. Study of a Hybrid Solid Oxide Fuel Cell: Energetic Analysis and Sankey Diagram. p. 657–664, 1 jan. 2004.

SUNFIRE. , 2015. Disponível em: <<http://www.sunfire.de/>>. Acesso em: 27 fev. 2015

SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Process. New York: Hemisphere, 1988.

TAKEGUCHI, T. et al. Study on steam reforming of CH4 and C2 hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets. *Journal of Power Sources*, v. 112, n. 2, p. 588–595, 14 nov. 2002.

T-RAISSI, A.; BLOCK, D. L. Hydrogen: automotive fuel of the future. *IEEE Power and Energy Magazine*, v. 2, n. 6, p. 40–45, nov. 2004.

TUNA, C. E. Um método de análise exergoeconômica para otimização de sistemas energéticos. Dissertação (Mestrado)—Guaratinguetá: Faculdade de Engenharia, Unesp, 1999.

VAN HERLE JAN; MEMBREZ, Y.; BUCHELI, O. Biogas as a fuel source for SOFC co-generators. *Journal of Power Sources*, v. 127, n. 1–2, p. 300–312, 10 mar. 2004.

VAN WYLEN, G. J. Fundamentos da termodinâmica. 6<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2003.

VASCONCELOS, N. Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia. Niterói-RJ: Universidade Federal Fluminense, 2006.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 85, n. 4, p. 849–860, 1 jan. 2010.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Fuel cell technology. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 538–546, ago. 2000.

WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*, v. 104, n. 10, p. 4245–4270, 1 out. 2004.

WONGCHANAPAI, S. et al. Performance evaluation of a direct-biogas solid oxide fuel cell-micro gas turbine (SOFC-MGT) hybrid combined heat and power (CHP) system. *Journal of Power Sources*, v. 223, p. 9–17, 1 fev. 2013.

ZHANG, C. et al. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 38, p. 383–392, out. 2014.