



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

Lúcia Bollini Braga

**ASPECTOS TÉCNICOS, ECONÔMICOS E
ECOLÓGICOS DE PROCESSOS DE
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Guaratinguetá

2014

Lúcia Bollini Braga

**ASPECTOS TÉCNICOS, ECONÔMICOS E
ECOLÓGICOS DE PROCESSOS DE
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

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

Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

Co-Orientador: Prof. Dr. Julio Santana Antunes

Co-Orientador: Prof. Dr. Juan Carlos Ordonez

Guaratinguetá

2014

B813a Braga, Lúcia Bollini
Aspectos técnico, econômicos e ecológicos de processos de
produção de hidrogênio / Lúcia Bollini Braga.-
Guaratinguetá , 2014
140 f.: il.
Bibliografia: f. 120-134

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014
Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

1. Hidrogênio 2. Eletrolise I. Título


CDU 546.11

LÚCIA BOLLINI BRAGA

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

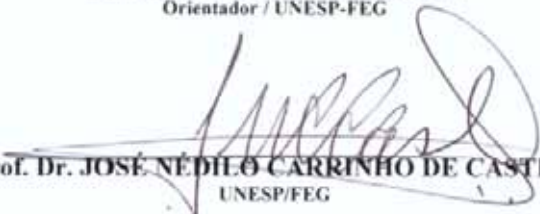
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. JOSÉ LUZ SILVEIRA
Orientador / UNESP-FEG


Prof. Dr. JOSÉ NÉDILIO CARRINHO DE CASTRO
UNESP/FEG


Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA
UNESP/FEG


Prof. Dr. MARCIO EVARISTO DA SILVA
FATEA/LORENA


Prof. Dr. SILVIO SILVERIO DA SILVA
EEL/USP

Julho de 2014

DADOS CURRICULARES

LÚCIA BOLLINI BRAGA

NASCIMENTO	25.09.1983 – Bariri / SP
FILIAÇÃO	Sérgio Braga Elisabete Aparecida Bollini Braga
2002/2007	Curso de Graduação Engenharia Química- Escola de Engenharia de Lorena- Universidade de São Paulo
2008/2010	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá - Universidade Estadual Paulista.
2010/2014	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá - Universidade Estadual Paulista.

Aos meus queridos Sergio, Elisabete e Gabriel

Agradecimentos

Ao Dr. José Luz Silveira, pela lúcida e sempre estimulante orientação, pela dedicação, auxílio e pela colaboração que amenizou as minhas dificuldades e me ajudou a solidificar esta tese.

Ao Dr. Julio Santana Antunes e Dr. Juan Ordonez, pelo apoio e coorientação neste trabalho.

Aos professores das disciplinas de minha graduação e pós-graduação que sedimentaram a base conceitual, o farol para que eu navegasse nessas águas.

Aos meus pais, Elisabete e Sergio, que sempre estiveram comigo nos momentos de dificuldade, dando-me condições, apoio para que eu pudesse me desenvolver intelectualmente e profissionalmente. Sempre deram o suporte emocional e sempre estiveram comigo em todos os momentos de minha vida.

Ao meu irmão Gabriel, por ter me ajudado nas horas que precisei e por compreender a minha ausência.

Ao meu namorado Atagir, pelo companheirismo, carinho, paciência e dedicação nos momentos difíceis.

A minha prima, Elisa Aparecida Gregório, Professora Titular aposentada do Instituto de Biociências da UNESP- Campus Botucatu, pelo incentivo e colaboração no desenvolvimento desse trabalho de Tese.

Aos funcionários do campus de Guaratinguetá, pela dedicação, presteza e comprometimento.

Aos meus companheiros de trabalho, Marcio, Justo, Valdisley, pela ajuda e amizade. Especialmente, à Einara e ao Daniel, pelo companheirismo e apoio em todos os momentos.

Aos meus amigos da Força Aérea Brasileira, pela ajuda e suporte na fase final do desenvolvimento deste Trabalho.

Tudo que foi redigido aqui foi moldado pelas conversas, questionamentos, debates e discussões com as pessoas aqui mencionadas ou foram frutos de pesquisas, documentos, textos estudados e citados.

Os louros e os acertos dessa dissertação eu compartilho com essas pessoas citadas e com aqueles que me ajudaram de alguma forma, direta ou indiretamente.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da  **FAPESP**, Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, através do processo: 09/18480-3

"A mente que se abre a uma nova ideia,
nunca mais volta ao seu tamanho original."

Albert Einstein

BRAGA, L. B. Aspectos Técnicos, Econômicos e Ecológicos de Processos de Produção de Hidrogênio. 2014. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

RESUMO

As sucessivas crises no setor energético e o aquecimento global têm incentivado pesquisadores a desenvolverem estudos em tecnologias eficientes, e em fontes renováveis, para a geração de energia limpa, que substituam as fontes tradicionais utilizadas atualmente. O hidrogênio é uma importante alternativa para a redução dos impactos ambientais causados pelas emissões de gases provenientes da utilização dos combustíveis de origem fóssil, desde que seja produzido de forma sustentável. Dentre os principais processos de produção de hidrogênio, encontram-se os processos eletrolíticos, fotolíticos e termoquímicos. Neste trabalho de tese foram realizados estudos técnicos, econômicos e ecológicos de processos de produção de hidrogênio, via reforma a vapor de etanol, gás natural e biogás, via eletrólise da água com energia proveniente de fontes renováveis (eólica, fotovoltaica e hidrelétrica) e a partir de algas. Em uma primeira etapa, são apresentadas as considerações iniciais e uma revisão bibliográfica dos processos. Em sequência, é feita a determinação das eficiências energéticas de cada processo de produção de hidrogênio, onde se evidencia, como mais eficiente, a eletrólise utilizando eletricidade de água vertida que seria vertida em hidrelétricas (80%), e menos eficiente, a eletrólise utilizando eletricidade de plantas fotovoltaicas (11,8%). Posteriormente, é realizada análise econômica da produção de hidrogênio e são determinados os custos, em US\$/kWh, para cada processo. Neste caso, obteve-se que o processo mais viável é a reforma a vapor de etanol e o menos viável é a eletrólise utilizando eletricidade de plantas fotovoltaicas. Finaliza-se o trabalho de tese com o estudo de impactos ambientais, onde são determinadas as eficiências ecológicas (ϵ) dos diferentes processos estudados. A reforma a vapor do biogás e o processo fotobiológico utilizando a alga *Chlamydomonas reinhardtii*, destacam-se como os processos mais limpos de produção. O processo de maior impacto ambiental foi a eletrólise com energia proveniente de fonte fotovoltaica. Efetuando um balanço de aspectos positivos e negativos dos processos considerados, conclui-se que não existe um processo ideal tanto do ponto de vista energético, quanto econômico e ecológico, simultaneamente. Conclui-se ainda que o processo de reforma a vapor do etanol é o mais indicado para as condições brasileiras, por apresentar elevada eficiência energética, por indicar um menor custo de produção, e por apresentar eficiência ecológica acima de 90%.

PALAVRAS-CHAVE: Produção de hidrogênio; Análise econômica; Análise ecológica; Análise Técnica; Eletrólise, Reforma a Vapor, Processo Fotobiológico

BRAGA, L. B. Technical, Economical and Ecological Aspects of Hydrogen Production Process. 2014. 140pp. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Energy Department, Engineer Faculty of Guaratinguetá, São Paulo State University, 2014.

ABSTRACT

The successive crisis in the energy sector and the global warming have instigated researchers to develop studies in efficient technologies and renewable sources for clean energy generation able to substitute the no-renewable energy sources used presently. The hydrogen as fuel is an important alternative for the reductions of the environmental impact caused by pollutant gas emissions from the no-renewable energy sources utilization; if is produced in a sustainable route. Among the major hydrogen productions process stand the electrolytic, photolytic and thermochemical processes. In this work are conducted technical, economic and ecological studies of the hydrogen production processes through route of steam reforming of ethanol, natural gas and biogas, through the water electrolysis with energy from renewable sources (eolic, photovoltaic and from hydroelectric) and finally through the hydrogen production by algae. Firstly are presented the initial considerations and a literature review regarding the process in study. Subsequently, a technical study for the determination of the energetic efficiency is developed for each hydrogen production process; where was determined as most efficient process, the water electrolysis with hydroelectric energy (80%) and least efficient, the water electrolysis with photovoltaic energy (11.8%). Afterwards was conducted an economical study of the hydrogen production and was determined the hydrogen production costs, in US\$/kWh, for each process. As result was obtained that, the most viable process is the ethanol steam reforming and as least viable, the water electrolysis with photovoltaic energy. Finally, was conducted an ecological study, where were determined the ecological efficiencies (ϵ) of the processes. The biogas steam reforming and the photobiology process using the *Chlamydomonas reinhardtii* algae outstand as the process with least environmental impacts. The process with higher environmental impact was the water electrolysis with photovoltaic energy. A balance of the positive and negative aspects of the studied processes, shown that there are not an ideal process taking in account the energetic, economic and ecological point of view simultaneously. The steam reforming of ethanol, is the better process for the Brazilian conditions, because has a high energetic efficiency, lower production cost and an ecological efficiency higher than 90%.

KEYWORDS: Hydrogen production; Economical analysis; Ecological analysis; Technical analysis, Electrolysis, Steam Reforming, Photobiological process.

Lista de Figuras

Figura 1- Configuração de processo de reforma a vapor (adaptado)	29
Figura 2 - Protótipo de Reforma a Vapor de Etanol.....	31
Figura 3 - Protótipo de Reforma a Vapor de Biogás	32
Figura 4 - Configuração de um processo de eletrólise	37
Figura 5 - Eletrolisador monopolar	38
Figura 6- Eletrolisador bipolar	39
Figura 7 - Perda de velocidade do vento em um aerogerador	41
Figura 8 - Produção de hidrogênio a partir de energia eólica.....	42
Figura 9 - Sistema convencional de produção de hidrogênio solar.....	44
Figura 10 - Relação entre produção e vertimento em Itaipu	45
Figura 11 - Eletrólise através de água vertida em hidrelétrica	46
Figura 12 - Produção de hidrogênio por biofotólise direta da Alga <i>C. Reinhardtii</i>	48
Figura 13 - Produção de hidrogênio a partir de microalgas verdes.....	49
Figura 14 - Sistema aberto de cultivo de algas ("racewayponds").....	51
Figura 15 - Fotobiorreatores tubulares (a) e planos (b).....	52
Figura 16 - Valores de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura - metano.....	55
Figura 17 - Valores de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura - etano	56
Figura 18 - Valores de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura - etanol.....	56
Figura 19 - Valores de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura - dióxido de carbono	57
Figura 20 - Valores de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura - monóxido de carbono	57
Figura 21 - Valores de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura - água	58
Figura 22 - Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para o processo de reforma a vapor do etanol	62
Figura 23 - Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para o processo de reforma a vapor do gás natural.....	63
Figura 24 - Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para as reformas a vapor do metano, a seco do metano e do biogás	63
Figura 25 - Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para o processo no reator <i>shift</i>	64

Figura 26 - Constante de Equilíbrio da reforma a vapor do etanol em função da temperatura	65
Figura 27 - Constante de Equilíbrio da reforma a vapor do gás natural em função da temperatura	65
Figura 28 - Constante de Equilíbrio da reforma a vapor do biogás em função da temperatura	66
Figura 29 - Constante de Equilíbrio do processo <i>shift</i>	66
Figura 30 - Grau de Avanço da reforma a vapor do etanol em função da temperatura e para diferentes pressões	72
Figura 31 - Grau de Avanço da reforma a vapor do gás natural em função da temperatura e para diferentes pressões	73
Figura 32 - Grau de Avanço da reforma a vapor do biogás em função da temperatura e para diferentes pressões	73
Figura 33 - Grau de Avanço da reforma <i>shift</i> em função da temperatura	74
Figura 34 - Esquema dos processos de reforma	75
Figura 35 - Esquema do processo eletrolítico	81
Figura 36 - O Sistema de controle (à esquerda) e o eletrolisador (à direita).....	82
Figura 37 - Esquema para produção de hidrogênio a partir de microalgas	83
Figura 38 - Comparativo das eficiências energéticas de processos de produção de hidrogênio	86
Figura 39 - Custo de produção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol em função <i>payback</i> ($r = 8\%$)	90
Figura 40 - Custo de produção de hidrogênio por reforma do etanol em função da taxa anual de juros ($k = 9$ anos)	91
Figura 41 - Custo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do gás natural em função <i>payback</i> ($r = 8\%$)	92
Figura 42 - Custo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do gás natural em função da taxa anual de juros ($k = 9$ anos)	93
Figura 43 - Custo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do biogás em função <i>payback</i> ($r = 8\%$)	93
Figura 44 - Custo de produção de hidrogênio a partir da reforma do biogás em função da taxa anual de juros ($k = 9$ anos)	94

Figura 45 - Custo de geração de eletricidade por fontes renováveis na América Latina no ano de 2012	96
Figura 46 - Custo de produção de hidrogênio por eletrólise utilizando eletricidade proveniente de uma planta eólica, em função do <i>payback</i> ($r = 8\%$).....	96
Figura 47 - Custo de produção de hidrogênio por eletrólise com eletricidade proveniente de uma planta eólica, em função da taxa anual de juros ($k = 9$ anos)	97
Figura 48 - Custo de produção de hidrogênio por eletrólise com eletricidade proveniente de uma planta fotovoltaica, em função do <i>payback</i> ($r = 8\%$).....	98
Figura 49 - Custo de produção de hidrogênio por eletrólise com eletricidade proveniente de uma planta fotovoltaica, em função da taxa anual de juros ($k = 9$ anos)	99
Figura 50 - Custo de produção de hidrogênio por eletrólise com eletricidade proveniente de uma planta hidrelétrica, em função do <i>payback</i> ($r = 8\%$).....	99
Figura 51 - Custo de produção de hidrogênio por eletrólise com eletricidade proveniente de uma planta hidrelétrica, em função da taxa anual de juros ($k = 9$ anos)	100
Figura 52 - Custo de produção de hidrogênio por algas, em função do <i>payback</i> ($r = 8\%$)....	101
Figura 53 - Custo de produção de hidrogênio por algas, em função da taxa anual de juros ..	102
Figura 54 - Comparação do custo de produção de hidrogênio nos diferentes processos estudados	103
Figura 55 - Esquema do processo de reforma a vapor.	107
Figura 56 - Ciclo do dióxido de carbono para 1000 l de etanol produzido (adaptado).....	110

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Catalisadores para o sistema de reforma a vapor de etanol.....	35
Tabela 2 - Catalisadores para o sistema de reforma a vapor de gás natural.....	35
Tabela 3 - Catalisadores para o sistema de reforma a vapor de biogás.....	36
Tabela 4 - Catalisador para o sistema <i>shift</i>	36
Tabela 5 - A eficiência de painéis solares baseados em Silício.....	43
Tabela 6 - Composição do meio de crescimento da alga <i>C. Reinhardtii</i> : Tri- acetato-fosfato (TAP).....	49
Tabela 7. Composição para o meio de produção de hidrogênio com ausência de enxofre (TAP-S).....	49
Tabela 8 - Reações envolvidas para o cálculo de Energia Livre de Gibbs da reforma parcial do etanol.....	59
Tabela 9 - Reações envolvidas para o cálculo de Energia Livre de Gibbs da reforma parcial do gás natural.....	60
Tabela 10 - Reações envolvidas para o cálculo de Energia Livre de Gibbs da reforma parcial do biogás: reforma a seco e reforma a vapor do biogás.....	61
Tabela 11- Reações envolvidas para o cálculo da reação <i>shift</i>	62
Tabela 12- Equilíbrio químico da reação de reforma do etanol.....	67
Tabela 13 - Equilíbrio químico da reação de reforma do gás natural.....	67
Tabela 14 - Equilíbrio químico da reação de reforma do metano e da reforma a seco do metano para o cálculo da reforma do biogás.....	68
Tabela 15 - Equilíbrio químico da reação <i>shift</i>	69
Tabela 16- Equações estequiométricas de reforma do etanol.....	76
Tabela 17 - Poder Calorífico Inferior de cada componente do processo de reforma de etanol	76
Tabela 18 - Valores de fluxos calculados do reformador de etanol.....	76
Tabela 19 - Equações estequiométricas de reforma do gás natural.....	77
Tabela 20 - Poder Calorífico Inferior de cada componente do processo de reforma do gás natural.....	78
Tabela 21 - Valores de fluxos calculados do reformador de gás natural.....	78
Tabela 22 - Equações estequiométricas de reforma do biogás.....	79
Tabela 23 - Poder calorífico inferior de cada componente do processo de reforma a vapor de biogás.....	80
Tabela 24 - Valores de fluxos calculados do reformador de biogás.....	80

Tabela 25 - Características do eletrolisador selecionado.....	82
Tabela 26 - Composição elementar do bagaço de cana em base seca.....	108
Tabela 27- Composição estimada para o bagaço, massa atômica e número de mols de cada componente do bagaço de cana	108
Tabela 28 - Emissões do processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol	109
Tabela 29 - Emissões na caldeira conforme a literatura.....	109
Tabela 30 - Resultado da análise ecológica para a reforma a vapor do etanol.....	109
Tabela 31 - Resultados da análise ecológica da reforma a vapor do etanol considerando o ciclo do carbono.....	110
Tabela 32 - Emissões do processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor de gás natural.....	111
Tabela 33 - Emissões na caldeira conforme a literatura.....	111
Tabela 34 - Resultado da análise ecológica para reforma a vapor do gás natural.....	112
Tabela 35 - Resultados da análise ecológica considerando a emissão no processo de produção do gás natural.....	112
Tabela 36 - Emissões do processo de produção de hidrogênio via reforma a vapor de biogás	113
Tabela 37 - Emissões na caldeira queimando o biogás conforme dados da literatura	113
Tabela 38 - Resultado da análise ecológica da reforma a vapor de biogás	113
Tabela 39 - Emissão durante o processo de produção de biogás a partir de dejetos bovinos em [kg(CO ₂)/kg esterco].....	114
Tabela 40 - Resultados da análise ecológica da reforma do biogás incorporando a emissão da produção do biogás	114
Tabela 41 - Eficiências ecológicas dos processos de produção de hidrogênio	117

Lista de Abreviaturas, Siglas e Unidades

<i>A</i>	<i>Área da seção transversal</i>	<i>m²</i>
<i>ADP</i>	<i>Difosfato de adenosina</i>	-
<i>ANEEL</i>	<i>Agencia Nacional de Energia Elétrica</i>	-
<i>Al (OH)₃</i>	<i>Hidróxido de alumínio</i>	-
<i>ATP</i>	<i>Trifosfato de adenosina</i>	-
<i>Al₂O₃</i>	<i>Alumina</i>	-
<i>B</i>	<i>Boro</i>	-
<i>C</i>	<i>Carbono</i>	-
<i>Ca</i>	<i>Cálcio</i>	-
<i>CaCl₂</i>	<i>Cloreto de cálcio</i>	-
<i>CC</i>	<i>Corrente continua</i>	-
<i>C_{H₂O}</i>	<i>Custo da água</i>	<i>US\$/m³</i>
<i>C_{man}</i>	<i>Custo de manutenção</i>	<i>US\$/kWh</i>
<i>C meio crescimento</i>	<i>Custo de meio de crescimento da alga adicionado a cada 164 h</i>	<i>US\$/ano</i>
<i>C meio produção</i>	<i>Custo do meio de produção da alga substituído a cada 164 h</i>	<i>US\$/ano</i>
<i>C_nH_m</i>	<i>Hidrocarboneto</i>	-
<i>C₂H₆</i>	<i>Etano</i>	-
<i>CH₄</i>	<i>Metano</i>	-
<i>C₆H₁₂O₆</i>	<i>Glicose</i>	-

C_2H_5OH	<i>Etanol</i>	-
CO	<i>Monóxido de carbono</i>	-
Co	<i>Cobalto</i>	-
CO_2	<i>Dióxido de carbono</i>	-
$(CO_2)_e$	<i>Dióxido de carbono Equivalente</i>	kg/kg_{comb}
Cop	<i>Custo de operação do reformador</i>	$US\$/kWh$
Cu	<i>Cobre</i>	-
e^-	<i>Elétron</i>	-
e_{adapt}	<i>Energia necessária para o período de adaptação da alga em meio anaeróbio</i>	kJ
E_{COMB}	<i>Potência suprida pelo combustível</i>	kW
E_{cons}	<i>Potência consumida</i>	kW
E_{vapor}	<i>Potência disponível no vapor</i>	kW
$e_{crec.}$	<i>Energia necessária no período de crescimento da alga</i>	kJ
$E_{Elet(cons)}$	<i>Potência elétrica necessária no eletrolisador</i>	kW
E_{H_2ano}	<i>Energia armazenada no hidrogênio produzido</i>	kW/ano
$E_{hidrogênio}$	<i>Energia armazenada no hidrogênio produzido</i>	kJ
$e_{prod.hidro}$	<i>Energia necessária no período de produção de hidrogênio</i>	kJ
f	<i>Fator de anuidade</i>	$1/ano$

<i>Fd</i>	<i>Ferredoxina</i>	-
<i>Fe</i>	<i>Ferro</i>	-
<i>Fe₂O₃</i>	<i>Óxido de ferro III</i>	-
<i>GN</i>	<i>Gás Natural</i>	-
<i>GWP</i>	<i>Global Warming Potential</i>	<i>kgCO₂(eq)/MWh</i>
<i>h</i>	<i>Período equivalente de utilização</i>	<i>h/ano</i>
<i>H</i>	<i>Hidrogênio</i>	-
<i>H⁺</i>	<i>Cátion de hidrogênio</i>	-
<i>H₂</i>	<i>Hidrogênio</i>	-
<i>H₂ase</i>	<i>Hidrogenase</i>	-
<i>H₂O</i>	<i>Água</i>	-
<i>Inv</i>	<i>Investimento no sistema</i>	<i>US\$</i>
<i>k</i>	<i>Payback</i>	<i>Anos</i>
<i>K</i>	<i>Constante de equilíbrio</i>	-
<i>Kc</i>	<i>Constante de equilíbrio em termos de concentração</i>	-
<i>Kp</i>	<i>Constante de equilíbrio em termos de pressão parcial</i>	-
<i>K₂HPO₄</i>	<i>Hidrogeno fosfato de potássio</i>	-
<i>KH₂PO₄</i>	<i>Hidrogeno fosfato de potássio</i>	-
<i>KOH</i>	<i>Hidróxido de potássio</i>	-
<i>La₂O₃</i>	<i>Óxido de lantânio III</i>	-
<i>m</i>	<i>Fluxo mássico</i>	<i>kg/h</i>

<i>Mg</i>	<i>Magnésio</i>	-
<i>MgO</i>	<i>Óxido de magnésio</i>	-
<i>MgSO₄</i>	<i>Sulfato de magnésio</i>	-
<i>Mn</i>	<i>Manganês</i>	-
<i>Mo</i>	<i>Molibdênio</i>	-
<i>MP</i>	<i>Material Particulado</i>	-
<i>n</i>	<i>Número de mol</i>	<i>mol</i>
<i>N</i>	<i>Nitrogênio</i>	-
<i>NADP</i>	<i>Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato</i>	-
<i>NaOH</i>	<i>Hidróxido de sódio</i>	-
<i>NH₄Cl</i>	<i>Cloreto de Amônio</i>	-
<i>Ni</i>	<i>Níquel</i>	-
<i>NO_x</i>	<i>Óxido de nitrogênio</i>	-
<i>O²⁻</i>	<i>Íon oxigênio</i>	-
<i>O₂</i>	<i>Oxigênio</i>	-
<i>OH</i>	<i>Íon hidroxila</i>	-
<i>P</i>	<i>Pressão</i>	<i>Atm</i>
<i>PCH</i>	<i>Pequena Central Hidrelétrica</i>	-
<i>PCI</i>	<i>Poder Calorífico Inferior</i>	<i>kJ/kg</i>
<i>P_{Comb}</i>	<i>Custo do combustível</i>	<i>US\$/kWh</i>
<i>Pd</i>	<i>Paládio</i>	-
<i>P_{disp}</i>	<i>Potência disponível do vento</i>	<i>W</i>

P_{Elet}	<i>Custo da eletricidade</i>	<i>US\$/kWh</i>
PSI	<i>Fotossistema 1</i>	-
$PSII$	<i>Fotossistema 2</i>	-
Pt	<i>Platina</i>	-
Qi	<i>Energia armazenada no combustível utilizado</i>	<i>MJ/kg_{comb}</i>
r	<i>Taxa anual de juros</i>	<i>%</i>
R	<i>Constante universal dos gases perfeitos</i>	<i>J/molK</i>
Rh	<i>Ródio</i>	-
S	<i>Enxofre</i>	-
Si	<i>Silício</i>	-
SiO_2	<i>Dióxido de silício</i>	-
SO_2	<i>Dióxido de enxofre</i>	-
T	<i>Temperatura</i>	<i>K</i>
TAP	<i>Tris- acetato-fosfato</i>	-
$TAPS$	<i>Tris-acetato-fosfato com ausência de enxofre</i>	-
TiO_2	<i>Dióxido de titânio</i>	-
v	<i>Velocidade do vento</i>	<i>m/s</i>
Zn	<i>Zinco</i>	-
Zr	<i>Zircônio</i>	-
ZrO_2	<i>Óxido de zircônio II</i>	-

Lista de Símbolos e Unidades

α	<i>Grau de avanço</i>	-
ΔG	<i>Varição da energia livre de Gibbs</i>	<i>kJ/mol</i>
ΔH	<i>Varição de entalpia</i>	<i>kJ/mol</i>
Δh_{vapor}	<i>Varição de entalpia do vapor</i>	<i>kJ/kg</i>
ΔS	<i>Varição de entropia</i>	<i>kJ/mol.K</i>
ε	<i>Eficiência ecológica</i>	<i>%</i>
η_X	<i>Eficiência do sistema X</i>	<i>%</i>
Πg	<i>Indicador de Poluição</i>	<i>kg/MJ</i>
ρ_{ar}	<i>Massa específica do ar</i>	<i>kg/m³</i>

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Abreviaturas, Siglas e Unidades

Lista de Símbolos e Unidades

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	26
1.1 Considerações Iniciais	26
1.2 Estrutura da Tese	26
1.3 Objetivos.....	28
CAPÍTULO 2. ESTADO DA ARTE DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	29
2.1 Produção de Hidrogênio por Reforma a Vapor	29
2.1.1 Reforma a vapor de etanol.....	32
2.1.2 Reforma a vapor do gás natural e do biogás.....	33
2.1.3 Catalisadores.....	34
2.1.3.1 Catalisadores para a reforma a vapor do etanol.....	34
2.1.3.2 Catalisadores para a reforma a vapor do gás natural	35
2.1.3.3 Reforma a vapor do biogás.....	36
2.1.3.4 Reação shift	36
2.2 Produção de Hidrogênio por Eletrólise da Água.....	37
2.2.1 Eletrolisadores	38
2.2.2 Energia eólica	40
2.2.2.1 Eletrólise por turbina eólica.....	42
2.2.3 Energia solar	42
2.2.3.1 Eletrólise por painel fotovoltaico	44
2.2.4 Energia hidrelétrica.....	44
2.2.4.1 Eletrólise por eletricidade de água que seria vertida em hidrelétricas	46
2.3 Produção de Hidrogênio a Partir de Algas	47
2.3.1 Descritivo do funcionamento do processo de produção de hidrogênio por microalga <i>C. Reinhardtii</i>	48

2.3.2	Fotobioreatores para a produção de hidrogênio a partir de algas	50
2.3.2.1	Sistemas abertos	50
2.3.2.2	Fotobiorreatores.....	51
CAPÍTULO 3. ANÁLISE TERMODINÂMICA DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO		53
3.1	Análise Termodinâmica dos Processos de Reforma a Vapor.....	53
3.1.1	Análise físico-química.....	53
3.1.1.1	Energia Livre de Gibbs (G)	53
3.1.1.2	Constante de Equilíbrio (K).....	54
3.1.1.3	Grau de Avanço (α)	54
3.1.2	Variação da Energia Livre de Gibbs em função da temperatura.....	55
3.1.2.1	Energia Livre de Gibbs para cada processo de reforma (reator 1) e reação shift (reator 2)	59
3.1.2.2	Constante de Equilíbrio	64
3.1.2.3	Grau de Avanço	67
3.1.3	Influência dos catalisadores nos processos de reforma a vapor estudados.....	74
3.1.4	Eficiência termodinâmica	75
3.1.4.1	Eficiência termodinâmica da reforma a vapor do etanol.....	75
3.1.4.2	Eficiência da reforma a vapor do gás natural	77
3.1.2	Reforma a vapor do biogás	79
3.2	Eficiência Termodinâmica de Processos Eletrolíticos.....	81
3.2.1	Eletrolisador	81
3.2.2	Eficiência Termodinâmica da eletrólise a partir de energia oriunda de usina eólica	82
3.2.3	Eletrólise a partir de energia oriunda de usina fotovoltaica	83
3.2.4	Eletrólise a partir de energia oriunda de usina hidrelétrica	83
3.3	Produção de Hidrogênio a partir de Algas	83
3.3.1	Eficiência termodinâmica da produção de hidrogênio a partir de algas.....	84
3.4	Comparação entre as Eficiências Energéticas	85
CAPÍTULO 4. ANÁLISE ECONÔMICA		87
4.1	Custo de Produção de Hidrogênio	87

4.1.1	Custo de operação e manutenção.....	87
4.1.2.	Fator de anuidade.....	88
4.2	Análise Econômica dos Processos de Reforma a Vapor	89
4.3	Análise Econômica dos Processos Eletrolíticos	95
4.4	Análise Econômica do Processo a partir de Algas	101
4.5	Comparação Econômica entre os Processos de Produção Hidrogênio.....	103
CAPÍTULO 5. EFICIÊNCIA ECOLÓGICA		105
5.1	Introdução.....	105
5.2	Eficiência Ecológica de Processos de Produção de Hidrogênio por Reforma a Vapor 107	
5.2.1	Eficiência ecológica do processo de reforma a vapor do etanol.....	107
5.2.2	Eficiência ecológica do processo de reforma a vapor de gás natural	110
5.2.3	Eficiência ecológica do processo de reforma a vapor de biogás	112
5.3	Eficiência Ecológica de Processos de Produção de Hidrogênio por Eletrólise.....	115
5.3.1	Eficiência ecológica do processo de eletrólise utilizando energia eólica.....	115
5.3.2	Eficiência ecológica do processo de eletrólise utilizando energia fotovoltaica .	115
5.3.3	Eficiência ecológica do processo de eletrólise utilizando energia de água vertida em hidrelétricas.....	115
5.3.4	Eficiência Ecológica do Processo de Produção de Hidrogênio a Partir de Algas	116
5.4	Comparação da Eficiência Ecológica dos Processos de Produção de Hidrogênio.....	116
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS....		118
6.1	Conclusões.....	118
6.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	119
REFERÊNCIAS		120
ANEXOS		135
ANEXO 1. TABELAS DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DAS REAÇÃO DE FORMAÇÃO.....		136

ANEXO2. ADAPTAÇÃO DA METODOLOGIA DE CARDU E BAICA	139
--	------------

Capítulo 1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

As alternativas energéticas que substituam ou complementem as fontes utilizadas atualmente são um constante desafio para estudiosos e pesquisadores. Neste contexto, o hidrogênio tem sido pesquisado, devido a sua grande capacidade de armazenamento de energia e por possibilitar redução nas emissões de gases do efeito estufa. O hidrogênio não existe isoladamente na natureza em seu estado puro, estando associado a outros elementos como a água, os combustíveis fósseis e em todos os seres vivos.

Existem diversas tecnologias para a produção de hidrogênio. A viabilidade e a seleção do processo de produção de hidrogênio dependem de vários fatores, entre os quais: a escala de produção, a disponibilidade da matéria-prima e a utilização imediata ou armazenamento (FATSIKOSTAS; KONARIDES; VERYKIOS, 2002).

Dentre os destinos comerciais da produção de hidrogênio para fins energéticos, o uso da célula a combustível é o mais proeminente. Tal configuração permite a geração descentralizada de energia, além de possibilitar emissão apenas de vapor de água, o que aumenta a oferta de energia com um baixo impacto ambiental (SILVA, 1991).

O estudo de alguns processos de produção de hidrogênio será analisado nesse trabalho, a fim de determinar qual processo é o mais viável, do ponto de vista técnico, econômico e ecológico.

1.2 Estrutura da Tese

Este trabalho de Tese é dividido em 6 capítulos, conforme descreve-se a seguir:

O **Primeiro Capítulo** apresenta as considerações iniciais dos estudos realizados e a delimitação do assunto, assim como a estrutura e o objetivo do trabalho.

O **Segundo Capítulo** refere-se ao estado da arte dos processos de produção de hidrogênio estudados. Inicialmente são apresentadas as reações de reforma a vapor aplicadas para o etanol, biogás e gás natural. Apresenta-se também um estudo sobre os catalisadores utilizados nos processos de reforma selecionados, com suas respectivas temperaturas de operação, razão molar de alimentação e taxas de conversão dos reagentes. Em seguida, apresenta-se o processo de eletrólise, bem como os tipos de eletrolisadores; são introduzidas

as fontes energéticas renováveis para alimentação de tal processo e as configurações adotadas para esse tipo de produção de hidrogênio. Este capítulo finaliza-se com a apresentação do processo de produção biológica de hidrogênio a partir de algas verdes, escrevendo o tipo de alga selecionada e a metodologia para a determinação do volume de produção de hidrogênio. Também são descritos alguns tipos de fotobiorreatores utilizados tanto para o cultivo de algas, como para o processo de produção de hidrogênio.

No **Terceiro Capítulo** são efetuados estudos termodinâmicos para a determinação das eficiências energéticas de cada tipo de processo de produção de hidrogênio. No caso dos processos de reforma a vapor, previamente realizou-se uma análise físico-química, baseando-se em conceitos de Energia livre de Gibbs, Constante de equilíbrio e Grau de avanço. Em função das pressões e temperaturas são determinados os níveis de eficiências energéticas de tais processos. No caso da produção de hidrogênio a partir de processos eletrolíticos renováveis, baseou-se na eficiência do eletrolisador e nas eficiências médias de usinas eólicas, fotovoltaicas e hidrelétricas. No caso das algas, foi considerada a energia contida no hidrogênio produzido e consumos energéticos durante o seu período de crescimento, adaptação e produção de hidrogênio.

No **Quarto Capítulo** é determinado o custo de produção de hidrogênio por kWh de energia elétrica produzida (US\$/kWh) de cada processo e é apresentado um estudo comparativo do custo dos mesmos em função dos insumos utilizados e dos níveis de investimento.

A seguir, no **Quinto Capítulo** são apresentadas as emissões de poluentes e determinados o dióxido de carbono equivalente $[(CO_2)_e]$, o indicador de poluição (Π_g) e a eficiência ecológica (ϵ) dos processos de produção de hidrogênio. Também se apresenta para o caso dos processos que usam fontes energéticas renováveis, como no caso do etanol, biogás e algas verdes, a incorporação do crédito de carbono, tornando assim mais realista os valores de eficiência ecológica a ser determinada.

Finalmente, no **Sexto Capítulo**, apresentam-se as principais conclusões obtidas e os pontos relevantes da contribuição científica do trabalho de Tese, assim como sugestões para estudos futuros no assunto em apreço.

1.3 Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar os processos de produção de hidrogênio, analisando seus aspectos técnicos, econômicos e ecológicos. São objetivos específicos:

- Investigar aspectos técnicos: calcular a eficiência energética de cada processo de produção de hidrogênio, discutir as considerações envolvidas e realizar estudo comparativo entre as eficiências determinadas.
- Avaliar os aspectos econômicos: determinar os custos de produções de hidrogênio por kWh de energia elétrica produzida (US\$/kWh) a partir de cada processo, buscando assim uma comparação da viabilidade entre os processos considerados.
- Investigar os aspectos ecológicos: determinar a eficiência ecológica de cada processo de produção de hidrogênio, considerando qual forma de produção de hidrogênio pode ser, ambientalmente, mais correta.

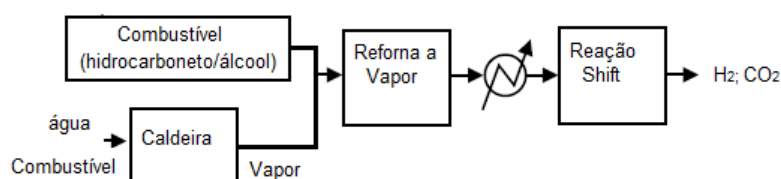
Capítulo 2. ESTADO DA ARTE DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Os principais processos de produção de hidrogênio podem ser divididos em três áreas principais: eletrolítica, fotolítica e termoquímica (BRAGA, 2010; SILVA, 2010). Os processos eletrolíticos para produção de hidrogênio envolvem a utilização de energia elétrica ou térmica para promover a reação química de decomposição da molécula de água em hidrogênio e oxigênio. Os principais exemplos de processos eletrolíticos são a eletrólise da água (processo convencional) e a termólise (eletrólise a vapor). Os processos fotolíticos envolvem tecnologias que utilizam a energia da luz e seus principais exemplos são os sistemas fotobiológicos e fotoeletroquímicos. A produção de hidrogênio através de processos termoquímicos envolve basicamente a matéria-prima, de origem fóssil ou renovável, calor e catalisadores para promover as reações químicas de transformação da matéria-prima (por exemplo, etanol, gás natural, metanol, gasolina etc.) em hidrogênio. Os principais processos termoquímicos para produção de hidrogênio são: gaseificação de biomassa e pirólise, reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma oxidativa (BRAGA, 2010; SILVA, 2010).

2.1 Produção de Hidrogênio por Reforma a Vapor

A reforma a vapor tem sido empregada como o principal processo para a produção de hidrogênio e é responsável por 50% da sua produção mundial. A popularidade desse processo pode ser atribuída à sua alta eficiência de conversão e relação custo-benefício em comparação com os outros processos concorrentes (CHENA et al., 2008). A Figura 1 mostra uma configuração simples de um processo de reforma a vapor.

Figura 1- Configuração de processo de reforma a vapor (adaptado)



Fonte: (SPATH, MANN; 2000).

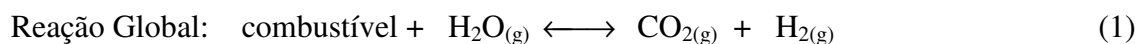
Conforme ilustra a Figura 1, esse processo ocorre em 2 etapas principais, uma em alta temperatura (reforma a vapor – *steam reforming*), na qual o combustível (hidrocarboneto ou álcool) reage com vapor e é convertido em uma mistura gasosa de H₂, CO, CO₂, hidrocarboneto ou álcool e vapor não reagido. A outra etapa ocorre em menor temperatura, no reator *shift* (reação de deslocamento), e o CO presente no gás síntese reage com H₂O formando CO₂ e H₂ adicional.

Dependendo das especificações da célula a combustível em questão, uma etapa adicional de remoção de CO se torna necessária para purificar os gases de síntese.

As principais reações envolvidas no processo de reforma a vapor seguem nas equações (1), (2) e (3) (TRANE et al., 2012). Muitas reações químicas podem ocorrer simultaneamente à reação de reforma a vapor, essas reações são apresentadas nas equações (4), (5) e (6) (TRANE et al., 2012).

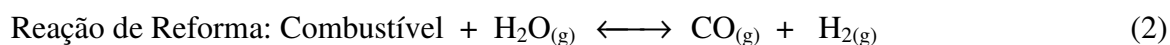
a. Reação Global da Reforma:

A reação global de conversão do combustível em hidrogênio através da reforma a vapor é mostrada na equação (1):



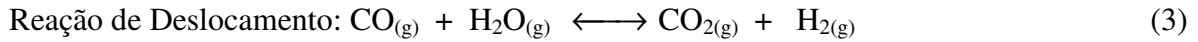
b. Reação da Reforma a Vapor “*Steam Reforming Reaction*”:

A equação (2) mostra a reação da reforma a vapor, que consiste na reação catalítica endotérmica do combustível com vapor de água, formando, principalmente, monóxido de carbono e hidrogênio:



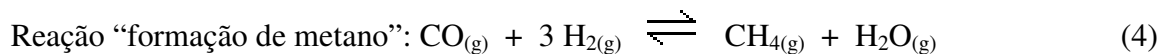
c. Reação de Deslocamento “*Water Gas Shift Reaction*”:

A equação (3) mostra a reação catalítica de troca água-gás que consiste na produção adicional de hidrogênio e na eliminação de parte do monóxido de carbono realizada através de um reator catalítico denominado de reator de troca “*shift reactor*”. Isto é, o monóxido de carbono é reagido com vapor de água, formando hidrogênio e dióxido de carbono. Esta reação é realizada a temperaturas menores, na faixa de 200°C a 300°C (CASANOVAS et al., 2010).



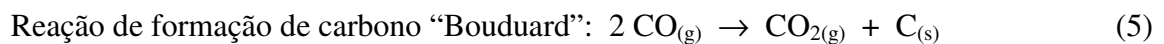
d. Reação de formação de metano:

A equação (4) mostra uma das reações que pode ocorrer durante o processo de reforma. A reação de formação de metano é uma reação indesejada, já que parte do hidrogênio produzido reage com monóxido de carbono, diminuindo sua composição no gás de síntese final.



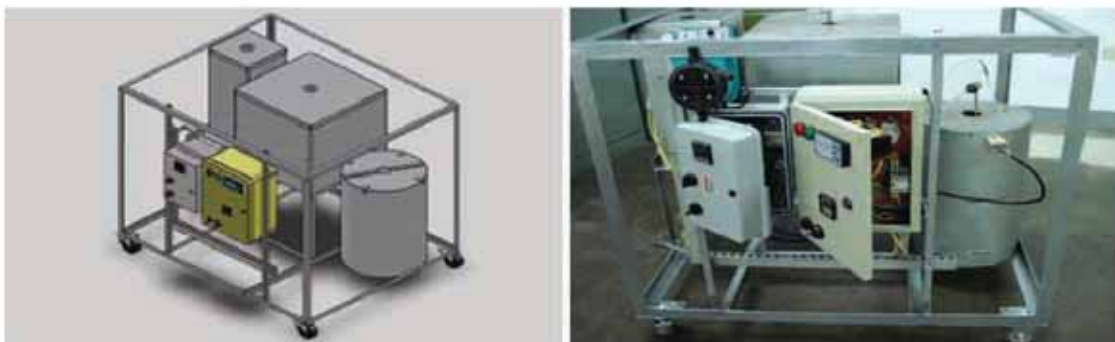
e. Reação de formação de carbono "Bouduard":

Deve-se considerar, adicionalmente, a possibilidade de formação de carbono por decomposição de monóxido de carbono pela conhecida reação de Bouduard como mostra a equação (5).



Para ilustrar os processos de reforma a vapor, seguem, nas Figura 2 e 3, as fotos de dois protótipos desenvolvidos pelo Grupo de Otimização de Sistemas Energéticos.

Figura 2 - Protótipo de Reforma a Vapor de Etanol



A Figura 2 mostra o protótipo de reforma a vapor de etanol financiado pelo Projeto P&D ANEEL da CEMIG (Companhia Energética de Minas Gerais). Esse equipamento é elétrico, composto por um gerador de vapor, um reator de reforma a vapor e o reator *shift*.

Figura 3 - Protótipo de Reforma a Vapor de Biogás



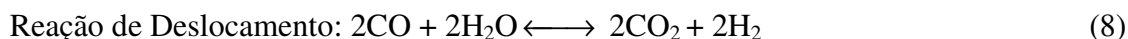
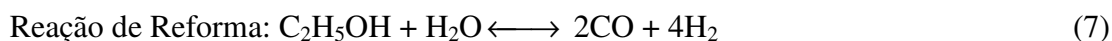
A Figura 3 mostra o protótipo de reforma a vapor de biogás, que também é um protótipo elétrico, constituído por um gerador de vapor, um reator de reforma e um reator *shift*, desenvolvido através do Programa de Pesquisa em Políticas Públicas- FAPESP.

2.1.1 Reforma a vapor de etanol

De acordo com Silva (2005), uma alternativa que se mostra bastante viável é a produção de hidrogênio através da reforma a vapor de alcoóis. Em particular, a reforma a vapor do etanol é interessante pelo fato do Brasil ser um dos grandes produtores mundiais de cana-de-açúcar, com domínio de produção e distribuição de álcool combustível. A estequiometria do processo de reforma global é apresentada pela equação (6) (SILVEIRA et al., 2009).



As reações que dão origem a essa equação são a reação de reforma e a reação de deslocamento, conforme indicado nas equações (7) e (8), respectivamente (SILVEIRA et al., 2009).



A reação de reforma do etanol ocorre em temperaturas entre 400°C-700°C (SAEBEA et al., 2011), e a reação *shift* ocorre em temperaturas entre 200-300°C, conforme já apresentado no item 2.1.

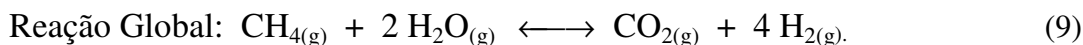
2.1.2 Reforma a vapor do gás natural e do biogás

O processo de reforma a vapor usando gás natural é responsável por 50% da produção mundial de hidrogênio. O gás natural tem uma procedência análoga à do petróleo: originou-se durante milhões de anos a partir da decomposição de animais e plantas, ou seja, é um combustível não renovável. A composição do gás natural apresenta algumas variações, de acordo com a sua origem e o seu processamento, sendo composto basicamente por metano (cerca de 90 %), etano (de 5 a 8 %), propano e traços de hidrocarbonetos mais pesados, além disso, apresenta gases inertes como nitrogênio, gás carbônico e, às vezes, hélio. (KRONA, 2012).

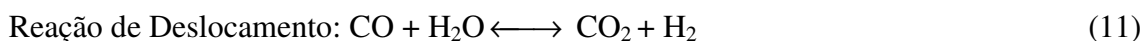
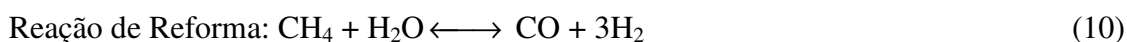
O biogás pode ser uma matéria-prima alternativa renovável para a reforma a vapor convencional. O biogás, assim como o gás natural, é uma mistura composta principalmente de gás metano e é resultante da fermentação anaeróbica da matéria orgânica. Ainda, em comparação com o gás natural, o biogás apresenta os seguintes benefícios: reduz a emissão de metano pela utilização da matéria orgânica que estaria exposta ao meio ambiente (o metano é 21 vezes mais prejudicial para o efeito estufa que o dióxido de carbono) e pode ser produzido comercialmente em grandes quantidades através da decomposição da matéria orgânica, oriunda de diversas fontes (resíduos agrícolas, resíduos de poda de árvores, lixo orgânico, resíduos industriais, esgoto, dejetos de animais, etc.) (KOTHARI;TYAGI; PATHAK, 2010) . Dependendo da tecnologia de biodigestão utilizada e da matéria-prima, a composição do biogás varia entre 45 - 75% de CH₄ e de 25 - 55% de dióxido de carbono, além de conter traços de hidrogênio, enxofre, amônia e vapor de água (SCHOLZ; MELIN; WESSLING, 2013).

Os processos de produção de hidrogênio por reforma a vapor de gás natural e biogás são baseados principalmente na reforma a vapor do metano, já que este é o principal

constituente de ambos os combustíveis. A reação global desses processos de reforma é apresentada na equação (9) (LEE et al.,2012).



As reações que dão origem a essa equação, são a reação de reforma e a reação de troca água-gás, conforme indicado nas equações (10) e (11), respectivamente (SILVEIRA et al., 2009).



A reação de reforma do metano ocorre em temperaturas entre 700- 860°C (STEIN et al., 2009) e a reação *shift* ocorre em temperaturas entre 200-300°C, conforme já apresentado no item 2.1.

2.1.3 Catalisadores

Como o processo de reforma a vapor é composto por reações catalíticas, o estudo dos catalisadores torna-se parte essencial deste capítulo. A utilização de catalisadores adequados podem minimizar reações indesejadas, como a reação de Bouduard (DUANE et al., 2002).

A maior dificuldade das reações de reforma para produção de hidrogênio e gás de síntese é obter catalisadores estáveis, que sejam simultaneamente seletivos para CO₂ e H₂, resistentes a sintetização metálica e deposição do coque (ABREU, 2012). Destacam-se duas formas de minimizar a formação de coque no catalisador: aumentar a razão vapor/hidrocarboneto (WANG et al., 2004) e a seleção de suportes adequados, bem como a seleção de sua fase metálica e método de preparação (SILVA, 2010).

2.1.3.1 Catalisadores para a reforma a vapor do etanol

Para esse tipo de processo de reforma, foram selecionados 2 catalisadores disponíveis na literatura que trabalham em diferentes temperaturas e apresentam diferentes taxas de conversão e estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Catalisadores para o sistema de reforma a vapor de etanol

Catalisador/suporte	Temperatura de reação	H₂O/C₂H₆O	Conversão do etanol
5%Ni-5%Cu/ γ -Al ₂ O ₃	400°C	5	97,62%
20%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	700°C	3	77%

Fonte: (MAIA et al., 2007; LIGURAS et al., 2003).

O catalisador 5%Ni-5%Cu/ γ -Al₂O₃ apresenta vantagens quando comparado ao 20%Ni/ γ -Al₂O₃, pois apresenta a melhor taxa de conversão e trabalha em menor temperatura. Portanto, considerou-se esse catalisador como base para o estudo desse tipo de processo de reforma. Esse catalisador também foi o utilizado no protótipo de reforma a vapor de etanol, desenvolvido pelo Grupo de Otimização de Sistemas Energéticos.

2.1.3.2 Catalisadores para a reforma a vapor do gás natural

Para esse tipo de processo de reforma, também foram selecionados 2 catalisadores disponíveis na literatura que trabalham em diferentes faixas de temperatura e que apresentam diferentes taxas de conversão de metano, conforme seguem indicados na Tabela 2.

Tabela 2 - Catalisadores para o sistema de reforma a vapor de gás natural

Catalisador/suporte	Temperatura de reação	H₂O/CH₄	Conversão do metano
15%Ni/ZrO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	650°C	1	66%
2%Ru/ α -Al ₂ O ₃	800 °C	2,5	85%

Fonte: (SOUZA, 2005; BEURDEN, 2004).

O catalisador 2%Ru/ α -Al₂O₃ apresenta a melhor taxa de conversão, porém trabalha em maior temperatura. Essa alta temperatura é característica deste tipo de processo de reforma, de acordo com a literatura (STEIN et al., 2009), dessa forma, optou-se por esse catalisador como base para o estudo desse tipo de processo de reforma.

2.1.3.3 Reforma a vapor do biogás

Para esse tipo de processo de reforma, também foram selecionados 2 tipos de catalisadores, apresentados na Tabela 3, com suas respectivas temperatura de operação e faixa de conversão do metano.

Tabela 3 - Catalisadores para o sistema de reforma a vapor de biogás

Catalisador/suporte	Temperatura de reação	CH₄/CO₂ e H₂O/CH₄	Conversão do biogás
11,4%Ni/Zr- γ -Al ₂ O ₃	800°C	1,5 e 2	98,8%
5% Ru/ γ -Al ₂ O ₃	700°C	1,5 e 2	90%

Fonte: (IZQUIERDO et al., 2012; AVRAAM et al., 2010).

O catalisador 5% Ru/ γ -Al₂O₃, apresenta a menor taxa de conversão e trabalha em menor temperatura. Porém optou-se por esse catalisador como base para o estudo desse tipo de processo de reforma, por ser semelhante ao escolhido para a reforma do gás natural e por ter sido o catalisador utilizado no protótipo construído pelo Grupo de Otimização de Sistemas Energéticos.

Segundo Avraam et al. (2010), foi observado que para razões molares de CH₄/CO₂, maiores que 1,5 e H₂O/CH₄ igual a 2, a conversão do metano decresce lentamente, ficando praticamente constante em 80% (AVRAAM et al., 2010).

2.1.3.4 Reação *shift*

A reação *shift*, ou reação de deslocamento é a mesma em todos processos de reforma e ocorre no segundo reator. Trata-se de uma tecnologia industrial em que a água (H₂O), sob a forma de vapor, reage com o monóxido de carbono (CO), para produzir hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂), conforme já apresentado nas equações 8 e 11 (HARYANTO, et al., 2011).

Existem estudos de catalisadores para esse processo, porém o catalisador mais comum é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Catalisador para o sistema *shift*

Catalisador/suporte	Temperatura	H₂O/CO	Conversão do
----------------------------	--------------------	--------------------------	---------------------

	de reação		monóxido de carbono
Cu/ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	250°C	2	93%

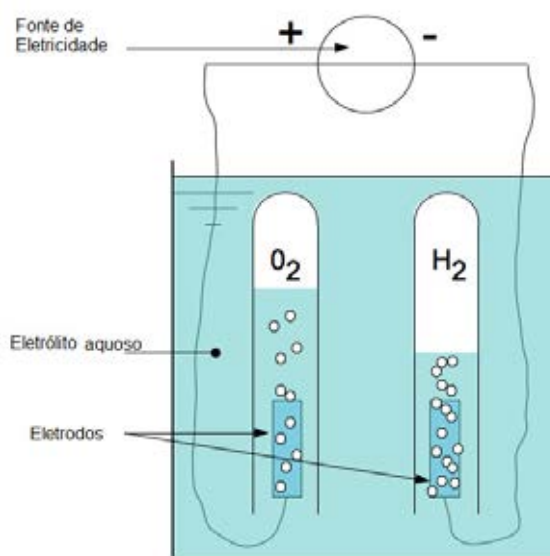
Fonte: (BRENNNA, 2010).

Dessa forma, de acordo com a Tabela 4, opta-se por esse catalisador como base para o estudo de reação *shift*. Esse catalisador também foi o utilizado em ambos reatores *shift* dos protótipos desenvolvidos pelo Grupo.

2.2 Produção de Hidrogênio por Eletrólise da Água

Define-se eletrólise como uma reação química desencadeada a partir de uma fonte externa de energia, ou seja, a reação não é espontânea. A eletrólise da água ocorre a partir de reações parciais que se realizam nos eletrodos e em presença de condutores de energia (eletrólito) (KOLB et al., 1997). A Figura 4 ilustra uma configuração simples de eletricidade.

Figura 4 - Configuração de um processo de eletrólise



Fonte: (HY GENERATION, 2014).

Conforme mostrado na Figura 4, o processo de eletrólise consiste, basicamente, de uma fonte de eletricidade (corrente contínua), de eletrodos (cátodo e anodo) e de eletrólito condutor de corrente. Tanto em eletrólitos ácidos como básicos, no anodo ocorre oxidação e no catodo, redução, com a consequente produção de hidrogênio. A diferença está nas espécies envolvidas no processo de oxirredução: por um lado, estão envolvidos os prótons (H⁺) e por outro, os íons hidroxila (OH⁻).

O processo de eletrólise esbarra em algumas dificuldades. Uma delas é o fato da alta energia térmica necessária para quebrar a molécula de água. Estima-se que a energia necessária para realizar a eletrólise seja a mesma que a energia fornecida pelo hidrogênio. Assim, considerando-se as dissipações da energia, gasta-se mais para realizar a eletrólise do que ela pode produzir (LOPEZ, 2004). Todavia, sendo o hidrogênio um insumo energético, o processo parece ser interessante, à medida que se utilizem fontes renováveis na produção de energia.

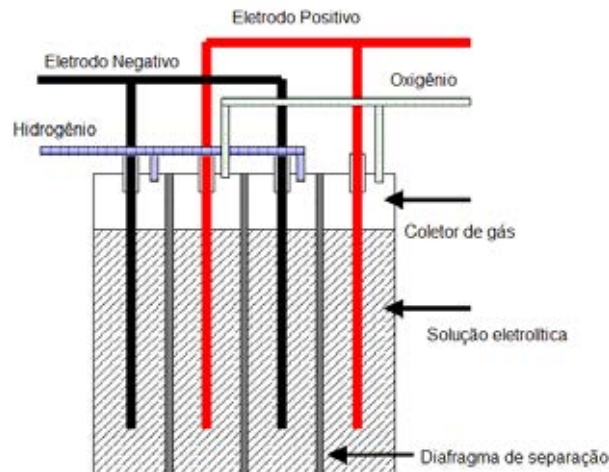
A eletrólise convencional utiliza um eletrólito alcalino (KOH ou NaOH), com 30% em peso. Os eletrodos positivos e negativos são separados por um diafragma microporoso, que atualmente substituem os diafragmas de amianto utilizados anteriormente (SORENSEN, 2005). Os íons de hidrogênio são transportados através do eletrólito devido à diferença de potencial elétrico. A função do componente alcalino é melhorar a baixa condutividade iônica da água. Entretanto, esse processo é limitado pela temperatura para valores abaixo de 100 °C, a fim de evitar aumento expressivo na corrosão alcalina dos componentes (SORENSEN, 2005).

2.2.1 Eletrolisadores

Os eletrolisadores convencionais utilizam uma solução eletrolítica alcalina como meio condutor iônico (hidróxido de potássio aquoso). Os eletrodos são constituídos de materiais convencionais como o aço carbono e a superfície do anodo é protegida através de niquelação clássica (níquel fosco), a fim de evitar a corrosão. A temperatura de operação varia de 70 a 80°C, com rendimento entre 70 e 80% (BASSO et al., 2013).

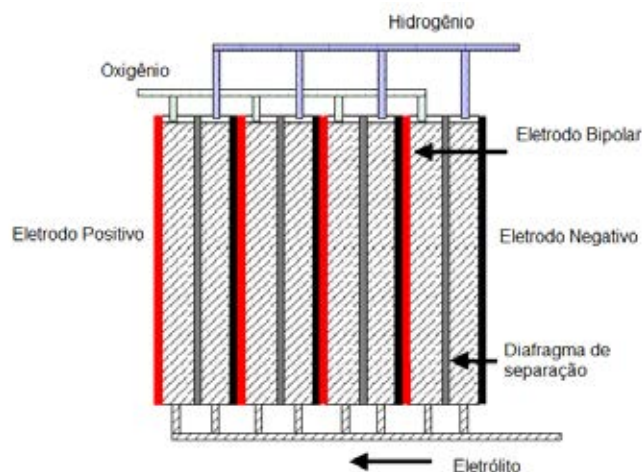
Existem duas formas de arranjo dos eletrodos na célula do tipo convencional. A monopolar (eletrolisadores do tipo tanque) e a bipolar (eletrolisadores do tipo filtro-prensa), conforme mostra a Figura 5 e a Figura 6.

Figura 5 - Eletrolisador monopolar



Fonte: (KROPOSKI et al., 2006)

Figura 6- Eletrolisador bipolar



Fonte: (KROPOSKI et al., 2006)

No caso monopolar, a condução é feita com os eletrodos em paralelo, enquanto que na bipolar, os eletrodos estão em série, atuando cada eletrodo (com exceção aos das extremidades) como anodo em uma célula e como catodo na subseqüente. Na monopolar o eletrólito é comum, enquanto que na bipolar é individual (SILVA, 1991).

Os eletrolisadores monopolares possuem construção mais simples e manutenção mais fácil que os eletrolisadores bipolares, resultando num menor custo por unidade de área na célula. Esses eletrolisadores são geralmente usados para produção de H_2 de até $100Nm^3/h$. Já os eletrolisadores bipolares são usados geralmente para produção de H_2 acima de $100Nm^3/h$ (CARNIELETTO, 2011).

Os eletrolisadores modernos são semelhantes aos modelos convencionais, dispõem de coberturas especiais nos eletrodos, com a deposição de catalisadores e superfícies rugosas. Alguns modelos utilizam membranas separadas por Teflon ou outros materiais, tolerando a operação em temperaturas de 80 a 120°C e rendimentos de 80 a 90% (CARNIELETTO, 2011).

2.2.2 Energia eólica

A energia eólica provém principalmente da radiação solar uma vez que os ventos são gerados pelo aquecimento não uniforme da superfície terrestre. De acordo com Dutra (2008) uma estimativa da energia total disponível dos ventos ao redor do planeta pode ser feita a partir da hipótese de que, aproximadamente, 2% da energia solar absorvida pela Terra é convertida em energia cinética dos ventos. Este percentual, embora pareça pequeno, representa centena de vezes a potência anual instalada nas centrais elétricas do mundo.

Segundo o *Internacional Renewable Energy Agency* (IRENA, 2013), devido aos avanços tecnológicos nas turbinas eólicas, ao longo dos últimos anos, o custo da energia eólica na América Latina varia de US\$ 0,05 - \$ 0,17 por kWh em usinas de geração.

Porém, o custo da energia eólica é mais caro na América Latina do que em outros países que adotaram medidas para incentivar a construção de parques eólicos, como Alemanha, Espanha e Dinamarca. Isso pode ser atribuído aos maiores custos logísticos de implementação dos projetos e ao número restrito de fornecedores nacionais de aerogeradores, associados às restrições de importação destes equipamentos (DANTAS; LEITE, 2013). Os ventos que sopram em escala global e aqueles que se manifestam em pequena escala são influenciados por diferentes aspectos, entre os quais se destacam a altura, a rugosidade, os obstáculos e o relevo do local de instalação (DUTRA, 2008).

Segundo Furlan (2012), a potência disponível do vento é a energia cinética associada à massa de ar que se desloca a uma velocidade uniforme e constante através do aerogerador e pode ser calculada conforme a equação (12)

$$P_{disp} = \frac{1}{2} \rho_{ar} A v^3 \quad (12)$$

Onde:

P_{disp} – potência disponível do vento (W);

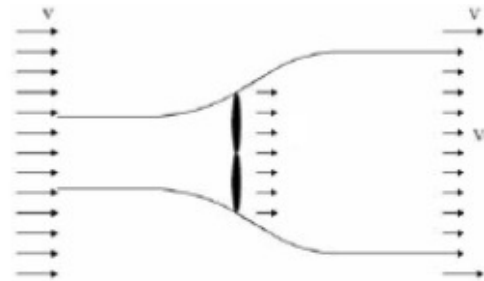
ρ_{ar} – massa específica do ar (kg/m³);

A – área da seção transversal do aerogerador (m²);

v – velocidade do vento (m/s);

Ao reduzir a velocidade do deslocamento da massa de ar, a energia cinética do vento é convertida em energia mecânica através da rotação das pás. Porém, a potência disponível do vento não pode ser totalmente aproveitada pelo aerogerador na conversão de energia elétrica. A energia que efetivamente é extraída pelas pás de um aerogerador depende da diferença de energia a montante e a jusante das pás do rotor, conforme é apresentado na Figura 7 (ROBERTS, 2012).

Figura 7 - Perda de velocidade do vento em um aerogerador



Fonte: (ROBERTS, 2012)

De acordo com a Figura 7, de uma maneira geral, pode-se considerar, sob o ponto de vista macroscópico, que a velocidade do vento varia de V até V_0 no plano do rotor, sendo a velocidade média nesse fluxo igual a $\frac{1}{2}(V+V_0)$. Depois de alguns passos algébricos, pode-se determinar a potência mecânica obtida pelo rotor, indicada na equação (13) (ROBERTS, 2012).

$$P_{mec} = \frac{1}{2} \rho_{ar} A v^3 c_p \quad (13)$$

Onde:

P_{mec} – potência mecânica do vento (W);

C_p - Coeficiente de potência.

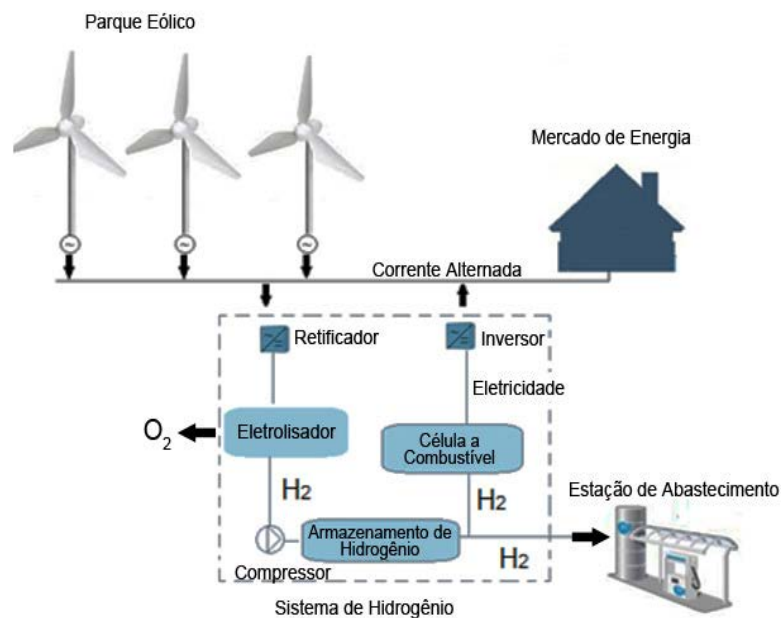
O Coeficiente de potência foi introduzido pela teoria de Betz. O limite de Betz indica que, mesmo para os melhores aproveitamentos eólicos, recupera-se apenas um máximo de 59% da energia do vento, o que significa que C_p máximo (teórico) é, aproximadamente, 0,59. De acordo com Roberts (2012), na prática, a eficiência máxima alcançada por modernos

aerogeradores varia de 0,2 até 0,4; a parcela da potência não aproveitada é dissipada no vento à jusante.

2.2.2.1 Eletrólise por turbina eólica

A energia oriunda para esse caso de eletrólise pode ser aplicada, quando houver ventos constantes com uma velocidade média de 6 m/s e velocidade mínima de 4 m/s (SILVEIRA, 2012). A Figura 8 mostra um sistema eólico que fornece energia para a rede, além de alimentar um eletrolisador para produção de hidrogênio.

Figura 8 - Produção de hidrogênio a partir de energia eólica



Conforme ilustra a Figura 8, o hidrogênio produzido pelo eletrolisador segue para um sistema de armazenamento. O hidrogênio armazenado pode ser utilizado em uma célula a combustível que produz energia elétrica estacionária para a rede, ou destiná-lo para postos de abastecimento de veículos (carros ou ônibus).

2.2.3 Energia solar

A energia solar é a energia eletromagnética proveniente do sol. Ela é produzida através de reações nucleares, e que, propagando-se através do espaço interplanetário, incide na superfície da Terra. A maioria das outras fontes de geração de energia renovável também dependem do sol como fonte primordial: a hidrelétrica, a eólica e a maremotriz (ROBERTS,

2012). O total de energia solar incidente na superfície da terra em um ano é superior a 10.000 vezes o consumo anual de energia bruta da humanidade (CRESESB, 2012).

De acordo com Silveira (2012), no território brasileiro existe uma radiação solar média de 900 W/m^2 . Uma planta fotovoltaica converte deste total, $80\text{-}180 \text{ W/m}^2$ em eletricidade (dependendo do tipo de painel), durante 6 horas do dia (parâmetro de projeto, que depende da posição do sol). Deve-se, no entanto, utilizar bancos de baterias para armazenar energia a ser utilizada em períodos nos quais a radiação não pode ser aproveitada, o que encarece muito o investimento em plantas fotovoltaicas.

Os materiais empregados na fabricação de painéis fotovoltaicos são elementos semicondutores, sendo, em escala comercial, a maioria fabricada de silício, sendo também encontrado nas formas monocristalina, multicristalina ou policristalina e amorfa (CRESESB, 2012). Segundo Roberts (2012), essa preferência se deve a três fatores: o silício não é tóxico, é o segundo elemento mais abundante na natureza e possui uma tecnologia consolidada

Uma única célula fotovoltaica gera entre 1 e 1,5 W, a uma tensão de 0,5 até 0,6 V, sob condições padrão de teste (radiação solar de 1 kW/m^2 , temperatura de célula $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e massa de ar¹ 1,5). Para obter níveis de tensão e corrente adequados à sua utilização, as células fotovoltaicas são geralmente associadas em série. Tal configuração, em geral em números de 30 e 36, forma um módulo fotovoltaico (ROBERTS, 2012).

A eficiência de conversão das células solares é medida pela proporção da radiação solar incidente na superfície da célula que é convertida em energia elétrica. Na Tabela 5, são apresentadas eficiências por modelo painel.

Tabela 5 - A eficiência de painéis solares baseados em Silício

Tipo de Painel Fotovoltaico	Eficiência (%)
Silício de cristal simples	12 a 14
Silício concentrado	13 a 15
Silício policristalino	11 a 13
Silício amorfo	3 a 5

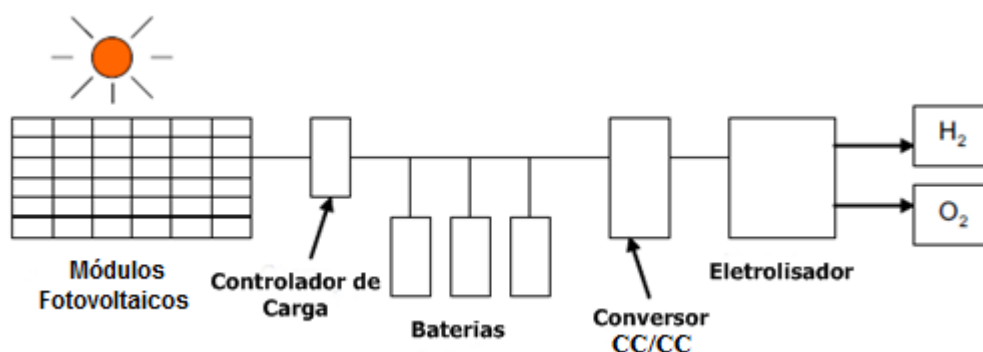
Fonte: (ANEEL, 2011).

Observa na Tabela 5 que a eficiência dos painéis fotovoltaicos mantém-se na média de 14 %, que é um valor baixo quando comparado com geração de energia por turbina eólica e hidrelétrica.

2.2.3.1 Eletrólise por painel fotovoltaico

Os sistemas solares de produção de hidrogênio são formados por um conjunto de painéis que fornecem eletricidade em corrente contínua para um eletrolisador. Segundo Gibson e Kelly (2008), os módulos fotovoltaicos são conectados a controladores de carga e conversores CC/CC, os quais permitem que as baterias sejam carregadas completamente e evitam que essas sejam descarregadas abaixo de um valor seguro; esses conversores são necessários para fornecer a tensão característica do eletrolisador. Uma representação do sistema pode ser vista na Figura 9.

Figura 9 - Sistema convencional de produção de hidrogênio solar



Fonte: (GIBSON; KELLY, 2008).

Quando um painel fotovoltaico é conectado a qualquer equipamento, a tensão cai abaixo da tensão de circuito aberto, devido à resistência interna do módulo e do equipamento. A tensão CC aplicada ao sistema de eletrólise é limitada pela saída do circuito do painel, e a tensão e a corrente da eletrólise são limitadas pelas características de operação do eletrolisador, por isso a necessidade de um conversor CC/CC. (GIBSON; KELLY, 2009).

2.2.4 Energia hidrelétrica

A hidroeletricidade baseia-se na obtenção de energia elétrica através do aproveitamento do potencial hidráulico de um determinado segmento de um rio, por meio de construção de barragem e pela consequente formação de um reservatório (PIMENTEL, 2012)

Há muitos anos, o parque gerador brasileiro é fundamentalmente hidrelétrico, o baixo custo dessa energia associada à riqueza natural hidrográfica, fez com que o Brasil alcançasse uma posição de destaque no cenário mundial. A energia elétrica proveniente de hidrelétricas

responde por 67,48% da potência instalada no Brasil, segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2014). Os empreendimentos hidrelétricos são divididos em três grupos: as Micro Centrais Hidrelétricas (com até 1 MW de potência instalada), as Pequenas Centrais Hidrelétricas (entre 1,1 MW e 30 MW de potência instalada) e as Grandes Centrais Hidrelétricas (com mais de 30 MW). De acordo com o Banco de Informações de Geração da ANEEL (2014), o Brasil possui 1.108 hidrelétricas com potência instalada de 86.918 MW.

Como essas usinas armazenam apenas água e não energia, todos os anos se repetem períodos hidrológicos onde o excedente de água tem de ser liberado pelos vertedouros e quantidades expressivas de água são vertidas e deixam de produzir energia. Essas águas poderiam ser turbinadas para produção de energia elétrica e acionar eletrolisadores para a produção de hidrogênio. O hidrogênio pode ser armazenado e dessa forma, o bom emprego desta energia vertida pode aumentar a eficiência energética das usinas e combater o desperdício de água, além de viabilizar a introdução na matriz energética de um vetor energético totalmente limpo, cooperando para a segurança energética e para o meio ambiente.

O potencial da Usina Hidrelétrica de Itaipu é objeto de estudo de vários pesquisadores brasileiros, no que tange ao aproveitamento da energia da água vertida. A usina estuda a possibilidade da implantação de uma planta de eletrólise, desde 2003 e já efetuou a compra do eletrolisador, porém ainda não houve a instalação. A Figura 10 apresenta um gráfico com a potência média produzida e o potencial que poderia ser aproveitado, mas que foi descartado vertendo-se a água.

Figura 10 - Relação entre produção e vertimento em Itaipu



Fonte: (ITAIPU,2014).

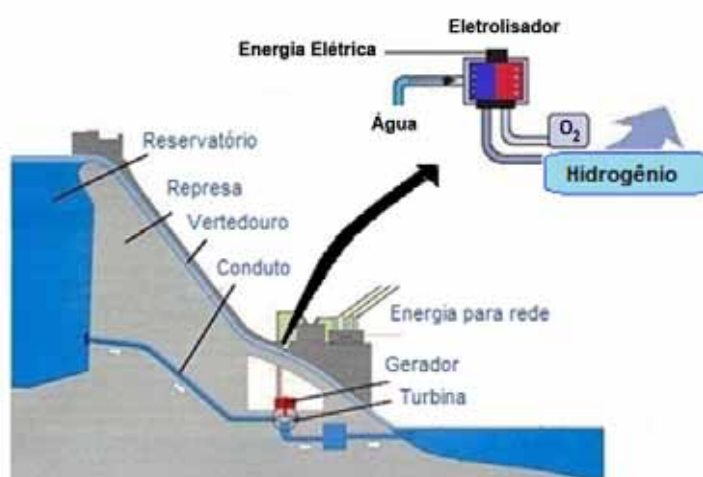
De acordo com a Figura 10, observa-se que em todos os anos estudados, uma quantidade considerável de energia deixa de ser produzida. No ano de 2010, a hidrelétrica de Itaipu deixou de gerar uma potência média de 1508 MW, o maior valor desde o ano 2006.

As hidrelétricas apresentam alguns inconvenientes, os quais contradizem o rótulo de a energia ser limpa e barata. Estudos comprovam que Balbina, Tucuruí e Samuel, as três maiores hidrelétricas operantes na região amazônica, emitem poluentes na mesma proporção que as usinas a carvão mineral. Isso pode parecer uma surpresa, mas nos primeiros dez anos de operação de uma usina na Amazônia, a matéria orgânica apodrece, por ser encoberta pela água, esse processo de apodrecimento é muito forte, acidifica a água e emite metano (CH_4), que é um gás 21 vezes mais nocivo para o efeito estufa que o gás carbônico (CO_2) (AZENHA, 2013).

2.2.4.1 Eletrólise por eletricidade de água que seria vertida em hidrelétricas

Uma usina hidrelétrica tem como finalidade a geração de energia elétrica, através do aproveitamento hidráulico dos rios. Nesse caso, a eletrólise só se justifica, se for utilizada eletricidade de água que seria vertida, ou seja, utilizando a energia excedente da usina para a produção do hidrogênio. A Figura 11 mostra a configuração de um sistema de geração de hidrogênio a partir da eletrólise com utilização da energia hidráulica.

Figura 11 - Eletrólise através de água vertida em hidrelétrica



De acordo com a Figura 11, a água que passaria pelo vertedouro deve ser usada para acionar um gerador, esse fornecerá energia elétrica para um eletrolisador, que através da reação de eletrólise, produz hidrogênio e oxigênio.

No caso do Brasil, devido ao grande potencial hidrelétrico, a eletrólise por água vertida de usinas hidrelétricas pode ser promissora. Conforme já observado na Figura 10, Itaipu apresenta, todo ano, uma disponibilidade em energia vertida turbinável, energia suficiente para dezenas de pequenas cidades, que não é aproveitada por falta de linhas de transmissão ou por não haver demanda (FAPESP, 2013). Com a utilização dessa energia em um eletrolisador, o hidrogênio poderia ser produzido, armazenado e distribuído para essas pequenas comunidades que não possuem linha de transmissão.

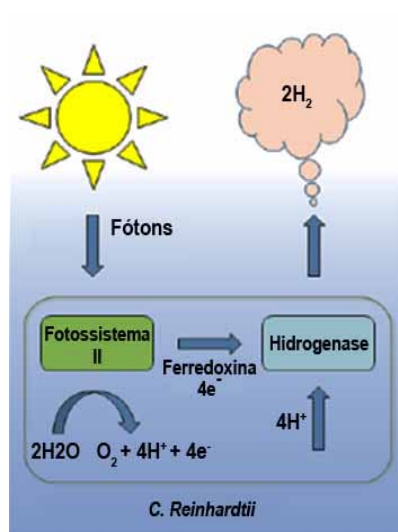
2.3 Produção de Hidrogênio a Partir de Algas

As algas estão entre os organismos mais resistentes do planeta Terra, são capazes de crescer em diversas condições. São geralmente encontradas em lugares úmidos ou em corpos de água (água doce ou salgada) e, portanto, são comuns em ambientes terrestres e aquáticos. Não possuem as várias estruturas que caracterizam as plantas terrestres, tais como folhas e raízes e são diferentes dos outros microrganismos, devido à presença de clorofila. Possuem capacidade fotossintética em uma única célula, facilitando assim pesquisas genéticas e metabólicas num período de tempo muito mais curto do que as plantas convencionais. Os principais componentes das algas verdes são: núcleo bem definido, parede celular, cloroplastos que contêm clorofila e outros pigmentos, pirenóide, estigma e flagelos (PELCZAR; CHAN; KRIEG, 2008).

A produção biológica de hidrogênio através de algas é considerada pelos cientistas, uma forma sustentável e vantajosa, quando comparada a processos termoquímicos e/ou eletroquímicos (SOUZA, 2005), devido à pureza do hidrogênio (acima de 98%), uso de um reator solar simples e o consumo de CO₂ durante sua fase de crescimento, sendo que essas são capazes de fixar o CO₂ com maior eficiência que as plantas terrestres (cerca de dez vezes), considerando a quantidade de biomassa por m² (USUI; IKENOUCI, 1997).

Comparando diversos tipos de algas para a produção de hidrogênio, a microalga verde *Chlamydomonas Reinhardtii* (*C. Reinhardtii*), apresenta um dos ciclos de vida mais simples, podendo ser facilmente manipulado, possui um crescimento rápido e uma das melhores taxas de produção de hidrogênio (HEMSCHEMEIER, 2005; MINISTRY OF AGRICULTURE, 2011). A produção de hidrogênio a partir dessa alga é geralmente realizada por biofotólise direta, conforme mostra a Figura 12 (AHMED; ABDEL; FARAG, 2011; HALLENBECK; BENEMANN, 2010 e DAS; VEZIROGLU, 2008).

Figura 12 - Produção de hidrogênio por biofotólise direta da Alga *C. Reinhardtii*



Fonte: (TAMBURIC et al., 2011)

A biofotólise direta ocorre em presença de luz e sob condições anaeróbicas. De acordo com a Figura 12. No fotossistema 2 (PSII), a energia da luz é captada por pigmentos. Esses pigmentos são geralmente clorofila e carotenóides conectados a proteínas para formar um complexo que absorve fótons. Essa energia absorvida é transferida para o centro reativo desse fotossistema, e os elétrons energizados são transferidos pela ferredoxina para a enzima hidrogenase. Para substituir esses elétrons perdidos, o centro reativo retira elétrons de duas moléculas de água, originando o desprendimento de O_2 e liberação de 4 íons de hidrogênio (4H^+) (LEHNINGER; NELSON; COX, 2010).

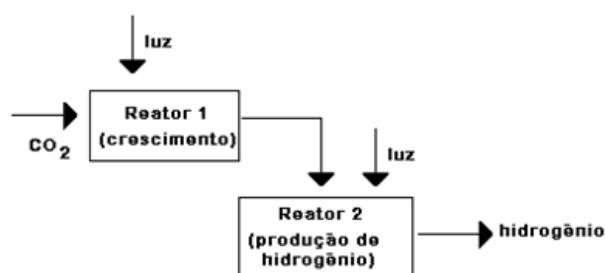
A enzima hidrogenase somente é ativada sob condições anaeróbicas e utiliza os elétrons recebidos pela Ferredoxina para reduzir os prótons (H^+) a moléculas de hidrogênio (H_2) (LEHNINGER; NELSON; COX, 2010).

Após anos de pesquisas, observou-se que em culturas fechadas, a privação de enxofre nesses organismos tem como consequência um consumo de oxigênio do meio e uma passagem à anaerobiose no meio de cultura. Assim, os micro-organismos do meio passam a realizar uma fotossíntese alternativa, que utiliza a luz e a hidrogenase para a produção de H_2 (TAO et al., 2008).

2.3.1 Descritivo do funcionamento do processo de produção de hidrogênio por microalga *C. Reinhardtii*

A produção fotobiológica experimental de microalgas verdes *C. Reinhardtii* ocorre em duas etapas. A primeira etapa refere-se ao crescimento das algas e a segunda etapa, à produção de hidrogênio. Assim ocorrem em dois reatores diferentes, como ilustra a Figura 13.

Figura 13 - Produção de hidrogênio a partir de microalgas verdes



No reator 1, as algas crescem em presença de luz, com concentração normal de enxofre. O pH e a temperatura devem manter-se próximo a 7 e a 25°C, respectivamente (EFFENDI et al, 2005; HAAG ; BURGARD; ERNST, 2007). A composição específica do meio para o crescimento desse tipo de alga, é apresentada na Tabela 6.

À temperatura ambiente e pressão de 1atm (LEVIN; PITT; LOVE, 2004), o conteúdo do primeiro reator, depois de ser centrifugado ou diluído (10%v/v) é transferido para o reator 2. O segundo reator contém um meio com ausência de enxofre, e sua composição é apresentada na Tabela 7. Os meios do primeiro e segundo reator são conhecidos como TAP e TAP-S, respectivamente.

Tabela 6 - Composição do meio de crescimento da alga *C. Reinhardtii*: Tri- acetato-fosfato (TAP).

Meio precedente ao TAP		TAP	
15g	NH ₄ Cl	25ml	Meio precedente ao TAP
4g	MgSO ₄ .H ₂ O	0,375ml	Solução de fosfato
2g	CaCl ₂ .H ₂ O	1 ml	Oligoelementos (EDTA, Zn, B, Mn, Co, Cu, Mo e Fe sais)
Dissolver em 1litro de água		1 ml	ácido acético
		2,42g	Tris-aminometano
		Dissolver em 1 litro de água	

Fonte: (XU et al., 2004)

Tabela 7. Composição para o meio de produção de hidrogênio com ausência de enxofre (TAP-S)

Meio precedente ao TAP-S		TAP-S	
15g	NH ₄ Cl	25ml	Meio precedente ao TAP-S
4g	MgSO ₄ .H ₂ O	0,375ml	Solução de fosfato
2g	CaCl ₂ .H ₂ O	1 ml	Oligoelementos (Sais de enxofre substituídos por sais clorídricos)
Dissolver em 1litro de água		1 ml	ácido acético
		2,42g	Tris-aminometano
Dissolver em 1 litro de água			

Fonte: (XU et al., 2004)

Nas Tabelas 6 e 7, observa-se praticamente a mesma composição de ambos os meios, a única diferença é a ausência de enxofre no meio TAP-S. Para isso os sais de enxofre são substituídos por sais clorídricos. Para a formação dos meios, primeiramente é feita a solução precedente a solução TAP ou TAP-S. Após essa etapa, 25 ml dessa solução, 0,375ml de solução de fosfato, 1 ml de Oligoelementos, 1 ml de ácido acético e 2,43 g de Tris-aminometano, são dissolvidos em 1 litro de água e obtém-se os meios para o crescimento das algas (TAP) e para a produção de hidrogênio (TAP-S).

2.3.2 Fotobioreatores para a produção de hidrogênio a partir de algas

O cultivo de microalgas pode ser feito em sistemas abertos (lagoas) ou em sistemas fechados, denominados Fotobioreatores (PBR).

2.3.2.1 Sistemas abertos

A maior vantagem dos sistemas abertos é a sua simplicidade, o que resulta em baixos custos de produção e operação (SINGH; SHARMA, 2012). Os tanques abertos são geralmente chamados de "*racewayponds*" (Figura 14) e são constituídos por águas naturais, são feitos de concreto ou simplesmente cavados na terra e forrados com um revestimento de plástico para prevenir que o solo absorva o líquido. Esses tanques possuem uma profundidade limitada, pois as algas precisam ser expostas à luz do sol. Embora este método é o mais simples de todas as técnicas de cultivo, apresentam alguns inconvenientes: condição fora de controle, são altamente vulneráveis à contaminação por outros microrganismos e menor produtividade de biomassa.

Figura 14 - Sistema aberto de cultivo de algas ("racewayponds")



Fonte: (SAHARA FOREST PROJECT, 2013)

Em geral, a produtividade desses sistemas é de $0,5 \text{ g.L}^{-1}\text{d}^{-1}$, bem inferior à proporcionada por fotobiorreatores, pois elevadas densidades celulares não podem ser atingidas. A profundidade média de 20 cm, resulta em uma agitação insuficiente, além de ocasionar baixas taxas de transferência de massa gás-líquido e aumento do tempo de residência da cultura no fundo da lagoa (zona escura). Para superar os problemas associados com um sistema aberto, os pesquisadores, geralmente escolhem sistemas fechados de monoculturas (SINGH; SHARMA, 2012).

2.3.2.2 Fotobiorreatores

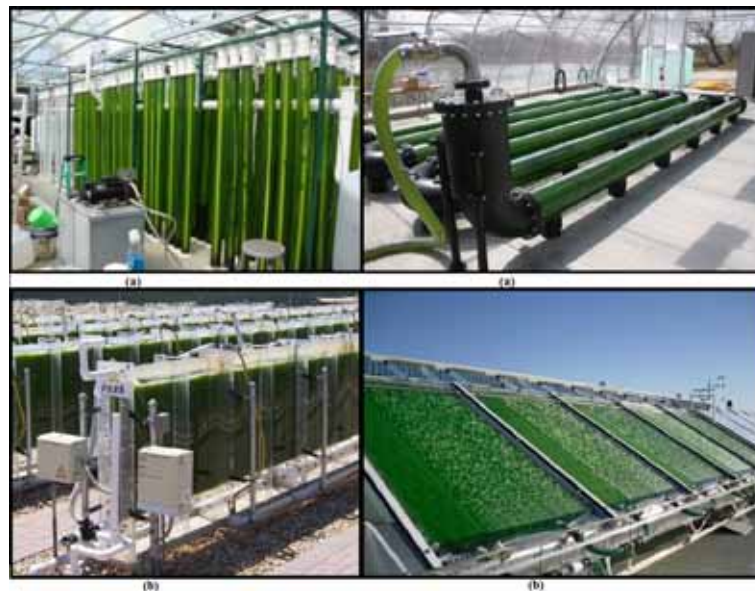
Fotobiorreatores são sistemas de cultura fechados, aplicados principalmente na produção controlada de biomassa e processos de produção de hidrogênio. Apesar de seus altos custos e apresentar limitações de projeto, à velocidade de transferência de massa, devido à tendência de acumular O_2 têm várias vantagens sobre os sistemas abertos (SINGH; SHARMA, 2012):

- Minimizar a contaminação;
- Oferecer um melhor controle das condições, tais como: pH, temperatura, luz, concentração de CO_2 , etc;
- Evitar a evaporação da água;
- Favorecer concentrações de células;

Existem diversos tipos de fotobiorreatores, porém, os mais comuns são os tubulares e os planos. São sistemas aerados por injeção de gases e, geralmente, possuem um mecanismo de agitação. Podem ser alinhados horizontalmente, verticalmente ou inclinados, conforme ilustra a Figura 15.

De acordo com Burgess et al. (2011), os fotobiorreatores planos possuem espessura entre 1-5 cm, a altura e o comprimento podem variar. Possuem uma elevada relação área x volume e dessa forma, uma alta eficiência energética, quando comparados aos fotobiorreatores tubulares (CORTÉS, 2009). Os fotobiorreatores tubulares possuem diâmetro máximo de 10 cm, apresentam também uma grande área iluminada. Tem como principal desvantagem a diferença de gradiente de pH, O₂ e CO₂ dissolvidos ao longo da tubulação.

Figura 15 - Fotobiorreatores tubulares (a) e planos (b)



Fonte: (KWIETNIEWSKA et al., 2012; UNIVERSITY OF NEVADA, 2013; ARIZONA STATE UNIVERSITY, 2013; ENERGY OPTIONS, 2013)

Todos os sistemas fechados apresentam vantagens e desvantagens, sendo assim, a escolha do tipo de fotobiorreator depende do processo, do produto a ser obtido, da espécie envolvida, da avaliação econômica e também da região onde será instalado (SUGAI, 2012).

Capítulo 3. ANÁLISE TERMODINÂMICA DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Neste capítulo, foi efetuada análise termodinâmica dos processos de produção de hidrogênio, de modo a determinar as suas eficiências energéticas com o objetivo de definir qual dos processos estudados é mais vantajoso termodinamicamente.

3.1 Análise Termodinâmica dos Processos de Reforma a Vapor

Foi realizado um estudo físico-químico, baseado em conceitos de Energia Livre de Gibbs, Constante de Equilíbrio e Grau de Avanço, para determinar as melhores pressões e temperaturas dos processos de reforma a vapor. Após esse estudo, abordou-se a taxa de conversão catalítica dos reagentes em produtos, considerando os parâmetros já obtidos na análise físico-química. Em seguida, calculou-se a eficiência termodinâmica para cada processo: reforma a vapor de etanol, reforma a vapor de gás natural e reforma a vapor de biogás.

3.1.1 Análise físico-química

Foi realizado um estudo isolado para cada um dos reatores do processo de reforma a vapor (reator de reforma e reator *shift*), sendo possível assim, saber quais são os efeitos de pressão e temperatura para ambos dispositivos.

3.1.1.1 Energia Livre de Gibbs (G)

Energia de Gibbs é uma função termodinâmica que permite prever se um processo é espontâneo. A variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG^0), depende exclusivamente do estado inicial e final do sistema. Quando o sistema está à pressão e temperatura constantes e as substâncias envolvidas estão em seu estado padrão, pode-se calcular a variação da Energia Livre de Gibbs, conforme mostra a equação (14) (ADAMIN; ALMENDRA, 2002).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (14)$$

Segundo Adamin e Almendra (2002), se ocorrer qualquer mudança de fase (ou transformação) com uma ou mais substâncias, em um intervalo de temperatura, os valores

correspondentes à entropia (ΔS) e à entalpia (ΔH) deverão ser levados em conta, utilizando-se uma forma generalizada de Variação de Energia Livre de Gibbs, de acordo com a equação (15).

$$\Delta G^{\circ} = a + bT + cT^2 + eT^{-1} + fT \quad (15)$$

Onde: a, b, c, e e f são constantes tabeladas da substância em estudo.

Quando $\Delta G < 0$, a reação ocorre de forma direta e espontânea, quando $\Delta G > 0$, a reação ocorre de forma inversa e espontânea e, quando $\Delta G = 0$, a reação está no estado de equilíbrio (ADAMIN; ALMENDRA, 2002).

3.1.1.2 Constante de Equilíbrio (K)

Ao estudar uma reação química, uma função de estado muito importante é a variação da Energia Livre de Gibbs. Essa função deve ser conhecida e calculada previamente. Dessa forma, pode-se saber se a reação é termodinamicamente possível e até que ponto ela pode ocorrer. Em outras palavras, deve-se saber a extensão da reação e como e quanto ela evoluirá em determinadas condições, até que a reação atinja o equilíbrio ($\Delta G = 0$) (ADAMIN; ALMENDRA, 2002).

De acordo com Adamin e Almendra (2002), a relação entre a Constante de Equilíbrio e a Energia Livre de Gibbs, em caso de gás ideal, é dada pela equação (16)

$$K = e^{-\Delta G/RT} \quad (16)$$

3.1.1.3 Grau de Avanço (α)

Segundo Castelan (1986), o Grau de Avanço (α) indica o grau de evolução de uma reação e depende de fatores como pressão e temperatura. É um índice que varia de 0 (quando não há reações químicas) a 1 (quando todos os reagentes são transformados em produtos).

3.1.2 Variação da Energia Livre de Gibbs em função da temperatura

Para efetuar a análise físico-química dos processos de reforma a vapor do etanol, do gás natural e do biogás, foram consideradas as reações de formações do metano, do etano, do etanol, do dióxido de carbono, do monóxido de carbono e do vapor de água, com seus respectivos valores de Energia Livre de Gibbs para diferentes temperaturas. As Tabelas de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura estão apresentadas no Anexo 1.

A partir desses dados, é desenvolvido um modelo polinomial do tipo $y(x) = ax^0 + bx + cx^2$, que ajusta as curvas para cada reação de formação, utilizando o software OriginPro 8.0., para determinar as constantes A, B e C da equação $\Delta G = A + BT + CT^2$, conforme observado nas Figuras 16 a 21

Figura 16 - Valores de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura - metano

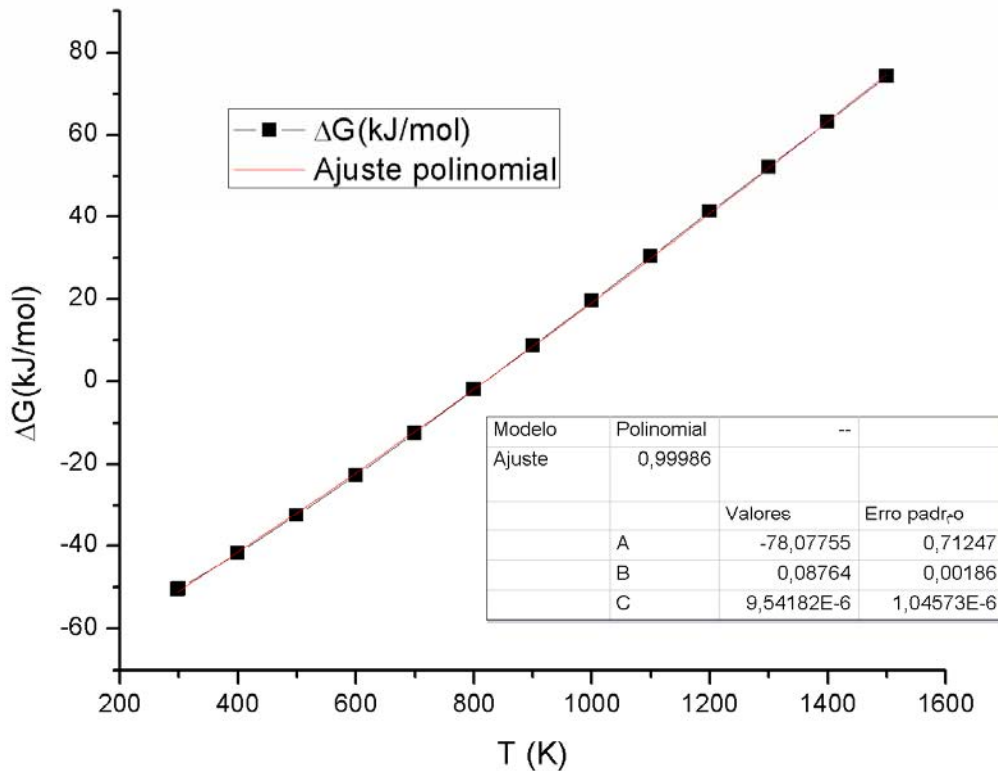


Figura 17 - Valores de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura - etano

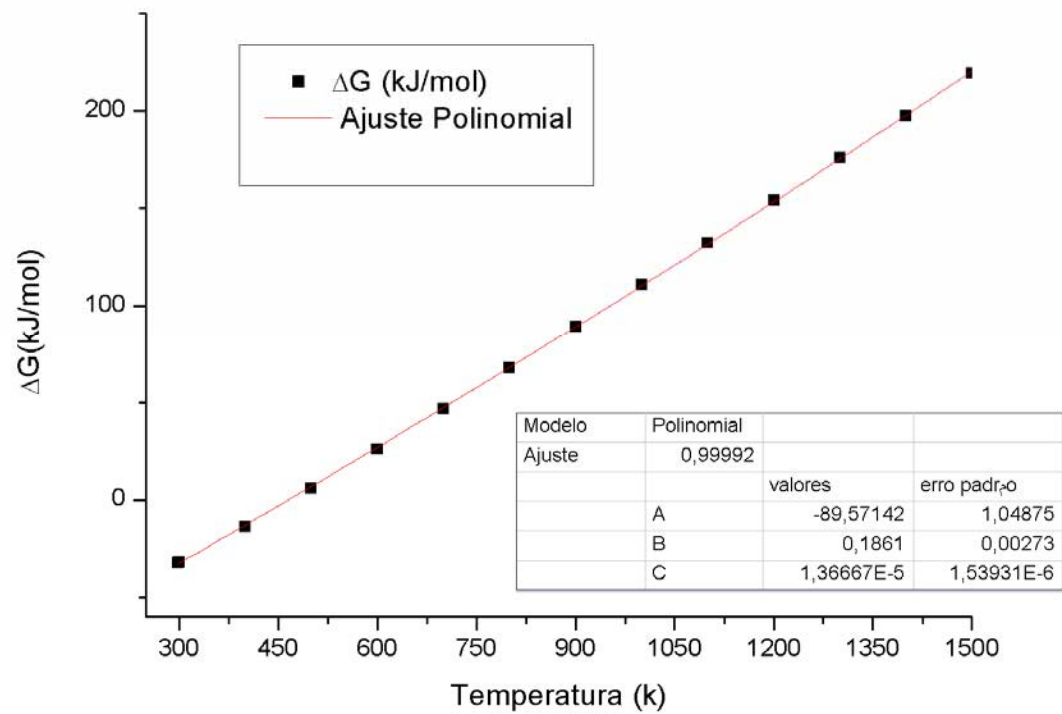


Figura 18 - Valores de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura - etanol

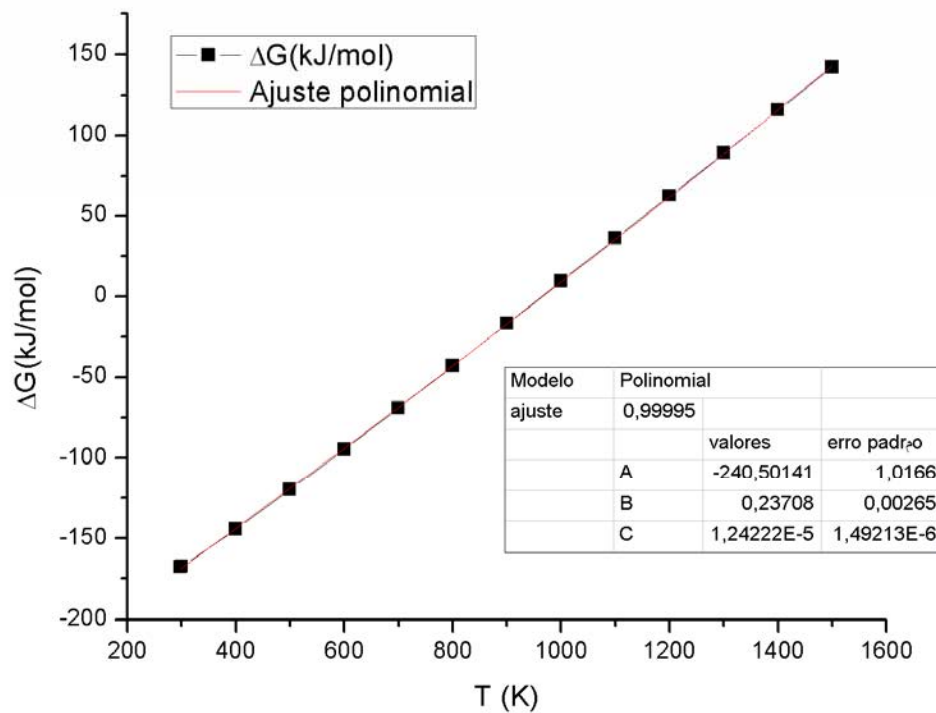


Figura 19 - Valores de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura - dióxido de carbono

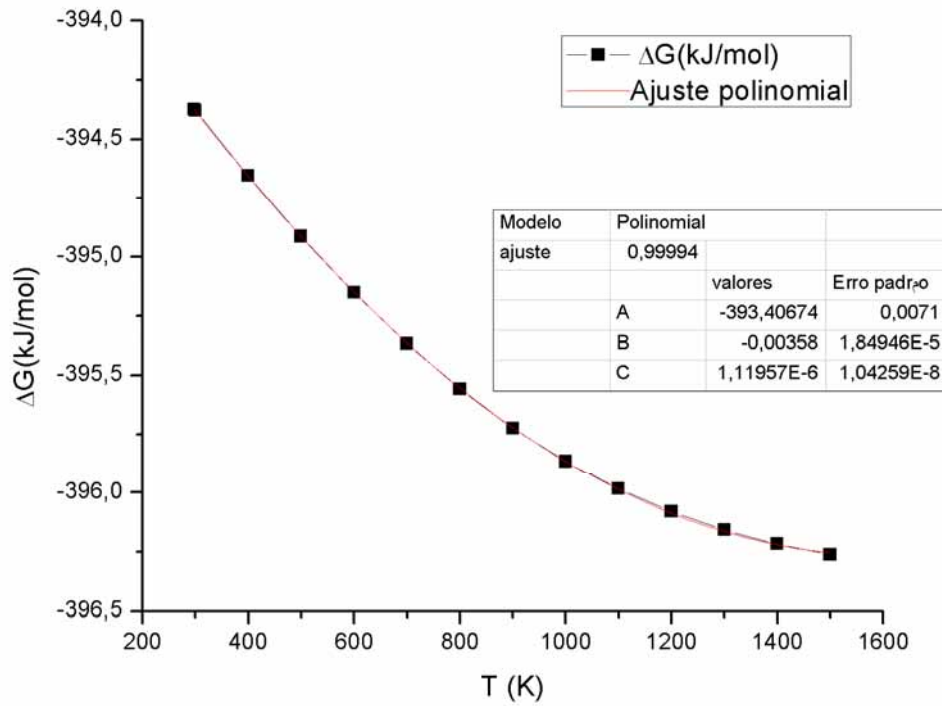


Figura 20 - Valores de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura - monóxido de carbono

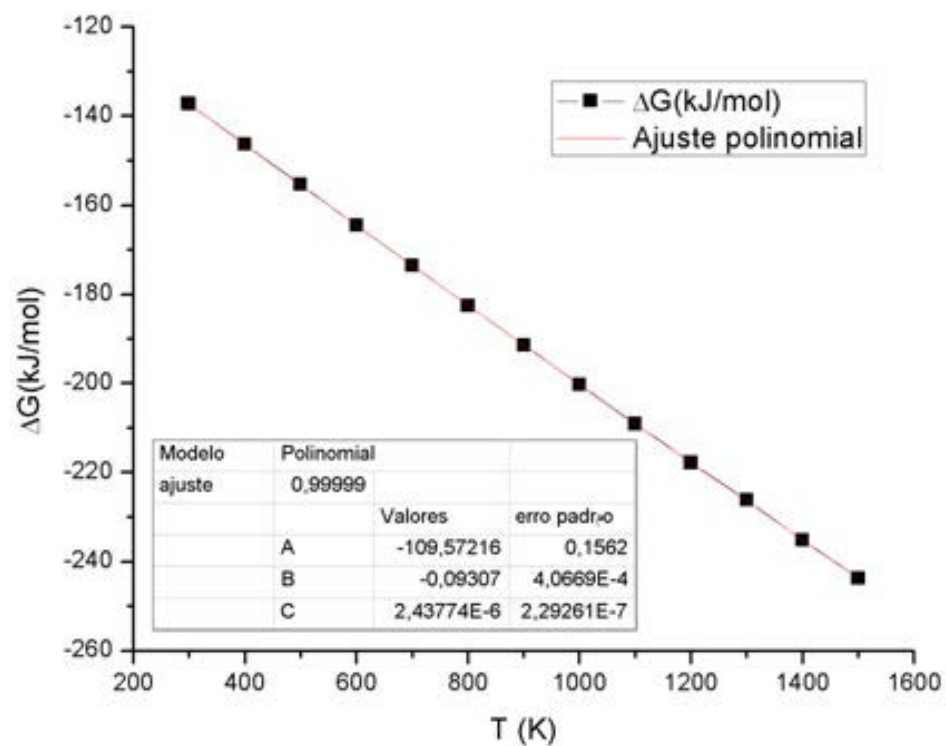
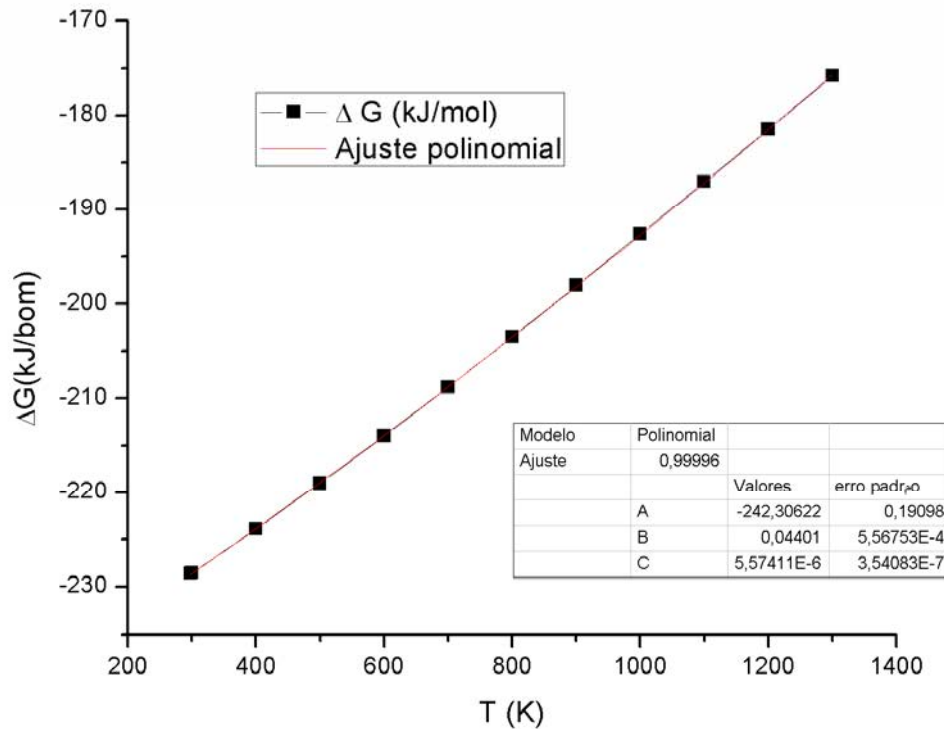
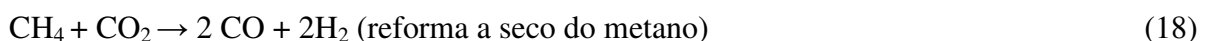
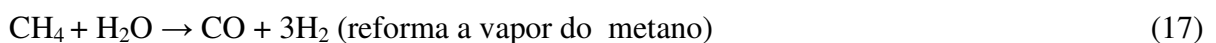


Figura 21 - Valores de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura - água



Nas Figuras 16 a 21, observa-se o ajuste polinomial e os valores de A, B e C para cada reação. Essas equações de reação de formação foram obtidas, pois, através delas, chega-se às equações de reforma a vapor de cada componente estudado e da reação *shift*.

Para o biogás, considera-se sua composição proveniente de dejetos bovinos. A análise desse componente baseou-se no biogás obtido (após o processo de purificação) por um protótipo de biodigestor construído pelo LOSE (Laboratório de Otimização de Sistemas Energéticos), sendo 75,7%, de CH₄ e 24,3% de CO₂. A reforma do biogás, conforme aparece na literatura, pode ser considerada sendo: a reforma a vapor do metano + a reforma a seco do metano (BRAGA et al., 2013). Para o estudo, considerou-se essas reações, antes de passar pelo reator *shift*, como são apresentadas nas equações (17) e (18) abaixo.



Considerando-se 1 mol de biogás (0,757 mols de CH₄ e 0,243 mols de CO₂) e que todo CO₂ reage na reforma a seco com estequiometria em relação ao CH₄ de 1 para 1, sabe-se que 0,088 mols de CH₄ também reage na reforma a seco. Portanto, considerando-se o total de

CH₄ como 0,757 mols, tem-se que 0,669 mols reagem na reforma a vapor. Assim, a reação final do biogás é constituída por 66,9% de reforma a vapor e 33,1 % de reforma a seco, conforme mostra a equação (19).

$$0,669 \text{ reforma a vapor do metano} + 0,331 \text{ reforma seco} = \text{reforma final do biogás} \quad (19)$$

Para o gás natural (GN), considerou-se sua composição sendo 90% de metano e 10% de etano, composição essa muito próxima ao gás natural obtido na Bacia de Santos (89,35% de metano, 8,03% de etano e outros) (KRONA, 2012) e dessa forma, a reação de reforma a vapor que ocorre no reator 1, para esse componente é 0,9 reforma a vapor do metano e 0,1 reforma a vapor do etano.

3.1.2.1 Energia Livre de Gibbs para cada processo de reforma (reator 1) e reação *shift* (reator 2)

As equações químicas para as análises físico-químicas das reações de reforma a vapor e reação *shift* são apresentadas nas Tabelas 8 a 11.

Tabela 8 - Reações envolvidas para o cálculo de Energia Livre de Gibbs da reforma parcial do etanol

Reações	$\Delta G \text{ (kJ/mol)} = A + BT + CT^2$
$2C + 3H_2 + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_5OH$	$- 240,501 + 0,23708.T + 1,2422.10^{-5}.T^2$
+	+
$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	$- 242,306 + 0,04401.T + 5,5741.10^{-6}.T^2$
=	=
$2C + 4H_2 + O_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$	$- 482,808 + 0,28109.T + 1,7996.10^{-5}.T^2$
-	-
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	$- 219,144 - 0,18614.T + 4,87548.10^{-6}.T^2$
=	=
$4H_2 + 2CO \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$	$- 263,663 + 0,46723.T + 1,31208.10^{-5}.T^2$
Invertendo a reação	Invertendo os valores
$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO$	$263,663 - 0,46723.T - 1,31208.10^{-5}.T^2$

Tabela 9 - Reações envolvidas para o cálculo de Energia Livre de Gibbs da reforma parcial do gás natural

Reações	ΔG (kJ/mol)=A+BT+CT ²
Reforma do metano	
C+2H ₂ →CH ₄	- 78,0776 + 0,0876.T + 9,54182.10 ⁻⁶ .T ²
+	+
H ₂ +1/2O ₂ → H ₂ O	- 242,306 + 0,04401.T + 5,5741.10 ⁻⁶ .T ²
=	=
C+3H ₂ +1/2O ₂ →CH ₄ + H ₂ O	- 320,384 + 0,13165.T + 1,51159.10 ⁻⁵ .T ²
-	-
C+1/2O ₂ →CO	- 109,572 - 0,09307.T + 2,43774.10 ⁻⁶ .T ²
=	=
3H ₂ +CO→CH ₄ +H ₂ O	- 210,812 + 0,22472.T + 1,26782.10 ⁻⁵ .T ²
Invertendo a reação	Invertendo os valores
CH ₄ +H ₂ O→3H ₂ +CO	210,812 - 0,22472.T - 1,26782.10 ⁻⁵ .T ²
Reforma do etano	
2C+3H ₂ →C ₂ H ₆	- 89,5714 + 0,1861.T + 1,3666710 ⁻⁵ .T ²
+	+
2H ₂ +O ₂ → 2H ₂ O	- 484,612 - 0,08802.T + 1,1148210 ⁻⁵ .T ²
=	=
2C+5H ₂ +O ₂ →C ₂ H ₆ + 2H ₂ O	- 574,184 + 0,27412 + 2,48149.10 ⁻⁵ .T ²
-	-
2C+O ₂ →2CO	- 219,14432 - 0,18614.T + 4,87548.10 ⁻⁶ .T ²
=	=
5H ₂ +2CO→C ₂ H ₆ + 2H ₂ O	- 355,04 +0,46026 .T + 1,99394.10 ⁻⁵ .T ²
Invertendo a reação	Invertendo os valores
C ₂ H ₆ +2 H ₂ O→5H ₂ + 2CO	355,04 -0,46026 .T - 1,99394.10 ⁻⁵ .T ²
Reforma do gás natural	
$\Delta G_{\text{biogas}} = 0,9.(\Delta G_{\text{reforma a vapor do metano}}) + 0,1.(\Delta G_{\text{biogas reforma a vapor do etano}})$	

Tabela 10 - Reações envolvidas para o cálculo de Energia Livre de Gibbs da reforma parcial do biogás: reforma a seco e reforma a vapor do biogás

Reações	ΔG (kJ/mol)=A+BT+CT ²
Reforma a vapor do metano	
C+2H ₂ →CH ₄	- 78,0776 + 0,0876.T + 9,54182.10 ⁻⁶ .T ²
+	+
H ₂ +1/2O ₂ → H ₂ O	- 242,306 + 0,04401.T + 5,5741.10 ⁻⁶ .T ²
=	=
C+3H ₂ +1/2O ₂ →CH ₄ + H ₂ O	- 320,384 + 0,13165.T + 1,51159.10 ⁻⁵ .T ²
-	-
C+1/2O ₂ →CO	- 109,572 - 0,09307.T + 2,43774.10 ⁻⁶ .T ²
=	=
3H ₂ +CO→CH ₄ +H ₂ O	- 210,812 + 0,22472.T + 1,26782.10 ⁻⁵ .T ²
Invertendo a reação	Invertendo os valores
CH ₄ +H ₂ O→3H ₂ +CO	210,812 - 0,22472.T - 1,26782.10 ⁻⁵ .T ²
Reforma a seco do metano	
C+2H ₂ →CH ₄	- 78,0776 + 0,0876.T + 9,54182.10 ⁻⁶ .T ²
+	+
C+O ₂ → CO ₂	- 393,4067 - 0,00358.T + 1,1195710 ⁻⁶ .T ²
=	=
2C+2H ₂ +O ₂ →CH ₄ + CO ₂	- 471,48429 + 0,08496 + 1,06614.10 ⁻⁵ .T ²
-	-
2C+O ₂ →2CO	- 219,14432 - 0,18614.T + 4,87548.10 ⁻⁶ .T ²
=	=
2H ₂ +2CO→CH ₄ + CO ₂	- 252,33997 + 0,2702.T + 5,78591.10 ⁻⁵ .T ²
Invertendo a reação	Invertendo os valores
CH ₄ + CO ₂ →2H ₂ +CO	252,33997 - 0,2702.T - 5,78591.10 ⁻⁵ .T ²
Reforma do biogás	
$\Delta G_{\text{biogás}} = 0,669.(\Delta G_{\text{reforma a vapor}}) + 0,331.(\Delta G_{\text{biogás reforma a seco}})$	

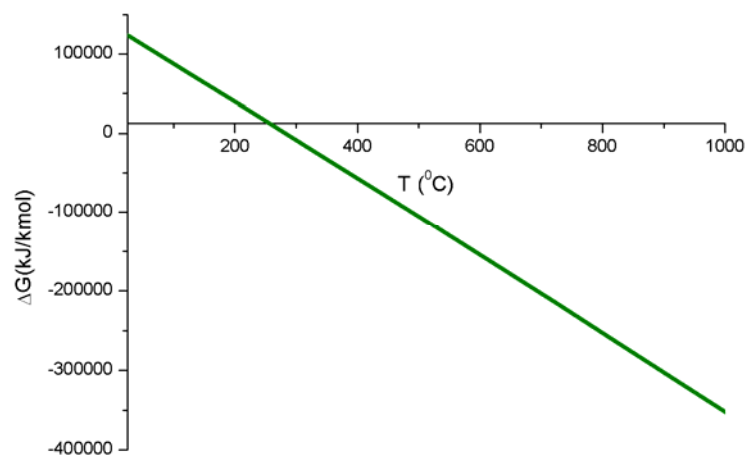
Tabela 11- Reações envolvidas para o cálculo da reação *shift*

Reações	ΔG (kJ/mol)=A+BT+CT ²
C+1/2O ₂ →CO	- 109,572 - 0,0937.T + 2,437710 ⁻⁶ .T ²
-	-
C+O ₂ →CO ₂	- 393,407 -0,00358.T + 1,11957.10 ⁻⁶ .T ²
=	=
CO ₂ →CO+1/2O ₂	283,8346 -0,08949.T + 1,31817.10 ⁻⁶ .T ²
+	-
H ₂ +1/2O ₂ →H ₂ O	- 242,306 + 0,04401.T + 5,57411.10 ⁻⁶ .T ²
=	=
H ₂ +CO ₂ →CO+H ₂ O	41,52838-0,04548.T+ 6,89228.10 ⁻⁶ .T ²
Invertendo a reação	Invertendo os valores
CO+H ₂ O →H ₂ +CO ₂	-41,52838+0,04548.T- 6,89228.10 ⁻⁶ .T ²

Em cada tabela obteve-se a equação de reforma de cada processo, com suas equações de Energia Livre de Gibbs em função da Temperatura. No caso do biogás, considerou-se a reforma a vapor e a reforma a seco do metano, e no caso do gás natural, a reforma a vapor do metano e do etano.

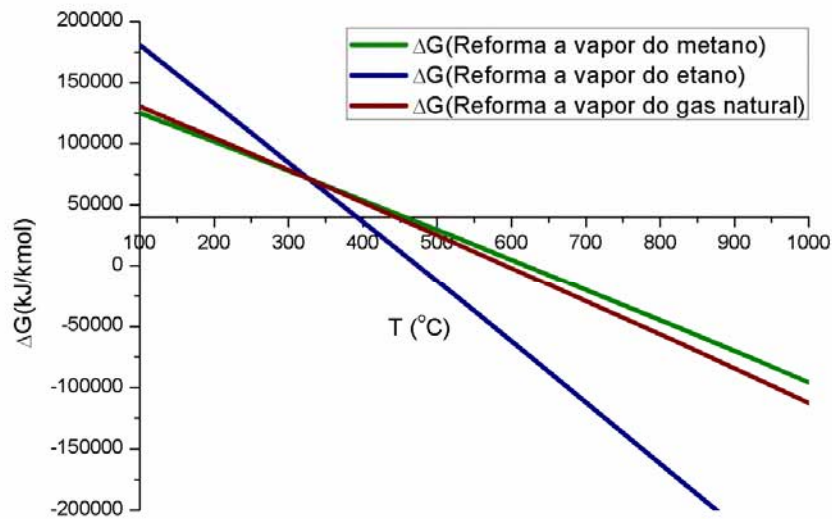
A partir dos valores obtidos, foram desenvolvidos os gráficos de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura, apresentados nas Figuras 22 a 25.

Figura 22 - Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para o processo de reforma a vapor do etanol



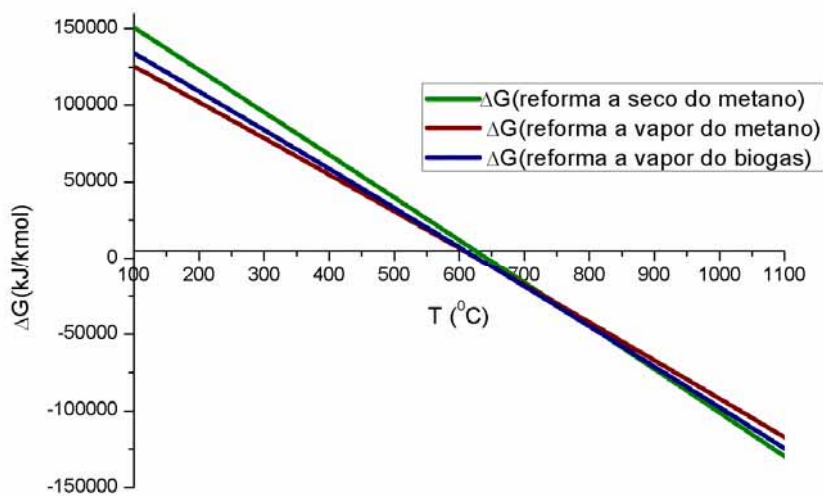
No caso da reforma a vapor do etanol apresentada na Figura 22, observa-se que a reta intercepta o eixo das abscissas em temperatura relativamente alta ($\Delta G < 0$), aproximadamente de 230°C, indicando que é uma reação endotérmica.

Figura 23 - Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para o processo de reforma a vapor do gás natural



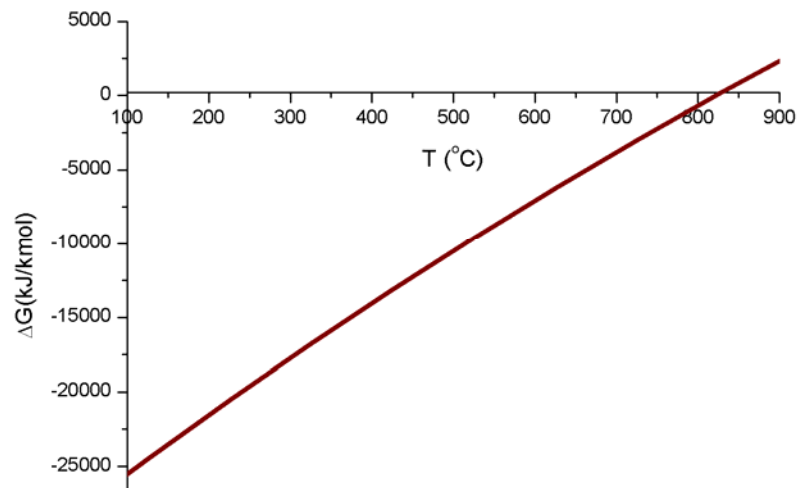
Na Figura 23, observa-se que a reta da reforma a vapor do gás natural intercepta o eixo das abscissas em uma alta temperatura ($\Delta G < 0$), aproximadamente de 450°C , indicando que é uma reação endotérmica. Tem um comportamento que se aproxima ao da reforma a vapor de metano, devido à composição do gás natural.

Figura 24 - Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para as reformas a vapor do metano, a seco do metano e do biogás



Na Figura 24, observa-se que as 3 retas têm um comportamento similar e a reta da reforma a vapor do biogás intercepta o eixo das abscissas em uma alta temperatura ($\Delta G < 0$), aproximadamente de 600°C, indicando que é uma reação endotérmica.

Figura 25 - Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para o processo no reator *shift*



Observa-se que a reação *shift* ocorre espontaneamente, em baixas temperaturas ($\Delta G < 0$), demonstrando um comportamento exotérmico.

3.1.2.2 Constante de Equilíbrio

Para o cálculo da Constante de Equilíbrio dos processos, em função da temperatura, considera-se a seguinte relação: $K=e^{-\Delta G/RT}$. Com as equações das energias livres de Gibbs obtém-se aos gráficos representados pelas Figuras 26 a 29.

Para a reforma a vapor do etanol (Figura 26), percebe-se que, a temperatura e a Constante de Equilíbrio são diretamente proporcionais. Sabendo-se que essa constante representa um quociente entre produtos e reagentes, tem-se que, com o aumento da temperatura, aumenta a taxa de conversão, confirmando ser um processo endotérmico.

Figura 26 - Constante de Equilíbrio da reforma a vapor do etanol em função da temperatura

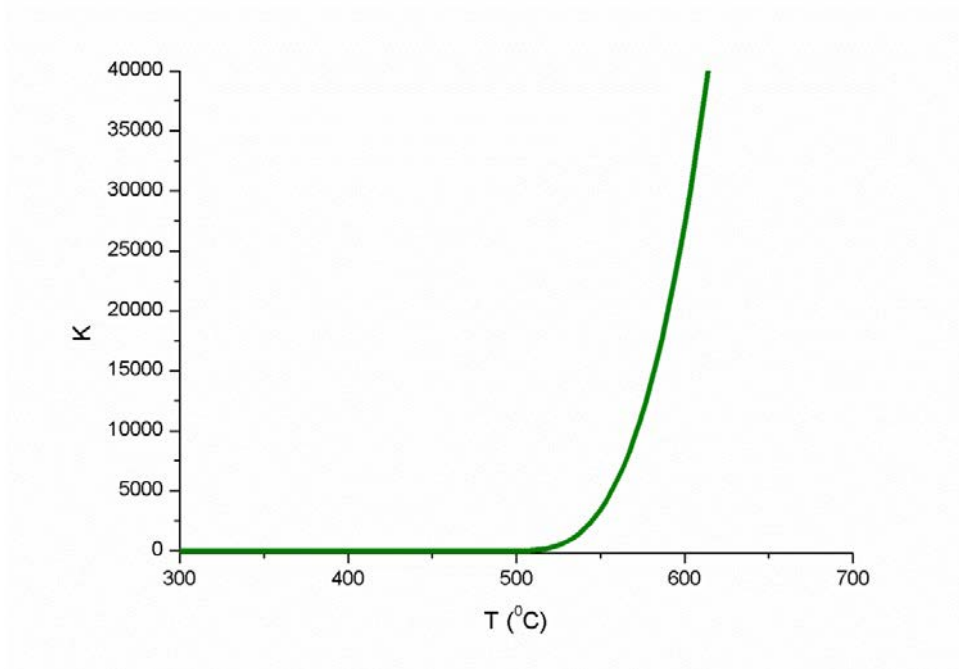
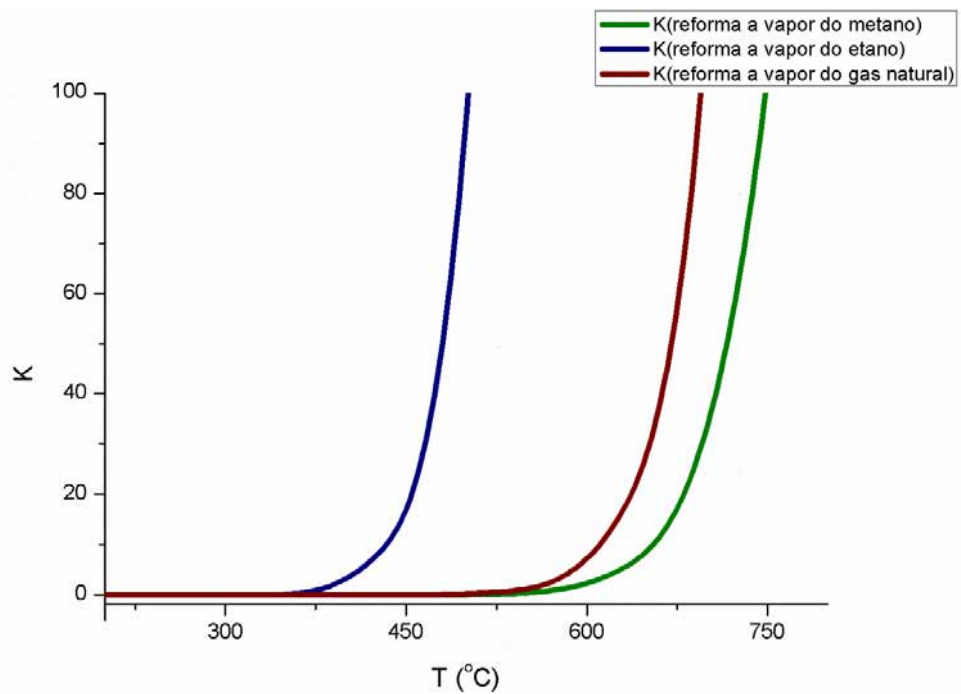


Figura 27 - Constante de Equilíbrio da reforma a vapor do gás natural em função da temperatura



As Figuras 27 e 28 apresentam um comportamento semelhante ao da reforma a vapor do etanol, por serem também processos endotérmicos.

Figura 28 - Constante de Equilíbrio da reforma a vapor do biogás em função da temperatura

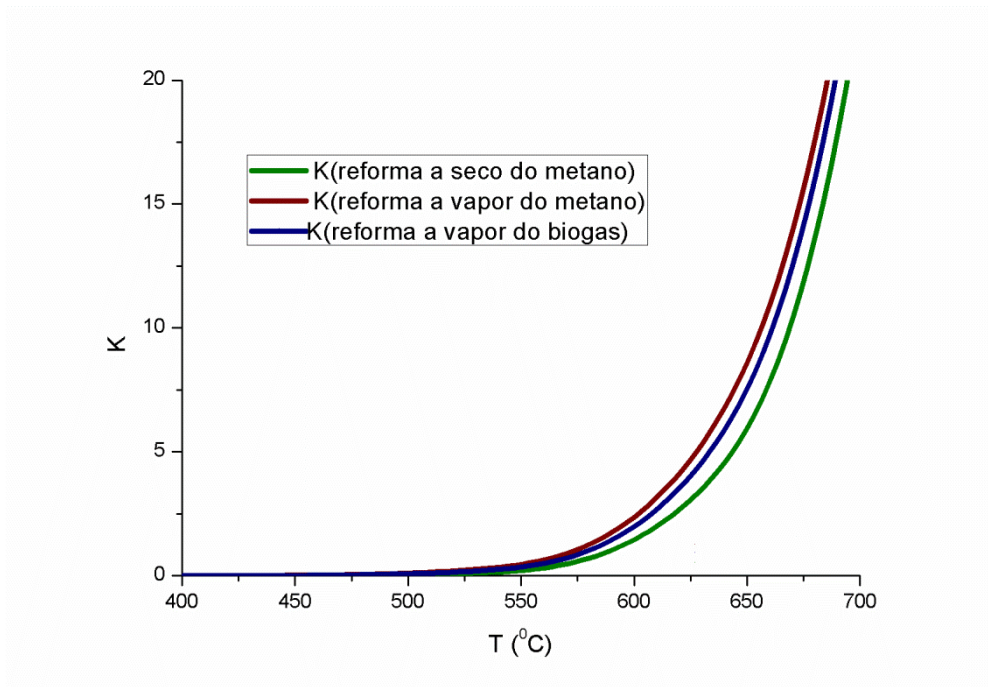
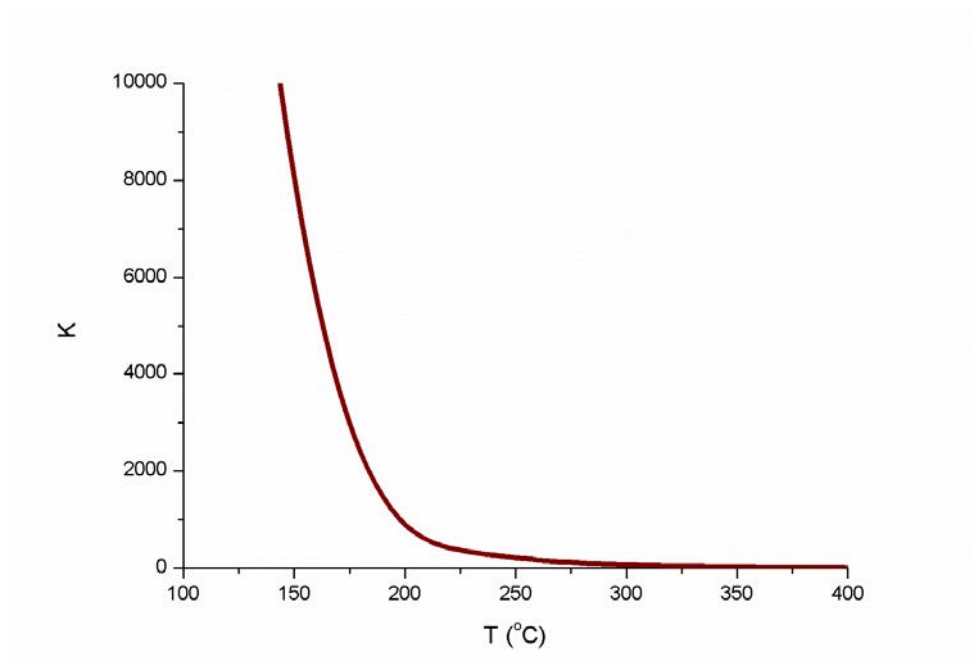


Figura 29 - Constante de Equilíbrio do processo *shift*



No processo *shift*, apresentado na Figura 29, observou-se que a temperatura e Constante de Equilíbrio são inversamente proporcionais. Portanto, com o aumento da temperatura, diminui a conversão de reagentes em produtos, confirmando que é uma reação exotérmica.

3.1.2.3 Grau de Avanço

O Grau de Avanço foi calculado para o estado de equilíbrio. Dessa forma, as composições de equilíbrio dos processos de reforma e da reação *shift* em função da temperatura e pressão, foram determinadas estabelecendo-se os equilíbrios químicos das reações, como mostram as Tabelas 12 a 15 (a) e (b), onde (a) indica o número de mols por reagentes e produtos no início e no equilíbrio da reação e (b), indica o número de mols total da reação no equilíbrio e as frações atômicas de cada componente.

Tabela 12- Equilíbrio químico da reação de reforma do etanol

(a) número de mols por reagentes e produtos

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$+$	H_2O	\leftrightarrow	2CO	$+$	4H_2
início:	n		n		0		0
n° mols:	$n^0 = n + n = 2n$						
	equilíbrio:						
n° mols:	$n(1-\alpha)$		$n(1-\alpha)$		$2n\alpha$		$4n\alpha$

(b) número de total de mols da reação e frações atômicas

n° mols	$n_{\text{EQUILÍBRIO}} = n(1-\alpha) + n(1-\alpha) + 2n\alpha + 4n\alpha = 2n(1-\alpha) + 6n\alpha = 2n + 4n\alpha$						
total:	$n_{\text{EQUILÍBRIO}} = 2n(1+2\alpha)$						
fração atômica:	$(1-\alpha) / 2(1+2\alpha)$		$(1-\alpha) / 2(1+2\alpha)$		$\alpha / (1+2\alpha)$		$2\alpha / (1+\alpha)$

Tabela 13 - Equilíbrio químico da reação de reforma do gás natural

(a) número de mols por reagentes e produtos

	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$				$\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 5\text{H}_2$			
início:	n	n	0	0	n	2n	0	0
n° mols:	$n^0 = n + n = 2n$				$n^0 = n + n = 2n$			
	equilíbrio:							
n° mols:	$n(1-\alpha)$	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$3n\alpha$	$n(1-\alpha)$	$2n(1-\alpha)$	$2n\alpha$	$5n\alpha$

(b) número de total de mols da reação e frações atômicas

Reforma do metano				
n° mols	$n_{\text{EQUILÍBRIO}} = n(1-\alpha) + n(1-\alpha) + n\alpha + 3n\alpha = 2n(1-\alpha) + 4n\alpha = 2n + 2n\alpha$			
total:	$n_{\text{EQUILÍBRIO}} = 2n (1+\alpha)$			
fração atômica:	$(1-\alpha) / 2(1+\alpha)$	$(1-\alpha) / 2(1+\alpha)$	$\alpha / 2(1+\alpha)$	$3\alpha / 2(1+\alpha)$
Reforma do etano				
n° mols	$n_{\text{EQUILÍBRIO}} = n(1-\alpha) + 2n(1-\alpha) + 2n\alpha + 5n\alpha = 3n(1-\alpha) + 7n\alpha = 3n + 4n\alpha$			
total:	$n_{\text{EQUILÍBRIO}} = n (3+4\alpha)$			
fração atômica:	$(1-\alpha) / (3+4\alpha)$	$2(1-\alpha) / (3+4\alpha)$	$2\alpha / (3+4\alpha)$	$5\alpha / (3+4\alpha)$

Tabela 14 - Equilíbrio químico da reação de reforma do metano e da reforma a seco do metano para o cálculo da reforma do biogás

(a) número de mols por reagentes e produtos

	CH₄ + H₂O ↔ CO + 3 H₂				CH₄ + CO₂ ↔ 2CO + 2H₂			
início:	n	n	0	0	n	n	0	0
n° mols:	$n^0 = n + n = 2n$				$n^0 = n + n = 2n$			
	equilíbrio:				equilíbrio:			
n° mols:	$n(1-\alpha)$	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$3n\alpha$	$n(1-\alpha)$	$n(1-\alpha)$	$2n\alpha$	$2n\alpha$

(b) número de total de mols da reação e frações atômicas

Reforma do metano				
n° mols	$n_{\text{EQUILÍBRIO}} = n(1-\alpha) + n(1-\alpha) + n\alpha + 3n\alpha = 2n(1-\alpha) + 4n\alpha = 2n + 2n\alpha$			
total:	$n_{\text{EQUILÍBRIO}} = 2n (1+\alpha)$			
fração atômica:	$(1-\alpha) / 2(1+\alpha)$	$(1-\alpha) / 2(1+\alpha)$	$\alpha / 2(1+\alpha)$	$3\alpha / 2(1+\alpha)$

Reforma a seco				
n° mols	$n_{\text{EQUILÍBRIO}} = n(1-\alpha) + n(1-\alpha) + 2n\alpha + 2n\alpha = 2n(1-\alpha) + 4n\alpha = 2n + 2n\alpha$			
total:	$n_{\text{EQUILÍBRIO}} = 2n (1+\alpha)$			
fração atômica:	$(1-\alpha) / 2(1+\alpha)$	$(1-\alpha) / 2(1+\alpha)$	$\alpha / (1+\alpha)$	$\alpha / (1+\alpha)$

Tabela 15 - Equilíbrio químico da reação *shift*

(a) número de mols por reagentes e produtos

	CO	+	H₂O	↔	CO₂	+	4 H₂
início:	n		n		0		0
n° mols:	$n^0 = n + n = 2n$						
	equilíbrio:						
n° mols:	$n(1-\alpha)$		$n(1-\alpha)$		$n\alpha$		$n\alpha$

(b) número de total de mols da reação e frações atômicas

n° mols	$n_{\text{EQUILÍBRIO}} = n(1-\alpha) + n(1-\alpha) + n\alpha + n\alpha = 2n(1-\alpha) + 2n\alpha = 2n$			
total:	$n_{\text{EQUILÍBRIO}} = 2n$			
fração atômica:	$(1-\alpha) / 2$	$(1-\alpha) / 2$	$\alpha / 2$	$\alpha / 2$

Os valores calculados nas Tabelas 12 a 15 (a e b) serviram para desenvolver as equações da Constante de Equilíbrio e do Grau de Avanço, demonstradas pelas equações (20) a (36). Para isolar o Grau de Avanço da reação de reforma a vapor do etanol foi utilizado o software Wolfram Mathematica (versão 6.0.0), devido à complexidade da equação.

Para o caso do etano, como o Grau de Avanço encontra-se elevado à 7ª potência e não foi encontrada nenhuma solução através do software, consideraram-se duas equações de Grau de Avanço: uma para altas temperaturas e neste caso, considerando Grau de Avanço próximo a 1, e outra para baixas temperaturas, considerando Grau de Avanço próximo a zero (SOSA, 2012), conforme mostra as equações (25) e (26).

A Constante de Equilíbrio para a reação de reforma etanol é apresentada na equação (20) e o Grau de Avanço na equação (21)

$$K = \frac{4\alpha^6}{(1+2\alpha)^4(1-\alpha)^2} P^4 \quad (20)$$

$$\alpha = \frac{(2.K + \sqrt{K} P^3)}{(2^{\frac{1}{3}}(2\sqrt{K} + P^3) \left(4K^{\frac{3}{2}} + 4KP^3 + \sqrt{K}P^6 + \sqrt{8K^{\frac{5}{2}}P^3 + 12K^2P^6 + 6K^{\frac{3}{2}}P^9 + KP^{12}} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{(4K^{\frac{3}{2}} + 4kP^3 + \sqrt{K}P^6 + \sqrt{8K^{\frac{5}{2}}P^3 + 12K^2P^6 + 6K^{\frac{3}{2}}P^9 + KP^{12}})^{\frac{1}{3}}}{2^{\frac{2}{3}}(2\sqrt{K} + P^3)}} \quad (21)$$

A Constante de Equilíbrio e o Grau de Avanço para a reforma a vapor do metano estão apresentados nas equações (22) e (23). Para o etano, a Constante de Equilíbrio é apresentada na equação (24) e o Grau de Avanço para baixas e altas temperaturas, nas equações (25) e (26). A Constante de Equilíbrio e o Grau de Avanço para a reação de reforma a vapor do gás natural estão apresentados nas equações (27) e (28).

$$K = \frac{3^3 \alpha^4 P^2}{4.(1-\alpha^2)^2} \quad (22)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2.\sqrt{K}}}{\sqrt{3.\sqrt{3P+2\sqrt{K}}}} \quad (23)$$

$$K = \frac{5^5 \alpha^7 P^4}{(3+4\alpha)^4(1-\alpha)^3} \quad (24)$$

$$\alpha = \sqrt[7]{\frac{3^4 K}{5^5 P^4}} \quad (25)$$

$$\alpha = 1 - \sqrt[3]{\frac{1,3P^4}{K^2}} \quad (26)$$

$$K = 0,9 K_{\text{reforma a vapor do metano}} + 0,1 K_{\text{reforma a vapor do etano}} \quad (27)$$

$$\alpha = 0,9 \alpha_{\text{reforma a vapor do metano}} + 0,1 \alpha_{\text{reforma a vapor do etano}} \quad (28)$$

A Constante de Equilíbrio e o Grau de Avanço da reforma a vapor do metano estão apresentados nas equações (29) e (30), para a reforma a seco do metano estão apresentadas nas equações (31) e (32) e para a reforma do biogás nas Equações (33) e (34).

$$K = \frac{3^3 \alpha^4 P^2}{4 \cdot (1 - \alpha^2)^2} \quad (29)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2 \cdot \sqrt{K}}}{\sqrt{3 \cdot \sqrt{3} P + 2 \sqrt{K}}} \quad (30)$$

$$K = \frac{4 \alpha^4 P^2}{(1 - \alpha^2)^2} \quad (31)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{\sqrt{K}}}{\sqrt{2 \cdot P + \sqrt{K}}} \quad (32)$$

$$K = 0,669 K_{\text{reforma a vapor}} + 0,331 K_{\text{reforma a seco}} \quad (33)$$

$$\alpha = 0,669 \alpha_{\text{reforma a vapor}} + 0,331 \alpha_{\text{reforma a seco}} \quad (34)$$

A Constante de Equilíbrio e o Grau de Avanço para a reação *shift* estão apresentados nas equações (35) e (36).

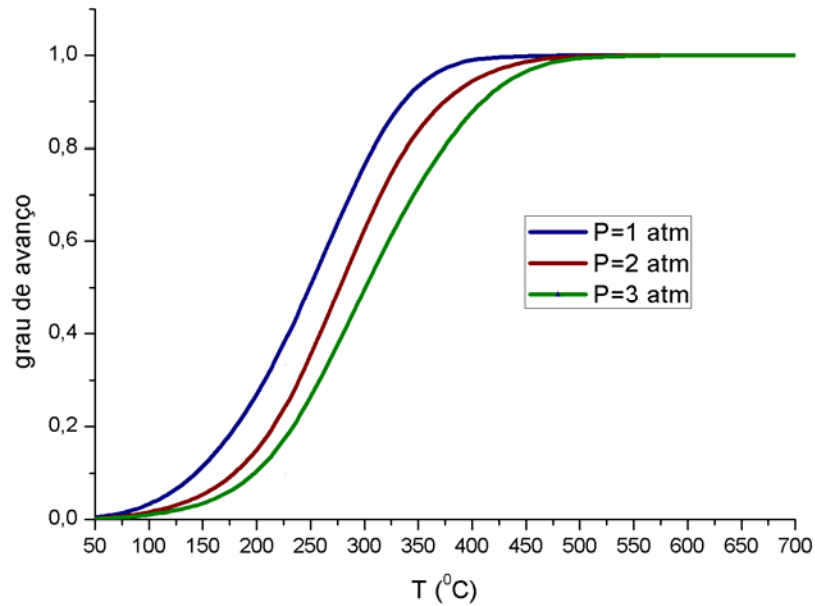
$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} \quad (35)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} \quad (36)$$

Segundo Castelan (1986), o valor do Grau de Avanço (α) aumenta à medida que a reação avança, atingindo um valor limite quando um ou mais reagentes são consumidos. Esse valor limite do Grau de Avanço é a capacidade de avanço da mistura reacional.

As análises de comportamento dos graus de avanço em diferentes faixas de temperatura e pressão nas reações estudadas podem ser verificadas nas Figuras 30, 31, 32 e 33.

Figura 30 - Grau de Avanço da reforma a vapor do etanol em função da temperatura e para diferentes pressões



Na reforma a vapor do etanol, observa-se que o Grau de Avanço não é favorecido com o aumento da pressão, mas é favorecido com o aumento da temperatura. A melhor pressão para todos os processos estudados é a de 1 atm e em relação à temperatura, o processo de reforma a vapor do etanol alcança a maior taxa de conversão de reagente em produtos na temperatura de 400°C.

A reforma do gás natural apresentada na Figura 31 mostra o mesmo comportamento que a reforma a vapor do etanol, porém a maior taxa de conversão ocorre na temperatura de 900°C. O mesmo comportamento é apresentado na reforma a vapor do biogás, como mostra a Figura 32, sendo que a maior taxa de conversão para esse processo ocorre em 850°C.

Figura 31 - Grau de Avanço da reforma a vapor do gás natural em função da temperatura e para diferentes pressões

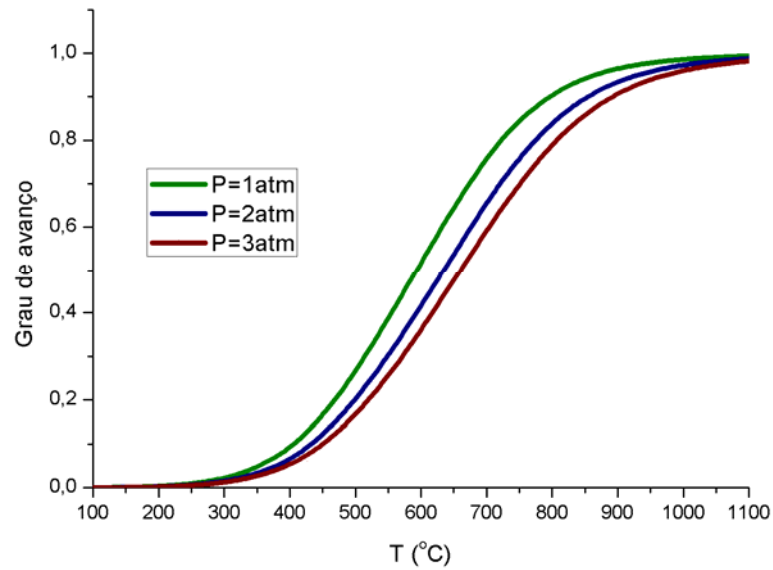
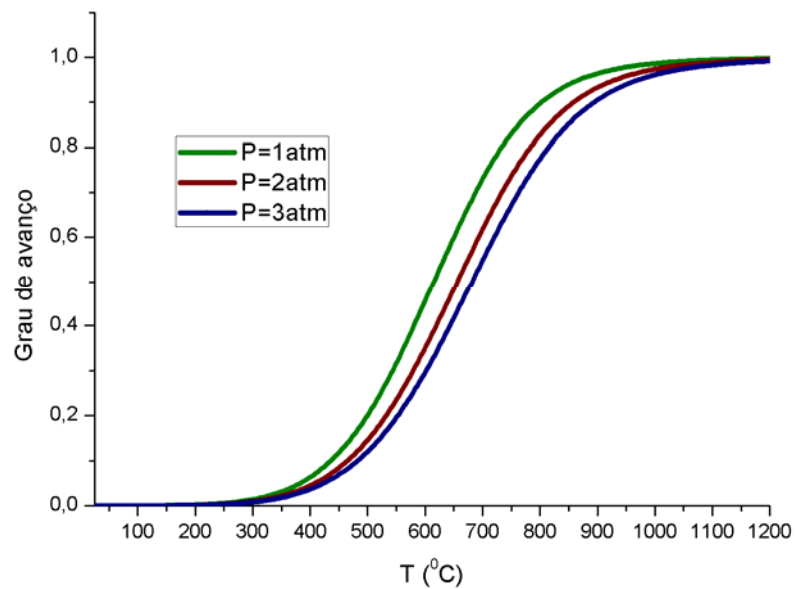
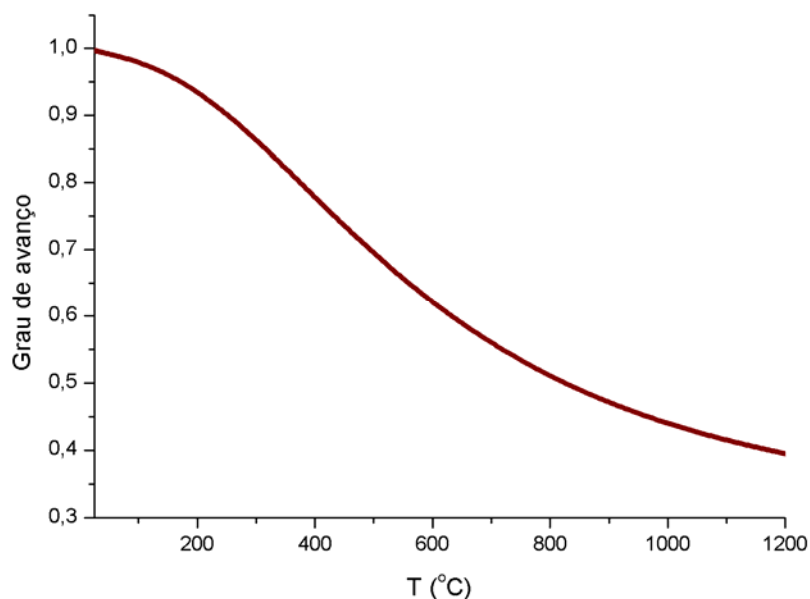


Figura 32 - Grau de Avanço da reforma a vapor do biogás em função da temperatura e para diferentes pressões



Observa-se que para todos os processos de reforma a vapor, em temperaturas acima das citadas, a taxa de conversão dos reagentes em produtos permanece constante.

Figura 33 - Grau de Avanço da reforma *shift* em função da temperatura

A Figura 33 mostra que a taxa de conversão dos reagentes em produtos não é favorecida com o aumento da temperatura e que a pressão não influencia esse processo. Dessa forma, em temperaturas maiores que 200°C, a taxa de conversão dos reagentes em produtos diminui acentuadamente

3.1.3 Influência dos catalisadores nos processos de reforma a vapor estudados

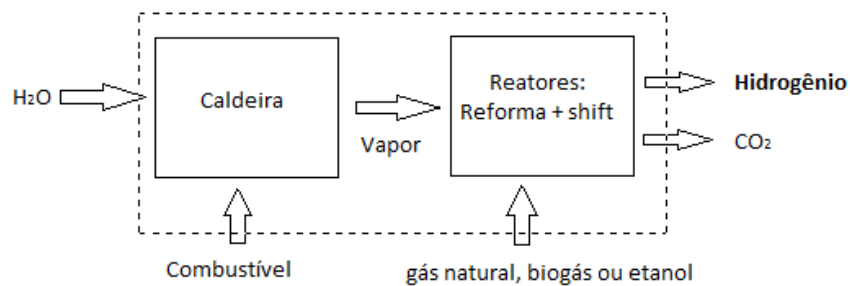
Os cálculos das eficiências dos processos de reforma foram baseados em estequiometria da reação. Dessa forma, para não considerar as reações com 100% de eficiência e sabendo-se da necessidade de utilizar excesso de vapor (não em proporções estequiométricas de combustível/vapor), realizou-se o estudo de catalisadores. Para o caso da reforma de etanol, baseou-se no catalisador 5%Ni-5%Cu/ γ -Al₂O₃, para gás natural, no catalisador 2%Ru/ α -Al₂O₃ e para o biogás no 5% Ru/ γ -Al₂O₃. No caso do reator *shift*, baseou-se no catalisador Cu/ZnO- γ -Al₂O₃. Nota-se, pelo estudo de catalisadores (item 2.1.3) e pela análise físico-química, que a taxa de conversão indicada pelos catalisadores em suas respectivas temperaturas de operação, corresponde à taxa do Grau de Avanço calculado naquela temperatura. Por exemplo, o catalisador 5%Ni-5%Cu/ γ -Al₂O₃, conforme apresentado na Tabela 1, em uma temperatura de 400°C, possui uma taxa de conversão de 97,62 % (MAIA et al., 2007), já na análise físico-química, para a mesma temperatura, encontra-se um Grau de Avanço de 98 %. Através desses estudos, é possível demonstrar que o catalisador não altera o equilíbrio da reação, somente diminui a energia de ativação necessária para a reação ocorrer.

Pôde-se observar o mesmo comportamento para os processos de reforma a vapor do gás natural, do biogás e da reforma *shift*.

3.1.4 Eficiência termodinâmica

A eficiência termodinâmica calculada para os processos de reforma foi baseada na Figura 34.

Figura 34 - Esquema dos processos de reforma



De acordo com a Figura 34, o processo de reforma é composto por uma caldeira, que fornece vapor para o processo e um sistema de reforma, que no caso é composto por um reformador e um reator *shift*. Como produto do processo global, tem-se o hidrogênio e, como reagentes, tem-se o combustível utilizado na caldeira e na reforma. Dessa forma, a equação genérica da eficiência do processo de reforma a vapor está indicada na equação (37).

$$\eta_{reforma} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{m}_{C.C.} \cdot PCI_{C.C.} + \dot{m}_{C.R.} \cdot PCI_{C.R.}} \quad (37)$$

Onde:

$\eta_{reforma}$: eficiência do processo de reforma

\dot{m} : fluxo [kg/h]

PCI : poder calorífico inferior [kJ/kg]

H_2 : hidrogênio

$C.C.$: combustível da caldeira

$C.R.$: combustível da reforma

3.1.4.1 Eficiência termodinâmica da reforma a vapor do etanol

No processo de reforma a vapor do etanol, considerou-se o bagaço de cana como o combustível queimado na caldeira e o etanol consumido na reação de reforma a vapor.

Na Tabela 16, estão apresentadas as reações estequiométricas da reforma a vapor que ocorrem tanto no reator 1, quanto no reator 2 e posteriormente a reação global, com as respectivas eficiências das reações, de acordo com o catalisador escolhido para cada reator.

Tabela 16- Equações estequiométricas de reforma do etanol

Tipo	Reação estequiométrica	Eficiência da reação
Reforma a vapor (reator 1)	$C_2H_6O + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	97,62%
Reator <i>Shift</i> (reator 2)	$2CO + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_2$	93%
Reforma a vapor global (reator 1 + reator 2)	$C_2H_6O + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$	90,78%

Para a realização dos cálculos da eficiência da reforma, utilizam-se os PCI's dos reagentes e dos produtos, conforme mostra a Tabela 17.

Tabela 17 - Poder Calorífico Inferior de cada componente do processo de reforma de etanol

Fórmula	PCI (kJ/kg)
C ₂ H ₆ O	28300
Bagaço	7320
H ₂	119950

Fonte: (KRONA, 2012).

Os fluxos dos reagentes e produtos do processo de reforma foram calculados a partir da estequiometria e da eficiência da equação de reforma a vapor global (Tabela 16) para a produção de 1Nm³/h (0,089 kg/h) de hidrogênio e seguem na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores de fluxos calculados do reformador de etanol

Fórmula	\dot{m} (kg/h)
C ₂ H ₆ O	0,3795
H ₂	0,0899
CO ₂	0,6592

Para o cálculo do fluxo do bagaço de cana queimado na caldeira, utilizou-se a equação (38):

$$\eta_{caldeira} = \frac{\dot{m}_{vapor} \cdot \Delta h_{vapor}}{\dot{m}_{bagaços} \cdot PCI_{bagaço}} \quad (38)$$

Segundo Lora e Nascimento (2004), a eficiência de uma caldeira operando com bagaço é 85%. Considerando-se vapor à temperatura de 400°C e uma relação molar de vapor/etanol=5 (MAIA et al., 2007), calcula-se a eficiência termodinâmica do processo de reforma a vapor de etanol a partir da equação (39) e obtém-se 73%.

$$\eta_{reforma} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{m}_{bag..caldeira} \cdot PCI_{bag.caldeira} + \dot{m}_{etan..reforma} \cdot PCI_{etan..reforma}} \quad (39)$$

3.1.4.2 Eficiência da reforma a vapor do gás natural

No processo de reforma a vapor do gás natural, considerou-se o gás natural como o combustível, tanto queimado na caldeira como consumido pela reação de reforma a vapor.

Para a reforma do gás natural (GN), considerou-se 90% de metano e 10% de etano. Na Tabela 19 são apresentadas as reações estequiométricas que ocorrem no reator 1 (reforma), no reator 2 (reator *shift*) e a reação global, com as respectivas eficiências das reações, de acordo com o catalisador escolhido para cada reator.

Tabela 19 - Equações estequiométricas de reforma do gás natural

Tipo	Reação estequiométrica	Eficiência da reação
Reforma a vapor metano+etano (reator 1)	$0,9CH_4 + 0,1C_2H_6 + 1,1H_2O \rightarrow 1,1CO + 3,3H_2$	85%
Reator <i>Shift</i> (reator 2)	$1,1CO + 1,1H_2O \rightarrow 1,1CO_2 + 1,1H_2$	93%
Reforma a vapor global (reator 1 + reator 2)	$0,9CH_4 + 0,1C_2H_6 + 2,2H_2O \rightarrow 1,1CO_2 + 4,3H_2$	79,05%

Para a realização dos cálculos da eficiência da reforma, utilizou-se os PCI's dos reagentes e dos produtos, conforme mostra a Tabela 20.

Tabela 20 - Poder Calorífico Inferior de cada componente do processo de reforma do gás natural

Fórmula	PCI (kJ/kg)
CH ₄	49934,28
C ₂ H ₆	47443
Gás natural	49685,15
H ₂	119950

Fonte: (KRONA, 2012)

Os fluxos dos reagentes e produtos do processo de reforma foram calculados a partir da estequiometria e da eficiência da equação de reforma a vapor global (Tabela 19) para a produção de 1Nm³/h (0,089 kg/h) de hidrogênio e são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Valores de fluxos calculados do reformador de gás natural

Fórmula	\dot{m} (kg/h)
CH ₄	0,1904
C ₂ H ₆	0,0396
Gás natural	0,2300
H ₂	0,0899
CO ₂	0,5059

Para o cálculo do fluxo do gás natural utilizado na caldeira, utilizou-se a equação (40):

$$\eta_{caldeira} = \frac{\dot{m}_{vapor} \cdot \Delta h_{vapor}}{\dot{m}_{gás\ natural} \cdot PCI_{gás\ natural}} \quad (40)$$

Onde:

$\eta_{caldeira}$: eficiência da caldeira

\dot{m} : fluxo [kg/h]

Δh_{vapor} : variação de entalpia do vapor [kJ/kg]

PCI: poder calorífico inferior [kJ/kg]

Segundo Lora e Nascimento (2004), a eficiência de uma caldeira operando com gás natural é 90%. Considerando-se vapor à temperatura de 800°C e uma relação molar de vapor/combustível = 2,5 (BEURDEN, 2004), calcula-se a eficiência termodinâmica do processo de reforma a vapor de gás natural a partir da equação (41) e obtém-se 71,78%.

$$\eta_{reforma} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{m}_{GN\ caldeira} \cdot PCI_{GN\ caldeira} + \dot{m}_{GN\ reforma} \cdot PCI_{GN\ reforma}} \quad (41)$$

3.1.2. Reforma a vapor do biogás

No processo de reforma a vapor do biogás, considerou-se o biogás como o combustível, tanto queimado na caldeira como consumido pela reação de reforma a vapor .

Para a reforma do biogás considerou-se 2 reações ocorrendo simultaneamente no primeiro reator, a reforma a vapor e a reforma a seco. Na Tabela 22 são apresentadas as reações estequiométricas que ocorrem no reator 1 (reforma), no reator 2 (reator *shift*) e, posteriormente, a reação global, com as respectivas eficiências de reações, de acordo com o catalisador escolhido para cada reator.

Tabela 22 - Equações estequiométricas de reforma do biogás

Tipo	Reação estequiométrica	Eficiência da reação
Reforma a vapor + seco (reator 1)	$CH_4 + 0,669H_2O + 0,331CO_2 \rightarrow 1,331C + 2,669H_2$	80%
Reator <i>Shift</i> (reator 2)	$1,331CO + 1,331H_2O \rightarrow 1,331CO_2 + 1,331H_2$	93%
Reforma a vapor global (reator 1 + reator 2)	$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$	74,4%

Para a realização dos cálculos da eficiência da reforma, utilizou-se os PCI's dos reagentes e dos produtos, conforme mostra a Tabela 23.

Tabela 23 - Poder calorífico inferior de cada componente do processo de reforma a vapor de biogás

Fórmula	PCI (kJ/kg)
CH ₄	49934,28
CO ₂	0
Biogás	33406
H ₂	119950

Fonte: (KRONA, 2012)

Os fluxos dos reagentes e produtos do processo de reforma foram calculados a partir da estequiometria e da eficiência da reação de reforma a vapor global (Tabela 22) para a produção de 1Nm³/h (0,089 kg/h) de hidrogênio e são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 - Valores de fluxos calculados do reformador de biogás

Fórmula	\dot{m} (kg/h)
CH ₄	0,2416
CO ₂ (reagente)	0,2417
Biogás	0,4723
H ₂	0,0899
CO ₂ (produto)	0,4945

Para o cálculo do fluxo do biogás utilizado na caldeira, considerou-se a Equação 42:

$$\eta_{caldeira} = \frac{\dot{m}_{vapor} \cdot \Delta h_{vapor}}{\dot{m}_{biogás} \cdot PCI_{biogás}} \quad (42)$$

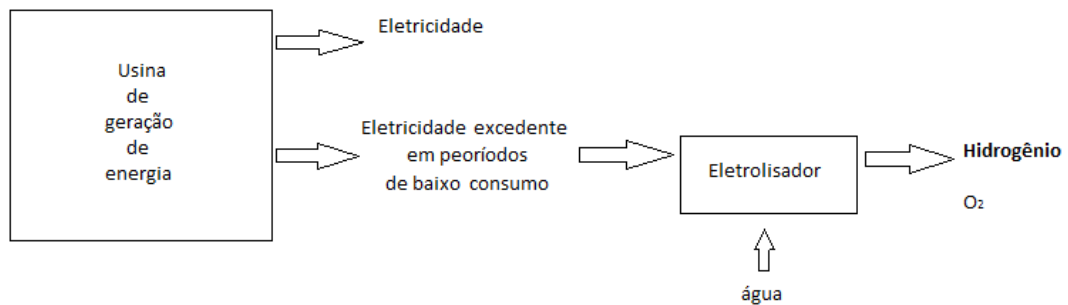
Segundo Lora e Nascimento (2004), a eficiência de uma caldeira operando com biogás é 90%. Considerando-se vapor à temperatura de 700°C e uma relação molar de vapor/combustível=3,04 (AVRAAM et al., 2010), calcula-se a eficiência termodinâmica do processo de reforma a vapor de biogás a partir da equação (43) e obtém-se 68%.

$$\eta_{reforma} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{m}_{biog.caldeira} \cdot PCI_{biog.caldeira} + \dot{m}_{biog.reforma} \cdot PCI_{biog.reforma}} \quad (43)$$

3.2 Eficiência termodinâmica de processos eletrolíticos

Para o cálculo da eficiência teórica de processos eletrolíticos, baseou-se na eficiência do eletrolisador e nas eficiências médias de usinas eólicas, fotovoltaicas e hidrelétricas. Para o eletrolisador, sua eficiência foi calculada através de um eletrolisador comercialmente disponível. Considerou-se que a eletricidade usada para acionar esse eletrolisador é a eletricidade que deixaria de ser produzida pelas usinas em períodos de baixo consumo, conforme ilustra a Figura 35.

Figura 35 - Esquema do processo eletrolítico



As eficiências termodinâmicas para eletrólise utilizando eletricidade proveniente de usinas eólica, fotovoltaica e hidrelétrica foram calculadas, segundo as equações (44), (45) e (46), respectivamente.

$$\eta_{\text{eletro.usina.eólica}} = \eta_{\text{eletrolisador}} \cdot \eta_{\text{usina eólica}} \quad (44)$$

$$\eta_{\text{eletro.usina.fotovoltaica}} = \eta_{\text{eletrolisador}} \cdot \eta_{\text{usina fotovoltaica}} \quad (45)$$

$$\eta_{\text{eletro.usina.hidrelétrica}} = \eta_{\text{eletrolisador}} \cdot \eta_{\text{usina hidrelétrica}} \quad (46)$$

3.2.1. Eletrolisador

Para o cálculo da eficiência termodinâmica do eletrolisador, foi selecionado um modelo que conta com assistência e conhecimentos técnicos nacionais. O equipamento é da empresa italiana Nitidor, porém é comercializado pela Hytron, conforme ilustra a Figura 36. As características técnicas básicas do modelo selecionado podem ser vistas na Tabela 25.

Figura 36 - O Sistema de controle (à esquerda) e o eletrolisador (à direita).



Fonte: Catálogo Nitidor 2011.

Tabela 25 - Características do eletrolisador selecionado

Capacidade de produção de hidrogênio	1 Nm ³ /h
Capacidade nominal	1,1 Nm ³ /h
Energia elétrica teórica consumida	3,55kW
Consumo de água destilada (< 5 μS/cm)	1 L / h

Fonte: Catálogo Nitidor 2011.

Considerando o eletrolisador Nitidor, calcula-se a sua eficiência termodinâmica utilizando a equação (47) e obtém-se 84,4%.

$$\eta_{\text{eletrolisador}} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}{E_{\text{cons.}}} \quad (47)$$

Onde:

$\eta_{\text{eletrolisador}}$: eficiência termodinâmica do eletrolisador

E_{cons} : potência consumida pelo eletrolisador

3.2.2. Eficiência Termodinâmica da eletrólise a partir de energia oriunda de usina eólica

Segundo Gipe (1995) e Terciole (2002), a eficiência de plantas eólicas comerciais gira em torno de 35% para sistemas de grande porte.

Dessa forma, considerando-se a eficiência de usinas eólicas em torno de 35%, tem-se que a eficiência do processo de produção de hidrogênio com energia proveniente desse tipo de sistema é de 29,5%.

3.2.3. Eletrólise a partir de energia oriunda de usina fotovoltaica

A eficiência média de painéis fotovoltaicos ou plantas de geração de energia utilizando tal dispositivo é baixa, em torno de 14% (ANEEL, 2011).

Dessa forma, considerando-se a eficiência de usinas fotovoltaicas em torno de 14%, tem-se que a eficiência do processo de produção de hidrogênio com energia proveniente desse tipo de sistema é de 11,8%.

3.2.4. Eletrólise a partir de energia oriunda de usina hidrelétrica

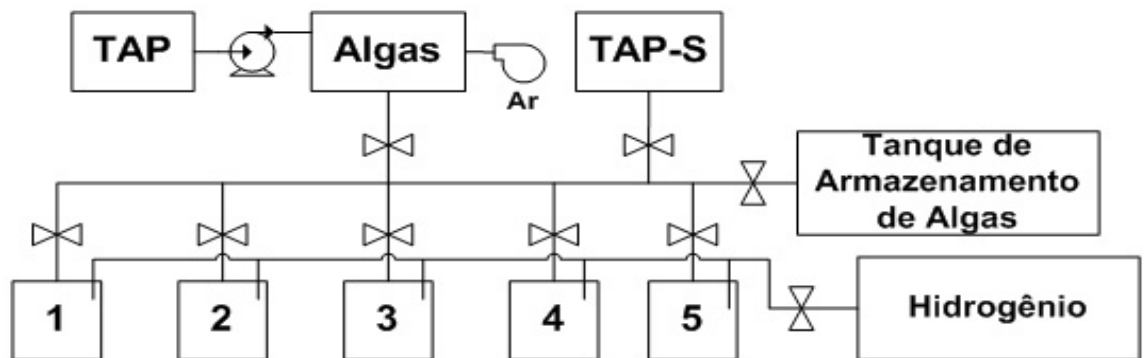
De acordo com Sampaio (2005) e Siqueira (2006), a eficiência de geração de energia elétrica em usinas hidrelétricas é em torno de 95%.

Dessa forma, considerando-se a eficiência média de uma hidrelétrica de 95%, tem-se que a eficiência do processo de produção de hidrogênio com eletricidade proveniente desse tipo de sistema é de 80%.

3.3 Produção de Hidrogênio a partir de Algas

Na metodologia utilizada para a produção de 1 Nm³/h de hidrogênio, considerou-se a alga *C. reinhardtii* e a biofotólise direta. O esquema é apresentado na Figura 37.

Figura 37 - Esquema para produção de hidrogênio a partir de microalgas



De acordo com a Figura 37, a produção de hidrogênio é baseada em dois tipos de biorreatores, um reator para o crescimento das algas e 5 reatores para a produção de hidrogênio. Em ambos os casos, considerou-se reatores fechados, a fim de evitar contaminação. O reator de crescimento de algas é alimentado com o meio TAP através de uma bomba e é aerado através de um compressor de ar. Já os reatores para produção de hidrogênio, são alimentados com 90% de TAP-S e 10 % do meio com algas. Ao final de cada período de produção de hidrogênio, os 5 reatores são esvaziados e o seu conteúdo segue para

um tanque de armazenamento, por gravidade. Todos os reatores utilizam a luz solar, sendo assim, ficam 12 horas expostos à luz e 12 horas sem iluminação. Segundo a literatura, quando se alteram períodos de claro e escuro, tanto a eficiência de crescimento de algas, quanto a fase de produção de hidrogênio não são prejudicadas (KOSOUROV et al., 2002).

O método de transferência do meio contido no reator de algas para os reatores de produção de hidrogênio pode ser, tanto por centrifugação, quanto por diluição. No caso analisado, optou-se pelo método da diluição sem necessidade de bomba (por gravidade), visando a sustentabilidade do processo.

A taxa máxima teórica de produção de hidrogênio é $20\text{g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ utilizando a luz solar (BHUTTO et al, 2011; MELIS; HAPPE, 2001), sendo que, do espectro solar somente 45% se situam na região das radiações visíveis que são usadas na fotossíntese (MELIS, 2008; BERBEROGLU; LILON, 2010). O espectro solar do Brasil, na maioria das regiões, apresenta uma média anual de radiação de $5,5\text{ kWh.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ (SOLARPACES, 2013), considerando 45% de aproveitamento da radiação, tem-se que $2,47\text{kWh.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ da mesma é absorvida pelas algas, tanto para o seu crescimento, quanto para seu período de adaptação em meio anaeróbio e para a produção do hidrogênio.

Existem diversos tipos de reatores na literatura, como já foram citados anteriormente. Tanto na fase de crescimento como na fase de produção de hidrogênio, foram considerados reatores de planos fechados. Tais reatores apresentam melhores eficiências, devido às suas elevadas relações superfície x volume (BURGESS et al., 2011). Para todos os reatores, considera-se a profundidade de 5 cm.

3.3.1 Eficiência termodinâmica da produção de hidrogênio a partir de algas

A eficiência do processo de produção de hidrogênio, a partir da alga verde *C. reinhardtii* foi calculada pela equação (48).

$$\eta_{\text{sistema}} = \frac{E_{\text{hidrogênio}}}{e_{\text{cresc.}} + e_{\text{adapt.}} + e_{\text{prod.hidro}}} \quad (48)$$

Onde:

$E_{\text{hidrogênio}}$: energia contida no hidrogênio produzido (140h) [kJ]

$e_{\text{cresc.}}$: energia necessária para o período de crescimento da alga (60h) [kJ]

$e_{\text{adapt.}}$: energia necessária para o período de adaptação da alga em meio anaeróbio (24h) [kJ]

$e_{\text{prod.hidro}}$: energia necessária para o período de produção de hidrogênio (140h) [kJ]

Considerou-se para essa análise os seguintes dados:

$\dot{m}_{hidrogênio}$: 1Nm³/h (taxa de produção de hidrogênio),

PCI_{hidrogênio}: 119950 [kJ/kg] (KRONA, 2012).

O período de crescimento da alga é de 60 h (2-3dias) (STEPHANIE et al., 2011)

Em relação ao período de produção de hidrogênio, segundo a literatura, a alga *C. reinhardtii* pode suportar a condição de anaerobiose por 5 ou 6 dias (140 h) (AHMED; ABDEL; FARAG, 2011, GHIRARDI; KOSOUROV; SEIBERT, 2001; KOSOUROV et al., 2002). Considerou-se, então, o período de produção de hidrogênio sendo 140 h.

Para o cálculo de energia solar absorvida, por período e por área de exposição, foi adotada a taxa máxima de produção de hidrogênio disponível na literatura de 20g.m⁻².dia⁻¹ (BHUTTO et al, 2011; MELIS; HAPPE, 2001). Dessa forma, a área calculada para o período de produção de 1 Nm³/h de hidrogênio foi de 107,88 m² (cinco reatores de 4,31 m de largura e 5 m de comprimento). Sabendo-se que, 10% do volume dos reatores de produção de hidrogênio são provenientes do reator de crescimento das algas, tem-se que a área necessária para garantir a produção de 1Nm³/h hidrogênio é de 10,79 m². Portanto, os valores de radiação absorvidos por período e área foram: $e_{cresc.}$:2,4.10⁵kJ, $e_{adapt.}$: 9,6.10⁵ kJ e $e_{prod.hidro}$:5,7.10⁶ kJ.

Em relação à energia contida no hidrogênio produzido, considerou-se a equação (49).

$$E_{Hidrogênio} = \dot{m}_{hidrogênio} \cdot PCI \cdot HH \quad (49)$$

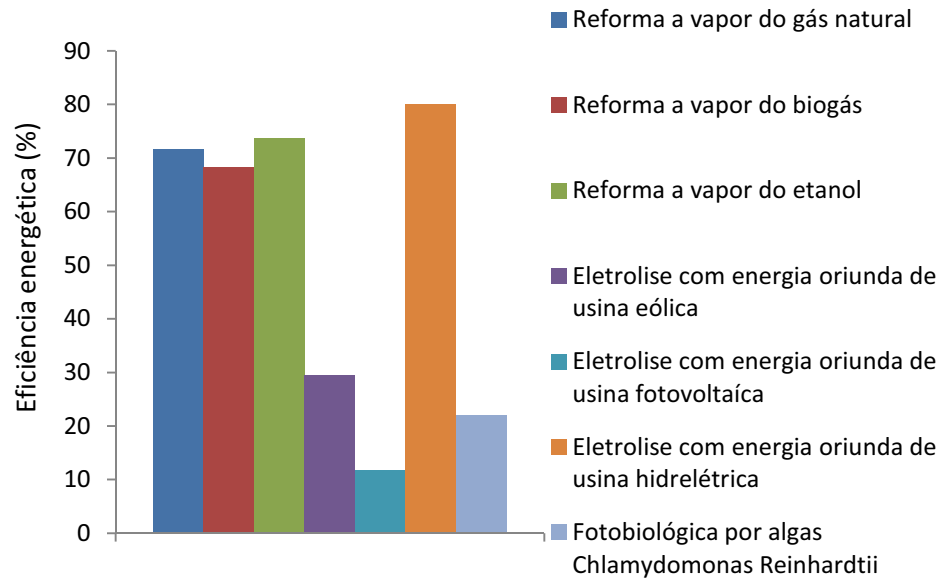
Sabendo-se que o período de produção de hidrogênio (HH) adotado foi 140 h, tem-se $E_{Hidrogênio}$: 1,5.10⁶ kJ.

Dessa forma, a eficiência total encontrada para esse tipo de processo produtivo é de 22%, próximo a valores teóricos relatados pela literatura (ESPER; BADURA; ROGNER, 2006).

3.4 Comparação entre as Eficiências Energéticas

Os valores de eficiências energéticas dos processos produtivos acima descritos, podem ser observados na Figura 38.

Figura 38 - Comparativo das eficiências energéticas de processos de produção de hidrogênio



De acordo com a Figura 38, as maiores eficiências, dentre os processos de produção de hidrogênio, são as dos sistemas de reforma a vapor (etanol, gás natural e biogás) e da eletrólise com energia proveniente de hidrelétrica. Os sistemas eletrolíticos (eólico e fotovoltaico) são prejudicados, devido às baixas eficiências de conversão de energia em eletricidade. Dentre os processos de reforma a vapor, o que possui a maior eficiência é a reforma a vapor de etanol. Uma das razões para esse processo ser o mais eficiente energeticamente é atribuída a sua menor temperatura de operação (400°C) quando comparado aos processos de reforma a vapor de gás natural (900°C) e biogás (850°C).

Apesar da reforma a vapor do gás natural operar com maior temperatura que a reforma a vapor do biogás, quando comparamos esses dois processos sob o ponto de vista energético, obtém-se que o primeiro é o mais eficiente. Esse fato é justificado pela eficiência da reação de reforma do gás natural (79,05%) ser maior que do biogás (74,4%), sendo essa influenciada pela quantidade de metano na composição do gás natural (90%) e do biogás (75,7%).

Capítulo 4. ANÁLISE ECONÔMICA

O estudo de viabilidade econômica foi baseado na metodologia desenvolvida por Silveira e Gomes (1999) e permite avaliar a atratividade de um projeto, através da análise dos custos de investimento, operação e manutenção do sistema, resultando na escolha da melhor opção.

4.1 Custo de Produção de Hidrogênio

O custo de produção de hidrogênio [equação (50)] envolve o investimento (caldeira, reformador, eletrolisador e reatores), o custo de operação e o custo de manutenção. Para todos os processos, o investimento em acessórios, tais como bombas, válvulas, entre outros, foi desconsiderado.

$$C_{H_2} = \frac{Inv \cdot f}{HE_{H_2}} + C_{op} + C_{man} \quad (50)$$

Onde:

C_{H_2} - Custo de produção de hidrogênio [US\$/kWh];

Inv - investimento no sistema de produção de hidrogênio [US\$];

H - período equivalente de utilização [h/ano];

f - fator de anuidade [1/ano];

C_{op} - custo de operação [US\$/kWh];

C_{man} - custo de manutenção [US\$/kWh].

A energia disponível no hidrogênio produzido é calculada pela equação (51).

$$E_{H_2} = \dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2} \quad (51)$$

4.1.1 Custo de operação e manutenção

O custo de operação depende da fonte de energia e/ou do combustível utilizado no processo. No caso dos processos de reforma, considera-se o combustível consumido pela caldeira para a produção do vapor e o combustível utilizado na equação de reforma, conforme a equação (52). No caso dos processos de eletrólise, considera-se o custo da eletricidade

utilizada (eólica, fotovoltaica ou hidrelétrica), conforme mostra a equação (52). Já no caso do custo de operação do processo biológico, considera-se a relação com os custos dos meios, conforme a equação (53).

$$C_{op} = \frac{E_{comb.Caldeira} \cdot P_{comb.caldeira}}{E_{H_2}} + \frac{E_{comb.Reform.} \cdot P_{comb.Reform.}}{E_{H_2}} \quad (51)$$

$$C_{op} = \frac{E_{Elet(cons)} \cdot P_{Elet}}{E_{H_2}} + \frac{\dot{m}_{H_2O} \cdot C_{H_2O}}{E_{H_2}} \quad (52)$$

$$C_{OP} = \frac{(C \text{ meio crescimento}) + (C \text{ meio produção})}{E_{H_2ano}} \quad (53)$$

Onde:

C_{H_2O} - Custo da água [US\$/m³];

$C \text{ meio crescimento}$ - Custo do meio de crescimento adicionado a cada 164 h [US\$/ano];

$C \text{ meio produção}$ - Custo do meio de produção substituído a cada 164 h [US\$/ano];

$E_{COMB(cons)}$ - Potência suprida pelo combustível para acionar e manter o processo de reforma ou eletrólise [kW];

$E_{Elet(cons)}$ - Potência elétrica consumida pelo eletrolisador [kW];

E_{H_2ano} - Energia contida no hidrogênio produzido [kW/ano];

\dot{m}_{H_2O} - Fluxo de água requerida pelo eletrolisador [m³];

P_{Comb} - Custo do combustível [US\$/kWh];

P_{Elet} - Custo da eletricidade [US\$/kWh].

De acordo com Kothari, Buddhi e Sawhney (2008), o custo de manutenção do sistema de reforma pode ser considerado como sendo 3 % do custo de investimento, conforme mostra a equação (54).

$$C_{man} = 0,03 \cdot \frac{Inv.f}{HE_{H_2}} \quad (54)$$

4.1.2. Fator de anuidade

O fator de anuidade é calculado segundo as equações (55) e (56).

$$f = \frac{q^k(q-1)}{q^k-1} \quad (55)$$

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (56)$$

Onde:

f - Fator de anuidade [1/ano];

k - ano;

r - taxa de juros [%]

4.2 Análise Econômica dos Processos de Reforma a Vapor

Os itens abaixo foram levados em considerações neste estudo:

- Investimento no sistema de reforma (de acordo com protótipos desenvolvidos pelo LOSE- Laboratório de Otimização de Sistemas Energéticos): US\$ 20.000,00 para reformador de etanol (P&D CEMIG) e US\$ 29.488,26 para reformador de biogás (Projeto Fapesp PPPP-processo nº processo 06/52260-2). Para reformador de gás natural, foi adotado o mesmo custo do reformador de biogás, devido à semelhança em ambos processos.

- Taxa anual de juros: 4,8 e 12% (BCB, 2013);

- Períodos de operação: 2.920, 3.650 e 4.380 h/ano de operação (sendo 8h, 10h e 12h por dia durante 365 dias). Foram estabelecidos esses períodos de operação para ser possível uma comparação entre todos os processos estudados, considerando que o período máximo de exposição de sol no Brasil é de 12h (WEBCALENDAR, 2014);

- O PCI dos combustíveis utilizados e do H₂ em [kJ/kg];

- Metano: 49.934,28 (KRONA, 2012);

- Etano: 47.443 (KRONA, 2012);

- Etanol: 28.300 (SILVA, 2010);

- Bagaço: 7.320 (SILVA, 2010);

- H₂: 119.950 kJ/kg (KRONA, 2012);

Segundo Braga et al. (2013), o custo de geração de biogás é de US\$ 0,0518/kWh. O custo do gás natural é de 0,9 US\$/Nm³ (0,08US\$/kWh), de acordo com a COMGAS (2013), e o custo do etanol e do bagaço é de 0,22US\$/l (0,3471US\$/kWh) e 7,17US\$/ton (0,0035US\$/kWh), respectivamente, de acordo com Silva (2010).

Para os cálculos, estimou-se um rendimento de 90% para a caldeira a gás (LORA; NASCIMENTO, 2004) e 85% para a caldeira utilizando bagaço (LORA; NASCIMENTO, 2004). O consumo de energia do sistema de reforma foi calculado de acordo com a equação (57).

$$\eta_{caldeira} = \frac{E_{vapor}}{E_{comb.}} \quad (57)$$

Onde

η - Rendimento da caldeira [%];

$E_{comb.}$ - Potência suprida pelo combustível da caldeira [kW];

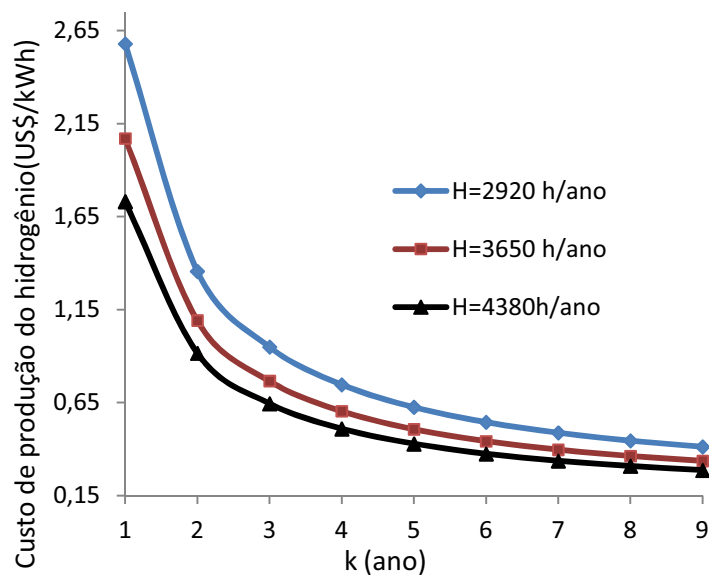
E_{vapor} - Potência disponível no vapor [kW].

Analisando-se a produção de 1 Nm³/h de hidrogênio, utilizou-se os fluxos de combustíveis já calculados no capítulo de eficiência, tanto para o reformador quanto para a caldeira.

Tendo em vista os dados acima expostos, foram obtidos os seguintes resultados:

Os gráficos dos custos de produção de 1 Nm³/h de hidrogênio a partir da reforma de etanol, seguem nas Figuras 39 e 40.

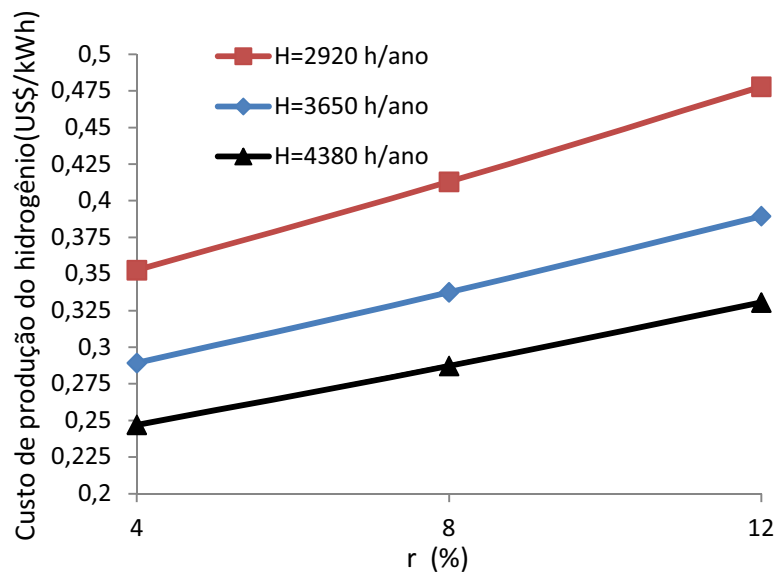
Figura 39 - Custo de produção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol em função *payback* (r = 8%)



De acordo com a Figura 39, fixando-se a taxa de juros em 8%, observa-se que, para esse tipo de processo, os custos de produção de hidrogênio para o período de operação de 2920 h/ano, iniciou-se em 2,58US\$/kWh (k=1) e no nono ano, encontrou-se na faixa de

0,41US\$/kWh. Para o período de operação de 3650 h/ano, iniciou-se em 2,07US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 0,34US\$/kWh, e para o período de operação de 4380 h/ano iniciou-se, em 1,73US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 0,29US\$/kWh.

Figura 40 - Custo de produção de hidrogênio por reforma do etanol em função da taxa anual de juros ($k = 9$ anos)

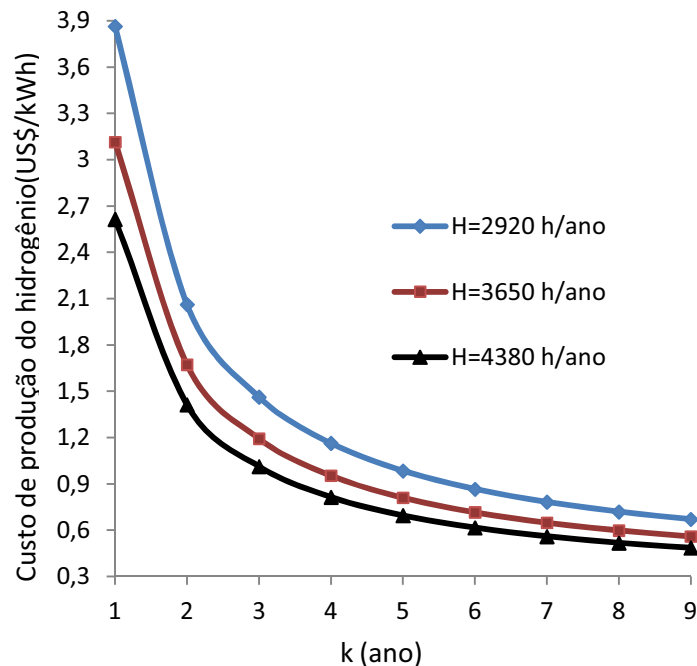


De acordo com a Figura 40, variando-se a taxa de juros, em 4, 8 e 12% e fixando-se o período de operação em 9 anos, os custos de produção de hidrogênio para esse tipo de processo foram:

- 0,35; 0,29 e 0,25 US\$/kWh para 4% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente;
- 0,41; 0,34 e 0,29 US\$/kWh para 8% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente;
- 0,48; 0,39 e 0,33 US\$/kWh para 12% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente;

Os gráficos dos custos de produção de 1 Nm³/h de hidrogênio, a partir da reforma de gás natural, seguem nas Figuras 41 e 42.

Figura 41 - Custo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do gás natural em função *payback* ($r = 8\%$)

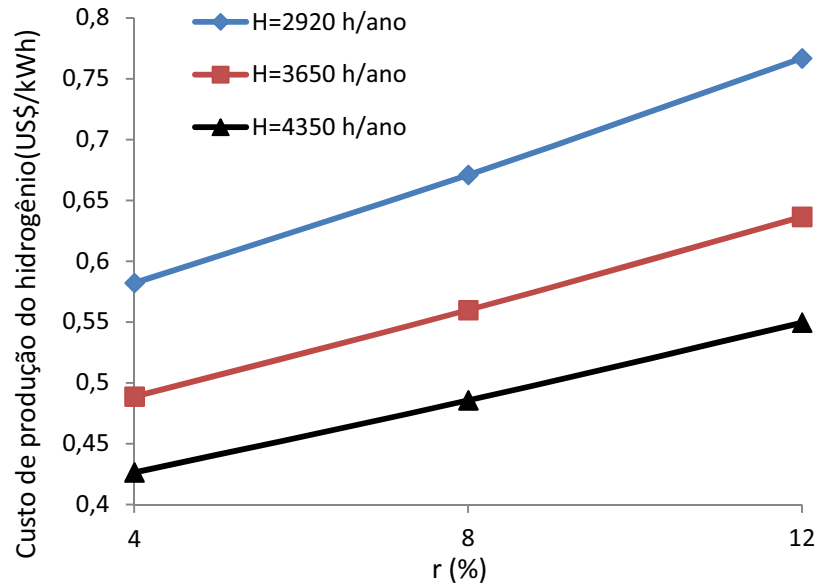


De acordo com a Figura 41, fixando-se a taxa de juros em 8%, observa-se que, para esse tipo de processo, os custos de produção de hidrogênio para o período de operação de 2920 h/ano, iniciou-se em 3,87 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 0,67 US\$/kWh. Para o período de operação de 3650 h/ano, iniciou-se em 3,12 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 0,56 US\$/kWh, e para o período de operação de 4380 h/ano, iniciou-se em 2,62 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 0,49 US\$/kWh.

Na Figura 42, variando-se a taxa de juros, em 4,8 e 12 % e fixando-se o período de operação em 9 anos, os custos de produção de hidrogênio para esse tipo de processo foram:

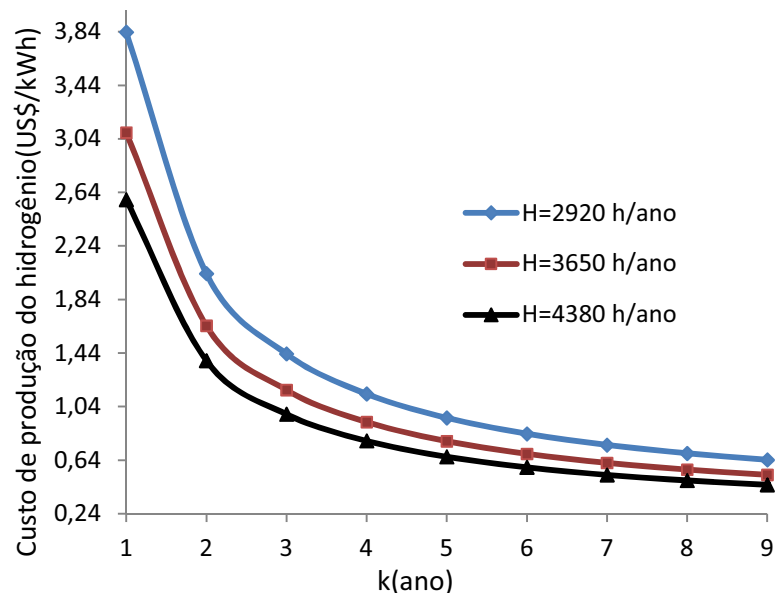
- 0,58; 0,49 e 0,43US\$/kWh para 4% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente;
- 0,67; 0,56 e 0,49US\$/kWh para 8% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente;
- 0,77; 0,64 e 0,55US\$/kWh para 12% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente.

Figura 42 - Custo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do gás natural em função da taxa anual de juros ($k = 9$ anos)



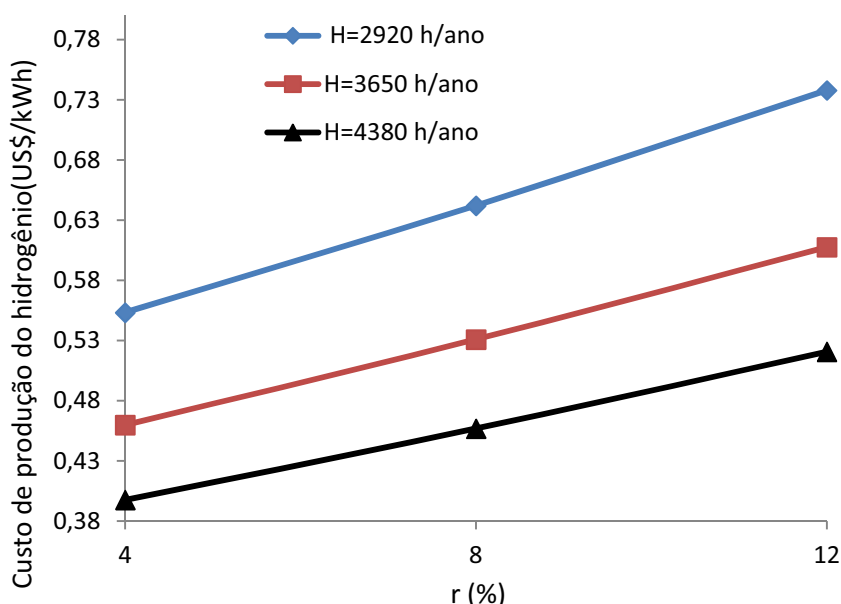
Os gráficos dos custos de produção de $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de hidrogênio a partir da reforma de biogás, seguem nas Figuras 43 e 44.

Figura 43 - Custo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do biogás em função *payback* ($r = 8\%$)



De acordo com a Figura 43, fixando-se a taxa de juros em 8%, observa-se que, para esse tipo de processo, os custos de produção de hidrogênio para o período de operação de 2920 h/ano, iniciou-se em 3,84 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 0,64 US\$/kWh. Para o período de operação de 3650 h/ano, iniciou-se em 3,09 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 0,53 US\$/kWh, e para o período de operação de 4380 h/ano, iniciou-se em 2,59 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 0,46 US\$/kWh.

Figura 44 - Custo de produção de hidrogênio a partir da reforma do biogás em função da taxa anual de juros ($k = 9$ anos)



De acordo com a Figura 44, variando-se a taxa de juros, em 4,8 e 12 % e fixando-se o período de operação em 9 anos, os custos de produção de hidrogênio para esse tipo de processo foram:

- 0,55; 0,46 e 0,40 US\$/kWh para 4% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente;
- 0,64; 0,53 e 0,46 US\$/kWh para 8% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente;
- 0,74; 0,61 e 0,52 US\$/kWh para 12% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente.

4.3 Análise Econômica dos Processos Eletrolíticos

Os itens abaixo foram levados em considerações neste estudo:

- Taxa anual de juros: 4,8 e 12% (BCB, 2013);
- Períodos de operação: 2920, 3650 e 4380 h/ano de operação (sendo 8h, 10h e 12h por dia durante 365 dias);
- PCI do H₂ 119950 kJ/kg (KRONA, 2012);
- Potência consumida pelo eletrolisador: 5,5 kW (NITIDOR, 2013);

O investimento no eletrolisador foi baseado na equação (58) desenvolvida por Saur (2008), e que, segundo a NEREL (National Renewable Energy Laboratory), estima o investimento de um eletrolisador em US\$ 1 000,00 para uma faixa de produção de hidrogênio de 0,1 kg/h a 100 kg/h, com muita precisão.

$$C_{elet} = 224,49 \cdot (\dot{m}_{H_2})^{0,6156} \quad (58)$$

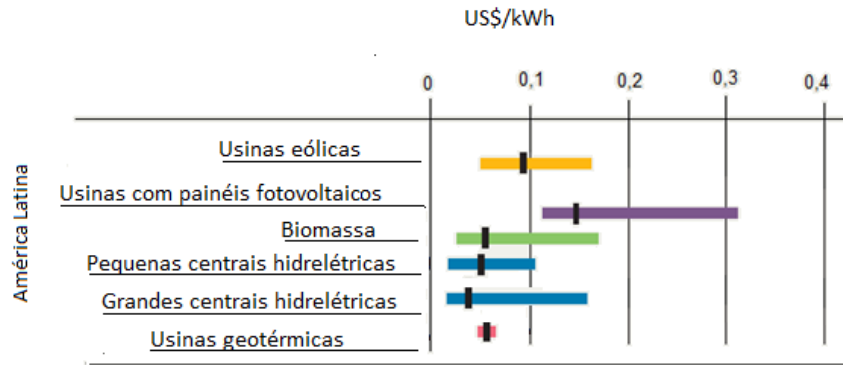
Sendo o estudo baseado na produção de 1Nm³/h de hidrogênio e considerando-se a densidade como sendo de 0,0899kg/m³, o valor de investimento no eletrolisador considerado foi de US\$ 5 0633,91

Considerou-se que as usinas já estão em operação, assim como com todos os acessórios necessários, sendo assim, o custo de operação está relacionado com o preço das energias elétricas provenientes de usinas eólicas, fotovoltaicas e hidrelétricas e o custo da água requerida pelo eletrolisador.

O fornecimento de água necessário para abastecer o eletrolisador foi obtido estequiometricamente, considerando-se a eficiência do sistema e obteve-se $\dot{m}_{H_2O} = 0,9$ L/h. Com o intuito de estabelecer comparações entre as fontes eólica, solar e hidrelétrica, foram adotados custos mínimos e máximos de tais eletricidades, baseados na Figura 45.

De acordo com a Figura 45, o preço de geração de eletricidade proveniente de usinas eólicas está compreendido entre 0,05 e 0,17 US\$/kWh, o preço de geração de eletricidade proveniente de usinas fotovoltaicas está entre 0,11 e 0,31 US\$/kWh e o preço de geração por hidrelétrica, no caso considerado PCH esta entre 0,02 e 0,105 US\$/kWh (IRENA, 2013).

Figura 45 - Custo de geração de eletricidade por fontes renováveis na América Latina no ano de 2012

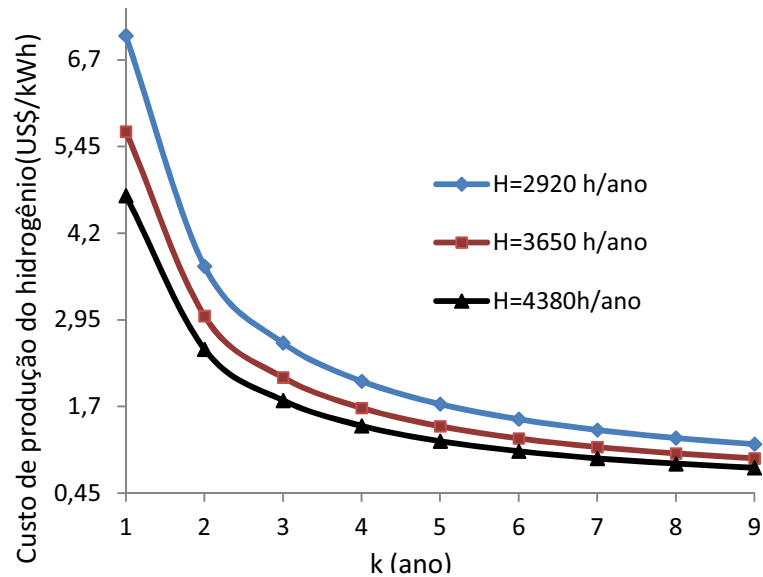


Fonte: IRENA (2013)

Tendo em vista os dados acima expostos, foram obtidos os seguintes resultados:

Os gráficos dos custos de produção de 1 Nm³/h de hidrogênio a partir da eletrólise com energia elétrica oriunda de usinas eólicas estão nas Figuras 46 e 47.

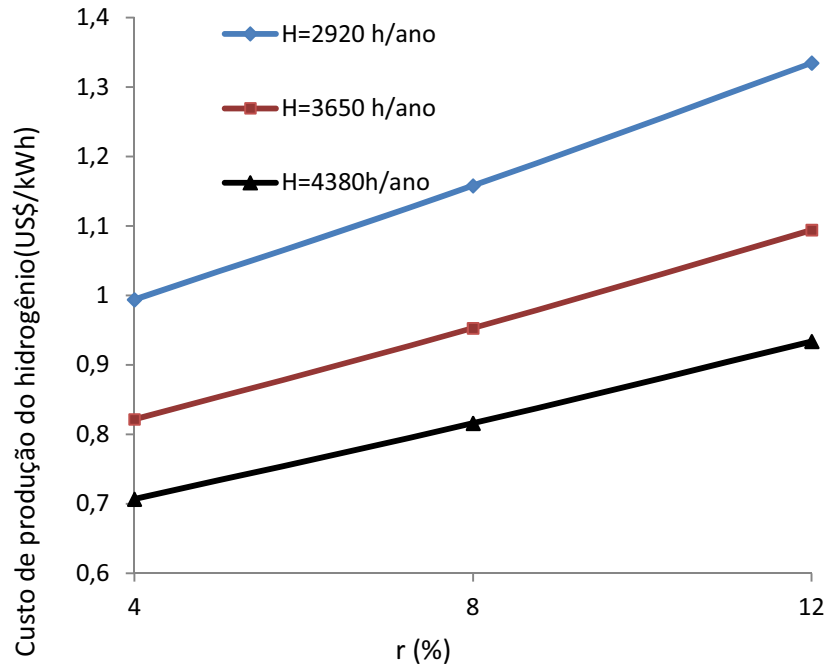
Figura 46- Custo de produção de hidrogênio por eletrólise utilizando eletricidade proveniente de uma planta eólica, em função do *payback* ($r = 8\%$)



De acordo com a Figura 46, fixando-se a taxa de juros em 8%, observa-se que, para esse tipo de processo, os custos de produção de hidrogênio para o período de operação de 2920 h/ano, iniciou-se em 7,05 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 1,16 US\$/kWh. Para o período de operação de 3650 h/ano, iniciou-se em 5,67 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 0,95 US\$/kWh, e para o período de operação de 4380

h/ano iniciou-se, em 4,74 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 0,82 US\$/kWh.

Figura 47 - Custo de produção de hidrogênio por eletrólise com eletricidade proveniente de uma planta eólica, em função da taxa anual de juros ($k = 9$ anos)

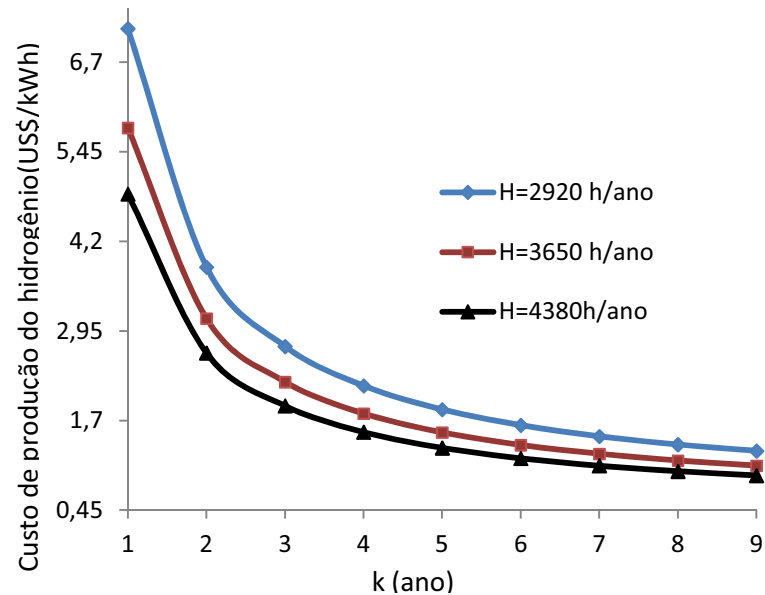


De acordo com a Figura 47, variando-se a taxa de juros, em 4,8 e 12 % e fixando-se o período de operação em 9 anos, os custos de produção de hidrogênio para esse tipo de processo foram:

- 0,99; 0,82 e 0,71 US\$/kWh para 4% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente;
- 1,16; 0,95 e 0,82 US\$/kWh para 8% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente;
- 1,33; 1,09 e 0,93 US\$/kWh para 12% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente.

Os gráficos dos custos de produção de 1 Nm³/h de hidrogênio, a partir da eletrólise com energia elétrica oriunda de usinas fotovoltaicas estão apresentados nas Figuras 48 e 49.

Figura 48 - Custo de produção de hidrogênio por eletrólise com eletricidade proveniente de uma planta fotovoltaica, em função do *payback* ($r = 8\%$)

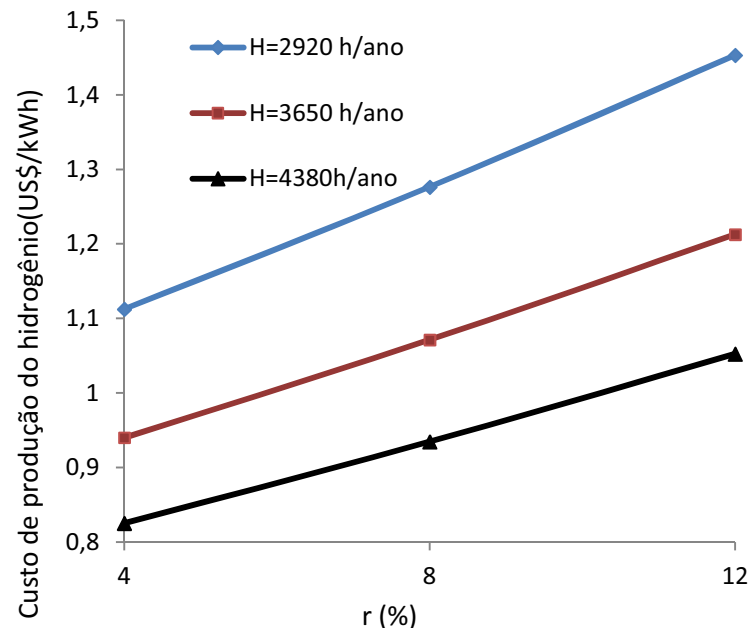


De acordo com a Figura 48, fixando-se a taxa de juros em 8%, observa-se que, para esse tipo de processo, os custos de produção de hidrogênio para o período de operação de 2920 h/ano, iniciou-se em 7,17 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 1,78 US\$/kWh. Para o período de operação de 3650 h/ano, iniciou-se em 5,79 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 1,07 US\$/kWh, e para o período de operação de 4380 h/ano, iniciou-se em 4,86 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 0,93 US\$/kWh.

Na Figura 49, variando-se a taxa de juros, em 4,8 e 12 % e fixando-se o período de operação em 9 anos, os custos de produção de hidrogênio para esse tipo de processo foram:

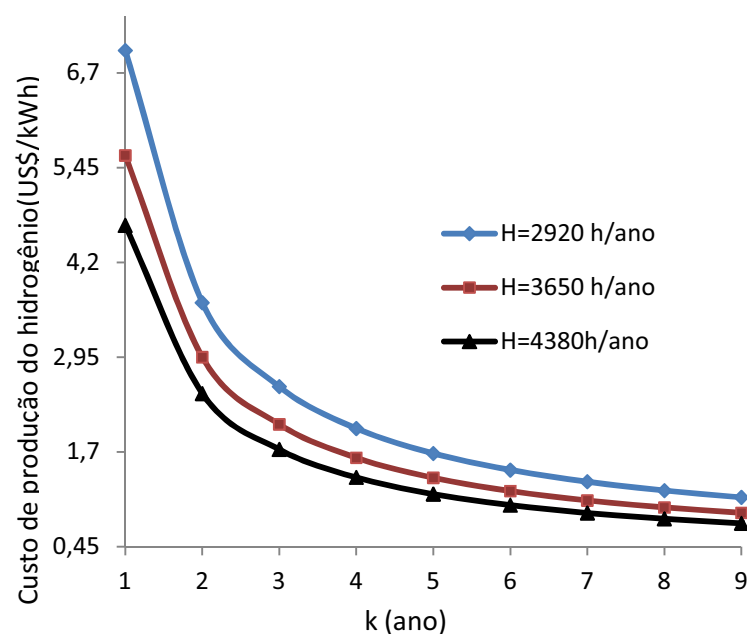
- 1,11; 0,94 e 0,83 US\$/kWh para 4% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente;
- 1,28; 1,07 e 0,93 US\$/kWh para 8% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente;
- 1,45; 1,21 e 1,05 US\$/kWh para 12% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente.

Figura 49 - Custo de produção de hidrogênio por eletrólise com eletricidade proveniente de uma planta fotovoltaica, em função da taxa anual de juros ($k = 9$ anos)



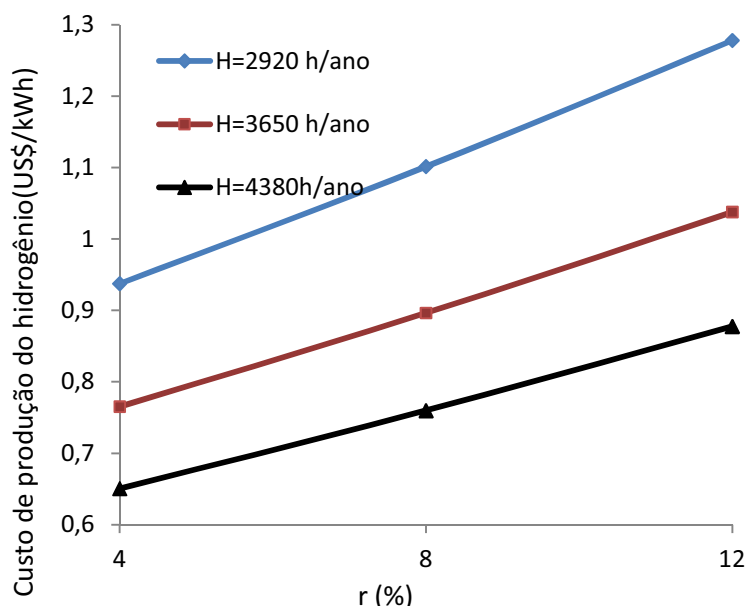
Os gráficos dos custos de produção de $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de hidrogênio, a partir da eletrólise com energia elétrica oriunda de hidrelétricas estão apresentados nas Figuras 50 e 51.

Figura 50 - Custo de produção de hidrogênio por eletrólise com eletricidade proveniente de uma planta hidrelétrica, em função do *payback* ($r = 8\%$)



De acordo com a Figura 50, fixando-se a taxa de juros em 8%, observa-se que, para esse tipo de processo, os custos de produção de hidrogênio para o período de operação de 2920 h/ano, iniciou-se em 0,699 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 1,10 US\$/kWh. Para o período de operação de 3650 h/ano, iniciou-se em 5,61 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 0,90 US\$/kWh, e para o período de operação de 4380 h/ano, iniciou-se em 4,69 US\$/kWh ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de 0,76 US\$/kWh.

Figura 51 - Custo de produção de hidrogênio por eletrólise com eletricidade proveniente de uma planta hidrelétrica, em função da taxa anual de juros ($k = 9$ anos)



De acordo com a Figura 51, variando-se a taxa de juros, em 4,8 e 12% e fixando-se o período de operação em 9 anos, os custos de produção de hidrogênio para esse tipo de processo foram:

- 0,94; 0,77 e 0,66 US\$/kWh para 4% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente;

- 1,10; 0,90 e 0,76 US\$/kWh para 8% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente;

- 1,28; 1,04 e 0,88 US\$/kWh para 12% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente.

4.4 Análise Econômica do Processo a partir de Algas

Para essa análise econômica, foram considerados os seguintes dados:

-Todo meio contido nos reatores 1-5, após o período de produção de hidrogênio, é destinado a indústrias que utilizam algas (farmacêuticas ou de biodiesel);

-Área dos reatores de adaptação e produção de hidrogênio: $107,88\text{m}^2$ (5 reatores de 4,31m de largura e 5m de comprimento);

-Área do reator de crescimento de algas: $21,58\text{m}^2$ (cinco reatores de 4,31m de largura e 5m de comprimento). Considera-se que o volume contido em $10,79\text{ m}^2$ desse reator é transferido para os reatores de produção de hidrogênio, a cada 164 h (adaptação + produção de hidrogênio), e o volume restante, mantém-se no reator para o crescimento das algas, necessitando apenas de reposição do meio (TAP).

-Investimento em cada reator fechado $\text{US}\$100/\text{m}^2$ (ESPER; BADURA; ROGNER, 2006; KUNJAPUR; ELDRIDGE, 2010);

-Custo das algas: $\text{US}\$10,00$ (custo inicial) (CHLAMYDOMONAS RESOURCE CENTER UNIVERSITY OF MINNESOTA, 2013);

-Custo dos meios: considerou-se o mesmo preço para ambos os meios, uma vez que não existe custo diferencial quando da substituição de sais de enxofre do primeiro meio para sais clorídricos no segundo meio (CHLAMYDOMONAS RESOURCE CENTER UNIVERSITY OF MINNESOTA, 2013): $0,0526\text{US}\$/\text{l}$ (JAMES et al., 2009);

-Taxa de juros: 4%, 8% e 12% (BCB, 2013);

-Período de operação: 2920, 3650 e 4380 h/ano de operação (sendo 8h,10h e 12h por dia, durante 365 dias).

Tendo em vista os dados acima expostos, foram obtidos os seguintes resultados:

Os gráficos dos custos de produção de $1\text{ Nm}^3/\text{h}^{\text{de}}$ hidrogênio a partir de algas *C. reinhardtii* estão nas Figuras 52 e 53.

De acordo com a Figura 52, fixando-se a taxa de juros em 8%, observa-se que, para esse tipo de processo, os custos de produção de hidrogênio para o período de operação de 2920 h/ano, iniciou-se em $1,96\text{ US}\$/\text{kWh}$ ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de $0,54\text{ US}\$/\text{kWh}$. Para o período de operação de 3650 h/ano, iniciou-se em $1,62\text{ US}\$/\text{kWh}$ ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de $0,49\text{ US}\$/\text{kWh}$, e para o período de operação de 4380 h/ano, iniciou-se em $1,40\text{ US}\$/\text{kWh}$ ($k=1$) e no nono ano, encontrou-se na faixa de $0,45\text{ US}\$/\text{kWh}$.

Figura 52 - Custo de produção de hidrogênio por algas, em função do *payback* ($r = 8\%$)

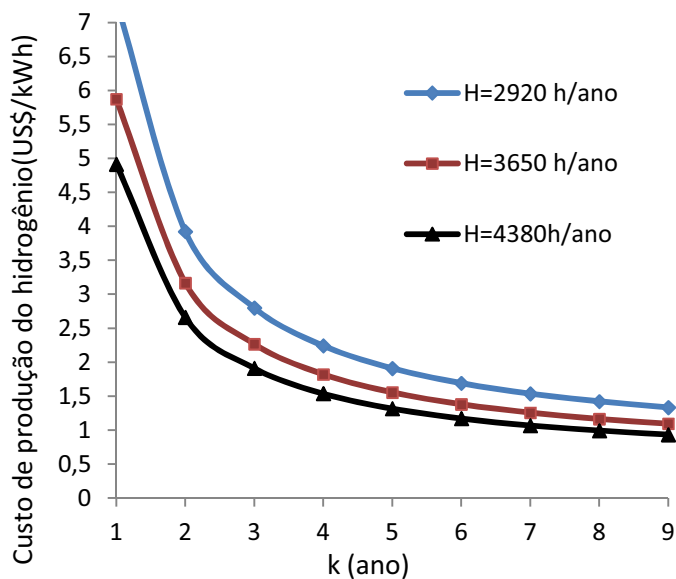
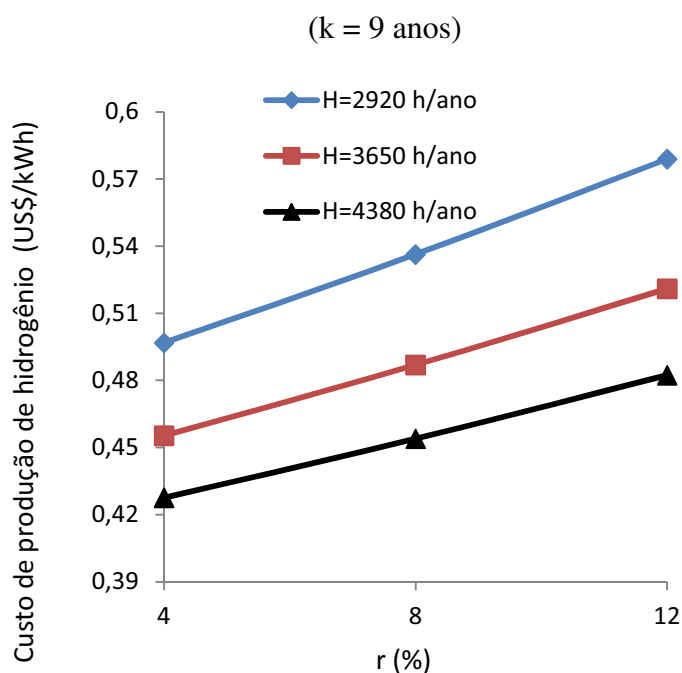


Figura 53 - Custo de produção de hidrogênio por algas, em função da taxa anual de juros



De acordo com a Figura 53, variando-se a taxa de juros, em 4,8 e 12% e fixando-se o período de operação em 9 anos, os custos de produção de hidrogênio para esse tipo de processo foram:

- 0,50; 0,46 e 0,43 US\$/kWh para 4% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente

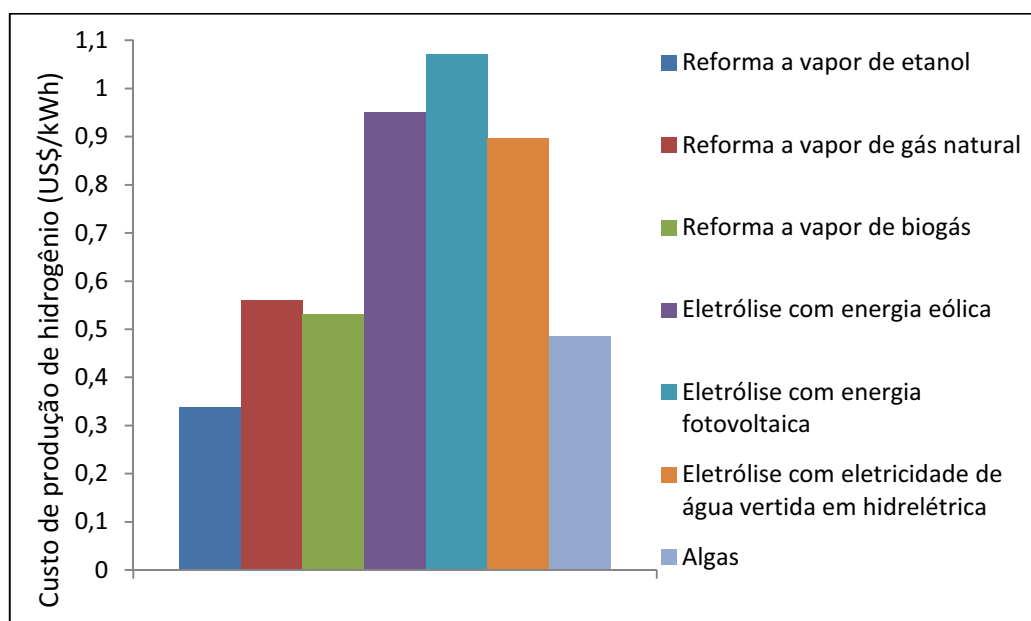
- 0,54; 0,49 e 0,45 US\$/kWh para 8% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente

- 0,58; 0,52 e 0,48 US\$/kWh para 12% e períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano, respectivamente

4.5 Comparação Econômica entre os Processos de Produção Hidrogênio

Foi realizada uma comparação entre os custos de produção de hidrogênio de todos os processos de estudados (Figura 54). Considerou-se o período de operação de 3650 h/ano, taxa de juros de 8% e $k=9$ anos.

Figura 54 - Comparação do custo de produção de hidrogênio nos diferentes processos estudados



Segundo a Figura 54, é possível observar que o custo do hidrogênio a partir de eletrólise com energia fotovoltaica é o mais alto e o menor custo é de reforma a vapor de etanol.

De acordo com as figuras apresentadas na análise econômica, os custos diminuem com o aumento do período de amortização do capital e com o aumento do período equivalente de utilização. Os custos de investimento influenciam, significativamente, no custo inicial e final do hidrogênio produzido. Dessa forma, como nos processos de eletrólise, o investimento no eletrolisador é maior, o custo de hidrogênio produzido por esse tipo de processo é maior do que os que utilizam sistema de reforma, principalmente, durante os primeiros anos.

A influência dos custos de operação deve-se ao consumo de combustível. No caso do sistema de reforma, o custo de operação refere-se à vaporização de água na caldeira e ao consumo de combustível na reação de reforma. Para o caso de eletrólise, o custo de operação refere-se à compra de eletricidade de usinas para acionar o eletrolisador e da água utilizada no processo. No caso das algas, o custo de manutenção refere-se ao custo do meio que precisa ser repostado, tanto para o crescimento da alga quanto para a produção de hidrogênio. Percebe-se que o custo inicial da produção de hidrogênio por algas é mais baixo, porém a queda do custo é menos acentuada ao longo do tempo que dos demais processos, isso se deve aos meios TAP e TAP-S que devem ser constantemente repostos. Sendo assim, é o custo de operação desse processo que influencia o custo final da produção de hidrogênio.

Como o investimento nos processos eletrolíticos são os mesmos, a diferença dos preços é bem pequena e deve-se apenas aos custos de operação. No caso dos processos de reforma, o investimento no reformador de etanol é menor que nos reformadores de biogás e gás natural, devido à diferença de preço para manter a diferença de temperatura de operação.

Capítulo 5. EFICIÊNCIA ECOLÓGICA

5.1 Introdução

As emissões de gases poluentes na atmosfera prejudicam diretamente a saúde humana, dos animais e dos vegetais. Entre esses gases, os mais nocivos são os monóxidos de carbono (CO), os óxidos nitrosos (NO_x), os dióxidos de enxofre (SO₂) e os materiais particulados (MP). O dióxido de carbono (CO₂), embora não seja nocivo à saúde humana, é um dos maiores responsáveis pelo aumento do efeito estufa, devido à sua capacidade de reter a radiação infravermelha; o SO₂ destaca-se como um dos principais causadores da chuva ácida e os materiais particulados, são componentes que causam a diminuição da quantidade de radiação que chega à superfície terrestre (COSTA, 2011).

Pode-se encontrar na literatura varias definições de dióxido de carbono equivalente. Uma delas foi definida por Cardu e Baica (1999), que introduziram esse conceito para o cálculo de eficiência ecológica.

A eficiência ecológica considera as emissões por combustível e a eletricidade utilizada em um determinado sistema, permitindo quantificar seu nível de poluição. A eficiência ecológica encontra-se na faixa de 0 até 1: um valor igual a 0 significa 100% de impacto ambiental, definindo um sistema muito poluidor e um valor igual a 1, significa 0% de impacto ambiental, ou seja, o sistema não é poluidor. O conceito de Dióxido de Carbono Equivalente [(CO₂)_e] baseou-se na concentração máxima permitida de CO₂ na atmosfera (JÚNIOR, 2004). Esse coeficiente, cuja unidade é kg de emissões por kg de combustível (kg (CO₂)_e/kgc_{omb}), é calculado segundo a equação (58).

$$(CO_2)_e = CO_2 + 80(SO_2) + 50(NO_x) + 67(MP) \quad (58)$$

Para quantificar o impacto ambiental, Cardu e Baica (1999) propuseram um indicador, definido como a razão entre o Dióxido de Carbono Equivalente do combustível e a energia contida no combustível utilizado (Q_i). A este indicador deu-se o nome de “Indicador de Poluição”, representado por Π_g, conforme a equação (59).

$$\pi_g = \frac{(CO_2)_e}{Q_i} \quad (59)$$

Onde:

$(CO_2)_e$ – Dióxido de Carbono Equivalente (kg/kgcomb)

Q_i – Energia contida no combustível utilizado (MJ/kgcomb)

Π_g – Indicador de Poluição (kg/MJ)

Partindo-se da hipótese que o melhor combustível é aquele que possui o menor Indicador de Poluição, é proposto um indicador mais complexo e adimensional, que expressa o impacto ecológico dos gases nocivos, emitidos na atmosfera e causado por uma planta geradora de eletricidade. O indicador proposto é denominado Eficiência Ecológica (ε), determinado pela equação (60).

$$\varepsilon = \left[\frac{0,204 \cdot \eta_{sistema} \cdot \ln(135 - \pi_g)}{\eta_{sistema} + \pi_g} \right]^{0,5} \quad (60)$$

No caso dos processos de produção de hidrogênio, não se pode utilizar a equação (60) e dessa forma, a equação de eficiência ecológica definida por Cardu e Baica (1999) foi adaptada.

Para os processos de eletrólise que não utilizam energia proveniente de combustíveis, mas a eletricidade proveniente de fontes eólicas, fotovoltaicas e hidrelétricas, considerou-se o indicador de poluição GWP (*Global Warming Potential*). Esse indicador é empregado em LCA (*Life Cycle Assessment*), ou seja, ele quantifica o impacto ambiental da construção e instalação de uma tecnologia, e a unidade de tal indicador é o $kgCO_{2(eq)}/kWh$. Esse indicador foi adaptado para a produção de hidrogênio e sua unidade passou a ser kg de emissão por kg de hidrogênio ($kg(CO_2)_e/kgH_2$).

Para todos os processos, as emissões consideradas são as relativas à forma de obtenção dos combustíveis utilizados nos dispositivos da produção de hidrogênio e as emitidas durante o processo em si. Não foram consideradas as emissões geradas nas construções dos dispositivos, no caso, nos reformadores, eletrolisadores e nos fotobioreatores.

A equação de eficiência ecológica a ser usada para os processos de produção de hidrogênio é apresentada na equação (61). O anexo 2 mostra o desenvolvimento e as condições de fronteiras adotadas para a obtenção dessa equação.

$$\varepsilon = \left[\frac{0,25 \cdot \eta_{sistema} \cdot \ln(51 - \text{Indicador})}{\eta_{sistema} + \text{indicador}} \right]^{0,023} \quad (61)$$

Onde:

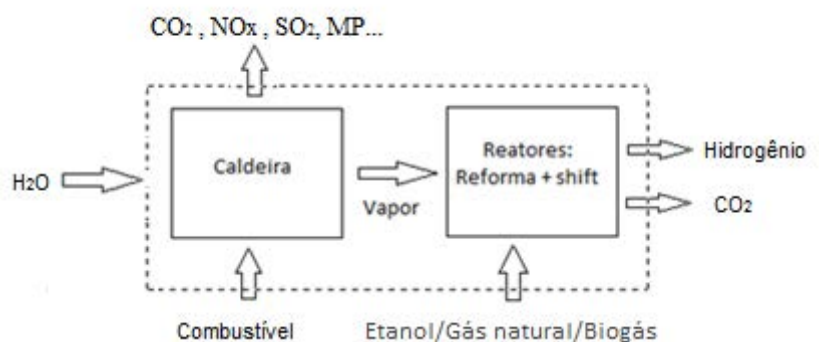
$\eta_{sistema}$ - é a eficiência termodinâmica do processo estudado [%]

Indicador - é o indicador de poluição do sistema estudado [kg (CO₂)/kWh]

5.2 Eficiência Ecológica de Processos de Produção de Hidrogênio por Reforma a Vapor

O cálculo das eficiências ecológicas dos processos de reforma a vapor foi baseado na Figura 55.

Figura 55 - Esquema do processo de reforma a vapor.



O processo de reforma é composto por uma caldeira, que fornece o vapor para o processo e um sistema composto por reformador e reator *shift*. Considera-se o hidrogênio, como único produto energético do processo global e, como reagentes, o combustível utilizado na caldeira e no processo de reforma.

5.2.1 Eficiência ecológica do processo de reforma a vapor do etanol

No processo de reforma a vapor do etanol, considerou-se o bagaço de cana como o combustível queimado na caldeira, e o etanol consumido na reação de reforma a vapor. Utilizou-se nos cálculos a equação estequiométrica de combustão do bagaço de cana, e a equação global da reforma a vapor. Para a combustão na caldeira, considerou-se a eficiência de 85% (LORA; NASCIMENTO, 2004), para a reforma, considerou-se a eficiência de 90,78%, e para o processo global, a eficiência de 73%.

A composição do bagaço em base seca é apresentada na Tabela 26.

Tabela 26 - Composição elementar do bagaço de cana em base seca

Componente	C	H	O	N	S	Cl	Cinzas	Total
% em peso (base seca)	48,64	5,87	42,82	0,16	0,04	0,03	2,44	100

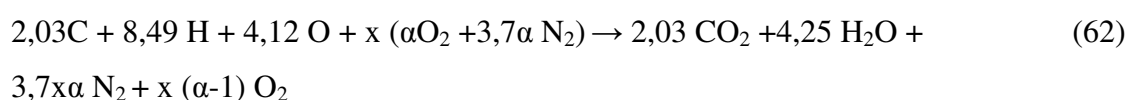
Fonte: (JENKINS et al., 1998)

Como no processo da queima do bagaço de cana na caldeira, não foi considerado nenhum procedimento de secagem anterior, considera-se que o bagaço entra na caldeira com cerca de 50% de umidade. Dessa forma, considerando 100kg de bagaço, a sua composição química, a massa atômica e número de mols de cada componente estão demonstrados na Tabela 27.

Tabela 27- Composição estimada para o bagaço, massa atômica e número de mols de cada componente do bagaço de cana

Componente	C	H	O	N	S	Cl	Cinzas
Massa (kg) (50% umidade)	24,32	2,94	21,41	0,08	0,02	0,02	1,22
Massa atômica (g)	12	1	16	14	32	35,5	-
Número de mols	2,03	8,49	4,12	0,006	0,0006	0,0004	-

Conforme a Tabela 27, a equação estequiométrica do bagaço é apresentada na equação (62) e a reação de reforma está apresentada na equação (63).



Onde:

$\alpha = 1,20$ (considerando-se 20 % de excesso de ar)



As emissões, segundo as equações esquiométricas, estão indicadas na Tabela 28:

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

Componentes	Combustão do bagaço de cana (kg CO₂/kg BC)	Reforma a vapor de etanol (kg CO₂/kg Et.)
CO ₂	0,76	1,73

Considerou-se também, as emissões de NO_x, SO₂ e MP da combustão do bagaço de cana, de acordo com a literatura (Tabela 29).

Tabela 29 - Emissões na caldeira conforme a literatura

Componentes	Combustão do bagaço de cana (kg/kg BC)
SO ₂	-
NO _x	1,2. 10 ⁻³
MP	7,1.10 ⁻³

Fontes: (LORA; NASCIMENTO, 2004)

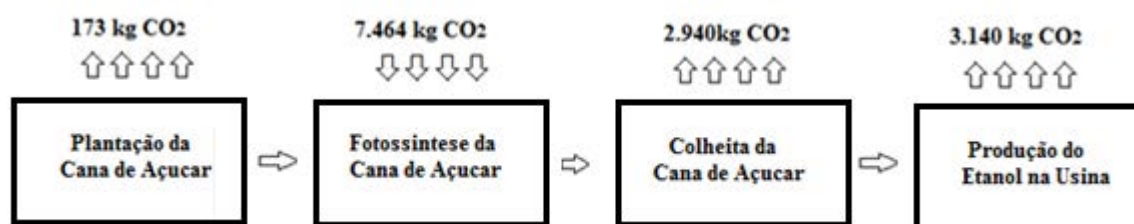
Com esses valores, calcula-se o Dióxido de Carbono Equivalente [(CO₂)_e], o Indicador de Poluição (indicador) e a Eficiência Ecológica (ε). Esses valores estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Resultado da análise ecológica para a reforma a vapor do etanol

Indicadores	Valores
(CO ₂) _e	3,56 kg (CO ₂) _e /kg combustível
indicador	39 kg (CO ₂) _e /kg H ₂
ε	90%

Sabendo-se que o etanol e o bagaço são obtidos da cana de açúcar, pode-se incorporar no cálculo da eficiência ecológica o ciclo de carbono, subtraindo do carbono equivalente, a quantidade de CO₂, absorvido durante o período de crescimento da cana, conforme ilustra a Figura 56.

Figura 56 - Ciclo do dióxido de carbono para 1000 l de etanol produzido (adaptado)



Fonte: (SILVEIRA et al., 2009)

Para cada 1000 l de etanol produzido, são consumidos 7464 kg de dióxido de carbono (fotossíntese) e emitidos 6253 kg, apresentando um saldo positivo de 1211 kg de dióxido de carbono absorvidos. Dessa forma, considerando esse parâmetro e conhecendo a relação: 1 tonelada de cana-de-açúcar gera 83,33 L de etanol e 250 kg de bagaço, tem-se os novos valores de Carbono Equivalente [(CO₂)_e], o Indicador de Poluição (indicado) e a Eficiência Ecológica (ϵ), apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Resultados da análise ecológica da reforma a vapor do etanol considerando o ciclo do carbono

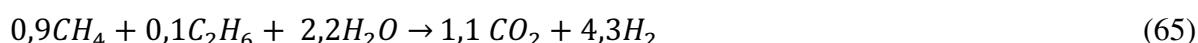
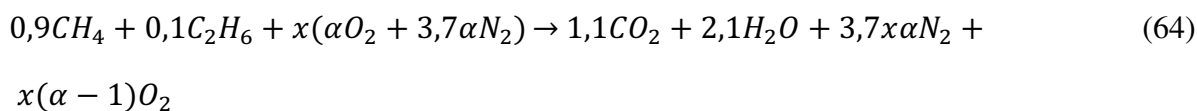
Indicadores	Valores
(CO ₂) _e	2,03 kg (CO ₂) _e /kg combustível
Π_g	21kg (CO ₂) _e /kgH ₂
ϵ	92,13%

5.2.2 Eficiência ecológica do processo de reforma a vapor de gás natural

No processo de reforma a vapor do gás natural, considerou-se o gás natural como o combustível queimado na caldeira e consumido na reação de reforma a vapor. Utilizou-se nos cálculos a equação estequiométrica da caldeira para esse combustível, conforme mostra a

equação (64), e a equação global da reforma a vapor [equação (65)].

Para a combustão da caldeira, considerou-se 20 % de excesso de ar ($\alpha = 1,20$) e eficiência de 90% (LORA; NASCIMENTO, 2004); para a reforma, considerou-se a eficiência de 79,05%, e para o processo global, considerou-se a eficiência de 71,78%.



As emissões, segundo as equações esquiométricas, estão indicadas na Tabela 32:

Tabela 32 - Emissões do processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor de gás natural.

Componentes	Combustão do gás natural (kg CO₂/kg GN)	Reforma a vapor de gás natural (kg CO₂/kg GN.)
CO ₂	2,50	2,66

Considerou-se também, baseado na literatura, as emissões de NO_x, SO₂ e MP na combustão do bagaço de cana, conforme mostra a Tabela 33.

Tabela 33 - Emissões na caldeira conforme a literatura

Componentes	Combustão do bagaço de cana (kg/kg GN)
SO ₂	-
NO _x	$3,47 \cdot 10^{-3}$
MP (média)	$6,13 \cdot 10^{-5}$

Fonte: (LORA; NASCIMENTO, 2004)

Com esses valores, calcula-se o Dióxido de Carbono Equivalente [(CO₂)_e], o Indicador de Poluição (indicador) e a Eficiência Ecológica. Esses valores estão apresentados na Tabela 34.

Tabela 34 - Resultado da análise ecológica para reforma a vapor do gás natural

Indicadores	Valores
$(CO_2)_e$	12,84 kg $(CO_2)_e$ /kg combustível
Indicador	18,37 kg $(CO_2)_e$ /kgH ₂
ϵ	92,41%

Da mesma forma que para o etanol, foi considerada a sua obtenção através da cana de açúcar; para o caso do gás natural, levou-se em conta sua emissão no processo de produção. De acordo com Spath e Mann (2000), o $(CO_2)_e$ para tal processo é 1,781kg CO_2 /kg GN, e dessa forma, tem-se os novos valores de Carbono Equivalente [$(CO_2)_e$], o Indicador de Poluição (indicador) e a Eficiência Ecológica (ϵ), como mostra a Tabela 35.

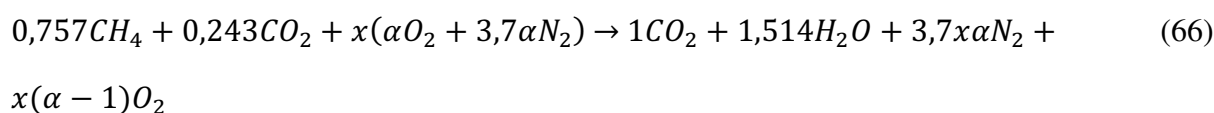
Tabela 35 - Resultados da análise ecológica considerando a emissão no processo de produção do gás natural

Indicadores	Valores
$(CO_2)_e$	7,52 kg/kg combustível
Indicador	25,05 kg $(CO_2)_e$ /kgH ₂
ϵ	91,63%

5.2.3 Eficiência ecológica do processo de reforma a vapor de biogás

No processo de reforma a vapor do biogás, considerou-se o biogás como o combustível queimado na caldeira e consumido na reação de reforma a vapor. Utilizou-se, nos cálculos, a equação estequiométrica da caldeira para esse combustível, conforme a equação (66), e a equação global da reforma a vapor, conforme a equação (67).

Para a combustão da caldeira, considerou-se 20 % de excesso de ar ($\alpha = 1,20$) e eficiência de 90% (LORA; NASCIMENTO, 2004); para a reforma, considerou-se a eficiência de 74,4%, e para o processo global, 68,4%.





As emissões, segundo as equações esquiométricas, estão indicadas na Tabela 36:

Tabela 36 - Emissões do processo de produção de hidrogênio via reforma a vapor de biogás

Componentes	Combustão do biogás (kg CO₂/kg BG)	Reforma a vapor de biogás (kg CO₂/kg BG.)
CO ₂	1,74	1,07

Considerou-se também, baseado na literatura, as emissões de NO_x, SO₂ e MP na combustão do biogás, conforme mostra a Tabela 37.

Tabela 37 - Emissões na caldeira queimando o biogás conforme dados da literatura

Componentes	Combustão do biogás (kg/kg BG)
SO ₂	-
NO _x	7,36.10 ⁻⁴
MP	1,80.10 ⁻⁴

Fonte: (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1995; BEYLOT; VILLENEUVE; BELLENFANT, 2012)

Com esses valores calcula-se o Dióxido de Carbono Equivalente [(CO₂)_e], o Indicador de Poluição (indicador) e a Eficiência Ecológica, conforme mostra a Tabela 38.

Tabela 38 - Resultado da análise ecológica da reforma a vapor de biogás

Indicadores	Valores
(CO ₂) _e	2,87 kg (CO ₂) _e /kg combustível
Indicador	15,43 kg (CO ₂) _e /kg H ₂
ε	92,74%

No caso da eficiência ecológica para esse tipo de processo de produção, deve-se adicionar no valor de CO₂ equivalente as emissões que ocorrem durante a produção do biogás, a partir de dejetos bovinos. Segundo a literatura, essas emissões estão apresentadas na Tabela 39.

Tabela 39 - Emissão durante o processo de produção de biogás a partir de dejetos bovinos em [kg(CO₂)/kg esterco]

CH ₄	SO ₂	NO _x	MP
4.10 ⁻⁴	6,6.10 ⁻⁶	9,7.10 ⁻⁶	4,5.10 ⁻⁶

Fonte: (POESCHL; WARD; OWENDE, 2012)

Considerando-se a relação de 0,037 kg de biogás/ kg esterco (COELHO et al., 2008), tem-se na Tabela 40, os novos valores para o (CO₂)_e, o Indicador de Poluição e a Eficiência Ecológica.

Tabela 40 - Resultados da análise ecológica da reforma do biogás incorporando a emissão da produção do biogás

Indicador	Valores
(CO ₂) _e	3,14 kg (CO ₂) _e /kg biogás
Πg	16,87 kg (CO ₂) _e /kg H ₂
ε	92,54%

No caso do biogás, também é interessante incluir no cálculo ecológico a quantidade de emissão que deixaria de ir para o meio ambiente, no caso da utilização do esterco. O grande problema do esterco exposto ao meio ambiente é a emissão do CH₄, que como já foi mencionado, é 21 vezes mais prejudicial que o CO₂.

Segundo Govoni (2011) há técnicas para calcular a quantidade de metano emitido por cada tipo de resíduo animal. No caso do dejetos bovino, 0,13m³ de metano são emitidos por cada kg de esterco. Dessa forma, levando-se em conta a relação de 0,037 kg de biogás/ kg esterco (COELHO et al, 2008), e multiplicando esse valor por 21, tem-se a quantidade de

48,51kg (CO₂)e que seria emitida para o meio. Baseando-se nesse parâmetro, o (CO₂)e, daria negativo, significando um crédito de carbono, e dessa forma a eficiência ecológica do processo como um todo é 100%.

5.3 Eficiência Ecológica de Processos de Produção de Hidrogênio por Eletrólise

No caso do cálculo dos parâmetros ecológicos dos processos de produção de hidrogênio a partir de processos eletrolíticos utilizando eletricidades provenientes de fontes renováveis, foram consideradas as emissões oriundas da fabricação dos dispositivos utilizados no caso das usinas eólicas e fotovoltaicas, e no caso da hidrelétrica, as emissões provenientes de sua construção e da área alagada. Conforme já descrito no item 5.1, para o caso do cálculo da eficiência ecológica desses processos, utiliza-se a fórmula de Cardu e Baica (1999) adaptada em função do indicador de poluição, que é demonstrada no Anexo 2.

5.3.1 Eficiência ecológica do processo de eletrólise utilizando energia eólica

De acordo com a literatura, o GWP da turbina eólica é 15,3 $kgCO_{2(e)}/MWh$ (TURCONI; BOLDRIN; ASTRUPE, 2013), convertendo-se esse valor, tem-se o novo indicador de poluição igual a 0,60 $kgCO_{2(e)}/kgH_2$. A eficiência termodinâmica desse tipo de produção de hidrogênio é 29,5% e, utilizando a equação (61), obtém-se a eficiência ecológica de 94,9%

5.3.2 Eficiência ecológica do processo de eletrólise utilizando energia fotovoltaica

De acordo com a literatura, o GWP do painel fotovoltaico é 52 $kgCO_{2(e)}/MWh$ (TURCONI; BOLDRIN; ASTRUPE, 2013), convertendo-se esse valor, tem-se o novo indicador de poluição igual a 2,05 $kgCO_{2(e)}/kgH_2$. A eficiência termodinâmica desse tipo de produção de hidrogênio é 11,8% e, utilizando a equação (61), obtém-se a eficiência ecológica de 93,46%

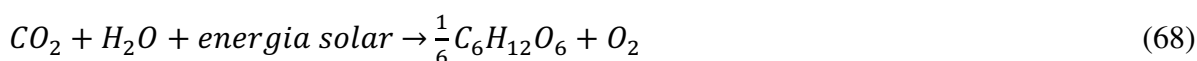
5.3.3 Eficiência ecológica do processo de eletrólise utilizando energia de água vertida em hidrelétricas

No estudo da eficiência ecológica da eletrólise por hidrelétricas, considerou-se a emissão de hidrelétrica com reservatório (emissão de CH₄ e CO₂ em função de km² alagado e profundidade). De acordo com a literatura, o GWP desse sistema é 8,8 $kgCO_{2(e)}/MWh$

(TURCONI; BOLDRIN; ASTRUPE, 2013), convertendo-se esse valor, tem-se o novo indicador de poluição igual a $0,34kgCO_{2(e)}/kgH_2$. A eficiência termodinâmica desse tipo de produção de hidrogênio é 78% e, utilizando a equação (61), obtém-se a eficiência ecológica de 99%.

5.3.4 Eficiência Ecológica do Processo de Produção de Hidrogênio a Partir de Algas

Para o cálculo de $(CO_2)_e$, no caso das algas *C. reinhardtii*, foi considerada a capacidade da alga de absorver dióxido de carbono, durante o seu período de crescimento. Para isso, foi acoplado ao tanque de crescimento, um compressor para o consumo do CO_2 do meio ambiente, conforme já apresentado na Figura 37. A equação (68) mostra o mecanismo de fixação do CO_2 pela alga durante a fotossíntese (KOTHARI; BUDDINE; SAWHNEY, 2008):



Durante essa fase, a quantidade de CO_2 máxima fixada por esse tipo de alga é $1,01kg/m^3$ dia (ZENG et al., 2011; SKJANES; LINDBLAD; MULLER, 2007). Considerando-se o volume já calculado anteriormente para o tanque de crescimento, tem-se que para os períodos de operação de 2920, 3650 e 4380 h/ano são fixados 72, 90 e 108 kg CO_2 /ano, respectivamente.

Como as emissões durante esse processo são mínimas (relacionadas apenas pelo consumo energético das 2 bombas do sistema e do compressor) e o consumo de CO_2 pelas algas é elevado, pode-se considerar a eficiência ecológica do processo, aproximadamente igual a 100%.

5.4 Comparação da Eficiência Ecológica dos Processos de Produção de Hidrogênio

Os valores de eficiência ecológica dos processos de produção de hidrogênio podem ser observados na Tabela 41. Somente dois processos de produção de hidrogênio tiveram a eficiência de 100%, são esses: a produção fotobiológica por algas e a reforma a vapor do biogás, levando-se em conta as emissões que deixariam de ir para o meio ambiente. Subsequentemente, as melhores eficiências ecológicas são a eletrólise com eletricidade de hidrelétrica com 99%, a eletrólise com eletricidade de usinas eólicas com 94,9%, a reforma a vapor de etanol, considerando o ciclo da cana e a reforma a vapor do gás natural, considerando as emissões em sua obtenção.

Tabela 41 - Eficiências ecológicas dos processos de produção de hidrogênio

Processos	(CO₂)e [kgCO_{2(e)}/kg comb]	Indicador [kgCO_{2(e)}/kgH₂]	ε [%]
Reforma a vapor do etanol	3,56	39	90
Reforma a vapor do etanol*	2,03	21	92,13
Reforma a vapor do gás natural**	7,52	25,05	91,63
Reforma a vapor do biogás	3,14	16,87	92,54
Reforma a vapor do biogás*** *	-	-	100
Eletrólise com energia de Usina eólica	-	0,60	94,9
Eletrólise com energia de Usina fotovoltaica	-	2,05	93,46
Eletrólise com energia de hidrelétrica com reservatório	-	0,34	99
Algas	-	-	100

*considerando o ciclo do carbono

** considerando a sua obtenção

***considerando o metano que deixa de ser emitido

Os processos de produção de hidrogênio através de eletrólise e de algas não apresentam valor de dióxido de carbono equivalente, pois esses não utilizam combustíveis poluentes, apenas as fontes geradoras de energia disponíveis na natureza (vento, sol e água). Dentre esses processos, para os eletrolíticos foram consideradas as emissões nas construções dos dispositivos de geração de energia (turbinas eólicas, painéis fotovoltaicos e hidrelétricas), portanto apresentam valores de indicador de poluição, porém no caso das algas, não foi considerada nenhuma emissão, apenas o quanto essa alga absorve de CO₂ durante a fotossíntese.

Apesar dos indicadores de poluição apresentarem diferenças significativas entre eles, a eficiência ecológica não varia na mesma proporção, pois a mesma é influenciada pela eficiência termodinâmica dos processos e pelo PCI dos combustíveis.

Capítulo 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

Tendo como base os resultados encontrados e os dados disponíveis na literatura, pode-se concluir que não existe um processo de produção de hidrogênio que seja o melhor do ponto de vista energético, econômico e ecológico, simultaneamente. O que deve definir o melhor processo é o cenário que existe ao redor da instalação.

Com a análise de eficiência termodinâmica, os valores obtidos para os processos de reforma a vapor apresentam uma pequena variação entre eles. A reforma de etanol é o processo mais eficiente sobre o ponto de vista energético, por operar com menor temperatura (400°C). A diferença de eficiência energética entre a reforma a vapor do gás natural e do biogás é influenciada pela quantidade de metano na composição adotada para o gás natural (90%) e para o biogás (75,7%), sendo, portanto a reforma a vapor do gás natural mais eficiente que a reforma a vapor do biogás.

Os custos de produção do hidrogênio diminuem com o aumento do período de amortização do capital, com a diminuição da taxa anual de juros e com o aumento do período equivalente de utilização. A maioria dos processos tem um alto investimento inicial. O processo fotobiológico é uma exceção, pois não requer um alto investimento inicial, mas necessita da constante aquisição dos meios de crescimento das algas (TAP) e produção de hidrogênio (TAP-S), o que encarece o custo de operação.

Do ponto de vista de eficiência ecológica, destacam-se positivamente a reforma a vapor do biogás, considerando a quantidade de metano que deixaria de ser emitida, e o processo fotobiológico utilizando a alga *C. reinhardtii*. Para tais processos foram consideradas eficiências ecológicas de 100%, visto que o valor de (CO₂) e de ambos seriam negativos, visto o crédito de carbono associado.

De forma geral, todos os processos de produção de hidrogênio apresentaram uma alta eficiência ecológica, visto que não considera apenas as emissões, mas também a eficiência energética, sendo ainda influenciado pelo poder calorífico inferior do combustível (nos casos dos processos de reforma a vapor).

Entre os processos estudados, sem incorporar o crédito de carbono nos custos, destaca-se o processo de reforma a vapor do etanol, que apresenta uma alta eficiência energética e o menor custo de produção de hidrogênio.

Com a incorporação de crédito de carbono, destaca-se a reforma a vapor do biogás, cuja tecnologia, por ser semelhante a do gás natural, é bem conhecida e desenvolvida. A

produção de hidrogênio a partir de algas também é viável, mas ainda requer estudos mais aprofundados, para estabelecer produção em larga escala.

6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões de continuidade ao estudo realizado, tem-se:

- Estudo da sustentabilidade dos processos de produção de hidrogênio;
- Estudo de termoeconomia (exergia + engenharia econômica + otimização termodinâmica) para os processos de produção de hidrogênio a partir de reforma a vapor;
- Incluir nos cálculos da engenharia econômica o custo do purificador nos casos dos processos de reforma a vapor, e subtrair dos custos dos processos de eletrólise, a venda do oxigênio produzido;
- Incluir nos cálculos dos custos de produção de hidrogênio o custo associado ao seu armazenamento, que envolve investimentos e gastos com eletricidade;
- Considerar nos cálculos de eficiência termodinâmica a parcela de energia gasta com o armazenamento de hidrogênio;
- Incluir no estudo de eficiência ecológica as emissões provenientes do purificador e armazenamento de hidrogênio;
- Estudar as possibilidades de utilização de sistemas híbridos de produção de hidrogênio;
- Incluir nos cálculos da engenharia econômica o ganho de crédito de carbono nos processos de produção de hidrogênio na reforma a vapor de biogás e no processo fotobiológico a partir de algas.

REFERÊNCIAS

- A AHMED, M; ABDEL, M; FARAG, M A S. Roles of microalgae and bacteria in hydrogen production as one of the renewable energy resources. **Bulletin For Environmental Researches**, Assiut University, v. 12, n. 2, 2011.
- ABREU, A J. **Desenvolvimento e caracterização de catalisadores de níquel suportados em matrizes CeO-ZrO₂-Al₂O₃**, C. 2012. 151 f. Teses (Doutorado) - Curso de Curso de Físico-química, Usp, São Carlos, 2012.
- ADAMIN, R; ALMENDRA, e. **"Físico-química: Uma aplicação aos materiais"**. Rio de Janeiro: Coppe/UFRJ, 2002. (ISBN:85-285-0057-8).
- AMARO, H M; MACEDO, A C; MALCATA, F X. Microalgae: An alternative as sustainable source of biofuels? **Energy**, v. 44, p.158-166, 2011.
- ANEEL (Brasil). **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**: Agencia Nacional de Energia Elétrica. 3. ed. Brasília: ANEEL, 2008. 236 p.
- ANEEL. BRASIL. 2014. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/operacaocapacidadebrasil.asp>>. Acesso em: 17 maio 2014.
- ARIZONA STATE UNIVERSITY. Disponível em: <http://asulightworks.com/blog?page=2>. Acesso em: 17 de julho de 2013.
- ATKINS, P; PAULA, J de. **"Físico-química"**. 7. ed. Oxford: Editora S.A, 2002.
- AVRAAM, D G.; HALKIDES, T I; LIGURAS, D K.; BEREKETIDOU, O A; GOULA, M A. An experimental and theoretical approach for the biogas steam reforming reaction. **International Journal of Hydrogen**, v. 35, pp.9818-9827, 2010.
- AZENHA, M.B. **A energia hidrelétrica não é limpa, nem barata**. 2013. Entrevista. Disponível em: <<http://www.viomundo.com.br/entrevistas/bermann-a-energia-hidreletrica-nao-e-limpa-nem-barata.html>>. Acesso em: 10 mar. 2013.
- BAMBACE L.A.W., RAMOS F.M., LIMA I.B.T., ROSA R.R.** Mitigation and recovery of methane emissions from tropical hydroelectric dams. **Energy**. v32, p1038-1046, 2007.

BASSO, G.; FARRET, F.A.; GONZATTI, F.; FERRIGOLO, F.Z.; FRANCHI, D.; MIOTTO, M. Projeto e dimensionamento de uma lanta a células a combustível para redução do consumo de energia nos horários de pico de demanda. **2º Fórum Internacional Ecoinnovar**, Santa Maria, RS, 2013.

BATISTA, M.S.; GARCIA, R.K.S.; ASSAF, J.M.; TICIANELLI E.A. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. **Journal Power Sources**, v.134, pp. 27-32, 2004.

BCB. **Banco Central do Brasil**. Disponível em: <<http://www.bcb.gov.br/?COPOMJUROS>>. Acesso em: 09 set. 2013.

BERBEROGLU, H.; LILON, L. Maximizing the solar to H₂ conversion efficiency of outdoor photobioreactors using **mixed cultures**. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.35, pp. 500-510, 2010.

BERMAN, A.; KARN, R.K.; EPSTEIN, M. Steam reforming of methane on a Ru/Al₂O₃ catalyst promoted with Mn oxides for solar hydrogen production. **Green Chemistry**. DOI: 10.1039/b613708n, 2007.

BEURDEN, P.V. On the Catalytic Aspects of Steam-Methane Reforming: a Literature Survey. **ECN-I--04-003**, 2004.

BEYLOT, A; VILLENEUVE, J; BELLENFANT, G. Life Cycle Assessment of landfill biogas management: Sensitivity to diffuse and combustion air emissions. **Waste Management**, França, pp. 401-411. 2012.

BHUTTO, A. W.; BAZMI, A.A.; KARDAR, M.N.; YASEEN, M.. Developments in hydrogen production through microbial processes; Pakistan's Prospective. **International Journal of Chemical and Environmental Engineering**, v.2, n^o3, 2011.

BI, J.L.; HONG, Y.Y.; LEE, C.C.; YEH, C.T.; Wang, C.B. Novel zirconia-supported catalyst for low temperature oxidative steam reforming of ethanol. **Catalysis Today**, v. 129, pp. 322-329, 2007.

BRAGA, L B. **Análise econômica do uso de célula a combustível para acionamento de ônibus urbano**. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Energia, UNESP, Guaratinguetá, 2010.

BRAGA, L.B.; SILVEIRA, J.L.; SILVA, M.E.; TUNA, C.E.; MACHIN, E.B.; PEDROSO, D.T. Hydrogen production by biogas steam reforming: A technical, economic and ecological analysis. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, p. 166-173. 2013.

BRENNA, G. **New catalyst for the H₂ production by water-gas shift reaction processes**. Tese (Doutorado)- Curso Química Industrial. Faculdade de Química Industrial. Universidade de Bologna, 2010.

BURGESS, S.J.; TAMBURIC, B.; ZEMICHAEL, F.; HELLGARDT, K.; NIXON, P.J. Solar driven hydrogen production in green algae. **Advances in applied microbiology**, v. 75, ISSN0065-2164, Elsevier Inc, 2011.

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

CASANOVAS A., R. M.; LEITENBURG C.; TROVARELLI A.; LORCA J. Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, pp. 7690-7698, 2010.

CASTELAN, G. **Fundamentos da Físico/Química**, Editora LTC, 529p., Rio de Janeiro, 1986.

CASTRO, R H R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. 2005. 144 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CHENA, Y, WANG, Y; XUB, H; XIONG, G. Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in palladium membrane reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 80 pp.283–294, 2008.

CHLAMYDOMONAS RESOURCE CENTER. UNIVERSITY OF MINNESOTA. Disponível em: <<http://chlamycollection.org/media/>>. Acesso em: 16 de abril de 2013.

COELHO, S.T.; MONTEIRO, M.B.; GHILARDI, A.; KARNIOL, M.R. **Atlas de Bionergia do Brasil**. Projeto Fortalecimento Institucional do CENBIO, 2008.

COMGAS. **Companhia de gás de São Paulo**. Disponível em: <<http://www.comgas.com.br/pt/nossosServicos/Tarifas/Paginas/industrial.aspx>>. Acesso em: 03 de julho 2013

CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANEJAMENTO ENERGÉTICO, Itajubá. **Congresso Brasileiro de Planejamento Energético**, 2004. p. 24 - 28.

CORTÉS, O.E.J. **Biocombustíveis a partir de microalgas: modelagem e análise de fotobiorreatores**. Tese (Doutorado)- Curso Energia e Ambiente, Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIEnAm), Universidade Federal da Bahia, 2009.

COSTA, A.A.S. **Caracterização de Motor Aeronáutico Utilizando Misturas de Gasolina de Aviação e Etanol: Aspectos Fluidodinâmicos, Termodinâmicos e Ecológicos**. 2011. 179 f. Teses (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2011.

CRESESB. Disponível em: <http://www.cresesb.cepel.br/sundata/index.php>. Acesso em: 15 de Agosto de 2012.

DANTAS, G.A.; LEITE, A. L. S. **Os custos da energia eólica brasileira**. Disponível em: http://www.nuca.ie.ufrj.br/gesel/artigos/Os_custos_energia.pdf. Acesso em: 24 fev. 2013.

DAS, D.; VEZIROGLU, T.N.. Advances in biological hydrogen production processes. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, pp. 6046-6057, 2008.

DAVID, R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Internet Version 2007, 87th Edition, Disponível em: <http://www.hbcernetbase.com>, Acesso em: 15 de Setembro de 2012

DENG, X.; SUNG, J.; YU, S.; XI, J.; ZHU, W.; QUI, X. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZnO₂ Catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, pp.1008-1013, 2008.

DIAGNE, C.; IDRIS, H.; PEARSON, K.; GARCIA, M.A.G.; KIENNEMANN, A. Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts: Effect of addition of Zr or CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂. **C.R.Chimie**, pp.1-6, 2004.

DUANE, M.B.; ARIFF, G.D.; JAMES, B.D.; LETTOW, J.S.; THOMAS, C.E.; KUHN, R.C.; Cost and performance comparison of stationary hydrogen fueling appliances: Task 2 Report. **Directed Technologies, Inc.** 2002, Disponível em: www.directedtechnologies.com.

DUTRA, R. CRESESB: **Energia Eólica: Princípios e Tecnologia.** 58 p, 2008.

EFFENDI, A.; HELLGARDT, K.; ZHANG, Z. G.; YOSHIDA, T. Optimising H₂ production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions. **Fuel**, v. 84, pp. 869-874, 2005.

EFFENDI, A.; ZHANG, Z.-G.; HELLGARDT, K.; HONDA, K.; YOSHIDA, T. Steam reforming of a clean model biogas over Ni/Al₂O₃ in fluidized- and fixed-bed reactors. **Catalysis Today**, v. 77, pp. 181–189, 2002.

ENERGY OPTIONS. Disponível em : <http://energy-options.info/2011/03/25/lab-biofuel-now-to-go-into-the-marketplace/>. Acesso em: 17 de julho de 2013.

ESPER, B.; BADURA, A.; ROGNER, M. Photosynthesis as a power supply for (bio-)hydrogen production. **Trends in Plant Science**; v.11, pp. 543-549, 2006.

FANCIO, E. **Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios x.** Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1999.

FAPESP, Revista Pesquisa (Org.). **Reforma energética.** Disponível em: <http://revistapesquisa2.fapesp.br/?art=3029&bd=1&pg=5&lg=>>. Acesso em: 10 mar. 2013.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIDES, D. I.; E.VERYKIOS, X. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass derived ethanol. **Catalysis Today**, p. 145-155., 2002.

FATSIKOSTAS, A.N., VERYKIOS, X.. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni- based Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.225, pp.439-52, 2004.

FERREIRA, P F. Produção de hidrogênio utilizando energia vertida turbinável de Itaipú: Cálculo de custos e comparação com o gás natural na cidade de São Paulo.IV CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANEJAMENTO ENERGÉTICO; 2004, Itajubá. Editora S.A, 2004. 280

p. Disponível em: <<http://www.seeds.usp.br/pir/arquivos/congressos/CBPE2004/Artigos>>. Acesso em: 20 jul. 2013.

FURLAN, A. L. **Análise técnica e econômica do uso do hidrogênio como meio armazenador de energia elétrica proveniente de fontes eólicas**. 2012. 86 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

GHIRARDI, M.L.; KOSOUROV, S.; SEIBERT, M. Cyclic photobiological algal h₂-production. **Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review**, NREL/CP-570-30535, 2001.

GIBSON, T. L.; KELLY, N. A. Optimization of solar powered hydrogen production using photovoltaic electrolysis devices. **International Journal Of Hydrogen Energy**, p. 5931-5940, 2008.

GIBSON, T. L.; KELLY, N. A. Predicting efficiency of solar powered hydrogen generation. **International Journal Of Hydrogen Energy**, p. 900-911, 2009.

GIPE, P; John Wiley & SONS. **Wind Energy -Comes on Age**. E-book: 1995. 536 p. Disponível em: <http://books.google.com.br/books/about/Wind_Energy_Comes_of_Age.html?id=8itBNxBL4igC&redir_esc=y>. Acesso em: 11 jan. 2014.

GOVONI, J.B. **Análise da viabilidade técnica econômica da utilização do biogás proveniente de resíduos de grandes granjas**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2011

GREGORY, D.P. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. In: BOCKRIS, J.O'M.; CONWAY, B.E. **Modern Aspects of Electrochemistry**. Plenum Press, p. 239-287, 2005.

HAAG, S.; BURGARD, M.; ERNST, B. Beneficial effects of the use of a nickel membrane reactor for the dry reforming of methane: Comparison with thermodynamic predictions. **Journal of Catalysis**, v. 252, pp. 190–204, 2007.

HALLENBECK, P.C.; BENEMANN, J.R.. Biohidrogen: the microbiological production of hydrogen fuel. **Biotechnology in EOLSS Encyclopedia: Biotechnology**, v. 7, Doelle, H. W. and Rokem, S. ed, ISBN: 978-1-84826-711-4, 2010.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S.D.; TO, F.; STEELE, P.H.; PORDESIMO, L.; ADHIKARI, S. High temperature water gas shift reaction over nickel catalysts for hydrogen production: effect of supports, ghsv, metal loading, and dopant materials. **Journal of Thermodynamic Catalysis**, v.2, doi:10.4172/2153-0645.1000106, 2011.

HEMSCHEMEIER, A.C. **The Anaerobic life of the photosynthetic alga Chlamydomonas Reinhardtii**. Tese (Doutorado), University of Bochum, Germany, 2005.

HONNERY, Damon; MORIARTY, Patrick. Estimating global hydrogen production from wind. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], p. 727-736. 11, 2008.

HY GENERATION. Disponível em: http://hy-generation.com/21prod_h2.html . Acesso em: 10 de junho de 2014.

HYDROELECTRIC POWER, (2005). The Bureau of Reclamation's Cooperative Watershed Management Program. Disponível em: <http://www.usbr.gov/power/edu/pamphlet.pdf> Acesso em: 10 de julho de 2013

IRENA- INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY- **SUMMARY FOR POLICY MAKERS: Renewable Power Generation Costs: Abu Dhabi, United Arab Emirates: 2013. 12 p.**

ITAIPU. Disponível em: <https://www.itaipu.gov.br/energia/energia-disponivel-anual>. Acesso em: 10 de abril de 2014.

IZQUIERDO, U.; BARRIO, V.L.; LAGO, N.; REQUIES, J.; CAMBRA, J.F.; GUEMEZ, M.B.; ARIAS, P.L. Biogas steam and oxidative reforming processes for synthesis gas and hydrogen production in conventional and microreactor reaction systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, pp. 13829-42, 2012.

JAMES, B.D; BAUM, G.M.;PEREZ J.; BAUM, N.K. **Technoeconomic Boundary Analysis of Biological Pathways to Hydrogen Production**. Virginia: National Renewable Energy Laboratory, 2009. 207 p. (NREL/SR-560-46674).

JENKINS, B.M; Baxter, L.L.; Miles Jr, , T.R.; Miles, T.R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, pp. 17-46, 1998.

JÚNIOR, A. C. F. **Análise da viabilidade econômica da produção de hidrogênio em usinas hidrelétricas: estudo de caso em Itaipu**. 2004. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Produção, Departamento de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

KOLB, D.M; ULMANN, R.; WILL, T. Nanofabrication of small copper clusters on gold electrodes by a scanning tunneling microscope. **Science**, vol.275, p. 1097-1099, 1997.

KOSOUROV, S; TSYGANKOV, A; SEIBERT, M; GHIRARDI, M.L. Sustained hydrogen photoproduction by *Chlamydomonas Reinhardtii*: effects of culture parameters. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 78, pp.731-740, 2002.

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

KOTHARI, R.; TYAGI, V.V; PATHAK, A. Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 14, pp. 2525–2534, 2010.

KROPOSKI, B; LEVENE, J; HARRISON, K.; SEN, P.K.; NOVACHEK, F. **Electrolysis:Information and Opportunities for Electric Power Utilities**. National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-581-40605, September 2006.

KRONA. Disponível em : <http://www.krona.srv.br/display05.htm>, Acesso em: 10 de outubro de 2012.

KUNJAPUR, A. M.; ELDRIDGE, R. Bruce. Photobioreactor Design for Commercial Biofuel Production from Microalgae. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Texas, pp. 3516-3626. 2010.

KWIETNIEWSKA, E.; TYS, J.; KRZEMINSKA, I.; KOZIEF, W. **Microalgae- cultivation and application of biomass as a source of energy: a review**. Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego, ISSN 2084-3429, Lublin, 2012.

LEE, D.K.; KOO, K.Y.; SEO, D.J.; YOON, W.L. Analysis of design variables for an efficient natural gas steam reforming process comprised in a small scale hydrogen fueling station. **Renewable Energy**, v. 42, pp. 234-242, 2012.

LEHNINGER, A.L.; NELSON, D.L.; COX, M.M. Princípios de bioquímica, ed 2, Editora Savier, ISBN 85-7378-026-6, 2010.

LEVIN, D.B.; PITT, L.; LOVE, M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, pp. 173 – 185, 2004.

LIGURAS, D.K.; KONDARIDES, D.I.; VERYKIOS, X. Production of hydrogen for fuel cell by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.43, pp.345-54, 2003.

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

LOPEZ, R. A. **Célula combustível a hidrogênio: fonte de energia da nova era**. São Paulo: Artliber, 182 p., 2004.

LORA, E.E.S.; NASCIMENTO, M.A.R. **Geração Termelétrica: Planejamento, Projeto e Operação**. v 2, Rio de Janeiro: Interciência, 2004

MAIA, T.A.; BELLIDO, J.D.A.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ -Al₂O₃. **Química Nova**, v. 30, pp. 339-345, 2007.

MARTINELLI Jr., L.C. **Sistema de Ar Condicionado por Absorção para Ônibus**. 2008. 192 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2008.

MCT. Ministério da Ciência e Tecnologia. Disponível em <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/21458.html>. Acesso em: 20 de novembro de 2011.

MELIS, A. Green alga hydrogen production: Progress Challenges and prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, pp. 1271-1228, 2002.

MELIS, A. Solar energy conversion efficiencies in photosynthesis: minimizing the chlorophyllII antennae to maximize efficiency. **Plant Science**. v. 177, pp 272-280, 2008.

MELIS, A.; HAPPE, T..Hydrogen production. Green algae as a source of energy. **Plant physiology**. v. 127, pp.740-748, 2001.

MERCOSUR CONGRESS ON CHEMICAL ENGINEERING, **4thMercosur Congress on Process Systems Engineering**. Rio de Janeiro, 2005.

MINISTRY OF AGRICULTURE, Livestock and Food Supply - Secretariat for Production and Agroenergy. Brazilian Agroenergy Plan, Embrapa Publishing House, 118p. 2006. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/pls/portal/docs/page/mapa/planos/pna_2006_2011/plano%20nacional%20de%20agroenergia%202006%20-%202011-%20ingles.pdf. Acesso em: 30 jan. 2011.

NITIDOR. Disponível em : <http://www.h2nitidor.it/h2n/>. Acesso em: 27 de abril de 2013.

PADILHA, J. C.; TRINDADE, L.G.; SOUZA, R.F.;MIGUEL, M. An evaluation of the potential of the use of wasted hydroelectric capacity to produce hydrogen to be used in fuel cells in order to decrease CO₂ emissions in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, pp. 7898-7902. 15 ago. 2009.

PELCZAR, J.R.M.J.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N.R. **Microbiology**. Ed 5. Tata Mc Graw Hill, 2008

PHOTOVOLTAIC. Disponível em : http://polarpower.org/static/docs/PVWhitePaper1_31.pdf
Acesso em: 20 de Novembro de 2012.

PIMENTEL 2012. **O Enfrentamento político dos conflitos socioambientais decorrentes da implantação de usinas hidrelétricas**. Dissertação (Mestrado)-Curso Planejamento de Gestão Ambiental. Universidade Católica de Brasília

POESCHL, M.; WARD, S.; OWENDE, P. Environmental impacts of biogas deployment e Part I: life cycle inventory for evaluation of production process emissions to air. **Journal of Cleaner Production**, Dublin, Ireland, pp. 168-183, 2012.

PRADO, P. O. **Projeto de um parque eólico com a utilização de um sistema de informação geográfica**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2009.

Relatório PPPP FAPESP processo 06/52260-2. GOSE-UNESP (Brasil). **Desenvolvimento e Otimização de Sistemas de Produção de Hidrogênio para Acionamento de Células a Combustível**. Guaratinguetá, 2012.

ROBERTS, J.J. **Análise de Desempenho de um sistema Híbrido de Geração de eenergia solar-eólico-diesel considerando variações probabilísticas da carga e dos recursos renováveis**. 151f. Disertação (Mestrado)Curso Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. 2012.

SAEBEA, D.; ARPORNWICHANOP, A.; PATCHARAVORACHOT Y.; ASSABUMRUNGRAT, S. Adsorption-membrane hybrid system for ethanol steam reforming: Thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, pp. 14428-12234, 2011.

SAHARA FOREST PROJECT Disponível em: <http://www.flickr.com/photos/bellona-foundation/sets/72157626842235875/>. Acesso em: 18 de julho de 2013.

SAMPAIO, L.M.B.; RAMOS, F.S.; SAMPAIO, Y. Privatização e eficiência das usinas hidrelétricas brasileiras. **Econ. Aplic.**, v. 9, pp. 465-480, 2005.

SAUR, Genevieve. **Wind-To-Hydrogen Project: Electrolyzer Capital Cost Study**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2008. 48 p. (NREL/TP-550-44103)

SCHOLZ, M.; MELIN, T.; WESSLING; M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.17, pp. 199–212, 2013

SEQUEIRA, C.A.C.; MATTOS, D. M. F. **Hydrogen Production**. Ciência & Tecnologia Dos Materiais, v. 22, n. 3/4, p.76-86, 2010.

SILVA, A.C. **Sistemas de Composição Variável Equilíbrio Químico**, USP, Disponível em: <http://www.dequi.eel.usp.br/~acsilva/1%20Sistemas%20de%20composicao%20variavel.pdf>. Acesso em: 04 de setembro de 2012.

SILVA, E. P. **Introdução à tecnologia e economia do hidrogênio**. ISBN 85-268-0174-0 Campinas: Unicamp, p. 204, 1991.

SILVA, G.M.; DA SILVA, L.G.M.; OIKNINE, L.; DASSOLER, T.S. Produção biotecnológica de hidrogênio. Trabalho de Graduação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

SILVA, M. E.; **Análise Termoquímica de Reformador de Etanol: Produção de Hidrogênio para Acionamento de uma Célula a Combustível do Tipo PEM de 1 kW. Guaratinguetá**. 108p. Dissertação (Mestrado) – Curso em Engenharia Mecânica Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2005.

SILVA, M.E. **Análise experimental da reforma a vapor de etanol: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos**. Tese (Doutorado)- Curso em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

SILVEIRA, J. L. **Energia: crise e planejamento**. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagens/energiaeletrica/energia13.htm>. Acesso em: 02 março 2012.

SILVEIRA, J.L.; BRAGA, L.B.; SOUZA, A.C.C.; ANTUNES, J.S.; ZANZI, R. The Benefits of Ethanol Use for Hydrogen Production in Urban Transportation. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, pp. 2525-2534, 1 fev. 2009.

SILVEIRA, J.L.; GOMES, L.A. Fuel Cell Cogeneration System: A Case of Techno economic Analysis. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, p. 233-242. 1999.

SINGH, R.N.; SHARMA, S. Development of suitable photobioreactor for algae production- A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, pp. 2347-2353, 2012.

SIQUEIRA, R.B.P; SILVEIRA, J.L. **Eficiência ecológica aplicada a uma PCH em função da operação de um reservatório hipotético.** PCH Notícias e SHP News, Revista no 50, 2011.

SIQUEIRA, Ricardo Barbosa Posch. **Construção de diagramas de custos para PCH incorporando turbinas de mercado.** 151 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Energia, Unesp, Guaratinguetá, 2006.

SKJANES, K.; LINDBLAD, P.; MULLER, J. Bio-CO₂ – A multidisciplinary, biological approach using energy. **Biomolecular Engineering**, pp. 405-413. 2007.

SOLARPACES. Disponível em: <http://www.solarpaces.org/News/Projects/Brazil.htm>. Acesso em: 20 de Março de 2013.

SORENSEN, B. **Hydrogen and Fuel Cell: emerging technologies and applications.** Amsterdam,Boston: Elsevier Academic Press, 450 p, 2005.

SOSA, M.I. **Análisis Termoeconómico del proceso de reforma a vapor de gás natural.** Tese (Doutorado). Universidad Nacional de La Plata,UNLP, 2012.

SOUZA, M.M.V.M. Supported nickel catalysts for steam reforming of methane. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, **4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering.** Rio de Janeiro, 2005.

SPATH, P. L.; MANN, M.K. **Life Cycle Assessment of a Natural Gas Combined-Cycle Power Generation System.** NREL/TP-570-27715 Colorado: U.S. Department Of Energy, 2000.

SROECO. Disponível em:<<http://sroeco.com/solar/solar-panel-efficiency-tiers#more-1028>> Acesso em: 20 de Outubro de 2012.

STEIN, W; EDWARDS, J.; HINKLEY, J.; SATTLER, C. Natural Gas: Solar-Thermal Steam Reforming. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, pp. 300–312, 2009.

STEPHANIE, C.G.; SABINE H.; KONSTANTIN, P.; MORITZ, H.; CHRISTIAN, W.; RAINER, B.. Outdoor cultivation of Chlamydomonas Reinhardtii for photobiological hydrogen production. **Journal of Applied Phycology**, v. 24, pp.319-327, 2011.

SUGAI, M.H. Modelagem matemática de coluna de gaseificação de fotobiorreatores tubulares para cultivo de microalgas. Dissertação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

TAMBURIC B., ZEMICHAEL F.W. MAITLAND G.C., HELLGARDT K. Parameters Affecting the Growth and Hydrogen Production of the Green Algae *Chlamydomonas Reinhardtii*. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 36, pp 7872-76.2011.

TAO, X.; QI, F.; YIN, Y.; DAI, X. CO₂ reforming of CH₄ by combination of thermal plasma and catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, pp. 1262– 1265, 2008.

TERCIOTE, R. **Eficiência energética de um sistema eólico isolado**. An.4. Enciclopedia. Energética. Meio Rural, 2002

TRANE R, DAHL S, SKJØTH-RASMUSSEN M.S., JENSEN A.D. Catalytic steam reforming of bio-oil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, pp.6447-6472, 2012.

TURCONI, R.; BOLDRIN, A.; ASTRUPE, T. Life Cycle Assessment (LCA) of electricity generation technologies: overview, comparability and limitations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 555–565, 2013.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EUA). **Compilation of Air Pollutant Emission Factors**. ed 5. Washington, D.C, 1995. 26 p.

UNIVERSITY OF NEVADA. Disponível em : http://hrc.unlv.edu/renewable/biofuels/rd_Photobioreactor.html. Acesso em: 17 de julho de 2013.

USUI, N.; IKENOUCHI M. Biological CO₂ fixation and utilization project by RITE .1. Highly-effective photobioreactor system. **Energy Conv. Manag.**, v. 38 pp.487-492, 1997.

VASCONCELOS, N. **Reforma a Vapor do Metano em Catalisadores à Base de Níquel Promovidos com Nióbia**. Dissertação (Mestrado), pp.94, Universidade Federal Fluminense, Niteroi, 2006.

VILLACAMPA, J. I.; ROYO, C.; ROMEO, E.; MONTOYA, J. A.; DEL ANGEL, P.; MONZÓN, A. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts - Reaction and regeneration studies. **Applied Catalysis A: General**, v. 252, pp. 363-383, 2003.

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

WALD, MATTHEW L. **O charme e o poder das renováveis. Todas As Fontes de Energia**, São Paulo, p.8-13, 2008-2009.

WANG, Y.; CHIN, Y.H.; ROZMIAREK, R.T.; JOHNSON, B.R.; GAO, Y.; WATSON, J.; TONKOVICH, A.Y.L.; VANDER, D.P. Highly active and stable Rh/MgO–Al₂O₃ catalysts for methane steam reforming. **Catalysis Today**, v. 98, pp. 575–581, 2004.

WEBCALENDAR,2014 .Disponível em: <http://www.web-calendar.org/pt/world/south-america/brazil/brasilia--07?menu=sun> Acesso em: 28 de maio de 2014

WIND TURBINES. Disponível em: <http://www.windturbinesnow.com/wind-to-hydrogen.htm>. Acesso em: 17 de julho de 2013.

WIND. Disponível em: <http://www.nrel.gov/wind/>. Acesso em: 17 de julho de 2011.

WYLEN, V.G J.; SONNTAG, R.E.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da Termodinâmica**, ed 5, São Paulo: Ed. Edgar Blucher, 1998.

XU, G.; CHEN, X.; HONDA, K.; ZHANG, Z.G. **Producing H₂-Rich Gas from Simulated Biogas and Applying the Gas to a 50W PEFC Stack**. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Disponível em:(www.interscience.wiley.com), 2004.

YU, J.; TAKAHASHU, P. Biophotolysis-based hydrogen production by cyanobacteria and green Microalgae. Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in **Applied Microbiology**, vol 1, Editor: A. Méndez-Vilas, ISBN-13: 978-84-611-9421-6, 2007

ZENG, X.; DANQUAH, M.K.; CHEN, X.D.; LU, Y. Microalgae bioengineering: From CO₂ fixation to biofuel production. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, pp. 3252-3260. 2011

ANEXOS

ANEXO 1. TABELAS DE ENERGIA LIVRE DE GIBBS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DAS REAÇÃO DE FORMAÇÃO.

Tabela I. 1. Energia Livre de Gibbs de formação do metano a diferentes temperaturas (DAVID, 2012)

C+2 H ₂ →CH ₄	
T (K)	ΔG(kJ/mol)
298,15	-50,53
300	-50,381
400	-41,827
500	-32,525
600	-22,69
700	-12,476
800	-1,993
900	8,677
1000	19,475
1100	30,358
1200	41,294
1300	52,258
1400	63,231
1500	74,2

Tabela I. 2. Energia Livre de Gibbs de formação do etano a diferentes temperaturas (DAVID, 2012).

2C+ 3H ₂ →C ₂ H ₆	
T (K)	ΔG(kJ/mol)
298,15	-32,015
300	-31,692
400	-13,473
500	5,912
600	26,086
700	46,8
800	67,887
900	89,231
1000	110,75
1100	132,385
1200	154,096
1300	175,85
1400	197,625
1500	219,404

Tabela I. 3. Energia Livre de Gibbs de formação do etanol a diferentes temperaturas (DAVID, 2012).

2C+3H ₂ +1/2O ₂ →C ₂ H ₅ OH	
T (K)	ΔG(kJ/mol)
298,15	-167,874
300	-167,458
400	-144,216
500	-119,82

600	-94,672
700	-69,023
800	-43,038
900	-16,825
1000	9,539
1100	36
1200	62,52
1300	89,07
1400	115,63
1500	142,185

Tabela I. 4. Energia Livre de Gibbs de formação do dióxido de carbono a diferentes temperaturas (DAVID, 2012).

C+O ₂ →CO ₂	
T (K)	ΔG(kJ/mol)
298,15	-394,373
300	-394,379
400	-394,656
500	-394,914
600	-395,152
700	-395,367
800	-395,558
900	-395,724
1000	-395,865
1100	-395,984
1200	-396,081
1300	-396,159
1400	-396,219
1500	-396,264

Tabela I. 5. Energia Livre de Gibbs de formação do monóxido de carbono a diferentes temperaturas (DAVID, 2012)

C+1/2O ₂ →CO	
T (K)	ΔG(kJ/mol)
298,15	-137,168
300	-137,333
400	-146,341
500	-155,412
600	-164,48
700	-173,513
800	-182,494
900	-191,417
1000	-200,281
1100	-209,084
1200	-217,829
1300	-226,1518
1400	-235,155
1500	-243,7424

Tabela I. 6. Energia Livre de Gibbs de formação da água de carbono a diferentes temperaturas (DAVID, 2012)

$H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O$	
T (K)	$\Delta G(kJ/mol)$
298,15	-228,582
300	-228,5
400	-223,9
500	-219,05
600	-214,008
700	-208,814
800	-203,501
900	-198,091
1000	-192,603
1100	-187,052
1200	-181,45
1300	-175,807

ANEXO2. ADAPTAÇÃO DA METODOLOGIA DE CARDU E BAICA

Assim como é proposto por Cardu e Baica (1999), assume-se que a eficiência ecológica tenha a forma:

$$\varepsilon = [c \cdot \varphi(\eta, \text{indicador}) \cdot \psi(\text{indicador})]^n$$

A constante “c” e o expoente “n” serão calculados pelas condições de contorno. O indicador é utilizado para quantificar o impacto ambiental de uma tecnologia. Sua unidade é o $kgCO_{2(eq)}/kgH_2$.

Seguindo os conceitos dos autores, propõem-se que $\varphi(\eta, \text{indicador})$ seja da forma:

$$\varphi = \frac{\eta_{\text{sistema}}}{(\eta_{\text{sistema}} + \text{indicador})}$$

Onde:

η_{sistema} eficiência do sistema de produção de hidrogênio

Para reduzir o intervalo de valores e aproximar as curvas de eficiências das várias tecnologias, os autores propõem o uso de uma função $\psi(\text{indicador})$, que seja da forma $\psi = \ln(K - \text{indicador})$. Como o logaritmo transforma um número grande em um número menor, a distância entre pontos extremos é atenuada. Por exemplo $\ln 10 = 2,3$ e $\ln 100 = 4,6$. Assim um intervalo de [10-100] passou para [2,3-4,6].

De modo a validar a equação, três condições de fronteira são adotadas, diferentes das definidas por Cardu e Baica e com o indicador em $kgCO_{2(eq)}/kgH_2$:

Condição 1. Se o indicador = 0, $\varepsilon = 1$ para qualquer η ;

Condição 2. Se o indicador = $50 kgCO_{2(eq)}/kgH_2$, $\varepsilon = 0$ para qualquer η . Esse indicador corresponde ao impacto do Lignito (carvão de alto teor de Carbono);

Condição 3. Neste caso adotou-se a hidrelétrica, pois a eficiência ecológica desse processo de produção de hidrogênio já foi calculado anteriormente por Braga (2010) e Siqueira e Silveira (2011) e corresponde a 0,99. Tem-se o indicador= $0,34 kgCO_{2(eq)}/kgH_2$ e $\eta = 0,78$ (valor calculado para o processo de produção de hidrogênio com eletricidade proveniente de hidrelétrica)

Se:

$$\psi = \ln(K - \text{indicador})$$

Então, pela condição 2, e pela formulação 1, tem-se:

$$\psi = \ln(51 - \text{indicador})$$

e conseqüentemente:

$$\varepsilon = \left[c \cdot \frac{\eta_{\text{sistema}}}{(\eta_{\text{sistema}} + \text{indicador})} \cdot \ln(51 - \text{indicador}) \right]^n$$

Da condição 1, obtém-se que

$$1 = [c \cdot \ln(51)]^n$$

Então $c = 0,25$

Da condição 3, obtém-se que $n = 0,023$ para $\varepsilon = 0,99$ e chega-se a equação de eficiência ecológica para processo de produção de hidrogênio:

$$\varepsilon = \left[0,25 \cdot \frac{\eta_{\text{sistema}}}{(\eta_{\text{sistema}} + \text{indicador})} \cdot \ln(51 - \text{indicador}) \right]^{0,023}$$

Onde:

Indicador: $[kgCO_{2(eq)}/kgH_2]$