



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

REFORMA ELETROQUÍMICA DE ETANOL PARA PRODUZIR HIDROGÊNIO

MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DO CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA

Orientador: José Joaquín Linares León

Brasília, 10 de dezembro de 2015.

RAPHAEL CAIRO JUSTINO

REFORMA ELETROQUÍMICA DE ETANOL PARA PRODUZIR HIDROGÊNIO

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte das atividades para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica do curso de Química Tecnológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, área de concentração: exatas.

Prof. orientador: José Joaquín Linares León
Brasília, 2015

“Life’s simple, you make choices and you don’t look back.”

(Han Seoul-Oh)

Agradeço a Deus por ter proporcionado a mim e minha família por toda a força e sabedoria para ultrapassar fases difíceis e agora desfrutar de fases boas tornando toda essa caminhada possível.

Primeiramente a minha mãe, Gremilda Aparecida dos Santos Justino, que foi a base para tudo, principalmente educação, me deu forças para todo tipo de assunto sobre a vida e vivência, não desistiu quando eu não queria estudar, e continuou apostando sempre em ver seus filhos conquistando todos seus objetivos.

Ao meu pai, Silvano Justino, na reta final do curso possibilitou com todo seu esforço e trabalho a possibilidade de uma finalização de curso concreta e dedicada totalmente aos estudos.

A minha namorada, Ludmila Barros Costa, que sempre me apoiou em todas as minhas escolhas, esteve ao meu lado durante toda a graduação sempre compreendendo e encorajando-me a estudar mais.

Ao meu orientador, José Joaquin Linares León, pelo apoio, simplicidade, esclarecimento e ajuda, descomplicando muitos assuntos do trabalho.

A minha professora e mentora, Elaine Rose Maia, que sempre me ajudou nos assuntos evolutivos com a graduação, além de tirar dúvidas extraclasse.

A todo grupo docente do IQ UnB, por passar o conhecimento a frente e incentivar tantos alunos com suas escolhas durante a graduação e com suas áreas de atuação.

Resumo

A produção de energia elétrica vem se tornando um aspecto crucial da sociedade moderna. Em termos gerais, se associando a grandes centros produtores onde são produzidos milhares de megawatts e nas redes de tensão elétrica distribuidoras. No entanto, um dos grandes desafios para tornar mais sustentável é o desenvolvimento de uma matriz energética de um com “pequenos produtores independentes”. Isto também reduziria a dependência das fontes de energia oriundas do petróleo e melhoraria a distribuição.

Dentro dessas tecnologias que permitem o desenvolvimento de uma matriz elétrica distribuída se encontram as baterias e as células a combustível. As baterias atuam como acumuladores de eletricidade que, quando necessário, liberarão essa eletricidade. As células a combustível são algo diferente, trata-se de sistemas de transformação da energia contida em um material combustível em energia elétrica. Neste âmbito, o uso do hidrogênio como combustível, cuja geração e acumulação não são simples, de forma que é necessário o desenvolvimento de sistemas eficientes para estes objetivos.

Uma das alternativas para a produção de hidrogênio são os processos de eletrólise, que convencionalmente se baseia na eletrólise da água. Este processo apresenta a desvantagem da limitada eficiência e do elevado custo energético associado aos elevados sobrepotenciais requeridos para dissociar a molécula de água. Para superar isto, tem-se proposto a eletrólise dos álcoois ou reforma eletroquímica, especialmente metanol, etanol e glicerol, cujos potenciais de oxidação são muito inferiores aos correspondentes à água. Estes sistemas permitiriam, gerar hidrogênio a um custo menor que posteriormente poderia ser utilizado nas células a combustível. Completando o “ciclo sustentável” do processo, poderiam ser utilizadas fontes renováveis, tais como a energia solar para poder fornecer a energia necessária ao sistema.

Assim, a presente monografia de conclusão de curso apresenta o projeto de um sistema de reformado eletroquímico de etanol com o intuito de fornecer hidrogênio a um cilindro de armazenagem que depois poderá ser transportado às residências ou ser utilizado nos automóveis. O projeto inclui o sistema de alimentação do etanol, o reformador eletroquímico, o separador dos produtos gerados na oxidação do etanol

e o reciclo deste. De outro lado, apresenta-se o projeto do sistema de alimentação de água, o separador água-hidrogênio gerado e o compressor para enchimento do tanque de hidrogênio.

Palavras-chave: Reforma eletroquímica, etanol, hidrogênio, energia.

Abstract

Nowadays, the electricity production is one key aspect in modern societies. In general, this is linked to large production power plants where thousands of megawatts are produced and carried on large distribution grid. Notwithstanding, one of the largest challenges in order to turn the energy matrix of a country more sustainable is the development of a more distributed matrix with “small independent producer”. This, in fact, would also reduce the dependence of the energy sources coming from petroleum.

Batteries and fuel cells are among those technologies that allows the development of a distributed energy matrix. In the first case, these act as accumulators that will release energy when required. Fuel cells are different, since they convert the chemical energy contained in a fuel into electricity, not being itself energy accumulator. This is due to the fact of using hydrogen as fuel, whose generation and accumulation is not easy, making necessary the development of efficient systems for those purposes

One alternative for the hydrogen production are the electrolysis processes, whose conventional version is based on the water one. This process has the disadvantages of the limited efficiency and is very costly due to the large overpotentials required for dissociating the water molecule. Alcohol electrolysis, also called electrochemical reformate, can overcome this, due to lower oxidation potentials compared to water. Thereby, these systems would allow producing more economically the hydrogen that afterward would be used in the fuel cell. In order to complete the “sustainable cycle”, renewable energy, such as solar one, may be used for supplying the required energy to the electroreforming reactor.

With these premises, the present graduate monography presents the project of a electroreforming system with ethanol aiming at supplying hydrogen to a storage cylinder that afterwards may be transported to the residences or used in the automobiles. The project includes the ethanol feed system, the electroreforming reactor, a product separator and an ethanol recycle. On the other hand, the project designs the water feed system, a water-hydrogen separator and a compressor for filling the hydrogen tank.

Keywords: *Electrochemical reforming, ethanol, hydrogen, energy.*

Lista de Figuras

- Figura 1.** Esquema do processo de reforma eletroquímica de etanol proposto.....12
- Figura 2.** Evolução da produção de petróleo desde 1990 até 2011.....16
- Figura 3.** Evolução mensal do preço do barril de petróleo Brent no período 2003-2015.....16
- Figura 4.** Evolução dos níveis de CO₂ na atmosfera. A previsão corresponde a um cenário de consumo de energia similar ao atual baseado em combustíveis fósseis.....17
- Figura 5.** Esquema das principais de obtenção e aproveitamento do hidrogênio como vetor energético (Fonte: Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio).....24
- Figura 6.** O efeito da razão atômica hidrogênio/carbono de um combustível na eficiência teórica máxima de um reformador de combustíveis (tomada do próprio trabalho).....26
- Figura 7.** Esquema de reformador eletrolítico de etanol.....34
- Figura 1bis.** Esquema do sistema de reforma eletroquímica de etanol proposto.....35
- Figura 8.** Diagrama de processo do reformador eletroquímico de etanol (os números identificam cada corrente, P se corresponde com bombas, C com recipientes e K com o compressor).....46

Lista de Tabelas

Tabela 1. Propriedades físicas do hidrogênio	22
Tabela 2. Processos utilizados para a produção de H ₂ (matérias primas, fontes de energia e emissões também detalhadas).....	24
Tabela 3. Principais especificações dos sistemas de eletrólise alcalina e de membrana polimérica.....	32
Tabela 4. Vazões antes e depois do reformador eletroquímico para a corrente anódica.....	40
Tabela 5. Características das correntes de processo.....	46

Sumário

Lista de Figuras	8
Lista de Tabelas	9
1 Introdução	11
2 Revisão Bibliográfica	13
2.1 Economia do Hidrogênio.....	13
2.2 Formas de Obtenção do Hidrogênio.....	22
2.2.1 Reforma a Vapor.....	25
2.2.1.1 Reforma a Vapor do Gás natural.....	26
2.2.2 Reforma a Vapor de Etanol	27
2.2.3 Reforma a Vapor de Metanol.....	28
2.3 Eletrólise da Água	28
2.4 Eletrólise ou Reforma Eletroquímica de álcoois	32
3 Objetivo	35
4 Resultados e Discussão	36
4.1 Base de Cálculos	36
4.2 Dimensionamento do Sistema de Reforma Eletroquímica	37
4.3 Separador Líquido-Vapor Lado Anódico.....	41
4.4 Projeto do Sistema de Bombeamento.....	43
4.4.1 Bomba de Recirculação.....	43
4.4.2 Bomba Dosadora de Etanol	43
4.5 Separador Água-Hidrogênio	44
4.6 Bomba de Recirculação da Água	44
4.7 Compressor de Hidrogênio	45
4.8 Resumo Completo do Sistema	46
5 Conclusões	49
6 Referências Bibliográficas	51

1 Introdução

O hidrogênio é um conhecido vetor energético que pode ajudar no desenvolvimento de uma matriz energética mais sustentável, através, por exemplo, das células a combustível. No entanto, uma das grandes limitações do hidrogênio é que não pode ser encontrado livre na natureza. As principais fontes de hidrogênio são a água e os hidrocarbonetos, de forma que pode ser obtido através da reforma catalítica a vapor dos hidrocarbonetos, da eletrólise da água e.

Uma alternativa desenvolvida nos últimos anos que resulta ser uma combinação de ambos os processos supramencionados é a reforma eletroquímica de álcoois. Este processo consiste na oxidação de um álcool no ânodo de um reator eletroquímico, enquanto no cátodo, acontece o processo de redução de água com a conseguinte geração de hidrogênio. Frente à reforma catalítica, este processo não produz os indesejáveis CO e CO₂ que contaminam o hidrogênio gerado, e frente à eletrólise da água, os sobrepotenciais necessários são menores, e concomitantemente o consumo de energia será significativamente menor.

O reator de reforma eletroquímica pode utilizar o dispositivo das células a combustível, já que estas já contêm um ânodo com um catalisador metálico que acelera as reações de oxidação do álcool, um eletrólito polimérico que separa os dois compartimentos da célula e permite o transporte de íons, e o cátodo, também contendo um catalisador metálico onde ocorre o processo de redução da água.

Dentro dos álcoois susceptíveis de serem utilizados, o etanol ocupa um lugar privilegiado pelos inúmeros estudos sobre a eletroxidação do composto, o desenvolvimento de catalisadores eficiente e sua origem renovável. Assim, pode ser projetado um sistema de reforma eletroquímica de etanol contendo o próprio reator eletroquímico, os sistemas de bombeamento, separação do etanol e dos produtos de oxidação. Da mesma forma, no lado do cátodo, são necessários os de bombeamento, separação do hidrogênio produto e reciclo da água. A Figura 1 apresenta um esquema do sistema que será projeto no presente trabalho baseado no conceito da reforma eletroquímica de etanol.

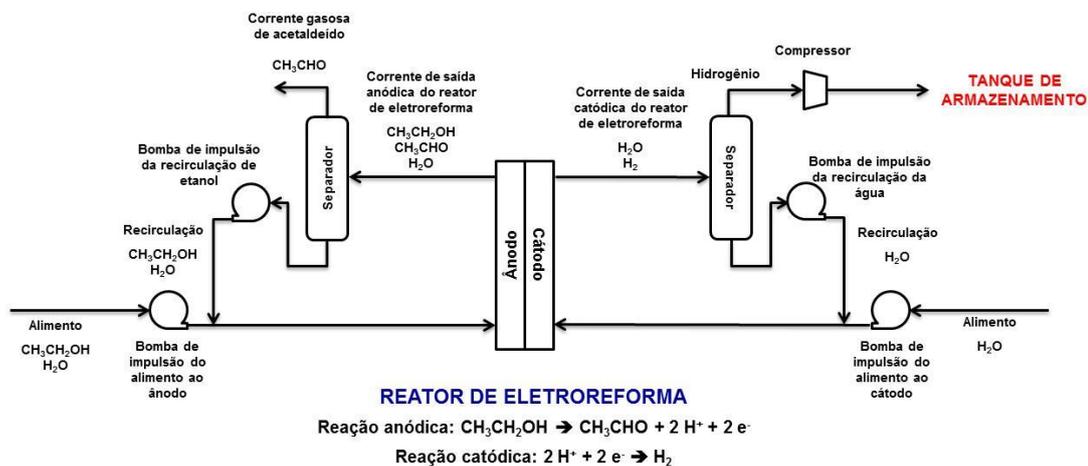


Figura 1. Esquema do processo de reforma eletroquímica de etanol proposto.

A Figura 1 contém todos os elementos citados, com a exceção do sistema de compressor de hidrogênio necessário para comprimir ao hidrogênio que será enviado a um tanque de armazenamento pressurizado, geralmente até 700 atm. Cada um destes elementos será projetado ao longo do trabalho.

2 Revisão bibliográfica

2.1 A economia do hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais simples e mais comum do Universo. Ele compõe 75% da massa do Universo e 90% de suas moléculas. No planeta Terra, compõe aproximadamente 70% da superfície terrestre. No seu estado natural e sob condições ambientes de temperatura e pressão, o hidrogênio é um gás incolor, inodoro e muito mais leve que o ar. Ele pode estar no estado líquido, ocupando um espaço 700 vezes menor do que se estivesse em forma de gás. No entanto, para tal situação, este deve ser armazenado numa temperatura de $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, em sistemas de armazenamento conhecidos como "sistemas criogênicos" (Kawada, 2015; Niaz *et al.*, 2015). Acima desta temperatura, o hidrogênio não pode ser liquefeito, mas pode ser armazenado em forma de gás comprimido em cilindros de alta pressão.

Um exemplo do potencial energético do Hidrogênio está na fonte de energia do Sol, cuja composição em hidrogênio é em torno de 30% da massa solar. É com a energia liberada com a fusão nuclear de hidrogênio liberando em torno de 40 trilhões de megatons de energia que aquece todo o sistema solar e favorece a vida em nosso planeta. O hidrogênio, como elemento ativo, procura combinar-se com outros elementos como o oxigênio, dando lugar à molécula de água, o C, dando lugar aos hidrocarbonetos presentes no carvão e no petróleo, com o N formado a amônia, a qual dá lugar à grande indústria dos fertilizantes, ou com mais elementos formando parte de moléculas orgânicas que, por exemplo, dão lugar à vida.

As misturas dos gases hidrogênio e oxigênio são conhecidas pela sua inflamabilidade, definida pela concentração da mistura e limitadas pelo Limite Superior de Explosividade (LSE) e Limite Inferior de Explosividade (LIE), os quais para o hidrogênio se correspondem com os valores de 4 e 75%, respectivamente (Liu e Zhang, 2014). Quando o hidrogênio é combinado com oxigênio puro, o único produto da combustão é água e calor. No entanto, na presença de ar podem aparecer compostos poluentes como os NO_x (Ingenito *et al.*, 2015). Apesar disto, a queima do hidrogênio com ar é favorável comparado

aos combustíveis fósseis, onde além dos compostos Nitrogenados e os Sulfurados além de metais pesados.

A agência espacial dos Estados Unidos, a NASA, percebeu as qualidades do hidrogênio, sendo então frequentemente utilizado nos seus projetos espaciais para a propulsão de seus foguetes, já que estes requerem características não obtidas com outros combustíveis, tais como leveza, compactação e grande capacidade de armazenamento de energia. O hidrogênio cumpre bem estas qualidades, e quando utilizado em uma célula a combustível, a água resultante serve de consumo para os astronautas (Carrette *et al.*, 2001)

Atualmente, quase todo hidrogênio produzido no mundo é utilizado como matéria-prima na fabricação de produtos como os fertilizantes, na conversão de óleo em margarina e no processo de fabricação de plásticos por polimerização. Apesar destes processos estarem baseados em tecnologias maduras, há linhas de trabalho alternativas ainda em desenvolvimento, como o aproveitamento para geração de energia elétrica, térmica e de água pura em dispositivos tais como as células a combustível.

A produção de eletricidade é um aspecto fundamental no desenvolvimento de uma sociedade, até o ponto de ser um critério de avaliação do grau de desenvolvimento desta. A eletricidade envolve campos tão amplos quanto os grandes centros produtores, como as usinas termelétricas, nucleares, hidráulicas, as energias renováveis frente às convencionais vinculadas à queima de carvão ou fontes radioativas, como a fotovoltaica, eólica, solar termelétrica, ondomotriz, maremotriz, geotérmica, rede de distribuição elétrica, até pequenos sistemas acumuladores de pilhas ou baterias, mais voltados ao acionamento de sistemas portáteis.

O crescimento da produção de energia elétrica ao longo dos tempos tem auxiliado o progresso da humanidade, mas também tem criado uma séria preocupação, o prejuízo ao meio ambiente. Para minimizar este impacto, uma nova tecnologia de geração limpa de energia elétrica vem ganhando espaço para uso em veículos e estações geradoras de energia em residências, hospitais e pequenas indústrias, as células a combustível (também conhecidas como pilhas a combustível), dispositivos silenciosos que transformam energia química em energia elétrica sem causar danos ao ambiente (Lobão, 2010;

Guerrero-Lemus e Martínez-Duart, 2013; Epa, 2015; Shivarama Krishna e Sathish Kumar, 2015).

Hoje em dia é amplamente aceitado por toda a sociedade o objetivo de reduzir a dependência com os combustíveis fósseis e dos combustíveis radioativos. Essa busca por energia limpa e renovável cada vez vem tomando mais espaço, assim como maior aproveitamento ou reaproveitamento de insumos que de primeira mão são utilizados para queima direta para gerar energia ou até são descartados, por falta de investimento, no Brasil, em pesquisas de química fina na área de conversão desses materiais. Um exemplo deste tipo de estratégia é o bagaço de cana, o qual pode ser utilizado para obtenção de produtos com um valor agregado mais alto que a própria queima, entrando neste contexto de redução de resíduos e maior sustentabilidade (El-Hawary, 2014; Abdin *et al.*, 2015; Wang, 2015).

Em termos mais concretos, é fundamental a redução da dependência dos combustíveis fósseis em base a várias evidências. Por um lado, existe uma previsão evidente de esgotamento dos recursos fósseis e em particular do petróleo, especialmente no que se conhece como petróleo convencional, ou seja, o extraído nas jazidas atuais. Estas palavras foram de fato discursadas pelo ministro de Minas e Energia do Brasil na edição de 2010 da revista *Em Discussão*, quem indicou que em função das reservas de petróleo disponíveis, é previsível que as reservas se esgotem nos próximos 40 anos (Lobão, 2010). A Figura 2 apresenta de forma ilustrativa a evolução seguida pela produção de petróleo onde é evidente o atingimento do máximo de produção de petróleo e a previsível queda em curto prazo.

Um segundo problema associado aos combustíveis fósseis é a instabilidade dos preços devido a situação sociopolítica dos principais países produtores (OPEC). Isto leva a importantes oscilações nos preços do barril de petróleo, tal como mostrado na Figura 3 (extraída do site <http://br.investing.com/commodities/brent-oil-historical-data>, acessado no dia 26 de Novembro de 2015). Como pode ser observado, em 2008, e fruto da supramencionada instabilidade política dos principais países produtores, houve uma alta do preço do petróleo até atingir um valor máximo de 140 dólares que ameaçou à estabilidade econômica mundial, preço que depois se reduziu como consequência da decolagem abrupta da crise econômica mundial. No ano

passado, novamente se produziu um fenômeno anormal de queda no preço de petróleo devido ao aumento da produção dos países do Oriente Médio. Não obstante, o panorama apresentado na Figura 3 mostra a evidente instabilidade do mercado do petróleo.

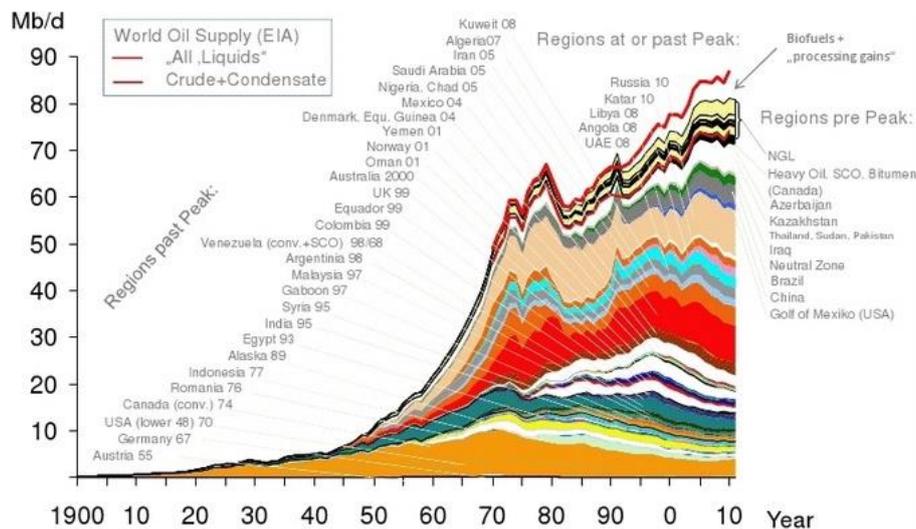


Figura 2. Evolução da produção de petróleo desde 1900 até 2011 (Fonte: Association for the Study of Peak Oil).

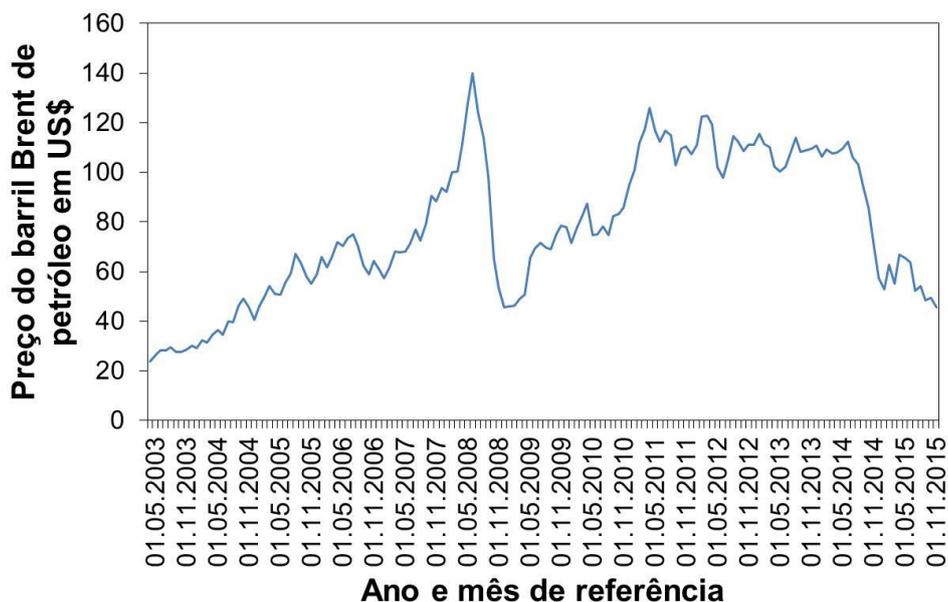


Figura 3. Evolução mensal do preço do barril de petróleo Brent no período 2003-2015.

Além disto, a queima dos combustíveis fósseis leva associado o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera. No atual cenário, uma porcentagem muito elevada da energia se transforma em calor, eletricidade e/ou movimento com a queima de combustíveis fósseis. Isto tem levado a um aumento na concentração de CO₂ atmosférico desde valores de 275 ppm em 1750 (Blasing, 2014) até quase 400 ppm na atualidade [dados tomados do site do *Dr. Pieter Tans, NOAA/ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)* and *Dr. Ralph Keeling, Scripps Institution of Oceanography (scrippsco2.ucsd.edu/)*]. Se os níveis atuais de geração de CO₂ fosse mantidos, poder-se-ia chegar a duplicar a concentração de CO₂ na atmosfera, tal como recolhido pela Agência de Proteção Meio Ambiental (EPA) dos Estados Unidos (projeção na Figura 4) (Epa, 2015).

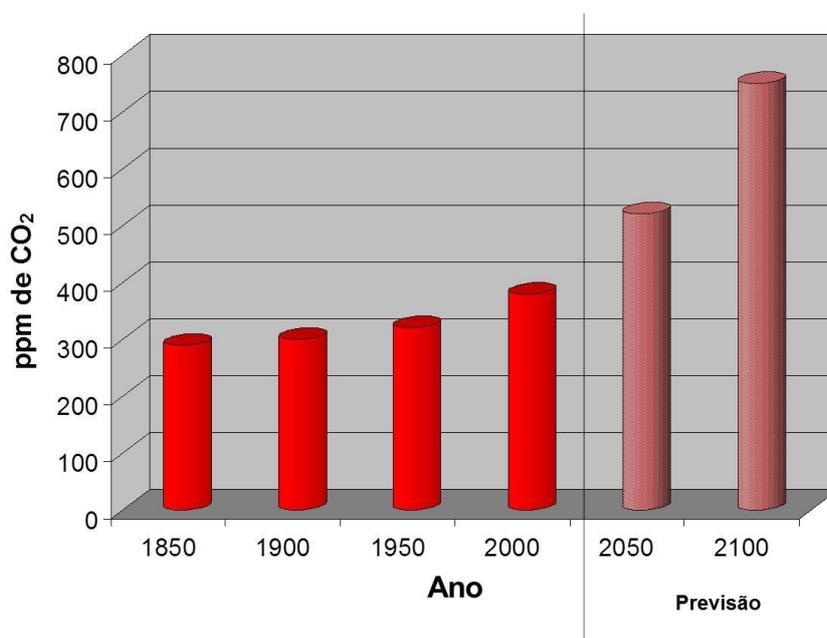


Figura 4. Evolução dos níveis de CO₂ na atmosfera. A previsão corresponde a um cenário de consumo de energia similar ao atual baseado em combustíveis fósseis.

Os números apresentados na Figura 5 evidenciam um inadmissível incremento na concentração de CO₂ atmosférica de 30% nos últimos dois séculos, o que tem obrigado à comunidade internacional a adotar medidas mediante a firma de acordos e protocolos internacionais, tais como o Protocolo de Kyoto em 1998 (Onu, 1998). A CAT (Climate Action Tracker) tem proposto

um objetivo de limitação do aquecimento global a 2 °C, proposta que será colocada em discussão na 21ª Conferência das Partes da Organização das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas a celebrar-se em Paris no fim do mês de novembro de 2015.

As consequências do aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera já são evidentes em todo o planeta. O ano de 2015, apesar de não ter acabado, já tem sido reconhecido como o mais quente da história em muitos pontos do planeta, como por exemplo, o Brasil (Globo, 2015). A este panorama deve agregar-se o fato do incipiente desenvolvimento de algumas economias, a Índia e a China, que totalizam mais de um terço da população mundial, encontrando-se em contínuo desenvolvimento. Pelo baixo nível de desenvolvimento tecnológico, estas economias requerem enormes consumos de recursos fósseis, complicando ainda mais o cenário energético. Desta forma, é necessário vencer três desafios fundamentais: satisfazer as necessidades dos países em vias de desenvolvimento, o esgotamento dos recursos fósseis e a ameaça do aquecimento global provocada pelo consumo massivo de fontes fósseis. A resposta a este desafio será encontrar fontes alternativas ante um cenário de duração limitada, instável e marcadamente poluente.

A comunidade científica, junto com importantes organismos econômicos, sugere a derivação à economia do hidrogênio, o chamado também combustível eterno, o elemento mais simples e comum do universo. A economia do hidrogênio é um projeto em longo prazo para mudar o atual cenário energético a outro que combinará com a limpeza do hidrogênio obtido a partir de processos nos que não existirão ou serão mínimas as emissões de dióxido de carbono, junto com a eficiência das células a combustível como sistema para produzir eletricidade e calor (Conte e Ronchetti, 2013). No entanto, fica o interrogante do tempo necessário até chegar a um sistema econômico exclusivamente baseado no hidrogênio (Ball e Weeda, 2016). Algumas vantagens associadas à tecnologia do hidrogênio são enumeradas a seguir:

- Fornecimento de energia renovável ao mercado energético. Esta vantagem se baseia no fato do hidrogênio ser um vetor energético, o que permitiria associar a produção irregular das energias renováveis ao hidrogênio. Em caso de produção acima da demanda, o excesso poderia ser armazenado na forma de hidrogênio, o qual, em momentos de déficit de produção pode ser transformado em eletricidade nas células a combustível.
- Movimento mais eficiente de grandes quantidades de energia ao redor do mundo.
- Completa disponibilidade de calor e energia para atividades domésticas a pequena escala, como consequência da descentralização da energia.
- Liberação das provisões de energia mundial respeito à dependência do atual monopólio dos combustíveis fósseis.
- Redução na escala dos sistemas de fornecimento para cobrir as necessidades locais, com a conseguinte redução dos problemas de sobrecarga de linhas.
- Menor limitação ambiental sobre a quantidade de energia que poderia ser utilizada.
- Crescimento econômico, desenvolvimento e criação de empregos em diversas áreas, desde o setor rural na produção de combustíveis renováveis até em áreas urbanas com diversas aplicações industriais.
- Redução da contaminação do lençol freático e contaminação da camada de ozônio pelos automóveis.
- Redução do lixo tóxico causado pelas baterias e pilhas. As micro-células a combustível são potenciais substitutos das baterias e pilhas usadas em muitos tipos de equipamentos eletrônicos. Além do melhor desempenho que as células já oferecem, elas podem reduzir a quantidade de baterias jogadas no lixo e que contaminam os aterros sanitários e lençóis freáticos.
- Redução da emissão de partículas na atmosfera, como fumaça e fuligem, que ocasionam problemas respiratórios na população.

A utilização em massa das tecnologias do hidrogênio, como por exemplo, as células a combustível, resulta em oportunidade de desenvolvimento econômico e social. A adoção desta tecnologia abre novos mercados para as indústrias de alta qualificação, fabricantes de componentes, integradores de sistemas, fornecedores, comerciantes, empresas de manutenção e criação de empregos em diversas áreas.

No entanto, a chamada economia do hidrogênio apresenta algumas limitações que devem ser superadas. O primeiro que surge é o fato do hidrogênio ser um vetor energético, não estando disponível na natureza, tendo de ser obtido de uma fonte primária que o contenha, isso faz com que seu custo aumente, atualmente, a valores não competitivos comercialmente para fins energéticos em grande escala. Outros pontos críticos são a segurança em seu manuseio, armazenamento e transporte, como também o desenvolvimento e preço das células a combustível. O debate é amplo e necessário, as vezes controverso, mas está aberto à discussão, não só da comunidade científica, como também na comunidade política de geração de energia limpa e por responsáveis pelas ações estratégicas de empresários do setor.

Para superar estas limitações, a comunidade científica, em sintonia com múltiplos órgãos internacionais (governos, instituições públicas, companhias) estão trabalhando arduamente para a melhoria nos processos que envolvem energia a partir do hidrogênio e geração de energia limpa. Notáveis avanços são quase reportados dia após dia em áreas de produção, como por exemplo, com ajuda das energias renováveis, como a eólica, fotovoltaica, hidráulica, geotérmica, mediante as quais será possível eletrolisar as moléculas de água. Também se estuda a produção a partir da gaseificação da biomassa, e outros métodos como processos fitobiológicos e ciclos termoquímicos (Abdin *et al.*, 2015). Em termos de armazenagem, há trabalhos de pesquisa no desenvolvimento de tanques de alta pressão, adsorventes porosos e hidretos metálicos, os quais permitem armazenar quantidades suficientes de hidrogênio em espaços reduzidos (Niaz *et al.*, 2015). Na área de aproveitamento energético nas células a combustível, procuram-se materiais alternativos que abaratem custos e aumentem a fiabilidade (El-Hawary, 2014; Authayanun *et al.*, 2015; Wang, 2015). Finalmente, no âmbito da segurança, a solução passa pela adoção de normativas de segurança específicas diferentes às que se

adotam atualmente com os combustíveis convencionais, tais como gasolina, butano ou gás natural (Cipriani *et al.*, 2014; Dutta, 2014).

No Brasil, cujos recursos naturais renováveis são abundantes e cuja matriz energética possui elevada participação de fontes energéticas renováveis, o desenvolvimento de tecnologias para a economia do hidrogênio certamente poderia contribuir para uma utilização mais eficiente dessas fontes energéticas, além de possibilitar uma participação importante no mercado mundial de equipamentos e serviços relacionados às energias renováveis e ao hidrogênio. Dessa forma, o engajamento do país na corrida para a implantação da economia do hidrogênio é altamente estratégico dos pontos de vista econômico, tecnológico e ambiental (Franco *et al.*, 2008; Do Sacramento *et al.*, 2013; Moreira *et al.*, 2013).

Como já mencionado, o hidrogênio por não ser encontrado livre na natureza, deve ser produzido a partir de um insumo químico que possua esse elemento, como a água ou os hidrocarbonetos, e uma fonte de energia térmica e/ou elétrica, que podem ou não ser renováveis. Segundo E. P. Silva – 2008, sua obtenção a partir de fontes fósseis, como derivados de petróleo, carvão e gás natural, representa uma forma impactante desses energéticos, enquanto que a partir de fontes renováveis, como a hidroeletricidade e a biomassa, representa uma das formas menos agressivas ao meio ambiente. Quando utilizado em motores de combustão interna ou turbinas, apesar das menores emissões de poluentes e nenhuma emissão de gás carbônico, o hidrogênio não apresenta ganhos de eficiência em relação aos combustíveis tradicionais. Porém, quando empregados em células a combustível, além de emissões quase desprezíveis o Hidrogênio pode ser empregado com até aproximadamente 50% de eficiência.

Um último aspecto importante no olhar às tecnologias do hidrogênio é a análise da situação no Brasil em termos de investimentos que vem sendo realizados, mesmo ainda não sendo suficientes, o caminho para um futuro com energia limpa vem se abrindo. A última chamada nesta linha de pesquisa foi realizada no ano 2013 pela chamada MCTI/CNPq Nº 55/2013, oferecendo um apoio financeiro de R\$ 6,5 milhões voltados à formação de recursos humanos, pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I) em hidrogênio e células a combustível. A chamada esteve relacionada com as ações desenvolvidas

no âmbito do Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a economia do hidrogênio – ProH2 (http://www.cnpq.br/web/guest/chamadas-publicas?p_p_id=resultadosportlet_WAR_resultadoscnpqportlet_INSTANCE_0ZaM&filtro=resultados&detalha=chamadaDivulgada&idDivulgacao=3801), assim como já existiram programas antigos como o Programa Brasileiro de Células a Combustível, promovido pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (<http://finep.gov.br/images/a-finep/fontes-de-orcamento/fundos-setoriais/ct-energ/programa-brasileiro-de-celulas-a-combustivel.pdf>) da FINEP para o crescimento e potenciação das tecnologias do hidrogênio.

2.2 Formas de Obtenção do Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante do universo. Algumas das suas propriedades físicas mais importantes se encontram recolhidas na

Tabela 1 (<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/h.htm>).

Nome, símbolo, número	Hidrogênio, H, 1
Série química	Não metal
Grupo	1
Densidade	0,0899 kg/m ³ (CNTP)
Ponto de fusão	14,025 K
Ponto de ebulição	20,268 K
Calor específico	14.304 J/(kg K)
Condutividade elétrica	10 ⁶ S/cm
Condutividade térmica	0,1815 W/(m K)

O átomo de hidrogênio não é estável e requer outro para estabilizar-se, o que pode ser alcançado de duas formas: 1). Compartilhando um elétron, por

intermédio de ligação molecular, ou 2). Recebendo um elétron por intermédio de ligação iônica com um elemento da família ou grupo dos metais. Um exemplo do primeiro tipo seriam as moléculas de H_2O e NH_3 . Dentro do segundo tipo se enquadram todos os hidretos metálicos. O hidrogênio possui três isótopos diferentes, ^1H , ^2H e ^3H (prótio, deutério e trítio), sendo o primeiro o mais comum de todos. O hidrogênio como tal não se encontra na forma monoatômica, senão combinado com outro átomo formando o gás biatômico H_2 . Este é um gás incolor, o que dificulta sua detecção e gera uma chama invisível, é inodoro e insípido, condutor da eletricidade, e devido a sua baixa densidade, trata-se de um elemento extremamente leve, não sendo retido pela ação do campo gravitacional terrestre.

Essa leveza acarreta o problema de não existir livre na natureza, fazendo-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que permitam sua obtenção. A Tabela 2 apresenta as principais vias de produção do combustível hidrogênio, indicando os processos, as matérias primas utilizadas, a fonte de energia para conseguir a quebra das ligações existentes nas diferentes moléculas de partida para liberar ao hidrogênio e os possíveis poluentes emitidos (Lang *et al.*, 2011; Kalamaras e Efstathiou, 2013).

Tabela 2. Processos utilizados para a produção de H₂ (matérias primas, fontes de energia e emissões também detalhadas).

MÉTODO	PROCESSO	MATÉRIA-PRIMA	ENERGIA	EMISSÕES
TÉRMICO	Reforma	Gás Natural	Vapor a alta temperatura	Dióxido de Carbono
	Hidrólise termoquímica	Água	Calor proveniente da energia nuclear	Sem emissões
	Gaseificação	Carvão, biomassa	Vapor, oxigênio, calor e pressão	CO, CO ₂
	Pirólise	Biomassa	Vapor a temperatura média	CO, CO ₂ , O ₂
ELÉTRICO	Eletrólise	Água	Eletricidade	Consoante a energia primária utilizada
	Foto eletroquímica	Água	Luz Solar	Sem emissões
BIOLÓGICO	Fotobiológico	Água e algas	Luz solar	Sem emissões
	Digestão anaeróbia	Biomassa	Calor	Sem emissões
	Fermentação	Biomassa	Calor	CO, CO ₂ , CH ₄ , ¹

¹.Outros óxidos dependendo da biomassa utilizada

A Figura 5 resume de forma esquemática as formas de produção de hidrogênio, assim como seu posterior aproveitamento para produção de energia nas células a combustível.

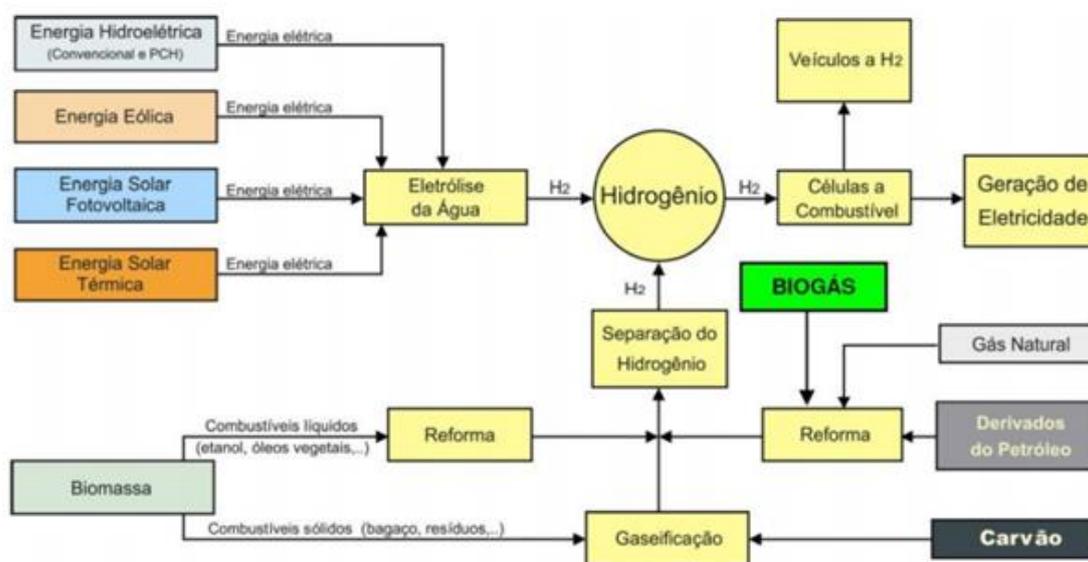


Figura 5. Esquema das principais de obtenção e aproveitamento do hidrogênio como vetor energético (Fonte: Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio).

A seguir serão descritas as duas tecnologias mais utilizadas e com maior grau de maturidade, a reforma catalítica a vapor de hidrocarbonetos e a eletrólise da água.

2.2.1 Reforma a Vapor

A reforma a vapor é o método mais utilizado para a produção de H_2 , podendo fornecer produtos com altas concentrações de H_2 (mais de 70% em volume seco) (Tsuru *et al.*, 2004; Chapter 2 - Hydrogen, 2012; Mironova *et al.*, 2014). A eficiência da reforma é relacionada com as propriedades físico-químicas do combustível, a pressão e temperatura do processo, as características do reformador e a relação entre a quantidade de combustível utilizado e a quantidade de água. O método utilizado depende das características do combustível utilizado como alimento e da pureza necessária de hidrogênio. De fato, é este parâmetro quem define a tecnologia a usar. Além do próprio sistema de reforma, às vezes é necessário acoplá-lo a sistemas auxiliares para aumentar a pureza do H_2 , cujos fins são a remoção de CO e CO_2 . Também são necessários pré-tratamentos como a dessulfurização do combustível no caso de serem utilizadas frações do petróleo para a reforma, já que o enxofre (S) é um dos principais venenos do processo.

A importância dos parâmetros operacionais foi retratada em vários trabalhos. É importante controlar a transmissão de calor, a cinética da reação e as condições fluidodinâmicas do sistema (Jorge *et al.*, 1999; Piña *et al.*, 2001; Chein *et al.*, 2012). Outro parâmetro fundamental é a velocidade de envenenamento dos catalisadores experimentado por deposição de C e formação de coque (Trimm, 1997), sendo considerada que a razão O/C (procedendo o oxigênio da água) é fundamental para controlar a formação de coque sobre o suporte. Ahmed e Krumpelt (Ahmed e Krumpelt, 2001) demonstraram no seu estudo que a eficiência do processo de reformando se vê influenciada pela razão atômica H/C, tal como eles mesmos resumiram na Figura 6 a seguir será discutido o processo de reforma a vapor com diferentes combustíveis.

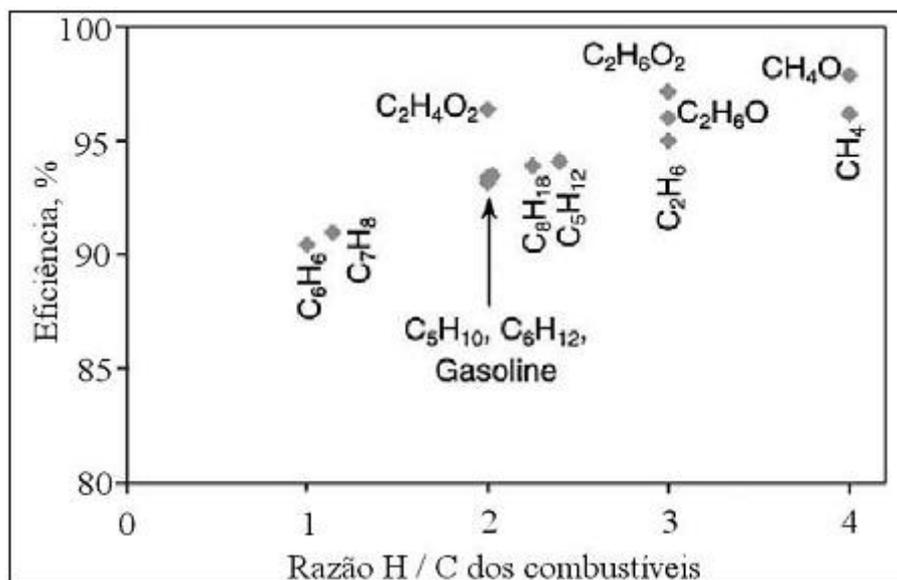
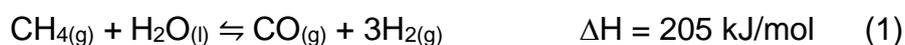


Figura 6. O efeito da razão atômica hidrogênio/carbono de um combustível na eficiência teórica máxima de um reformador de combustíveis (tomada do próprio trabalho).

2.2.1.1 Reforma a Vapor de Gás Natural

O gás natural é composto por metano na sua grande maioria (84%), possuindo percentagens menores de outros componentes como etano, propano, butano, dióxido de carbono e nitrogênio. Este combustível heterogêneo é, de fato, o principal utilizado nos processos de reforma catalítica, até o ponto de cobrir uma fração elevada da produção de hidrogênio a escala industrial (<http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming>).

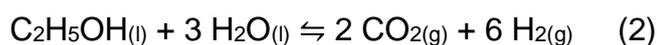
O processo é definido pela reação apresentada na Equação 1. Como pode ser observado, trata-se de uma reação endotérmica em que é fundamental a manutenção da temperatura para poder garantir uma velocidade de reação aceitável e deslocar a reação no sentido desejado. Um catalisador muito típico deste processo é o níquel (Seo *et al.*, 2009; Park *et al.*, 2015).



A formação de hidrogênio a partir do metano é praticável a partir de 622°C a pressão atmosférica. A constante de equilíbrio, calculada a partir de ΔG^0 indica uma forte dependência térmica, aumentando de 0,49 a 600°C para 11,81 a 700°C. Para o etano, a partir de 480°C, é possível a produção de hidrogênio, aumentando a constante de equilíbrio de 0,80 a 475°C para 190 a 550°C. Sosa et al. (2003) analisaram um reformador a vapor de gás natural, onde a vazão mássica do gás é de 54 Nm³/h, a temperatura de reforma igual a 800°C e a pressão de operação igual a 1 atm. O hidrogênio compõe 53% da vazão mássica total dos produtos da reforma, sendo altamente dependente das temperaturas, estas altamente dependentes do grau de avanço da reforma. Se a pressão aumenta, a eficiência diminui. As temperaturas altas, ao contrário, aumentam a eficiência da reforma, podendo atingir a rendimentos de produção de hidrogênio próximos a 100% se estas forem superiores a 1000°C.

2.2.2 Reforma a Vapor de Etanol

A reforma a vapor de etanol está definida pela equação 2, com uma entalpia de reação de aproximadamente 30 kJ/mol.



A atividade dos catalisadores envolvidos no processo de produção de hidrogênio mediante reforma de etanol depende da natureza do metal utilizado e do suporte, do precursor utilizado e o método de preparação do catalisador, além de promotores da reação, e evidentemente, as condições reativas, tais com a relação molar etanol:água, temperatura e velocidade espacial do reator. Entre os metais mais ativos utilizados, destaca-se ao níquel, com adição de Cu para promover a atividade catalítica em termos de deslocamento necessário para reação de água:gás intermediária que ocorre no processo ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$). O suporte mais comumente utilizado é $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a qual, pela sua natureza ácida, favorece o processo de desidratação do etanol, formação de etileno e subsequente de coque. Para vencer esta limitação, tem-se proposto o uso de óxidos de natureza básica como CeO_2 , MgO , La_2O_3 , etc., misturados com alumina para neutralizar a acidez desta. A maioria dos catalisadores preparados por impregnação e método sol-gel apresentam uma ótima

conversão de etanol e seletividade à produção de hidrogênio. Em geral, altas temperaturas e razões água:etanol favorecem a conversão de etanol e a seletividade para a produção de hidrogênio, enquanto altas pressões desfavorecem o processo (Bshish *et al.*, 2011; De-Souza *et al.*, 2013; Contreras *et al.*, 2014).

2.2.3 Reforma a Vapor de Metanol

A reação global do processo de reforma catalítica de metanol é apresentada na equação 3. Este processo possui uma entalpia de reação de 20 kJ/mol.



Para o processo com metanol, o catalisador mais utilizado é o paládio ou ligas derivadas deste para temperaturas abaixo de 300 °C. Como processo endotérmico, a reforma é favorecida com a temperatura. No entanto, por ser uma molécula mais simples, é possível realizar a reforma a temperaturas inferiores ao caso do etanol, evitando-se desta forma a formação do coque veneno. Aumentando a pressão também aumenta as atividades do catalisador, porém, reduz-se a conversão do metanol.

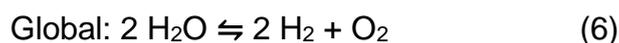
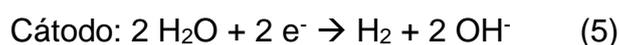
2.3 Eletrólise da Água

A eletrólise (do grego, eletro = eletricidade e lise = decomposição) é um processo que separa os elementos químicos de um composto através do uso da eletricidade. Ocorrendo primeiro a decomposição (ionização ou dissociação) do composto em íons e, posteriormente, com a passagem de uma corrente contínua, são obtidos os elementos químicos. Em muitos casos, dependendo da substância a ser eletrolisada e do meio em que ela ocorre, pode-se formar além de elementos, novos compostos. O processo da eletrólise é uma reação de oxi-redução sendo, portanto, um fenômeno físico-químico não espontâneo devido à necessidade de energia para que o mesmo ocorra (Ursua *et al.*, 2012;

Mergel *et al.*, 2014). A seguir são listados os tipos mais importantes de eletrólise disponíveis.

A forma mais comum de ser realizada a eletrólise da água é mediante o processo alcalino, o qual vem sendo praticado desde o início do século XX. Entre 1920 e o final da década de 30, um grande número de projetos diferenciados de eletrolisadores de grande porte foram desenvolvidos, levando à construção de plantas de 20 a 25.000 m³/h de hidrogênio. Estas funcionavam através da utilização de energia hidroelétrica de baixo custo, no Canadá, na Noruega e em outras localidades, para suprir a produção de amônia para fertilizantes nitrogenados.

Denomina-se eletrólise da água o processo eletroquímico de dissociação da água, onde os produtos finais das reações desencadeadas são hidrogênio e oxigênio moleculares. Com a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos (cátodo e ânodo) e com a existência entre eles de um meio condutor iônico líquido (solução aquosa ácida ou básica) ou sólido (membranas poliméricas ou cerâmicas permiônicas), esta decomposição é realizada através do fornecimento de corrente contínua por uma fonte de energia elétrica. Quando se aplica a força eletromotriz acima de um determinado potencial mínimo, há passagem de corrente entre os eletrodos, desencadeando as reações eletrolíticas para evolução de hidrogênio no cátodo (redução) e oxigênio no ânodo (oxidação). Para o caso do meio básico, as semirreações a acontecer no ânodo e no cátodo, bem como a reação global são apresentadas nas equações 4-6.



Para o processo eletrolítico acontecer é necessário a aplicação de um sobrepotencial que conduza a velocidade de reação (e, portanto, de produção de hidrogênio) suficientemente altas para produzir grandes quantidades de hidrogênio.

Os eletrolisadores alcalinos podem ser construídos para operar a pressão atmosférica, no arranjo de placas monopolares, na construção mais simples

possível, com os eletrodos terminais e o eletrólito alcalino separando-os. Já nos sistemas pressurizados, é comum trabalhar com placas bipolares em configuração de reator de filtro prensa. Os sistemas bipolares são mais compactos e eficientes que os monoplares, além de ter um desempenho maior. No entanto, nos sistemas com placas bipolares apresentam correntes parasitas nos separadores aonde se encontra o eletrólito, levando a uma redução da eficiência do sistema. Para evitar este processo, tem-se desenvolvido sistemas mais sofisticados onde é colocada especial atenção aos processos de parada e de volta ao funcionamento.

Um exemplo de um sistema eletrolítica alcalino é o protótipo GHW da companhia Linde AG, capaz de fornecer hidrogênio a 30 bar de pressão. O sistema é montado dentro de um recipiente a pressão e o conjunto de células é baseado na tecnologia de diafragma desenvolvida para substituir ao eletrólito alcalino líquido com espaçadores polimérico para separar os eletrodos (Marini *et al.*, 2012). O próprio conjunto se encontra rodeado pela água alimentada ao processo de eletrólise antes de entrar no eletrolisador, desta forma, a diferença de pressão entre a água alimento e o interior da célula é de apenas alguns mbar. Desta forma também se minimizam os fenômenos de vazamento dentro do próprio conjunto ao ser segurado pela camada exterior. As temperaturas típicas de operação deste sistema são 150 °C com pressões dentre 5 e 30 bar. As correntes geradas pelo sistema chegam até 1 A/cm², três vezes superior aos valores típicos com os eletrolisadores de baixa pressão.

Os outros tipos de eletrolisadores são os de membrana polimérica. Recentemente, (Carmo *et al.*, 2013) realizaram uma extensa revisão desta tecnologia. O primeiro eletrolisador tipo PEM foi desenvolvido pela companhia General Electric em 1960. O conceito original foi estabelecido por Grubb com ajuda de um polímero de poliestireno sulfonado como eletrólito polimérico, o que permitiu construir sistemas compactos, com espessuras de membrana dentre 20 e 300 µm. As membranas mais convencionalmente utilizadas para este tipo de sistemas são as comerciais Nafion[®] (Dupont) e Fumapem[®] (Fumatech).

Os aspectos positivos destes sistemas é a possibilidade de trabalhar com altas densidades de corrente de até 2 A/cm², reduzindo os custos operacionais e totais do sistema. As perdas ôhmicas com este tipo de sistemas são

minimizadas comparados com outro tipo de sistemas, permitindo atingir maiores densidades de corrente comparado com os eletrolisadores alcalinos. Em geral, estes sistemas apresentam baixos níveis de cruzamento através da membrana, maximizando a pureza do hidrogênio e permitindo operar em amplas faixas de corrente. Ademais, a resposta do sistema é muito rápida ante mudanças na densidade de corrente. Isto, de fato, maximiza a eficiência do sistema.

O uso do eletrólito sólido permite projetar sistemas compactos com propriedades estruturais resistentes, nas quais podem ser alcançadas altas pressões operacionais, de até 350 bar. Isto permite fornecer hidrogênio a alta pressão, reduzindo os custos de compressão para compressão e armazenamento de hidrogênio. A operação a alta pressão também minimiza os fenômenos de expansão e desidratação do eletrólito, preservando a camada catalítica.

As desvantagens deste sistema se derivam da operação a altas pressões, o que pode resultar em fenômenos de cruzamento de hidrogênio, fazendo necessário o uso de membranas poliméricas mais grossas. Em alguns casos é necessário adicionar outros elementos, tais como *fillers* inorgânicos para reduzir o cruzamento, porém, isto resulta em uma perda de condutividade. A minimização deste cruzamento é fundamental para evitar que surjam condições operativas perigosas.

O uso de membranas de troca protônica faz necessário o uso de materiais com resistência a baixos pH (aprox. 2), mas que também suportem altos sobrepotenciais (até 2 V), especialmente a altas densidades de corrente. Essa resistência à corrosão é compartilhada pelos coletores de corrente e os pratos separadores. São poucos os materiais que cumprem estes pré-requisitos, limitando-se apenas ao uso de metais nobres e, portanto, caros e escassos como a platina, o irídio e o rutênio, com pratos coletores e separadores baseados em titânio. A Tabela 3 compara as principais características dos dois sistemas. Como pode ser observado, o principal obstáculo que encontram os sistemas de membrana polimérica é o limitado número de horas operativo quando comparada à mais estabelecida tecnologia dos eletrolisadores alcalinos.

Tabela 3. Principais especificações dos sistemas de eletrólise alcalina e de membrana polimérica.

Especificações	Eletrólise alcalina	Eletrólise com membrana polimérica
Temperatura / °C	60-80	50-80
Pressão / bar	< 30	< 30
Densidade de corrente / mA cm ⁻²	0,2-0,4	0,6-2
Voltagem de célula	1,8-2,4	1,8-2,2
Densidade de potência / mW cm ⁻²	<1	< 4,4
Eficiência de voltagem	62-82	67-82
Consumo energético específico / kW h Nm ⁻³	4,2-5,9	4,2-5,6
Tempos de vida / horas	<90.000	<20.000
Velocidade de corrosão / μV h ⁻¹	< 3	< 14

2.4 Eletrólise ou reforma eletroquímica de álcoois

Uma alternativa ao processo de eletrólise convencional é a eletrólise dos álcoois. Como discutido na seção anterior, um grande problema que apresenta a eletrólise da água é o elevado consumo energético derivado da quebra da molécula de água, o que leva à necessidade de altos sobrepotenciais para o processo acontecer. Já nos álcoois, parte da energia necessária é fornecida pela própria molécula orgânica. Este processo já tem sido implementado para diversos álcoois, como o metanol (Sasikumar *et al.*, 2008; Cloutier e Wilkinson, 2010; Uhm *et al.*, 2012; Tuomi *et al.*, 2013), etanol (Caravaca *et al.*, 2012; Caravaca *et al.*, 2013; Lamy *et al.*, 2014), ácido fórmico (Lamy *et al.*, 2012), etilenoglicol (De Lucas-Consuegra *et al.*, 2014) e glicerol (Marshall e Haverkamp, 2008; Kongjao *et al.*, 2011; De Paula *et al.*, 2014). Este processo permite o uso dos sistemas convencionais de células a combustível de membrana polimérica, onde em lugar de ocorrer a clássica reação de redução

de oxigênio no cátodo tem lugar a redução de água para gerar hidrogênio. O processo de oxidação do álcool produz CO_2 , no entanto, se for utilizado um bio-álcool como combustível seria possível obter um sistema com um impacto ambiental reduzido já que o dióxido de carbono poderia ser recapturado pelas plantas. Além disto, hidrogênio puro é produzido com exclusividade no cátodo, eliminando a necessidade de sistemas de purificação de hidrogênio.

No caso do etanol, a Figura 7 apresenta um esquema simplificado do sistema junto com as semi-reações que acontecem tanto no lado anódico quanto no lado catódico. Como mencionado, o mais interessante deste dispositivo é a possibilidade obter hidrogênio puro na corrente catódica que pode ser separado posteriormente.

Em termos dos componentes necessários para este sistema, a estrutura dele é baseada nas células a combustível de etanol direto, com a presença de um catalisador anódico, geralmente de platina com a presença de um segundo metal que auxilie na eletroxidação do combustível para melhorar o desempenho do sistema, sendo o padrão $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{C}$ (Coutanceau *et al.*, 2008; Rao *et al.*, 2014); um eletrólito polimérico, geralmente membranas de Nafion[®], já que estas possuem uma ótima condutividade protônica, resistência mecânica, térmica e química, e uma baixa permeabilidade aos compostos envolvidos no reformador eletroquímico (Brouzgou *et al.*, 2013); e finalmente um catalisador catódico que permita acelerar a reação de redução da água, sendo utilizada a platina como material padrão para este processo (Badwal *et al.*, 2015).

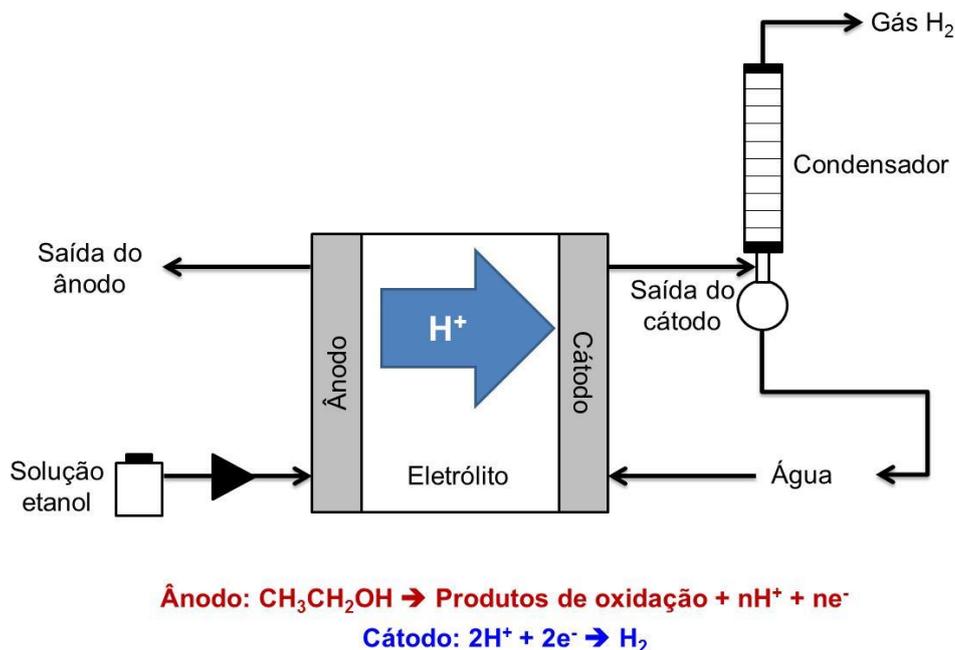


Figura 7. Esquema de reformador eletrolítico de etanol.

As condições de operação mais típicas deste tipo de sistemas é a operação a temperaturas dentre 60 e 90 °C, nunca superiores para não deteriorar à membrana polimérica, nem inferiores já que resultaria perdas à cinética do processo. Recomenda-se o uso de uma concentração de etanol não superior a 2 mol.L⁻¹ para evitar um cruzamento excessivo do combustível ao cátodo, o que resulta em uma perda de eficiência por despolarização do cátodo, além da aparição de traços de CO₂ no hidrogênio como consequência da oxidação do etanol neste. Em geral, considera-se como concentração padrão uma concentração 1 mol.L⁻¹ de etanol.

Na literatura, são poucos os trabalhos encontrados para aplicação de geração de hidrogênio com etanol através da eletroreforma, sendo os mais relevantes os apresentados pelo grupo do Prof. de Lucas-Consuegra (Caravaca *et al.*, 2012; Caravaca *et al.*, 2013; Gutiérrez-Guerra *et al.*, 2015). No entanto, estes trabalhos já servem como ponto de partida para ter dados que permitam eventualmente projetar sistemas desta natureza.

3 Objetivo

O objetivo do presente trabalho é realizar um pré-projeto de um sistema de reforma eletroquímica de etanol, desde o próprio reformador e os sistemas auxiliares necessários para a montagem de uma estação de reposição de tanques de hidrogênio. Os componentes a projetar, de acordo com o esquema apresentado na Figura 1 (mostrada novamente a seguir), serão:

- 1 Reformador eletroquímico.
- 2 Bomba de alimentação da corrente de etanol.
- 3 Separador dos produtos obtidos no ânodo.
- 4 Bomba de recirculação.
- 5 Bomba alimento ao compartimento catódico.
- 6 Separador dos produtos do cátodo.
- 7 Bomba de recirculação da água.
- 8 Compressor do hidrogênio.

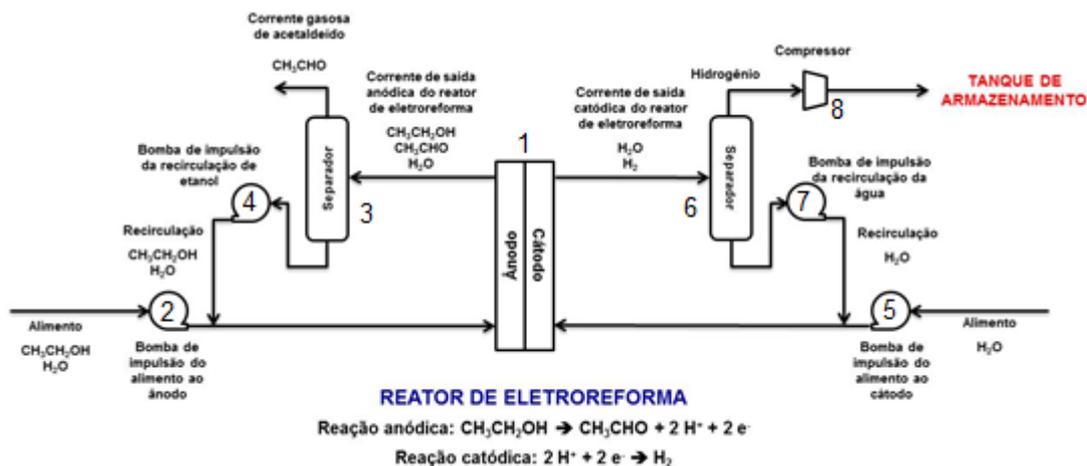


Figura 1. Esquema do sistema de reforma eletroquímica de etanol proposto.

4 Resultados e discussão

4.1 Bases de cálculo

A seguir serão apresentados os cálculos para projetar os diferentes componentes necessários para montar uma estação de reabastecimento de hidrogênio. Como base de cálculo, é considerada a possibilidade de enchimento de um cilindro de H₂ que poderia ser utilizado em um carro elétrico funcionando com célula a combustível. Consideremos também um tempo de enchimento do cilindro de hidrogênio de 8 horas, correspondente à jornada laboral tradicional, tempo em que um cilindro reserva se encontraria acoplado ao sistema de abastecimento de hidrogênio até completar a carga. Consideremos um tanque de hidrogênio de tipo IV, fabricado em fibra de carbono com um protetor polimérico (http://www.storhy.net/train-in/PDF-TI/Poster/Poster_1.pdf). Este tipo de tanque se caracteriza por poder trabalhar até pressões de 70 MPa, valor que será considerado no cálculo da pressão, e será assumido para os cálculos um valor padrão de 40 L de capacidade (De Miguel *et al.*, 2015). Com essas características, é possível estimar o número de mols de hidrogênio que caberão dentro do tanque apenas aplicando uma equação de estado, como a apresentada a seguir na equação 7, onde P é a pressão do gás, V é o volume que ocupa, z é o coeficiente de compressibilidade, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

$$P V = z n R T \quad (7)$$

Para o caso do hidrogênio, é possível encontrar na literatura dados deste coeficiente. Segundo dados tabelados pela Associação Espanhola do Hidrogênio, o fator de compressibilidade do hidrogênio para uma pressão de 700 bar é 1,489. Desta forma é possível estimar o número de mols armazenados no tanque, resultados em um valor de **769, 5 mols aproximados de hidrogênio**. Para um tempo de enchimento do tanque de 8 horas, a vazão molar de hidrogênio necessária será de **0,0267 mols de H₂/s**. Esta será a vazão de hidrogênio que nosso reformador eletroquímico deverá proporcionar.

4.2 Dimensionamento do sistema de reforma eletroquímica

Para realizar o dimensionamento do sistema de reforma tomaremos em primeiro lugar em consideração alguns números de referência dos sistemas de células a combustível de membrana polimérica. A empresa brasileira Novocell (<http://www.novocell.ind.br/>) é fornecedora de materiais para célula a combustível. Na sua página web, encontra-se facilmente as características dos componentes vendidos, sendo um deles arranjos de membrana eletrodo (chamadas MEA em inglês, *Membrane Electrode Assembly*) de tamanho máximo de 250 cm². Neste momento será necessário conhecer a performance do sistema de eletroreforma do etanol. Atendendo aos últimos resultados apresentados no trabalho de De la Osa (De La Osa *et al.*, 2015). De acordo com dados apresentados pelos próprios autores, para uma temperatura de operação de 90 °C, o sistema apresenta uma densidade de corrente de 0,25 A/cm², com uma voltagem do sistema de eletroreforma de 1,1 V. Com esta densidade de corrente, para uma célula de 250 cm², a corrente gerada será 62,5 A. Aplicado a lei de Faraday, definida na Equação 8, será possível calcular a vazão molar de H₂ produzida por uma unidade do reformador eletroquímico (n), em função da constante de Faraday (F), do número de elétrons trocados na reação eletroquímica (z = 2 para a redução dos prótons) e da própria corrente do eletrolisador (I).

$$n = \frac{I}{zF} \quad (8)$$

Segundo os dados fornecidos por De la Osa e col., a **vazão molar de hidrogênio por arranjo é 0,324 mmol/s de H₂**, insuficiente para o sistema de abastecimento. Portanto, será necessário colocar mais dispositivos. Neste sentido, existe a alternativa de dispor a sequência de arranjos em série ou em paralelo. Se colocados em série, adicionam-se as voltagens do sistema, mantendo-se igual a densidade de corrente para cada célula (0,25 A/cm²). Já em paralelo, mantém-se constante a voltagem do sistema (fixo em 1,1 V) e se adicionariam as densidades de corrente. Em termos práticos, é mais

interessante trabalhar em série que em paralelo, já que a adição de correntes repercute em uma corrente global do sistema maior. Isto se traduz em maiores perdas de calor associadas às resistências do sistema ($Q = 0,24 I^2 R$, onde Q é o calor dissipado em cal e R é a resistência do sistema). Desta forma, opta-se neste trabalho pela associação de arranjos em série formando um conjunto de células dentro do reformador eletroquímico. Fazendo o quociente entre a vazão de H_2 necessária e a fornecida por cada arranjo, chega-se a um **número de células necessárias de 83 (82,4) unidades** que serão colocadas em série. Isto, por outro lado, leva a uma **voltagem total nos terminais de $83 \times 1,1 V = 91,3 V$** . A **potência** do equipamento necessária é de **5,7 kW**. Com base no catálogo da empresa Novocell, fabricante brasileiro de bancadas para células a combustível, seria recomendável a aquisição de um modelo com um potencial nominal de até 10 kW, já que o formato anterior apenas possui uma potência nominal de 5kW, insuficiente para o eletrolisador (<http://www.novocell.ind.br/pt/produtos/bancadas/celulas-combustivel>).

Para a alimentação deste eletrolisador pode ser utilizado a energia solar fotovoltaica, sugerindo-se então o uso de painéis solares fotovoltaicos em silício monocristalino. A escolha desta tecnologia se faz em base à maturidade e confiabilidade da mesma (Peng *et al.*, 2013). Um valor típico da densidade de potência destas células é 1 kWp por cada 7 m² de painel. Desta forma, para os 5,7 kW necessários, sugere-se o uso de um **painel solar fotovoltaico de Si monocristalino de 40 m²**, aproximadamente 6,35 m x 6,35 m, o que pode ser instalado no telhado de qualquer residência de porte médio padrão.

Dimensionadas as células e as condições de operação, é necessário saber os consumos de reativos assim como as quantidades de produtos geradas.

- a) **Ânodo.** A reação eletroquímica que ocorre no ânodo é a oxidação do etanol a acetaldeído segundo a equação 9.



Em base a estequiometria da reação, cada mol de etanol consumido dá lugar a um mol de acetaldeído. O número de elétrons trocados na reação são 2, de forma que aplicando a equação 8, sabendo que a densidade de

corrente é de 62,5 A, é possível estimar um **consumo de etanol de $3,24 \times 10^{-4}$ mol/s por arranjo, resultando em um consumo total de 0,0267 mol/s no eletrolisador**. De la Osa (De La Osa *et al.*, 2015) recomendam o uso de uma concentração de 6 mol/L de etanol, e no sistema, para uma célula de 6,25 cm², sugerem uma vazão de alimentação ao ânodo de 1mL/min. Extrapolando este resultado para o sistema proposto, para uma área de 250 cm², a vazão correspondente é de 40mL/min, ou seja, 2,4L/h. Sabendo que o sistema dispõe de 83 células, a **vazão de solução de etanol correspondente é de 199,2 L/h de solução 6 mol/L de etanol**. Isto se corresponderia com uma vazão molar de etanol de 0,332mol/s de etanol, suficientemente acima para garantir o fornecimento do combustível. Após o eletrolisador, deve calcular-se as quantidades de cada espécie. Sabendo que a densidade de uma solução 6mol/L de etanol é 954 kg/m³ (Khattab *et al.*, 2012), conhecendo a massa molar do etanol, 46g/mol e do acetaldeído, 44g/mol, é possível propor os balanços de massa para as espécies envolvidas, etanol, água e acetaldeído (equações 10-12).

$$F_{\text{etanol}}^{\text{saída}} = F_{\text{etanol}}^{\text{entrada}} - 2 \cdot n \cdot F \cdot I \cdot M_{\text{etanol}} \quad (10)$$

$$F_{\text{água}}^{\text{entrada}} = F_{\text{água}}^{\text{saída}} \quad (11)$$

$$F_{\text{acetaldeído}}^{\text{saída}} = 2 \cdot n \cdot F \cdot I \cdot M_{\text{acetaldeído}} \quad (12)$$

Nestas equações, F representa as vazões mássicas de cada componente na entrada ou saída do reformador eletroquímico. O último termo das equações 10 e 12 correspondem ao termo de reação estimado através da lei de Faraday. M_{etanol} e $M_{\text{acetaldeído}}$ são as massas molares do etanol e do acetaldeído, respectivamente, e n é o número de células do conjunto. Em base ao projeto proposto, assume-se que o acetaldeído é completamente retirado no separador e colocado depois do reformador eletroquímico, de forma que não estará presente à entrada da célula, enquanto todo o etanol não reagido é devolvido à célula. A Tabela 4 recolhe as vazões mássicas de cada um dos componentes.

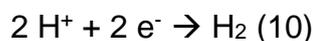
Estas vazões são importantes já que irão fixar a necessidade de reposição do etanol, 4,46 kg/h, correspondente a uma vazão volumétrica de

etanol de 5,65 L/h (densidade do etanol de 0,789 kg/L). Além disto, a vazão de acetaldeído permitirá projetar o separador.

Tabela 4. Vazões antes e depois do reformador eletroquímico para a corrente anódica.

Componente	Vazão mássica de entrada / kg/h	Vazão mássica de saída / kg/h
Etanol	54,98	50,52
Água	135,02	135,02
Acetaldeído	0	4,26

b) **Cátodo.** A reação eletroquímica que ocorre no cátodo é a redução dos prótons a hidrogênio segundo a equação 10.



Como pode ser observado, no cátodo não existe consumo de água, senão apenas geração de gás hidrogênio, com uma vazão molar já estimada de 0,0267 mol/s, ou 0,192 kg/h de H₂. Considerando uma temperatura de saída da corrente gasosa igual à do reator, 90 °C, mediante a equação dos gases ideais, é possível estimar a densidade (ρ) do gás através da equação 11.

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad (11)$$

O valor correspondente da densidade foi de 0,067 kg/m³, de forma que o valor da vazão volumétrica do gás é 2,861 m³/h, vazão de projeto do separador hidrogênio-água do lado catódico.

4.3 Separador líquido-vapor do lado anódico

Este separador tem como objetivo separar a solução de etanol não reagida do acetaldeído, que nas temperaturas de operação do sistema se encontra na

forma de vapor. O projeto deste equipamento se realiza em base a dois critérios:

- Garantir um tempo de residência ao líquido no recipiente.
- Evitar que haja arraste de líquido por parte do vapor.

É comum assignar um tempo de residência ao líquido, para correntes de saída de unidades dentre 5 e 10 minutos (Cabra Dueñas *et al.*, 2010). Para isto é necessário conhecer a vazão volumétrica de líquido procedente. Supondo um resfriamento da corrente de saída do reformador desde 90 °C até 50 °C (valor considerado em função da existência de dados de densidade de soluções etanol-água), e que o acetaldeído, pelo fato de ser um componente volátil (ponto de ebulição normal de 20,2 °C) permanece na fase vapor, enquanto o etanol e a água permanecem na fase líquida, é possível estimar um valor aproximado da densidade da solução de saída em função da fração molar de etanol ($x_{\text{etanol}} = 0,128$) para uma temperatura de 50 °C em um valor de 0,94 kg/L. Com isto, a vazão mássica de líquido de 185,54 kg/h se transformará em 197,4 L/h. Para um tempo de residência de 10 minutos, o **volume necessário do líquido será 32,9 L**. Em geral, estes tanques são projetados para que o líquido ocupe 50% do volume total, o que leva a um **volume de tanque necessário de 65,8 L**.

Para evitar o fenômeno de arraste das gotas de líquido pelo vapor no tanque, é necessário estimar a velocidade limite de arraste, a partir da equação empírica de York, derivada da equação de Stokes (equação 12).

$$v_{\text{limite}} = k \sqrt{\frac{\rho_{\text{líquido}} - \rho_{\text{gás}}}{\rho_{\text{líquido}}}} \quad (12)$$

O parâmetro ρ representa as densidades do líquido e do vapor/gás, enquanto k é uma constante empírica que adota valores dentre 0,10 e 0,35, com um valor típico de 0,23 (Cabra Dueñas *et al.*, 2010). O valor da densidade do acetaldeído em fase vapor é de 1,52 kg/m³ (Patnaik, 2006). Introduzindo os valores da densidade junto com o valor do parâmetro k , chega-se a uma

velocidade limite de 0,23 ft/s, ou 0,07m/s. Para uma vazão volumétrica de acetaldeído de 2,8 m³/h, considerando um fator de proteção de 0,5 na velocidade limite, que passaria a ser de 0,035 m/s, obter-se-ia a superfície transversal seguinte (equação 13).

$$S_{\text{transversal}} = \frac{Q_{\text{acetaldeído}}}{V_{\text{limite}}} = \frac{2,8 \text{ m}^3/\text{h}}{0,035 \text{ m/s}} \cdot \frac{3600 \text{ s/h}}{1} = 0,0222 \text{ m}^2 \quad (13)$$

Este valor, traduzido em diâmetro de tanque ($D = \sqrt{\frac{4S_{\text{transversal}}}{\pi}}$), corresponderia a um valor de 0,168m de diâmetro mínimo de tanque. Para o volume de tanque considerado, tal diâmetro corresponderia com um comprimento de 2,97 m ($L = \frac{4V_{\text{tanque}}}{\pi D^2}$), e conseqüente uma relação L/D de 17,6. Este valor resulta excessivo, apesar de cumprir os requisitos estabelecidos anteriormente. De acordo com Cabra Dueñas e col., valores típicos para recipientes separadores do parâmetro L/D se encontra na faixa de 2 a 5, encontrando-se o ótimo econômico mais próximo dos valores mais elevados. Como valor conservador, será considerada uma razão L/D de 5. Para estimar o diâmetro do tanque em função da relação L/D, aplica-se a equação 14.

$$D = \sqrt[3]{\frac{4V_{\text{tanque}}}{\pi(L/D)}} \quad (14)$$

Para a relação L/D de 5, sabendo que o **volume do tanque é de 0,0658m³**, o valor correspondente do **diâmetro é de 0,256m** e o **comprimento do tanque é 1,27m**. Este diâmetro garante, aliás, que não haverá arraste de gotículas de líquido.

4.4 Projeto do sistema de bombeamento

4.4.1 Bomba de recirculação

Uma vez separado o acetaldeído, produto da solução de etanol, faz-se necessário o bombeamento da solução de volta ao sistema de reforma. Este sistema é necessário devido à perda de pressão experimentada pela solução após passar pelo reformador e pelo separador. Como números de referência será desconsiderada a perda de pressão no separador, enquanto a perda de pressão do reformador será de 0,7 bar. Supondo que a solução atingiu temperatura ambiente após a passagem pelo separador, e de acordo com os dados de Khattab e col., a densidade dessa mistura é de 0,955 kg/L, de forma que a vazão volumétrica a movimentar pela bomba será de 194,28 L/h, ou, 0,19428 m³/h, sendo necessário vencer uma perda de carga de 1 bar (adicionaram-se 0,3 bar para contabilizar perdas de carga que possam surgir nas tubulações). A potência necessária da bomba será estimada pela equação 15, onde W_a é a potência transmitida ao fluido em cv (cavalo-vapor), Q é a vazão em m³/h e ΔP é a diferença de pressão que a bomba deve fornecer em kg/cm². O fator 27,4 corrige as diferenças de unidades para cada variável.

$$W_a = \frac{Q \cdot \Delta P}{27,4} \quad (15)$$

Em base ao valor da vazão volumétrica e da perda de pressão, a **potência necessária da bomba** é de 0,0071 cv, ou, **5,21 W**. Ante uma bomba de tão reduzido tamanho, não é arriscado sugerir que pode ser colocado no sistema uma **bomba peristáltica**, a qual consegue movimentar com precisão vazões menores, comparadas às clássicas centrífugas e de deslocamento positivo.

4.4.2 Bomba dosadora de etanol

Esta bomba apresenta a função de dosar o etanol que está sendo consumido na reação eletroquímica. As condições operativas desta bomba se correspondem com uma vazão volumétrica de 5,65 L/h, com uma diferença de pressão equivalente à bomba de recirculação de 1 bar. Com base nesses valores, o **consumo energético da bomba dosadora de etanol é de 0,15 W**.

Este valor tão pequeno posiciona-se favoravelmente à utilização de uma bomba peristáltica para poder fornecer a vazão necessária com precisão.

4.5 Separador água-hidrogênio

Finalmente, é necessário realizar o projeto do separador hidrogênio-água na corrente de saída do cátodo. O critério de projeto será o mesmo que no caso do separador da seção 4.3, através da manutenção de um tempo de detenção do líquido e a garantia de não existir arraste de líquido por parte do gás hidrogênio. De la Osa (De La Osa *et al.*, 2015) recomendam o uso de uma vazão de água para garantir a hidratação da membrana de Nafion® de 10 mL/h de água para uma área ativa de 6,25 cm². Extrapolando para uma área de 250 cm², e levando em consideração que o número de arranjos é 83, chega-se a uma vazão circulante de água de 33,2 L/h. Com base no critério de um tempo de detenção do líquido de 10 minutos, o volume de líquido no tanque deve ser de 5,53 L. Assumindo que o líquido ocupa o 50% do **volume total** do tanque, este deve ter um volume total de **11,06 L**. Para uma razão L/D de 5, o diâmetro do tanque separador corresponderia a um valor de **0,141 m de diâmetro e um comprimento de 0,706 m**. A velocidade de circulação do gás ao longo do separador seria de 0,051 m/s para uma vazão de gás hidrogênio de 2,861 m³/h. A velocidade limite para não ter arraste de líquido pelas gotículas de água, estimada a partir da equação 12, assumindo para o hidrogênio uma densidade do hidrogênio de 0,067 kg/m³ a 90 °C (calculada pela equação do gás ideal) e para a água de 965 kg/m³ a 90°C (http://www.engineeringtoolbox.com/water-density-specific-weight-d_595.html), é de 0,07 m/s, inferior ao valor obtido, o que garante que não haverá arraste de gotículas de líquido por parte do vapor.

4.6 Bomba de recirculação da água

Para projetar a bomba, é necessário conhecer a vazão de água de recirculação que será utilizada. De la Osa e col. recomendam uma vazão de 10 mL/h para um sistema com uma área ativa de 6,25cm². Para uma área de 250cm², o valor correspondente é de 0,4 L/h. Para as 83 células em arranjos em série, o valor correspondente é de 33,2 L/h. Assumindo que a bomba deve

vencer uma perda de pressão de 1 bar, correspondente às perdas no reformador e uma fração associada ao separador água-hidrogênio e as tubulações. Em base à aplicação da equação 15, a **potência da bomba requerida é 0,9 W**. Um valor tão baixo de potência recomenda o uso de bombas de pequeno porte, como por exemplo, uma bomba peristáltica.

4.7 Compressor de hidrogênio

Finalmente, o último elemento a projetar da instalação é o sistema de compressão do hidrogênio produzido. O hidrogênio produzido se encontra a uma pressão de 1 bar, e é necessário comprimi-lo até a pressão de enchimento do cilindro de hidrogênio, 700 bar. Para isto é necessário o uso de um sistema de compressão. O cálculo grosseiro do tamanho do compressor pode ser feito em base à equação 16, onde $W_{\text{compressor}}$ é a energia consumida por unidade de massa do gás (J/kg), γ é o coeficiente da adiabática do gás ($\gamma = C_p/C_v$, onde C_p é a capacidade calorífica a pressão constante, C_v é a capacidade calorífica a volume constante), T_A é a temperatura na admissão, M é a massa molar do gás, P_A é a pressão na admissão e P_D a pressão na descarga e considerando Energia cinética, mecânica e potencial desprezíveis e eficiência mecânica de 100% (Cabra Dueñas *et al.*, 2010).

$$W_{\text{compressor}} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{RT_A}{M} \left[\left(\frac{P_D}{P_A} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (16)$$

Supondo uma temperatura na admissão de 25 °C, assumindo que após o separador hidrogênio-água o gás consegue resfriar-se, o valor de 1 bar na pressão de admissão e 700 bar na descarga, além de um coeficiente da adiabática de 1,4, a energia necessária para impulsionar 1 kg de hidrogênio é de 23,8 MJ. Sabendo que a vazão molar de hidrogênio gerado é de 0,267 mol/s, o que se corresponde com uma vazão mássica de $5,34 \cdot 10^{-5}$ kg/s, a **potência do compressor é de 1273,1 W**, ou seja, **1,27 kW**. Salienta-se que em função da elevada taxa de compressão, e dado que esta é adiabática, seria esperado uma elevação inaceitável da temperatura, o que obriga a usar um compressor escalonado com etapas intermediárias de resfriamento do gás

comprimido. A taxa máxima de compressão recomendada por etapa se define pela temperatura máxima tolerável do gás, entre 150 e 170 °C.

4.8 Resumo completo do sistema

A Figura 8 apresenta um esquema do sistema onde são identificadas as correntes e os equipamentos para ajudar a resumir todos os dados e cálculos realizados na presente memória.

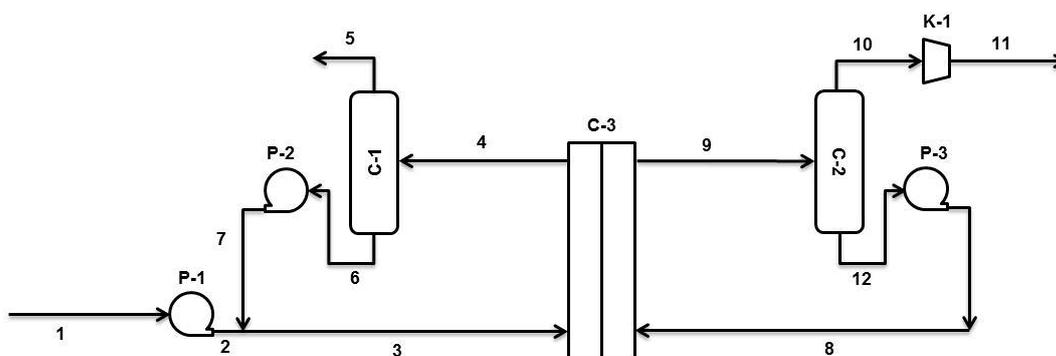


Figura 8. Diagrama de processo do reformador eletroquímico de etanol (os números identificam cada corrente, P se corresponde com bombas, C com recipientes e K com o compressor).

As seguintes tabelas resumem as características de cada corrente e dos equipamentos.

Tabela 4. Características das correntes de processo.

Definição e características da corrente	
Número da corrente	1
Identificação	Reposição etanol ao reformador
Vazão mássica / kg/h	4,46
Pressão / bar	1
Temperatura / °C	25
Composição molar / %	
Etanol	100

Definição e características da corrente	
Número da corrente	2
Identificação	Saída da bomba P-1
Vazão mássica / kg/h	4,46
Pressão / bar	2
Temperatura / °C	25
Composição molar / %	
Etanol	100

Definição e características da corrente	
Número da corrente	3
Identificação	Etanol ao reformador
Vazão mássica / kg/h	190
Pressão / bar	2
Temperatura / °C	25

Definição e características da corrente	
Número da corrente	4
Identificação	Saída do reformador
Vazão mássica / kg/h	189,8
Pressão / bar	1,3
Temperatura / °C	50

Composição molar / %	
Etanol	13,7
Água	86,3

Composição molar / %	
Etanol	12,6
Água	86,2
Acetaldeído	1,2

Definição e características da corrente	
Número da corrente	5
Identificação	Acetaldeído separado
Vazão mássica / kg/h	4,26
Pressão / bar	1,3
Temperatura / °C	50
Composição molar / %	
Acetaldeído	100

Definição e características da corrente	
Número da corrente	6
Identificação	Reciclo
Vazão mássica / kg/h	185,54
Pressão / bar	1
Temperatura / °C	25
Composição molar / %	
Etanol	13,7
Água	86,3

Definição e características da corrente	
Número da corrente	7
Identificação	Saída de bomba P-2
Vazão mássica / kg/h	185,54
Pressão / bar	2
Temperatura / °C	25
Composição molar / %	
Etanol	13,7
Água	86,3

Definição e características da corrente	
Número da corrente	8
Identificação	Água ao reformador
Vazão mássica / kg/h	33,2
Pressão / bar	2
Temperatura / °C	25
Composição molar / %	
Água	100

Definição e características da corrente	
Número da corrente	9
Identificação	Produto do reformador – hidrogênio
Vazão mássica / kg/h	33,4
Pressão / bar	1,3
Temperatura / °C	90
Composição molar / %	
Água	94,9
Hidrogênio	5,1

Definição e características da corrente	
Número da corrente	10
Identificação	Gás hidrogênio a compressor após separador
Vazão mássica / kg/h	0,2
Pressão / bar	1
Temperatura / °C	25
Composição molar / %	
Hidrogênio	100

Definição e características da corrente	
Número da corrente	11
Identificação	Gás comprimido
Vazão mássica / kg/h	0,2
Pressão / bar	700
Temperatura / °C	25
Composição molar / %	
Hidrogênio	100

Tabela 5. Características dos principais equipamentos de planta.

P-1		P-2	
Identificação	Bomba reposição etanol	Identificação	Bomba reciclo etanol
ΔP / bar	1	ΔP / bar	1
Q / L/h	5,65	Q / L/h	198,2
Potência / W	0,15	Potência / W	5,21

C-1		C-3	
Identificação	Separador corrente de saída do reformador / corrente etanol	Identificação	Reformador
L / m	1,27	V / V	91,3
D / m	0,26	I / A	62,5
V / L	65,8	P / kW	5,7
		Número de células em série	83

P-3		C-2	
Identificação	Bomba de recirculação da água	Identificação	Separador água-hidrogênio
ΔP / bar	1	L / m	0,706
Q / L/h	33,2	D / m	0,141
Potência / W	0,9	V / L	11,1

K-1	
Identificação	Compressor de hidrogênio
ΔP / bar	700
m / kg/h	0,2
Potência / kW	1,27

5 Conclusões

Este trabalho apresentou um desenvolvimento teórico, prático e matemático para dimensionamento, custos e usabilidades de um sistema de reforma eletroquímica de etanol para abastecimento simples em uma residência, com estimativas finais de uso de H₂ que será empregado para abastecer um tanque de um carro.

Para aproveitamento pleno desta planta de reforma eletroquímica, que no caso, a geração de energia limpa com um impacto menor ao meio ambiente, usa-se para o fornecimento complementar um painel de energia solar, onde foi constatado que pode ser empregado facilmente por qualquer casa de médio porte.

A utilização de energia advinda do Hidrogênio é uma excelente saída para a dependência de combustíveis fósseis, fazendo com que os impactos ao meio ambiente possam diminuir praticamente para zero, quando utilizado bioetanol, pois o CO₂ gerado na reforma do Etanol para a célula a combustível seria absorvido posteriormente pelas plantações que seriam convertidas novamente em Etanol. Na geração de energia pela célula combustível de H₂ o material residual que antes, com combustíveis fósseis, era CO e CO₂ em grandes quantidades, agora tem-se a água, o que não geraria impacto algum, melhorando ainda mais a viabilidade de investimentos na tecnologia.

O uso de energia complementar, como a solar foi visto que descentraliza o uso das Hidrelétricas, fazendo com que possa obter uma melhor eficiência no fornecimento. Porém para a construção de todo o aparato, os custos atuais são altos, mais com maior investimento na área esse preço tende cada vez a diminuir como observado na tecnologia empregada aos produtos derivados do petróleo, que antes também eram caras, mais que se tornaram baratas devido a viabilidade econômica da época, o que, segundo o Ministério de Minas Energia e alguns outros pesquisadores, tendo feito uma projeção que indica que entre 2030 e 2050 as tecnologias empregadas ao Hidrogênio entre na economia Mundial, e viabilize os custos e produção em larga escala.

Esta tecnologia do hidrogênio pode fortalecer muito o Brasil como líder de energia limpa e renovável, pois atualmente sabe-se que temos a melhor matéria prima para produção do bioetanol, assim como temos lugares com

muito sol ou com muito vento, podendo ser aplicada energia eólica e/ou solar, sendo um sistema que gera benefício ecológico, social e futuramente econômicos assim que o sistema atingir produção industrial, pois como já comentado é projetado como o combustível do futuro.

6 Referências Bibliográficas

ABDIN, Z.; WEBB, C. J.; GRAY, E. M. Solar hydrogen hybrid energy systems for off-grid electricity supply: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1791-1808, 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115008539> >.

AHMED, S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, n. 4, p. 291-301, 2001. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319900000975> >.

AUTHAYANUN, S.; IM-ORB, K.; ARPORNWICHANOP, A. A review of the development of high temperature proton exchange membrane fuel cells. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 4, p. 473-483, 2015. ISSN 1872-2067. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872206714602722> >.

BADWAL, S. P. S. et al. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. **Applied Energy**, v. 145, p. 80-103, 2015. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030626191500094X> >.

BALL, M.; WEEDA, M. 11 - The hydrogen economy—Vision or reality? In: VEZIROĞLU, M. B. N. (Ed.). **Compendium of Hydrogen Energy**. Oxford: Woodhead Publishing, 2016. p.237-266. ISBN 978-1-78242-364-5.

BLASING, T. J. **Recent Greenhouse Gas Concentrations**. Report of the Carbon Dioxide Information Analysis Center. 2014

BROUZGOU, A.; PODIAS, A.; TSIKARAS, P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, n. 2, p. 119-136, 2013/02/01 2013. ISSN 0021-891X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-012-0513-2> >.

BSHISH, A. et al. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. **Chemical Papers**, v. 65, n. 3, p. 251-266, 2011/06/01 2011. ISSN 0366-6352. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.2478/s11696-010-0100-0> >.

CABRA DUEÑAS, L. et al. **Metodologías de diseño aplicado y gestión de proyectos para ingenieros químicos**. 1ª edición. Cuenca: Ed. Universidad de Castilla-La Mancha, 2010. 188 ISBN 978-84-8427-758-3.

CARAVACA, A. et al. From biomass to pure hydrogen: Electrochemical reforming of bio-ethanol in a PEM electrolyser. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134–135, p. 302-309, 2013. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313000532> >.

CARAVACA, A. et al. Electrochemical reforming of ethanol–water solutions for pure H₂ production in a PEM electrolysis cell. **International Journal of**

Hydrogen Energy, v. 37, n. 12, p. 9504-9513, 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912007094> >.

CARMO, M. et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 12, p. 4901-4934, 2013. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913002607> >.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. **Fuel Cells**, v. 1, n. 1, p. 5-39, 2001. ISSN 1615-6854. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/1615-6854\(200105\)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G) >.

Chapter 2 - Hydrogen. In: SØRENSEN, B. (Ed.). **Hydrogen and Fuel Cells (Second Edition)**. Boston: Academic Press, 2012. p.5-94. ISBN 978-0-12-387709-3.

CHEIN, R.-Y. et al. Numerical Simulation of Flow Disturbance and Heat Transfer Effects on the Methanol-Steam Reforming in Miniature Annulus Type Reformers. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 2, p. 1202-1213, 2012/02/16 2012. ISSN 0887-0624. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ef201498t> >.

CIPRIANI, G. et al. Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 16, p. 8482-8494, 2014. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914008660> >.

CLOUTIER, C. R.; WILKINSON, D. P. Electrolytic production of hydrogen from aqueous acidic methanol solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 9, p. 3967-3984, 2010. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910002478> >.

CONTE, M.; RONCHETTI, M. ENERGY | Hydrogen Economy☆. In: (Ed.). **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**: Elsevier, 2013. ISBN 978-0-12-409547-2.

CONTRERAS, J. L. et al. Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, p. 18835-18853, 2014. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914023726> >.

COUTANCEAU, C. et al. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 23, p. 6865-6880, 2008. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468607015071> >.

DE-SOUZA, M.; ZANIN, G. M.; MORAES, F. F. Parametric study of hydrogen production from ethanol steam reforming in a membrane microreactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, p. 355-367, 2013. ISSN

0104-6632. Disponível em: <
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322013000200013&nrm=iso >.

DE LA OSA, A. R. et al. Electrochemical reforming of alcohols on nanostructured platinum-tin catalyst-electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 276-284, 2015. ISSN 0926-3373. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315002714> >.

DE LUCAS-CONSUEGRA, A. et al. Electrochemical reforming of ethylene glycol. Influence of the operation parameters, simulation and its optimization. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 13-19, 2014. ISSN 0378-3820. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382014002471> >.

DE MIGUEL, N. et al. The effect of defueling rate on the temperature evolution of on-board hydrogen tanks. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 42, p. 14768-14774, 2015. ISSN 0360-3199. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915015232> >.

DE PAULA, J.; NASCIMENTO, D.; LINARES, J. J. **Electrochemical reforming of glycerol in alkaline PBI-based PEM reactor for hydrogen production**. Chemical Engineering Transactions. 41: 205-210 p. 2014.

DO SACRAMENTO, E. M. et al. Feasibility study for the transition towards a hydrogen economy: A case study in Brazil. **Energy Policy**, v. 62, p. 3-9, 2013. ISSN 0301-4215. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421513005788> >.

DUTTA, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1148-1156, 2014. ISSN 1226-086X. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13003481> >.

EL-HAWARY, M. E. The Smart Grid—State-of-the-art and Future Trends. **Electric Power Components and Systems**, v. 42, n. 3-4, p. 239-250, 2014/03/12 2014. ISSN 1532-5008. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1080/15325008.2013.868558> >.

EPA. **Future Climate Change**. United States Environmental Protection Agency. 2015

FRANCO, E. G. et al. Ethanol logistics for fuel cells applications in Brazil. Proceedings of the 6th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering, and Technology, 2008. p.623-627.

GLOBO. 2015 conquista antecipadamente título de ano mais quente já registrado. 2015. Disponível em: <
<http://g1.globo.com/natureza/noticia/2015/11/2015-conquista-antecipadamente-titulo-de-ano-mais-quente-ja-registrado.html> >.

GUERRERO-LEMUS, R.; MARTÍNEZ-DUART, J. Hydrogen Production. In: (Ed.). **Renewable Energies and CO₂**: Springer London, v.3, 2013. cap. 5, p.89-111. (Lecture Notes in Energy). ISBN 978-1-4471-4384-0.

GUTIÉRREZ-GUERRA, N. et al. Electrochemical reforming vs. catalytic reforming of ethanol: A process energy analysis for hydrogen production. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 95, p. 9-16, 2015. ISSN 0255-2701. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270115300210> >.

INGENITO, A. et al. NO_x reduction strategies for high speed hydrogen fuelled vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 15, p. 5186-5196, 2015. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915004802> >.

JORGE, L. M. M. et al. Evaluation of heat transfer in a catalytic fixed bed reactor at high temperatures. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 16, p. 407-420, 1999. ISSN 0104-6632. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66321999000400009&nrm=iso >.

KALAMARAS, C. M.; EFSTATHIOU, A. M. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. **Conference Papers in Energy**, v. 2013, p. 9, 2013. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1155/2013/690627> >.

KAWADA, T. Fuel Cells for Efficient Use of Energy. In: TANAKA, Y.;NORTON, M., et al (Ed.). **Topical Themes in Energy and Resources**: Springer Japan, 2015. cap. 4, p.59-74. ISBN 978-4-431-55308-3.

KHATTAB, I. et al. Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 6, p. 812-817, 2012/06/01 2012. ISSN 0256-1115. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-011-0239-6> >.

KONGJAO, S.; DAMRONGLERD, S.; HUNSOM, M. Electrochemical reforming of an acidic aqueous glycerol solution on Pt electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 2, p. 215-222, 2011/02/01 2011. ISSN 0021-891X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-010-0226-3> >.

LAMY, C. et al. Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of formic acid in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC). **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 112-120, 2012. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468611016598> >.

LAMY, C. et al. Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): Effect of the nature and structure of the catalytic anode. **Journal of**

Power Sources, v. 245, p. 927-936, 2014. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313012081> >.

LANG, Y.; ARNEPALLI, R. R.; TIWARI, A. A Review on Hydrogen Production: Methods, Materials and Nanotechnology. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 5, p. 3719-3739, 2011. Disponível em: < <http://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2011/00000011/00000005/art00001> >
<http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2011.4157> >.

LIU, X.; ZHANG, Q. Influence of initial pressure and temperature on flammability limits of hydrogen–air. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 12, p. 6774-6782, 2014. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914003279> >.

LOBÃO, E. **Reservas atuais de petróleo devem se esgotar em 40 anos**. Em Discussão. Brasília, DF, Brasil: Senado Federal. Ed. Abril 2010 2010.

MARINI, S. et al. Advanced alkaline water electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 384-391, 2012. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861200713X> >.

MARSHALL, A. T.; HAVERKAMP, R. G. Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol–water solutions in a PEM electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 17, p. 4649-4654, 2008. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908005399> >.

MERGEL, J.; LÜKE, W.; STOLTEN, D. **Hydrogen Production by Water Electrolysis: a Review of the Current Status and Future Trend**. WHEC 2014. Gwangju (Korea) 2014.

MIRONOVA, E. Y. et al. Production of high purity hydrogen by ethanol steam reforming in membrane reactor. **Catalysis Today**, v. 236, Part A, p. 64-69, 2014. ISSN 0920-5861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586114000492> >.

MOREIRA, R. et al. Patentes depositadas em âmbito nacional como indicador de desenvolvimento das tecnologias de produção de hidrogênio. **Química Nova**, v. 36, p. 748-751, 2013. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000500023&nrm=iso >.

NIAZ, S.; MANZOOR, T.; PANDITH, A. H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 457-469, 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115004694> >.

ONU. **KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE** 1998.

PARK, S. et al. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous nickel–iron–alumina catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 17, p. 5869-5877, 2015. ISSN 0360-3199. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915005807> >.

PATNAIK, P. Aldehydes. In: (Ed.). **A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances**: John Wiley & Sons, Inc., 2006. p.160-192. ISBN 9780470134955.

PENG, J.; LU, L.; YANG, H. Review on life cycle assessment of energy payback and greenhouse gas emission of solar photovoltaic systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 255-274, 2013. ISSN 1364-0321. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112006478> >.

PIÑA, J. et al. Influence of the Heat-Flux Profiles on the Operation of Primary Steam Reformers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 23, p. 5215-5221, 2001/11/01 2001. ISSN 0888-5885. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1021/ie001065d> >.

RAO, L. et al. Electrocatalytic oxidation of ethanol. **Progress in Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 727-736, 2014. Disponível em: <
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84901321729&partnerID=40&md5=3ad4f8b675225779f7947dd4d6014155> >.

SASIKUMAR, G. et al. Aqueous methanol eletrolysis using proton conducting membrane for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 21, p. 5905-5910, 2008. ISSN 0360-3199. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031990800829X> >.

SEO, J. G.; YOUN, M. H.; SONG, I. K. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over nickel catalyst supported on mesoporous alumina prepared by a non-ionic surfactant-templating method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 4, p. 1809-1817, 2009. ISSN 0360-3199. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908017369> >.

SHIVARAMA KRISHNA, K.; SATHISH KUMAR, K. A review on hybrid renewable energy systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 907-916, 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115008345> >.

TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v. 37, n. 3, p. 233-238, 1997. ISSN 0920-5861. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058619700014X> >.

TSURU, T. et al. Methane steam reforming by microporous catalytic membrane reactors. **AIChE Journal**, v. 50, n. 11, p. 2794-2805, 2004. ISSN 1547-5905. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/aic.10215> >.

TUOMI, S. et al. Hydrogen production by methanol–water solution electrolysis with an alkaline membrane cell. **Journal of Power Sources**, v. 229, p. 32-35, 2013. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312018162> >.

UHM, S. et al. Clean hydrogen production from methanol–water solutions via power-saved electrolytic reforming process. **Journal of Power Sources**, v. 198, p. 218-222, 2012. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775311018544> >.

URSUA, A.; GANDIA, L. M.; SANCHIS, P. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. **Proceedings of the IEEE**, v. 100, n. 2, p. 410-426, 2012. ISSN 0018-9219.

WANG, J. Theory and practice of flow field designs for fuel cell scaling-up: A critical review. **Applied Energy**, v. 157, p. 640-663, 2015. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261915000380> >.