

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA INSTITUTO DE QUÍMICA

Projeto de uma unidade de eletroreforma parao btenção de hidrogênio residencial a partir deenergia solar fotovoltaica

MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DO CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA

Orientador: José Joaquín Linares León

Brasília, 15 de abril de 2022.

Fábio Oliveira Lima

Projeto de uma unidade de eletroreforma paraobtenção de hidrogênio residencial a partir deenergia solar fotovoltaica

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

Prof. orientador: José Joaquín Linares León Brasília, 2022



Agradeço a minha família e amigos, por serem meu pilar, estarem ao meu lado e me fazer acreditarque tinha a força e as ferramentas necessárias para finalizar este trabalho.

Agradeço e divido esta conquista com a minha namorada, Rose, por todo o amor, suporte e por meincentivar a concluir um trabalho do qual me orgulho.

Toda a minha gratidão ao corpo docente e, em especial, ao meu orientador por todo incentivo e apoiotão importantes. Sem sua ajuda e ensino nada disso seria possível.

Deixo também meu agradecimento sincero a esta instituição de ensino que abriu suas portas para mime me concedeu os meios para chegar até aqui.

Resumo

A dependência de combustíveis fósseis vem se tornando um problema para o futuro do planeta, não somente por se tratar de um recurso finito, senão também pelaliberação de gases de efeito estufa derivados de sua combustão. Assim a busca por combustíveis renováveis vem se tornado um objetivo globalmente aceito e muitas opções vem surgindo ao passar dos anos, como a energia eólica, a energia solar, a energia hidráulica, dentre outras.

Assim, é necessário o desenvolvimento de uma nova matriz energética e dentrodas tecnologias que permitem esse surgimento, as células a combustíveis tomam a dianteira. Essas células são à, primeira vista, baterias que funcionam de forma contínua por meio da conversão direta de um combustível em energia elétrica sem que exista processo de combustão com liberação de energia térmica. Um combustível com um papel fundamental nesta busca é o hidrogênio, cujo produto de oxidação é a água, de forma que se trata de um combustível plenamente limpo.

Existem várias maneiras de se obter o hidrogênio como a reforma a vapor, hidrólise, pirólise e fermentação, mas o processo de eletrólise vem ganhando mais destaque, usualmente utilizando a água como matéria-prima. Este processo, embora vantajoso na diminuição da liberação de dióxido de carbono (CO₂), possui a desvantagem de precisar de uma alta quantidade de energia para a quebra da molécula da água, além de sua limitada eficiência. Para superar esses obstáculos, tem se proposto a utilização de álcoois como matéria-prima, uma vez que seus potenciais de oxidação são inferiores ao da água. Assim, a reforma eletroquímica poderia possibilitar a geração de hidrogênio com um custo menor, que pode ser utilizado nas células a combustíveis para o consumo e para se ter um combustível 100% livre da emissão de CO₂, com a possibilidade de extrair a energia necessária a partir de uma fonte renovável como a energia solar fotovoltaica.

Com isso em mente, a presente monografia de conclusão de curso apresenta um projeto de sistema de energia solar fotovoltaica juntamente com um sistema de reforma eletroquímica para a geração de hidrogênio que será armazenado para seu eventual futuro aproveitamento em uma célula a

combustível.

Palavras chaves: Energia solar, eletrólise, hidrogênio, energia.

Abstract

The dependence on fossil fuels is becoming a problem for the future of the planet, due to the limit availability and the release of greenhouse gases from their combustion. Thus, the search for renewable sources is gaining worldwide attention and becoming an objective globally accepted. In this sense, several options have emerged over the years, such as solar energy, wind energy, hydraulic energy, amongothers.

Thus, it is necessary the development of a new energy matrix. Within this scenario, fuel cells are a leading technology. Fuel cells are somehow batteries that continuously work by the direct conversion of the energy of a fuel into electricity with no combustion with thermal energy release. In the search for this objective, hydrogen can play a crucial role, since its oxidation product is water, becoming a completely green fuel.

There exist several manners of obtainment of hydrogen, such a steam reforming, pyrolysis and fermentation. Nevertheless, in recent years, the attraction for electrolyses is increasing, usually using water as raw matter. This process, in spite of being advantageous in the reduction of CO₂, is high energy-consuming, in addition to a reduced efficiency. In order to overcome this issue, alcohols can be an alternative based on the lower oxidation potential. Thus, the electrochemical reforming can make possible the generation of H₂ at lower cost, which can be used in the fuel cells and, hence, to have a fuel completely free of CO₂ emissions, with the possibility of extracting the required energy from a renewable source such as the photovoltaic solar energy.

Bering this is mind, the present monography presents a project with a photovoltaic solar system along with an electrochemical reformer for the generation of H₂, which will be stored for a possible future use in a fuel cell.

Keywords: Solar energy, electrolysis, hydrogen, energy.

Lista de Figuras

eletrolyzer= reator de eletroreforma, hydrogen = hidrogênio, oxygen =	
oxigênio. Fonte: autor)	42
Figura 22. Princípio esquemático da decomposição eletroquímica de	
água e etanol em uma célula de eletrólise de membrana de troca de	
prótons (PEM) (Fonte: Referência 50)	42

Lista de Tabelas

Tabela 1. Caracteristicas do hidrogênio (Fonte: Referência 28)	16
Tabela 2. Vantagens e disvantagens da eletrólise alcalina e membrana	3
polimérica (PEM) (Fonte: referência 41)	32
Tabela 3. Principais especificações dos sistemas de eletrólise alcalina	е
de membrana polimérica (Fonte: Referência 42)	33
Tabela 4. Potencial de Geração Fotovoltaica em Telhados (Fonte:	
Referência 47)	39
Tabela 5. Preços dos Painéis Fotovoltaicos (Fonte: Referência 48)	40
Tabela 6. Dados do painel CS6K-270P (Fonte: Referência 48)	41
Tabela 7. Valores de CAPEX para sistemas de eletrólises, tanques	
pressurizados, tanques de hidreto metálico e sistemas de células a	
combustível, dependendo do tamanho no momento e projetado até 20	30
(Fonte: Referência 49)	43
Tabela 8. Valores OPEX atuais e valores futuros em 2030 para sistem	as
eletrolisadores tanques pressurizados, tanques de hidreto metálico e	
células a combustível (Fonte: Referência 49)	45

Sumário

Lista de Figuras	8
Liista de Tabelas	10
1 Introdução	12
2 Objetivo	15
3 Revisão Bibliográfica	16
3.1Hidrogênio	16
3.2 Produção de Hidrogênio	25
3.2.1 Reforma a Vapor	26
3.2.1a Reforma a Vapor de gás natural	27
3.2.1b Refotma a Vapor do Metanol	28
3.2.1c Reforma a Vapor do Etanol	28
3.3 Eletrólise da água	29
3.4 Eletrólise de álcoois	33
3.5 Sistemas Fotovoltaicos	35
4 Avaliação Econômica	39
4.1Sistema de energia solar	39
4.2 Sistema de eletroreforma	41
4.2.1 Despesa de capital (CAPEX)	43
4.2.2. Despesas operacionais (OPEX)	
4.3 Sugestão de estudos posteriores	
5 Conclusão	47
Referências Bibliográficas	48

1 Introdução

O hidrogênio é um material conhecido há muito tempo e seu valor energético vem ganhando relevância nos últimos anos como uma forma de ajudar no desenvolvimento de uma matriz energética mais sustentável, por exemplo, através do uso de células a combustível. Todavia, ele não é um elemento encontrado livre na natureza, já que por ser muito leve, a gravidade da Terra não consegue segurá-lo naatmosfera e isso se torna uma limitação no seu uso. As principais matérias-primas para sua obtenção são hidrocarbonetos, por reforma catalítica a vapor e a água, e através de sua eletrólise.

A eletrólise da água já é uma tecnologia bem estruturada, mas devido à grande quantidade de energia necessária no processo, acaba não sendo comercialmente atrativa. Para superar esse obstáculo, a eletrólise de álcoois vem ganhando destaque nos últimos anos. Ela consiste na oxidação do álcool no ânodo, enquanto no cátodo ocorre a redução da água e a geração do H₂, que deve ser armazenado. Comparado a obtenção por fontes fósseis, a reforma eletroquímica de álcoois não produz monóxido e dióxido de carbono que contaminariam o hidrogênio gerado ao ser produzido como produto exclusivo do cátodo. Por outro lado, quando comparando com a eletrólise da água, a energia necessária para que a reação aconteça é menor já que o sobre-potencial do processo de oxidação dos álcoois é inferior ao da água, levando a um custo de produção mais baixo e tornando essa alternativa viável economicamente.

O etanol, em relação a todos os álcoois que podem ser utilizados, destaca-se pela sua origem sustentável, por pesquisas em torno da sua eletroxidação e desenvolvimento de catalisadores para o processo. Assim, um reator de reforma eletroquímica poderia utilizá-lo como matéria-prima para a geração de hidrogênio. Além disso, o reator dispõe de um eletrolisador que possui catalisadores, tanto no ânodo quanto no cátodo, para acelerar a oxidação do etanol e a redução da água, respectivamente. Por fim, a utilização de painéis solares como fonte de energia para o reator, completa o ciclo sustentável do sistema.

Dessa forma, um sistema que une um reator de reforma eletroquímica e um sistema de energia solar pode ser projetado contendo módulos fotovoltaicos, um inversor solar, o reator eletroquímico, os sistemas de bombeamento, o sistema de separação do etanol e dos produtos da oxidação, o sistema de separação dohidrogênio e separação da água. As Figuras 1, 2 e 3 mostram os esquemas dos sistemas que serão projetados neste trabalho, baseado nos conceitos da eletroreforma do etanol e energia solar.

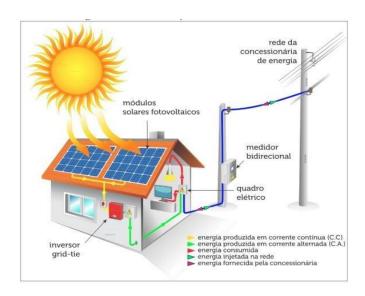


Figura 1. Sistema de energia fotovoltaica residencial (Fonte: autor).

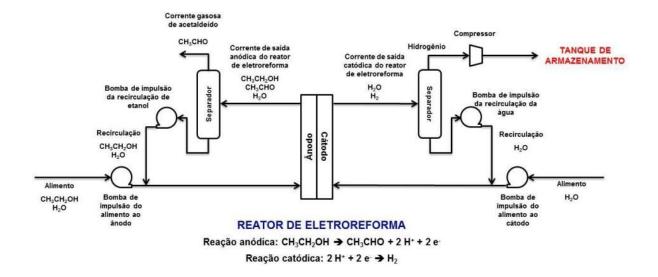


Figura 2. Esquema de eletroreforma do etanol (Fonte: autor).

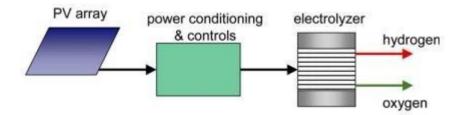


Figura 3. Diagrama esquemático da geração PV-hidrogênio (PV array = matriz fotovoltaica, power conditions and controls = inversor, eletrolyzer= reator de eletroreforma, hydrogen = hidrogênio, oxygen = oxigênio. Fonte: autor).

2 Objetivo

Este trabalho apresentou de forma teórica a junção de um sistema de energia fotovoltaica com um sistema de eletroreforma de etanol para o abastecimento de uma residência, com uma análise da rentabilidade das tecnologias empregadas no mercado atual.

O objetivo do presente trabalho é propor o projeto de um sistema para atendimento residencial, mediante energia solar fotovoltaica com ajuda de um eletroreformador de etanol, para produção de H₂ como reserva e fonte de energia. O projeto conta com um sistemas de painéis fotovoltaicos, um eletrolisador e a análise de rentabilidade do conjunto. Os projetos estão esquematizados pelas Figuras

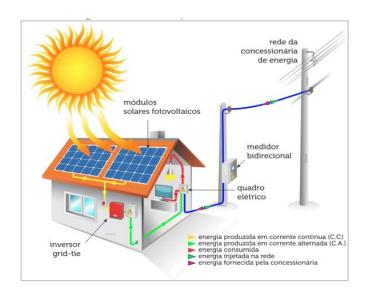


Figura 4. Sistema de energia fotovoltaica residencial (Fonte: autor).

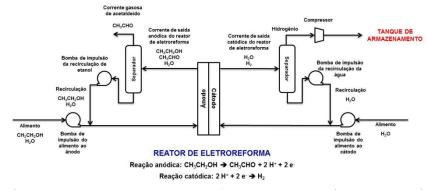


Figura 5. Esquema de eletroreforma do etanol (Fonte: autor).

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Hidrogênio

O hidrogênio é o primeiro elemento da tabela periódica, seu átomo (símbolo H), consiste em um núcleo unitário carregado positivamente e um único elétron. Tem número atômico 1 e peso atômico de 1,00797. É um dos principais constituintes da água e de toda a matéria orgânica, e está amplamente distribuído não apenas na Terra, mas em todo o universo. Algumas de suas principais características estão descritas na Tabela 1.

Símbolo Н Grupo Série Química Não metal Ponto de fusão 14,025 K 20,268 K Ponto de ebulição Densidade 0,0899 kg/m3 Condutividade térmica 0,1815 W/(m.K) Condutividade elétrica 106 S/cm 14.304 J/(kg.K) Calor específico

Tabela 1. Caracteristicas do hidrogênio (Fonte: Referência 28).

Seu átomo não é estável sozinho sendo necessário outro para se estabilizar, havendo duas maneiras para que isso ocorra: a) através de uma ligação molecular, compartilhando um elétron, b) recebendo um elétron por uma ligação iônica com algum elemento metálico. O hidrogênio só é encontrado na forma de gás H₂, sendo este um gás incolor, inodoro e quando entra em combustão sua chama é também incolor, insípido e muito leve, devido sua densidade, o que faz com que ele se espalhe rapidamente onde estiver e não seja contido pelo campo gravitacional do planeta.

O hidrogênio foi reconhecido como um elemento distinto em 1766 por Henry Cavendish, composto por um único próton e um único elétron, ele é o elemento mais abundante em todo o universo. Estima-se que 90% do universo visível seja composto de hidrogênio. Na Terra, ele é o quarto mais abundante, perdendo apenas para o oxigênio, silício e alumínio. Em seu estado natural, o hidrogênio é um gás inodoro, incolor e muito mais leve que o ar. De uma forma geral, participa da composição de diversos tipos de substâncias orgânicas e inorgânicas. Quando não participa de substâncias químicas, ele é encontrado exclusivamente na forma molecular (dois átomos de hidrogênio ligados por uma ligação covalente simples), cuja fórmula é H₂.

O poder calorífico superior do H₂ é 141,8 MJ/Kg a 298 K, o que é muito maior que a maioria dos combustíveis, como a gasolina com 44 MJ/Kg a 298 K [1]. Outro exemplo do potencial energético do hidrogênio são as estrelas e mais perto de nós o sol, onde ele é composto principalmente por hidrogênio e hélio. Com a fusão nuclear do hidrogênio, o sol libera energia suficiente para aquecer todo o sistema solar e na medida certa favorece toda existência vida Terra. O hidrogênio molecular possui grande afinidade no planeta química com diversos compostos, unindo-se ao oxigênio (O) gerando água, com o nitrogênio (N) produzindo amônia, combinando-se com o carbono (C) para formar hidrocarbonetos como o petróleo, assim como com vários outros elementos formando moléculas orgânicas.

O H₂ é um gás inflamável, com baixa temperatura de ignição, sendo esse o principal risco quanto ao seu uso. Além disso, ele tem capacidade de escapar através de materiais devido ao pequeno tamanho da molécula. Mas se comparado aos combustíveis fosseis, sua queima é muito vantajosa para o meio ambiente, tendo em vista que os únicos produtos advindos da combustão com oxigênio são água e calor,não produzindo nenhum tipo de gás de efeito estufa e sendo possível a captura e reutilização da água. Essas características fizeram com que a NASA utilizasse o hidrogênio como combustível nos seus projetos espaciais. Isto, em 1961, estimulou o desenvolvimento das tecnologias baseadas em células a combustível.

Uma célula a combustível possui três componentes: ânodo, cátodo e um ele eletrólito entre ambos. Os eletrólitos utilizados permitem classificar as células a combustível nos diferentes tipos, alcalinas, de membrana polimérica (em inglês, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFC), de ácido fosfórico, de óxido sólido e de carbonato fundido. Estas duas últimas pertencem ao grupo das células

de alta temperatura (> 600 °C), enquanto as três primeiras formam o grupo das células de baixa temperatura (< 200 °C). Dentro deste último grupo, destacam-se as células de membrana polimérica por sua versatilidade, rápida resposta a mudanças na demanda, construção sólida frente às alcalinas e de ácido fosfórico, em que são necessárias o uso de soluções concentradas, menores problemas de corrosão, dentre outras características favoráveis. Nas PEMFC, por causa da baixa temperatura de operação, é necessário adicionar um catalisador para promover as reações redox, sendo a Pt o elemento mais usado. A Figura 4 a seguir, ilustra o funcionamento básico de um tipíco PEMFC.

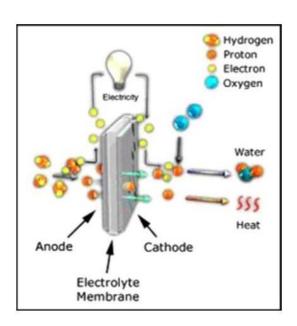


Figura 6. Estrutura típica e esquema de funcionamento simplificado de uma célula tipo PEMFC (anode = ânodo; cathode = cátodo; electrolyte membrane = membrana eletrolítica; heat = calor; water = água; electricity = eletricidade; hydrogen = hidrogênio; proton = próton, electron = elétron, oxygen = oxigênio. Fonte Referência 2).

A produção da eletricidade pode vir de muitos caminhos como usinas hidroelétricas, energia solar, energia eólica, biomassa, usinas nucleares, combustíveis fósseis ou carvão. Desde que Alessandro Volta criou a primeira pilha voltaica, a utilização da eletricidade pela humanidade não parou mais de crescer, atingindo todasas atividades do homem moderno, até chegar a ser um critério de avaliação no grau de desenvolvimento de uma nação. Esse crescimento auxiliou no desenvolvimento dahumanidade. Entretanto, criou-se um novo problema derivado da poluição do meio ambiente. Conforme o último

relatório da Agência Internacional de Energia (IEA) [3], a emissão de CO₂ atingiu um novo recorde em 2021, exemplificado pela Figura 5.

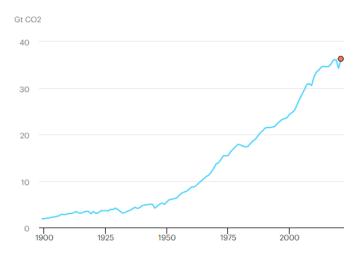


Figura 7. Emissões de CO2 da combustão de energia e processos industriais, 1900-2021 (Fonte: Referência 3).

Buscando minimizar os impactos dos gases do efeito estufa (GEE), o mundo voltou sua atenção para pesquisas a fim de produzir tecnologias mais benéficas ao meio ambiente e economicamente viáveis. Dentre estas, as células a combustível vêm ganhando protagonismo ao longo dos últimos anos, por sua capacidade de gerar energia elétrica de forma limpa e mais eficiente quando comparada aos outros meios de conversão de energia, conforme apresentado na Figura 6.

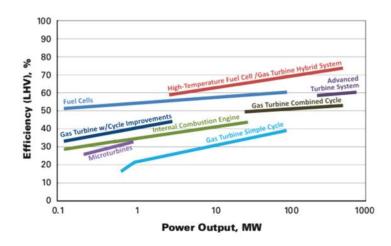


Figura 8. Comparação de eficiência entre células de combustível e outros dispositivos de conversão de energia (Fonte: Referência 4).

Atualmente é reconhecida por toda a sociedade a necessidade de reduzir a dependência energética de combustíveis fósseis com base em várias evidências ao longo dos anos. A principal é a questão de ser um recurso finito e ano após ano, a demanda mundial de petróleo não diminuir. Na Figura 7 apresenta de forma ilustrativauma previsão da demanda por petróleo, ocorrendo uma queda em 2020 devido a pandemia de COVID-19, mas em pouco tempo voltando a normalidade.

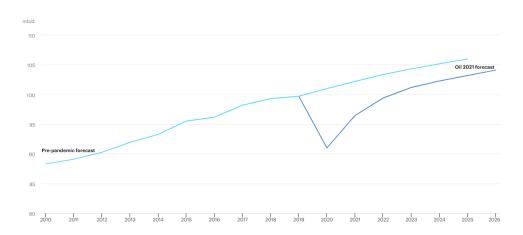


Figura 9. Previsão de demanda de petróleo de 2010-2026 (Fonte: Referência 5).

Outro problema relacionado a dependência de combustíveis fósseis é a instabilidade no preço do barril comercializado que pode sofrer alterações conforme a situação política dos principais países produtores. Isso acarreta flutuações no preço do barril e em todos os seus produtos derivados, o que se torna um grande problema para a economia dos países importadores desse recurso. Pode-se observar na Figura 8 que a flutuação de preço é alta com o passar dos anos, em 2008 o barril chegou a preçode 140 dólares em decorrência da crise nos EUA, causando uma instabilidade na economia mundial, que foi reduzida abruptamente devido a oferta excessiva logo em seguida. Esse ano, com o conflito armado entre a Rússia e a Ucrânia, começando em março, novamente o valor do Brent de petróleo (petróleo mais leve, Utilizado como preço de referência no mundo) voltou a subir, tendo em vista que a Rússia é um dos maiores exportadores do mundo e está sendo excluída do comerciomundial, o que resulta em uma redução da oferta desse recurso.

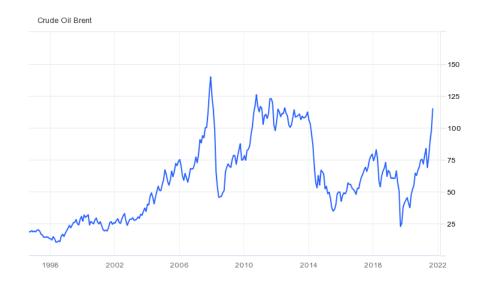


Figura 10. Preço do barril de petróleo 1998 – 2022 (Fonte: site Brent - petróleo - Contrato Futuro - Preços | 1998-2022 Dados | 2023-2024 Previsão (tradingeconomics.com), acessado em 22 de março de 2022).

A humanidade depende principalmente de combustíveis fósseis para produção energia onde a queima desses combustíveis produz diferentes quantidades de dióxidode carbono, vapor de água e óxidos nitrosos, dependendo do tipo de combustível fóssil. Carvão, gás natural e petróleo são os tipos mais comuns de combustível fóssil que são usados pela humanidade. Por consequência do uso destes, aumentou a quantidade de dióxido de carbono e se interrompeu o ciclo de dióxido de carbono na natureza pela derrubada das florestas. Em 1750, a concentração de CO₂ na atmosfera era de 275 ppm, chegando a 419 ppm em fevereiro de 2022 [6]. Segundo a Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection* Agency, EPA) dos EUA, se a produção de CO₂ manter o ritmo atual, pode-se chegar a duplicar sua concentração na atmosfera (figura 9) [7].

Previsões como essa já foram feitas anteriormente e fizeram com que os governos ao redor do mundo começassem a tomar medidas, criassem leis, firmassem acordos e protocolos internacionais a fim de resolver o problema. As mais importantes foram a Conferência de Estocolmo em 1972, a ECO-92 no rio de Janeiro, o Protocolo de Kyoto em 1997 e mais recentemente o Acordo de Paris em 2015 onde 195 países aprovaram reduzir as emissões de gases de efeito estufa na camada de ozônio, com o adendo de manter o aumento da temperatura do planeta abaixo de 2 °C nos próximos anos.

As mudanças no clima causadas pela concentração de dióxido de carbono no planeta já podem ser sentidas em todo o globo. Todo ano reportagens são feitas mostrando a escassez de chuvas, invernos mais rigorosos, anos sendo considerados os mais quentes da história, agravamento no abastecimento de água e segurança hídrica [8]. Pode-se acrescentar também os desmatamentos batendo recordes [9], o aumento da população mundial e o crescimento econômico de países, como a Índiae a China, que juntos, somam quase um terço da população mundial. Devido ao baixo nível de tecnologia nesses países, as principais matérias-primas para produção de energia são os combustíveis fósseis, agravando mais a concentração de CO₂ na atmosfera. Sendo assim, o futuro fornecimento de energia mundial deve cumprir alguns objetivos: ser seguro, reduzir as emições de GEE e promover o crescimento econômico dos países que o adotarem.

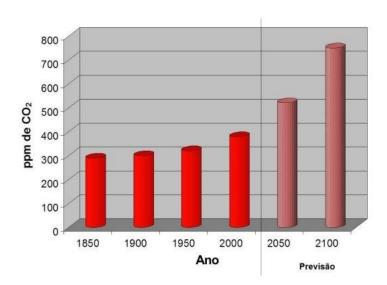


Figura 11. Projeção da concentração de CO₂ na atmosfera (Fonte: Referência 7).

Buscando resolver esse problema, muitas pesquisas foram feitas ao longo dos anos, mas um combustível tem se destacado: o H₂. Assim, a comunidade científica junto com órgãos especializados, vem sugerindo a implementação da "economia do hidrogênio". A economia do hidrogênio se baseia em usar o hidrogênio como fonte primária na produção de energia, sendo um projeto a longo prazo para mudar o atual cenário baseado em combustíveis fósseis, onde os processos de geração do hidrogênio serão livres das emissões de gases

poluentes, que junto do uso de células a combustível, o utilizarão para a sua transformação em energia elétrica e calor [10]. Todavia, uma questão que ainda segue em aberto é o tempo necessário para que uma matriz exclusivamente de hidrogênio seja implantada no mundo inteiro [11]. As principais vantagens da implementação do hidrogênio são listadas a seguir:

- Zero emissões de resíduos.
- Alta densidade de energia gravimétrica e volumétrica.
- Facilidade de uso.
- Longa vida útil.
- Perda mínima ou zero durante o carregamento/armazenamento/descarga.
- Alta eficiência.
- Fornecimento de energia renovável ao mercado energético.
- Menor limitação ambiental.
- Diminuição do lixo causado por pilhas e baterias
- Desenvolvimento econômico.
- Criação de empregos.
- Reutilização da água vinda da reação de eletrólise.
- Operação segura e simples.
- Baixa degradação das células a combustível.
- Diminuição da dependência de combustíveis fósseis.
- Redução da demanda de energia elétrica.
- Redução de partículas vindas de combustíveis fósseis.
- Fácil adaptação do transporte de gás natural para H₂.
- Movimentação mais eficiente de grandes quantidades de energia ao redor domundo.

O hidrogênio possui uma grande quantidade de utilizações, sendo que a mais conhecida é em células a combustíveis, o que resulta em oportunidades de desenvolvimento econômico e social. A adoção desta tecnologia abre novos mercados para asindústrias de alta qualificação, fabricantes de componentes, integradores de sistemas, fornecedores, comerciantes, empresas de manutenção e criação de empregos em diversas áreas.

Apesar das vantagens inegáveis, a conversão imediata do sistema de energia de combustível fóssil para um sistema de energia de hidrogênio tem enfrentado obstáculos científicos, tecnológicos e socioeconômicos significativos. A densidade extremamente baixa do hidrogênio torna seu armazenamento uma questão crítica na transição [12]. Outro fato importante é o hidrogênio ser um vetor energético, ou seja, ele não é encontrado livre na natureza sendo necessária sua produção através de uma fonte primária que o possua, fazendo com que seu custo de produção não seja ainda economicamente atrativo em grande escala. Também há os custos de transporte, altos atualmente, a segurança em seu manuseio e o desenvolvimento dascélulas a combustível. No entanto, os enormes benefícios da economia do hidrogênio são tão fascinantes que os governos de diferentes nações em todo o mundo estão investindo em grande medida para melhorar as perspectivas do sistema energético [13]. A discursão está aberta e pode até ser controversa, mas é necessária não somente dentro da comunidade científica como também envolvendo políticos e empresários do setor de energia ao redor do mundo.

Buscando soluções para esses problemas, as empresas, governos, universidades, instituições públicas e a comunidade científica ao redor do mundo vêmtrabalhando incansavelmente para aperfeiçoar os processos de obtenção do hidrogênio e a geração de energia limpa. Avanços são publicados quase que diariamente em todas as áreas de atuação possíveis, por exemplo em sua armazenagem desenvolvendo tanques de alta pressão, hidretos metálicos ou adsorventes que permitiram armazenar grandes quantidades de hidrogênio em espaços reduzidos de forma segura [12-15]. Na área da segurança, as soluções giram em torno de normas administrativas específicas para o hidrogênio, que se diferem das utilizadas nos combustíveis usuais da atualidade como gasolina, diesel, gás de cozinha, etanol [16-19]. No aspecto da produção, a utilização de energias renováveis e limpas como solar, eólica, geotérmica e hidráulica,

buscando baratear os custos da reação de eletrólise da água. Também se estuda a produção a partir dagaseificação da biomassa e outros métodos como processos biológicos e ciclos termoquímicos [20-22]. Na área de aproveitamento energético nas células a combustível, procuram-se materiais alternativos de menor custo e que aumentemeficiência [23-25].

No Brasil, o Ministério de Minas e Energia classificou as prioridades brasileiras de produção de hidrogênio [26], levando em conta a maturidade tecnológica de toda a cadeia produtiva de H₂ para também oferecer incentivos. Outrossim, em 2015, o H₂ procederia fundamentalmente do gás natural, em 2020, da eletrólise da água e em 2025, da reforma de etanol e biomassa. O Brasil tem uma grande capacidade de produção de hidrogênio, devido aos recursos naturais renováveis abundantes e sua matriz energética que já possui grande participação destes. Assim, sua participação no mercado mundial do hidrogênio é altamente estratégica dos pontos de vista econômico, tecnológico e ambiental.

3.2 Produção do Hidrogênio

O fato do hidrogênio (H₂) ser muito leve faz com que ele não seja encontrado na natureza de forma direta, sendo assim necessário o desenvolvimento de tecnologias que permitam sua obtenção através de alguma matéria prima. Na Figura 10 são apresentadas as várias vias de produção de hidrogênio, indicando os processos, as matérias primas e as fontes de energia utilizadas [27].

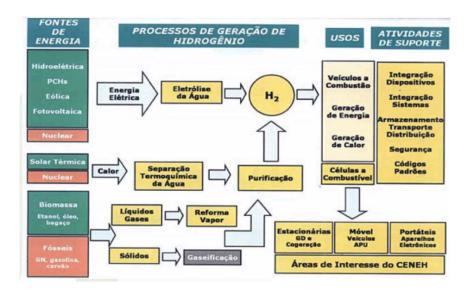


Figura 12. Métodos de produção de hidrogênio (Fonte: Referência 29).

A seguir as principais técnicas de produção do hidrogênio serão descritas com especial ênfase na reforma catalítica a vapor de hidrocarbonetos e a eletrólise da água. Também se descreverá a energia solar fotovoltaica como potencial fonte desubministro da energia necessária para um sistema de eletrólise.

3.2.1 Reforma a vapor

Por definição, a reforma de hidrocarbonetos é o processo pelo qual o combustível de hidrocarboneto é convertido em hidrogênio através da reforma na presença de vapor. Além do hidrocarboneto, o outro reagente necessário para este processo é a água, geralmente na forma vapor, configurando a chamada reforma a vapor [30]. Este é o método mais utilizado para a produção de H₂, por fornecer altas concentrações em volume seco de produto e por ser o mais economicamente viável para a indústria [31]. A eficiência da produção em larga escala varia de 74 – 85% que é dependente da temperatura e pressão do processo, das características do reformador, da quantidade de água e combustível utilizados e das particularidades docombustível utilizado. Entretanto, a Reforma a vapor produz quantidades consideráveis de CO/CO₂ como subprodutos da reação, o que faz necessário o uso de sistemas de purificação do H₂ para sua retirada. Também é necessário realizar um pré-tratamento no combustível caso a origem deste seja o petróleo para retirada do enxofre

mediante dessulfuração.

As várias variáveis operacionais e suas importâncias já foram abordadas em vários trabalhos ao longo dos anos por muitos pesquisadores diferentes. Ahmed e Krumpfelt mostraram como a eficiência do processo de reforma está diretamente relacionada com a razão atômica hidrogênio/carbono (H/C) [32]. Jorge demonstrou como é importante controlar as condições fluidodinâmicas do sistema e a cinética da reação [33]. Trimm avaliou que a velocidade de envenenamento dos catalisadores é outro ponto crítico no processo de reforma, experimentado por deposição de carbono [34]. A seguir serão abordados alguns combustíveis diferentespara o processo de reforma a vapor.

a) Reforma a Vapor de gás natural

Como mencionado acima, a maior parte do gás hidrogênio necessário para as indústrias químicas é produzido a partir da reforma a vapor do gás natural, devido à sua abundância. Outra razão é o transporte acessível do gás natural em relação ao hidrogênio através das redes de gasodutos disponíveis. Atualmente, a produção de H₂ a partir do gás natural é o método mais maduro com baixo custo de capital de US\$2,48–3,17 por kg de hidrogênio [35].

Aproximadamente 89% do volume do gá natural é ocupado pelo metano (CH₄), possuindo também, embora em menores proporções etano (C₂H₆), propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀), dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂), água, entre outros produtos [36]. Para analisar o equilíbrio termodinâmico de um reformador a vapor de metano, areforma pode ser descrita conforme a equação 1. Se trata de uma reação endotérmica onde a temperatura é fundamental para o deslocamento da reação em favor da produção dos produtos. Como a energia necessária é alta, a utilização de catalisadores é desejada, sendo o mais comum deles o níquel.

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$
 $\Delta H = + 205 \text{ kJ/mol}$ (1)

A formação de hidrogênio a partir do metano é praticável a partir de 622 $^{\circ}$ C se, a pressão de 1 atm. A constante de equilíbrio, calculada a partir de Δ G $^{\circ}$ 0, indica uma forte dependência térmica, aumentando de 0,49 a 600 $^{\circ}$ C para 11,81

a 700 °C. Parao 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 analisou um reformador a vapor de gás natural, onde a vazão mássica do gás foi 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 da temperatura, já que este parâmetro marca o avanço da reação de reforma. Se a pressão aumenta, a eficiência diminui. As temperaturas altas, ao contrário, aumentam a eficiência da reforma, podendo atingir rendimentos próximos a 100% se estas forem superiores a 1000 °C.

b) Reforma a Vapor do Metanol

A reação do metanol também é endotérmica, sendo assim favorecida pela temperatura. O calor de formação de hidrogênio necessário a reforma é de aproximadamente 206 kJ/mol [37]. O catalisador mais utilizado com esse combustível é o paládio ou suas ligas a temperaturas abaixo de 300 °C. O incremento da pressão também favorece a atividade do catalisador, porém, diminui a conversão final por consequência do deslocamento do equilíbrio químico. A reação global é apresentada na equação 2.

CH₃OH + H₂O
$$\rightleftharpoons$$
 CO₂ + 3H₂ Δ H= + 206 kJ/mol (2)

c) Reforma a Vapor do Etanol

A reação global da reforma a vapor do etanol está demonstrada pela equação 3 [37]:

$$C_2H_5OH + 3 H_2O \iff 2 CO_2 + 6 H_2 \qquad \Delta H = + 347,4 \text{ kJ/mol}$$
 (3)

A reforma a vapor do etanol é uma reação endotérmica que produz apenas hidrogênio e dióxido de carbono se o etanol reagir da maneira mais desejável. No entanto, geralmente subprodutos como como monóxido de carbono, metano, acetaldeído e etileno podem ser formados. 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 [38]. A utilização dos catalizadores no processo de reforma do etanol depende de alguns pontos como o suporte e o metal utilizado, do precursor utilizado e o método de preparação do catalisador, as condições reativas, tais com a relação molar etanol/água, temperatura e velocidade espacial do reator [39]. O catalisador mais utilizado é o níquel com adição de cobre como metal auxiliar. A maioria dos catalisadores preparados por impregnação e o método sol-gel apresentam uma ótima conversão de etanol e seletividade à produção de hidrogênio.

3.3 Eletrólise da água

A eletrólise é um processo que separa os elementos químicos de um composto através do uso de uma corrente elétrica. O processo da eletrólise é uma reação redox sendo, portanto, um fenômeno físico-químico não espontâneo devido à necessidade de energia para que o mesmo ocorra. Em muitos casos, dependendo da substância a ser eletrolisada e do meio em que ela ocorre, podem ocorrer outras reações secundárias que, em algumas ocasiões, podem gerar produtos de maior valor agregado que o produto desejado, ou, contrariamente, podem ocorrer reações parasitas que diminuem a eficiência do processos.

Desde que o fenômeno da eletrólise foi descoberto por Troostwijk e Diemann em 1789, a eletrólise alcalina tornou-se uma tecnologia bem amadurecida para a produção de hidrogênio até a faixa de megawatts, e constitui a mais extensa tecnologia eletrolítica em nível comercial em todo o mundo. Caracteriza-se por possuirdois eletrodos imersos em um líquido eletrólito alcalino constituído por uma solução de potassa cáustica a um nível de 20 - 30% KOH [40]. As temperaturas típicas de operação variam de 65 °C a 100 °C e podem ter um rendimento entre 47% – 82%. Entre os anos de 1920 e 1930, foram desenvolvidos muitos projetos de eletrolisadores de grande porte, funcionando pela utilização de energia hidroelétrica de baixo custo, principalmente no Canadá e Noruega, a fim de suprir a demanda de fertilizantes nitrogenados produzindo amônia.

A eletrólise da água é um processo eletroquímico de dissociação da água, onde os produtos gerados no final são hidrogênio e oxigênio em suas formas

moleculares. O funcionamento básico para que a reação ocorra é a aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, que estarão unidos por um meio condutor líquido ou sólido como soluções ácidas ou básicas, ou membranas poliméricas, respectivamente. A diferença de potencial é aplicada por uma fonte de energia elétrica com uma corrente contínua. Quando o potencial mínimo é alcançado pela força eletromotriz, ocorre a passagem de corrente pelos eletrodos, o que inicia as reações que iram gerar hidrogênio no cátodo (redução) e oxigênio no ânodo (oxidação). No meio básico, as reações que ocorrem nos eletrodos e a reação global são descritas pelas equações 4,5 e 6:

Ânodo: 2 OH⁻ ⇒ $\frac{1}{2}$ O₂ + H₂O + 2e⁻ (4)

Cátodo: $2 H_2O + 2 e^- \Rightarrow H_2 + 2 OH^-$ (5)

Global: $2 H_2O \rightleftharpoons 2 H_2 + O_2$ (6)

Para que o processo se inicie, faz-se necessária a aplicação de um sobrepotencial para a condução da velocidade da reação, e consequentemente, a produção de hidrogênio, suficientemente alta para a produção de grandes quantidades de produto (H2). Um dos tipos de eletrolisadores são os de membrana polimérica (PEM). 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). O aspecto mais positivo desse sistema é a possibilidade de trabalhar com altas densidades de corrente de até 2 A/cm², reduzindo os custos operacionais e totais do sistema. Em geral, estes sistemas apresentam baixos níveis de passagem dos gases de um compartimento para o outroatravés da membrana, maximizando a pureza do hidrogênio e permitindo sua operação em amplas faixas de corrente. Além disso, a resposta do sistema a trocas na densidade de corrente é rápida, o que eleva a eficiência do processo.

Outra vantagem associada a esse tipo de eletrolisador é o uso de eletrólitos sólidos que permitem projetar sistemas compactos e muito mais

resistentes. Isso faz com que altas pressões possam ser utilizadas, podendo chegar até 300 bar, reduzindo-se assim os custos de operação, já que não é preciso a utilização de compressores para o armazenamento do hidrogênio produzido. A operação a alta pressão também minimiza os fenômenos de expansão e desidratação do eletrólito, preservando à camada catalítica.

Para a confecção de membranas de troca protônica, faz-se 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. Essaresistência à corrosão é compartilhada pelos coletores de corrente e os pratos separadores. São poucos os materiais que cumprem estes prérequisitos, 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.

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 aditivos 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.

Outro método da eletrólise é a alcalina. As vantagens desse sistema são sua robustez, sua longa vida útil e a custos mais baixos devido a materiais de eletrodos mais baratos. Independente do eletrólito utilizado no processo, a reação de separação da água será endotérmico e produzirá hidrogênio e oxigênio. 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 desempenhando a função de separador. 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 monopolares, além de ter um desempenho maior. No entanto, nos sistemas com placas bipolares apresentam correntes parasitas nos separadores onde se encontra o eletrólito, levando a uma redução da eficiência do sistema. Para evitar este processo, tem-se desenvolvido sistemas onde o foco está nos

processos de parada e 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 sob pressão, e o conjunto de células é baseado na tecnologia de diafragma desenvolvida para substituir ao eletrólito alcalino líquido com espaçadores poliméricos para separar os eletrodos. O próprio conjunto se encontra rodeado pela água alimentada ao processo antes de entrar no eletrolisador. Desta forma, a diferença de pressão entre a água alimento e o interior da célula é na faixa dos mbar. Assim, 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.

Na Tabela 2 são comparadas as principais vantagens e desvantagens entre os dois tipos de sistemas. Na Tabela 3 são comparadas as principais características dos dois sistemas. Como pode ser observado, o principal obstáculo que encontra os sistemas de membrana polimérica é o limitado número de horas operativo quando comparada à mais estabelecida tecnologia dos eletrolisadores alcalinos.

Tabela 2. Vantagens e disvantagens da eletrólise alcalina e membrana polimérica (PEM) (Fonte: referência 41).

TECHNOLOGY	ADVANTAGES	DISADVANTAGES
Alkaline Electrolysis	Technology: Oldest and Well established Cost: Cheapest and effective Catalyst type: Noble Durability: Long term Stacks: MW range Efficiency: 70% Commercialized	Current Density: Low Degree of Purity: Low(crossover of gases) Electrolyte; Liquid and Corrosive Dynamics: Low dynamic operation Load range: Low for partial load Pressure: Low operational pressure
PEM electrolysis	Current density: High Voltage efficiency: High Load range: Good partial load range System Design: compact Degree of Purity: High gas purity Dynamic: high dynamic operation Response: rapid system response	Technology: New and partially established Cost: High cost of components Catalyst type: Noble catalyst Corrosion: acidic environment Durability: comparatively low Stack: Below MW range Membrane: limited and costly Commercialization is in near term

Tabela 3. Principais especificações dos sistemas de eletrólise alcalina e de membrana polimérica (Fonte: Referência 42).

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

3.4 Eletrólise de álcoois

Mesmo com a eletrólise da água sendo uma tecnologia bem consolidada, a busca por meios mais baratos de produção levou a utilização dos álcoois no lugar da água. Como mencionado anteriormente, uma das principais desvantagens da água é sua alta demanda de energia para que a reação aconteça. Nesse sentido, a eletrólise de álcoois tem sido proposta como um método promissor para produção de hidrogênio com menor demanda de energia, já que parte a energia necessária para da eletrólise é fornecida pela própria molécula orgânica.

Outra vantagem desse sistema é a tensão de operação do equipamento, que é muito menor utilizando álcoois, pois os sobrepotenciais para o processo acontecer são menores quando comparados com a água. Este processo pode ser utilizado em uma célula de eletrólise de membrana de troca de prótons (PEM) onde o composto orgânico é fornecido ao compartimento anódico. Embora o CO₂ seja produzido, este processo é considerado como amigo do ambiente, se um bioálcool é usado como combustível. Então, o CO₂ produzido

pode ser recapturado por plantas vivas para regenerar a biomassa necessária. Além disso, uma clara vantagem desse método emrelação à reforma catalítica a vapor de álcoois é a produção de hidrogênio no compartimento catódico da célula, que é automaticamente separado dos outros produtos da reação, eliminando a necessidade de sistemas de purificação de hidrogênio.

Os componentes desse sistema geralmente são baseadas em células a combustível de etanol direto com a presença de um catalisador anódico, um eletrólitopolimérico, e finalmente um catalisador catódico que permita acelerar a reação de redução da água. As condições de operação mais típicas desse tipo de sistema é a operação a temperaturas entre 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 para evitar um cruzamento excessivo do combustível ao cátodo, o que resultaria em uma perda de eficiência por despolarização do cátodo, além da aparição de traços de CO2no hidrogênio como consequência da oxidação do etanol neste. Em geral, considera-se como concentração padrão uma concentração 1 mol/L de etanol.

Na Figura 11 é apresentado um esquema do sistema utilizando o etanol como matéria-prima para a produção do hidrogênio.

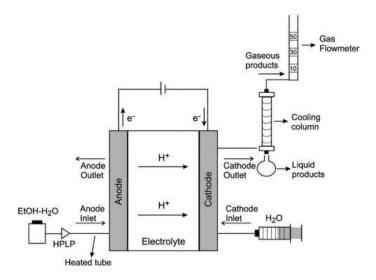


Figura 13. Esquema de reformador eletrolítico de etanol (Fonte: Referência 43).

3.5 Sistemas Fotovoltaicos

Segundo Pinho e Galdino conceituam em sua obra, "um módulo fotovoltaico é composto por células fotovoltaicas conectadas em arranjos para produzir tensão e corrente suficientes para a utilização prática da energia, ao mesmo tempo em que promove a proteção das células."

Este módulo é composto por células fotovoltaicas, cujo funcionamento tem base no efeito fotoelétrico. A célula gera energia após os elétrons da banda de valência migrarem para a banda de condução com a energia recebida pelos fótons da luz solar . Pinho e Galdino explicam que a quantidade de células conectadas em série ou paralelo depende da tensão e corrente que se pretende alcançar no módulo montado. De maneira análoga, um sistema fotovoltaico pode conter vários módulos em série ou em paralelo, a depender da tensão e corrente que se deseja ter numa série fotovoltaica. Quando se conectam módulos em série, a tensão da série fotovoltaica (*string*) é a soma das tensões dos módulos conectados. Enquanto isso, quando se conectam os módulos em paralelo, a corrente da série fotovoltaica é a soma das correntes nominais dos módulos conectados (ver Figuras 12 e 13).

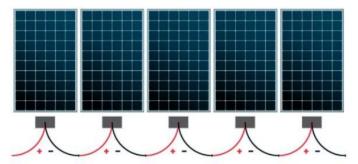


Figura 14. Conexão de módulos fotovoltaicos em série (Fonte: Referência 44).

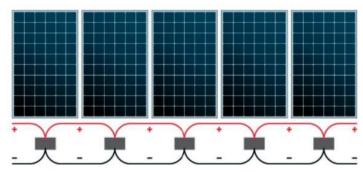


Figura 15. Conexão de módulos fotovoltaicos em paralelo (Fonte: Referência 44).

O funcionamento da célula fotovoltaica depende diretamente do efeito fotovoltaico, ou seja, seu correto funcionamento depende diretamente da irradiância solar e da temperatura em que ela opera. Como um módulo é formado por um conjuntode células, o mesmo ocorre em seu funcionamento. O gráfico da Figura 14 mostra como diferentes níveis de irradiância que incidem sobre um módulo podem afetar suacurva corrente - tensão (I-V), e assim, sua potência de operação.

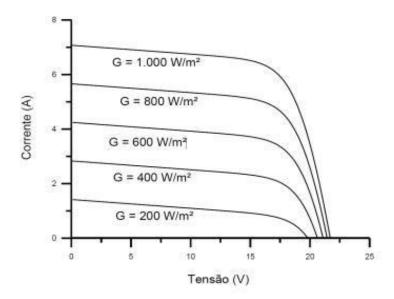


Figura 16. Efeito causado pela variação da irradiância solar sobre a curva característica I-V para um módulo fotovoltaico (Fonte: Referência 45).

Como já mencionado, a temperatura também afeta o funcionamento do módulo fotovoltaico, com o aumento da mesma, a tensão diminui, o que acaba levando a uma menor potência de operação, exemplificado pela Figura 13.

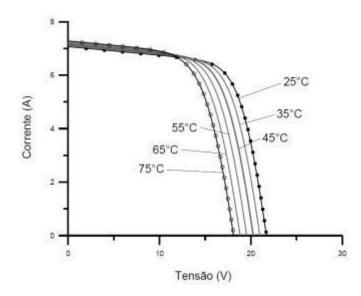


Figura 17. Efeito causado pela variação de temperatura sobre a curva característica I-V para um módulo fotovoltaico (Fonte: Referência 45).

As células fotovoltaicas são compostas por uma junção de dois materiais semicondutores (P e N) que ao receber a luz do sol, os elétrons são energizados e vão acumulando em um dos materiais (o material N tem elétrons excedentes que fluirão para a camada P), quando a célula é ligada em circuito fechado, é formado a corrente elétrica, conforme a Figura 14.

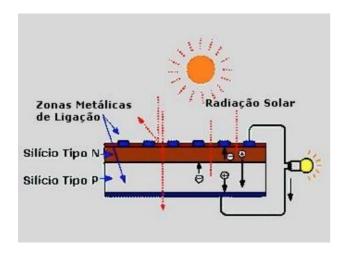


Figura 18. Efeito Fotovoltaico (Fonte: Referência 46).

Existem vários tipos de células e as principais e mais encontradas no mercado são:

- Silício monocristalino: silício aquecido a altas temperaturas e depois submetido a um processo chamado de método de Czochralski, de formação de cristal, resultando em um lingote de silício monocristalino. Estes, em seguida, são fatiados para produção de *wafers*. Estes passam por um processo químico, onde são formadasas camadas de silício P e N. A célula recebe uma película metálica em uma das faces e na outra recebe um material antirreflexivo, na face que receberá a luz solar. As células monocristalinas são as mais eficientes na sua conversão de energia (15% a 18%) [47].
- Silício policristalino: o processo do silício policristalino é mais barato comparado ao monocristalino. O lingote policristalino produz *wafers* que se transformarão em células fotovoltaicas. As células policristalinas possuem eficiência entre 13% a 15%, mas seu custo de fabricação é menor do que as células monocristalinas [47].

Para que o sistema fotovoltaico funcione falta apenas um componente, o inversor de corrente, podendo ser uma central para todo o sistema ou microinversores que se conectam a cada painel de forma individual. Os inversores podem ter muitas funções, sendo a principal a de conversão de energia elétrica de corrente contínua (CC), proveniente dos módulos fotovoltaicos, para corrente alternada (CA), compatível com a rede elétrica da Unidade Consumidora.

Outras funções incluem o rastreamento do Ponto de Máxima Potência (PMP), desconexão do sistema, como medida de segurança, pois se desconecta da rede elétrica quando a mesma está "desligada" por alguma falta ou por manutenção (essa desconexão se denomina anti-ilhamento), monitoramento, acondicionamento, dentre outros [31].

A principal diferença entre os inversores centrais e os microinversores, é o funcionamento do sistema quando se tem um sombreamento parcial de um painel em atividade. Como os microinversores são conectados individualmente em cada painel, o resultado é um aumento da eficiência dos módulos. Em sistemas tradicionais com inversores centrais, a presença de um sombreamento parcial pode acarretar num bloqueio significativo da passagem de corrente em toda uma série fotovoltaica [16].

4 Avaliação econômica

4.1 Sistema de energia solar

O sistema fotovoltaico pode ser instalado de duas maneiras: conectado à rede elétrica da distribuidora (Neoenergia) ou de forma isolada. O objetivo do sistema fotovoltaico é ser a fonte primária de eletricidade para a eletroreforma. Assim, um sistema isolado seria o mais adequado, pois toda a energia produzida seria exclusivamente utilizada para a obtenção de H₂.

Estudos fetos pela Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE) identificou o potencial de geração fotovoltaica nos telhados residenciais, conforme observado na Tabela 4. Nesse estudo, foram levados em consideração: os dados de irradiação solar em todo os estados do Brasil, a área de telhado disponível para a instalação de sistemas fotovoltaicos e a eficiência do recurso solar em eletricidade.

Tabela 4. Potencial de Geração Fotovoltaica em Telhados (Fonte: Referência 47).

UF	Potencial Fotovoltaico Residencial (MW médios)	Potencial Fotovoltaico Residencial (GWh/ano)	Consumo Residencial Anual 2013 (GWh)	Potencial Fotovoltaico/ Consumo Residencial	
AC	110	964	373	258%	
AL	505	4.424	1.227	361%	
AM	420	3.679	1.784	206%	
AP	80	701	500	140%	
BA	2.360	20.674	6.144	337%	
CE	1.430	12.527	3.751	334%	
DF	410	3.592	2.191	164%	
ES	595	5.212	2.213	236%	
GO	1.220	10.687	3.958	270%	
MA	1.020	8.935	2.563	349%	
MG	3.675	32.193	10.118	318%	
MS	505	4.424	1.571	282%	
MT	570	4.993	2.182	229%	
PB	1.020	8.935	2.632	339%	
PB	655	5.738	1.603	358%	
PE	1.410	12.352	4.563	271%	
PI	555	4.862	1.328	366%	
PR	1.960	17.170	6.986	246%	
RJ	2.685	23.521	12.833	183%	
RN	555	4.862	1.805	269%	
RO	265	2.321	1.084	214%	
RR	65	569	345	165%	
RS	1.970	17.257	7.750	223%	
SC	1.075	9.417	4.935	191%	
SE	350	3.066	979	313%	
SP	7.100	62.196	38,783	160%	
TO	255	2.234	695	321%	
Total	32.820	287.505	124,896	230%	

Conforme apresentado na Tabela 4, o potencial médio no DF é de 410 MW, sendo mais do que o suficiente para o funcionamento do eletroreformador. A escolha do painel utilizado leva em consideração uma relação do seu preço e sua potência (\$/W). Então, foi realizada uma pesquisa com diversas marcas e modelos, conforme a Tabela 5.

Tabela 5. Preços dos Painéis Fotovoltaicos (Fonte: Referência 48).

Marca	Modelo	Eficiência	Potência	Preço	\$/W
Astroenergy	CHSM66-10P	16,5	270	R\$ 649,00	R\$ 2,40
Canadian Solar	CS6U-330P	16,97	330	R\$ 719,00	R\$ 2,18
Canadian Solar	CSK-300MS	18,33	300	R\$ 709,00	R\$ 2,36
Canadian Solar	CS6K-270P	16,5	270	R\$ 569,00	R\$ 2,10
Globo Brasil	GBR-260P	16	260	R\$ 799,00	R\$ 3,07
Risen Solar	RSM366-150P	15,15	150	R\$ 389,00	R\$ 2,59
Talesun Solar	TP672P	16,5	270	R\$ 584,00	R\$ 2,16
Talesun Solar	TP672P	16,7	325	R\$ 729,00	R\$ 2,24

O painel que obteve a menor relação \$/W foi o Canadian Solar CS6K-270P, cujos dados estão na Tabela 6. Obviamente esses valores podem variar dependendo de qual empresa será comprado, mas já servem para gerar uma perspectiva de quanto será gasto na obtenção do sistema solar de energia. O eletroreformador proposto tem uma potência de 5 kW, um orçamento feito com a empresa Neosolar Energia revelou que seria necessário 40 m2 de área para o sistema solar fornecer a energia ideal para o funcionamento do reator. Na tabela 6 estão contidos os dados do painel escolhido, sendo que cada um possui 1,6 m² de área, assim resultando a necessidade da aquisição de 25 unidades.

Tabela 6. Dados do painel CS6K-270P (Fonte: Referência 48).

Canadian Solar CS6K-270P

Potência Máxima Nominal	270 Wp
Tipo de Célula	Silício Policristalino
Número de Célula	60 (6x10)
Eficiência	16,5%
Dimensão	1650 x 992 x 40 mm
Área	1,6 m²
Peso	18,2 kg

O preço total da instalação também pode variar com base em fatores, como cidade de instalação, local de instalação (podendo ser colocado no telhado de casa ou no próprio chão). Caso instalado no telhado, o seu tipo também pode afetar opreço (cerâmica, PVC, metálica, etc.). No geral o preço total de aquisição dos painéis, acrecidos dos custos de instalação, variam de 20.000 – 25.000 reais em média. Já os custos de manutenção, de acordo com a Neosolar Energia, são 0,5% do preço inicial do investimento por ano, ou seja, variam de 100 a 125 reais respectivamente. Considerando a longevidade dos painéis solares (25 anos em média), eles se tornam um bom investimento para amenizar os custos de operação dos reatores deeletroreforma.

4.2 Sistema de eletroreforma

O sistema de eletroreforma possui duas tecnologias mais maduras para a produção de hidrogênio: os reatores alcalinos e os de membrana (PEM), sendo que a principal diferença entre eles são seus custos. Como os alcalinos tem uma maturidade maior como tecnologia, seus preços são menores, mas seu maquinário é melhor utilizado em grandes escalas de produção [49]. Isso leva a escolha de um reator PEM para produções de pequena escala, pois não precisam de tanto espaço, podem ser feitos de maneira mais compacta que os alcalinos.

Na Figura 19 é apresentada a junção do sistema solar com o reator de eletroreforma para a produção de hidrogênio. O acoplamento de ambos os sistemas é simples de ser feito, sendo o local a ser instalado a única variavel que

pode levar a construção de uma estrutura mais robusta para a instalação dos equipamentos.

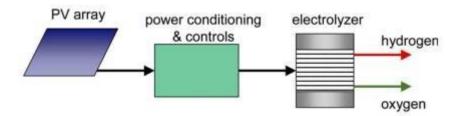


Figura 19. Diagrama esquemático do sistema eletrolisador PV/Etanol (*PV array* = matriz fotovoltaica, power conditions and controls = inversor, eletrolyzer= reator de eletroreforma, hydrogen = hidrogênio, oxygen = oxigênio. Fonte: autor).

Em termos práticos, um reator de eletroreforma de etanol não possui diferença no seu maquinário comparado aos que eletrolizam a água, sendo a única diferença ocombustível utilizado. Na Figura 20 é demonstrado o princípio da decomposição eletroquímica tanto da água quanto do etanol e suas reações globais em um PEM.

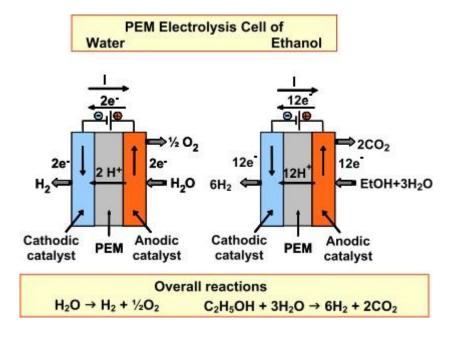


Figura 20. Princípio esquemático da decomposição eletroquímica de água e etanol em uma célula de eletrólise de membrana de troca de prótons (PEM) (Fonte: Referência 50).

4.2.1 Despesa de capital (CAPEX)

O preço de um reator não muda de acordo com o combustível utilizado, podendo assim utilizar os preços dos que utilizam água para a produção de hidrogênio, como parâmetro de aquisição dos equipamentos. As despesas de capital(CAPEX) ainda são altas para tecnologias de baixo carbono, tornando-se ainda mais caro em sistemas de energia de hidrogênio. Algumas razões são o nível de maturidade de algumas tecnologias, como as próprias PEMFC, sua natureza multicomponente, incluindo sistemas de controle e o uso de metais preciosos para algumas tecnologias, como os eletrolisadores e as células a combustíveis já mencionados anteriormente.

No Brasil não foram encontrados fornecedores dos equipamentos para o sistema de eletroreforma. Já na Europa existe um mercado bem consolidado que foi utilizado como base para a confecção da Tabela 7 [49]. Ela fornece o CAPEX atual e projetado para eletrolisadores, tanques e célula a combustível (fuel cell, FCI), excluindo as margens de lucro do varejista, custos de transporte e instalações. Para valores de custos futuros, assumiu-se que os vários componentes atingem a maturidade tecnológica em 2030 após as fases iniciais de implantação, padronizaçãoe industrialização [51].

Tabela 7. Valores de CAPEX para sistemas de eletrólises, tanques pressurizados, tanques de hidreto metálico e sistemas de células a combustível, dependendo do tamanho no momento e projetado até 2030 (Fonte: Referência 49).

Component	Technology	Current CAPEX			Future CAPEX by 2030		
Electrolyser system (€/kW _e) ^a (€/kW _e)	alkaline	750–1200			400-800		
Contraction of the section	PEM	1200-2000			400-1700		
Tank (€/kgH ₂)	Pressurized	200-2000 ^b			10,000		
	Metal hydride	10,000					
FC system (€/kW _e)	Scale	Mini-CHP (5 kW _e and 4.0 kW _t)	Medium scale (50 kW _e , 40 MW _{t)}	CHP power generation (1.4 MW _e , 1.1 MW _t)	Mini-CHP (5 kW _e and 4.0 kW _t)	Medium scale (50 kW _e , 40 MW _D	CHP power generation (1.4 MW _e , 1.1 MW _t)
	PEM	12,900-23,900	n.a.		2000		
	1 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	12,900-23,900		n.a.	2000	n.a.	n.a.
	SOFC		11,500-21,500	3000-3600		2000	1500

Convertendo os valores da Tabela 7 para o real, em abril de 2022 com o euro a 5 reais, os valores de um reator PEM variam de R\$ 6 mil até R\$ 10 mil reais, em uma conversão direta dos preços em si, sem considerar os custos de importação e os impostos em consideração. Os tanques de amarzenamento para o hidrogênio podemser pressurizados ou de hidreto metálico, em uma ampla faixa de R\$ 1 mil a R\$ 50 mil reais. Já os sistemas de células a combustível em

mini escala variam entre os R\$ 64 mil até R\$ 119 mil reais.

Esses custos ainda aumentam, pois, alguns componentes extras ainda são necessários para garantir que um sistema de hidrogênio composto por vários elementos funcione de maneira segura, coordenada, confiável e eficiente. Alguns exemplos são o software e o hardware para controlar os vários componentes e as conexões, dentre outros. Assim, esses custos extras se tornam relevantes principalmente para sistemas de pequena escala, uma vez que tubos e válvulas devem ser feitos de aço inoxidável para evitar fragilização por hidrogênio. Entretanto, não costumam superar o 10% do CAPEX e, em geral, diminuem com o aumento de escala [52]. Além disso, o custo de instalação dependerá da aplicação final e da localização. De acordo com um relatório preparado para o empreendimento Conjunto de Pilhas de Combustível e Hidrogênio, o custo de instalação pode somar 20% do CAPEX total [51], enquanto o Laboratório Nacional de Energias Renováveis relatou 12% a mais [53]. Por exemplo, um sistema de armazenamento de hidrogênio em pequena escala construído para uma comunidade em Nottingham (Reino Unido) compreendendo um eletrolisador PEM de 1 kW, uma célula a combustível tipo PEM de 1 kW e um tanque de armazenamento de 4 kg foi localizado em um galpão metálico de 14 m² com duas portas de rolo para manutenção e ventilação adequadas. O preço de compra do galpão metálico foi de 4 000 € euros (R\$ 20 mil reais), mas também foiconstruída uma base de concreto, incluindo os vários suprimentos de utilidade, com um custo superior a 2 000 € euros (R\$10 mil reais) [54].

4.2.2 Despesas operacionais (OPEX)

As análises de custos operacionais ainda não existem a respeito do usodo etanol para produção de hidrogênio. As publicações acerca da eletrólise do etanol focam no aperfeiçoamento do processo, buscando as maneiras mais eficientes para a produção do hidrogênio. O que pode ser feito é usar como base a eletrólise da água como um norte a ser seguido quanto aos custos dos processos, já que em sua maioria, o investimento nos equipamentos é o mesmo, só mudando o combustível a ser utilizado, como mencionado anteriormente.

A Tabela 8 fornece uma visão geral das várias contribuições OPEX,

incluindo manutenção planejada e não planejada, revisão e custo de mão de obra, mas excluindo os preços da eletricidade e substituição de componentes (por exemplo, pilha) para sistema eletrólise, tanques e células a cambustível. De uma maneira mais ampla os valores da OPEX diminuem com o tamanho do sistema. Os valores da Tabela 8 são dados para cada componente individualmente, mas a OPEX total de um sistema de hidrogênio pode ser menor que a adição da OPEX de várias unidades, uma vez que podem ocorrer sinergias.

Tabela 8. Valores OPEX atuais e valores futuros em 2030 para sistemas eletrolisadores tanques pressurizados, tanques de hidreto metálico e células a combustível (Fonte: Referência 49).

		Current OPEX			Future OPEX by 2030		
Electrolyser system (% OPEX p.a.)	Technology alkaline PEM	Small scale 1.4–5.1 1.6–5.5	Large scale (1 MW _e 2.1–7.3 2.6–6.6 ^a)	Small scale 1.1–11.9 0.9–18.4 ²	Large scale (1 MW _e 1.8–14.6 1.7–9.2 ^b)
Tank (€/kg _{H2}) FC system (% CAPEX p.a.)	Pressurized	1.5 (associated wit Mini-CHP (5 kW _e and 4.0 kW _t)	h the compressor) Medium scale (50 kW _e , 40 MW _{t)}	CHP power generation (1.4 MW _e , 1.1 MW _t)	Mini-CHP (5 kW _e and 4.0 kW _t)	Medium scale (50 kW _e , 40 MW _{t)}	CHP power generation (1.4 MW _e , 1.1 MW _t)
	PEM SOFC	0.9	n.a. 0.7	n.a. 1.8	4	n.a. 2.2	n.a. 3.2

Os dados apresentados não incluem os gastos de energia elétrica, queé o elemento mais importante para sistemas de hidrogênio via eletrólise. Por exemplo,a eletricidade foi considerada até 68% do custo nivelado de um sistema de 1 MW gerando hidrogênio, incluindo preços de eletricidade e encargos [55]. Como a energia elétrica será fornecida por painéis solares, esses custos não serão atribuídos à OPEX, mas mostram que grande parte dos custos de operação serão eliminados e considerando os sobrepotenciais menores do etanol, comparados com os da água, esses custos diminuem ainda mais.

A grande questão é o custo do etanol e o seu consumo no processo comparado com a água. Observando a Figura 15, a reação de eletrólise da água tem uma relação de 1-1 com o hidrogênio, enquanto o etanol tem uma relação de 1-6, gerando mais H₂ no final da reação. De acordo com dados da ANP (Agência Nacionaldo Petróleo, Gás e Biocombustíveis), o preço médio do etanol é de 5 reais por litro docombustível, enquanto os dados da CAESB (Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal) mostram um valor de 2,98 reais por m³ de água (1000 litros). Comomencionado anteriormente, a falta de artigos em relação aos custos de operação utilizando etanol dificulta uma análise precisa da

rentabilidade do sistema, mas ao mesmo tempo, os dados com água nos mostram que as suas tecnologias de eletróliseestão bem perto de atingir um nível competitivo com os combustíveis tradicionais, como gasolina e gás natural.

Atualmente tanto as despesas de capital quanto as de operação continuam altas, principalmente em países onde não há incentivo do governo para a implementação de sistemas de hidrogênio, mas os dados apresentados nas tabelas 7 e 8 revelam que em 2030 essas tecnologias já possuirão maturidade e seus custos CAPEX e OPEX diminuirão, podendo assim competir com os combustíveis utilizadosnos dias de hoje.

4.3 Sugestão de estudos posteriores

Este trabalho buscou apresentar a junção de um sistema de energia solar com um reator de eletroreforma, utilizando etanol como combustível e uma análise de rentabilidade do sistema como um todo. Devido à falta de estudos sobre os custos operacionais acerca da utilização do etanol na produção de hidrogênio, os resultadosapresentados ainda são muito preliminares para afirmar com mais consistência que a reforma eletroquímica de etanol é uma real alternativa à eletrólise da água. Neste sentido, futuros trabalhos podem explorar com mais detalhes os custos de capital e os custos operacionais da combinação destas tecnologias.

5 Conclusão

O hidrogênio, quando utilizado como combustível, é uma excelente saída para diminuir a dependência dos combustíveis fósseis, tanto na geração de energia (onde sua capacidade calorífera é mais de 3 vezes maior que a da gasolina) quanto no impacto ao meio ambiente, chegando a zerar esses impactos quando utilizados biocombustíveis como o etanol. O CO2 gerado na reforma do etanol está dentro do ciclo do carbono das plantas que serão convertidas novamente em etanol posteriormente. 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.

Para a obtenção de um combustível de forma 100% limpa a utilização de painéis solares como fonte de energia primária para o sistema é uma ótima alternativa. A junção dos dois sistemas é feita de maneira simples e foi constatado que pode ser empregada em qualquer casa de médio porte. Porém, a construção de todo o aparato necessário, a aquisição dos sistemas e os custos de operação estão em patamares elevados atualmente, tornando a implementação dos sistemas de hidrogênio inviável, mas ao mesmo tempo com maior investimento na área esse preço tende cada vez a diminuir como observado em qualquer tecnologia nova no mercado consumidor e conforme mostrado, alguns outros pesquisadores tendo feito projeções que indicam que por volta de 2030 essas tecnologias empregadas ao hidrogênio atinjam sua maturidade viabilizando sua aquisição e produção em larga escala.

Essa tecnologia do hidrogênio pode se tornar uma nova matriz energética mundial e o Brasil pode se fortalecer economicamente e socialmente aderindo ao combustível do futuro, como mencionado anteriormente. Desenvolvimento econômico, criação de empregos, diminuição da dependência de combustíveis fósseis, zero emissões de resíduos, entre outros fatores, fazem com que essa adesãoao hidrogênio seja crucial visando a qualidade de vida no planeta.

Referências Bibliográficas

- [1] Lower and Higher Heating Values of Fuels | Hydrogen Tools (h2tools.org). Disponível em: < https://h2tools.org/hyarc/calculator-tools/lower-and-higher-heating-values-fuels >. Acessado em: 02/03/2022.
- [2] Polymer electrolyte membrane fuel cells. Helsinki University of Technology. Disponível em: http://tfy.tkk.fi/aes/AES/projects/renew/fuelcell/pem_index.html >. Acessado em: 02/03/2022.
- [3] IEA (2022), Global Energy Review: CO2 Emissions in 2021, IEA, Paris. Disponível em:: < https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2 >. Acessado em: 03/03/2022.
- [4] DOE, U. S. An Integrated Strategic Plan for the Research, Development, and Demonstration of Hydrogen and Fuel Cell Technologies. **US Department of Energy**, 2011.
- [5] IEA, Oil demand forecast, 2010-2026, pre-pandemic and in Oil 2021, IEA, Paris. Disponível em: < https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/oil-demand-forecast-2010-2026-pre-pandemic-and-in-oil-2021>. Acessado em: 03/03/2022.
- [6] Dr. Pieter Tans, NOAA/ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/) and Dr. Ralph Keeling, Scripps Institution of Oceanography (scrippsco2.ucsd.edu/).
- [7] EPA. Future Climate Change. United States Environmental Protection Agency. 2015.
- [8] ISTOÉ. Mudanças no clima agravam abastecimento de água e segurança hídrica. 2022. Disponível em: < Mudanças no clima agravam abastecimento de água e segurança hídrica ISTOÉ Independente (istoe.com.br) >.
- [9] GLOBO. Desmatamento na Amazônia em fevereiro foi o maior para o mês em 15 anos.2022. Disponível em: < https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2022/03/18/desmatamento-na-amazonia-em-fevereiro-foi-o-maior- para-o-mes-em-15-anos.ghtml>. Acessado em: 07/03/2022.
- [10] SHARAF, Omar Z.; ORHAN, Mehmet F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 32, p. 810-853, 2014.
- [11] BALL, Michael; WEEDA, Marcel. The hydrogen economy–vision or reality?. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 25, p. 7903-7919, 2015.

- [12] PRABHUKHOT PRACHI, R.; WAGH MAHESH, M.; GANGAL ANEESH, C. A review on solid state hydrogen storage material. **Adv Energy Power**, v. 4, n. 2, p. 11- 22, 2016.
- [13] NIAZ, Saba; MANZOOR, Taniya; PANDITH, Altaf Hussain. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 457-469, 2015.
- [14] ABE, John O. et al. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. **International journal of hydrogen energy**, v. 44, n. 29, p. 15072-15086, 2019.
- [15] HALM, Damien et al. Composite pressure vessels for hydrogen storage in fire conditions: Fire tests and burst simulation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 31, p. 20056-20070, 2017.
- [16] HE, Wu et al. Integration of renewable hydrogen in light-duty vehicle: nexus between energy security and low carbon emission resources. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 51, p. 27958-27968, 2020.
- [17] HANCOCK, Linda; WOLLERSHEIM, Linda. EU Carbon Diplomacy: Assessing Hydrogen Security and Policy Impact in Australia and Germany. **Energies**, v. 14, n. 23, p. 8103, 2021.
- [18] BATIYROVICH, Alikhanov Boriy; PULATOVNA, Seitova Leyli. The new Paradigm of Energy Security (Hydrogen). **Annals of the Romanian Society for Cell Biology**, p. 4842-4845, 2021.
- [19] 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.
- [20] ŁUKAJTIS, Rafał et al. Hydrogen production from biomass using dark fermentation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, p. 665-694, 2018.
- [21] KIM, Sang-Hyoun et al. Renewable hydrogen production from biomass and wastes (ReBioH2-2020). **Bioresource technology**, v. 331, p. 125024, 2021.
- [22] SHAYAN, E.; ZARE, V.; MIRZAEE, I. J. E. C. Hydrogen production from biomass gasification; a theoretical comparison of using different gasification agents. **Energy Conversion and management**, v. 159, p. 30-41, 2018.
- [23] SORENSEN, Bent; SPAZZAFUMO, Giuseppe. Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications. **Academic Press**, 2018.

- [24] ALASWAD, Abed et al. Developments in fuel cell technologies in the transport sector. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 37, p. 16499-16508, 2016.
- [25] WANG, Shuangyin; JIANG, San Ping. Prospects of fuel cell technologies. **National Science Review**, v. 4, n. 2, p. 163-166, 2017.
- [27] NIKOLAIDIS, Pavlos; POULLIKKAS, Andreas. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 67, p. 597-611, 2017.
- [28] Lenntech, Propiedades químicas del Hidrógeno. Disponível em: < Hidrogeno (H) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente (lenntech.es) >. Acessado em: 25/03/2022.
- [29] NIKOLAIDIS, Pavlos; POULLIKKAS, Andreas. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 67, p. 597-611, 2017.
- [30] ERSÖZ, Atilla. Investigation of hydrocarbon reforming processes for microcogeneration systems. **International journal of hydrogen energy**, v. 33, n. 23, p. 7084- 7094, 2008.
- [31] IEA. Global Hydrogen Review 2021. Disponível em: < https://iea.blob.core.windows.net/assets/3a2ed84c-9ea0-458c-9421-d166a9510bc0/Global Hydrogen Review 2021.pdf >. Acessado em: 02/03/2022.
- [32] 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 >.
 Acessado em: 25/03/2022.
- [33] 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 >. Acessado em: 28/03/2022.

- [34] 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 >. Acessado em: 28/03/2022.
- [35] BARTELS, Jeffrey R.; PATE, Michael B.; OLSON, Norman K. An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources. **International journal of hydrogen energy**, v. 35, n. 16, p. 8371-8384, 2010.
- [36] SILVEIRA, J.L.; TUNA, C. Thermoeconomic analysis method for optimization of combined heat and power systems, In: 5 th ASME/JSME THERMAL ENGINEERING JOINT CONFERENCE. 1999, San Diego-California-E.U.A. Anais, p.1-6.
- [37] PALO, Daniel R.; DAGLE, Robert A.; HOLLADAY, Jamie D. Methanol steam reforming for hydrogen production. **Chemical reviews**, v. 107, n. 10, p. 3992-4021, 2007.
- [38] HARYANTO, Agus et al. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 5, p. 2098-2106, 2005.
- [39] VIZCAÍNO, A. J.; CARRERO, A.; CALLES, J. A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10-11, p. 1450-1461, 2007.
- [40] CARMO, Marcelo et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis. **International journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 12, p. 4901-4934, 2013.
- [41] RASHID, M. D. et al. Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**, 2015.
- [42] JUSTINO, Raphael Cairo. Reforma eletroquímica de etanol para produzir hidrogênio. 2015. 57 f., il. Monografia (Bacharelado em Química Tecnológica)—Universidade de Brasília, Brasília, 2015.
- [43] CARAVACA, A. et al. Electrochemical reforming of ethanol—water solutions for pure H2 production in a PEM electrolysis cell. International Journal of 52 Hydrogen Energy, v. 37, n. 12, p. 9504-9513, 2012. ISSN 0360-3199. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912007094 >. Acessado em: 28/03/2022.

- [44] Power Sources, v. 245, p. 927-936, 2014. ISSN 0378-7753. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313012081 >. Acessado em: 28/03/2022.
- [45] PINHO, Galdino. Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos, 2014.
- [46] SILVA, R. M. Energia Solar no Brasil: dos incentivos aos desafios. Brasília: Núcleo de Estudos e Pesquisas/CONLEG/Senado, Fevereiro/2015 (Texto para Discussão nº 166).
- [47] VILLALVA, M. G. Energia Solar Fotovoltaica. CONCEITOS E APLICAÇÕES. São Paulo: Érica Ltda, 2012.
- [48] Minha Casa Solar. Disponível em: < https://www.minhacasasolar.com.br/painel- solar-fotovoltaico >. Acessado em: 05/03/2022.
- [49] PARRA, David et al. A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, p. 279-294, 2019.
- [50] LAMY, Claude 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.
- [51] AMMERMANN, Heiko et al. Advancing Europe's Energy Systems-Stationary Fuel Cells in Distributed Generation. 2015.
- [52] PARRA MENDOZA, David. Optimum community energy storage for end user applications. 2014. **Tese de Doutorado**. University of Nottingham.
- [53] COLELLA, Whitney G. et al. Techno-economic analysis of PEM electrolysis for hydrogen production. In: Electrolytic hydrogen production workshop, NREL, Golden, Colorado. 2014.
- [54] PARRA, David; GILLOTT, Mark; WALKER, Gavin S. Design, testing and evaluation of a community hydrogen storage system for end user applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 10, p. 5215-5229, 2016.

[55] PARRA, David; PATEL, Martin K. Techno-economic implications of the electrolyser technology and size for power-to-gas systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 6, p. 3748-3761, 2016.