

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

**ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL - ESTUDO DE
CASO: GRANJA COLOMBARI.**

Aluno: Willian Rottava
Orientador: Carlos Henrique Coimbra Araujo

PALOTINA-PR
Julho de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

**ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL - ESTUDO DE
CASO: GRANJA COLOMBARI.**

Aluno: Willian Rottava
Orientador: Carlos Henrique Coimbra Araujo

“Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis - UFPR Setor Palotina, como requisito parcial para obtenção do grau de Tecnólogo em Biocombustíveis”.

PALOTINA-PR
Julho de 2013

AGRADECIMENTOS

A Deus, dedico meu agradecimento maior, pela força e coragem.

Aos meus pais Nerci Rottava e Janete Grando Rottava, que não mediram esforços em mais esta etapa da minha vida, e que me apresentaram a importância da honestidade e persistência na vida.

Ao meu irmão Johnny Rottava, pela ajuda e compreensão.

Agradeço também a todos os professores, que me acompanharam durante a graduação, em especial ao Prof. Dr. Carlos H. Coimbra Araujo pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível este trabalho de conclusão de curso.

A Fundação Parque Tecnológico da Itaipu pela oportunidade da realização do estágio, a todos que me ajudaram e se dedicaram no meu estágio. A todos os professores que me apoiaram e me ajudaram.

A UFPR - Setor Palotina, que foi tão importante na minha vida acadêmica. Aos amigos e colegas, pelo incentivo e pelo apoio constante. A todos vocês, o meu muito obrigado.

RESUMO

A crescente demanda de energia promove uma busca por tecnologias mais eficientes na geração de energia, economicamente viável e sem gerar impacto ambiental. Com isso, fontes de energias renováveis como eólica, solar, hidráulica e biomassa, se tornam o alvo das pesquisas para geração de energia limpa. Neste contexto, o hidrogênio é apontado como o combustível do futuro, sendo que é o vetor energético de maior potencial de energia, várias rotas para obtenção de hidrogênio estão sendo desenvolvidas, isto inclui eletrólise da água, reforma de hidrocarboneto, gaseificação e separação termoquímica. A reforma de hidrocarboneto é a mais utilizada, sendo obtida de várias fontes como gás natural, etanol, biogás, etc. O biogás tem como principal componente o metano, quando aplicado na reforma a vapor do metano, produz gás de síntese com alta razão de H_2/CO , sendo o hidrogênio puro aplicado em célula a combustível. A célula a combustível ou pilha a combustível são células galvânicas que geram corrente elétrica através da energia química dos combustíveis, convertendo o H_2 e O_2 em água, calor e energia elétrica. O desenvolvimento da tecnologia das células promovem uma alta eficiência na geração de energia, sem causar impacto ambiental, comparando com motores a combustão ou motogeradores que utilizam a combustão para gerar energia e com isso emitem poluentes nocivos a atmosfera, as células ganham importância na geração de energia limpa. Portanto, o trabalho promoveu estimar o biogás produzido na Granja Colombari, utilizando a reforma a vapor do metano, sendo o hidrogênio gerado na Granja aplicado em célula a combustível do tipo PEMFC com o objetivo de gerar energia limpa com maior eficiência, calculando a viabilidade de investir em célula a combustível. Com isso, a energia gerada na Granja aumentou em 53% e nas melhores condições atingiu 78%, porém o custo da tecnologia das células ainda é um empecilho, o que dificulta o seu investimento.

PALAVRAS-CHAVE: Biogás, Reforma a Vapor do Metano, Célula a Combustível e Hidrogênio.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica.....	4
2.1	MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA	4
2.2	BIOGÁS	4
2.2.1	Produção de biogás.....	5
2.2.2	Biodigestão anaeróbica	6
2.2.3	Purificação.....	7
2.2.4	Remoção de CO ₂	8
2.2.5	Remoção de H ₂ S.....	8
2.2.6	Rotas para aproveitamento energético do biogás	9
2.3	HIDROGÊNIO	10
2.3.1	Conversão do metano em gás de síntese	10
2.3.2	Condições do processo de reforma a vapor do metano	15
2.3.3	Catalisadores.....	16
2.3.4	Purificação.....	17
2.3.5	Poder calorífico do hidrogênio	18
2.4	CÉLULA A COMBUSTÍVEL (FC).....	19
2.4.1	Eletólitos, anodo, catodo, interconectores e selantes.....	21
2.4.2	Tipos de células a combustível.....	23
2.5	GERAÇÃO DE CALOR, POTENCIAL E EFICIÊNCIA TEÓRICA.....	27
2.5.1	Geração de calor	27
2.5.2	Potencial teórico	28
2.5.3	Eficiência teórica.....	28
3	Metodologia.....	30
3.1	ESTUDO DE CASO	30
3.2	método do estudo	32
4	Resultados e Discussão.....	37
5	Conclusão	41
6	Referências Bibliográfica	42

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fluxograma do processo de produção de biogás.....	7
FIGURA 2 - Aproveitamento do biogás.....	10
FIGURA 3 - Tipos de reformadores.....	11
FIGURA 4 - Esquema simplificado da célula a combustível.....	21
FIGURA 5 - Esquema de empilhamento da célula a combustível.....	23
FIGURA 6 - Estrutura do nafion.....	25
FIGURA 7 - Célula a combustível do tipo PEMFC estacionaria.....	26
FIGURA 8 - Célula a combustível do tipo PEMFC em veículos.....	26
FIGURA 9 - Vista aérea da propriedade Colombari.....	30
FIGURA 10 - Biodigestor na propriedade Colombari.....	31
FIGURA 11 - Fluxograma do estudo.....	33
FIGURA 12 - Potencial de geração de energia na Granja Colombari.....	38

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Composição do biogás.	5
TABELA 2 - Produção de biogás a partir de diferentes resíduos.....	6
TABELA 3 - Condições operacionais para os três tipos de reforma.	15
TABELA 4 - Composição de entrada e saída do reformador.	16
TABELA 5 - Poder calorífico e densidade energética.	19
TABELA 6 - Reações eletroquímicas das diferentes células a combustível.	20
TABELA 7 - Funções e propriedades dos componentes da célula a combustível.	22
TABELA 8 - Tipos de células a combustível.	24
TABELA 9 - Entalpia e Entropia da reação eletroquímica na célula a combustível. ..	27
TABELA 10 - Eficiência e potência por diferentes tipos de célula a combustível.	29
TABELA 11 - Equações utilizadas no estudo.....	34
TABELA 12 - Resultados estimados para granja Colombari, a partir da reforma a vapor do metano.	37

LISTA DE ABREVIACÕES

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

CH₄ - Metano

CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão

CO – Monóxido de Carbono

CO₂ – Dióxido de Carbono

COPEL – Companhia Paranaense de Energia

e⁻ - Elétrons

FC – Fuel Cell ou Célula a Combustível

h – Horas

H₂ – Hidrogênio

H₂S – Gás Sulfídrico

H₂/CO – Razão molar entre Hidrogênio e Monóxido de Carbono ou Gás de Síntese

kg – Quilograma

kJ – Quilojoule

kW – Quilowatts

m³ – Metro Cúbico

MJ – Megajoule

mol – Unidade Molar

MW – Megawatts

Ni – Níquel

O₂ – Oxigênio

PSA – Pressure Swing Adsorption ou Separação por Adsorção por Pressão

PEE – Programa de Eficiência Energética

R\$ - Reais

sv – Sólidos Voláteis

T - Temperatura

US\$ - Dólar Estadunidense

V – Volts

ΔS – Variação da Entropia

ΔH – Variação da Entalpia

ΔG – Variação da Energia Livre de Gibbs

$^{\circ}\text{C}$ – Graus Celsius

1 Introdução

Energia, ar e água são elementos essenciais na vida humana, nos primórdios da sociedade a energia provinha de lenhas oriunda das florestas, para aquecimento e atividades domésticas, como cozinhar. Porém, a demanda de energia aumentou tanto que outras fontes se tornaram necessárias. Durante a Idade Média, as energias alternativas surgiram, como hidráulicas e eólicas, mas em quantidades insuficientes para atender as necessidades de uma maior população, sobretudo nas cidades. Logo após a Revolução Industrial, foi necessário um maior uso de carvão, petróleo e gás (GOLDEMBERG et al, 2007).

O panorama mundial requer uma mudança, desde o início do século XXI três grandes assuntos estão em foco: meio ambiente, energia e economia global. Sendo estas três áreas na realidade, um foco completamente interligado. As duas primeiras estão em foco já faz algum tempo na percepção da população, devido aos problemas causados no meio ambiente como, aquecimento global, efeito estufa e outros. Principalmente pelo uso de energias não renováveis, como petróleo, carvão e gás natural (VICHI et al, 2009.)

Neste contexto, o Brasil se destaca dos demais países por um motivo bem simples, a matriz brasileira já é cerca de 46% renovável, comparada à média mundial de 12%, sendo através de energia provenientes das hidroelétricas, do etanol da cana de açúcar e possuindo um grande potencial para ampliação empregando outros tipos de fontes de energia renováveis, como a energia solar, eólica e a biomassa (AGRIMOTOR, 2012).

O interesse no uso de dejetos da suinocultura, bovinocultura de corte e leite e avicultura tem aumentado, sendo que no oeste do Paraná apresenta um grande número de propriedades, que buscam o aproveitamento deste resíduo não somente pelos aspectos de reciclagem de nutrientes no próprio meio e de saneamento, como também pelo aproveitamento energético do biogás (JUNIOR et al, 2001).

A biodigestão anaeróbica, basicamente reduz ao mínimo os riscos sanitários dos dejetos, resíduos, lixos, produzindo ao mesmo tempo, como subproduto deste processo, o biogás, que pode ou não ser aproveitado e o biofertilizante com várias aplicações práticas na propriedade rural (ANGONESE, 2005).

O produto da biodigestão anaeróbia, sendo um método eficiente no tratamento dos dejetos, pois estabiliza a matéria orgânica, reduz o número de

microrganismos patogênicos, aumenta as propriedades fertilizantes dos dejetos e produz biogás. Estes processos biológicos de biodigestão, sofrem influência de diversos fatores, entre eles, a temperatura, o pH, a alcalinidade, o uso de inoculo, os teores de sólidos totais e a composição química do resíduo (JUNIOR, 2012).

O biogás pode ser produzido a partir de resíduos urbanos, em aterros sanitários, a biodegradação destes resíduos possibilita um tratamento do lixo, melhorando a qualidade das águas dos rios e águas subterrâneas, atividade pesqueira e vetores patogênicos. Neste contexto, o aproveitamento do biogás para geração de energia térmica, elétrica e hidrogênio aparece como uma fonte econômica para o uso do biogás na geração de energia renovável (PECORA et al, 2009). Porém, a geração de energia térmica e elétrica requer a queima em motores para gerar energia liberando o dióxido de carbono para atmosfera, já o uso do hidrogênio gera uma energia mais limpa, quando aplicada em células a combustível.

O Hidrogênio tem se tornado recentemente a mais importante tecnologia para combustíveis, sendo produzido a partir de fontes renováveis. Contudo, para se obter o hidrogênio, é necessário desenvolver métodos viáveis de produção, pois o principal método industrial de obtenção de hidrogênio requer grandes quantidades de energia para ocorrer, reação de reforma a vapor não é espontânea (YOUN et al, 2006).

Existem várias rotas para produção de hidrogênio, que incluem ciclos termoquímicos, quebra elétrica da água e reforma de combustíveis orgânicos como gás natural (metano), alcoóis (metanol e etanol), biomassa (biogás), gasolina. O desenvolvimento da tecnologia de conversão tem maiores resultados em reforma a vapor do metano, oxidação parcial e reforma autotérmica (FRANCO, 2009).

A reforma a vapor do metano envolve sua inicial conversão ao gás de síntese, é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio produzidos pela reação catalisada entre um metano e água. A reforma catalítica a vapor é o principal processo industrial de conversão de gás natural e outros hidrocarbonetos em gás de síntese (ROSTRUP-NIELSEN, 1984).

A conversão do gás natural ou biogás em gás de síntese produz hidrogênio, que com alta pureza é utilizado para geração de energia em células a combustível (FC), o que gera eletricidade numa eficiência de 45 a 55%, além de reduzir as emissões de poluentes na atmosfera. Portanto, os avanços tecnológicos nas FC tem

apresentado diversas aplicações como grandes estações de energia, geradores de distribuição de energia, podendo ser instalados em grandes centros urbanos ou em áreas remotas (CHEN et al, 2007).

A utilização de células vai gerar uma grande demanda por hidrogênio de alta pureza, sendo assim necessário tanques de armazenamento ou ser produzido no local. A produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos como o metano (principal constituinte do gás natural), já possui uma rede de distribuição bem estabelecida. Além disso, o uso do combustível de metano possui vantagens como baixo impacto ambiental, sendo considerado uma energia renovável, que pode substituir o uso de carvão, lenha e óleo combustível (AMBIENTE BRASIL, 2008).

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o biogás, sua produção, processo de biodigestão anaeróbica, produção de biofertilizantes, o metano principal componente do biogás, o presente trabalho apresenta formas de conversão do metano em hidrogênio a partir da reforma do metano, sendo que o hidrogênio obtido é aplicado em células a combustível.

O capítulo 3 demonstra as metodologias aplicadas no estudo de caso, da produção do biogás, passando para a reforma do metano, obtendo o hidrogênio para aplicação nas células a combustível. A obtenção deste processo está contido no referencial teórico para dar embasamento na metodologia.

O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões do estudo de caso juntamente com o referencial teórico. O capítulo 5 apresenta a conclusão obtida no estudo.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA

A matriz energética brasileira é a mais renovável entre os países industrializados, com cerca de 45,3% da energia produzida oriunda de fontes renováveis. As usinas hidrelétricas são responsáveis pela geração de mais de 75% da eletricidade do País, mas outras como biomassa, eólica e solar tem ganhado força no Brasil (SIMIONI, 2006).

Contudo, a matriz energética mundial é composta por 13% de fontes renováveis no caso de Países industrializados e, cai mais ainda em países em desenvolvimento que é composta por 6% (SIMIONI, 2006).

Segundo Simioni (2006), uso do termo energias alternativas, refere-se a energias fora do padrão utilizada, mas não necessariamente são renováveis. O biogás por sua vez é uma fonte de energia renovável, e tem um grande potencial na matriz energética brasileira. Porém, a geração de hidrogênio para aplicação em células a combustível o torna uma energia alternativa renovável.

2.2 BIOGÁS

O biogás é um gás combustível, constituído em media por 60% de metano (CH_4) e 40% de dióxido de carbono (CO_2), que é obtido pela degradação biológica anaeróbica dos resíduos orgânicos. Este gás pode ser usado como substituto do gás natural e assim produzir calor, vapor e eletricidade, sendo que os mecanismos agora usados terão de ser substituídos por outros já adequados as características da combustão do biogás (BRITES et al, 2007).

Historicamente o biogás foi identificado por Robert Boyle em 1692 e em anos posteriores trabalhos de pesquisa sobre este tema foram desenvolvidos. Durante meados do século XIX, Ulysse Gayon, aluno de Pasteur realizou a fermentação anaeróbia de uma mistura de estrume contendo água obtendo como resultado um gás que poderia ser utilizado como fonte de aquecimento e iluminação (PIEROBON, 2007).

O biogás é usualmente utilizado em combustões internas para a produção de eletricidade sendo que as tecnologias que estão em desenvolvimento apontam para a utilização do biogás em motogeradores, células de combustível e equipamentos a vapor. Sendo que a sua utilização para a produção de calor, água quente e vapor já é uma tecnologia completamente desenvolvida. Uma das principais vantagens na utilização e recuperação do biogás é sem dúvida o efeito ambiental (BRITES et al, 2007).

De acordo com Brites et al (2007), o biogás é constituído principalmente por metano e dióxido de carbono, dois dos principais gases de efeito de estufa, sendo que a sua utilização vai levar a diminuição das emissões de gases de efeito de estufa e também compensar produções altamente nocivas ao ambiente.

O biogás é uma mistura gasosa incolor, insolúvel em água e de baixa densidade ($0,72 \text{ kg.m}^{-3}$). A média dos componentes da mistura gasosa pode ser visualizada na Tabela 1.

TABELA 1 - Composição do biogás.

Composição do Biogás	Percentual de Volume Molar (%)
Metano (CH_4)	55 a 75
Dióxido de Carbono (CO_2)	25 a 45
Nitrogênio (N_2)	0 a 3
Oxigênio (O_2)	0 a 1
Sulfeto de Hidrogênio (H_2S)	0 a 1
Amoníaco (NH_3)	0 a 0,5
Monóxido de Carbono (CO)	0 a 0,1

Fonte: (AZEVEDO, 2000).

Devido a sua densidade ser inferior a do ar atmosférico, o biogás oferece menor risco de explosão por não se acumular facilmente ao nível do solo, todavia a baixa densidade implica que o volume ocupado pelo gás é significativo maior, tornando uma desvantagem para armazenagem, transporte e utilização (OLIVEIRA, 2009).

2.2.1 Produção de biogás

O processo de produção de biogás ocorre através da biodigestão anaeróbica,

no qual trata-se de um processo natural que ocorre em pântanos, lagos, rios. O processo utiliza diversos resíduos orgânicos como excrementos de animais, lodo de esgoto, resíduos urbanos, resíduos agrícolas e afluentes industriais (BRITES et al, 2007). A Tabela 2 apresenta a produção de biogás a partir de diferentes resíduos agropecuários e urbanos.

TABELA 2 - Produção de biogás a partir de diferentes resíduos.

Substrato	Dejetos (Kg.sv.dia ⁻¹)	Biogás (m ³ .Kg ⁻¹ .sv ⁻¹)
Gado leiteiro	2,90	0,13
Equinos	1,72	0,26
Suínos	0,30	0,29
Ovinos	0,32	0,13
Aves	0,02	0,24
Urbano	0,50	0,05

Fonte: (DIAS, 2006).

Neste caso a biodigestão anaeróbia é realizada em biodigestores especialmente projetados para a produção do biogás combustível, como cogeração do processo tem o resíduo dos biodigestores, que é um excelente biofertilizante (BRITES et al, 2007).

2.2.2 Biodigestão anaeróbica

A biodigestão anaeróbica deriva dos ecossistemas anaeróbicos naturais e representa a conversão microbiológica de matéria orgânica em metano na ausência de oxigênio, através da decomposição bacteriana dos materiais orgânicos. A matéria sólida ainda deve sofrer um processo de compostagem para maturação e estabilização do produto, formando o biofertilizante (BRITES et al, 2007).

Os dejetos de suínos contêm uma vasta quantidade de microrganismos patogênicos, quando aplicados no solo ou descartados em cursos de água sem que haja um devido tratamento. A biodigestão anaeróbia é a melhor forma de provocar a morte da maior parte dos vírus, bactérias, protozoários e vermes patogênicos que podem estar presentes (RIZZONE et al, 2012).

O processo de biodigestão anaeróbica produz o biogás, que devido a sua composição, apresenta um grande potencial energético, que permite a sua

utilização em diversas aplicações, sendo suas principais aplicações em motores térmicos e em motogeradores para geração de eletricidade (BRITES et al, 2007). A geração de eletricidade pode ser exportada para a rede de distribuição com tarifa de energia renovável (RIZZONE et al, 2012).

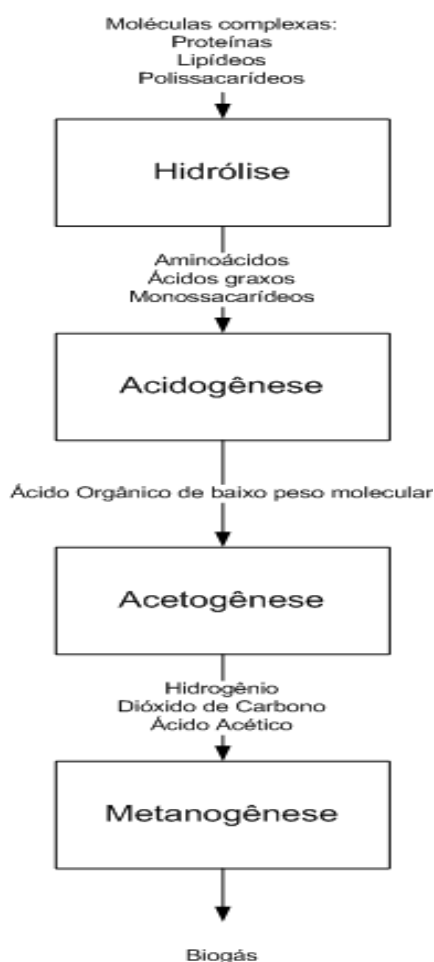


FIGURA 1 - Fluxograma do processo de produção de biogás.
Fonte: Adaptado (BRITES et al, 2007).

2.2.3 Purificação

Segundo Oliveira (2009), as combinações de concentração de sulfeto de hidrogênio e amoníaco são corrosivas para diversos materiais como cobre, latão e aço podendo se tornar tóxicos dependendo das condições de reação com os mesmos.

De acordo com Rizzone et al (2012), com a retirada de impurezas como

dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S), ocorre um aumento no poder calorífico do biogás, por aumentar a concentração de metano.

O processo de purificação do biogás, para remoção de H_2S , pode ser feita através de filtros e dispositivos de resfriamento, condensação e lavagem. Para remoção de vapores de água utiliza-se o uso de drenos acoplados na rede de distribuição de biogás (OLIVEIRA et al, 2004).

2.2.4 Remoção de CO_2

De acordo com Souza, (2006) a remoção do dióxido de carbono, resulta em um aumento significativo no percentual de metano no biogás, elevando seu poder calorífico. Em estudo realizado com processos de purificação utilizando coluna de absorção recheada com tubos de PVC, utilizando água como solvente, variando a pressão e a vazão do biogás, obteve uma maior eficiência aplicando uma maior pressão e uma menor vazão de biogás ao sistema, onde uma redução de 10% na concentração de CO_2 , que inicialmente era de 33%, representa um acréscimo do poder calorífico em 27% e reduz a densidade em 20%. Já uma redução para 15% na concentração de CO_2 resultando no aumento de 85% na concentração de metano existente no biogás e conseqüentemente um aumento de 57% no poder calorífico por unidade de massa.

Segundo Avellar et al, (2003) a remoção do CO_2 do biogás de ETE, foi realizadas pelo processo de adsorção física em água, onde a água utilizada no processo foi regenerada por despressurização, e os resultados obtidos atenderam às necessidades do equipamento utilizado no estudo, na geração de eletricidade.

2.2.5 Remoção de H_2S

Segundo Brites et al, (2007) em estudo realizado no processo de purificação do biogás na remoção de H_2S pelo processo de absorção com reação química em solução de Fe/EDTA em colunas de borbulhamento, alcançaram uma eficiência operacional de 15h para a solução e com taxas de remoção de H_2S consideráveis.

De acordo com Avellar et al, (2003) os sistemas de remoção de H_2S do

biogás proveniente de ETE mostraram-se eficientes, os sistemas utilizados no estudo foram baseados na remoção do H_2S gasoso utilizando filtro de carvão ativo pelo princípio de adsorção, e secadores por refrigeração, juntamente com filtros coalescentes.

Outras formas de remoção de gás sulfídrico são citadas por Oliveira (2009), que consiste na passagem da mistura gasosa por torre de filtragem composta por óxidos de ferro III ou de zinco (ZnO) e raspas de madeira, ou por meio de lavagem do gás em lixívia de hidróxido de potássio (KOH), gerando um resíduo salino composto de potássio e enxofre, que serve com aditivo ao biofertilizante.

2.2.6 Rotas para aproveitamento energético do biogás

Segundo Avellar et al, (2003) o biogás pode ser utilizado para a produção de tanto de energia térmica, elétrica ou mecânica por diferentes rotas. Atualmente a várias técnicas e processos utilizados para o aproveitamento energético do biogás. Uma das mais consolidadas é a cogeração, combinação entre a energia elétrica produzida utilizando motogerador e a energia térmica, produzida através da queima direta em caldeira, fornos entre outros equipamentos na geração de calor, servindo para o aquecimento de ambientes ou na geração de vapor.

A geração de energia elétrica ocorre através de motores de ciclo otto, pelo seu rendimento e menor custo em relação a turbinas a vapor. Os motores são adaptados para funcionarem com o biogás, possuem rendimento de 25 a 30% e seu tempo de vida gira em torno de 20 anos (CAMARGO, 2004).

A geração de energia térmica se baseia na queima do biogás combustível em caldeiras, para geração de vapores. O uso do biogás substitui a lenha e a queima completa do biogás reduz a emissão de poluentes (AVELLAR et al, 2003).

Outro aproveitamento do biogás é o uso em combustível veicular, porém requer a remoção de umidade, H_2S , CO_2 e partículas.

Hoje a pesquisa está voltada para a adequação e desenvolvimento de novas rotas energéticas com maior eficiência, um dos processos promissores é a reforma do biogás para a produção de hidrogênio, servindo como combustível para o uso em células a combustíveis na geração de energia elétrica.

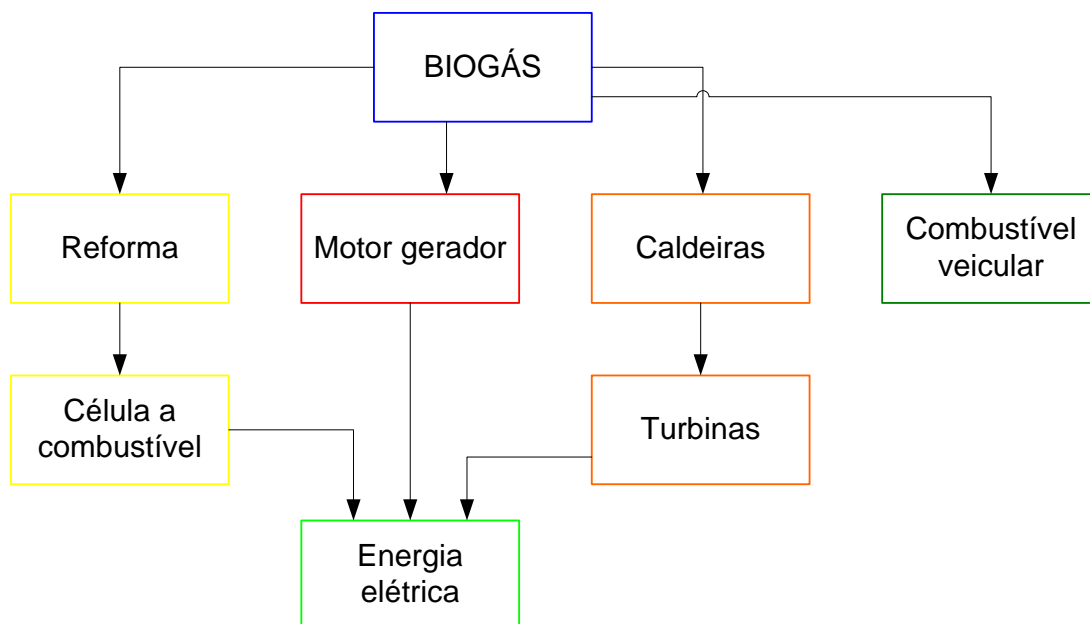


FIGURA 2 - Aproveitamento do biogás.

2.3 HIDROGÊNIO

Atualmente o hidrogênio está sendo desenvolvido para tecnologias de produção de energia, pelo fato que ele pode ser oriundo de diversas fontes como hidrocarbonetos e água, a um custo significativo, porém o hidrogênio é um vetor energético em que sua aplicação para produção de energia elétrica é através das células a combustível (FRANCO, 2009).

O hidrogênio aplicado em células a combustível não envolve a combustão para geração de energia, e sim energia eletroquímica, que combina hidrogênio e oxigênio para gerar energia e água. Portanto é considerado uma alternativa viável para geração de energia renovável (SEO et al, 2002).

Neste contexto, existem várias rotas para a produção de hidrogênio, incluindo a eletrólise da água, a reforma de alcoóis e reforma do metano. Contudo, essas rotas produzem o gás de síntese, uma mistura entre hidrogênio e monóxido de carbono (FRANCO, 2009).

2.3.1 Conversão do metano em gás de síntese

As diversas formas de geração de gás de síntese fornecem diferentes razões de H_2/CO . Sendo que é possível utilizar a melhor síntese para obtenção do gás de síntese, como por exemplo, obtenção de H_2 a partir de hidrocarbonetos para células a combustível, síntese de metanol e amônia, entre outras (VASCONCELOS, 2006).

O processo para conversão de H_2 a partir de hidrocarbonetos, gás natural, metano, etanol, etc. Precisa passar pelo reformador, com seus tubos catalíticos, a altas temperaturas e pressões. Sendo que cada rota apresenta suas próprias condições de processo (NETO, 2008).

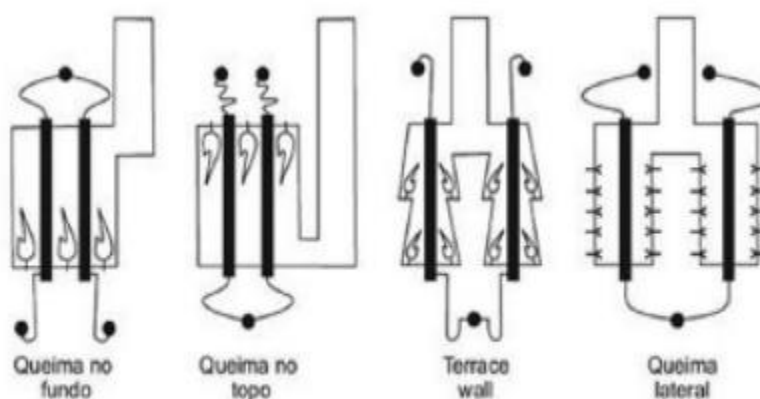


FIGURA 3 - Tipos de reformadores.
Fonte: (RAMOS et al, 2011).

A partir deste contexto, há varias rotas catalíticas para obtenção do gás de síntese a partir do metano, sendo apresentado algumas rotas a seguir.

As rotas para síntese de hidrogênio, inclui a reforma a vapor do metano (SRM), reação catalítica endotérmica entre gás natural e vapor d'água, Oxidação Parcial (POx), reação do gás natural com oxigênio puro, Reforma Autotérmica (ATR), reação que combina a oxidação parcial com a reforma a vapor do metano (Fischer-Tropsch) e Reforma com CO_2 ou Reforma a Seco (RCO_2), reação para a geração de gás de síntese, porém, são necessários processos de purificação do gás de síntese para a obtenção do H_2 puro (ARMOR, 2005).

2.3.1.1 Reforma a vapor do metano (SRM)

O processo de SRM converte um hidrocarboneto em uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano, ocorre em duas etapas em série, sendo a primeira etapa é a Reação 1 de reforma a vapor do metano que produz Hidrogênio numa razão de H_2/CO igual a 3, por ser endotérmico requer uma grande quantidade de energia para a reação ocorrer, o metano reage com o vapor d'água em altas temperaturas, geralmente 800–900 °C, a segunda etapa é a reação de shift ou deslocamento da água, ocorre em temperaturas mais brandas do que a reforma a vapor, a Reação 2 converte o monóxido de carbono e vapor d'água em hidrogênio e dióxido de carbono (ROSTRUP-NIELSEN, 1984).

Reação de Reforma a Vapor de Metano.



Reação de Deslocamento da água ou shift.



Aumentando as quantidades de vapor, favorecem a reação de reforma, porém, em altas pressões favorecem a reação de metanação (TEIXEIRA, 1993). Entretanto, o processo ocorre em elevadas pressões, que desta forma reduz a necessidade de compressão do gás de síntese, sendo assim o processo leva algumas vantagens como aumento de transferência de calor do tubo do reformador e redução da dimensão do equipamento. Contudo, quanto maior a pressão no reformador maior será a temperatura de equilíbrio (VASCONCELOS, 2006).

Atualmente, desenvolve-se uma tecnologia para otimizar os custos do processo da SRM, resultando em plantas de menor custo, grande parte disso devido ao uso de tubos com ligas metálicas mais resistentes do reformador, catalisadores mais efetivos e processo com alta flexibilidade na alimentação (TEIXEIRA, 1993).

A eficiência térmica dos tubos do reformador e o calor perdido que é recuperado são de aproximadamente 95%, a maior parte do calor que não é transferido para o processo é recuperado pelos gases combustíveis (VASCONCELOS, 2006). O gás de síntese pode ser obtido de outras rotas catalíticas a partir do mesmo metano, rotas alternativas como reforma autotérmica, oxidação parcial e reforma a seco.

2.3.1.2 Oxidação parcial (POx)

A oxidação parcial ocorre na alimentação do reformador com oxigênio puro sendo adicionado para reagir com o metano, sob certas condições e com a utilização de catalisadores é possível a formação do gás de síntese a partir do oxigênio e metano (FATHI et al., 2000).

Reação de Oxidação Parcial do metano.



O processo de POx do metano a partir da Reação 3 que produz o gás de síntese numa razão H_2/CO igual a dois, em condições perfeita. A reação de oxidação parcial é exotérmica, resultando uma economia de energia, além disso a presença de oxigênio reduz o depósito de carbono a altas temperaturas o que aumenta o tempo de vida do catalisador. Porém é um processo desvantajoso, considerando que se utiliza oxigênio puro. Isto eleva os custos da planta, pois necessita separar o oxigênio do ar, sendo que a utilização direta do ar requer equipamentos de maior volume pela presença de nitrogênio (PENÃ et al, 1996).

2.3.1.3 Reforma autotérmica (ATR)

O processo consiste basicamente numa combinação entre a reforma a vapor de metano com a oxidação parcial, no qual a reforma do metano com vapor é realizada em presença de oxigênio (KRUMPELT et al, 2002). O termo autotérmico refere-se as reações exotérmicas e endotérmicas do processo. Sendo assim, o calor gerado pela oxidação parcial é utilizado pela reforma a vapor, viabilizando os custos do processo (AYABE et al.,2003).

Isto contribui uma grande vantagem deste processo em comparação aos outros, uma vez que, nos outros processo é necessário a combustão externa para a geração de calor (WILHELM et al, 2001).

As reações envolvidas ocorrem em duas etapas, sendo a primeira a reação 3 POx, no qual o metano é oxidado pelo oxigênio, liberando um grande quantidade de calor, convertendo em monóxido de carbono e hidrogênio. A segunda etapa envolve

a Reação 1 do metano e vapor d'água gerando hidrogênio e monóxido de carbono, portanto a energia liberada da oxidação é absorvida pela reforma a vapor tornando o processo autossustentável energeticamente.

Reações de Reforma Autotérmica.

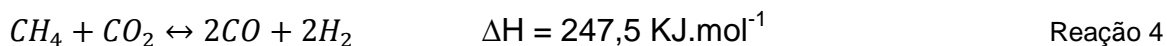


A ATR tem como vantagem a flexibilidade na alimentação do reformador através da reação $CH_4/O_2/H_2O$ produzindo em gás de síntese com razão H_2/CO referente a alimentação, em geral a razão H_2/CO é próxima de dois. No entanto, os catalisadores, geralmente a base de níquel, sofre desativação pela formação do coque (PALM et al, 2002).

2.3.1.4 Reforma com CO_2 ou reforma a seco (RCO_2)

A reforma do metano com CO_2 consiste em uma rota alternativa para a produção de gás síntese. Sendo que todas as outras rotas produzem dióxido de carbono e pela abundancia de gás carbono na atmosfera, uma rota que reaja o dióxido de carbono com o metano para a conversão em gás de síntese tem um grande potencial. Contudo há problemas sérios incluindo a necessidade de purificar o CO_2 , que é frequente impuro (ARMOR, 1999).

Reação de Reforma a seco.



O processo de reforma a seco envolve uma reação endotérmica, assim como a reforma a vapor necessita de grande quantidade de energia, sendo que a Reação 4 entre o metano e o dióxido de carbono converte em hidrogênio e monóxido de carbono, produz uma razão H_2/CO igual a 1. Porém, esta reação é adequado à produção de compostos oxigenados e monóxido de carbono com alta pureza, contudo há um maior risco de depósito de carbono sobre o catalisador em sua fase ativa quando comparado à reforma a vapor (ROSTRUP-NIELSEN, 1984).

Do ponto de vista ambiental, a reforma com CO_2 é um processo interessante,

pois consome gases parcialmente responsáveis pelo efeito estufa, porém, em um balanço global, a utilização da reforma a seco não reduziria consideravelmente uma quantidade de dióxido de carbono da atmosfera a ponto de minimizar os problemas ambientais como efeito estufa e o aquecimento global (ARMOR, 1999).

2.3.2 Condições do processo de reforma a vapor do metano

Os processos de reforma do metano para obtenção do hidrogênio atuam sobre certas condições de temperaturas, pois a elevação desta temperaturas podem danificar a durabilidade e eficiência dos catalisadores. Os reformadores operam nas seguintes condições de temperatura, pressão e razões na alimentação (SEO et al, 2002).

TABELA 3 - Condições operacionais para os três tipos de reforma.

	SRM	POx	ATR
Razão de alimentação do ar	-	0,3	0,29
Razão de Vapor/Metano	1,9	-	0,35
Temperatura do reator (°C)	800	800	800
Pressão do reator (bar)	1,0	1,0	1,0
Conversão de hidrogênio	0,99	0,99	1,0

Fonte: Adaptado (SEO et al (2002).

Segundo Seo et al (2002), a razão entre o vapor d'água e metano é limitado de acordo com o custo energético do processo para a reforma a vapor de metano, por ser uma reação endotérmica necessita de grandes quantidades de energia, portanto uma maior razão entre vapor d'água e metano aumenta o custo do processo pela quantidade de vapor fornecido. Porém, há uma grande vantagem em utilizar um maior razão entre vapor d'água e metano, pois produz uma maior razão entre hidrogênio e monóxido de carbono, que é o grande interesse para a produção de hidrogênio.

As plantas modernas de hidrogênio utilizam uma baixa razão vapor/metano, embora a utilização de uma alta razão vapor/metano (4-5 mols de H₂O) convertem uma maior razão H₂/CO. Contudo, uma baixa razão vapor/metano (2.5 mols de H₂O) reduz o tamanho dos equipamentos, promove um melhor aproveitamento energético e diminui custos operacionais (VASCONCELOS, 2006).

A reação de reforma a vapor comumente se realiza a pressões acima de 35 bar e temperaturas de 800 °C ou maiores e razão molar vapor de água/metano da ordem de 2,5:1 a 4,1:1. O comprimento total dos tubos do reformador é usualmente na faixa de 7,5 a 12 metros, com um diâmetro entre 7 e 13 centímetros. O número de tubos é da ordem de 200. Sob estas condições, a conversão do metano é de aproximadamente 80%, onde as limitações são resultado de restrições de equilíbrio (OKLANY et al, 1997).

TABELA 4 - Composição de entrada e saída do reformador.

Processo	Composição Molar em Base Seca (%)					Temperatura °C
	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ S	
Entrada	94,81	3,59	-	1,60	< 0,1	460
Saída	12,93	67,12	9,84	10,11	-	810

Fonte: (NETO, 2008).

A composição de saída do reforma a vapor de metano com as concentrações molares de metano, hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, obtendo uma conversão de mais de 80% em hidrogênio.

2.3.3 Catalisadores

Os catalisadores devem promover as reações sem ser consumido no processo, aumentando a velocidade da reação, devem ser ativos, seletivos, duráveis e resistentes a temperaturas e pressões. Os catalisadores podem ser homogêneo ou heterogêneo, no caso das reformas de metano são utilizados catalisadores heterogêneos, que em sua maioria apresentam três etapas.

A primeira etapa é a fase ativa, no qual é o componente responsável dos catalisadores para que ocorram a reação, a fase ativa dos catalisadores são correspondentes dos reagentes da reação. A segunda é o suporte, que tem como principal função a manutenção da área específica dos componentes ativos, os principais suportes utilizados na reforma a vapor são α -alumina e aluminato de cálcio ou aluminato de magnésio. A terceira etapa são os promotores, quando adicionados aos catalisadores obtêm-se melhores sítios ativos, mais seletivos e estáveis (LOGLI, 2008).

2.3.3.1 Catalisadores para a reforma a vapor do metano

O catalisador deve promover a reforma a vapor do metano para a melhor produção de hidrogênio e tornar o mais inativo possível reações indesejáveis, como a reação de coque, deve ser resistente ao envenenamento e manter sua atividade para promover a reação desejada. Para catalisadores suportados, um parâmetro importante para manter a atividade durante períodos prolongados é a natureza do material do suporte e sua estrutura porosa. O suporte deve ser forte o suficiente para resistir o manuseio e as tensões geradas pelas condições do processo, a forma física apropriada para fornecer uma área superficial geométrica suficiente, topologia adequada e promover uma atividade por unidade de volume aceitável (TWIGG, 1989).

O níquel tem sido reconhecido por muitos anos como o metal mais adequado para a reforma a vapor dos hidrocarbonetos. Outros metais como o cobalto, platina, paládio, irídio, rutênio e ródio também têm sido usados. Porém, o níquel é mais barato e suficientemente ativo para fazer a catálise de uma forma econômica (TWIGG, 1989).

A atividade do catalisador da reforma a vapor em serviço está estreitamente relacionada com a quantidade total de níquel utilizada, no entanto, tem sido mostrado que, tanto no catalisador impregnado como no catalisador precipitado, existe um ponto ótimo além do qual o aumento do conteúdo de níquel não produz um aumento significativo na atividade (TWIGG, 1989).

Segundo Neiva et al (2012), o uso de catalisadores com níquel suportado α - Al_2O_3 , possuem uma alta conversão do metano em gás de síntese utilizando concentrações abaixo do convencional. O uso de 1,5% de níquel impregnado em α - Al_2O_3 tem sua atividade potencializada pelo uso do dopante de zinco.

2.3.4 Purificação

O hidrogênio para ser aplicado em células a combustível precisa ser purificado, para a remoção de contaminantes como o monóxido de carbono (CO) e

dióxido de Carbono (CO_2). Pois células do tipo PAFC, PEMFC e SOFC suportam alguns ppm de CO e CO_2 , porém muito pouco, mas as células do tipo MCFC atuam com maiores quantidades de CO_2 sem que comprometa o funcionamento (CAMARGO, 2004).

Os métodos mais utilizados para purificação são purificação com membrana, metanação catalítica e oxidação seletiva catalítica. Sendo que a purificação com membrana exige alta pressão e os custos são elevados, a metanação catalítica consome H_2 para converter CO em CH_4 . Portanto, a oxidação seletiva catalítica apresenta perspectiva mais promissoras quanta eficiência e custos (MOZER et al, 2008).

Segundo Sordi et al (2005) o sistema PSA (Pressure Swing Adsorption) é uma tecnologia de separação dos gases que utiliza o trabalho mecânico através da compressão do gás de síntese. A separação ocorre pela adsorção baseada na seletividade cinética, no qual gases CO e CO_2 , difusão rápida, são adsorvidos pelas membranas e são removidos.

2.3.5 Poder calorífico do hidrogênio

O Hidrogênio pode libertar uma porção fixa de energia quando reage com o oxigênio para formar água. Esta quantidade de energia liberada é mensurada experimentalmente e quantificada através da propriedade chamada de Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI). Portanto a diferença entre o PCS, o calor liberado pela combustão tendo toda a água resultante na fase líquida, e PCI, o calor liberado pela combustão estando toda a água resultante no estado gasoso. Contudo, a diferença entre eles é a entalpia de vaporização da água formada na reação, e da água previamente existente no combustível (SANTOS et al, 2004).

Sendo assim, o calor de vaporização representa a quantidade de energia necessária para vaporizar um combustível líquido para gasoso, na Tabela 5 apresenta o poder calorífico e a densidade energética dos principais combustíveis utilizados.

TABELA 5 - Poder calorífico e densidade energética.

Combustível	Valor do Poder Calorífico Superior a 25°C (MJ.kg ⁻¹)	Valor do Poder Calorífico Inferior a 25 °C (MJ.kg ⁻¹)	Densidade Energética por massa (KWh.Kg ⁻¹)
Hidrogênio	141,86	119,93	33,3
Metano	55,53	50,02	13,9
GLP	50,36	45,6	12,9
Gasolina	47,5	44,5	12,7
Metanol	19,96	18,05	5,6

Fonte: Adaptado (SANTOS et al, 2004) e (ALMEIDA et al, 2013).

Segundo Santos et al (2004), a quantidade de energia libertada durante a reação do hidrogênio é cerca de 2,5 vezes maior do que o poder de combustão de hidrocarbonetos como a gasolina, metanol, gás natural, metano, etc. Sendo que na mesma quantidade de massa o hidrogênio apresenta o maior poder de combustão, isto o torna o combustível de maior potencial de geração de energia.

2.4 CÉLULA A COMBUSTÍVEL (FC)

A Célula a Combustível ou Fuel Cell (FC), são células eletroquímicas que convertem diretamente a variação de energia livre de Gibbs (ΔG), de uma reação eletroquímica, em energia elétrica. A FC é uma tecnologia alternativa avançada do processo de combustão tradicional (PERLES, 2008).

Historicamente a célula a combustível foi inventada há mais de 150 anos, mais precisamente em 1839, pelo advogado e cientista Willian Robert Grove. Seu invento consistia de uma célula alimentada com H₂ e O₂, utilizando ácido sulfúrico diluído como eletrólito, num princípio semelhante ao utilizado nas atuais Células de Ácido Fosfórico (PAFC). Grove nomeou seu invento de gas battery (bateria a gás), sendo o termo célula a combustível introduzido 50 anos depois pelos químicos Ludwig Mond e Charles Langer (HAGIWARA, 2006).

Células a combustível são células galvânicas constituídas de materiais especialmente desenvolvidos nas quais os reagentes, que sofrem processo na superfície dos eletrodos, são os gases hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂). Toda célula a combustível é composta de uma sequência de unidades, cada uma com quatro componentes, sendo eles o eletrólito, o eletrodo para o oxigênio, o eletrodo para o

hidrogênio, e o interconector (FLORIO et al, 2004).

Em geral, célula a combustível constitui-se numa forma limpa, silenciosa e eficiente de geração de energia a partir de combustíveis como hidrogênio, gás natural e outros hidrocarbonetos. Porém, a falta de tecnologia e conhecimento afasta muitos investidores, pela incerteza da tecnologia ser viável (FURTADO et al, 2006).

Segundo Franchi (2009), as células a combustível para ser economicamente viável o seu custo por KW deve ser US\$ 1.500,00, sendo que atualmente os custos são em torno de US\$ 3.000,00 por KW.

A reação que ocorre nas superfícies dos eletrodos, em cada meia célula, pode variar de acordo com o tipo de célula a combustível, sendo as reações demonstradas na Tabela 6 (PERLES, 2008).

TABELA 6 - Reações eletroquímicas das diferentes células a combustível.

Células a combustível	Reação anódica	Reação catódica	Reação N°
AFC	$H_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2 H_2O(l) + 2e^-$	$1/2 O_2(g) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2OH^-(aq)$	5
PEMFC	$H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$	$1/2 O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O(l)$	6
SOFC	$H_2(g) + O_2^- \rightarrow H_2O(l) + 2e^-$	$1/2 O_2(g) + 2e^- \rightarrow O_2^-$	7
MCFC	$H_2(g) + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O(g) + CO_2(g) + 2e^-$	$1/2 O_2(g) + CO_2(g) + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	8
PAFC	$H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$	$1/2 O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O(l)$	9

Fonte: Adaptado (WENDT et al, 2000).

A Figura 4 esquematiza a reação eletroquímica aplicada na FC, a entrada de H_2 e O_2 e a saída de H_2O , calor e eletricidade.

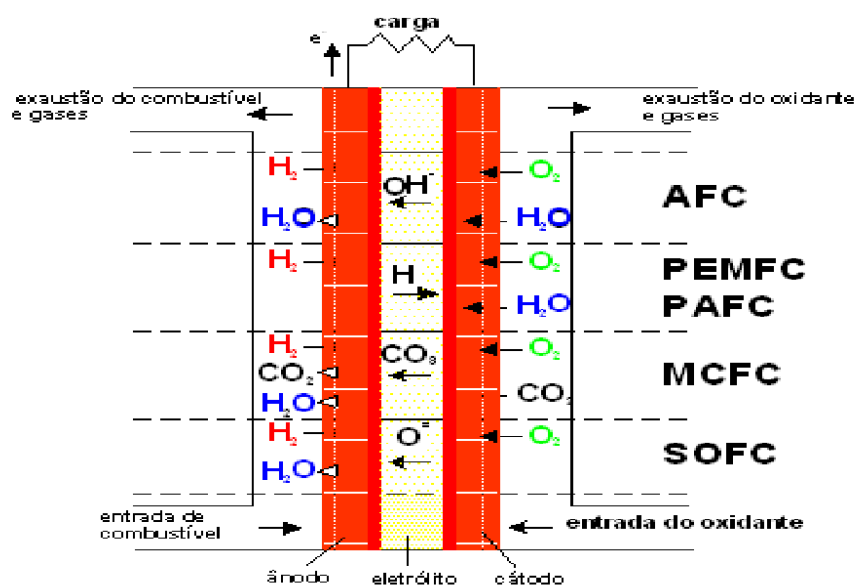


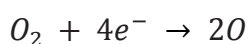
FIGURA 4 - Esquema simplificado da célula a combustível.
Fonte: (CAMARGO, 2004).

2.4.1 Eletólitos, anodo, catodo, interconectores e selantes

Eletrólitos são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma faixa de temperatura e de pressão parcial dos elementos que os compõem, são empregados em células eletroquímicas, nas quais os gases reagentes nos dois eletrodos possuem condutividade elétrica (FLORIO et al, 2004).

A condutividade elétrica de eletrólitos sólidos para uso em células a combustível deve ser exclusivamente iônica, o portador de carga sendo um íon associado com o oxidante (O_2) ou com o combustível (H_2) (GOODENOUGH, 2003).

O catodo de uma célula a combustível é a interface entre o ar (O_2) e o eletrólito. A Reação 10 que envolve a redução do oxigênio no eletrodo do catodo nas Células a Combustível é:

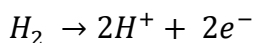


Reação 10

Essa reação acontece em uma série de processos na superfície e no volume do catodo, bem como nas interfaces catodo/eletrólito e no contorno de fase tripla, que é a interface entre os poros do material de eletrodo, preenchidos pelo ar, o

eletrodo e o eletrólito (GOODENOUGH, 2003).

O anodo de uma célula a combustível é a interface entre o combustível (H_2) e o eletrólito. A Reação 11 eletroquímica acontece no contorno de fase tripla e, considerando o hidrogênio como combustível, é representada por:



Reação 11

Os mecanismos das reações eletroquímicas e a extensão do contorno de fase tripla disponível para estas reações são os principais responsáveis pelos processos de polarização do anodo (GOODENOUGH, 2003).

TABELA 7 - Funções e propriedades dos componentes da célula a combustível.

Estrutura da Célula a combustível	Função	Propriedades Físico-química
Eletrólitos	<ul style="list-style-type: none"> - separação dos reagentes - fluxo de corrente elétrica para um circuito externo - condução das cargas iônicas 	<ul style="list-style-type: none"> - alta condutividade elétrica - estabilidade térmica - compatibilidade térmica com os demais componentes da célula - resistência mecânica - compatibilidade química com os eletrodos
Catodo (O_2)	<ul style="list-style-type: none"> - catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sitio de redução 	<ul style="list-style-type: none"> - compatibilidade química e física com os demais componentes da célula - estabilidade química - alta atividade na redução
Anodo (H_2)	<ul style="list-style-type: none"> - catalisar a reação de oxidação e conduzir os elétrons para o circuito externo 	<ul style="list-style-type: none"> - compatibilidade química e física com os demais componentes da célula - alta condutividade iônica - alta atividade na oxidação do H_2
Interconectores	<ul style="list-style-type: none"> - barreira física entre o catodo e anodo - conectar eletronicamente o anodo e catodo - distribuir os gases na superfície da célula 	<ul style="list-style-type: none"> - Estabilidade química e física - compatibilidade com os demais componentes da célula - resistência mecânica
Selantes	<ul style="list-style-type: none"> - estancar o empilhamento da célula 	<ul style="list-style-type: none"> - estabilidade química e física com os demais componentes da célula

Fonte: (GOODENOUGH, 2003), (FLORIO et al, 2004), (WILLIAMS, 2004) e (BADWAL, 2001).

Porém todos estes requisitos tecnológicos deve-se considerar os requisitos econômicos para melhor custo benefício das Células a Combustível (GOODENOUGH, 2003).

Estes materiais desempenham funções importantes em uma célula a combustível e têm de atender rígidas especificações. Portanto é necessário um empilhamento de células unitárias para se obter potências elevadas, contudo, o

contato elétrico entre as células unitárias deve ser feito através de um material interconector. As placas bipolares (interconectores) e os fluxos dos gases combustível e oxidante (WILLIAMS, 2004).

O esquema de uma célula do tipo PEMFC empilhando três células unitárias para a formação de um “Stack”, entre as membranas trocadoras de elétrons estão as placas bipolares (interconectores), como mostra a Figura 5.

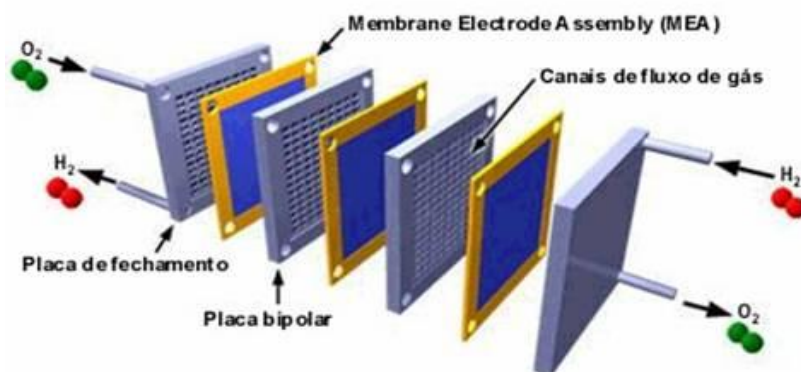


FIGURA 5 - Esquema de empilhamento de células unitárias.
Fonte: Grupo Electrocell (2013).

Entre todos os componentes de uma célula a combustível, o interconector está sujeito às mais severas condições durante a operação e, portanto, deve atender aos mais rigorosos requisitos entre todos os componentes.

2.4.2 Tipos de células a combustível

Na Tabela 8 estão representados os diferentes tipos de células a combustível com suas características principais.

TABELA 8 - Tipos de células a combustível.

Tipo	Eletrólito	Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Custos US\$.KW ⁻¹
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60-90	- Alta Eficiência (83% teórico)	- Sensível a CO ² - gases ultra puros	-
Membrana (PEMFC)	Polímero Nafion (H ₃ O ⁺)	80-90	- Altas densidade de Potencias - Operação flexível - Mobilidade	- Custo da membrana - Contaminação do catalisador com CO	2.000
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160-200	- Maior desenvolvimento tecnológico - Cogeração de energia/calor	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	3.000
Carbonato fundido (MCFC)	Carbonato fundido (CO ₃ ⁻²)	650-700	- Tolerância a CO/CO ₂ - Eletrodos à base de níquel - Cogeração de energia/calor	- Problemas de materiais - Interface trifásica de difícil controle	2.000 a 3.000
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ₂ ⁻)	800-900	- Alta eficiência (cinética favorável) - Reforma do combustível pode ser feita na célula - Cogeração de energia/calor	- Problemas de materiais - Expansão térmica - necessidade de pré-reforma	2.000 a 3.000

Fonte: Adaptado (WENDT et al, 2000) e (CAMARGO, 2004).

2.4.2.1 Célula a combustível do tipo membrana trocadora de prótons (PEMFC)

As células deste tipo operam a baixa temperatura e utilizam uma membrana polimérica como eletrólito, também chamadas PEMFC são as mais promissoras como alternativa para motores a combustão, por ser robustas e de fácil acionamento e desligamento, além das vantagens inerentes como alta eficiência com baixa emissão de poluentes. Devido à baixa temperatura de operação, e, mesmo utilizando-se ar como alimentação do cátodo, tem-se emissão zero. As células de baixa temperatura também se aplicam a unidades estacionárias. Atualmente, o fator determinante para a sua entrada no mercado é, ainda, o seu custo (GOTZ et al, 1998). A tolerância da PEMFC a monóxido de carbono está em um baixo nível de ppm para baixas temperaturas, porém pode ser muito maior se a PEM for feita para altas temperaturas (ELECTROCELL, 2013).

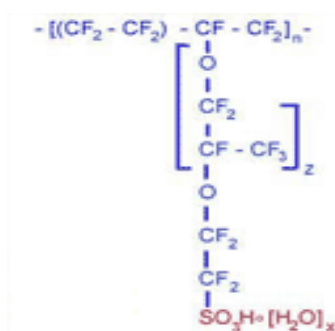


FIGURA 6 - Estrutura do Nafion.
Fonte: (FRANCHI, 2009).

A empresa canadense Ballard é a maior desenvolvedora mundial dessa tecnologia de células a combustível. Ela é parceira de grandes montadoras de veículos para o desenvolvimento de células PEMFC. Além disso também desenvolveu uma unidade estacionária de 10 KW para geração estacionária.



FIGURA 7 - Célula a combustível do tipo PEMFC estacionária.
Fonte: Ballard (2013).

Entretanto as células do tipo PEM tem sua maior aplicação em veículos automotores, no qual esta sendo desenvolvidas por várias montadoras para substituir os motores de combustão por motores elétricos.



FIGURA 8 - Célula a combustível do tipo PEMFC em veículos.
Fonte: If you're going to San Francisco (2009).

2.5 GERAÇÃO DE CALOR, POTENCIAL E EFICIÊNCIA TEÓRICA

2.5.1 Geração de calor

A geração de calor ocorre pela reação eletroquímica entre o combustível e o ar, processo exotérmico, para mensurar a geração de calor é necessário conhecer a entalpia, calor de formação, dos reagentes e produtos da reação (FRANCHI, 2009). A Tabela 9 apresenta os valores de entalpia e entropia dos reagentes e produtos da célula a combustível.

TABELA 9 - Entalpia e Entropia da reação eletroquímica na célula a combustível.

Elemento	Entalpia H_f (KJ.mol ⁻¹)	Entropia S_f (KJ.mol ⁻¹)
Hidrogênio	0	0,13066
Oxigênio	0	0,20517
Água líquida	-286,02	0,06996
Vapor d'água	-241,98	0,18884

Fonte: adaptado (BARBIR, 2005)

Portanto, para calcular a geração de calor gerado pela reação da FC é obtido pela Equação 2.

$$\Delta H = (H_f) * H_2O - (H_f) * H_2 - \frac{1}{2} * (H_f) * O_2 \quad \text{Equação 1}$$

De acordo com a Equação 2, a geração de calor produzido é igual ao inverso da entalpia dos produtos menos os reagentes da reação. Sendo assim, o calor gerado possui uma energia de 286,02 KJ.mol⁻¹. No entanto, parte do calor gerado é perdido, esta energia perdida é chamada de entropia da reação. A entropia pode ser descrita pela Equação 3.

$$T * \Delta S = T * \left((S_f) * H_2O - (S_f) * H_2 - \frac{1}{2} * (S_f) * O_2 \right) \quad \text{Equação 2}$$

A energia perdida será de 48,68 KJ.mol⁻¹, sendo que a diferença entre a energia total gerada menos a energia perdida, obtêm-se a energia livre de Gibbs num valor de 237,34 KJ.mol⁻¹.

2.5.2 Potencial teórico

Segundo Franchi (2009) Potencial máximo que uma célula a combustível pode gerar é calculado pela razão entre a energia livre de Gibbs com o número de elétrons que o H₂ produz e a constante de Faraday (F = 96,485 Coulombs.eletron⁻¹.mol⁻¹), apresentado na Equação 4.

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad \text{Equação 3}$$

$$E = \frac{237,340}{2.96,485} = 1,23 \text{ volts}$$

O potencial elétrico máximo de uma célula a combustível é de 1,23 volts para CNTP.

2.5.3 Eficiência teórica

A eficiência de uma célula a combustível é definida como sendo a relação entre a entrada e saída de energia no sistema. Supondo que toda a energia livre de Gibbs pode ser convertida em energia elétrica, a eficiência máxima (teórica) possível de uma célula a combustível numa situação hipotética, na temperatura de 25 °C, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) (FRANCHI, 2009), conforme a Equação 5.

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot 100 \quad \text{Equação 4}$$

$$\eta = \frac{237,340}{286,02} \cdot 100$$

$$\eta = 83\%$$

Contudo, o rendimento de uma FC em baixas temperaturas são maiores em comparação com a eficiência Carnot, porém com o aumento da temperatura, a eficiência das FC diminuem enquanto os rendimentos de Carnot aumentam (FRANCHI, 2009).

A Tabela 10 apresenta as diferentes potencias e eficiências em que cada tipo de célula opera.

TABELA 10 - Eficiência e potência por diferentes tipos de célula a combustível.

Tipo de Célula a combustível	Eficiência (η) %	Potência (kW)	Densidade da Potência (KW/m ²)	Combustível
AFC	50	10 - 100	07 – 8,1	H ₂ puro.
PEMFC	40 - 45	1 - 1000	3,8 – 13,5	H ₂ .
PAFC	42 - 47	100 - 5000	0,8 – 1,9	GN, biogás.
MCFC	55 - 60	100 - 10000	0,1 – 1,5	GN, biogás, etanol, etc.
SOFC	40 - 45	1000 - 100000	1,5 - 5	GN, biogás, etanol, etc.

Fonte: Adaptado (BURANI et al, 2003)

Segundo Burani et al (2003) as células a combustíveis operam a diferentes faixas de potências, devido as características próprias de cada célula, e, portanto possuem diferentes eficiências de conversão de energia química em energia elétrica. De acordo com Camargo (2004) os motogeradores, que utilizam a combustão interna para geração de energia elétrica, possuem um rendimento elétrico de 25 a 35%, sendo que grande parte da energia que sai do motogerador é em forma de calor, aproximadamente 55%. Portanto, as células a combustível possui melhor eficiência em conversão de energia elétrica.

3 Metodologia

3.1 ESTUDO DE CASO

A Granja Colombari é a primeira unidade de demonstração da Plataforma Itaipu de Energias Renováveis, Localizada no Município de São Miguel do Iguaçu, Oeste do Paraná. A Granja Colombari tem parceira com o Fundação Parque Tecnológico da Itaipu (FPTI), Companhia Paranaense de Energia - COPEL, Instituto de Tecnologia Aplicada e Inovação (ITAI), Cooperativa Agroindustrial Lar, entre outros.



FIGURA 9 - Vista aérea da propriedade Colombari.
Fonte: Google Maps latitude 25° 20' e longitude 54° 14'(2009).

Segundo a Itaipu, o modelo do biodigestor utilizado é do tipo Canadense que opera um sistema contínuo com a capacidade de armazenamento de 1290 m³ de dejetos. O biodigestor foi instalado em 2006 na propriedade e, a partir de 2009 seu excedente de energia gerada começou a ser vendido para COPEL.



FIGURA 2 - Biodigestor na propriedade Colombari.
Fonte: Plataforma Itaipu de Energias Renováveis (2009).

De acordo com o CIBiogás-ER, Centro Internacional de Energias Renováveis com ênfase em biogás, a Granja trabalha com um motor gerador de potência instalada de 100 KW. Atualmente, a Granja opera com um plantel de 4.800 suínos produzindo uma quantidade média de $980 \text{ KWh} \cdot \text{dia}^{-1}$, atuando 16 horas por dia em 25 dias por mês, sendo uma produção de $25 \text{ MWh} \cdot \text{mês}^{-1}$, sendo que seu consumo médio de energia gira em torno de $10 \text{ MWh} \cdot \text{mês}^{-1}$, restando uma quantidade excedente de $15 \text{ MWh} \cdot \text{mês}^{-1}$.

Conforme a produção de biogás gerada na Granja, o estudo faz uma estimativa da reforma do metano para geração de hidrogênio, sendo o hidrogênio o combustível de maior potencial energético. Este foi aplicado em uma célula a combustível do tipo PEMFC, e comparado a geração de energia atual na propriedade com a geração de energia promovida pela aplicação do hidrogênio em FC. Contudo, o investimento nas células PEMFC foi mensurado para se saber em quantos anos o investimento torna-se viável.

O cálculo foi feito em dois cenários, o primeiro cenário considera a Normativa Nº 482/2012 da ANEEL, o artigo 2º, parágrafo III, a energia gerada em uma microgeração ou minigeração distribuída é cedida, por empréstimo gratuito, a distribuidora local e posteriormente a geração de crédito para o consumo de energia elétrica referente a energia cedida. O segundo cenário não considera a normativa Nº482/2012, sendo que a energia gerada em microgeração distribuída possui valor de tarifa de $148,90 \text{ R\$} \cdot \text{MWh}^{-1}$.

3.2 MÉTODO DO ESTUDO

A metodologia utilizada foi obtida através de trabalhos na literatura em levantamentos bibliográficos. Os trabalhos permitiram um embasamento teórico para a realização desta estimativa.

Os trabalhos pesquisados na literatura contribuíram para a elaboração do estudo, sendo estimada as rotas de conversão do metano, as condições do processo, as razões de entrada e saída, tipo de catalisador, a escolha da célula a combustível, bem como as condições do processo da célula.

A rota de conversão do metano no gás de síntese utilizada no estudo foi a reforma a vapor do metano, pois a razão molar de H_2/CO é igual a 3, e ocorre de forma conjunta com a reação de deslocamento da água ou reação de shift, que ainda produz uma razão molar de H_2/CO igual a 1. Portanto, a reforma a vapor do metano gera uma razão molar global de 4.

O reformador de porte industrial trabalha com 200 tubos de 12 metros de comprimento, 10 centímetros de diâmetro e o catalisador utilizado dentro dos tubos é o 1,5% de $Ni/\alpha-Al_2O_3$ dopado com zinco. As condições do processo devem atender uma alta conversão com um baixo custo, sendo assim, a temperatura do processo atinge 800 °C com uma pressão de 35 bar, mesma condição utilizada industrialmente. A razão na alimentação do reformador é de 2,5:1 de Vapor/Metano, nestas condições a conversão de metano atinge 80% em hidrogênio.

O hidrogênio será purificado com PSA que utiliza uma membrana para adsorver os contaminantes sob pressão, com isso gera hidrogênio com 99% de pureza.

O hidrogênio gerado será aplicado em uma célula a combustível do tipo membrana de troca de prótons PEMFC, que possui características de alta condutividade iônica, estabilidade química e térmica. A membrana é formada pelo polímero de Nafion, apresentada na Figura 9, opera em baixas temperaturas, 80 a 90 °C, possui uma alta densidade de potência, entre 3,8 a 13,5 KW/m³, e atua na faixa de 1 a 1000 KW, sendo que a faixa utilizada no estudo é de 100 KW e seu rendimento elétrico é de 45%. O custo da célula de 100 KW é de US\$ 200.000,00. Considerando o câmbio do dólar US\$ 1,00 equivale a R\$ 2,40, o custo da célula é de R\$ 480.000,00.

O estudo realizado para o desenvolvimento do trabalho buscou obter o

potencial da produção de hidrogênio na Granja Colombari. O biogás utilizado é oriundo da suinocultura, posteriormente convertido em hidrogênio com a aplicação em célula a combustível do tipo PEMFC. O esquema do processo é apresentado na Figura 11.

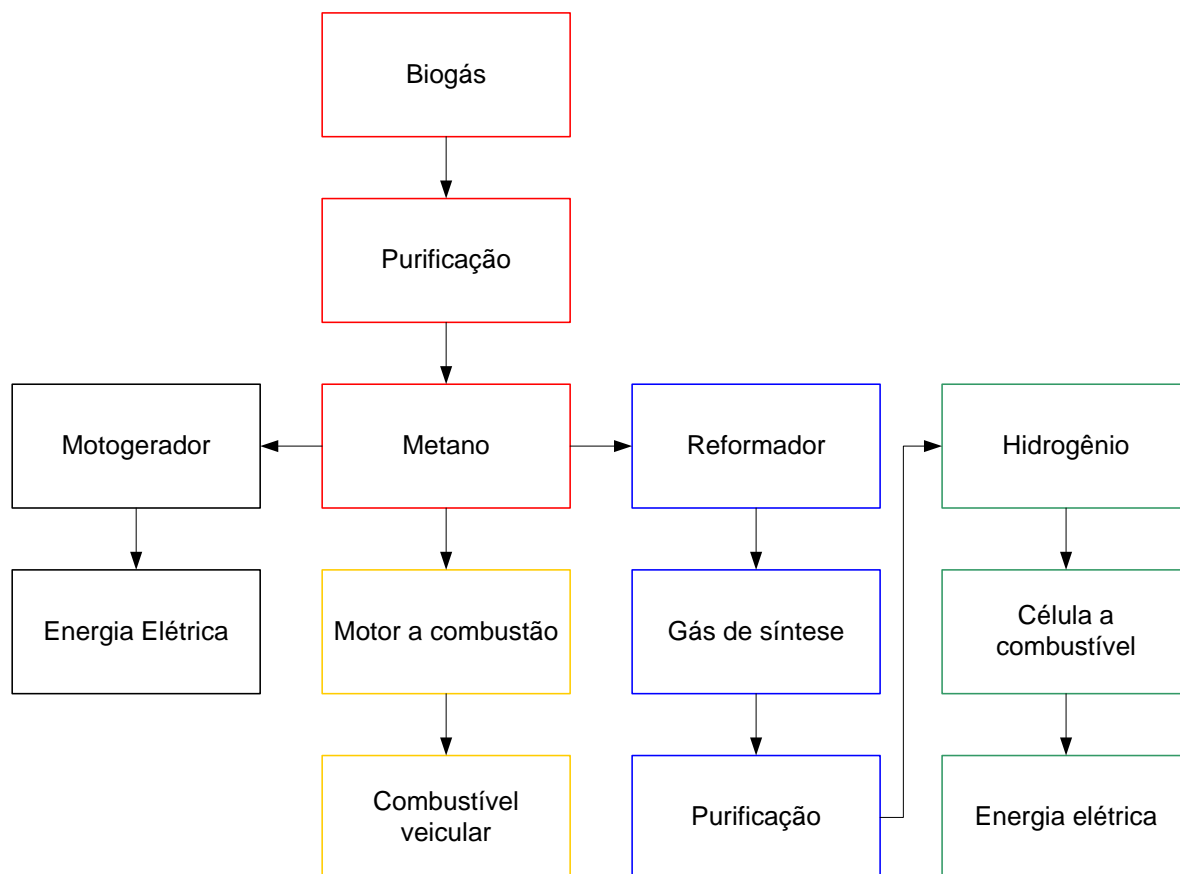


FIGURA 3 - Fluxograma do estudo.

As equações para os cálculos de produção de biogás, metano, hidrogênio e energia elétrica, são apresentadas na Tabela 11.

TABELA 3 - Equações utilizadas no estudo.

Equação	Nº	Variáveis			Unidades	Obs.	
$Vb = \Sigma(Xi.D.Vbiogás)$	6	Xi	D (Kg.sv.dia ⁻¹)	$V_{biogás}$ (m ³ .Kg ⁻¹ .sv ⁻¹)	Vb = volume de biogás em m ³	Soma das variáveis	
		Suínos	0,30	0,29			
$Q_{CH4} = \frac{(Vb.T_{CH4})}{(100).K} \cdot 1000$	7	Vb (m ³)	T _{CH4} (%)	K (L ⁻¹)	Q _{CH4} = quantidade de mol convertido	Variáveis do T _{CH4} 1 m ³ = 1000L K = constante dos gases ideais	
		x	55, 60, 65 e 70	22,4			
$V_{H2} = (Q_{CH4}.Rm.K.Rr)$	8	Q _{CH4}	Rm (mol ⁻¹)	K (L ⁻¹)	Rr	V _{H2} = volume de hidrogênio em litros	Rm = razão molar do H ₂ /CO
		y	4	22,4			
$E_{xH2} = \left(\frac{d_{H2}.m_{H2}}{K}\right)$	9	d _{H2} (KWh.Kg ⁻¹)	m _{H2} (Kg.mol ⁻¹)	K (L ⁻¹)	E _{xH2} = fluxo de energia do hidrogênio (KWh.L _{H2} ⁻¹)	d _{H2} = Tabela 5 m _{H2} convertido em Kg ⁻¹	
		33,3	0,002	22,4			
$P_{ET} = (V_{H2}.E_{xH2}.\eta)$	10	V _{H2}	E _{xH2}	η (%)	P _{ET} = potência elétrica total (KWh)	η conforme a Tabela 10	
		w	z	45			

Através da Equação 6 se mensura o volume de biogás produzido na Granja Colombari a partir dos dejetos suínos. De acordo com a Tabela 11, o volume produzido é a soma do produto das variáveis quantidade de animais, dejetos gerados e volume de biogás gerado pelos dejetos.

$$Vb = \Sigma(Xi.D.V_{biogás})$$

Equação 5

Onde:

- Vb: Volume de biogás total (m³);
- Σ: Soma das variáveis de produção de biogás;
- Xi: Quantidade de animais no processo;
- D: Quantidade de dejetos por Kg.sv.dia⁻¹;
- V_{biogás}: Volume de biogás por m³.Kg⁻¹.sv⁻¹.

Através da Equação 7 a quantidade de metano (mol) constituinte do biogás gerado é mensurado pelo volume de biogás total (Equação 6), percentual de metano

no biogás com ou sem a purificação e pela constante dos gases ideais, conforme a Tabela 11.

$$Q_{CH_4} = \frac{(V_b \cdot T_{CH_4})}{(100) \cdot K} \cdot 1000 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

- Q_{CH_4} : Quantidade de metano (mol);
- V_b : Volume de Biogás total (m^3);
- T_{CH_4} : Percentual de metano no biogás;
- K : Constante dos gases ideais.

De acordo com a Equação 8, o volume de Hidrogênio produzido é o produto da quantidade de metano, da razão molar de H_2/CO obtido do processo de reforma a vapor de metano, da constante dos gases ideais e do rendimento de conversão do reformador, conforme a Tabela 11.

$$V_{H_2} = (Q_{CH_4} \cdot R_m \cdot K \cdot R_r) \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

- V_{H_2} : Volume de Hidrogênio (L) produzido;
- Q_{CH_4} : Quantidade de metano (mol);
- R_m : Razão molar de H_2/CO ;
- K : Constante dos gases ideais;
- R_r : Rendimento do reformador.

Para mensurar o fluxo de energia do hidrogênio em $KWh \cdot L^{-1}$ conforme a Equação 9, o cálculo foi realizado considerando a densidade energética do hidrogênio em $KWh \cdot kg^{-1}$, a massa molar do H_2 e a constante dos gases ideais de acordo com a Tabela 11.

$$E_{xH_2} = \left(\frac{d_{H_2} \cdot m_{H_2}}{K} \right) \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

- E_{xH_2} : Fluxo de energia do hidrogênio ($KWh \cdot L^{-1}$);
- d_{H_2} : Densidade energética do hidrogênio ($KWh \cdot kg^{-1}$);
- m_{H_2} : Massa atômica do hidrogênio ($Kg \cdot mol^{-1}$);
- K : Constante dos gases ideais.

O potencial elétrico do hidrogênio, conforme a Equação 10, foi determinado

pelo volume de hidrogênio obtido na Equação 8, pelo fluxo de energia obtido na Equação 9, considerando a eficiência energética da célula a combustível tipo PEMFC da Tabela 11.

$$P_{ET} = (V_{H_2} \cdot E_{xH_2} \cdot \eta) \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

- P_{ET} : Potencia energética total (KWh);
- V_{H_2} : Volume de H_2 (L);
- E_{xH_2} : Fluxo de energia elétrica ($KWh \cdot L_{H_2}^{-1}$);
- η : Eficiência elétrica da Célula a Combustível PEMFC.

A metodologia desenvolvida aplica-se somente a geração de energia elétrica e o custo de uma célula a combustível, não considerando os custos de instalação de um reformador, custo energético do reformador, a demanda de energia de todo o processo.

4 Resultados e Discussão

O volume de biogás gerado na Granja (Equação 6) a partir dos dejetos suínos possui uma quantidade de metano (Equação 7) constituinte do biogás, que quando aplicado no reformador, através da reforma a vapor do metano, converte em gás de síntese. O gás de síntese é purificado e, então calculado o volume de hidrogênio (Equação 8) produzido, sendo que o hidrogênio possui Fluxo de Energia (Equação 9) conforme sua densidade energética.

O seu Potencial Elétrico do Hidrogênio (Equação 10) gerado a partir do hidrogênio aplicado em célula a combustível é apresentado na Tabela 12.

TABELA 12 - Resultados estimados para granja Colombari, a partir da reforma a vapor do metano.

Volume de Biogás	(m ³)	600			
	%	55	60	65	70
Quantidade de Metano	(mol)	14.732	16.071	17.410	18.750
Volume de Hidrogênio	(L)	1.056.000	1.152.000	1.248.000	1.344.000
Fluxo de Energia do hidrogênio	(KWh.L ⁻¹)	0,0029	0,0029	0,0029	0,0029
Potencial Elétrico do Hidrogênio	(KWh)	1.378	1.503	1.628	1.753
Geração de Energia Elétrica	(MWh.mês ⁻¹)	34,4	37,5	40,7	43,8

De acordo com a Tabela 12, o volume de hidrogênio varia conforme o percentual de metano no biogás, sendo que a operação de um biogás rico em metano, converte em uma maior geração de energia. Neste contexto, a geração de energia elétrica na granja Colombari é de 980 KWh.dia⁻¹, ou seja, 1,63 KWh.m⁻³ de biogás.

Admitindo um percentual de 60% de metano no biogás, a produção de energia com o uso de células a combustível atinge 1.503 KWh.dia⁻¹, ou seja, 2,50 KWh.m⁻³ de biogás. O potencial de energia gerada pelas células do tipo PEMFC aumenta em 53% a produção de energia elétrica na Granja Colombari, conforme apresentado na Figura 12.

Deste modo, a aplicação do hidrogênio em células a combustível do tipo PEMFC tem um maior potencial de geração de energia elétrica, cerca de 2,50 KWh.m³ de biogás, em relação a geração de energia elétrica pela combustão do biogás em motogeradores, 1,63 KWh.m³ de biogás.

Além disso, a questão ambiental é muito favorável para as células, pois a

emissão de poluentes como dióxido de carbono e monóxido de carbono podem ser consideradas nulas, uma vez que o produto do processo é energia elétrica, calor e água enquanto que a queima do biogás para geração de energia emite poluentes atmosféricos que contribuem para o efeito estufa.

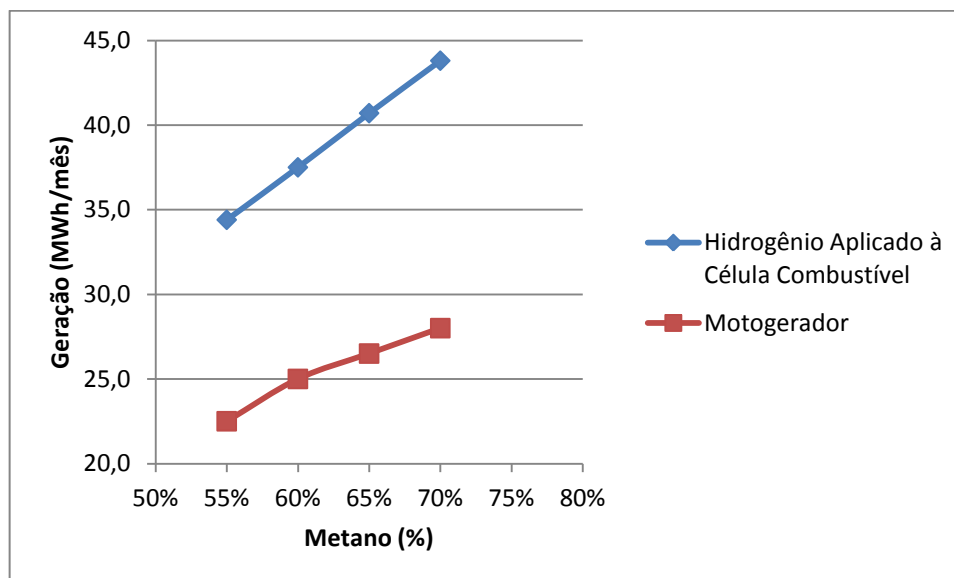


FIGURA 12 - Potencial de geração de energia na granja Colombari.

De acordo com a Figura 12, o potencial de geração de energia com o hidrogênio aplicado em célula a combustível gera, na melhor condição (70% de CH₄), um aumento de 78% em relação a geração através de Motogerador. Sendo assim, o uso de células aumenta a geração de energia elétrica com um mesmo volume de biogás, porém é necessário analisar a viabilidade econômica de uma célula em dois cenários, para mensurar o tempo que o investimento torna-se viável.

No primeiro cenário, a energia excedente na Granja Colombari é cedida para a companhia de distribuição de energia, que gera crédito para o consumo de energia. No caso da Granja, a energia produzida, considerando como percentual de metano no biogás seja de 60%, gira em torno de 37,5 MWh.mês⁻¹. Com um consumo de energia na propriedade de 10 MWh.mês⁻¹, seu excedente de energia resulta em 27,5 MWh.mês⁻¹.

O investimento para implantação de uma célula a combustível do tipo PEMFC é de R\$ 480.000,00. Considerando o valor da energia consumida na Granja que deixa de ser paga para a distribuidora, estima-se que o investimento torna viável em 26 anos. Este cálculo não considera as taxas de juros para o financiamento da célula. Neste período são gerados R\$ 1.277.562,00 em créditos para se consumir

em energia.

Segundo a ANEEL, a energia gerada em crédito pode ser consumida em outras propriedades, desde que a propriedade tenha o mesmo CNPJ (Cadastro Nacional de Pessoa Jurídica) ou CPF (Cadastro de Pessoas Físicas). Deste modo, atualmente o crédito acumulado não pode ser utilizado para a comercialização de energia elétrica.

Contudo este cenário pode ser alterado a partir da Resolução Normativa N°556/2013 da ANEEL que estabelece o Programa de Eficiência Energética (PEE). O Módulo 6: Projetos com Fontes Incentivadas aborda os projetos de eficiência energética que incluem a geração de energia elétrica a partir de fontes de energia renováveis como eólica, solar, hidráulica e biomassa.

De acordo com PEE, as microgeradoras (potência instalada menor ou igual a 100 kW) e minigeradoras (potência instalada superior a 100 kW e menor ou igual a 1 MW) de energia podem, por meio de um projeto juntamente com a distribuidora local, comercializar a energia gerada com fontes renováveis.

Portanto, o segundo cenário considera esta Normativa cujo excedente gerado na microgeração é comercializado com a companhia de distribuição de energia. O valor tarifado ainda não foi estabelecido aqui no Paraná, contudo foi considerado a taxa que era paga anteriormente à Normativa em vigor, nº 482/2012, que para propriedade rural era de R\$ 148,90 MWh⁻¹.

Os parâmetros são os mesmos do primeiro cenário, isto é, o biogás utilizado é composto por 60% de metano, a sua geração de energia e consumo na propriedade são os mesmos do primeiro cenário, o excedente gerado na Granja resulta em 27,5 MWh.mês⁻¹ gerando uma renda de R\$ 4.070,00 mensais. O investimento na célula a combustível do tipo PEMFC é de R\$ 480.000,00.

Considerando o valor abatido do consumo mais o valor gerado pelo excedente, o investimento torna-se viável em apenas 7 anos, isso sem contar a taxa de juros para o financiamento da célula, nem tampouco o projeto que deve ser encaminhado à distribuidora local.

Pelo atual cenário, a célula de combustível tipo PEMFC não é viável pois o retorno do investimento ocorre após 26 anos, sendo que a vida útil desta célula é de no máximo 10 anos. Todavia, alterando-se o cenário para a comercialização da geração de energia o uso de célula de combustível torna-se uma alternativa economicamente viável pela seu alto rendimento energético e retorno de

investimento dentro do prazo de vida útil do equipamento.

Uma comparação com a geração de energia através de motogerador é interessante. O custo do investimento inicial deste equipamento é de R\$ 130.000,00 e através dele é gerado uma renda de R\$ 2.233,50 mensais. Considerando também o valor abatido pelo consumo este equipamento torna-se viável após 3 anos.

Logo, apesar da alta eficiência de conversão energética promovida pela célula de combustível, esta ainda tem seu investimento inicial muito alto sendo preferível o uso de motogerador para a geração de energia elétrica.

5 Conclusão

Pode-se concluir que no Brasil as fontes de energias renováveis são destaque na matriz energética. Por isso, a ANEEL através da resolução normativa N°556/2013 incentiva o uso de fontes renováveis para geração de energia elétrica, salientando que é importante buscar novas tecnologias para melhorar a eficiência energética e reduzir os impactos ambientais gerados decorrentes do uso de energias não renovável.

A tecnologia para conversão do metano em hidrogênio está em desenvolvimento, apesar de já ser utilizada industrialmente, seus custos ainda são elevados e os catalisadores possuem tempo de vida curto, porém o hidrogênio é o vetor energético de maior potencial, cerca de 2,5 vezes maior que derivados do petróleo, e sua geração de energia elétrica quando aplicado em células a combustível é limpa.

As células a combustível possuem alta eficiência elétrica, não gera poluentes e podem ser estacionárias ou móveis, contudo, sua tecnologia é cara, o tempo de vida é curto, muito sensíveis a gases contaminantes e exige combustíveis puros para seu funcionamento.

Sendo assim, o presente trabalho buscou obter o potencial de geração de energia elétrica numa propriedade de microgeração de energia, com o uso de processo mais eficientes energeticamente e, obter a viabilidade de investimento na célula a combustível. Embora o desenvolvimento do estudo resultou num aumento de produção de energia elétrica em 53%, com uso de uma energia limpa, o seu investimento foi muito elevado o que se torna inviável.

Entretanto, o aumento da geração de energia elétrica foi muito significativo, sendo que seu uso em propriedades ou indústrias que consomem uma elevada quantidade de energia elétrica, o torna um investimento muito viável economicamente. Além disso, as companhias de geração e distribuição de energia podem fazer uso desta tecnologia para substituir fontes não renováveis de energia.

6 Referências Bibliográfica

AGRIMOTOR. **Energia limpa conquista espaço**. Revista Agrimotor. Ed. Grips. An. 8. N. 78.p. 14. São Paulo, 2012. Disponível em:><http://www.agrimotor.com.br>>. Acesso em: 23 de Maio de 2013.

ALMEIDA, A. T.; MOURA,P. S. **Hidrogênio e célula de Combustível**. Gazeta de Física, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade de Coimbra. Portugal, p 50-55, 2013. Disponível em:< www.gazetadefisica.spf.pt/magazine/article/478/pdf>. Acessado em: 18 de Junho de 2013.

ANEEL. **Resolução Normativa N°482/2012**. Agência Nacional de Energia Elétrica, 2012. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/cedoc/ren2012482.pdf>>. Acessado em: 27 de Junho de 2013.

ANELL. **Resolução Normativa N°556/2013**. Agência Nacional de Energia Elétrica, 2013. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/cedoc/ren2013556.pdf>>. Acessado em: 4 de Julho de 2013.

ANGONESE, A. R., CAMPOS, A. T., PALACIO, S. M., SZYMANSKI, N. **Avaliação da eficiencia de um biodigestor tubular na redução da carga orgânica e produção de biogás a partir de dejetos de suínos**. 2005. Disponível em: ><http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n6v1/022.pdf>>. Acessado em: 21 de Maio de 2013.

ARMOR, J.N. **The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂**. Applied Catalysis A: General. v. 21, p. 159-176, 1999. Disponível em ><http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X98002440>>. Acessado em: 30 de Maio de 2013.

ARMOR, J.N. **Catalysis and the hydrogen economy**. Catalysis letter . Applied Catalysis A. v. 101, p. 131-135, 2005. Disponível em ><http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10562-005-4877-3>>. Acessado em: 03 de Junho de 2013.

AYABE, S., OMOTO, H., UTAKA, T., KIKUCHI, R., SASAKI, K., TERAOKA, Y., EGUCHI, K. **Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts**. Applied Catalysis A, v. 241, p. 261-269, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X02004714>>. Acessado em: 23 de Maio de 2013.

AZEVEDO, M. H., **Características, Produção e Utilização do Biogás Produzido a partir de Resíduos Orgânicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP2001_TR104_0099.pdf>. Acessado em: 14 de Junho de 2013.

BADWAL, S. P. S., **Stability of solid oxide fuel cell components**. Solid State Ionics,

v. 143, p. 39-46, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273801008311>>. Acessado em: 07 de Junho de 2013.

BALLARD. **FCgen-1300**. 2013. Disponível em: <<http://www.ballard.com/fuel-cell-products/fcgen-1300.aspx>>. Acessado em: 05 de Julho de 2013.

BRITES, O., GAFEIRA, T., **Biogás**. Universidade de Coimbra, 2007.

BURANI, G. F., MARUYAMA, F. M., GALVÃO, L. C. R., UDAETA, M. E. M., **Introdução da produção energética através de células de combustível no planejamento energético**. In: 5th Latin-American Congress–Electricity Generation and Transmission, São Pedro–São Paulo-Brasil. 2003. Disponível em: <<http://www.seeds.usp.br/pir/arquivos/congressos/CLAGTEE2003/Papers/RNCSEP%20B-186.pdf>>. Acesso em: 12 de Junho de 2013.

CAMPARIN, R. H., MELEIRO, L. A. C., JORGE, R. M. M. **Avaliação da Eficiência de uma Célula a Combustível Estacionária de Ácido Fosfórico**. Química nova, v. 30, p. 1523-1528, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000700005>. Acessado em: 11 de Junho de 2013.

CAMARGO, J. C., **Etanol como fonte de Hidrogênio para Células a Combustível na Geração Distribuída de Energia Elétrica**. Dissertação de Doutorado em Engenharia, Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, 2004.

CHEN, Z., GRACE, J. R., LIM, J. C., LI, A. **Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SRM and ATR catalysts**. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. Disponível em: ><http://www.membranereactor.com/images/paper.pdf>>. Acessado em: 28 de Maio de 2013.

CIBIOGÁS-ER. **Granja Colombari**. Centro Internacional de Energias Renováveis com ênfase em Biogás, 2010. Disponível em: <<http://www.cierbiogas.org/index.php/br/component/content/article/31-acoes-do-cier-biogas/desenvolvimento/unidades-de-demonstracao/58-granja-colombari>>. Acessado em: 27 de Junho de 2013.

DIAS, G. O., **Análise do sistema para resfriamento de leite em fazendas leiteiras com o uso do biogás gerados em projeto MDL**. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade de São Paulo, 2006. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/mudancasclimaticas/biogas/file/docs/artigos_dissertacoes/diaz.pdf>. Acessado em: 14 de Junho de 2013.

DIESEL, R.; MIRANDA, C. R.; PERDOMO, C. C.. **Coletânea de tecnologias sobre dejetos de suínos**. Concórdia: EMBRAPA - CNPSA /EMATER/RS, p. 30, 2002. Disponível em: <<http://www.cnpsa.embrapa.br/>>. Acesso em: 17 de junho de 2013.

ELECTROCELL, **O que é célula a combustível**. Disponível em: <<http://www.electrocell.com.br/>>. Acessado em: 06 de Junho de 2013.

FATHI, M., BJORGUM, E., VIIG, T., ROKSTED, O. A., **Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas: elimination of gas phase oxygen**. Catalysis today, n. 63, p.489-497, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586100004958>>. Acessado em: 15 de Junho de 2013.

FLORIO, D. Z., FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S., MUCCILLO, R., **Materiais cerâmicos para células a combustível**. Cerâmica 50, p. 275-290, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v50n316/a0250316.pdf>>. Acessado em: 26 de Junho de 2013.

FURTADO, J. G. M., SERRA, E. T., OLIVEIRA, R. N., SOARES, G. F. W., LOPES, F. C., CAVALCANTI, E. S. C., SIQUEIRA, D. A., JÚNIOR, F. R. S., **Pesquisa e Desenvolvimento em Células a Combustível no CEPEL**. Centro de Pesquisa de Energia Elétrica, 2006. Disponível em: <<http://www.ifi.unicamp.br/ceneh/WICaC2006/PDF/02-JoseMFurtado.pdf>>. Acessado em: 12 de Junho de 2013.

FRANCHI, T. P., **Utilização de Células a Combustível Tipo PEM como Alternativa na Geração Auxiliar em Instalações Elétricas de Grande Porte**. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade de São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3143/tde-01072009-130017/pt-br.php>>. Acessado em: 12 de Junho de 2013.

FRANCO, T. V. **Análise termodinâmica das reações de reforma do metano e do GLP para a produção de hidrogênio**. Dissertação de mestrado em engenharia química, Universidade Federal de Uberlândia, 2009. Disponível em: <<http://repositorio.ufu.br/handle/123456789/494>>. Acessado em: 25 de Maio de 2013.

GOLDEMBERG, J., LUCON, O. **Energia e meio ambiente no Brasil**. Estudos Avançados 21. São Paulo, 2007. Disponível em: ><http://www.scielo.br/pdf/ea/v21n59/a02v2159.pdf>>. Acesso em: 20 de Maio de 2013.

GOODENOUGH, J. B., **Oxide-Ion Electrolytes. Annual Review of Materials Research**. v. 33, p. 91-128, 2003. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/pdf/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651>>. Acessado em: 07 de Junho de 2013.

GOTZ, M., WENDT, H. **Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas**. Electrochimica Acta, v. 43, p. 3637-3644, 1998. Disponível em : <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468698001212>>. Acessado em: 11 de Junho de 2013.

HAGIWARA, A., **Full Cell Systems**. Energy Carriers and Conversion Systems, v. 2, 2006.

IF YOU'RE GOING TO SAN FRANCISCO. **Oakland Surft Scho Seit Drei Jahren**

ins Buro. 2009. Disponível em: <<http://blog.nz-online.de/peltner/tag/silicon-valley/>>. Acessado em: 05 de Julho de 2013.

JUNIOR, O., **Biodigestão anaeróbia dos dejetos da bovinocultura de corte: influência do período, do genótipo e da dieta**. Revista Brasileira de Zootecnia. v. 41, n. 6, p. 1533-1538, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-35982012000600030&lang=pt>. Acessado em: 23 de Maio de 2013.

JUNIOR, L., SANTOS, T. M. B., OLIVEIRA, R. A. **Possibilidades de uso de dejetos animais no meio rural**. In: LIMA, M.A.; CABRAL, O.M.R.; MIGUEZ, J.D.G. (Ed.) Mudanças Climáticas globais e a agropecuária brasileira. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, cap.15, p.303-323, 2001. Disponível em: ><http://docsagencia.cnptia.embrapa.br/suino/bipers/bipers14.pdf>>. Acessado em: 27 de Maio de 2013.

KRUMPELT, M.; KRAUSE, T.; KOPASZ, J.; CARTER, D. AHMED, S. **Catalytic Autothermal Reforming of Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells**. Spring National Meeting. American Institute of Chemical Engineering, 2002.

LOGLI, M. A., **Desenvolvimento de metodologia da avaliação da resistência ao coqueamento de catalisadores de reforma a vapor por análise térmica**. Dissertação de Doutorado em Química, Universidade de São Paulo, p. 205, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-22062009-084446/pt-br.php>>. Acessado em: 06 de Junho de 2013.

MOZER, T. S., PASSOS, F. B., **Purificação de hidrogênio para Células a combustível utilizando Catalisadores de Ouro promovidos por Cobre**. Universidade Federal fluminense, 2008.

NEIVA, L. S., COSTA, A. S. F. M., ANDRADE, H. M. C., GAMA, L. **Reforma catalítica do metano sobre 1,5%Ni/ α -Al₂O₃ dopado com elementos metálicos diferentes**. Cerâmica 58, 186-194 p, 2012. Disponível em: >http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132012000200008&script=sci_arttext>. Acessado em: 25 de Maio de 2013.

NETO, S. F. S., **Análise dos Fatores Determinantes do Tempo de Campanha do Catalisador Industrial de Reforma a Vapor do Gás Natural**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, UNIT, 2008. Disponível em: <<http://www.unit.br/LinkClick.aspx?fileticket=%2FCd4LBZm5eQ%3D&tabid=1124>>. Acessado em: 25 de Junho de 2013.

OKLANY, J. S. HOU, K. HUGHES, R. **A simulative comparison of dense and microporous membrane reactors for steam reforming of methane**. Applied Catalysis A: General. v. 170, p. 13-22, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X98000271>>. Acessado em: 03 de Junho de 2013.

OLIVEIRA, S. V. W. B., **Estudo de Viabilidade de Aplicação do Biogás no**

Ambiente Urbano. 2009. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/mudancasclimaticas/biogas/file/docs/artigos_s_dissertacoes/santos_afs.pdf>. Acessado em: 14 de Junho de 2013.

OLIVEIRA, P. A. V. de; HIGARASHI, M. M.; NUNES, M. L.. **Emissão de gases na suinocultura que provocam o efeito estufa.** Concórdia: EMBRAPA – CNPSA. p. 15, 2004. Disponível em: <http://www.cnpsa.embrapa.br/down.php?tipo=artigos&cod_artigo=92>. Acessado em: 14 de Junho de 2013.

PALM, C.; CREMER, P.; PETERS, R.; STOLTEN, D. **Small-scale testing of a precious metal catalyst in the autothermal reforming of various hydrocarbon feeds.** Journal of Power Sources. v. 106, p. 231-237, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775301010187>>. Acessado em: 15 de Junho de 2013.

PERLES, C. E., **Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC.** Instituto de Química, UNICAMP, Polímeros v.18 n.4, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282008000400005>. Acessado em: 28 de Maio de 2013.

PECORA, V., VELÁZQUEZ, S. M. S. G., COELHO, S. T. **Aproveitamento do biogás proveniente dos resíduos sólidos urbanos para geração de energia elétrica: Estudo de caso.** 2009. Disponível em: <http://cenbio.iee.usp.br/download/publicacoes/congbioen_pecora.pdf>. Acessado em: 23 de Maio de 2013.

PIEROBON, L. R. P., **Sistema de Geração de Baixo Custo Utilizando Biogás Proveniente de Aterro Sanitário.** Dissertação de Doutorado em engenharia mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/10867/000602082.pdf?sequence=1>>. Acessado em: 14 de Junho de 2013.

PLATAFORMA ITAIPU DE ENERGIAS RENOVÁVEIS, **Granja Colombari.** 2009. Disponível em: <<http://www.plataformaitaipu.org/projeto/granja-colombari>>. Acessado em: 21 de junho de 2013.

PUZICKI, D. **Potencial de produção de hidrogênio para o acionamento de células a combustível a partir da reforma do biogás: Estudos de caso.** 2013. Trabalho de conclusão de curso (Tecnólogo em Biocombustíveis) – Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina.

RAMOS, A. L. D., MARQUES, J. J., SANTOS, V., FREITAS, L. S., SANTOS, R. G. V. M., SOUSA, M. . M. V. M., **Atual Estágio do Desenvolvimento da Tecnologia GTL e Perspectiva para o Brasil.** Química Nova, v. 34, nº 10, São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422011001000004&script=sci_arttext>. Acessado em: 05 de Julho de 2013.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. **Catalysis, Science and Technology**. Springer, Berlin Heidelberg New York, v. 5, p. 1-117, 1984. Disponível em: <http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=6190624>. Acessado em: 28 de Maio de 2013.

SANTOS, F. M. S. M., SANTOS, F. A. C. M., **O Combustível Hidrogênio**. Educação, Ciência e Tecnologia, p. 252-270, 2004. Disponível em: <<http://www.ipv.pt/millennium/millennium31/15.pdf>>. Acessado em: 13 de Junho de 2013.

SEO, Y. S., SHIRLEY, S. T., KOLACZKOWSKI, S. T., **Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies**. Journal of Power Sources, v. 108, p. 213-225, 2002. Disponível em: ><http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775302000277>>. Acessado em: 26 de Maio de 2013.

SIMIONI, C. A., **O uso de Energia Renovável Sustentável na Matriz Energética brasileira**. Dissertação de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/5080/Carlos%20Aberto%20Simioni.pdf?sequence=1>>. Acessado em: 18 de Junho de 2013.

SORDI, A., SILVA, E. P., LOBKOV, D., NETO, A. J. M., LOPES, D. G. **Gaseificação de biomassa e célula a combustível: sistema com célula tipo PEMFC**. 2005. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022006000100066&script=sci_arttext>. Acessado em: 20 de Maio de 2013.

SOUZA, O. **Confecção e avaliação de um sistema de remoção do co2 contido no biogás**. Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural, 2006. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022006000100040&script=sci_arttext&lng=pt> Acessado em 13 de Julho de 2013.

TWIGG, V. M. **Catalyst Handbook**. 2. ed. Cleveland England: Wolfe Publishing Ltd, p. 608, 1989.

TEIXEIRA, A.C.S.C. **Avaliação de catalisadores de reforma a vapor de gás natural por meio de ensaio catalítico padrão e caracterização físico-química**, Dissertação de mestrado, *Escola Politécnica, Universidade de São Paulo*. p. 164, 1993. Disponível em <<https://uspdigital.usp.br/tycho/curriculoLattesMostrar?codpes=2103415>>. Acessado em: 27 de Maio de 2013.

VASCONCELOS, N., **Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia**. Dissertação de mestrado em química, Universidade Federal Fluminense, 2006. Disponível em: <<http://www.uff.br/posquim/frmprincipal/producoes/dissertacoes/nicevasconcellos/nicevasconcellos.pdf>>. Acessado em: 29 de Maio de 2013.

VICHI, F. M., MANSOR, M. T. C., **Energia, Meio Ambiente e Economia: o brasil no contexto mundial**. Revista Química Nova, Vol. 32, São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a19v32n3.pdf>>. Acesso em: 22 de Maio de 2013.

WENDT, H., LINARDI, M., ARICO, E., **Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias**. Química Nova, v. 25, n.3, p. 470-476, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422002000300021&script=sci_arttext>. Acessado em: 04 de Junho de 2013.

WENDT, H., GOTZ, M., LINARDI, M., **Tecnologia de Células a Combustível**. Química Nova, p. 538-546, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2655.pdf>>. Acessado em: 20 de Junho de 2013.

WILHELM, D. J.; SIMBECK, D. R.; KARP, A. D.; DICKENSON, R. L. **Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook**. Fuel Processing Technology. v. 71, p. 139-148, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382001001400>>. Acessado em: 27 de Junho de 2013.

WILLIAMS, M. C., **Fuel Cell Handbook**. 7 Ed., U.S. Department of Energy, Morgantown, West Virginia, 2004. Disponível em: <<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/834188/834188.pdf>>. Acessado em: 07 de Junho de 2013.

YOUN, M. H., SEO, J. G., KIM, P., KIM, J. J., LEE, H., e SONG, I. K., **Hidrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ catalysts: effect of second metal addition**. Journal of Power Sources, v. 162, p. 1270-1274, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306015783>>. Acessado em: 29 de Maio de 2013.