

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**O Etanol como Fonte de Hidrogênio para
Células a Combustível na Geração Distribuída
de Energia Elétrica**

Autor: João Carlos Camargo
Orientador: Ennio Peres da Silva

61/2006

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS**

O Etanol como Fonte de Hidrogênio para Células a Combustível na Geração Distribuída de Energia Elétrica

Autor: João Carlos Camargo
Orientador: Ennio Peres da Silva

Curso: em Planejamento de Sistemas Energéticos.

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Planejamento de Sistemas Energéticos.

Campinas, 2004
S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C14m	<p>Camargo, João Carlos</p> <p>O etanol como fonte de hidrogênio para células a combustível na geração distribuída de energia elétrica / João Carlos Camargo.--Campinas, SP: [s.n.], 2004.</p> <p>Orientador: Ennio Peres da Silva.</p> <p>Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.</p> <p>1. Energia elétrica - Produção. 2. Energia elétrica - Distribuição. 3. Hidrogênio como combustível. 4. Hidrogênio. 5. Álcool. 6. Células a combustível. I. Silva, Ennio Peres da. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.</p>
------	---

Titulo em Inglês: The ethanol as hydrogen source for fuel cells in power distributed generation

Palavras-chave em Inglês: Electric power productions, Electric power distribution, Hydrogen as fuel, Hydrogen, Ethanol e Fuel cells

Área de concentração: Planejamento de Sistemas Energéticos

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Arnaldo César da Silva Walter, Luis Antônio Rossi, Maurício Pereira Cantão e José Luiz Pereira Brittes

Data da defesa: 30/07/2004

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS

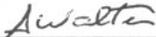
TESE DE DOUTORADO

**O Etanol como Fonte de Hidrogênio para
Células a Combustível na Geração Distribuída
de Energia Elétrica**

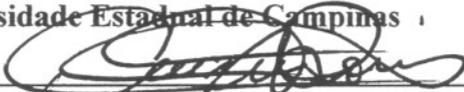
Autor: **João Carlos Camargo**
Orientador: **Ennio Peres da Silva**



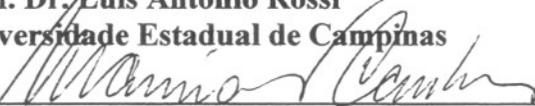
Prof. Dr. Ennio Peres da Silva, Presidente
Universidade Estadual de Campinas



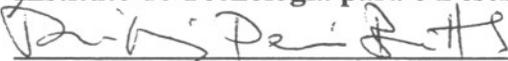
Prof. Dr. Arnaldo César da Silva Walter
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Luis Antônio Rossi
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Mauricio Pereira Cantão
Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC



Dr. José Luiz Pereira Brittes
Companhia Paulista de Força e Luz - CPFL

Campinas, 30 de julho de 2004

870647002

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Ao meu orientador Prof. Ennio Peres da Silva que me mostrou os caminhos a serem seguidos.

A todos os colegas do Laboratório de Hidrogênio e do Curso de Planejamento de Sistemas Energéticos que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho, especialmente ao Antonio José Marin Neto pela ajuda nos experimentos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Camargo, João Carlos, *O Etanol como Fonte de Hidrogênio para Células a Combustível na Geração Distribuída de Energia Elétrica*, Campinas, : Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. p. Tese (Doutorado)

A produção de hidrogênio para as células a combustível é um desafio para a ampla disseminação dessa tecnologia. Produzi-lo a partir de fontes renováveis de energia, como o etanol da cana-de-açúcar, é a opção analisada neste trabalho, enfocando principalmente a tecnologia dentro do conceito da geração distribuída de energia elétrica. O objetivo da tese é avaliar a viabilidade técnica e econômica da reforma do etanol para produção de hidrogênio com a qualidade necessária para o uso em uma célula a combustível tipo membrana de troca de prótons (PEMFC). A metodologia utilizada foi o desenvolvimento de um protótipo de geração de energia elétrica baseado em um reformador de etanol e um sistema de purificação de hidrogênio. Os principais dados obtidos nesse experimento foram a eficiência global de conversão do protótipo e a quantidade e qualidade das emissões advindas da operação do mesmo. O reformador de etanol alcançou eficiência de conversão de 69%, produzindo hidrogênio – após o sistema de purificação – com nível de monóxido de carbono (CO) inferior a 20 $\mu\text{mol.mol}$, emissões globais de 460,85 g $\text{CO}_2.\text{kWh}^{-1}$, 0,812 g CO.kWh^{-1} , 2,416 g $\text{CH}_4.\text{kWh}^{-1}$, sem emissão de NO_x e SO_x para uma vazão de entrada de 0,33 mol. etanol.hora⁻¹. Com esses valores, foi realizada a análise da viabilidade técnica e econômica, comparando o protótipo desenvolvido com outras tecnologias de geração de energia elétrica. A análise econômica baseou-se em curvas de aprendizado do comportamento do custo inicial do reformador, calculado em 8.000,00 R\$.kW⁻¹, em relação à sua produção acumulada para calcular-se o custo de geração do hidrogênio e da energia elétrica produzida ao acoplar-se o experimento a uma célula a combustível tipo PEMFC com eficiência de conversão elétrica de 45%.

Palavras Chave

Geração distribuída de energia elétrica, produção de hidrogênio, reforma de etanol, células a combustível.

Abstract

CAMARGO, João Carlos, *The Ethanol as Hydrogen Source for Fuel Cells in Power Distributed Generation*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. p. Tese (Doutorado)

The hydrogen production for fuel cells is a challenge for wide dissemination of this technology. To produce it from renewable sources of energy, such as sugar cane's ethanol, is the option analyzed in this work, focusing mainly the fuel cell technology inside of distributed generation concept. The objective of the thesis is to evaluate the technical and economical feasibility of ethanol reforming for hydrogen production with the necessary quality for use in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). The methodology used was the development of a power generation prototype based on an ethanol reformer and a hydrogen purification system. The main data obtained in that experiment were the prototype global efficiency conversion and the quantity and quality of emissions resulted from prototype operation . The ethanol reformer reached conversion efficiency of 69%, producing hydrogen - after the purification system - with carbon monoxide (CO) level lower than $20 \mu\text{mol.mol}^{-1}$, overall emissions of $460.85 \text{ g.CO}_2.\text{kWh}^{-1}$, $0.812 \text{ g.CO.kWh}^{-1}$, $2.416 \text{ g.CH}_4.\text{kWh}^{-1}$, without emissions of NOx and SOx for a $0.33 \text{ mol.ethanol.hour}^{-1}$ flow inlet. Those values were used for the technical and economical feasibility analysis comparing the prototype with others electric power generation technologies. The economical analysis based on learning curves concept of the reformer initial cost behavior, which was estimated in R\$ 8,000.00 /kW_e, in relation to its accumulated production to calculate the hydrogen and electric power generation production cost when joining the reformer system to a PEMFC fuel cell with 45% electric efficiency conversion.

Key Words

Power generation, distributed generation, hydrogen generation, ethanol reforming, fuel cells.

Índice

Lista de Figuras	X
Lista de Tabelas	xiii
Nomenclatura	xv
1. Introdução.....	1
1.1. Objetivo.....	6
2. A Geração Distribuída de Energia Elétrica.....	8
2.1. Definição	10
2.1.2. Características Principais	13
2.2. GD e a Regulação do Setor Elétrico Brasileiro.....	17
2.2.1. Breve Histórico do SEB	17
2.2.2. A Reestruturação do SEB.....	19
2.2.3. Regulação e a Geração Distribuída	22
2.3. A Conexão da Geração Distribuída à Rede da Concessionária	24
2.3.1. A Questão da Qualidade de Energia	24
2.3.2. Sistema de Interconexão.....	26
2.3.3. Tecnologia Universal de Conexão – TUC	28
2.3.4. Projetos de Sistemas de Interconexão	30
3. Os Sistemas com Células a Combustível.....	32
3.1. As Células a Combustível	32
3.2. Definição e Tipos	33
3.2.1. Célula a Combustível do Tipo Alcalina (AFC).....	35
3.2.2. Célula a Combustível do Tipo Ácido Fosfórico (PAFC).....	35
3.2.3. Célula a Combustível do Tipo Carbonato Fundido (MCFC).....	38

3.2.4. Célula a Combustível do Tipo Óxido Sólido (SOFC).....	42
3.2.5. Células a Combustível do Tipo Metanol Direto (DMFC).....	46
3.2.6. Célula a Combustível Tipo Membrana de Troca de Prótons (PEMFC).	46
3.3. Aspectos Termodinâmicos das Células a Combustível.....	48
3.3.1. Eficiência.....	48
3.3.2. Produção de Calor.	53
3.3.3. Produção de Água.	53
3.4. Suprimento de Combustível.	54
3.4.1. Propriedades Físicas do Hidrogênio.....	54
3.4.2. Avaliação Energética.....	55
3.4.3. Armazenamento do Hidrogênio: Gás, Líquido e Hidretos.....	55
3.4.4. Obtenção do Hidrogênio Via Reforma.....	59
3.5. Aplicações para as Células a Combustível.....	64
3.5.1. Geração estacionária de energia elétrica	64
3.5.2. Setor Automotivo.	68
3.6. A Tecnologia das Células a Combustível e a Questão Ambiental.	69
3.6.1. Emissões a partir da reforma de hidrocarbonetos.	69
3.6.2. Emissões de Gases de Efeito Estufa e o Potencial de Aquecimento Global (GWP). ..	71
3.6.3. Comparação das Emissões entre Tecnologias Tradicionais e a Tecnologia de Células a Combustível.	68
4. O Etanol como Fonte de Hidrogênio: O Processo de Reforma.....	82
4.1. O Etanol da Cana-de-Açúcar.....	82
4.2. O Processo de Reforma de Etanol.....	85
4.3. Análise Termodinâmica do Processo	88
5. O Protótipo de Geração de Energia Elétrica	93
5.1. Descrição do Protótipo	93
5.2. Resultados Obtidos Durante a Operação do Reformador	100
5.3. Avaliação Técnica do Protótipo	102
5.3.1. Quanto à Eficiência de Conversão	102
5.3.2. Quanto às Emissões.....	106

5.4. Análise Econômica do Protótipo.....	109
5.4.1. Aplicação do Conceito de Curva de Aprendizado ao Protótipo.....	109
5.4.2. Composição de Custo do Protótipo.....	116
5.4.3. Custo da Energia Elétrica Gerada pelo Protótipo	116
5.4.4. A Alternativa Apresentada pelo Protótipo para os Sistemas Isolados	120
5.4.8. Comparação do Custo de Geração de Hidrogênio a Partir do Etanol com Outras Formas de Geração.....	128
6. Análise dos Resultados.....	132
7. Conclusões e recomendações para trabalhos futuros	136
Referências.....	139

Lista de Figuras

Figura 1 – Processo histórico de descarbonização dos combustíveis.	2
Figura 2 – O sistema de interconexão interligando a GD, as cargas do consumidor e a rede de distribuição da concessionária.....	27
Figura 3 – Detalhamento da tecnologia universal de conexão mostrando os fluxos de energia e de controle de informação.....	30
Figura 4 – Reações eletroquímicas que ocorrem em cada tipo de célula a combustível.	34
Figura 5 – Unidade PAFC instalada no LACTEC em Curitiba – PR	38
Figura 6 – Unidade DFC 300 instalada no LADWP.....	40
Figura 7 – Hot Module MCFC da empresa MTU Friedrichshafen.....	41
Figura 8 - Esquema interno da unidade SOFC Siemens-Westinghouse 100 kW _e	44
Figura 9 – Vista externa da unidade SOFC Siemens-Westinghouse 100 kW _e	44
Figura 10 - Unidade PEMFC 250kW _e da empresa canadense Ballard Power System	48
Figura 11 – Representação das principais etapas e temperaturas do sistema de reforma	62
Figura 12 – Geração de energia elétrica com sistema térmico convencional e com célula a combustível.	65
Figura 13 – Eficiência do ciclo simples para diferentes tecnologias como função da potência elétrica de saída. Fonte: DOE, 2000.	66
Figura 14 – Comparação das emissões de NO _x de sistemas convencionais e as células a combustível utilizando gás natural como combustível.	68
Figura 15 – Gráfico 1 emissões de SO ₂	69
Figura 16 – Gráfico 2 emissões de SO ₂	75
Figura 17 – Emissões de CO ₂	76
Figura 18 – Emissões de NO _x por tecnologia.	77

Figura 19 – Emissões de NO _x	78
Figura 20 – Gráfico 1 emissões de material particulado.....	79
Figura 21 – Gráfico 2 emissões de material particulado.....	80
Figura 22 – Emissões de CO.....	81
Figura 23- Esquema geral do processo de geração de energia elétrica a partir da reforma do etanol.	90
Figura 24 – Esquema simplificado mostrando os principais componentes do protótipo.....	94
Figura 25 – Consumo de hidrogênio da célula a combustível sob diferentes condições de potência fornecida pela mesma.....	97
Figura 26 – Gráfico do comportamento da tensão e corrente da PEMFC em função das curvas de carga.	98
Figura 27 – Gráfico da eficiência em função da potência fornecida pela PEMFC.....	98
Figura 28 – Foto do protótipo desenvolvido no LH2.....	99
Figura 29 – Resultados das amostras dos produtos do gás obtidos no protótipo para a reforma-vapor do etanol utilizando o catalisador a base de Cu – Ni.....	101
Figura 30 – Quantidades observadas no gás de síntese após a passagem no sistema de purificação no protótipo.....	102
Figura 31 – Eficiência de conversão de algumas tecnologias de GD.	106
Figura 32 – Comparação das emissões de CO ₂ de tecnologias de GD com o protótipo.....	108
Figura 33 – Comparação das emissões advindas da reforma do etanol e da reforma do gás natural.	109
Figura 34 – Evolução do custo em US\$/kW em função da produção acumulada de algumas tecnologias.....	112
Figura 35 – Curvas de custo do reformador etanol (R\$.kW _e ⁻¹) em função da produção acumulada para diferentes valores de índice de aprendizado.....	114
Figura 36 – Curva de aprendizagem do custo de produção de células a combustível tipo PEMFC	115
Figura 37 – Contribuição percentual dos principais componentes do protótipo no custo total. ..	116
Figura 38 – Custo de geração do protótipo em função da produção acumulada do reformador de etanol para três cenários diferentes.	119

Figura 39 – Distribuição do custo de geração de energia elétrica com óleo diesel em 82 comunidades isoladas do Estado do Amazonas em 2000.	121
Figura 40 – Linha de corte na distribuição normal dos custos de geração a óleo diesel em comunidades isoladas do Estado do Amazonas.	122
Figura 41 – Variação do custo de geração em função do custo de capital do protótipo, em comparação com outras tecnologias de geração.	125
Figura 42 – Curvas de sensibilidade do custo de geração do protótipo em função da produção acumulada e da variação do preço do etanol.	129
Figura 43 – Custo de produção de hidrogênio por diferentes tecnologias.	131

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Situação da geração distribuída no mundo	9
Tabela 2 - Comparação de rendimento das diversas tecnologias de GD	10
Tabela 3 – Principais tecnologias de geração de energia elétrica para GD e o tipo de conexão à rede de energia.	15
Tabela 4 - Comparação entre as diretrizes básicas do antigo e do modelo novo.....	19
Tabela 5 -Principais leis e decretos aprovados com objetivo de reestruturação do setor elétrico.	19
Tabela 6 - Resoluções ANEEL visando a geração distribuída de energia elétrica.	23
Tabela 7 – Tensões normalizadas.....	25
Tabela 8 - Sistemas comerciais para interconexão.....	31
Tabela 9 – Características do <i>Hot Module</i> da MTU.....	41
Tabela 10 - Dados do desempenho do sistema de cogeração EDB/ELSAM 100 kW _e	43
Tabela 11 - Desempenho esperado dos sistemas híbridos nas classes 300 kW _e e 1 MW _e SOFC..	45
Tabela 12 – Instalações com células SOFC da empresa Siemens-Westinghouse.....	45
Tabela 13 – Características das principais células a combustível.....	48
Tabela 14 – Características físicas principais do hidrogênio	55
Tabela 15 – Comparação das densidades energéticas por peso e por volume do hidrogênio com outros vetores energéticos.	58
Tabela 16 – Comparação de diversas substâncias como armazenadoras de hidrogênio.....	60
Tabela 17 - Tipo de gás e sua influência no desempenho da célula a combustível	61
Tabela 18 - Comparação de algumas tecnologias de GD.....	67
Tabela 19 – Emissões de CO ₂ para diferentes processos de produção de hidrogênio	70
Tabela 20 – Emissões aéreas provenientes da reforma a vapor do gás natural.....	72

Tabela 21 – Emissões de uma planta de reforma a vapor de gás natural e o potencial de aquecimento global dos gases de efeito estufa.....	68
Tabela 22- Fluxos de energia do processo	92
Tabela 23 - Calores de reação nas condições de operação.....	92
Tabela 24 – Características da célula a combustível.....	96
Tabela 25 – Composição do gás de síntese após operação do protótipo.....	103
Tabela 26 – Quantificação das emissões detectadas na operação do reformador etanol.	106
Tabela 27 – Emissões apresentadas pelo protótipo.....	107
Tabela 28 – Índices de aprendizado para algumas indústrias ou processos.....	111
Tabela 29 – Custo em R\$ do reformador de etanol de acordo com a produção acumulada para diferentes índices de aprendizado.	113
Tabela 30 – Custo do conversor de frequência	116
Tabela 31 – Cenários utilizados para a análise econômica.	118
Tabela 32 – Sistemas fotovoltaicos instalados no projeto Ribeirinhas	123
Tabela 33 – Custo de capital e de produção acumulada do protótipo.....	123
Tabela 34 – Valores adotados para a confecção do gráfico da Figura 41.	124
Tabela 35 – Preço das tarifas praticadas pela CPFL em abril/2004.....	127
Tabela 36 – Variação do preço do álcool hidratado nas unidades produtoras do Estado de São Paulo.....	128
Tabela 37 – Custo de capital para planta de eletrólise	130
Tabela 38 – Custo da geração de hidrogênio por eletrólise	130
Tabela 39 – Custo de geração de hidrogênio por reforma do etanol.....	131

Nomenclatura

Letras Latinas

A = índice de aprendizado

C.C. – corrente contínua

GWP = potencial de aquecimento global (*Global Warming Potential*)

CCGT – turbina de ciclo combinado a gás natural

C.A. – corrente alternada

EtOH = etanol

E_{op} = tensão de operação da célula (V)

F = constante de Faraday (96.487 C.mol⁻¹)

F_{in} = combustível de entrada (W)

Gás de síntese – gás contendo diferentes espécies obtido após a primeira etapa do processo de reforma antes da purificação.

G_{H_2} = fluxo molar de H₂ (mol.s⁻¹)

kW_e – potência elétrica fornecida por uma célula a combustível

kW_t – potência térmica fornecida por uma célula a combustível.

IP = índice progresso

MEA – (*membrane electrode assembly*) construção básica de uma célula a combustível tipo PEMFC formada por uma membrana prensada entre eletrodos.

Módulo (*Stack*) – conjunto de células (MEA) ligadas eletricamente em série.

NMHC – hidrocarbonetos não-metano.

P = produção acumulada.

P_{el} = potência elétrica célula a combustível (W)

PCS – poder calorífico superior do combustível.

PCI – poder calorífico inferior do combustível.

SOFC/GT – sistema de geração com uma célula a combustível tipo SOFC com turbina a gás acoplada.

V_c – tensão operação da célula

Y_{H_2} = relação fluxo molar de H_2 pelo fluxo molar de etanol

Letras Gregas

η_{global} = eficiência da conversão energia química do combustível (etanol) em energia elétrica AC no protótipo.

η_{cac} = eficiência de conversão da célula a combustível (%)

$\eta_{reformador}$ = eficiência da conversão reformador

Capítulo 1

1. Introdução

Examinando-se a evolução do uso da energia pelo homem, nota-se claramente uma tendência para a utilização de combustíveis com menos carbono e mais hidrogênio. Em um grande período, da aurora das civilizações até a era industrial, predominou a fase sólida com o uso energético da madeira e posteriormente do carvão, combustíveis com alta presença de carbono. Há pouco mais de um século, o aproveitamento do petróleo inaugurou a fase líquida marcada por combustíveis que em suas moléculas há um número maior de átomos de hidrogênio que carbono.

Atualmente nota-se um empenho pela utilização do gás natural e, futuramente, o hidrogênio. Com isso, delineia-se no horizonte energético a fase gasosa das fontes de energia. Essa evolução na utilização dos combustíveis é citada por muitos autores como a descarbonização da economia, pois os combustíveis utilizados têm cadeias carbônicas cada vez menores (ver Figura 1).

Este é um importante fato que tem sido observado nos últimos duzentos anos. Seguindo essa tendência, a economia baseada no hidrogênio – a economia do hidrogênio¹ – como fonte energética representaria o fim da presença do carbono nas fontes de energia. O desenvolvimento

¹ Economia do hidrogênio: expressão originalmente introduzida pela General Motors Co., em 1970, para designar uma nova economia baseada no hidrogênio como vetor energético.

da tecnologia das células a combustível, inicialmente para as naves espaciais e, nas últimas duas décadas, para geração de energia elétrica tanto estacionária como em veículos é um fator extremamente importante na tendência para a utilização do hidrogênio como vetor energético.

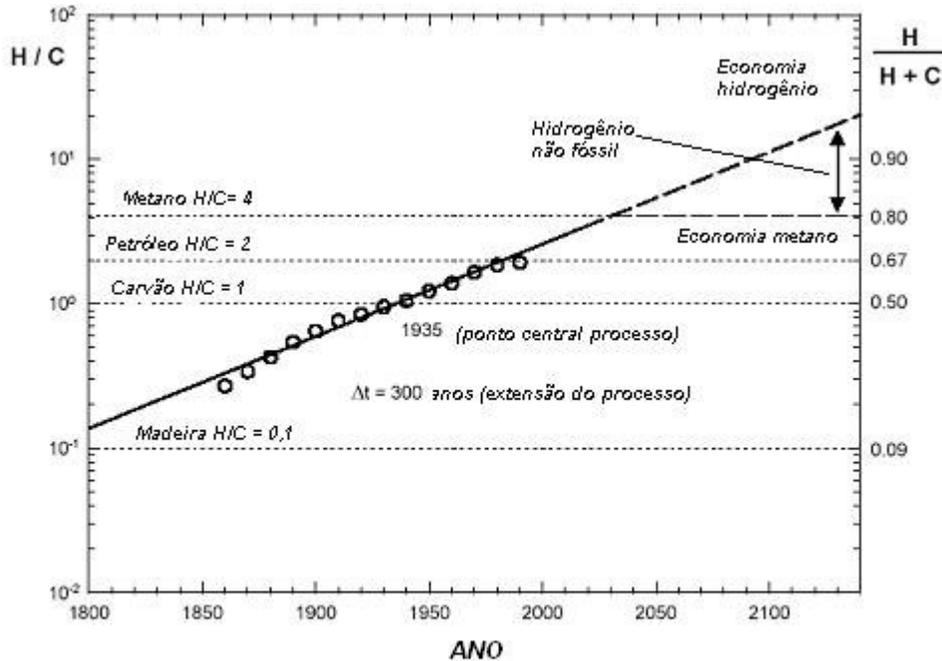


Figura 1 – Processo histórico de descarbonização dos combustíveis.

Fonte: Ausubel (1996)

As células a combustível têm muitas características que as tornam desejáveis como dispositivos de conversão. Duas, que têm sido relevantes em direcionar o interesse para as aplicações terrestres, são a combinação de alta eficiência e baixo impacto negativo ao ambiente. A conversão direta da energia química em energia elétrica torna o processo mais eficiente e a reação entre hidrogênio e oxigênio na célula produz água como subproduto, além da conversão ser isenta de ruídos.

O hidrogênio, o combustível das células a combustível, é o elemento químico mais abundante do universo, formador de nebulosas e galáxias. Sua fusão nuclear no Sol abastece com

energia nosso planeta diariamente. Na Terra, ele está presente em muitas substâncias como a água, os hidrocarbonetos, o carvão, a biomassa, etc.

Não sendo uma fonte de energia, mas sim um vetor energético, o hidrogênio precisa ser extraído de algum composto a fim de ser usado nas células a combustível. Os hidrocarbonetos fósseis (por exemplo petróleo, gás natural) têm sido a grande fonte desse elemento ainda implicando na dependência desses combustíveis como fonte de hidrogênio. Esse “hidrogênio negro” parece ser um mal necessário para uma transição dos combustíveis fósseis para o hidrogênio obtido das fontes renováveis, o “hidrogênio verde”. O hidrogênio poderia viabilizar de maneira significativa as fontes renováveis, pois, como armazenador de energia, ele promove melhor o aproveitamento de fontes de natureza intermitente, como a solar fotovoltaica e a energia eólica.

Os combustíveis fósseis são de natureza não renovável, ou seja, sua taxa de consumo excede em muito a sua taxa de formação; portanto, cedo ou tarde suas reservas se tornarão mais escassas e conseqüentemente mais caras. Nisto há um consenso. A grande divergência é quanto tempo será possível utilizar o petróleo com os atuais custos de extração e produção. Campbell (2004) aponta 2010 como o ano que ocorrerá o pico da produção mundial. Já para outros como Maugeri (2004), não há iminência do mundo atingir o pico de produção de petróleo e que as previsões feitas nesse sentido são falhas porque não levam em conta fatores como tecnologia, preços, decisões políticas e melhor conhecimento das reservas de petróleo já conhecidas. Ele cita, por exemplo, que o aproveitamento de um poço de petróleo cresceu de 22% em 1980 para 35% hoje. Atingir o pico de produção não significa o fim desse combustível, mas que a produção dos poços declinará constantemente e os custos de sua extração crescerão inversamente.

Mesmo que as previsões do fim da era do petróleo barato não se concretizem no curto prazo, há outro grande complicador para a utilização dos combustíveis fósseis: os impactos ambientais. Entre os mais preocupantes está o aquecimento global do planeta, o efeito estufa, causado pelo aumento da concentração de gases, principalmente o dióxido de carbono (CO₂) advindo da queima de combustíveis com alto teor de carbono. Talvez a componente ambiental, mais do que a escassez, apresse a sociedade a buscar alternativas à Era do Petróleo. O protocolo

de Quioto² é uma tentativa de minimizar os efeitos deletérios das emissões de CO₂ na atmosfera. No entanto, o maior emissor desse gás, os Estados Unidos, sob a administração Bush, negou-se a assinar esse acordo impondo grande revés na implementação da redução das emissões globais.

Entretanto, a mesma administração defende a introdução da economia do hidrogênio. O investimento em pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de veículos movidos a hidrogênio anunciado pelo presidente Bush no seu discurso “*The State of the Union*”, em janeiro de 2003, foi de 1,2 bilhão de dólares. No mesmo discurso, ele afirmou que “nossos cientistas superarão obstáculos para levar estes veículos dos laboratórios para as vendas para que o primeiro veículo dirigido por uma criança nascida hoje possa ser movido por hidrogênio e livre de poluição” (White House, 2003). Em novembro de 2003, a administração Bush promoveu um encontro em Washington DC com ministros da área de energia, especialistas e pesquisadores de vários países, entre eles o Brasil, para traçar um “*road map*” para a adoção da economia do hidrogênio, criando uma parceria nessa área, o *International Partnership for Hydrogen Economy* (IPHE).

Isto parece contraditório, a princípio, com a negativa de assinar acordos para mitigar as emissões de gases de efeito estufa. Mas não é. Estas atitudes mostram que a administração Bush aposta muito na economia do hidrogênio no futuro próximo extraindo-o de *combustíveis fósseis*, (o hidrogênio negro) principalmente o carvão, do qual os Estados Unidos possuem ainda grandes reservas e produzindo também o hidrogênio eletrolítico a partir de energia elétrica das centrais nucleares. Isto diminuiria a dependência crescente do petróleo do conturbado Oriente Médio, fortalecendo a economia doméstica.

Com veículos com células a combustível de emissão zero rodando nas cidades, o problema das emissões estaria concentrado nas centrais geradoras que utilizariam combustíveis fósseis para produção de hidrogênio. Dessa forma partir-se-ia para soluções exóticas, como o seqüestro do dióxido de carbono armazenando-o no subsolo ou no fundo do mar. E, finalmente, essa política visa ter a vanguarda da tecnologia das células a combustível que equiparão a futura frota de

² Protocolo de Quioto: documento assinado por cerca de 180 países em dezembro de 1997 na cidade de Quioto no Japão. No Protocolo 38 países industrializados (que fazem parte do anexo 1 do acordo) concordam em cortar suas emissões de gases de efeito estufa entre 2008 e 2012 para níveis 5,2% menores daqueles registrados em 1990.

veículos movidos com hidrogênio e também para a geração estacionária e portátil, pois, no mesmo discurso, Bush mostra clara preferência pela solução tecnológica aos mecanismos de comando e controle nas questões ambientais (White House, 2003).

Não apenas os Estados Unidos vem apostando na economia do hidrogênio. A União Européia e o Japão já haviam despertado há mais tempo para essa nova perspectiva energética. Para o período de 2005 à 2015 a União Européia planeja investir cerca de 2,8 bilhões de euros em projetos relacionados ao hidrogênio como fonte de energia (Fuelcelltoday, 2003). Sem dúvida pode-se afirmar que a economia do hidrogênio está sendo encarada por esses países como uma alternativa para diminuir os impactos ambientais e sua dependência do petróleo importado do Oriente Médio.

O Brasil, na sua condição periférica nos cenários econômico e político mundial, além de quase possuir atualmente auto-suficiência na produção de petróleo, também não é obrigado a fazer reduções de emissões de gases estufa. Essa condição privilegiada pode ser bem explorada em futuras negociações sobre clima, como o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo - MDL³. Não obstante, o Brasil possui um interessante potencial para viabilizar a economia do hidrogênio.

Tratando-se das energias renováveis, o atual potencial hidrelétrico pode garantir eletricidade a preços competitivos para produção de hidrogênio eletrolítico principalmente quando há vertimento nas usinas hidrelétricas, da mesma forma que áreas com grande potencial de radiação solar, onde painéis fotovoltaicos forneceriam a energia elétrica para a produção desse insumo. A biomassa, particularmente a cana-de-açúcar, também mostra auspiciosas perspectivas como fonte de hidrogênio, pois além de ser um combustível renovável não contribui com o aumento das emissões de CO₂. Os 12,58 bilhões de litros de etanol produzidos no Brasil em 2002

³ O MDL tem como objetivo possibilitar que países desenvolvidos do anexo 1 invistam em projetos de redução ou seqüestro de carbono em países em desenvolvimento que não pertencem ao anexo 1, promovendo, assim, o desenvolvimento sustentável e, com isso, adquirir reduções certificadas de emissões (RCE) que poderão ser usados pelos países desenvolvidos, seja para contabilizar as quantidades de redução assumidas, seja para comercializar tais créditos com outros países, ou até mesmo em Bolsas de Valores (LOPES et al., 2002).

(equivalente a um potencial de 76.600 GWh⁴) enfatizam essa perspectiva. O etanol é uma fonte de “hidrogênio verde”, a ser utilizado em processos de conversão para aplicações em células a combustível através do processo de reforma.

Outra interessante perspectiva para geração de energia elétrica, onde a tecnologia das células a combustível mostra-se promissora, é a geração distribuída. A recente reestruturação do setor elétrico ocorrida em vários países, incluindo o Brasil, que entre outras medidas desverticalizou as empresas e facilitou a geração independente de energia elétrica, tem promovido este novo tipo de negócio, onde a geração está localizada próxima do consumidor.

Dessa forma, dentro da nova perspectiva energética da introdução da economia do hidrogênio no mundo, promovida pela tecnologia das células a combustível, o fornecimento do hidrogênio terá um papel crucial. Viabilizar a origem renovável desse elemento é o desafio para que a nova economia se coadune com o desenvolvimento sustentável. O Brasil, mais uma vez, através do seu caráter pioneiro no desenvolvimento de uma alternativa renovável ao petróleo, o álcool combustível, pode novamente tomar a dianteira neste processo ao abrir essa nova frente de desenvolvimento tecnológico: o hidrogênio a partir do etanol.

1.1. Objetivo

O objetivo deste trabalho é avaliar técnica e economicamente, dentro do conceito de geração distribuída de energia elétrica, a alternativa da tecnologia das células a combustível alimentada com hidrogênio obtido via reforma do etanol, a partir de um protótipo de geração composto por uma unidade de reforma – reformador de etanol, célula a combustível tipo membrana de troca de prótons – PEMFC e conversor CC/CA, protótipo este projetado, construído e testado no Laboratório de Hidrogênio do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP. À luz dos resultados obtidos no reformador, mormente aqueles relacionados à

⁴ Valor obtido tomando o poder calorífico inferior do álcool anidro e hidratado pelas suas respectivas produções em 2002.

eficiência de conversão energia química-energia elétrica e às emissões, foram feitas análises de desempenho e comparações com outras tecnologias de geração de energia elétrica convencionais.

A análise de viabilidade técnica baseou-se na determinação da eficiência global de conversão do protótipo, que é função das eficiências de conversão do reformador de etanol, da célula a combustível e do conversor de energia CC/CA, e também da determinação das emissões advindas do processo de reforma do etanol.

A análise da viabilidade econômica baseou-se no conceito de curvas de aprendizado de uma tecnologia, para se determinar o comportamento do custo de capital do reformador construído, em função da produção acumulada do mesmo. A partir dos valores obtidos foram determinados o custo de produção do hidrogênio e o custo da energia elétrica pelo protótipo, comparando-os com os de outras tecnologias e processos de obtenção de eletricidade e de hidrogênio.

Estes foram os procedimentos escolhidos para se mostrar a principal tese aqui apresentada, a saber, que é possível técnica e economicamente o uso do etanol para a geração de energia elétrica em sistemas com reformadores e células a combustível aplicadas em geração distribuída, desde que determinadas condições técnicas e econômicas sejam atendidas, condições estas levantadas e analisadas ao final deste trabalho.

Para se alcançar os objetivos aqui propostos, a tese foi organizada em seis capítulos, sendo o primeiro esta introdução. A revisão bibliográfica foi dividida em três capítulos, dada a natureza diversa dos três tópicos principais envolvidos: a geração distribuída de energia elétrica (Capítulo 2), os sistemas com células a combustível (Capítulo 3) e o processo de reforma do etanol e a metodologia utilizada (Capítulo 4), com a fundamentação teórica do trabalho. O Capítulo 5 apresenta o procedimento experimental (protótipo) construído e analisado, seguido do Capítulo 6 onde é feita a análise dos resultados e o Capítulo 7 onde estão as principais conclusões e recomendações para futuros trabalhos.

Capítulo 2

2. A Geração Distribuída de Energia Elétrica

A geração distribuída (GD) é um novo enfoque para a geração de energia elétrica. Diferentemente da geração centralizada, que responde pela grande maioria do fornecimento de eletricidade no mundo, a GD caracteriza-se por estar descentralizada e ser de pequena capacidade quando comparada às plantas centralizadas.

Alguns fatores que podem ser destacados têm promovido a introdução dessa nova visão para o fornecimento de energia elétrica. A reestruturação do setor de energia elétrica, ocorrida em vários países do mundo, a qual promoveu a desverticalização do setor separando geração, transmissão e distribuição, juntamente com a introdução dos mercados de energia elétrica no sistema de geração. Isso propiciou o aparecimento de novas oportunidades de negócio para a energia elétrica, pois em países onde foi introduzida a reforma do setor, como no Brasil, houve mais flexibilidade para a produção independente e para a comercialização da energia elétrica, antes tratada apenas como função do Estado ou para permissionários por ele outorgados.

Com os avanços técnicos, principalmente os ocorridos na área de eletrônica de potência e dos microprocessadores, os conversores e inversores tornaram-se mais compactos, eficientes e com maior flexibilidade do que os sistemas eletromecânicos. Além disso, grande redução de custo ocorrida nesta tecnologia, viabilizou a questão técnica da introdução de energia na rede (Camargo, 2002) e tecnologias de geração modulares, como a solar fotovoltaica e, mais recentemente, as células a combustível têm favorecido a disseminação da geração distribuída.

A questão ambiental vem sendo cada vez mais um dos fatores predominantes nas decisões sobre os empreendimentos de energia elétrica. Grandes projetos de usinas térmicas ou hidroelétricas encontram na legislação ambiental barreiras para sua viabilização, assim como os projetos de linhas de transmissão. Isto, de certa forma, promove empreendimentos com menor impacto potencial como a geração distribuída.

A geração local de energia elétrica, que inclui cogeração e geração distribuída com energias renováveis, representa em torno de 7% do mercado de geração de energia elétrica mundial, comparado a 17% com geração nuclear e 36% com carvão. Apesar deste valor pequeno, a geração distribuída em alguns países é significativa como na Holanda, Finlândia e Dinamarca, onde já supera 40% da geração total. A Tabela 1 mostra a situação da geração distribuída no Brasil e em alguns países do mundo.

Tabela 1 - Situação da geração distribuída no mundo

	Geração Total de eletricidade (TWh)	Capacidade Geração Total (GW _e)	GD Geração (TWh)	GD Capacidade (GW _e)	% GD Geração	% GD Capacidade
Brasil	332	70	10	2,8	3,0	4,0
Canadá	576	110	65	13,0	11,3	10,9
China	1.233	298	120	30,0	9,7	10,3
Alemanha	551	114	70	11,0	12,7	9,6
Índia	520	105	13	2,6	2,5	2,5
Japão	1.092	259	33	6,8	3,0	2,6
Rússia	846	214	254	64,0	30	30
Reino Unido	383	80	22	4,9	5,7	6,2
EUA	3.800	787	304	46,0	8,0	5,8
Total	9.333	2.037	891	181,1	9,5	8,9

Fonte: WADE, 2002

A geração distribuída possui muitas vantagens sobre a geração centralizada. Uma das mais importantes é evitar as perdas que ocorrem nas linhas de transmissão dos sistemas centralizados. No seu relatório de 2002, a organização *World Alliance for Decentralized Energy – WADE* destaca que “as perdas mundiais com transmissão e distribuição (T&D) totalizaram em 1999, 1.336 TWh, o equivalente a 11,6% do consumo final de eletricidade – ou mais que a demanda combinada de eletricidade da Alemanha, Reino Unido, França e Espanha”. Nos países desenvolvidos, a média das perdas gira em torno de 7,4%, enquanto nos países em

desenvolvimento estão em 13,4%. Em alguns países as perdas são especialmente altas como a Nigéria – 32,7%; Colômbia – 24,2%; Haiti – 57%; Índia – 22,7% e Albânia – 54,4% (WADE ,2002). As perdas brasileiras estão em torno de 15% no sistema de transmissão (Bermann, 2002)

Várias tecnologias de geração podem ser usadas em GD evitando, ao localizar a geração próxima da carga, as grandes perdas de transmissão. Cada uma delas possui características diversas quanto à capacidade e eficiência. A Tabela 2 mostra um comparativo da eficiência das diferentes tecnologias de geração de energia elétrica especialmente para GD, assim como a escala de potência encontrada no mercado. Nota-se na tabela a alta eficiência das células a combustível tipo SOFC quando comparadas com os tradicionais motores de combustão.

Tabela 2 - Comparação de rendimento das diversas tecnologias de GD

Tipo	Capacidade	Eficiência %
Motor Combustão Interna	50 kW – 6 MW	25 – 45
Microturbinas	10 kW – 300 kW	20 – 30
CaC Ácido Fosfórico (PAFC)	50 kW – 1 MW	36 – 42
CaC Óxido Sólido (SOFC)	5 kW – 3 MW	45 – 60
CaC Polímero Sólido (SPFC/PEMFC)	<1 kW – 1 MW	30 – 40
Fotovoltaico (FV)	1 kW – 1 MW	10 – 15
Turbinas Eólicas	150 kW – 500 kW	20- 40
Motor Stirling	< 1kW – 25kW	12 – 20
Turbinas	500 kW – 250MW	20 – 45

Fonte: California Energy Comission, 2004

2.1. Definição

Alguns autores definem sucintamente GD como uma fonte de geração de energia elétrica conectada diretamente na rede de distribuição ou no medidor do consumidor (Dondi, 2002, Greene, 2000). Autores como Laurie (2001) e Standard & Poor’s (2000) definem a GD, além da produção, como armazenagem de energia.

The Distributed Power Coalition of America (DPCA, 2002), por sua vez, define GD como “qualquer tecnologia de geração em pequena escala que fornece energia elétrica em um local

próximo ao consumidor ou ao sistema de transmissão ou distribuição da concessionária. (Turkson, 2001).

Brown et al. (2001) destacam que a GD permite que a geração que exceda a carga no local possa ser vendida à rede aos preços do mercado atacadista. O *net metering*⁵ cria assim um incentivo para a GD podendo trazer também benefícios ambientais reduzindo a necessidade de linhas de transmissão e a própria ampliação da rede de distribuição. Destaca, também, que a modularidade da GD é um fator importante na definição desse novo negócio de energia.

O interesse na GD volta-se muito às novas tecnologias como células a combustível, microturbinas, volantes (*flywheels*), supercondutores e ultracapacitores. “Tais tecnologias podem transformar a geração de energia elétrica de maneira similar ao impacto que tiveram os computadores pessoais no negócio da informática dominado pelos *mainframes*” (Standard & Poor’s, 2000).

Baseado no exposto acima e tendo como base o artigo de Ackermann et al. (2001), pode-se definir geração distribuída como a geração de energia elétrica conectada à rede de distribuição que dispensa uso de linhas de transmissão, pois está próxima ou no próprio consumidor final.

Há uma série de tópicos que são utilizados pelos autores citados anteriormente para definir GD, como:

- a finalidade;
- a localização;
- a escala (capacidade) da GD;
- a área de entrega da energia da GD,
- a tecnologia,
- o impacto ambiental,
- o modo de operação,
- a propriedade e

⁵ É uma forma de tarifação empregada em alguns países que permite ao consumidor compensar seu consumo de eletricidade com sua geração própria. Emprega-se nesse caso um medidor bidirecional que registra o fluxo de energia nos dois sentidos.

- a penetração da geração distribuída

A finalidade fundamental da GD é fornecer potência ativa. A geração centralizada de grande porte utiliza geradores síncronos que fornecem potência ativa e reativa. Já a geração de médio porte (usada em GD) é feita geralmente com geradores assíncronos (Silva, 2002). Quanto à localização, pode estar conectada à rede de distribuição ou à rede interna do consumidor. A definição de rede de distribuição e rede de transmissão é uma definição regulatória de cada país⁶, destacando que no novo ambiente desverticalizado e competitivo esta definição deve estar bem clara. Quanto à área de entrega da energia da GD, à tecnologia, ao impacto ambiental, ao modo de operação, à propriedade e à penetração da GD, Ackermann et al (2001) consideram todos estes tópicos irrelevantes para formular o conceito de GD.

Turkson (2001) divide as tecnologias de GD disponíveis em categorias como: geração de emergência (*stand by*), geração para atuar no pico de carga (*peak-shaving*), cogeração e dispositivos de armazenagem.

Geração de emergência: utilizada por consumidores que não podem tolerar interrupções no fornecimento de energia

Geração no pico de carga: os preços da energia elétrica para grandes consumidores variam durante as horas do dia, o período do ano e podem também sofrer oscilações no mercado atacadista (preço *spot*). Os consumidores usariam a GD nos períodos em que a tarifa da energia elétrica fosse mais cara.

Cogeração: processo de produção combinada de calor e potência, com uso sequencial da energia liberada por uma mesma fonte combustível, qualquer que seja o ciclo termodinâmico empregado. Também designada por alguns autores como produção combinada de calor e potência (*Combined Heat and Power – CHP*) (Walter, 2001).

⁶ A ANEEL delimita a tensão de 230 kV para linhas de transmissão que fazem parte da rede básica de transmissão do SEB. Linhas com tensão igual ou superior a 230 kV fazem parte da rede básica. Abaixo desse valor, com algumas exceções para algumas linhas de 138kV, é considerado rede de distribuição.

Dispositivos de armazenagem: o armazenamento da energia elétrica em grande quantidade não se apresenta economicamente viável atualmente. Tecnologias tradicionais, como as baterias de chumbo ácido, são utilizadas para pequenos armazenamentos. Novas tecnologias, como o armazenamento através da produção de hidrogênio e sua posterior reconversão para energia elétrica através de células a combustível são alternativas promissoras. Outras tecnologias, como os supercondutores e supercapacitores estão ainda em fase experimental.

As principais vantagens destacadas para a GD são (Standard & Poor's, 2000):

- Evitar a construção de extensas linhas de transmissão e dessa forma, as perdas de energia relacionadas a esse tipo de transporte.
- Dar maior confiabilidade ao atendimento do consumidor, garantindo uma maior continuidade do fornecimento de energia elétrica.
- Usar fontes energéticas disponíveis no local, aumentando o *mix* de geração e contribuindo para o aumento da garantia de funcionamento.
- Unidades menores de geração ajustam-se melhor ao crescimento incremental da demanda, evitando custos de expansão de linhas de distribuição e subestações.

Algumas desvantagens apontadas para a GD são aumento da complexidade no gerenciamento da rede de distribuição, a possível interferência na qualidade da energia elétrica provocada pela introdução de novas fontes geradoras e a formação de ilhas de geração indesejadas. Além disso, o crescimento de fontes de geradores espalhados pela rede de distribuição pode gerar instabilidade no sistema.

2.1.2. Características Principais

A seguir são apresentadas algumas características da GD relacionadas às fontes de energia, às tecnologias, à capacidade das plantas de geração e à questão dos impactos ambientais.

2.1.2.1. Fontes de Energia Utilizadas em GD

Não há distinção quanto ao uso de fontes renováveis ou não renováveis na GD. Há, no entanto, um certo esforço, demonstrado pelos autores já citados, para que as unidades de GD utilizem energias renováveis, principalmente a eólica e a solar. A energia eólica já apresenta competitividade em relação à geração convencional de energia elétrica onde o potencial eólico apresenta boas condições de aproveitamento. A proximidade da geração dos consumidores finais é um fator que contribui para a adoção de fontes e tecnologias de conversão menos poluentes.

2.1.2.2. Tecnologias Utilizadas em GD

Basicamente, as tecnologias de geração para GD são as descritas na

Tabela 3. A tabela mostra para cada tecnologia, além da fonte de combustível, o tipo de interface utilizada na conexão com a rede elétrica da concessionária. Há ainda outras tecnologias como a geotermia, solar térmica, armazenamento em volantes, capacitores e em supercondutores magnéticos (SMES). Dentre as principais tecnologias de geração para GD pode-se citar:

Motor de combustão interna: a mais tradicional forma de geração de energia elétrica, amplamente difundida em geração emergencial. Com potências de alguns quilowatts até megawatts, alimentados com gasolina, diesel ou gás natural.

PCH: a ANEEL define pequena central hidroelétrica unidades de geração com potência entre 1 e 30 MW e com reservatório inferior a 3 km².

Turbinas: As turbinas de combustão variam de 1 MW_e para ciclos simples até algumas centenas de MW_e, quando configuradas em ciclo combinado. Seus custos de instalação são relativamente baixos, com menor poluição e custo menor de manutenção que os motores.

Tabela 3 – Principais tecnologias de geração de energia elétrica para GD e o tipo de conexão à rede de energia.

Tecnologia	Fonte de energia	Interface
Pequenas turbinas a gás	Combustível fóssil e biogás	Conexão direta Geração em CA
Motores de combustão interna (MCI) com geradores síncronos ou de indução	Combustível fóssil e biogás	Conexão direta Geração em CA
Pequena central geotérmica	Renovável	Conexão direta Geração em CA
PCHs	Renovável	Conexão direta Geração em CA
Aerogeradores	Renovável	Conexão direta – geração CA
Painéis fotovoltaicos	Renovável	Inversor – geração CC
Células a combustível	Renovável e não Renovável	Inversor – geração CC
Solar térmica	Renovável	Conexão direta – geração CA
Armazenamento em baterias		Inversor
Armazenamento em capacitores		Inversor
Armazenamentos em volantes		Conexão direta – geração CA
Microturbinas	Não renovável	Conversor

Fonte: Elaboração própria

Microturbinas: Essa nova concepção tecnológica de pequenas turbinas derivou dos sistemas auxiliares de energia usados em aviões. As microturbinas consistem de um compressor, combustor, turbina e gerador. Os compressores e as turbinas são do tipo de fluxo radial. A maioria das unidades é projetada para operação contínua e podem ser usadas em sistemas de cogeração. Graças a isso, já é possível utilizar pequenas unidades de alguns kW para gerar energia elétrica com eficiência razoável para uma máquina térmica (entre 18 a 32%). É uma tecnologia incipiente e possui as desvantagens típicas de uma máquina de combustão interna: ruídos, emissões e partes móveis que exigem manutenção elevada.

Célula a combustível: É um dispositivo eletroquímico que transforma a energia química de um combustível (hidrogênio) diretamente em energia elétrica (DOE, 2002). Diferentemente das máquinas térmicas, as células a combustível não utilizam uma etapa térmica intermediária. Portanto, possuem eficiência maior de conversão (tipicamente o dobro das máquinas térmicas no atual estágio de desenvolvimento). O hidrogênio utilizado pode ser obtido a partir dos combustíveis fósseis (petróleo, gás natural, carvão, etc.), eletrólise da água, biomassa, decomposição orgânica. Várias tecnologias de células a combustível estão em desenvolvimento, algumas já comerciais como as de ácido fosfórico, e outras ainda em fase de pesquisa como as de óxido sólido e carbonato fundido.

Energia solar fotovoltaica: É uma tecnologia estática de geração de energia elétrica altamente modular e sem emissões de poluentes e ruídos quando em operação. O gerador é composto por módulos onde se encontram as células fotovoltaicas que produzem energia elétrica na forma de corrente contínua quando sobre elas incide a luz solar. É uma energia de natureza intermitente e está em função das condições meteorológicas. Os sistemas podem ser conectados, através de um inversor de frequência, à rede de energia com ou sem sistemas de baterias para o armazenamento da energia para ser utilizada quando não há disponibilidade de luz. Seu alto custo inicial, apesar de ser uma tecnologia praticamente isenta de manutenção, é o principal entrave à sua ampla disseminação.

Eólica: É uma tecnologia relativamente simples, na qual a energia dos ventos é convertida através de um gerador elétrico em corrente alternada ou contínua que pode ser armazenada ou colocada diretamente na rede. Várias usinas geradoras estão funcionando no mundo atualmente, sendo a Alemanha o país com maior investimento nessa tecnologia. No Brasil, algumas unidades geradoras foram instaladas no Ceará, Paraná, Pernambuco, Minas Gerais, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Para uma geração eficiente, ventos com velocidade média superiores a 6 m/s são necessários, sujeitando essa tecnologia a determinadas regiões, onde este potencial esteja disponibilizado.

Armazenamento em baterias: Este tipo de armazenamento é especialmente indicado para consumidores que não toleram interrupções em seu fornecimento ou variações de frequência e/ou tensão. É conhecido na literatura inglesa por UPS (*Uninterruptible Power Systems*).

2.1.2.3. Capacidade das Plantas em GD

Quanto à capacidade da planta de GD, Ackermann et al. (2001) sugerem a seguinte classificação:

GD Micro: $\sim 1\text{W} < 5\text{kW}$;

GD Pequena: $5\text{ kW} < 5\text{ MW}$;

GD Média: $5\text{ MW} < 50\text{ MW}$;

GD grande: $50\text{ MW} < \sim 300\text{ MW}$.

2.1.2.4. Impactos Ambientais da GD

A GD é geralmente associada a baixos impactos ambientais e às fontes renováveis de energia. Isso é verdade, em parte. Ao localizar a geração próxima da carga, dispensando, portanto, a necessidade de linhas de transmissão, a GD contribui para diminuir o impacto da construção dessas linhas. Além disso, quando a geração centralizada é feita com combustíveis fósseis, as perdas de energia que acontecem no transporte através das linhas devem ser compensadas por um acréscimo dessa geração. Esse acréscimo, e por consequência, o acréscimo das emissões é evitado quando a mesma quantidade de energia é gerada e consumida sem o uso de linhas de transmissão, ou seja, através da GD.

No entanto, grande parte da geração descentralizada feita atualmente trata-se de geração com combustível fóssil, notadamente óleo diesel, contribuindo negativamente na qualidade atmosférica local. Além disso, no caso do uso destes combustíveis, plantas menores significam também menores eficiências. No item 3.6, do próximo capítulo, a questão ambiental envolvendo as tecnologias de GD e das células a combustível será mais amplamente discutida.

2.2. GD e a Regulação do Setor Elétrico Brasileiro

2.2.1. Breve Histórico do SEB

No mundo a geração de energia elétrica nos seus primórdios – final do século XIX – caracterizava-se por unidades geradoras não centralizadas. Chicago nos Estados Unidos, por exemplo, possuía no período quase 50 concessionárias fornecendo energia elétrica nas mesmas áreas da cidade (Dufour, 1998).

A evolução técnica dos sistemas de geração de energia elétrica e os ganhos de economia de escala, entre outros fatores, contribuíram para a centralização das unidades, situação que predomina até os dias atuais. Nas últimas décadas, no entanto, a geração distribuída tem ganhado importância como uma nova oportunidade de negócios no setor elétrico.

No Brasil, a geração de energia elétrica seguiu praticamente a tendência mundial da produção centralizada, principalmente por causa dos aproveitamentos hidráulicos, geralmente localizados longe dos centros consumidores. Ao contrário de Chicago, já no início a indústria elétrica brasileira tendeu para o monopólio com duas companhias estrangeiras, a canadense LIGHT e a americana AMFORP, demarcando seus mercados e comprando produtores independentes, principalmente no interior do Estado de São Paulo (AMFORP).

A partir da década de 50, as iniciativas governamentais de construção de hidrelétricas começaram a se fortalecer. Foi no governo de Juscelino Kubitschek (1956-1960) o modelo estatal consolidou-se para o setor elétrico, passando o Estado a ser o responsável pela expansão e ampliação do parque gerador, não restando espaço para o capital privado, estrangeiro ou nacional (Lima, 1995). Na década de 70 o sistema tornou-se praticamente todo estatal. Uma série de fatores o levaram a uma crise de endividamento e a conseqüente paralisação ou diminuição do ritmo de construção de novas usinas. Graças à conclusão de obras de envergadura como Itaipu e o baixo crescimento econômico da década de 80, a crise de abastecimento foi postergada.

A década de 90 iniciou-se com a influência das reformas liberais nos países ricos. O setor elétrico nacional, profundamente desgastado, endividado e impotente para fazer os investimentos necessários à expansão da oferta de energia, não escapou das tendências liberalizantes e, a partir da metade da década, iniciou uma série de reformas, denominadas reestruturação. As sementes do liberalismo chegaram aos trópicos trazendo novas idéias como privatização, estado mínimo, mercado, ineficiência estatal, etc., que encontraram guarida e vicejaram, no governo Fernando Henrique Cardoso (1995 – 1998), em muitos setores da economia brasileira como energia elétrica, telecomunicações e petróleo. Assim o governo FHC apostou no mercado como solução para o praticamente insolvente setor elétrico.

No entanto, a Constituição promulgada em 1988 manteve em grande parte a estrutura estatal do setor de energia elétrica, petróleo e telecomunicações, sendo então considerados, dentro da antiga ótica, “setores estratégicos”, como se pode ver na Tabela 4. Dessa forma, para que a mentalidade liberal fosse introduzida nesses setores, uma grande reforma jurídico-institucional se fazia mister.

Tabela 4 - Comparação entre as diretrizes básicas do antigo e do modelo novo.

SETOR ELÉTRICO BRASILEIRO	
MODELO ANTIGO	MODELO NOVO*
Financiamento através de recursos públicos	Financiamento através de recursos públicos (BNDES) e privados
Empresas estatais verticalizadas	Empresas divididas por atividade: Geração, Transmissão, Distribuição e Comercialização
Monopólios com competição inexistente	Livre concorrência – competição na geração e comercialização
Consumidores cativos	Consumidores livres
Preços regulados pelo DNAEE	Preços livremente negociados

* Modelo adotado no período do governo Fernando Henrique Cardoso

Fonte: Elaboração própria

2.2.2. A Reestruturação do SEB

A reestruturação foi efetivamente implantada no governo do presidente Fernando Henrique Cardoso a partir de 1995, com a aprovação de uma série de leis, principalmente para a

regulamentação do artigo 175 da Constituição. A Tabela 5 mostra as principais leis e decretos aprovados com esse intuito.

Tabela 5 -Principais leis e decretos aprovados com objetivo de reestruturação do setor elétrico.

DOCUMENTO	OBJETIVO
Lei nº 8631 (04/03/1993)	Dispõe sobre a fixação dos níveis das tarifas para o serviço público de energia elétrica, extingue o regime de remuneração garantida e dá outras providências.
Lei nº 8987 (13/02/1995)	Dispõe sobre o regime de concessão e permissão da prestação de serviços públicos previsto no art. 175 da Constituição Federal, e dá outras providências.
Lei nº 9.074 (07/07/1995)	Estabelece as normas para outorga e prorrogações das concessões e permissões de serviços públicos e dá outras providências.
Lei nº 9.427 (26/12/1996)	Institui a Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL, disciplina o regime das concessões de serviços públicos de energia elétrica e dá outras providências.
Lei nº 9.648 (27/05/1998)	Autoriza o poder executivo a promover a reestruturação das Centrais Elétricas Brasileiras – ELETROBRÁS e de suas subsidiárias e dá outras providências.
Lei nº 9.991 (24/07/2000)	Dispõe sobre realização de investimentos em pesquisa e desenvolvimento e em eficiência energética por parte das empresas concessionárias, permissionárias e autorizadas do setor de energia elétrica, e dá outras providências.
Lei nº 9.993 (24/07/2000)	Destina recursos da compensação financeira pela utilização de recursos hídricos para fins de geração de energia elétrica e pela exploração de recursos minerais para o setor de ciência e tecnologia.
Decreto nº 774 (18/03/1993)	Dispõe sobre a fixação dos níveis das tarifas para o serviço público de energia elétrica , extingue o regime de remuneração garantida e dá outras providências.
Decreto nº 1.503 (25/05/1995)	Inclui empresas no Programa Nacional de Desestatização (PND).
Decreto nº 1.717 (24/11/1995)	Estabelece procedimentos para prorrogações das concessões dos serviços públicos de energia elétrica e dá outras providências.
Decreto nº 2003 (10/09/1996)	Regulamenta a produção de energia elétrica por produtor independente e por autoprodutor e dá outras providências.
Decreto nº 2665 (02/07/1998)	Regulamenta o Mercado Atacadista de Energia, define as regras de organização do Operador Nacional do Sistema Elétrico, e dá outras providências.
Decreto nº 3.367 (22/02/2000)	Dispõe sobre o processo de desestatização das empresas do setor elétrico, incluídas no Programa Nacional de Desestatização – PND
Decreto nº 3.371 (24/02/2000)	Institui, no âmbito do Ministério de Minas e Energia, o Programa Prioritário de Termelétricidade e dá outras providências.
Decreto nº 3.520 (21/06/2000)	Dispõe sobre a estrutura e o funcionamento do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE e dá outras providências.

Fonte: ANEEL.

Na reforma do setor elétrico, a política energética brasileira direcionou seu foco para a tentativa de implementação de um mercado de energia elétrica. Dentro de um escopo geral, os objetivos da política energética nacional, de acordo com a lei nº 9.478 de 06/08/97 foram, entre

outros, o incentivo à utilização do gás natural, das fontes alternativas de energia, a promoção da livre concorrência, a atração de investimentos na produção de energia e ampliação da competitividade do país no mercado internacional.

Com base nisso o Ministério das Minas e Energia na administração FHC estabeleceu diretrizes para a política energética, onde os princípios básicos da lei 9.478 fossem contemplados, destacando-se o estímulo à competição, elevação dos níveis de eficiência e competitividade dos sistemas energéticos, a racionalização da produção de energia e seu uso eficiente, a diversificação das fontes energéticas e sua descentralização, o aproveitamento das oportunidades de integração energética entre as regiões e outros países e o planejamento integrado de recursos (PIR).

O racionamento de energia elétrica que aconteceu entre 2001 e 2002 evidenciou que o modelo de reforma introduzido a partir de 1995 não tinha funcionado. Os investimentos privados no setor não aconteceram, em grande parte, devido ao próprio marco regulatório que, segundo os empresários, não dava amplas garantias de retorno dos investimentos, aliado à instabilidade econômica brasileira e mundial com crises nos mercados financeiros internacionais. Frente ao consumo crescente de energia elétrica e com investimentos aquém do necessário na oferta, os reservatórios das usinas hidrelétricas foram sendo deplecionados, bastando que um ano com índice pluviométrico menor que a média histórica desencadeasse um grande racionamento de energia. A “mão invisível do mercado” tinha falhado.

O governo Lula, iniciado em 2003, tem mudado o enfoque da questão da energia elétrica. Velhas questões, como política e planejamento, voltaram a fazer parte das decisões do Ministério das Minas e Energia, esvaziado na administração anterior. Durante o ano de 2003 o MME, sob a coordenação da ministra Dilma Roussef elaborou um novo plano para o setor elétrico. Os tópicos principais desse novo plano são (MME, 2003):

- Segurança do abastecimento de energia elétrica;
- Modicidade tarifária;
- Ambientes de contratação e competição na geração;
- Contratação de nova energia em ambiente de contratação regulado – ACR;
- Contratação de energia existente no ACR;

- Consumidores livres;
- Acesso a novas hidrelétricas por produtores independentes de energia;
- Novos agentes institucionais; Empresa de Pesquisa Energética – EPE, Câmara de Comercialização de Energia Elétrica – CCEE e Comitê de Monitoramento do Setor Elétrico – CMSE.

2.2.3. Regulação e a Geração Distribuída

Desde o início da reestruturação do setor elétrico, a ANEEL publicou uma série de resoluções (Tabela 6) no sentido da descentralização da produção de energia elétrica. A lei 9.074/95 deu um importante passo nessa direção ao instituir o produtor independente de energia elétrica (PIE), além de permitir a comercialização de energia elétrica e vapor diretamente com o consumidor, independente da classe; e o decreto nº 2.003/96 regulamentou a produção de energia elétrica pelo autoprodutor e produtor independente.

Um importante incentivo à geração distribuída utilizando fontes renováveis foi a regulamentação da lei 10.438/2002, que criou O Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica - PROINFA, instituído com o objetivo de aumentar a participação da energia elétrica produzida com base em fontes eólica, pequenas centrais hidrelétricas e biomassa no Sistema Elétrico Interligado Nacional.

O novo plano para setor elétrico elaborado no governo Lula proíbe o *self dealing*⁷ por parte das distribuidoras, com exceção da geração distribuída. Será admitida a aquisição de geração distribuída de pequeno porte (pequenas centrais hidrelétricas, pequenas centrais termelétricas, geração a partir de fontes renováveis e cogeração) diretamente pelos distribuidores, desde que a unidade geradora esteja integrada à sua rede, podendo esta ser própria (distribuidores de até 300 GWh) ou pertencente a terceiros. A ANEEL definirá parâmetros e limites para esses casos.

⁷ *Self dealing*: compra de energia elétrica pela concessionária de distribuição de uma geradora pertencente ao mesmo grupo controlador da concessionária.

Tabela 6 - Resoluções ANEEL visando a geração distribuída de energia elétrica.

DOCUMENTO	OBJETIVO
Resolução 112/99	estabelece os requisitos necessários à obtenção de registro ou autorização para a implantação, ampliação ou repotenciação de centrais geradoras termelétricas, eólicas e de outras fontes alternativas de energia.
Resolução 233/99	estabelece os valores normativos que limitam o repasse, para as tarifas de fornecimento, dos preços livremente negociados na aquisição de energia elétrica, por parte dos concessionários e permissionários. E a resolução n.º 021/2000 estabeleceu os requisitos necessários à qualificação de centrais cogeneradoras de energia.
Resolução 281, 282 e 286/99	estabelecem regras para o acesso aos sistemas de transmissão e de distribuição, além de definir metodologia para o cálculo de valores de encargos e usos de conexão.
Resolução 333/99	estabelece dentre outras condições, as regras para a implantação de instalações de energia elétrica por consumidores, visando seu uso privativo.
Resolução 371/99	regulamenta o contrato de reserva de capacidade para Autoprodutor e Produtor Independente de Energia, com instalações geradoras até 30 MW.
Resolução 021/00	estabelece os requisitos técnicos necessários para a qualificação de centrais cogeneradoras de energia.
Resolução 022/01	atualiza os procedimentos e limites de repasse dos preços de compra de energia elétrica para as tarifas de fornecimento.
Resolução 170/2001	estabelece as condições especiais para comercialização temporária de energia elétrica oriunda de excedentes de centrais cogeneradoras, autoprodutores e centrais geradoras de emergência, com requisitos necessários à regularização junto à ANEEL, autorização para fins de comercialização temporária de energia elétrica e a necessidade de firmar Contrato de Uso e o de Conexão.

Fonte: ANEEL

A GD também foi contemplada no novo plano do governo Lula. A compra de geração distribuída será prerrogativa da distribuidora. Para efeito de composição tarifária, o limite de repasse terá que ser igual ou menor que a tarifa da última licitação de geração nova ocorrida no

âmbito do ACR. Os custos evitados na distribuição, incluindo redução de perdas, deverão ser suficientes para compensar eventuais diferenças na tarifa de suprimento do distribuído. Os contratos de *back-up*⁸ necessários à geração distribuída serão feitos com os distribuidores. Estes contratos, quando exercidos:

- serão faturados ao gerador distribuído, tendo por base o PLD⁹, contemplando encargos e impostos associados;
- este fornecimento não será considerado no cálculo da exposição da distribuidora na contabilização e na liquidação da CCEE¹⁰.

Será facultado ao titular da geração distribuída contratar *back up* diretamente com outros geradores.

2.3. A Conexão da Geração Distribuída à Rede da Concessionária

2.3.1. A Questão da Qualidade de Energia

Uma das maiores preocupações advindas da interconexão das fontes distribuídas na rede de distribuição é o potencial impacto na qualidade da energia fornecida para outros consumidores conectados à rede. Qualquer tecnologia que vier a ser conectada deverá observar os principais atributos que definem a qualidade da energia elétrica que são:

Regulação de voltagem – A manutenção da tensão no ponto de entrega para cada consumidor dentro de uma variação aceitável. No Brasil a variação permitida é dada pela Resolução 505 da ANEEL, que estabelece os limites adequados de variação de tensão conforme a Tabela 7.

⁸ Contratos de compra de energia de reserva.

⁹ Preço de liquidação das diferenças.

¹⁰ Câmara de Comercialização de Energia Elétrica.

Tabela 7 – Tensões normalizadas

Tensão Nominal Padronizada (V)	LIMITE DE VARIAÇÃO	
	MÍNIMO (V)	MÁXIMO (V)
Trifásico		
220/127	200/116	229/132
380/220	346/200	395/229
Monofásico		
254/127	231/115,6	264/132
440/220	400/200	458/229

Fonte: ANEEL

Desequilíbrio da tensão – A tensão da rede não tem magnitude idêntica em cada fase e não possui o defasamento de 120° entre elas. Usando-se a definição contida no item 10 do submódulo 2.2. dos Procedimentos de Rede do Operador Nacional do Sistema (ONS, 2002), o indicador para avaliar o desequilíbrio de tensão é o Fator de Desequilíbrio de Tensão (K) que exprime a relação entre as componentes de seqüência negativa (V2) e a seqüência positiva (V1) da tensão, expresso em termos percentuais da componente de seqüência positiva.

Distorção harmônica – A injeção de correntes tendo componentes de freqüência que são múltiplos da freqüência fundamental. O procedimento de rede do ONS define Distorção de Tensão Harmônica Total (DTHT) como a raiz quadrada do somatório quadrático das tensões harmônicas de ordens 2 a 50. Esse conceito procura quantificar o conteúdo harmônico total existente em um determinado barramento:

$$DTHT = \sqrt{\sum V_h^2} \text{ (em \%)} \quad (2.1)$$

onde:

$$V_h = 100 \frac{V_h}{V_1} \Rightarrow \text{Tensão harmônica de ordem h em porcentagem da fundamental;}$$

V_h = tensão harmônica de ordem h em volts;

V_1 = tensão fundamental em volts;

Para tensões inferiores a 69 kV, o limite global de tensão em porcentagem da tensão fundamental deve ser igual ou inferior a 6%. Não há ainda um consenso se a distorção harmônica deve ser definida unicamente com base na *distorção harmônica da forma de onda da tensão* ou se deve também ser considerada a *distorção harmônica da forma de onda da corrente*.

Injeção de corrente contínua – Situação que pode causar saturação e aquecimento de transformadores e motores, e pode também causar a estes componentes passivos produzir correntes harmônicas inaceitáveis.

Flicker – Impressão resultante das variações do fluxo luminoso das lâmpadas, principalmente das lâmpadas incandescentes, quando a rede elétrica é submetida a flutuações de tensão. Diz-se, também, cintilação.

2.3.2. Sistema de Interconexão

Atualmente nos países onde a geração distribuída já se encontra mais disseminada, as unidades de geração são conectadas na área da distribuidora tipicamente através de uma variedade de dispositivos individuais e projetos de engenharia diversos. O sistema de interconexão atual tende a ser altamente dependente do tipo de GD, da experiência do construtor do sistema, da natureza do sistema elétrico e da prática histórica de cada concessionária. Dessa forma, os benefícios de uma tecnologia de interconexão altamente padronizada e integrada não se concretizam.

Um sistema de interconexão é o equipamento que faz a ligação física entre a GD e a rede de energia da concessionária. Ele é o meio pelo qual a unidade de GD conecta-se eletricamente ao sistema externo, monitorando, controlando, medindo e despachando a unidade de GD (Figura 2). Em síntese, o sistema de interconexão desempenha as funções necessárias para manter a segurança, a qualidade da energia e a confiabilidade do sistema elétrico quando a GD está conectada a ele.

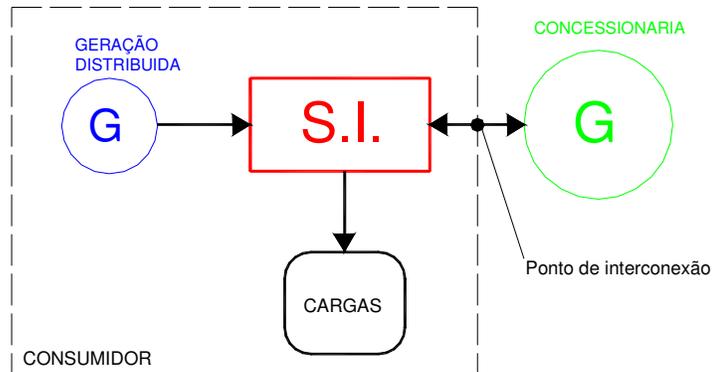


Figura 2 – O sistema de interconexão interligando a GD, as cargas do consumidor e a rede de distribuição da concessionária.

A complexidade do sistema de interconexão depende do nível de interação requerida entre a GD, as cargas dos consumidores e o sistema elétrico. Tipicamente, os sistemas completos que permitem a unidade de GD ligar-se paralelamente à rede, incluem os seguintes componentes, que podem ser modulares ou não (Sheaffer et al, 2002):

- *Conversão de energia* – se necessário, as funções de conversão de energia mudariam o tipo de eletricidade de modo a compatibilizá-la com a da rede da concessionária. Por exemplo, energia fotovoltaica, células a combustível e armazenamento por baterias produzem energia em CC, e microturbinas produzem energia AC em alta frequência.
- *Condicionamento da energia* – Esta função relaciona-se com as necessidades da qualidade da energia a fim de fornecer uma energia limpa para as cargas de acordo com as características descritas no item 2.3.1.
- *Funções de proteção*: essas funções monitoram o sistema elétrico, a entrada e a saída de energia da GD, desconectando-a da rede se alguma condição anormal ocorrer. Exemplos disso são os ajustes de proteção para sobre ou subtensão e/ou frequência e esquemas de anti-ilhamento.
- *Funções e operações automáticas ou semi-automáticas*.
- *Controles de carga e de geração distribuída* – Controle do estado e operação da GD e cargas locais. O estado pode incluir comandos liga/desliga e comandos no nível de

potência. Estas funções podem também controlar o *hardware* para desconectar a GD do sistema elétrico.

- *Sistemas de controle de excitação para os geradores;*
- *Sincronizador para a transferência de potência entre geradores e a rede;*
- *Controle de chaveamento automático de transferência;*
- *Controle de importação/exportação.*
- *Serviços Ancilares* – Estes serviços poderiam incluir: suporte de tensão, regulação, reserva de operação.
- *Comunicações:* permite à GD e às cargas locais interagirem e operarem como parte de uma rede de potência maior ou micro redes.
- *Medição* – Esta função permite a cobrança pela produção de energia da GD e das cargas locais.

2.3.3. Tecnologia Universal de Conexão – TUC

Há um empenho crescente por parte de governos, empresas, centros de pesquisa e concessionárias de energia em alguns países para desenvolver um conjunto de normas que serão utilizadas para a adoção de uma Tecnologia Universal de Conexão (TUC), ou seja, um sistema de interconexão que poderá conectar a geração distribuída – seja qual for – com o sistema elétrico da concessionária, permitindo o fluxo de energia em ambos os sentidos, a medição tanto no sistema tradicional como nos sistemas de *net metering* ou *dual metering*¹¹, além de outras características que garantam a qualidade da energia e a segurança. A TUC seria um dispositivo padronizado que faria a interconexão transparente tanto para o consumidor com GD quanto para a concessionária. Os componentes principais dessa tecnologia deveriam fornecer um mínimo de funções para um sistema de interconexão comum, tanto para aplicações com ou sem inversores.

Definir essas características para projetar a unidade de interconexão é de capital importância para o desenvolvimento posterior das funções centrais que deveriam estar incluídas

¹¹ Dual metering: nesse caso há dois medidores de energia um registrando o consumo e outro a energia exportada para a rede.

em uma configuração mínima de uma unidade. O Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos – NREL, patrocinou um *workshop* sobre sistema de interconexão de GD com especialistas de diversas áreas, empresas e concessionárias. Destacam como características fundamentais básicas para uma unidade de interconexão (Sheaffer et al. 2002)

- *Anti-ilhamento*: ilhamento se refere a uma condição potencial insegura na qual um sistema de geração não pertencente à concessionária continua a tentativa de exportar energia elétrica após alguma parte da rede ter falhado. Por exemplo, se a concessionária está fornecendo energia para um consumidor que possui uma unidade de GD conectada à rede e a rede da concessionária for desligada por falha ou para manutenção, a GD deve imediatamente ser desconectada dessa rede. Se não o for, a GD torna-se uma “ilha de geração”, representando risco tanto ao pessoal de manutenção da concessionária quanto a outros consumidores;
- *Operação automática*: O SI deve ter rotinas implementadas por software/hardware para operar automaticamente sem intervenção humana;
- *Capacidade para suportar as condições ambientais nas quais opera*;
- *Sincronização e verificação*;
- *Controle de importação/exportação*;
- *Tensão, frequência, ângulo de fase e corrente como parâmetros de entrada da unidade de interconexão*;
- *Controle fator de potência/VAR*;
- *Indicador de falha da unidade de GD*;
- *Testabilidade da unidade de interconexão*;
- *Preenchimento de todos os requisitos da norma IEEE P 1547*;
- *Autodiagnose*;
- *Ajustes (set points) não voláteis*.

O Instituto de Engenheiros Elétricos e Eletrônicos – IEEE tem trabalhado em uma norma, a IEEE P1547, que estabelece os critérios e requerimentos para a interconexão de recursos distribuídos (GD) com o sistema elétrico de potência. Essa norma, que traz referências aos sistemas de geração distribuída, chama a atenção de muitos assuntos relacionados ao

desenvolvimento desta tecnologia e fornece um começo para discussão desse tema. Pode-se dizer, a princípio, que o conceito da TUC é similar aos computadores pessoais - um conjunto de funções essenciais fornecido pela placa-mãe: flexibilidade, expansibilidade, compatibilidade, e interoperabilidade são obtidas através da modularidade, uma estrutura de barramento e sistema operacional comum que podem ser adaptados a diferentes configurações e aplicações (Sheaffer et al, 2002).

A Figura 3 mostra um esboço geral dos componentes de uma tecnologia universal de conexão com os fluxos de informação e energia envolvidos.

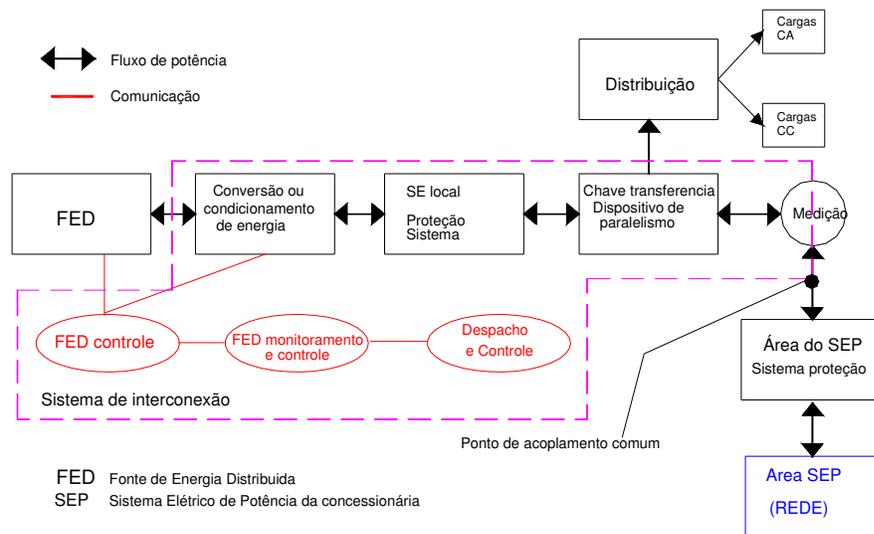


Figura 3 – Detalhamento da tecnologia universal de conexão mostrando os fluxos de energia e de controle de informação.

Fonte: Friedman, 2000.

2.3.4. Projetos de Sistemas de Interconexão

Várias empresas já estão conscientes do potencial do mercado para unidades compactas de interconexão. A Tabela 8 mostra as que já lançaram esses produtos no mercado. Apesar de alguns já possuírem muitas características de unidades de conexão entre a GD e a rede, eles não podem

ser considerados ainda universais como proposto para uma TUC. Há basicamente dois tipos de equipamentos atualmente em desenvolvimento:

- Os sistemas tradicionais sem inversores que permitem a sincronização e a operação paralela com a rede. Frequentemente, estes equipamentos são referidos como “*switchgear*”, onde todos os componentes necessários são construídos em painéis de comando.
- Sistemas baseados em inversores que trabalham com geradores que possuem saída em corrente contínua ou em alta frequência (sistemas fotovoltaicos e células a combustível, por exemplo). Estes sistemas também podem trabalhar com geradores comuns síncronos e de indução.

Tabela 8 - Sistemas comerciais para interconexão

Empresa	Unidade	Inversor		Especificação elétrica
		SIM	NÃO	
Advanced Energy Systems	MM-5000 Sistema de Conversão de Potência Multimodo conectado a rede	X		5 kVA
	GC-1000 1kW Inversor fotovoltaico conectado a rede	X		1 kVA
AstroPower	SunChoice Program	X		8,5 kVA
Ballard	EcoStarPower Converter	X		Até 110 kVA
Cummins Power Generator	PowerCommand Digital Paralleling Equipment		X	Até 2500 kVA
Detroit Diesel	Spectrum SD-100		X	Até 2400 kVA
Encorp	Enpower-GPC powered “paralleling switchgear”		X	800-5000 A
Fire Wind and Rain Technologies, LLC	Power streak inverter	X		5 kVA
Kohler	PD-100 Switchgear		X	Até 2.500 kVA
Thomson Technology	Distributed Generation Switchgear System/ GCS 2000-DG System		X	Até 4.000 A
Vanner Inc.	RE Series Inverters	X		5,6 kVA
Xantrex	Grid Tie Inverters	X		Até 125 kVA
Shallbetter	DGX Switchgear		X	Até 400 A

Fonte: Friedman (2000).

Capítulo 3

3. Os Sistemas com Células a Combustível

3.1. As Células a Combustível

Em 1839, Sir William Grove inventou uma “bateria voltaica gasosa” que convertia diretamente a energia química do hidrogênio e oxigênio em energia elétrica na forma de corrente contínua, utilizando um ânodo e um cátodo de platina imersos em ácido sulfúrico. Esta bateria ficou conhecida por *célula a combustível*¹² após melhorias introduzidas por Ludwig Mond e Charles Langer em 1889.

Em 1932, os primeiros dispositivos bem sucedidos da célula resultaram das invenções de Francis Bacon. Bacon empregou um eletrólito alcalino menos corrosivo em uma célula hidrogênio-oxigênio, e deste modo pôde empregar eletrodos mais baratos (de níquel) que os empregados por Mond e Langer (de platina).

É a partir de 1950, com o advento da indústria espacial, que o desenvolvimento tecnológico das células a combustível ganharam um grande impulso. A agência espacial americana, a NASA, passou a procurar um gerador compacto de eletricidade para fornecer energia a bordo das naves

¹² Do inglês *fuel cell*. Também traduzida como célula de combustível. Alguns autores usam o termo pilha a(de) combustível. Neste texto, adotou-se o termo célula a combustível referindo-se a unidade fundamental do dispositivo eletroquímico (MEA – *membrane-electrode assembly*).

espaciais. A escolha recaiu sobre as células a combustível, sendo empregadas com sucesso nas missões Apolo (Penner et al. 1995).

3.2. Definição e Tipos

As células a combustível podem ser definidas como dispositivos eletroquímicos em que a energia química de um combustível é convertida diretamente em eletricidade em corrente contínua de baixa tensão. Seu princípio de funcionamento consiste em converter a energia livre de Gibbs, na oxidação isotérmica do combustível, em trabalho elétrico.

Em uma célula tipo polímero sólido, por exemplo, o hidrogênio é introduzido no ânodo, onde o catalisador que recobre este eletrodo quebra a molécula de hidrogênio, separando os átomos em prótons e elétrons, sendo estes últimos retidos no ânodo, tornando-o eletronegativo. O cátodo, com a presença do oxigênio, torna-se eletropositivo. Com isso estabelece-se uma diferença de potencial entre os eletrodos o que permite a circulação de corrente (elétrons). O íon positivo (H^+), o próton, que atravessou o eletrólito em direção ao cátodo, combina-se com os íons hidroxila formados no cátodo resultando em água. A Figura 4 mostra as trocas iônicas que ocorrem em cada tipo de célula. A explicação precedente é mostrada entre as linhas pontilhadas PEMFC e PAFC.

Grosso modo, as células a combustível são dispositivos eletroquímicos similares às baterias, que fornecem eletricidade em corrente contínua a partir de uma reação química. No entanto, as baterias precisam ser recarregadas, ao contrário das células a combustível, que fornecem energia elétrica indefinidamente enquanto forem abastecidas por combustível (hidrogênio) e oxidante (oxigênio).

Há vários tipos de células a combustível sendo desenvolvidas. Algumas operam somente com hidrogênio puro, enquanto outras podem utilizar, além do hidrogênio, o monóxido de carbono (CO) e também alguns álcoois (metanol e etanol). Também diferem por sua temperatura de operação, o tipo de eletrólito que utilizam e pressão de operação. Cada tipo possui características mais adequadas a certas aplicações. Do seu desenvolvimento original para

aplicações espaciais à sua aplicação em sistemas terrestres automotivos ou estacionários, as células a combustível estão cada vez mais encontrando aceitação devido principalmente à sua eficiência superior de transformação e baixa emissão de poluentes e ruídos.

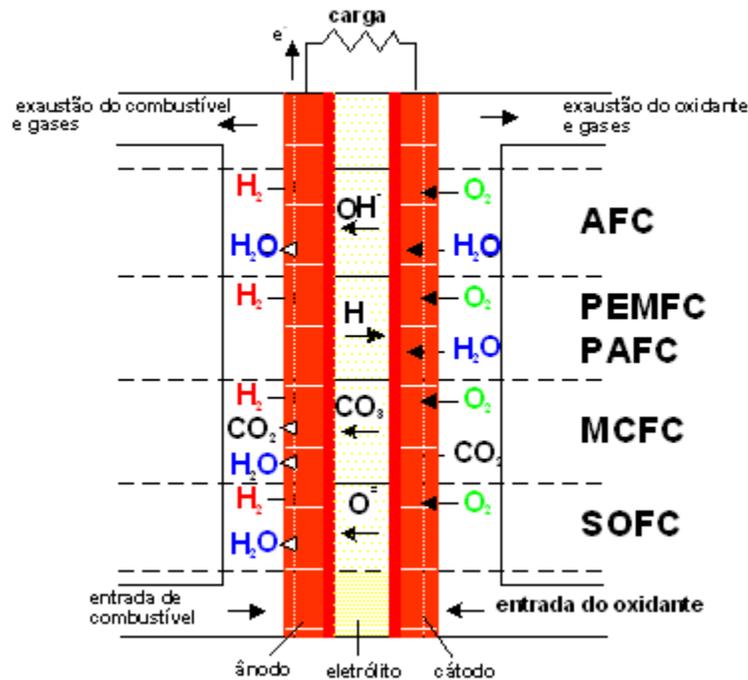


Figura 4 – Reações eletroquímicas que ocorrem em cada tipo de célula a combustível.

A classificação das células a combustível dá-se normalmente pelo tipo de eletrólito e temperatura nas quais operam. Assim, as principais tecnologias atualmente em desenvolvimento e em utilização são (Appleby, 1993):

AFC – Célula a combustível alcalina (*Alkaline Fuel Cell*)

MCFC – Célula a combustível de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell*)

PAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell*)

PEMFC – Célula a combustível de membrana de troca de prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Também chamada de SPFC – Célula a combustível de polímero sólido (*Solid Polymer Fuel Cell*)

SOFC – Célula a combustível de óxido sólido (*Solid Oxid Fuel Cell*)

DMFC – Célula a combustível de metanol direto (*Direct Metanol Fuel Cell*)

3.2.1. Célula a Combustível do Tipo Alcalina (AFC)

São as mais eficientes células a combustível e foram as primeiras a serem desenvolvidas para as naves espaciais tripuladas, onde há hidrogênio puro disponível.

O eletrólito em uma célula alcalina é constituído de hidróxido de potássio (KOH) concentrado (85% em peso), em células projetadas para operação em alta temperatura (~260 °C), ou menos concentrado (35 – 50 % em peso) para temperaturas mais baixas (< 120 °C). O eletrólito é retido em uma matriz (normalmente asbestos), e uma ampla faixa de catalisadores podem ser usados (Ni, Ag, óxidos metálicos, spinels e metais nobres).

A célula a combustível tipo alcalina não pode operar com dióxido de carbono (CO₂), nem no combustível nem no oxidante. Até mesmo pequenas quantidades de CO₂ no ar podem ser prejudiciais. Portanto, este tipo de célula é geralmente limitada para aplicações onde hidrogênio e oxigênio puros são disponíveis. Ela opera em várias temperaturas. A eficiência de produção de eletricidade pode chegar a 60%.

As reações eletroquímicas que ocorrem na célula tipo AFC são:

Reação Anódica:



Reação Catódica (redução do O₂):



Reação global:



3.2.2. Célula a Combustível do Tipo Ácido Fosfórico (PAFC)

As células a combustível do tipo ácido fosfórico são consideradas células de primeira geração e encontram-se em um estágio mais avançado de pesquisa. O sistema PAFC em funcionamento opera a 200 °C, pressão de 8 atm, atingindo densidades de corrente de 325 mA.cm⁻² a 0,73 V, utilizando hidrogênio proveniente de reforma de um combustível e ar como reagentes (Appleby, 1993).

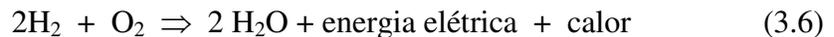
Reação anódica:



Reação Catódica:



Reação global:



A célula de ácido fosfórico foi a primeira tecnologia de célula a combustível a entrar em fase de comercialização. A maioria das plantas está entre 50 a 200 kW_e de capacidade, mas grandes plantas de 1 MW_e e 5 MW_e têm sido construídas. A maior planta em operação alcançou a potência de 11 MW_e (Hirschenhofer, 1993). Os maiores esforços nos Estados Unidos estão concentrados no melhoramento das células de ácido fosfórico para geração estacionária dispersa e unidades para cogeração. Os maiores fabricantes industriais são a UTC Fuel Cells (antiga IFC - International Fuel Cells Corporation) nos Estados Unidos, Fuji Electric Corporation, Toshiba Corporation e Mitsubishi Electric Corporation no Japão.

Um dos maiores avanços na tecnologia PAFC, que ocorreu na década de 60, foi o desenvolvimento de novos materiais para construção da célula como o negro de fumo e o grafite, que demonstraram à época que eram suficientemente estáveis para substituir as placas de ouro-tântalo empregadas.

O uso de uma grande área de carbono para apoiar a platina permitiu grande redução no uso desta última, sem sacrificar o desempenho do eletrodo. Foi reportado que sem o carbono uma célula a combustível razoavelmente barata seria impossível, já que nenhum outro material

combina as necessárias propriedades de condutividade iônica, boa resistência à corrosão, baixa densidade, propriedades de superfície e acima de tudo, baixo custo (Appleby, 1993).

No *stack*¹³ das células de ácido fosfórico um sistema de resfriamento deve estar presente. O calor produzido pela célula tem sido removido com resfriamento por ar ou por água, que são direcionados através de canais de resfriamento localizados na pilha de células (normalmente a cada cinco células). O resfriamento por água requer conexões e complexas tubulações, mas o calor é melhor removido que com resfriamento com ar

Enquanto ela tem eficiência real menor que a MCFC ou SOFC, sua mais baixa temperatura de operação (de 160 – 220°C) foi considerada mais apropriada para pequenas e médias unidades geradoras de eletricidade. Unidades geradoras médias de 200 kW_e possuem eficiência em torno de 40% e grandes unidades de 11 MW_e cerca de 45% quando operadas com gás natural. Estas eficiências são comparadas às PEMFC.

A empresa UTC Fuel Cells, de South Windsor, estado americano de Connecticut, produz o sistema comercial mais avançado para geração de energia elétrica, a PC25, uma unidade tipo PAFC de 250 kW_e. Havia em 2002, mais de 250 dessas unidades instaladas em 19 países inclusive no Brasil. Em abril de 2001, a Companhia Paranaense de Energia Elétrica – COPEL, adquiriu três unidades similares da UTC a um custo de US\$ 4.300.kW_e⁻¹ A Figura 5 mostra uma destas plantas instaladas no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC em Curitiba, Paraná.

Segundo a UTC essas unidades acumularam até 2002, 5.644.195 horas de operação no mundo atingindo uma média mensal de disponibilidade de 95,2% e anual de 93,9% nas unidades instaladas nos Estados Unidos. Também segundo o fabricante, quando a célula a combustível é instalada em um sistema com a rede de energia como *back-up*, a disponibilidade pode exceder 99,99%, e exceder 99,9999% quando é instalada como um componente em um sistema de fornecimento contínuo (UTC, 2002).

¹³ Stack: empilhamento de MEAs, ligados eletricamente em série, de uma célula a combustível



Figura 5 – Unidade PAFC instalada no LACTEC em Curitiba – PR

No sistema de processamento de combustível, o gás natural é primeiro conduzido através de um dessulfurizador que remove os compostos de enxofre normalmente encontrados no gás natural. Em seguida, o gás é misturado com vapor superaquecido e desemboca dentro do reformador, onde é obtido um gás rico em hidrogênio e também CO_2 e CO . Uma reação de *shift* é usada subsequentemente para transformar o CO residual em hidrogênio e CO_2 . O gás rico em hidrogênio obtido desse processo alimenta diretamente a célula a combustível, onde a reação eletroquímica de eletrólise reversa peculiar das células a combustível acontece.

A italiana Ansaldo, empresa conveniada com a IFC, também projetou e entregou a primeira planta de energia elétrica alimentada por hidrogênio para a Hamburgische Electricitas Werke AG (HEW) e Hamburg Gas Consult (HGC). A planta, instalada na área urbana de Hamburgo, Alemanha, está operando desde julho de 1997 com potência de 200 kW_e , térmica de 190 kW_t e eficiência elétrica de 43%.

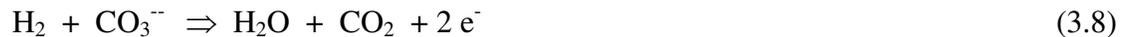
3.2.3. Célula a Combustível do Tipo Carbonato Fundido (MCFC)

A célula a combustível tipo carbonato fundido é considerada como célula de segunda geração. Sua temperatura de operação entre 600-650 °C é mais baixa que a SOFC. É consideravelmente mais eficiente que a PAFC. Possui vantagens como poder fazer a reforma do combustível dentro da célula, dispensando o reformador externo. Sua desvantagem é a corrosividade do eletrólito de carbonato fundido. Grandes plantas de geração usando turbina à gás para extrair o calor excedente da célula poderiam alcançar até 60% de eficiência quando operando com gás natural.

Reação Catódica:



Reação Anódica:



O estado da arte das MCFC mostra um desempenho de 100 a 200 mA.cm⁻² a 750 a 900 mV por célula (Larminie, 2003).

Em meados da década de 90, o departamento de água e energia de Los Angeles (LADWP) iniciou o primeiro projeto de demonstração de um sistema com uma célula de carbonato fundido. A planta de 2 MW fornecida pela empresa Fuel Cell Energy (FCE) operou por 5.836 horas na estação receptora de Scott, em Santa Clara, Califórnia. Este projeto demonstrou a operabilidade, eficiência e os benefícios ambientais desta tecnologia.

Em 2001, o LADWP, iniciou a operação de outra planta de 250 kW_e com o mesmo tipo de célula a combustível – a DFC 300, também fornecida pela FCE (ver Figura 6)– em sua sede no centro de Los Angeles, mostrando as vantagens deste tipo de tecnologia tanto no aspecto ambiental quanto em GD. A DFC 300 é uma unidade de 3,3 m de altura por 3,2 m de largura e 8,2 m de comprimento, pesando 45 toneladas. Sua eficiência baseada no PCI do gás natural é de 47% (FCE, 2002). No começo de 2000, o sistema DFC da FCE começou a ser desenvolvido numa associação pública/privada. Este sistema usa conversão interna do gás natural para hidrogênio, que reduz custos e cria um uso mais eficiente do excesso de calor. O sistema DFC já foi testado por mais de 8 600 horas. Em 2001 a FCE entregou uma planta de 250 kW_e para a

fábrica da Mercedes-Benz, em Tuscaloosa, estado do Alabama. Este sistema está conectado ao sistema de distribuição.



Figura 6 – Unidade DFC 300 instalada no LADWP

Fonte: LADWP (2002)

Outra empresa que possui destaque no desenvolvimento de células de carbonato fundido é a alemã MTU Friedrichshafen. Ela constrói módulos de 250 kW_e chamados “*Hot Module*” (Figura 7). As características principais da unidade encontram-se na Tabela 9.

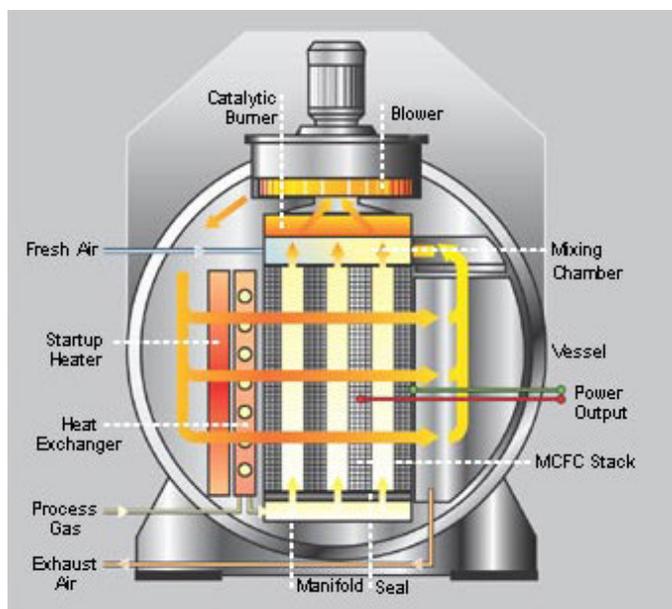


Figura 7 – Hot Module MCFC da empresa MTU Friedrichshafen.

Tabela 9 – Características do *Hot Module* da MTU

TIPO	HM 300 (Hot Module)
<i>Dimensões principais</i>	
Comprimento	7,3 m
Largura	2,5 m
Altura	3,2 m
Eficiência máxima total a $T_{\min} \approx 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	aprox. 90%
Eficiência elétrica do stack	aprox. 55%
Eficiência elétrica da planta	aprox. 47%
Potência elétrica máxima, CC	280 kW _e
Potência elétrica fornecida à rede	245 kW _e
Potência térmica a $T_{\min} = 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$	180 kW _t
Temperatura ar rejeitado	$\approx 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Fluxo máximo	1.500 m ³ .h ⁻¹
<i>Emissões</i>	
SO ₂	< 0,01 μmol.mol ⁻¹
NO _x	< 2 μmol.mol ⁻¹
CO	< 9 μmol.mol ⁻¹

Fonte: Site MTU Friedrichshafen. Valores com a unidade operando com gás natural.

As empresas fabricantes de células a combustível estão desenvolvendo unidades para geração estacionária de energia elétrica voltadas especialmente para a geração próxima da carga. Elas aproveitam características peculiares das células a combustível, tais como modularidade,

flexibilidade no uso de combustível, baixíssimos níveis de emissões e ruídos, para construir unidades compactas do tipo “*plug-and-play*” adaptadas às necessidades específicas dos clientes. As unidades, que estão tanto na fase de demonstração quanto de comercialização, possuem potência em torno de 200 a 250 kW_e. Esse parece ser o padrão para a futura comercialização de unidades de célula a combustível para geração estacionária em GD. Algumas empresas, como a FCE, pretendem disponibilizar também unidades de 1 e 3 MW.

3.2.4. Célula a Combustível do Tipo Óxido Sólido (SOFC)

A célula a combustível de óxido sólido é também considerada uma célula de segunda geração e uma das mais promissoras para geração de eletricidade a partir de combustíveis hidrocarbonetos. Isto porque é tolerante às impurezas, altamente eficiente e pode reformar internamente os combustíveis hidrocarbonetos.

A SOFC trabalha em altas temperaturas entre 800 e 1.000°C. A empresa Siemens-Westinghouse tem trabalhado no desenvolvimento de um tipo tubular de SOFC por muitos anos, que opera a 1000 °C. Uma das grandes vantagens da SOFC sobre a MCFC é que o eletrólito é um sólido. Isto significa que não há necessidade de bombas para reciclar o eletrólito quente.

Outra grande vantagem é que tanto o hidrogênio e o monóxido de carbono são usados na célula. Isto significa que a SOFC pode usar combustíveis tais como gás natural, gasolina, álcool e gás de carvão. Outras células necessitam de um reformador externo quando utilizam algum tipo de hidrocarboneto para produzir gás hidrogênio, enquanto a SOFC pode reformar estes combustíveis em hidrogênio e monóxido de carbono dentro da própria célula. Possui uma performance de 200 a 300 mA.cm⁻² (0,6 a 0,7 V.célula⁻¹), densidade de potência de 0,1 a 0,2 W.cm⁻². Catalisadores de metais nobres são tampouco necessários. Células a combustível, como a PEMFC, necessitam um sistema caro de refrigeração, ao contrário da SOFC.

A SOFC necessita de algum tempo para atingir uma temperatura mínima de 650 °C, que é conseguida com a queima de combustível. O calor gerado pela célula é então usado para reformar o combustível. Este tempo necessário para iniciar seu funcionamento é considerado uma

desvantagem da SOFC, principalmente em aplicações automotivas. Já em plantas geradoras de energia, que trabalham continuamente, isso não é problema.

Células a combustível tipo óxido sólido possuem eficiências em torno de 50%. Maiores eficiências são obtidas para células médias e grandes quando combinadas com turbinas à gás. As células são pressurizadas e a turbina à gás produz eletricidade a partir da energia térmica extra da célula. A eficiência resultante de SOFC de capacidade média com ciclo combinado atinge até 70% (Appleby, 1993).

A empresa Siemens-Westinghouse fabricou o maior sistema com célula SOFC tipo tubular (Figura 8 e Figura 9). O consórcio holandês-dinamarquês EDB/Elsam de empresas de energia, opera o sistema que supre 109 kW_e e 63 kW_t de calefação para as residências do distrito da cidade holandesa de Westervoort. A eficiência do sistema é em torno de 46%, com valores de emissões de NO_x, SO_x, CO e compostos voláteis abaixo de 1 μmol.mol⁻¹ para cada poluente (Tabela 10). Unidades comerciais com potências entre 250 e 1.000 kW_e são esperadas em 2004. Uma unidade de 250 kW_e também foi instalada no Centro Nacional de Células a Combustível nos EUA.

Tabela 10 - Dados do desempenho do sistema de cogeração EDB/ELSAM 100 kW_e

Energia elétrica (saída AC)	109 kW _e
Tensão (400 VAC)	254 V (DC)
Corrente	501 A (DC)
Eficiência elétrica (CA/PCI*)	46%
Potência térmica de saída	63 kW _t
Emissões CO ₂	440 kg.MWh ⁻¹
NO _x	0,2 μmol.mol ⁻¹
CO, SO _x , VHC**	0
Tempo total operação	> 16.000 h
Nível ruído (a 7 m da unidade)	65 dB
Degradação da voltagem	insignificante

* Poder calorífico inferior do gás natural **Compostos de hidrocarbonetos voláteis.

Fonte:Siemens, 2002

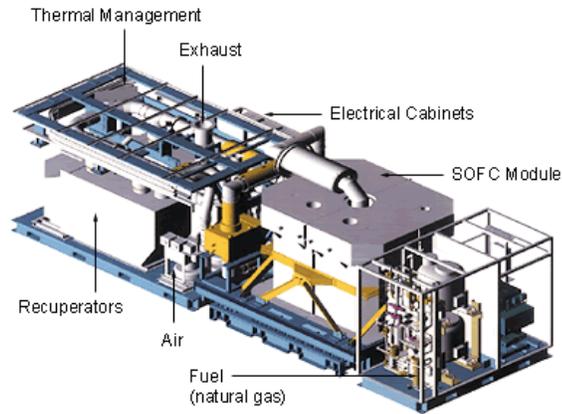


Figura 8 - Esquema interno da unidade SOFC Siemens-Westinghouse 100 kW_e.

Fonte: Siemens-Westinghouse 2002.



Figura 9 – Vista externa da unidade SOFC Siemens-Westinghouse 100 kW_e

Fonte: Siemens-Westinghouse, 2002.

Dada sua fase inicial de desenvolvimento, as células SOFC ainda possuem muitos avanços a serem feitos tanto nos materiais utilizados quanto no desempenho. A Tabela 11 mostra uma perspectiva de evolução das novas unidades SOFC da empresa Siemens-Westinghouse.

Tabela 11 - Desempenho esperado dos sistemas híbridos nas classes 300 kW_e e 1 MW_e
SOFC

	300 kW _e	1 MW _e
Eficiência elétrica AC	> 55%	> 55%, aproximando-se 60%
Potência CA SOFC	244 kW _e	805 kW _e
Potência CA turbina gás	65 kW	220 kW _e
Potência CA total	300 kW	1014 kW _e
Relação de pressão turbina compressor	3 – 4	3 – 4
Emissões CO ₂	< 350 kg.MWh ⁻¹	< 350 kg.MWh ⁻¹
NO _x	< 0,5 μmol.mol ⁻¹	< 0,5 μmol.mol ⁻¹
CO	0 μmol.mol ⁻¹	0 μmol.mol ⁻¹
SO _x	0 μmol.mol ⁻¹	< 0,1 μmol.mol ⁻¹
Particulados	0 μmol.mol ⁻¹	0 μmol.mol ⁻¹
Nível ruído (a 5 m da unidade)	< 75 dB	< 75 dB

Fonte: Siemens Power Journal 1/2002

A Tabela 12 mostra todas as instalações já realizadas ou em andamento da empresa Siemens-Westinghouse com células SOFC.

Tabela 12 – Instalações com células SOFC da empresa Siemens-Westinghouse

Ano	Cliente	Estimativa produção (kWe)	Capacidade célula (mm)	Nº células.stack ⁻¹	Operação (h)	Combustível
1986	TVA	0,4	300	24	1760	H ₂ +CO
1987	Osaka Gas	3	360	144	3012	H ₂ +CO
1987	Osaka Gas	3	360	144	3683	H ₂ +CO
1987	Tokyo Gas	3	360	144	4882	H ₂ +CO
1992	JGU-1	20	500	576	817	GNP
1992	Utilities-A	20	500	576	2601	GNP
1992	Utilities-B1	20	500	576	1579	GNP
1993	Utilities-B2	20	500	576	7064	GNP
1994	SCE-1	20	500	576	6015	GNP
1995	SCE-2	27	500	576	5582	GNP
1995	JGU-2	25	500	576	13194	GNP
1998	SCE-2/NFCRC	27	500	576	3394+	GNP
1997	EDB/ELSAM-1	125	1.500	1.152	4.035	GNP
1999	EDB/ELSAM-2	125	1.500	1.152	12.577	GNP
2000	SCE PSOFC/MTG	180	1.500	1.152	770+	GNP
2001	RWE	125	1.500	1.152	3.700+	GNP

Fonte: SIEMENS, 2002.

3.2.5. Células a Combustível do Tipo Metanol Direto (DMFC).

No mundo, atualmente, algumas empresas estão trabalhando com uma célula a combustível que oxida diretamente o metanol. Neste tipo de célula o álcool metanol não é reformado em gás hidrogênio, mas usado diretamente. A temperatura de operação da célula, entre 50 e 100 °C, é baixa e, portanto, ideal para pequenas e médias aplicações. Seu eletrólito é um polímero fino similar ao da PEMFC. Este tipo de célula foi de certa forma abandonada no início da década de 90 por ter uma eficiência muito baixa, em torno de 25%. Preferiu-se o investimento nas PEMFC de maior eficiência e maior densidade de potência.

Nos últimos 6 anos, no entanto, tem havido um grande progresso no desenvolvimento deste tipo de célula atingindo, em alguns protótipos, eficiências de 40% principalmente em aplicações automotivas e densidade de potência cerca de 20 vezes maiores que as desenvolvidas no início da década. Atualmente vislumbra-se um grande mercado para este tipo de célula, que são as aplicações portáteis como laptops e telefones celulares onde energia, mais que potência é necessária (Larminie, 2003).

3.2.6. Célula a Combustível Tipo Membrana de Troca de Prótons (PEMFC).

A célula consiste de uma membrana sólida que age como eletrólito entre dois eletrodos porosos de carbono e utiliza platina como catalisador. Em geral, operam em vários níveis de pressão e abaixo de 100 °C. A temperatura de operação é limitada porque os polímeros condutores de prótons atualmente disponíveis dependem de água para ter condutividade aceitável. As reações eletroquímicas que ocorrem sob a platina são:

Reação Anódica:



Reação Catódica:



Reação global:



A PEMFC, também chamada de célula a combustível do tipo polímero sólido (SPFC), foi utilizada pioneiramente na década de 1960 com o programa espacial americano Gemini e foi de certa forma desprezada para aplicações terrestres devido ao seu alto custo originado da alta carga de platina usada como catalisador, à intolerância às impurezas no fluxo de combustível e de oxidante, à baixa densidade de potência e o alto custo da membrana de troca de prótons. Nas últimas décadas, houve importante evolução tecnológica dessas células principalmente nos materiais, melhoramentos na operação, projeto, redução dos custos de fabricação e esforços em sua comercialização.

A PEMFC tem a desvantagem de que o hidrogênio utilizado na célula deve ter alta pureza. Os combustíveis hidrocarbonetos devem ser reformados cuidadosamente pois até mesmo pequenas quantidades de monóxido de carbono na célula podem envenenar o catalisador permanentemente. A Tabela 13 mostra um resumo das principais características das células a combustível atualmente em uso e em desenvolvimento.

As características das células tipo PEMFC, tais como partida rápida, ausência de um eletrólito líquido e funcionamento em baixa temperatura, colocam este tipo de célula como a principal opção para utilização como gerador de energia elétrica nos veículos, proporcionando a utilização de motores elétricos para substituir os tradicionais motores a explosão. Vários protótipos de veículos já foram lançados pelas grandes montadoras, como GM, Ford, Daimler-Chrysler, Honda, Toyota, etc. Este parece ser o grande mercado para este tipo de célula. Outro grande nicho de desenvolvimento dessas células são as aplicações portáteis como notebooks e laptops. Além disso, unidades pequenas de 10 kW_e estão sendo desenvolvidas para abastecimento de eletricidade e calor de residências utilizando gás natural como fonte de hidrogênio.

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 250 kW_e para geração estacionária (Figura 10).



Figura 10 - Unidade PEMFC 250kW_e da empresa canadense Ballard Power System

Tabela 13 – Características das principais células a combustível

Tipo de célula a combustível	Eficiência elétrica	Temp (°C)	Eletrodos	Eletrólitos	Combustível	Agente de Oxidação
AFC	35 – 55%	60 a 80	Anodo: eletrodos de Ni sinterizado ou eletrodo chapeado de Pd ou Pd-Ag. Catodo: eletrodos de NiO (enriquecido com Li)	45% KOH a 28,5 atm. ou 80% a 85% KOH para pressões entre 2 e 3 atm.	H ₂ puro	O ₂ puro
PEMFC	35 – 45%	60 a 100	Eletrodos de metal em suporte de carbono com cobertura catalítica.	Membrana polimérica	H ₂ puro	O ₂ puro
PAFC	40%	160 a 220	Eletrodos de metal e carbono poroso com limite trifásico; eletrodos de metal catalítico e óxidos	H ₃ PO ₄ 95-97% em peso	H ₂ puro. Eletrodos cobertos: gás reformado ou gás de carvão	O ₂ puro O ₂ puro
MCMF	>50%	600 a 700	Anodo: liga de níquel e metais tais como cromo. Catodo: eletrodos de NiO enriquecido com Li.	Mistura de carbonatos alcalinos fundidos (basicamente Na, K e Li)	H ₂ (impuro), CO (monóxido de carbono), hidrocarbonetos	O ₂ (impuro) Ar
SOFC	>50%	800 a 1200	Catodo: Manganato de lantânio dopado com estrôncio; Anodo: cermet de Ni-ZrO ₂ em suporte de YSZ	Liga estabilizada de ítrio-zircônio (ZrO ₂ e 8-10% de Y ₂ O ₃ ; YSZ)	H ₂ (impuro), CO, hidrocarbonetos	Ar

Fonte: Hoogers, 2003 e DOE, 2000.

3.3. Aspectos Termodinâmicos das Células a Combustível.

3.3.1. Eficiência.

Pode-se expressar a eficiência de qualquer célula a combustível como a relação entre a potência elétrica de saída e a potência do combustível de entrada, ambos dos quais devem estar nas mesmas unidades (W) (Barbir,1996):

$$\eta_{fc} = \frac{P_e}{F_{in}} \quad (3.12)$$

onde: P_e = Potência elétrica de saída

F_{in} = Combustível de entrada

A potência elétrica de saída é simplesmente um produto da tensão (V) pela corrente (A):

$$P_e = V.I \quad (3.13)$$

Combustível de entrada (em watts) é um produto da taxa de consumo do combustível (hidrogênio) em g.s^{-1} e seu conteúdo energético, normalmente dado como entalpia (ΔH) ou poder calorífico superior. O poder calorífico superior do H_2 é $141.890 \text{ kJ.kg}^{-1}$. A taxa de consumo de hidrogênio em g.s^{-1} na reação eletroquímica 3.3 é determinada pela Lei de Faraday como:

$$q_{\text{H}_2} = \frac{mI}{nF} \quad (3.14)$$

onde:

m = peso molecular do hidrogênio: $2,016 \text{ g.mol}^{-1}$

I = corrente (A)

n = número de elétrons envolvidos: 2

F = constante de Faraday: $96.450 \text{ C.mol}^{-1}$

A entrada de combustível é portanto:

$$F_{in} = q_{\text{H}_2} \cdot \Delta H = \frac{m\Delta H}{nF} I \quad (3.15)$$

Para a reação eletroquímica (3.3), a expressão $m\Delta H/nF$ tem o valor de 1,482 V. Este valor é chamado potencial reversível ou termoneutro que corresponde à energia máxima possível (elétrica e térmica) resultante da reação eletroquímica (3.3).

Assim, combinando as equações (3.12), (3.13), (3.14) e (3.15), a eficiência da célula a combustível é simplesmente a relação entre a tensão de operação atual e 1,482 V:

$$\eta_{fc} = \frac{V}{1,482} \quad (3.16)$$

Somente a parte da energia livre de Gibbs (ΔG) da entalpia total (ΔH) pode ser convertida em eletricidade devido a mudanças entrópicas irreversíveis ($T\Delta S$), isto é:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (3.17)$$

O potencial máximo teórico da reação (3.3) que corresponde a energia livre padrão (ΔG°) a 25°C e a pressão atmosférica é 1,229 V. Portanto, a eficiência máxima teórica da célula a combustível a hidrogênio é $1,229/1,483 = 0,83$. O potencial termodinâmico ou teórico em condições diferentes de temperatura e pressão atmosférica é dado por:

$$V_o = 1,229 - (T - 298,15) \frac{\Delta S}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln [p_{H_2} (p_{O_2})^{0,5}] \quad (3.18)$$

onde:

T = temperatura de operação da célula (K)

R = constante dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

p_{H2} = relação entre a pressão do hidrogênio e a pressão atmosférica

p_{O2} = relação entre a pressão do oxigênio e a pressão atmosférica.

O potencial real da célula na operação é menor que o potencial termodinâmico devido a várias perdas, como:

(a) perdas de ativação

$$V_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (3.19)$$

(b) perdas de concentração

$$V_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (3.20)$$

(c) perdas ôhmicas ou resistivas

$$V_{ohm} = iR_i \quad (3.21)$$

onde:

α = coeficiente de transferência

i = densidade de corrente ($A.cm^{-2}$)

i_0 = densidade da corrente de troca ($A.cm^{-2}$)

I_L = densidade de corrente limite ($A.cm^{-2}$)

R_i = resistência da célula ($\Omega.cm^{-2}$)

As perdas de ativação e concentração podem existir tanto no ânodo quanto no cátodo, enquanto as perdas resistivas são principalmente devido à resistência do eletrólito. O potencial da célula é então:

$$V_{cel} = V_o - V_{con,a} - V_{con,c} - V_{act,a} - V_{act,c} - V_{ohm} \quad (3.22)$$

Os subscritos a e c na equação 3.22 referem-se ao ânodo e ao cátodo respectivamente

Em circuito aberto, isto é, quando nenhuma carga está conectada na célula e, conseqüentemente, nenhuma potência está sendo gerada, o potencial da PEMFC é tipicamente cerca de 1 V. Quando a carga está conectada na célula, o potencial da célula diminui a medida que a corrente aumenta. No sentido de simplificar a equação (3.22), e por conta das perdas de transporte de massa que ocorrem quando algumas regiões dos eletrodos alcançam as densidades

limite de corrente, uma equação empírica que se encaixa relativamente bem nos resultados experimentais mostra que: (Barbir, 1996)

$$V_{cel} = a - b.\ln(i) - c.\exp(d.i) - iR_i \quad (3.23)$$

onde:

a = coeficiente \approx potencial de circuito aberto (V)

b = queda Tafel (V.década⁻¹)

i = densidade de corrente (A.cm⁻² - exceto na expressão logarítmica onde deve ser em mA.cm⁻²).

c = coeficiente (V)

d = coeficiente (cm⁻².A⁻¹)

R_i = resistência da célula (Ω.cm⁻²)

A equação (3.23) dá o potencial da célula como uma função de densidade de corrente (*i*). O potencial da célula pode também ser expresso como uma função da densidade de potência, $V = V(P)$ combinando as equações (3.13) e (3.23), onde a densidade de potência, P' , é a potência atual de saída, $P(W)$, dividida pela área ativa da célula (cm²). Entretanto, devido à forma da equação (3.23) não é possível derivar uma função explícita $V = V(P')$, mas isto pode ser conseguido numericamente ou por aproximação da curva de polarização por uma relação linear de densidade potencial-corrente:

$$V_{cell} = V_0 - k.i \quad (3.24)$$

Esta aproximação é razoavelmente precisa no intervalo de operação prática da célula, entre 0,5 e 0,8 V.

A eficiência da célula a combustível é diretamente proporcional ao potencial da célula, como mostrado na equação (3.16), e, portanto, a eficiência é também uma função da densidade de potência. A eficiência em potência máxima é mais baixa que a eficiência com cargas parciais, o que faz a célula a combustível muito atrativa e eficiente para aplicações com cargas altamente

variáveis, onde a maioria do tempo a célula a combustível é operada com baixa carga e alta eficiência.

3.3.2. Produção de Calor.

Calor é produzido quando a célula a combustível opera. Se toda a entalpia da reação de uma célula a combustível a hidrogênio fosse convertida em eletricidade então a voltagem de saída seria

1,48 V se a água produzida estivesse na forma líquida ou

1,25 V se a água produzida estivesse na forma de vapor.

Para uma pilha (*stack*) de n células com corrente I , a taxa de produção de calor gerado é: (Larminie, 2003)

$$\dot{Q} = nI(1,25 - V_c) \quad (3.25)$$

ou em termos de potência elétrica

$$\dot{Q} = P_e \left(\frac{1,25}{V_c} - 1 \right) \quad (3.26)$$

onde

\dot{Q} = taxa de produção de calor

V_c = tensão de operação da célula

3.3.3. Produção de Água.

O subproduto de uma célula a combustível é água, a partir da combinação de hidrogênio e oxigênio. A água gerada é igual ao número de moles de hidrogênio consumidos na célula:

$$m_{H_2O} = m_{H_2consumido} \quad (3.27)$$

onde: m_{H_2O} = número de moles de água produzido

m_{H_2} = número de moles de hidrogênio consumido na célula a combustível.

A produção de água também pode ser expressa em função da potência elétrica de saída (P_e) e da tensão de operação da célula (V_c) (Larminie, 2003):

$$\text{Água produzida} = 9,34 \times 10^{-8} \cdot \frac{P_e}{V_c} \quad \text{em kg/s} \quad (3.28)$$

Para produzir 1 A de corrente, uma célula a combustível necessita de 0,018655 g.mol de hidrogênio ou $37,605 \times 10^{-6}$ kg.H₂.

3.4. Suprimento de Combustível.

A introdução cada vez maior das células a combustível doravante no mercado trará uma mudança no papel do hidrogênio no contexto da economia mundial; de insumo químico destinado principalmente à indústria petroquímica para um vetor energético. Isso implicará, certamente, uma maior preocupação quanto à forma de produção, transporte e armazenamento desse elemento, já que ele pode ser obtido de muitas maneiras e de várias substâncias.

O hidrogênio goza de uma longa tradição como um armazenador de energia, assim como um recurso químico. Seu alto conteúdo energético – 1 kg de H₂ corresponde a 3,5 l de petróleo – torna-o um combustível ideal em aplicações onde peso, mais que o volume, é um fator importante: aplicações como sustentar a subida de balões e dirigíveis e, mais recentemente, como um combustível para artefatos espaciais.

Até a primeira metade do século passado todo o suprimento de combustível gasoso consistia de gás urbano, um gás advindo do carvão, consistindo de mais de 50% de H₂. Somente com a descoberta de reservas de petróleo e gás natural o hidrogênio foi sendo retirado gradualmente do sistema público de suprimento.

3.4.1. Propriedades Físicas do Hidrogênio.

O hidrogênio é um gás incolor e inodoro. Sua densidade é 0,0899 g.l⁻¹. Ele evapora a – 252,77 °C. O hidrogênio líquido tem uma densidade de 70,99 g.l⁻¹. Com estas propriedades, ele tem a maior relação energia por peso de todos os combustíveis: 1 kg de hidrogênio contém a mesma quantidade de energia de 2,1 kg de gás natural ou 2,8 kg de gasolina. A energia em relação ao volume alcança cerca de ¼ daquele do petróleo e 1/3 daquele para o gás natural. A água consiste de 11,2% de hidrogênio em peso.

O hidrogênio queima no ar na faixa de concentração de 4 – 75% por volume (o metano queima a uma concentração por volume de 5,3 –15% e propano a 2,1 – 9,5%). A mais alta temperatura de queima do hidrogênio, de 2.318 °C é alcançada em concentrações de 29% por volume, enquanto que o hidrogênio em uma atmosfera com oxigênio pode alcançar temperaturas de queima de até 3.000 °C (a mais alta temperatura alcançada pelo metano é 2.148 °C e o propano 2.385 °C). A energia mínima requerida para ignição do hidrogênio para uma mistura estequiométrica combustível/oxigênio é para o hidrogênio 0,02 mJ, para o metano 0,29 mJ e para o propano 0,26 mJ. As temperaturas para a combustão espontânea do hidrogênio, metano e propano são 585 °C, 540 °C e 487 °C respectivamente.

3.4.2. Avaliação Energética.

As propriedades importantes de combustão do hidrogênio, metano e propano são sumarizadas na Tabela 14.

3.4.3. Armazenamento do Hidrogênio: Gás, Líquido e Hidretos.

Dependendo do uso desejado, o hidrogênio pode ser comprimido ou liquefeito. A compressão do hidrogênio é realizada da mesma forma que para o gás natural. Alguma vezes é até mesmo possível usar os mesmos compressores, contanto que os *gaskets* apropriados (Teflon, por exemplo) sejam usados e o gás comprimido esteja isento da presença de óleo.

Tabela 14 – Características físicas principais do hidrogênio

		H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈
Poder calorífico inferior (PCI)	MJ.kg ⁻¹	119,972	50,020	46,350
	kWh.kg ⁻¹	33,33	13,90	12,88
	MJ.Nm ⁻¹	10,783	35,882	93,215
	kWh.Nm ³	2,995	9,968	25,893
Poder calorífico superior (PCS)	MJ.kg ⁻¹	141,890	55,53	50,41
	kWh.kg ⁻¹	39,41	15,42	14
	MJ.Nm ⁻³	12,745	39,819	101,242
	kWh.Nm ⁻³	3,509	11,061	28,123
Densidade	kg.m ⁻³	0,08988	0,7175	2,011
Constante do gás	J.kg ⁻¹ K ⁻¹	4124	518,8	188,5
Temperatura de ignição no ar	°C	530	645	510
Limite de ignição no ar	Volume %	4,1-72,5	5,1-13,5	2,5-9,3
Velocidade máxima da chama	cm.s ⁻¹	346	43	47

Fonte: elaboração própria

O trabalho necessário para compressão, w , para o caso de uma compressão isotérmica é dado por (Hyweb, 2000):

$$W = \left[\frac{\gamma}{(\gamma-1)} \right] p_o V_o \left[\left(\frac{p_1}{p_o} \right)^{\left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right)} - 1 \right] \quad (3.29)$$

onde:

W = trabalho específico de compressão (J.kg⁻¹)

p_o = pressão inicial (Pa)

p_1 = pressão final (Pa)

V_o = volume específico inicial (m³.kg⁻¹).

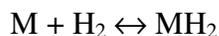
γ = relação de calores específicos, coeficiente adiabático ($\gamma = 1,41$ para o H₂).

A relação logarítmica entre o trabalho necessário e o nível de compressão mostra claramente que a pressão inicial domina o nível de trabalho necessário para a compressão. Por exemplo, uma compressão de 1 a 10 bar requer quase a mesma energia que a compressão de 1 a 100 bar. Normalmente a compressão é realizada em múltiplos estágios, com o primeiro estágio suprimindo uma pré-pressurização em uma escala de algumas atmosferas, que pode ser obtido já no

eletrolisador, por exemplo. Os valores típicos de pressão são 3 a 4 MPa para os estágios de pré-compressão e 20 a 25 MPa para cilindros de armazenamento.

A armazenagem do hidrogênio na forma gasosa pode ser feita de muitas maneiras. Para aplicações automotivas o gás é armazenado em cilindros ou em tanques de hidretos. Os cilindros são geralmente especificados para pressões de 20 MPa. Cilindros com compostos diferentes (full-composite, alu-composite) já substituem os tradicionais cilindros de aço com a vantagem de serem mais leves. Estes cilindros possuem tamanhos variando de 50 l (comprimento: 953 mm, diâmetro: 310 mm) a 392 l (comprimento: 6000 mm, diâmetro: 335 mm). A mais baixa densidade energética de armazenagem, $1,8 \text{ MJ.kg}^{-1}$, é obtida com cilindros de aço na pressão de 20 Mpa; a mais alta densidade é obtida com compostos leves, 9 MJ.kg^{-1} , na pressão de 24,8 MPa. Recentemente a empresa americana Quantum Technologies Inc. apresentou ao mercado um tanque de fibra projetado para veículos para armazenar hidrogênio com pressão de até 68 MPa (Wolk, 2001).

Outra forma de armazenagem do hidrogênio gasoso é o hidreto. Certos metais, particularmente ligas de titânio, ferro, manganês, níquel, cromo e outros conseguem reagir com o hidrogênio para formar um hidreto metálico em uma reação controlável do tipo:



Um exemplo destas ligas é o hidreto de ferro titânio (TiFeH_2). A vantagem do hidreto metálico é a baixa pressão de carregamento (0,25 – 10 Mpa, dependendo do material) dando ao mesmo tempo uma densidade volumétrica de armazenamento (aproximadamente $0,76$ a $1,3 \text{ MJ.kg}^{-1}$ e $3,6$ a $5,4 \text{ MJ.l}^{-1}$). A desvantagem do tanque de hidreto é o seu peso. Devido às reações que ocorrem, o carregamento de um tanque de hidreto com hidrogênio é acompanhado da geração de calor. Para liberar-se o hidrogênio, aplica-se calor ao tanque. A pressão e a temperatura de operação são especificadas de acordo com a liga metálica a ser utilizada e dependendo da aplicação. Um sistema otimizado atualmente tem uma capacidade de armazenamento de hidrogênio equivalente a cerca de 1,8% do peso do dispositivo. A Tabela 15

compara a densidade de massa e volume para o hidrogênio em comparação com outros energéticos.

Tabela 15 – Comparação das densidades energéticas por peso e por volume do hidrogênio com outros vetores energéticos.

Vetor energético	Forma de armazenamento	Densidade energética Por peso (MJ.kg ⁻¹)	Densidade energética por volume (MJ.l ⁻¹)
Hidrogênio	Gás (20 MPa)	119,88	1,91
	Gás (24,8 MPa)	119,88	2,30
	Gás (30 MPa)	119,88	2,70
	Líquido (-273°C)	119,88	8,50
	Hidreto metálico	2,088	11,45
Gás natural	Gás (20 MPa)	50,04	9,29
	Gás (24,8 MPa)	50,04	10,84
	gás (30 MPa)	50,04	12,17
	líquido (-162 °C)	50,04	20,88
GLP (propano)	Líquido	46,44	27,00
Metanol	Líquido	20,16	4,42
Gasolina	Líquido	45,72	8,76
Diesel	Líquido	41,76	9,7
Eletricidade	Bateria chumbo-ácida	0,108	0,09

Fonte: Hyweb, 2003

Outras possibilidades de armazenamento estão em desenvolvimento atualmente. Na América do Norte e na Europa está sendo desenvolvido dispositivos com óxido de ferro (esponja de ferro). Espera-se que esse método ofereça enormes vantagens em densidade de energia e custo de armazenagem. Um mercado competitivo é esperado nos próximos três a cinco anos. Junto com isso, outra área que vem sendo desenvolvida é no campo do armazenamento por absorção. Este método também oferece vantagens quanto à densidade de energia. Através da microfibras de carbono pode-se obter densidade de armazenamento da ordem de duas vezes àquela que se obtém atualmente, indo inclusive além da densidade de energia armazenada nos tanques com hidrogênio líquido. Outra forma sendo investigada é o armazenamento a alta pressão nas chamadas “microesferas”, que são pequenas esferas com diâmetro menores que 100 microns suportando pressões de até 1000 MPa (HyWeb, 2003).

Quando há necessidade de grandes quantidades de hidrogênio em menores volumes, opta-se pela liquefação. Plantas de liquefação atualmente operam com nitrogênio líquido que pré resfriam o hidrogênio a ser liquefeito. Para isso o hidrogênio suprido deve ter uma pressão mínima de 2 MPa. Antes de ser liquefeito, o hidrogênio deve ser limpo de impurezas, como CO₂, CO, CH₄ e outras substâncias. Vários processos diferentes de liquefação podem ser aplicados, com grandes plantas operando com uma combinação entre eles (turbina, Joule-Thomson e processos magnetocalóricos).

Em todos estes casos a liquefação é obtida pela compressão seguida por alguma forma de expansão irreversível, via o uso de uma válvula de estrangulamento, ou parcialmente reversível, via uso de uma máquina de expansão. Há normalmente 6 estágios de troca de calor, sendo o primeiro o resfriamento com nitrogênio líquido. Antes do estágio final, uma válvula Joule-Thomson cuida da expansão. Usando processo magnetocalórico, uma transformação do orto-hidrogênio para pára-hidrogênio é obtida. Com alguns estágios, um conteúdo de pára-hidrogênio de 95% é alcançado. O pára-hidrogênio, com sua função de onda simétrica, tem um mais baixo conteúdo energético que o orto-hidrogênio. Dessa forma, temperaturas de 21 K podem ser conseguidas para o hidrogênio líquido. O trabalho teórico de liquefação do hidrogênio é 11,63 MJ.kg⁻¹ (Silva, 1991).

O hidrogênio é encontrado em várias substâncias, que são fontes naturais de armazenamento. Especialmente em aplicações automotivas, substâncias líquidas como a gasolina, o metanol e o etanol já possuem uma infra-estrutura de produção e distribuição. A Tabela 16 mostra a capacidade de armazenamento de algumas substâncias. No caso de combustíveis líquidos como o metanol e o etanol, o hidrogênio é extraído através do processo conhecido por reforma.

3.4.4. Obtenção do Hidrogênio Via Reforma.

A reforma é definida como a conversão de um combustível líquido, sólido ou gasoso para um gás combustível. O processo compreende a limpeza e remoção de componentes prejudiciais no combustível primário, de acordo com as especificações de uso. No caso das células a

combustível, certos elementos presentes nos gases reformados podem ser extremamente prejudiciais. A Tabela 17 mostra a influência dos principais gases geralmente presentes em gases reformados.

Tabela 16 – Comparação de diversas substâncias como armazenadoras de hidrogênio

Nome	Fórmula	Porcentagem de hidrogênio (%)	Densidade kg/l	Vol. (l) para armazenar 1kg de H ₂
<i>Líquidos</i>				
H ₂ líquido	H ₂	100	0,07	14
Amônia	NH ₃	17,76	0,67	8,5
Metano líquido	CH ₄	25,13	0,415	9,6
Metanol	CH ₃ OH	12,5	0,79	10
Etanol	C₂H₅OH	13,0	0,79	9,7
Hidrazina	N ₂ H ₄	12,58	1,011	7,8
Solução 30% borohidreto de sódio	NaBH ₄ + H ₂ O	6,3	1,06	15
<i>Hidretos simples</i>				
Hidreto de lítio	LiH	12,68	0,82	6,5
Hidreto de berílio	BeH ₂	18,28	0,67	8,2
Diborano	B ₂ H ₆	21,86	0,417	11
Hidreto de sódio	NaH	4,3	0,92	25,9
Hidreto de cálcio	CaH ₂	5	1,9	11
Hidreto de alumínio	AlH ₃	10,8	1,3	7,1
Silano	SiH ₄	12,55	0,68	12
Hidreto de potássio	KH	2,51	1,47	27,1
Hidreto de titânio	TiH ₂	4,40	3,9	5,8
<i>Hidretos complexos</i>				
Borohidreto de lítio	LiBH ₄	18,51	0,66	8,1
Borohidreto de alumínio	Al(BH ₄) ₃	16,91	0,545	11
Borohidreto de sódio	NaBH ₄	10,58	1,0	9,5
Hidreto de paládio	Pd ₂ H	0,471	10,78	20
Hidreto ferro titânio	TiFeH ₂	1,87	5,47	9,8

Fonte: Larminie, 2003

Geralmente a reforma para uso em células a combustível compreende as seguintes etapas:

- *Limpeza do combustível primário*: remoção de enxofre, haletos e amônia para prevenir o envenenamento dos catalisadores do reformador.
- *Conversão do combustível primário*: a conversão do combustível para um gás reformado rico em hidrogênio.

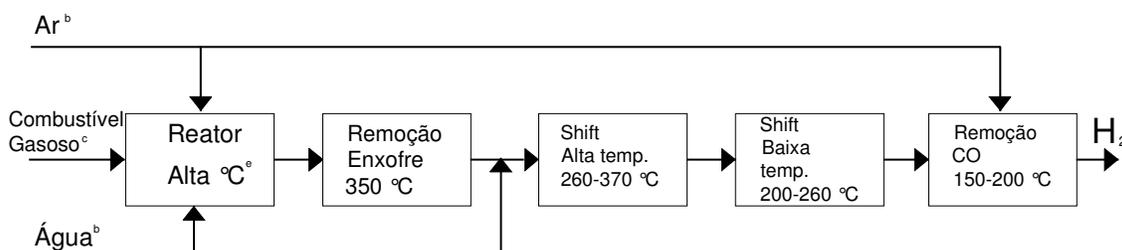
Tabela 17 - Tipo de gás e sua influência no desempenho da célula a combustível

Tipo de gás	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
H ₂	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível	Combustível
CO	Veneno (50 μmol/mol por pilha)	Veneno	Veneno (< 0,5%)	Combustível	Combustível
CH ₄	Diluyente	Veneno	Diluyente	Diluyente	Combustível
CO ₂ & H ₂ O	Diluyente	Veneno	Diluyente	Diluyente	Diluyente
S como H ₂ S & COS	Nenhum estudo relatado	Veneno	Veneno (< 50 μmol/mol)	Veneno (< 0,5 μmol/mol)	Veneno

Fonte: DOE, 2000

- *Alteração do Gás Reformado*: Conversão do monóxido de carbono (CO) e água (H₂O) no gás reformado para hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂) via uma reação chamada de reação de *shift*: oxidação seletiva para reduzir o CO para uns poucos ppm (μmol.mol⁻¹) ou remoção da água por condensação para aumentar a concentração de H₂

Assim, o processo de reforma de um combustível é constituído de um ou mais dos processos acima descritos, de acordo com as necessidades da célula a combustível empregada e o combustível primário. A Figura 11 mostra as principais etapas para o caso de um combustível gasoso (gás natural).



- a) Para MCFC e SOFC não há necessidade de shift de alta ou de baixa temperatura, nem remoção de CO.
 Para PAFC não necessita de remoção de CO.
 Para PEMFC, todas as etapas são necessárias.

- b) É possível utilizar água, ar e calor residual proveniente da célula a combustível ou outros componentes posteriores.
- c) Vaporizador necessário para combustíveis líquidos
- d) Oxidação parcial (POX) não catalítica não necessita água.
- e) Temperatura em função do combustível e do tipo de reator.

Figura 11 – Representação das principais etapas e temperaturas do sistema de reforma

Os três métodos mais desenvolvidos comercialmente e mais comuns de reforma são:

- 1) *Reforma a vapor*: o combustível aquecido e vaporizado é injetado com vapor superaquecido numa câmara de reação. É uma reação endotérmica, lenta e requer um grande reformador. É normalmente realizada usando catalisadores a base de níquel. O processo pode ser utilizado com hidrocarbonetos leves ou pesados.
- 2) *Oxidação parcial*: é uma combustão parcial ou incompleta do combustível. Uma quantidade subestequiométrica de ar ou oxigênio é utilizada. Esta reação é altamente exotérmica e conduz os componentes para altas temperaturas. Para algumas aplicações algum tipo de catalisador pode ser usado. Processos não-catalíticos para reforma da gasolina, por exemplo, necessitam temperaturas acima de 1.000 °C. Esse tipo de reação possui vantagens como reformador mais compacto e leve.
- 3) *Reforma autotérmica*: é a combinação dos dois processos anteriores em um único reformador. A reforma a vapor absorve parte do calor gerado pela reação de oxidação parcial resultando em um processo levemente exotérmico. O reformador é pequeno, de partida mais rápida e possui alta eficiência.

3.4.4.1. Reforma do Gás Natural.

Reforma a vapor é o método mais comum usado para produzir gases ricos em hidrogênio. É uma conversão endotérmica e catalítica de hidrocarbonetos leves (do metano à gasolina) com vapor d'água. Os processos em escala industrial são realizados a temperaturas de 850°C e pressões na ordem de 2,5 MPa, em uma reação do tipo:



A conversão exotérmica catalítica (reação de *shift*) do monóxido de carbono resultante produz hidrogênio de acordo com:



A energia liberada nesta reação não pode, entretanto, ser diretamente usada para a reforma. Usando uma membrana de separação, o dióxido de carbono é removido da mistura de gases, que por sua vez passa por processos posteriores para a remoção de componentes indesejáveis. O gás remanescente constituído de aproximadamente 60% de combustível (H_2 , CH_4 , CO) sendo uma parte deste gás, junto com uma porção do próprio gás primário é usado para alimentar o reformador.

3.4.4.2. Reforma do Metanol.

A produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metanol pode ser um processo atrativo para usuários em pequena e média escala. Usualmente a planta pode ser dividida em duas seções: (1) processador de combustível (reformador) e (2) seção de separação. A primeira parte da unidade é normalmente um reformador tubular a vapor. Devido às baixas temperaturas envolvidas a construção deste equipamento é simples, e o uso de um fluido térmico como meio de aquecimento atua em um reator simples e compacto.

Metanol na forma líquida e água são misturados, bombeados para a pressão de processo e vaporizado no trocador de calor. No reformador tubular o gás passa por um catalisador que promove, em temperaturas na faixa de 280 a 300°C, as reações:



Como gases de saída, encontram-se H_2 , CO_2 , e pequenas quantidades de CO , CH_4 , e CH_3OH no gás. A fase condensável é água com algum CH_3OH dissolvido, o qual é reciclado.

3.4.4.3. Eletrólise da Água.

É um processo eletrolítico no qual as reações químicas são desencadeadas a partir de uma fonte eletromotriz externa ao sistema químico. O fornecimento de tensão e corrente é feito através de eletrodos, entre os quais existe um meio condutor iônico, que pode ser líquido (solução eletrolítica, sal fundido) ou sólido (membranas de ácidos sólidos, cerâmicas permiônicas) (Silva, 1991).

O processo de eletrólise, que está tecnológica e comercialmente bastante desenvolvido, não será objeto de maiores considerações nesta tese, que tem como objetivo considerar a geração de hidrogênio através da reforma do etanol. Para maiores detalhes desse processo consultar Souza (1998).

3.5. Aplicações para as Células a Combustível.

As possibilidades de produzir energia elétrica com maior eficiência e menor poluição têm colocado as células a combustível como uma das mais promissoras tecnologias. A célula a combustível usa o hidrogênio, que pode ser obtido de muitas formas. A utilização de um reformador que extrai o hidrogênio de combustível hidrocarboneto, como gás natural e gasolina, junto à célula a combustível permite que os atuais combustíveis fósseis possam ser utilizados. Estes sistemas geralmente emitem quantidades menores de gases, como CO, CO₂, NO_x e SO_x que a tradicional combustão interna em motores de ciclo otto ou diesel e turbinas. O hidrogênio também pode ser obtido a partir de fontes renováveis de energia pela eletrólise da água, utilizando a energia elétrica proveniente de usinas hidrelétricas, energia solar fotovoltaica ou energia eólica e a gaseificação da biomassa ou reforma do etanol.

3.5.1. Geração estacionária de energia elétrica

Atualmente as células a combustível estão sendo utilizadas em plantas de geração de energia elétrica, substituindo as formas tradicionais de plantas geradoras que queimam algum tipo

de combustível fóssil e que geram eletricidade através de turbinas a vapor ou turbinas a gás. As células a combustível possuem maior eficiência na transformação do combustível em energia elétrica pois não possuem a etapa térmica intermediária presente nas máquinas térmicas. Por isso não sendo portanto limitadas, as primeiras, pela eficiência do Ciclo de Carnot. A Figura 12 mostra as principais etapas do processo de geração de energia elétrica com o sistema térmico tradicional e o sistema com célula a combustível.

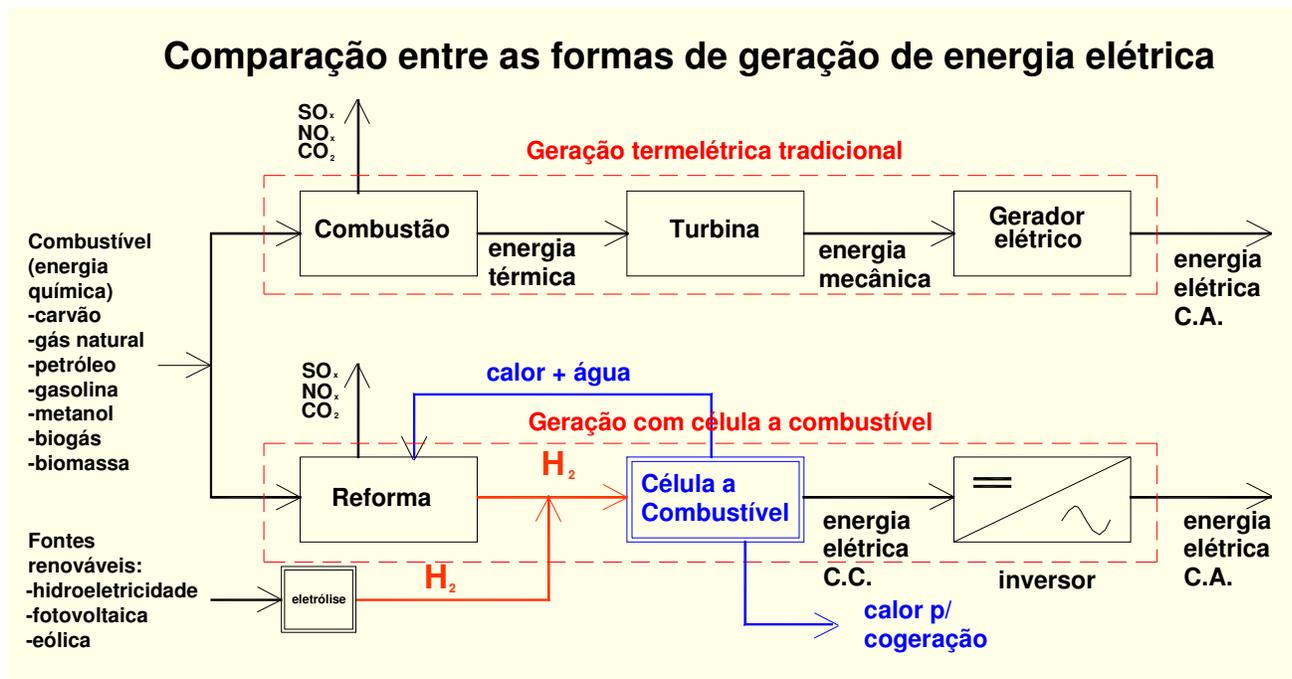


Figura 12 – Geração de energia elétrica com sistema térmico convencional e com célula a combustível.

Algumas tecnologias de células a combustível como as SOFC e MCFC aplicam-se melhor à geração estacionária de energia elétrica a partir de um combustível fóssil, pois operam a temperaturas elevadas. O calor produzido em alta temperatura é utilizado na reforma do combustível e outras aplicações, como a cogeração. Eficiências elétricas típicas entre 40 e 60% são conseguidas atualmente com essas células. (Figura 13).

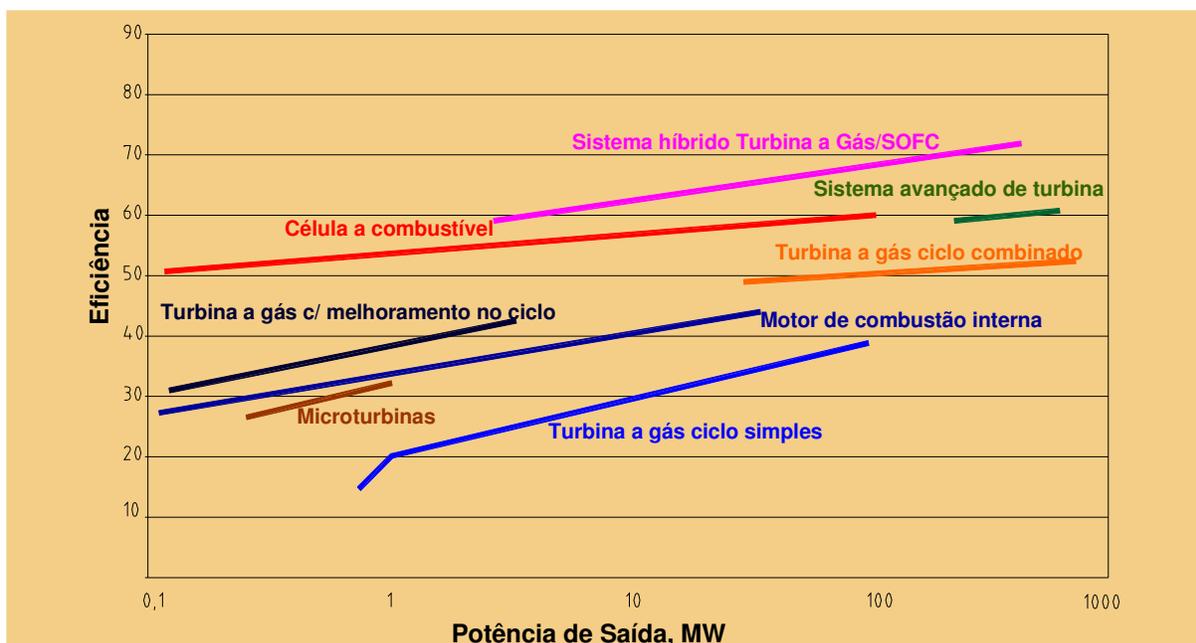


Figura 13 – Eficiência do ciclo simples para diferentes tecnologias como função da potência elétrica de saída. Fonte: DOE, 2000.

A cogeração consiste na produção simultânea de eletricidade (ou energia mecânica) e energia térmica útil. O aproveitamento da energia térmica torna possível um rendimento global na utilização muito elevado. Atualmente o interesse pela cogeração tem aumentado. Embora as células a combustível não sejam máquinas térmicas, significantes quantidades de calor são produzidas neste sistema, que podem ser usadas para produzir vapor, água quente ou fria, ar quente ou frio. As plantas de cogeração com células a combustível atingem eficiências de aproximadamente 83%, que podem ser obtidas através da utilização do calor residual (Kuehn, 1994).

As células a combustível mais apropriadas para este fim são as PAFC, MCFC e SOFC. Comparadas com plantas de cogeração convencionais, as plantas de cogeração com células a combustível emitem níveis mais baixos de NO_x , SO_x e CO_2 . A Figura 14 mostra a comparação entre as tecnologias de produção de energia (com e sem cogeração) em relação aos níveis de emissão de NO_x , utilizando o gás natural como combustível. A Tabela 18 mostra um comparativo das quatro principais tecnologias de células a combustível com as tecnologias tradicionais de geração termoelétrica.

Tabela 18 - Comparação de algumas tecnologias de GD

Característica	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC	Gerador MCI	Gerador Microturbina	Turbina a Gás	Gerador Turbina a Vapor
Capacidade, kW _e	1 - 250	100-1.000	100-2.000	5-2.000	25-5.000	25-100	500-25.000	25-25.000
Entrada prevista no mercado	Disponível	Disponível	2005	2005	Disponível	Disponível	Disponível	Disponível
Custo projetado (2005), US\$.kW _e ⁻¹	1.000-2.000	3.000	2.000-3.000	2.000-3.000	300-1.300	700-1.300	700-900	800-1.000
Área ocupada pela planta m ² .kW _e ⁻¹	0,05-0,37				0,02-0,03	0,01-0,14	0,002-0,06	<0,01
Eficiência elétrica a plena carga %	40	45	45-50	45-50 SOFC/TG: 70	25-45	25-30	25-40 Ciclo combinado: 40-60	30-42
Eficiência elétrica a meia carga %	40	45	45-50	45	23-40	20-25	20-35	28-40
Saída de calor, % da entrada	40	35	30-35	35	35-45	50-55	40-55	Baixo valor
Temperatura utilizável °C	50-90	140-200	600-650	800-1.000	80-480	200-340	260-600	Baixo valor
Tempo de partida	Minutos	Horas	Horas	Horas	Segundos	Minutos	Minutos	Horas
Custo de manutenção US\$.kWh ⁻¹	0,005-0,015				0,007-0,015	0,002-0,01	0,002-0,008	0,004
Disponibilidade %	90-95				92-97	90-98	90-98	>95
Expectativa de vida do equipamento, anos	5 stack 20 bop*	5 stack 20 bop	3 stack 20 bop	5 stack 20 bop	4-20	20	30	30

* *balance of plant*

Fonte:Ellis,2002

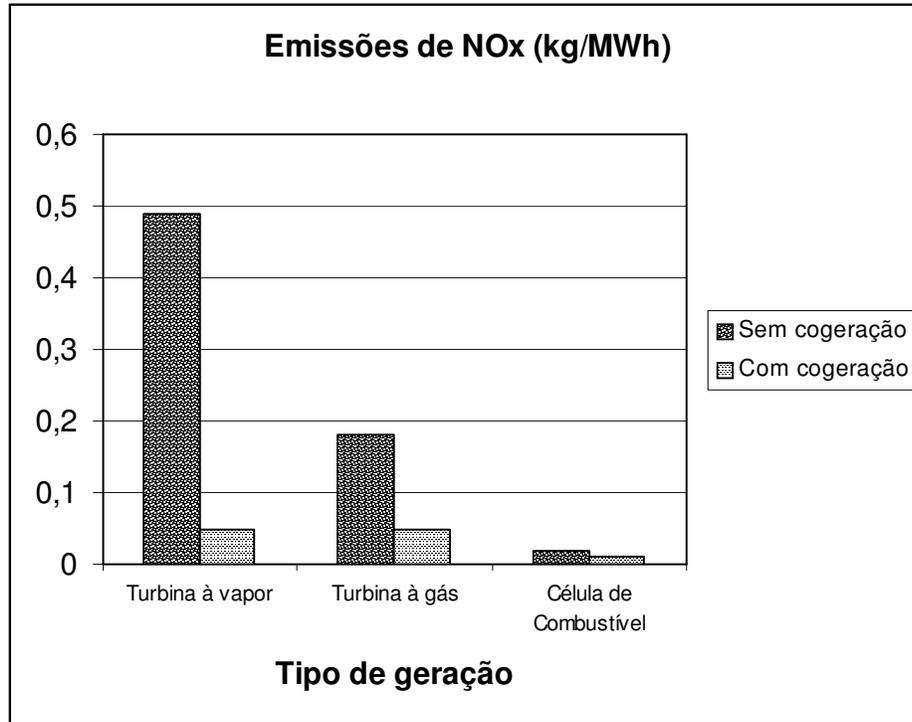


Figura 14 – Comparação das emissões de NO_x de sistemas convencionais e as células a combustível utilizando gás natural como combustível.

Fonte: Leal, 2000.

3.5.2. Setor Automotivo.

A restrição cada vez maior à poluição atmosférica nas grandes cidades advinda principalmente da queima de combustíveis como o diesel e a gasolina nos veículos com motores de combustão interna (MCI), tem levado grandes empresas fabricantes de veículos como DaimlerChrysler, Ford, Toyota, GM, Honda entre outras, a procurar soluções técnicas. Também nesse contexto as células a combustível estão encontrando grande aceitação sendo propostas para substituir principalmente os motores de ciclo Otto.

Veículos que emitem nenhum tipo de poluente quando utilizam hidrogênio e célula a combustível já são realidades tecnológicas como o NECAR 4 da DaimlerChrysler lançado em 2001 que utiliza hidrogênio como combustível caracterizando um veículo ZEV (veículo de emissão zero). O EV1 da GM, um veículo com célula a combustível que utiliza a reforma do

metanol, desenvolve velocidade máxima de 130 km.h^{-1} , autonomia de 300 km, potência de 137 hp, aceleração de 0 a 100 km.h^{-1} de 9s e peso de 1374 kg. Mesmo aqueles que utilizam reformadores para extrair o hidrogênio do metanol ou da gasolina, poluem menos que os MCI, são mais eficientes, e possuem baixo nível de ruídos.

3.6. A Tecnologia das Células a Combustível e a Questão Ambiental.

A célula a combustível tem sido considerada uma das mais promissoras tecnologias de geração de energia elétrica quanto à questão ambiental e o desenvolvimento sustentável. A reação química do hidrogênio com o oxigênio no interior da célula produz apenas água como subproduto e nenhuma emissão aérea ou resíduo sólido. Essa característica tem sido muitas vezes ressaltada, advogando para essa tecnologia a condição de “inofensiva” ao ambiente. De fato, vista apenas a reação anteriormente descrita, a tecnologia das células a combustível é um enorme avanço nos dispositivos de conversão de energia.

No entanto não é uma panacéia. Ela funciona a partir do hidrogênio que precisa ser extraído de alguma substância. Quando extraído dos combustíveis fósseis como o gás natural, há emissões de gases como CO_2 , NO_x , CO , entre outros, dependendo do tipo de célula e do combustível utilizado. Por exemplo, quando se utiliza um reformador de combustível ou células a combustível que façam a reforma de algum hidrocarboneto internamente (MCFC e SOFC) em temperaturas superiores a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ há produção de NO_x . É inegável porém que essas emissões são menores ou até desprezíveis no caso dos outros gases. Há também a questão do descarte final dos componentes das células ao final de sua vida útil, aqueles que não podem ser reciclados.

3.6.1. Emissões a partir da reforma de hidrocarbonetos.

Para isolar o hidrogênio a partir de um hidrocarboneto é necessário uma reação endotérmica, que para ocorrer utiliza geralmente o calor fornecido pela queima de parte do próprio hidrocarboneto. Conseqüentemente, a planta emite gases para a atmosfera. No caso da eletrólise, o processo é isento de emissão no local, mas essa emissão pode ser realocada para a usina geradora de energia elétrica se ela utilizar um combustível fóssil como fonte primária.

Como uma aproximação, as emissões específicas de CO₂ (Tabela 19) podem ser relacionadas a estas exigências primárias de energia (Stoll, 2000).

Os processos de geração de hidrogênio baseados no uso de combustíveis fósseis como o carvão, gás natural e hidrocarbonetos derivados do petróleo, leves ou pesados, levam inevitavelmente à emissão de CO₂, considerado o principal responsável pelo efeito estufa. Além desse gás, há a emissão de outros compostos, também poluentes atmosféricos, como os óxidos de enxofre (SO_x, na quantidade presente no combustível fóssil), os óxidos de nitrogênio (NO_x, dependendo da quantidade de ar utilizada na queima) e também outros poluentes presentes em quantidades menores.

Tabela 19 – Emissões de CO₂ para diferentes processos de produção de hidrogênio

Processo de produção de hidrogênio	Emissões de CO ₂ [kg (m ³ H ₂) ⁻¹]	Emissões de CO ₂ [kg (kg H ₂) ⁻¹]
Eletrólise (fontes fósseis)	2,6	28,9
Reforma a vapor do gás natural	0,8	8,9
Craqueamento de metanol	1,2	13,4

Fonte: Stoll, 2000

Em termos de emissões totais, o CO₂ é o que se apresenta em maior quantidade, chegando a atingir 99% das emissões aéreas totais. A maior parte do CO₂ (84%) é liberado na planta de hidrogênio no processo de reforma do gás natural. A seguir aparecem o metano e outros hidrocarbonetos, NO_x, SO_x, CO, benzeno e particulados.

A Tabela 20 (Spath, 2001) apresenta uma lista das emissões gasosas que ocorrem em todo processo (*Life Cycle Assessment*) de reforma a vapor do gás natural, e a participação percentual de cada espécie com base nos seguintes itens: construção e descomissionamento¹⁴ da planta, produção e transporte de gás natural, geração de energia elétrica, operação da planta de hidrogênio e operações evitadas¹⁵. Depois do CO₂, aparecem o metano e outros hidrocarbonetos, NO_x, SO_x, CO, benzeno e particulados.

¹⁴ São todas as operações envolvidas na desmontagem da planta ao final de sua vida útil.

¹⁵ Corresponde à energia térmica proveniente do vapor obtido como sub-produto do processo de reforma, que é reaproveitado. O não aproveitamento dessa energia exigiria um consumo extra de combustível para produzi-la, o que causaria mais emissões.

3.6.2. Emissões de Gases de Efeito Estufa e o Potencial de Aquecimento Global (GWP).

O potencial de aquecimento global é o valor atribuído a cada gás de efeito estufa com base na sua capacidade de contribuir para o aquecimento global do planeta, tomando-se como referência o dióxido de carbono (CO_2) cujo valor, por definição, é igual a 1. De acordo com esse procedimento, segundo o Painel Intergovernamental para Mudança Climática (IPCC, 2002) a capacidade de contribuição do CH_4 é 23 vezes maior que a do CO_2 , enquanto a do N_2O é de 296 vezes.

Em uma planta de reforma de gás natural é evidente que o CO_2 é o que mais contribui para as emissões, com 89,3% (Tabela 21). Cabe salientar que apesar da emissão do gás natural para a atmosfera durante sua produção e distribuição ser muito baixa em comparação à emissão do CO_2 (60 g de CH_4 contra 10.621 g de CO_2 por kg de H_2 produzido), o seu efeito é significativo, pois seu GWP é 21 vezes maior que o do CO_2 .

Tabela 20 – Emissões aéreas provenientes da reforma a vapor do gás natural

Emissão aérea	Total do sistema [g (kg H ₂) ⁻¹]	Total nesta tabela	Total excluindo CO ₂	Total construção e descomis- sionamento	Total a partir da produção e transporte do gás natural	Total a partir da geração de eletricidade	Total a partir da operação da planta de H ₂	Total a partir de operações evitadas
Benzeno (C ₆ H ₆)	1,4	<0,0%	1,3%	0,0%	110,9%	0,0%	0,0%	-10,9%
Dióxido de carbono (CO ₂)	10626,6	99,0%		0,4%	14,8%	2,5%	83,7%	-1,5%
Monóxido de carbono (CO)	5,7	0,1%	5,3%	2,0%	106,3%	0,7%	1,4%	-10,4%
Metano (CH ₄)	59,8	0,6%	55,7%	<0,0%	110,8%	0,0%	0,0%	-10,9%
Óxidos de nitrogênio (NO _x)	12,3	0,1%	11,0%	1,8%	90,3%	9,5%	7,3%	-8,9%
Óxido nitroso (N ₂ O)	0,04	<0,0%	1,8%	64,5%	25,2%	11,6%	1,1%	-2,5%
Hidrocarboneto não-metano (NMHCs)	16,8	0,2%	15,6%	1,7%	89,8%	14,5%	0,0%	-6,0%
Particulados	2,0	<0,0%	1,8%	64,5%	25,2%	11,6%	1,1%	-2,5%
Óxido de enxofre (SO _x como SO ₂)	9,5	0,1%	8,8%	13,5%	68,3%	24,9%	0,0%	6,7%

Nota: Construção e descomissionamento inclui construção e descomissionamento da planta, assim como a construção do gasoduto de gás natural. Fonte: Stoll, 2000

Tabela 21 – Emissões de uma planta de reforma a vapor de gás natural e o potencial de aquecimento global dos gases de efeito estufa

Produto	Quantidade de emissão [g (kg H ₂) ⁻¹]	Contribuição percentual para o GWP
CO ₂	10.621	89,3%
CH ₄	60	10,6%
N ₂ O	0,04	0,1%

Fonte:Spath, 2001

3.6.3. Comparação das Emissões entre Tecnologias Tradicionais e a Tecnologia de Células a Combustível.

O mercado de GD está sendo direcionado em parte pela crescente disponibilidade de tecnologias mais eficientes e tecnologias de geração locais de melhor custo-benefício. As características das emissões das diferentes tecnologias de GD são aspectos críticos para uma avaliação ambiental.

Os gráficos seguintes mostram os resultados obtidos pelo levantamento que Bluestein (2000) fez para as emissões de compostos como CO, CO₂, NO_x, SO₂ e material particulado (MP₁₀) para várias tecnologias de GD. As emissões são comparadas na base de g.kWh⁻¹. Esta unidade permite uma base consistente para comparação da poluição produzida para fornecer a energia desejada. Mostra também que maiores eficiências de produção reduzem a quantidade de poluição produzida por unidade de energia.

A título de comparação, são também mostradas as emissões para as usinas de ciclo combinado a gás e grandes turbinas ciclo simples, as emissões médias atuais de usinas a carvão, e a média de todas as plantas de geração (incluindo nuclear e hidroelétricas) que operam nos EUA (ano de 1998). Nas emissões provenientes da geração centralizada não estão incluídas as perdas de transmissão, já que na GD essas perdas não existem.

As emissões de SO₂ e CO₂ são funções das características dos combustíveis. O gás natural tem quantidades desprezíveis de enxofre e, portanto as emissões de SO₂ são irrelevantes para qualquer tecnologia baseada no gás natural – menor que 0,045 g.kWh⁻¹ comparada a 5,44 g.kWh⁻¹ para usinas termoelétricas com combustível fóssil. O conteúdo de enxofre do óleo diesel varia. O óleo diesel usado em veículos nos EUA tem baixos níveis de enxofre que acarreta emissões da ordem de 0,266 g.kWh⁻¹ de SO₂, muito mais baixa que a média da geração centralizada de energia (ver Figura 15 e Figura 16).

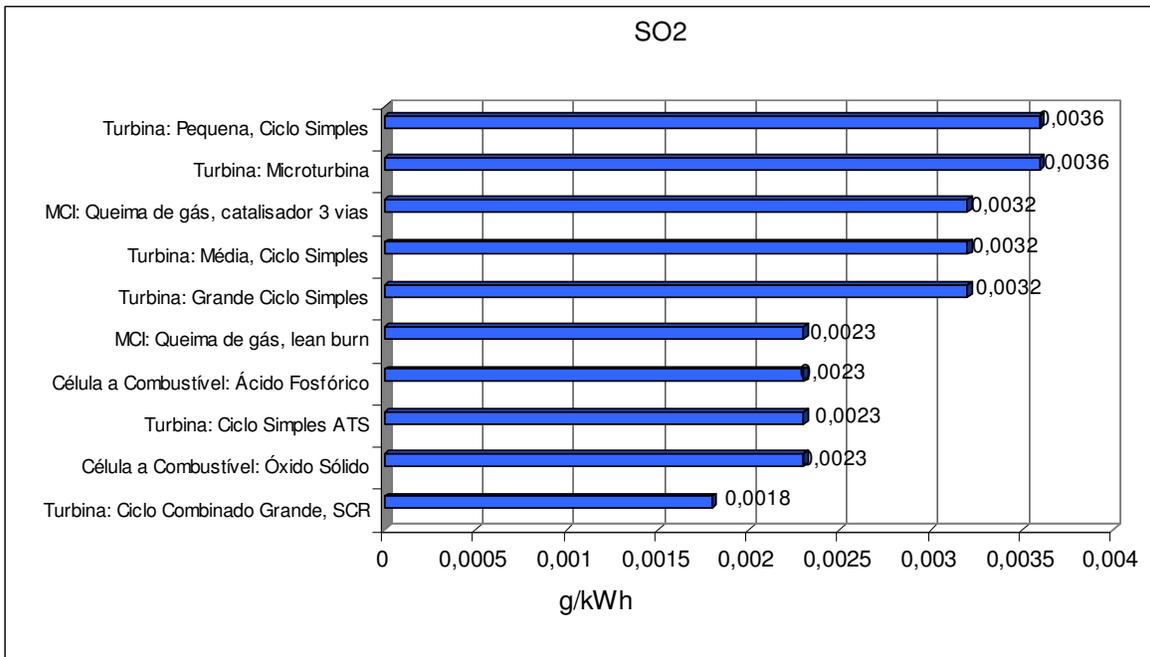


Figura 15 – Gráfico 1 emissões de SO₂

Fonte Bluestein, 2000.

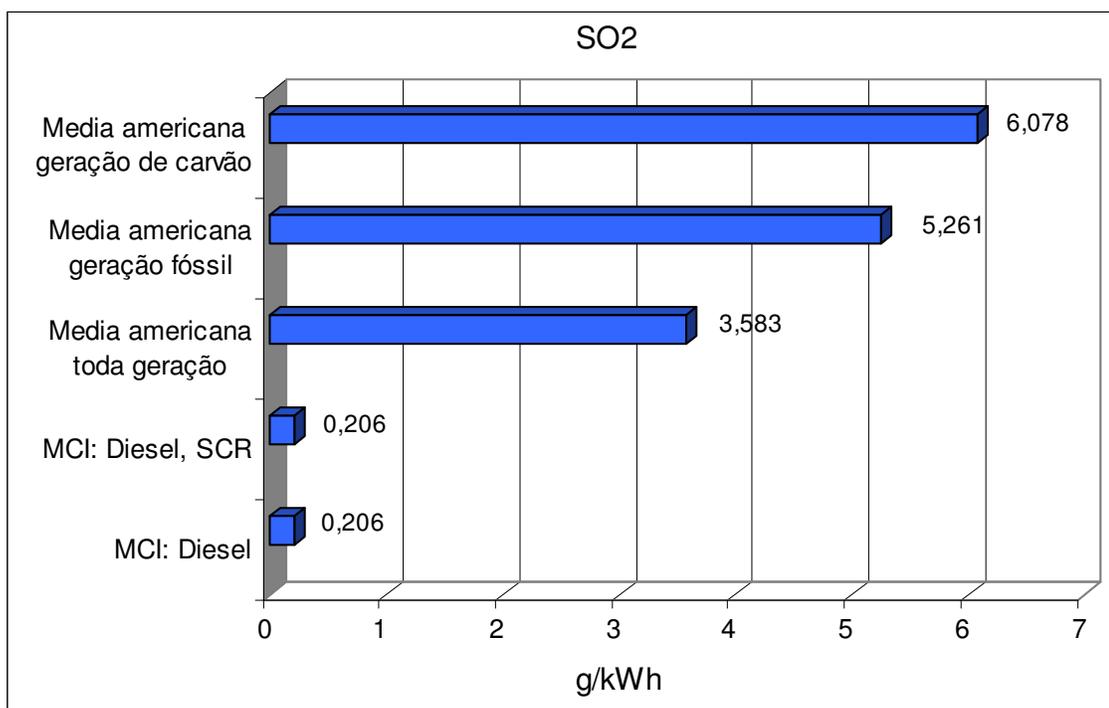


Figura 16 – Gráfico 2 emissões de SO₂

Fonte: Bluestein, 2000

Todos os combustíveis fósseis contêm carbono e produzem CO₂ quando queimados. O petróleo tem menos carbonos por unidade de energia que o carvão, e o gás natural ainda menos que os dois. A escolha do combustível e a eficiência das tecnologias de transformação são os únicos determinantes das emissões de CO₂. As emissões de CO₂ a partir das tecnologias a gás natural variam de 360 g.kWh⁻¹ a 680 g.kWh⁻¹. A emissão média das usinas termelétricas americanas baseadas em combustíveis fósseis está em torno de 941 g.kWh⁻¹. Adicionando a geração hídrica e nuclear, a média americana de emissão de CO₂ de todas as usinas situa-se em torno de 653 g.kWh⁻¹ (ver Figura 17)

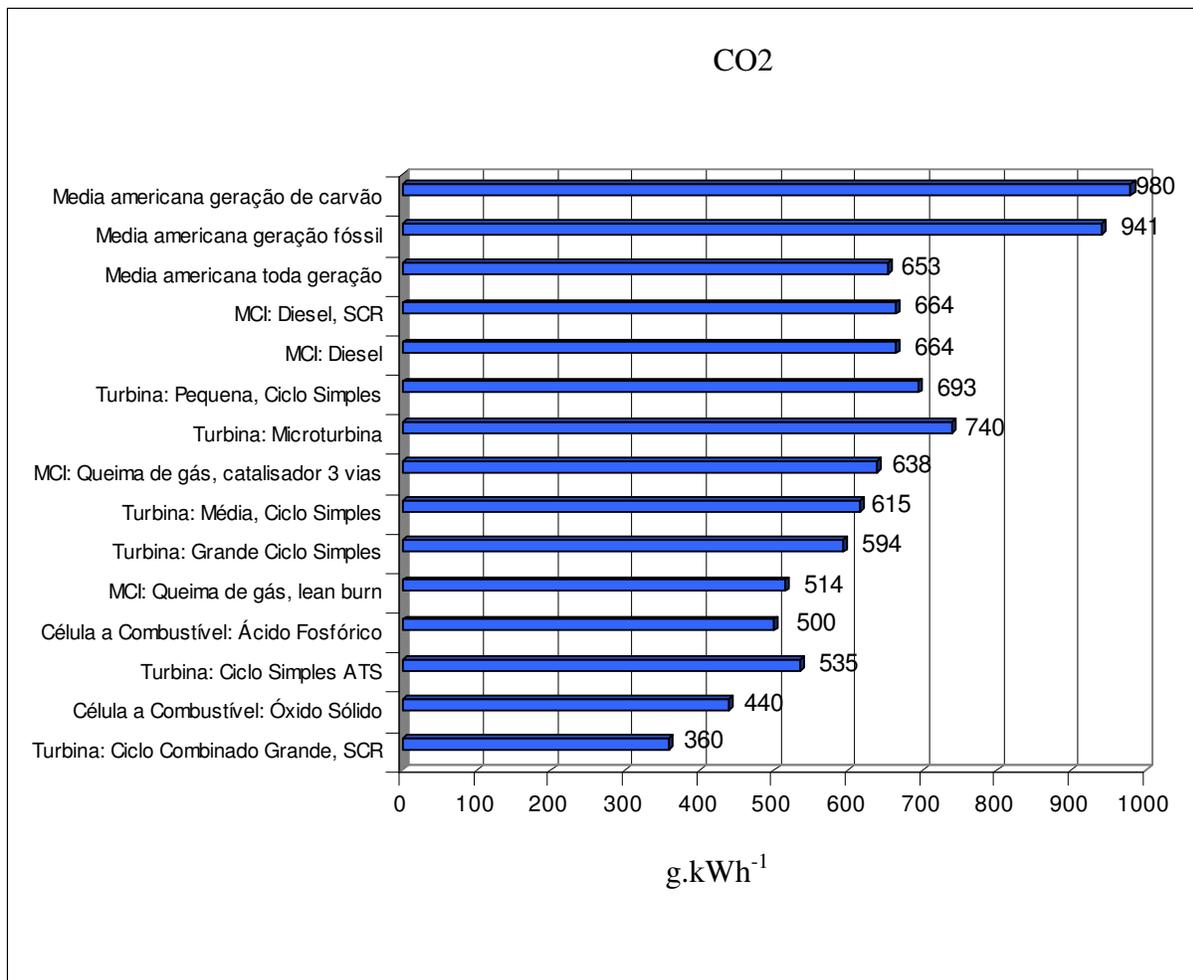


Figura 17 – Emissões de CO₂

Fonte Bluestein, 2000

As emissões de NO_x estão entre as principais preocupações da GD. As emissões de NO_x são determinadas pelas características de combustão, bem como do combustível utilizado. A característica de combustão é o principal determinante da emissão de NO_x para geração com gás natural. O fator de emissão para grandes ciclos combinados, mostrados nos gráficos seguintes, inclui o uso de redução catalítica seletiva para obter emissões de NO_x da ordem de 3 ppm, a mais baixa taxa de emissão para qualquer tecnologia convencional disponível. Esta baixa taxa de emissão, combinada com a alta eficiência dos sistemas de ciclo combinado, resultam em um fator de emissão da ordem de 0,0272 g.kWh⁻¹, que não pode ser atingido por nenhuma outra tecnologia de geração de energia elétrica baseada em combustão de combustível fóssil. As taxas de emissão

de NO_x para outras tecnologias de turbinas a gás variam de 0,136 a 0,499 g.kWh^{-1} . A taxa de emissão para pequenas turbinas pode cair para 0,272 g/kWh . A turbina com sistema avançado (ATS) está sendo desenvolvida e poderá ser capaz de atingir níveis de NO_x abaixo de 136 g.MWh^{-1} (ver Figura 18). Percebe-se na Figura 19 o alto valor de emissão NO_x da geração centralizada e também dos motores a óleo diesel, especialmente motores que não possuem o sistema de redução catalítica para o NO_x (SCR).

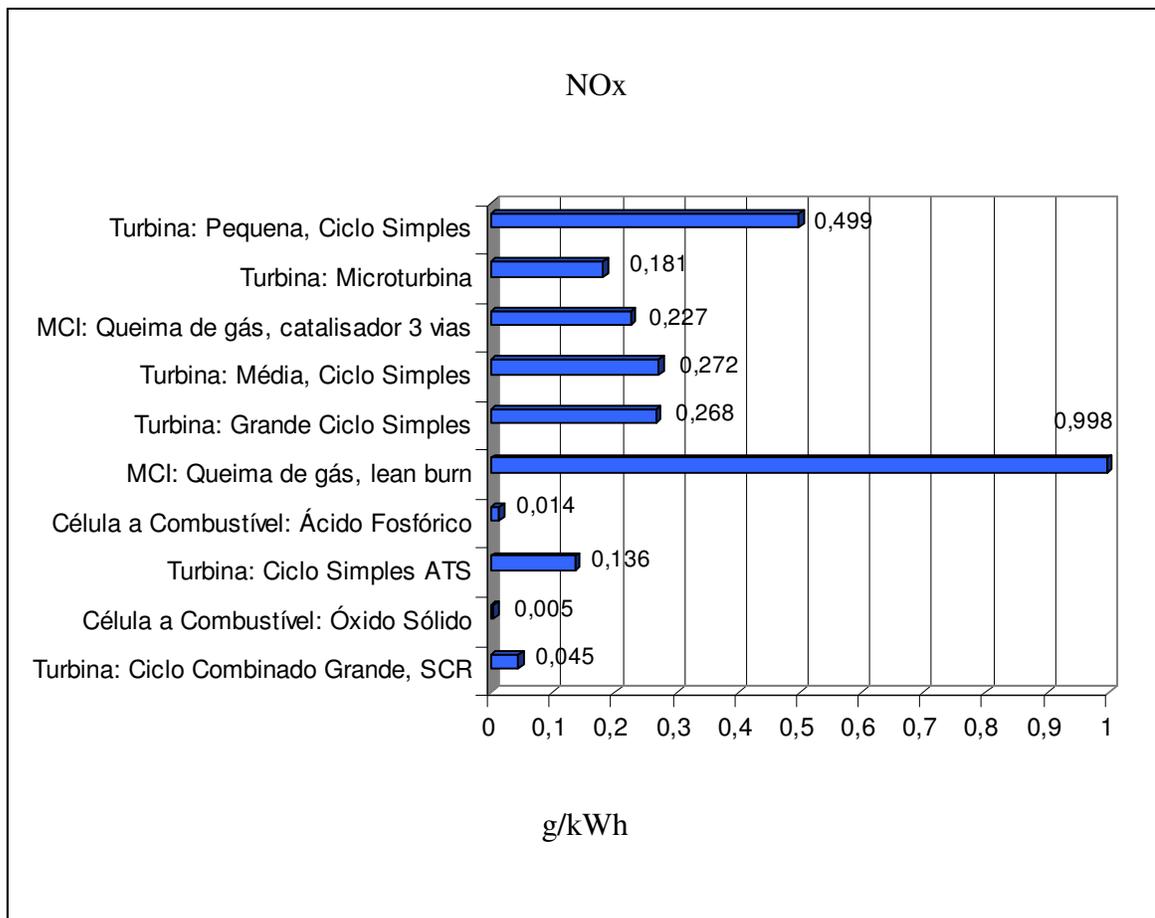


Figura 18 – Emissões de NO_x por tecnologia.

Fonte Bluestein, 2000

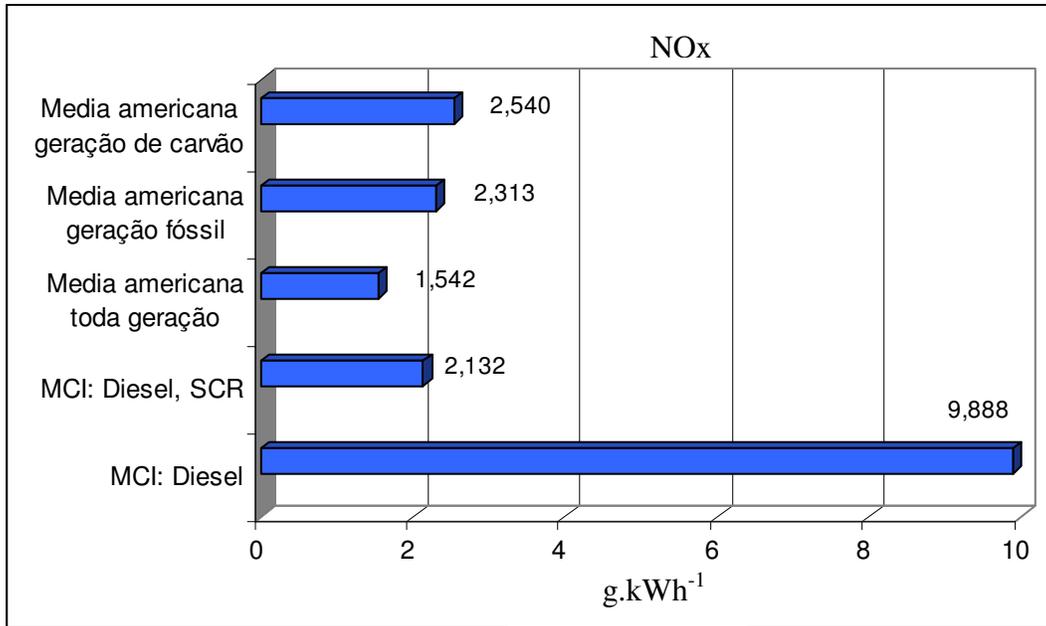


Figura 19 – Emissões de NO_x

Fonte Bluestein, 2000

Em resumo, todas as tecnologias que queimam gás apresentam emissões de NO_x as quais são mais baixas que aquelas das grandes centrais termoelétricas. O uso de controles para poluição juntamente com a alta eficiência dos ciclos combinados faz a emissão de NO_x ser significativamente mais baixa que de outras tecnologias convencionais a gás natural. As emissões de NO_x para grandes turbinas de ciclo simples que operam no pico, que tipicamente não usam controles especiais e não são tão eficientes, são mais comparáveis às das tecnologias de GD. Para outros poluentes, as tecnologias de GD são significativamente mais limpas que as centrais termoelétricas. O ciclo combinado é mais limpo devido também a sua alta eficiência.

Pequenas partículas suspensas são uma mistura de partículas de combustão primária e produtos da conversão secundária, como os aerossóis, sulfatos e nitratos. Essas partículas são depositadas profundamente nos pulmões, de onde sua remoção é lenta e sua habilidade de causar dano é reforçada. Elas também carregam traços de metais adsorvidos e hidrocarbonetos cancerígenos para o interior dos pulmões, intensificando o potencial para danos à saúde. Estudos dos efeitos à saúde humana causados pela poluição aérea têm se concentrado nas pequenas partículas. Além disso há poucas medições dessas partículas na maioria das cidades, embora a

maioria das cidades estejam medindo PM_{10} (partículas menores que $10 \mu m$), que são consideradas um melhor indicador que os níveis totais simples de partículas.

No final da década de 1990 a concentração média anual de PM_{10} nas cidades da América do Norte, Europa Ocidental e do Japão situaram-se entre 30 a $45 \mu g.m^{-3}$. A norma americana, por exemplo, permite até $50 \mu g.m^{-3}$. A concentração media nas cidades brasileiras situa-se em torno de $70 \mu g.m^{-3}$ (WEA, 2000).

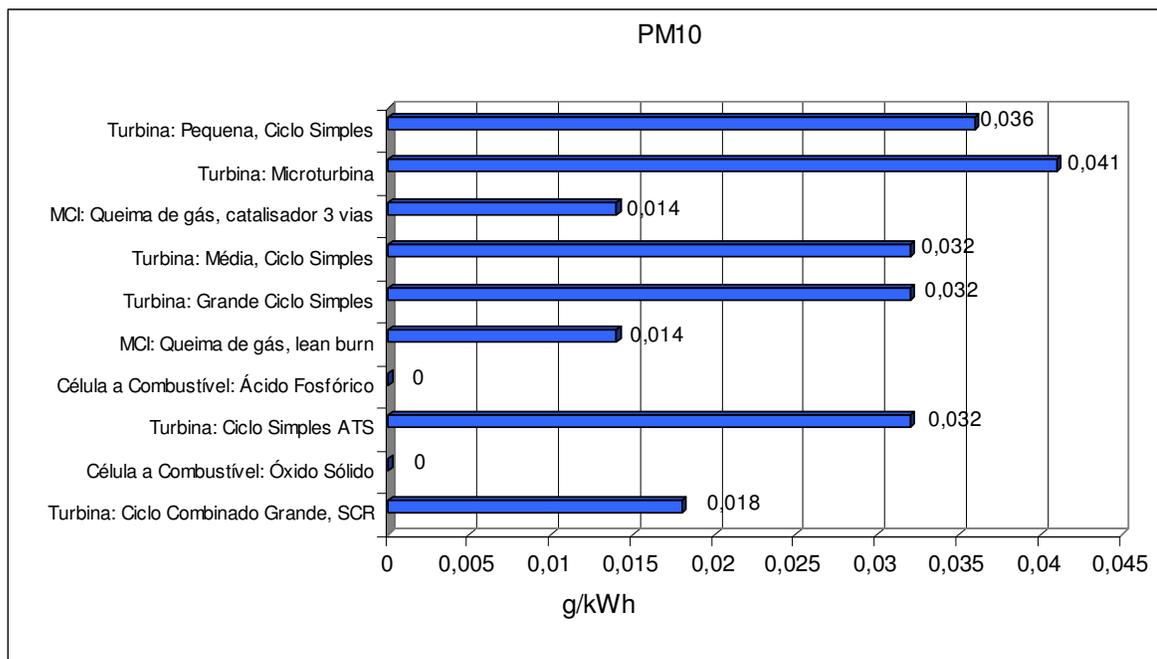


Figura 20 – Gráfico 1 emissões de material particulado

Fonte Bluestein, 2000

Este enfoque sobre emissões de partículas cada vez menores, tem trazido ao material particulado do diesel uma atenção crescente. Diferente da gasolina, o diesel produz uma significativa quantidade de emissões de partículas, (conforme mostrado no gráfico da Figura 21), que não são apenas menores mas podem conter propriedades químicas que as tornam mais perigosas. Isso faz crescer o questionamento sobre o futuro dos veículos a ciclo diesel mesmo que esses veículos sejam ligeiramente mais eficientes e de custo mais baixo que os a gasolina (WEA, 2000).

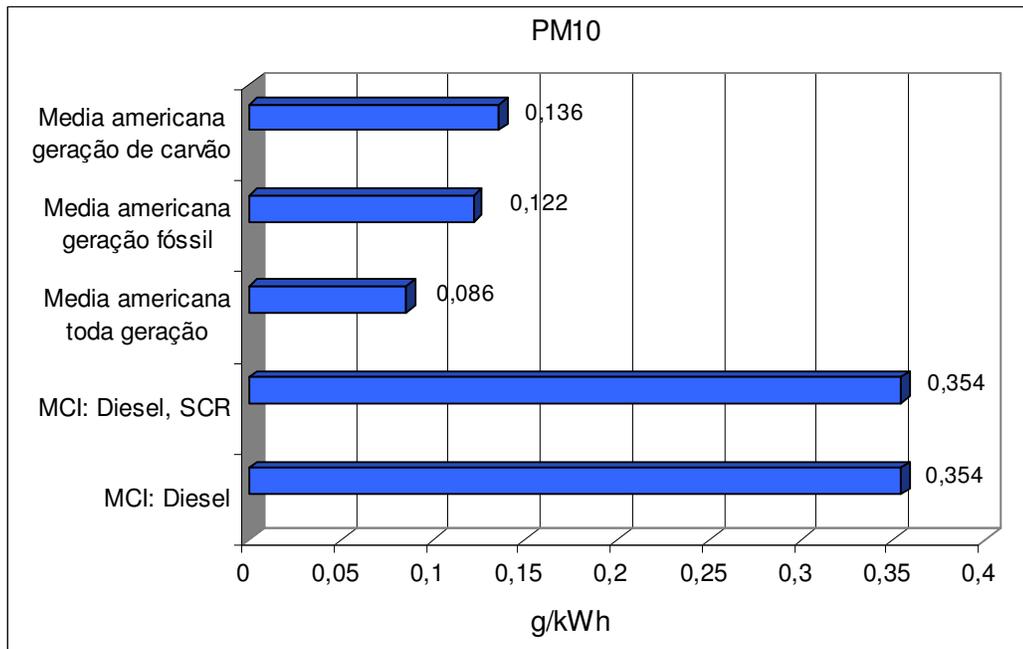


Figura 21 – Gráfico 2 emissões de material particulado

Fonte Bluestein 2000.

O gráfico da Figura 22 mostra a emissão de monóxido de carbono para algumas tecnologias. Novamente, nota-se a grande contribuição dos motores a diesel nesse tipo de emissão.

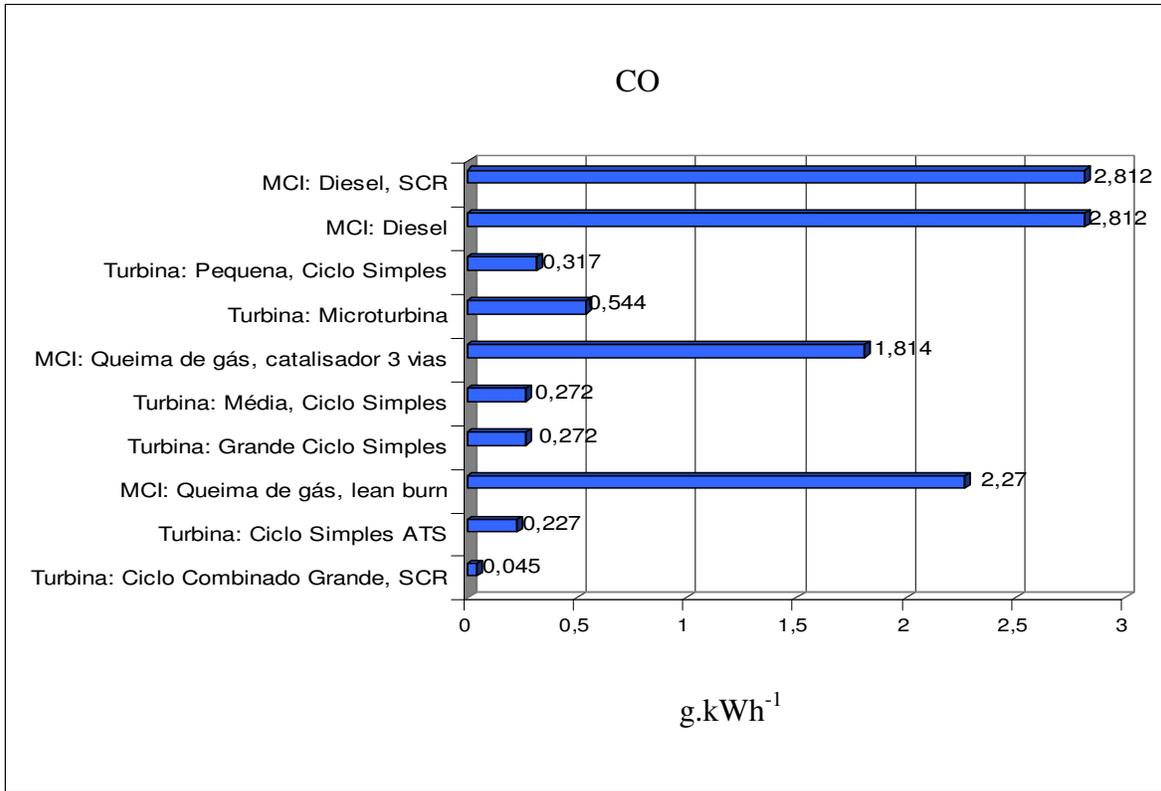


Figura 22 – Emissões de CO

Fonte Bluestein, 2000

Capítulo 4

4. O Etanol como Fonte de Hidrogênio: O Processo de Reforma

4.1. O Etanol da Cana-de-Açúcar

A história brasileira registra ciclos econômicos alicerçados em algum produto agrícola, seja na forma extrativista seja na forma de cultura. O primeiro foi a extração do pau-brasil no início da colonização portuguesa no país, que colaborou na devastação da Mata Atlântica ao longo da costa brasileira. Houve ainda ciclos efêmeros, como o da borracha na Amazônia e outros maiores como o ciclo do café, que contribuiu na formação de uma elite aristocrática no Estado de São Paulo, o estado que mais se beneficiou dessa cultura.

Nenhuma cultura, entretanto, rivaliza com a da cana-de-açúcar na sua influência, não apenas econômica mas também política, social e cultural na sociedade brasileira. Ela deu início de fato à colonização portuguesa a partir de 1532, quando foi introduzida no Brasil. Ela forçou a fixação do português na terra, encerrando praticamente a fase extrativista exploratória do pau-brasil.

A cultura da cana-de-açúcar está na raiz do desenvolvimento do grande latifúndio no país, modelando em diversos sentidos a formação da sociedade brasileira. Ela foi responsável pela introdução da escravatura, primeiro com o índio, depois com o negro africano, e pelo avanço da colonização portuguesa para o interior do Brasil. Dificilmente encontrar-se-ão formas de utilização dos recursos dos solos que se possam rivalizar com a agroindústria canavieira quanto à

capacidade de condicionar um tipo de sociedade e de economia, de modelar um tipo de paisagem e de estruturar um tipo de arranjo econômico do espaço (MELLO 1975).

Gilberto Freyre em sua monumental obra *Casa Grande & Senzala* destaca: “*O açúcar não só abafou as indústrias democráticas de pau-brasil e de peles, como esterilizou a terra, numa grande extensão em volta dos engenhos de cana, para os esforços de policultura e pecuária (...). Na zona agrária desenvolveu-se, com a monocultura absorvente uma sociedade semifeudal – uma minoria de brancos e brancarrões dominando patriarcais, polígamos, do alto das casas-grandes de pedra e cal, não só os escravos criados aos magotes nas senzalas como os lavradores de partido agregados, moradores de casas de taipa e de palha vassalos das casas grandes em todo o rigor da expressão*” (Freyre,1992).

Mais do que elemento essencial da formação do Brasil, a cana-de-açúcar transformou-se em parte integrante do imaginário do povo brasileiro. Dela vem o açúcar, a cachaça, o álcool combustível, e do bagaço a energia elétrica. Também pode-se produzir papel, plásticos e produtos químicos.

Na busca de autonomia energética, o país desenvolveu o Programa Nacional do Álcool – PROALCOOL, e o pioneiro carro a álcool. Estabelecido em 1975, foi um dos mais arrojados programas mundiais para substituição de petróleo por um combustível renovável doméstico, diminuindo a necessidade do petróleo importado. Estavam lançadas as raízes de uma capacidade instalada de produção anual de 16 bilhões de litros de álcool, o equivalente a 84 milhões de barris de petróleo/ano. Em 2002, o Brasil produziu 12,58 bilhões de litros de álcool de acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN, 2003).

A produção de veículos leves movidos a álcool chegou a 76% em 1986, mostrando o sucesso do PROALCOOL como alternativa energética à gasolina. No entanto, na década de 80, a diminuição do preço do petróleo, a elevação do preço do açúcar no mercado internacional que levou os produtores a priorizar esse produto e reduções na safra de cana-de-açúcar, levaram a uma grande crise na produção de álcool. Houve falta do produto, que refletiu no desinteresse do

consumidor nos veículos a álcool. Com isso a produção de veículos a álcool foi reduzida nos anos que se seguiram, chegando em 1996 a 0,06% dos veículos produzidos (ANFAVEA, 2003).

Em 2003, foram plantados 5,2 milhões de hectares de cana-de-açúcar. Cada tonelada tem um potencial energético equivalente ao de 1,2 barril de petróleo. O Brasil é o maior produtor do mundo, seguido por Índia e Austrália. Na média, 55% da cana-de-açúcar brasileira vira álcool e 45% açúcar. Planta-se cana-de-açúcar, no Brasil, principalmente no Sudeste e no Nordeste, o que permite dois períodos de safra.

Cerca de 75% do álcool produzido é proveniente do caldo de cana-de-açúcar (rendimento próximo de 84 l.t⁻¹ de cana-de-açúcar). Os restantes 25% têm origem no melaço resultante da produção de açúcar (rendimento próximo de 330 l.t⁻¹ de melaço). Em 2002, a produção total de bagaço ficou próxima de 94,4 milhões t, gerando uma sobra de 7,2 milhões t para usos não energéticos. Os produtos energéticos resultantes da cana-de-açúcar representam 12,8% da Matriz Energética Brasileira de acordo com o BEN (2003)

A produção atual de álcool no mundo é da ordem de 35 bilhões de litros, dos quais 60% destinam-se ao uso combustível. O Brasil e os Estados Unidos são os principais produtores e consumidores. Aproximadamente 3 milhões de veículos rodam no Brasil movidos a álcool hidratado, consumindo 4,2 bilhões de litros.ano⁻¹. Usa-se álcool anidro no Brasil (produção de 6 bilhões de litros.ano⁻¹), na proporção de 22%, como aditivo para a gasolina. Nos últimos 22 anos, registrou-se economia de 1,8 bilhão de dólares por ano com a substituição pelo álcool do equivalente a 200 mil barris de gasolina/dia (UNICA, 2003).

Dentre as várias alternativas de produção de hidrogênio para as células a combustível, o uso do etanol da cana-de-açúcar constitui em uma opção extremamente interessante para o Brasil, considerando-se as quantidades deste produto anualmente disponível e o potencial de ampliação desta produção. Estes sistemas de geração de energia elétrica constituem-se em uma alternativa com reduzidos impactos ambientais para uso em geração distribuída, agregando vantagens como baixíssima emissão de ruídos e baixa emissão de poluentes, além de representar também uma alternativa para aplicações móveis (veículos).

O etanol é uma fonte de hidrogênio. Aproveitar a infraestrutura existente para este combustível seria uma forma de facilitar a introdução da futura economia do hidrogênio no Brasil. Para isso o hidrogênio é retirado do combustível pelo processo de reforma e aplicado nas células a combustível. Outros combustíveis líquidos, como a gasolina e o metanol, têm sido mais estudados para esse fim nos países desenvolvidos.

4.2. O Processo de Reforma de Etanol

O processo de geração de hidrogênio através da reforma a vapor de álcoois é conhecido há bastante tempo, sendo grande o número de trabalhos realizados nesta área, em especial sobre o uso do metanol, que já se constitui em um processo comercial.

O processo de reforma a vapor de um álcool ou um hidrocarboneto consiste na associação deste reagente com água para a produção de hidrogênio e dióxido carbono, como produtos finais da reação. As reações estequiométricas para o caso geral de álcoois e hidrocarbonetos são dadas, respectivamente, pelas equações (4.1) e (4.2).



Nestas reações há uso de catalisadores, além de temperaturas muito superiores à temperatura ambiente, que se encontram no intervalo de 300 – 900°C, para a reforma dos compostos geralmente estudados. Estas condições de operação são justificadas pela endotermia e cinética desfavorecida da reação de reforma de um composto carbônico.

Os catalisadores devem ser ativos, definição que está relacionada à capacidade deste catalisador em simplesmente converter ou gaseificar o reagente que não a água, ou seja, está relacionada à diferença entre as concentrações inicial e final do reagente hidrocarbônico, e seletivos, grandeza relacionada à capacidade do catalisador em promover a formação de um produto específico. Eles devem ser, além de ativos, seletivos para a produção de hidrogênio.

Além de adequados para uma determinada reação catalítica, alguns catalisadores precisam ser ativados antes da reação. Portanto, ativação é mais um estado que uma característica do catalisador.

Apenas recentemente o número de trabalhos envolvendo o uso do etanol tornou-se mais significativo, em grande parte tratando do desenvolvimento de catalisadores para esta reação (Cu, Ni ou Cr em γ -alumina, por exemplo), procurando-se encontrar as condições ideais para se maximizar a conversão do etanol em hidrogênio.

Com relação aos catalisadores, diversos grupos de P&D vêm desenvolvendo estudos no país, podendo ser citado como um dos mais antigos aquele produzido na Universidade Estadual de Campinas (Luengo, 1992) e continuado na Universidade de Buenos Aires (Laborde, 1998).

Com relação às análises termodinâmicas do processo, equacionando as taxas de energia e massa presentes no sistema, tem sido freqüente o uso de softwares para se resolver as equações numericamente e se determinar as quantidades previstas de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, assim como outros subprodutos da reforma (Vasudeva, 1996).

Outro importante componente é o reator no qual o processo de reforma ocorre. A complexidade deste reator está diretamente vinculada ao tipo de operação do processo, operação geralmente classificada em: alotérmica, oxidação parcial e reforma autotérmica.

No que diz respeito aos processos de purificação do hidrogênio produzido pela reforma do etanol, as maiores atenções estão voltadas à remoção do CO, reduzindo-o a níveis de partes por milhão ($\mu\text{mol/mol}$) quando o tipo de célula a combustível utilizada assim o requerer (caso das células tipo PEM) e à remoção do CO₂, que apesar de não contaminar os elementos das células afetam seu desempenho ao reduzir a área de contato dos eletrodos com o hidrogênio.

No caso do CO, busca-se reduzi-lo significativamente no próprio reator, através de sua reação com água (reação de *shift*), produzindo-se mais hidrogênio, podendo-se utilizar também processos de absorção molecular, se necessário.

Para a remoção do CO₂ são mais utilizadas as técnicas de absorção por aminas e por peneiras moleculares. A amina mais usada neste caso é a monoetanolamina (MEA), pois ela apresenta um grupo hidroxila e um grupo amina. Em geral o grupo hidroxila está associado com a redução da pressão de vapor e o aumento da solubilidade da água, enquanto que o grupo amina fornece a alcalinidade da água necessária para que haja o processo de absorção de gases ácidos (KOHL, 1921). A purificação dos gases de reforma de hidrocarbonetos é um processo altamente usado pelas indústrias, inclusive para se impedir que o hidrogênio reaja com o dióxido de carbono, havendo consecutiva perda de parte do hidrogênio que possa ser produzido (Newman, 1985).

Dentre as peneiras moleculares mais utilizadas para esta finalidade pode-se citar as zeólitas, produtos sintéticos constituídos de sílica e alumina ligadas a óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos (Bayer, 1980). Estas zeólitas possuem a propriedade de absorver gases devido às suas estruturas cristalinas especiais, caracterizadas por cavidades aproximadamente esféricas e absolutamente uniformes. Vários tipos de zeólitas foram desenvolvidos, algumas específicas para a secagem dos gases de reforma na produção de hidrogênio (Baylith S136, por exemplo), e outras para a purificação dos gases deste mesmo processo (Baylith T144, por exemplo).

A reação global e estequiométrica do processo de reforma-vapor do etanol (EtOH; $n = 2$) é descrita teoricamente como na equação (4.3).



Esta reação é ainda representada em duas etapas, em reações parciais, como se mostra a seguir, na associação de uma etapa endotérmica com uma exotérmica:



As equações (4.4) e (4.5) representam as etapas intermediárias principais do processo de reforma pois as reações que acontecem no reformador são complexas (Fishtik et al, 2000). A mistura água/etanol no reformador deve ser aquecida a temperaturas superiores a 550 K. A partir de 650 K a produção de hidrogênio cresce rapidamente (García et al, 1991). A proporção água/etanol de acordo com a equação (4.4), tem sido abordada por alguns autores (García et al, 1991; Vasudeva et al, 1996; Ioannides et al, 2000) que mostram que quanto maior a relação molar água/etanol, maior a produção de hidrogênio e menor a incidência de compostos como CH₃CHO, CH₄, C₂H₄ e carbono no produto da reação.

Uma relação ótima de 2,8 foi encontrada por Ioannides et al (2000), quando o reformador queima uma parte do hidrogênio não aproveitado na célula a combustível para gerar a energia necessária para a reforma. No caso de um reformador que queima uma parte do próprio etanol, a proporção água/etanol situa-se entre 0 e 1. Isto porque a própria reação de queima do etanol produz água adicional.

4.3. Análise Termodinâmica do Processo

O aparecimento de outros compostos no processo de reforma do etanol, pode ser representado pelas reações descritas a seguir, que, somadas às equações (4.3), (4.4) e (4.5), descrevem melhor o processo de reforma.



Em circunstâncias em que a reforma é realizada sub-estequiometricamente, em menores concentrações de água, existe a tendência de formação de outros produtos tais como éter dietílico ((C₂H₅)₂O), acetaldeído (C₂H₄O), ácido acético (C₂H₄O₂), etano (C₂H₆), eteno (C₂H₄) ou, ainda,

maior tendência de formação de compostos já apresentados, como é o caso do monóxido de carbono, ocorrências representadas pelas seguintes equações:



Quando a concentração de água aproxima-se do limite superior do intervalo considerado, 1, ou seja, para mínimas quantidades de água, existe ainda a tendência de formação de carvão no interior do reator, onde o processo de reforma se desenvolve. Esta ocorrência, descrita pela equação (4.16) é ainda mais prejudicial que a ocorrência das reações descritas de (4.11) à (4.15), pois este carbono sólido deposita-se não apenas nas paredes do reator, mas também sobre os catalisadores, o que leva à perda de sítios catalíticos ativos e, desta forma, perda de eficiência na produção de hidrogênio, o principal produto desta análise.



As reações (4.11) e (4.15) são denominadas como reações de desidratação não somente pela presença de água como produto, mas também pelo semelhante mecanismo de ocorrência. As reações (4.12) e (4.13) são denominadas reações de de-hidrogenação. As reações (4.7) e (4.8) são reações de decomposição. Vale ressaltar que a ocorrência destas reações é privilegiada em situações de quantidades sub-estequiométricas de água. Apenas como complementação das informações apresentadas, a equação química descrita por (4.16) recebe o nome específico de “Equação de Boudard”.

A Figura 23 apresenta o esquema geral das etapas do processo de reforma do etanol e da conversão do hidrogênio em energia elétrica na célula a combustível. Esse esquema serviu de base para os cálculos teóricos do protótipo analisado nesta tese. Os fluxos dos reagentes foram

estabelecidos de maneira a se ter uma produção de energia elétrica de unidades de kW_e, correspondentes a um sistema de pequeno porte. Como hipótese de trabalho, a célula a combustível empregada é do tipo membrana de troca de prótons (PEMFC), operando com eficiência de conversão de 50% e temperatura de operação 353 K.

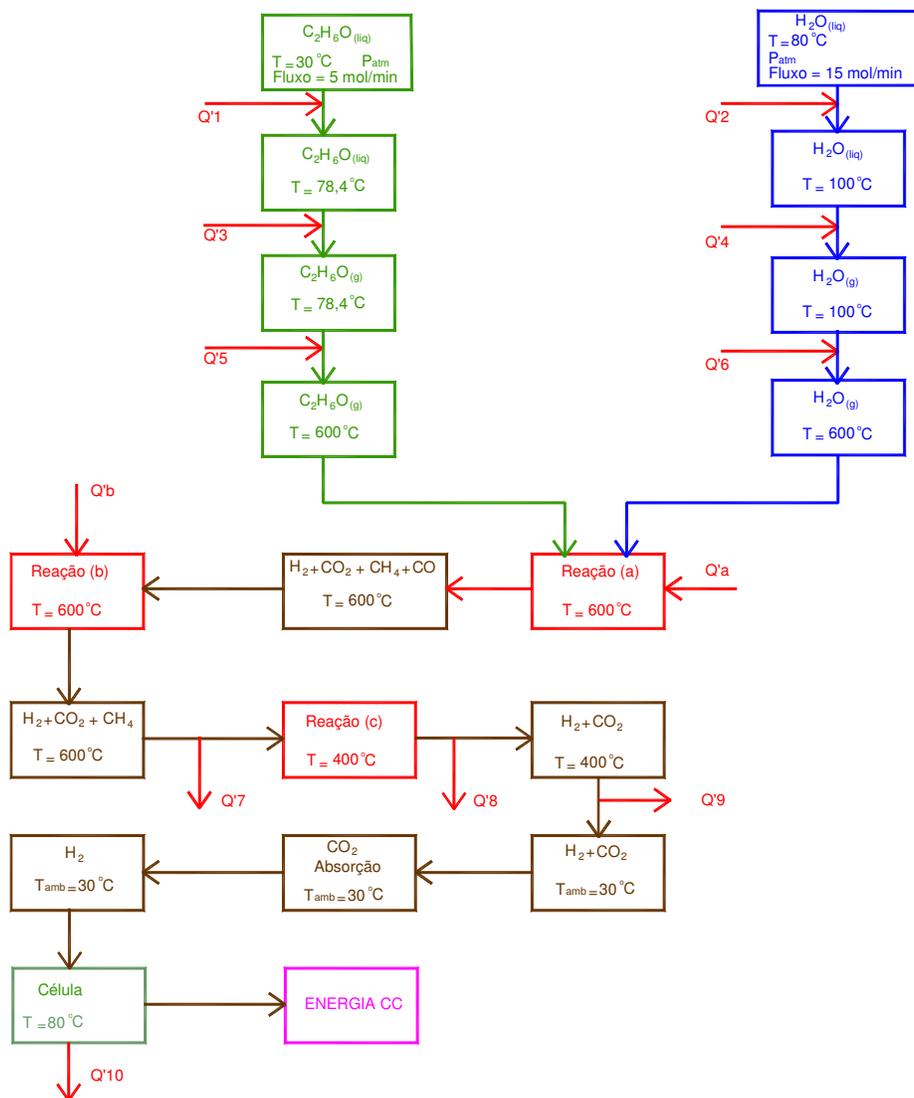
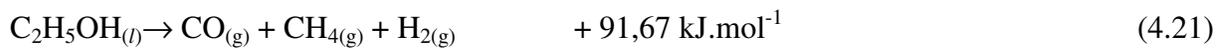
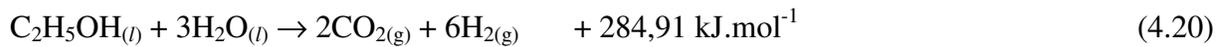
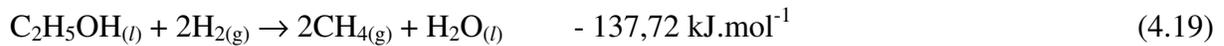
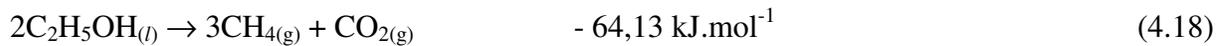


Figura 23- Esquema geral do processo de geração de energia elétrica a partir da reforma do etanol.

A temperatura de reforma utilizada de 873 K foi adotada a partir dos resultados obtidos experimentalmente no Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP, com o uso de catalisadores próprios. Da mesma forma, as reações adotadas foram aquelas condizentes com resultados experimentais anteriores, que estão de acordo com as reações mais prováveis descritas por Fishtik, et al, (2000), a saber:

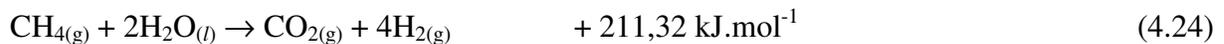
Reações de reforma do etanol (Reação a - Figura 23) nas condições padrões:



Reação de conversão do CO (Reação b - Figura 23) na condição padrão:



Reação de conversão do CH₄ (Reação c - Figura 23) na condição padrão:



As grandezas Q' referem-se aos fluxos de calor (kJ) retirados ou fornecidos em cada etapa do processo. Na Tabela 22 estão os valores destas grandezas, calculadas para as condições especificadas no esquema geral.

Tabela 22- Fluxos de energia do processo

Fluxo	Especificação	Temperatura (K)	Energia (kJ)*
Q'1	Aquecimento do álcool líquido	298 a 351	34,98
Q'2	Aquecimento da água líquida	298 a 373	84,82
Q'3	Vaporização do álcool	351	196,73
Q'4	Vaporização da água	373	609,53
Q'5	Aquecimento do vapor de álcool	351 a 873	290,22
Q'6	Aquecimento do vapor de água	373 a 873	277,35
Q'7	Redução da temperatura dos gases	873 a 673	242,10
Q'8	Resfriamento do H ₂ e do CO ₂	673 a 298	493,59
Q'9	Energia térmica liberada pela célula	353	4.126,38

* Valores absolutos. Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 23 apresenta as energias envolvidas nas reações do processo, calculadas para as condições explicitadas no esquema geral.

Tabela 23 - Calores de reação nas condições de operação

Reação	ΔH_R padrão (kJ.mol ⁻¹)	T (K)	ΔH_R (kJ.mol ⁻¹)
A	- 174,73	873	- 116,68
B	- 18,08	873	- 57,08
C	211,32	673	140,06

Fonte: Elaboração própria.

Capítulo 5

5. O Protótipo de Geração de Energia Elétrica

5.1. Descrição do Protótipo

O trabalho realizado no Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP (LH2) consistiu no desenvolvimento de um reformador de etanol para a produção de hidrogênio para uso numa célula a combustível do tipo PEMFC. O experimento, a princípio, foi dimensionado para uma célula a combustível de 0,5 kW_e de potência e eficiência elétrica de conversão de 45%, o que implica a necessidade de uma vazão de aproximadamente 0,8 Nm³.h⁻¹ de hidrogênio, com um teor de monóxido de carbono (CO) inferior a 20 μmol.mol⁻¹, devido à irreversibilidade da adsorção do CO nos catalisadores anódicos (em geral Platina) e catódicos (Platina-Rutênio), para a temperatura de operação das PEMFC comercialmente disponíveis. A Figura 24 mostra um esquema simplificado com os principais componentes do protótipo e a Figura 28 uma foto do mesmo.

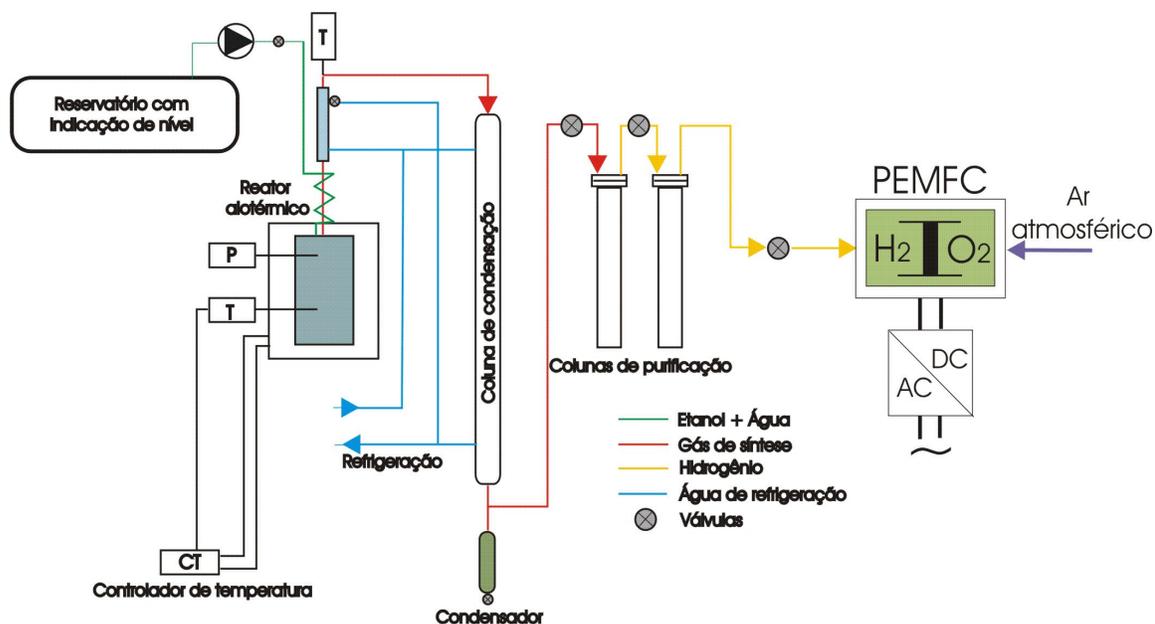


Figura 24 – Esquema simplificado mostrando os principais componentes do protótipo

O experimento, doravante denominado protótipo, foi concebido para ser um gerador de energia elétrica em corrente alternada utilizando uma célula a combustível alimentada com hidrogênio obtido a partir da reforma do etanol. O desenvolvimento do protótipo faz parte da pesquisa desenvolvida pelo Laboratório de Hidrogênio (LH2) pertencente ao Instituto de Física da UNICAMP. Os principais objetivos propostos no desenvolvimento dessa pesquisa que está em andamento são:

- 1) Determinar a eficiência de conversão da reação de reforma do etanol sob determinadas condições e sob determinados catalisadores. A conversão citada é a quantidade de moles de hidrogênio obtido na saída do reformador pela quantidade de moles de etanol que entram no reformador;
- 2) Qualificar e quantificar os gases produzidos na reforma de etanol (gás de síntese);
- 3) Dimensionar e testar reatores e catalisadores “secundários” que determinem a maior quantidade produzida de H₂ possível;
- 4) Purificar o gás de síntese para obter hidrogênio com pureza necessária para ser utilizado em uma célula a combustível tipo PEMFC.

5) Aplicar o hidrogênio obtido da etapa anterior em uma célula a combustível integrando-a a um inversor de frequência.

Ao tempo da conclusão desta tese, as etapas 1, 2 e 4 foram realizadas em um primeiro experimento. A etapa 3, previa a inclusão de um reator de *shift* para o CO a posteriori o que não foi realizado. As considerações a respeito da inclusão desse reator serão discutidas mais adiante.

Num primeiro momento, a quantidade de hidrogênio produzida não foi aquela calculada para o acionamento da célula especificada, devido às dificuldades em controlar a injeção da mistura etanol/água e se medir a vazão de gases produzidos. No entanto, a partir desse valor, foi possível quantificar não só a produção de hidrogênio como também a de outros gases como CO₂, CO e CH₄. Esses valores foram então extrapolados para uma produção suficiente para acionar uma célula a combustível de 1 kW_e. Através desses valores, foram feitas todas as análises técnicas e econômicas subsequentes, objeto central de estudo dessa tese.

O catalisador utilizado foi de CuNi suportado em γ -Al₂O₃ na forma de Pellets com 200 m².g⁻¹, 0,04 m³.g⁻¹, 10 mm comprimento. Os precursores catalíticos utilizados foram Ni(NO₃)₂·6H₂O e Cu(NO₃)₂·3H₂O. O suporte impregnado (6% Cu e 6% Ni, w/w) foi secado no ar a 100°C durante 12h e calcinado a 500°C durante 3 h. O catalisador não foi reduzido antes do teste; os dados de desempenho do catalisador foram obtidos após 2h do processamento do etanol. A mistura etanol/água (1:3) bombeada a taxa de 40 ml.h⁻¹. O desempenho do catalisador para a reforma do etanol foi verificado para temperaturas entre 400°C até 700°C na pressão atmosférica.

O sistema de purificação do gás de síntese obtido no reformador é formado por colunas preenchidas com um agente dessecante, sílica-gel, carvão ativado para remoção de CO₂ e CH₄ e peneira molecular 5A para remoção do CO.

Sendo o objetivo desta tese analisar essa tecnologia como alternativa de geração de energia elétrica no contexto das atuais alternativas de produção de energia, especialmente no caso da geração distribuída, não há um maior detalhamento dos procedimentos de cálculo, de construção

dos componentes do protótipo, etc. Esses detalhes poderão ser obtidos em outras publicações realizadas pelo grupo pertencente ao Laboratório de Hidrogênio.

A célula a combustível tipo PEMFC utilizada possui características interessantes para aplicação tanto estacionária quanto automotiva. Nas aplicações estacionárias não há grandes restrições quanto ao peso e ao volume da célula. Sua baixa temperatura de operação garante partidas rápidas (inferior a 1 minuto) e respostas rápidas à variação de carga. Ela apresenta vantagem como a densidade de energia por volume e por peso que são maiores que outros tipos de célula.

Além disso, as PEMFC necessitam de hidrogênio com alta pureza (geralmente > 99,95%), principalmente quanto ao nível de CO (ver Tabela 17). Isto leva a sistemas mais complexos de tratamento e purificação dos gases de síntese quando essa célula é abastecida por hidrogênio proveniente da reforma de compostos de carbono (hidrocarbonetos em geral, biomassa – etanol, por exemplo). Neste caso, as células a combustível tipo MCFC e SOFC são mais indicadas para aplicação em sistemas onde há a necessidade de reformar algum combustível, pois elas toleram mais a presença de compostos que são produzidos no processo. No entanto, essas células não se encontram disponíveis comercialmente. Por isso a principal justificativa para o uso da PEMFC no protótipo foi a sua disponibilidade comercial.

A célula a combustível utilizada foi fabricada pela empresa americana HPower (atual Plug Power). Suas características principais encontram-se na Tabela 24.

Tabela 24 – Características da célula a combustível

Modelo	PS-P-500-1
Fabricante	HPower
Potência Nominal	0,5 kW _e
Tensão de Operação	42 a 63 VCC
Pureza H ₂	> 99,95%
Temperatura operação	5 a 35 °C

Fonte: Manual de operação HPower

A célula a combustível foi testada para verificar o seu desempenho avaliando-se seu consumo de hidrogênio, variação da curva de carga e eficiência da conversão eletroquímica. O gráfico da Figura 25, Figura 26 e Figura 27, a seguir, mostram os dados obtidos nos referidos testes.

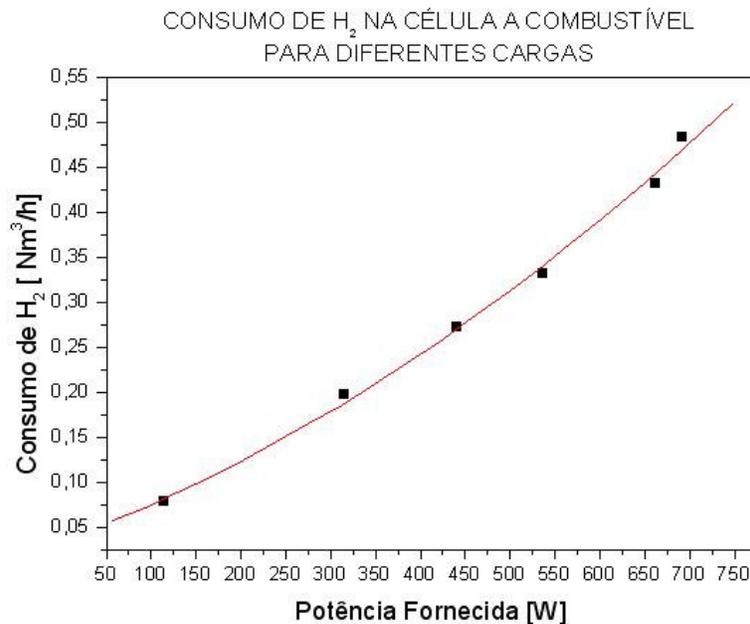


Figura 25 – Consumo de hidrogênio da célula a combustível sob diferentes condições de potência fornecida pela mesma.

Fonte: Ferreira et al., 2003.

O gráfico da Figura 25 mostra que a célula produziu nos testes uma potência maior que a nominal chegando a 700 W. No entanto, conforme no gráfico da Figura 27, sua eficiência de conversão diminuiu.

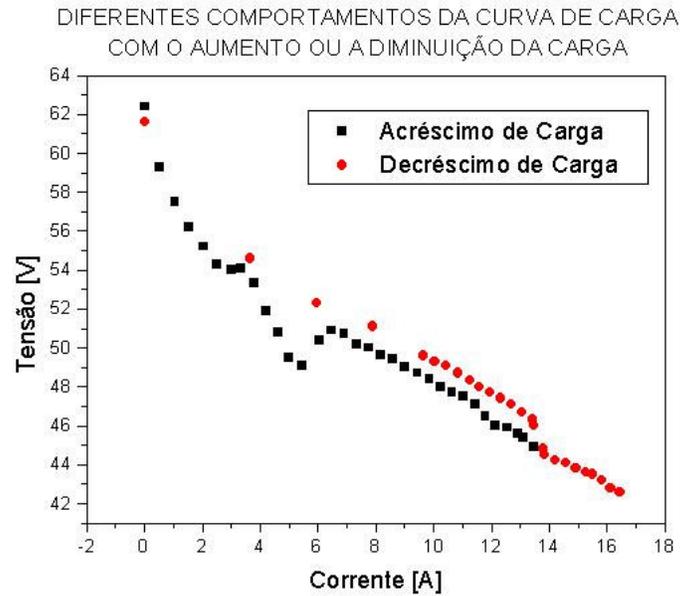


Figura 26 – Gráfico do comportamento da tensão e corrente da PEMFC em função das curvas de carga.

Fonte:Ferreira et al., 2003

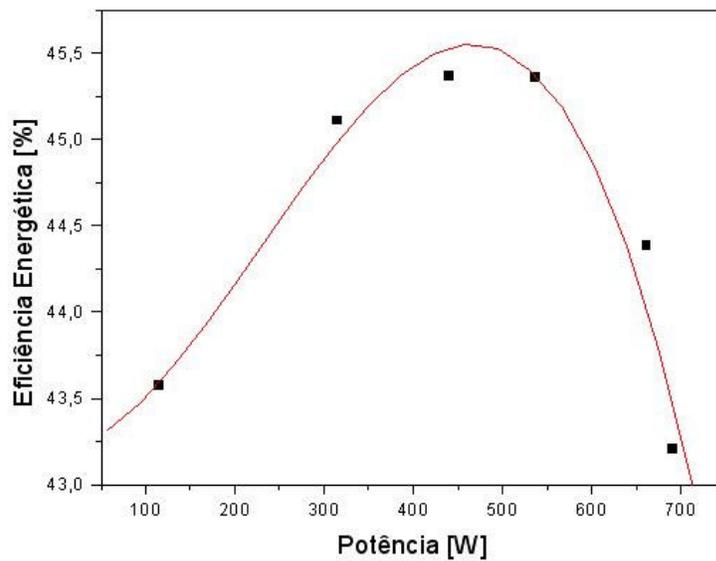


Figura 27 – Gráfico da eficiência em função da potência fornecida pela PEMFC.

Fonte:Ferreira et al., 2003

O gráfico da Figura 27 mostra que a eficiência de conversão da célula a combustível obtida nas medições para sua potência nominal está em torno de 45% tomando-se o PCI do hidrogênio.

A Figura 28 mostra o protótipo construído. Ele constitui-se, basicamente, de um reator alotérmico (1) de aquecimento elétrico externo à câmara catalítica, que possui em série um reator para processamento seletivo do CO (2) ou um circuito que sobre passe este reator, uma coluna de condensação e “traps”(3) recheados por diferentes adsorvedores a fim de testar-se, principalmente, a seletividade do material na remoção do CO e o tempo de vida destas colunas tomadas como padrão. Todo processo é controlado eletronicamente no painel de comando (4).



Figura 28 – Foto do protótipo desenvolvido no LH2

Funcionamento do protótipo.

A mistura etanol/água é bombeada a taxa constante para o reator alotérmico, onde estão os catalisadores. A mistura é então aquecida (~600 °C) ocorrendo a reação de reforma. O gás de síntese (produto da reação etanol/água no reator) pode ser conduzido a um reator de *shift* onde o CO produzido no reator reage com água (equação 4.3) produzindo mais hidrogênio. Em seguida

o gás de síntese é esfriado numa coluna de condensação seguindo para o processo de purificação onde duas colunas recheadas por adsorvedores que retiram gases como CO₂, CH₄ e CO. Uma secagem química é também realizada nesta etapa. Após a purificação, o hidrogênio obtido é aplicado na célula a combustível.

5.2. Resultados Obtidos Durante a Operação do Reformador

O catalisador caracterizou-se por alta atividade catalítica e boa seletividade à produção de hidrogênio para a temperatura de máxima produção deste gás, definida experimentalmente. Esta temperatura esteve por volta de 600°C, em intervalos admitidos de 50°C o que levou a uma experimentação mais cuidadosa, conduzida em torno desta primeira aproximação.

Os resultados da distribuição dos produtos no gás de síntese foram obtidos em análise cromatográfica por método TCD de detecção (*Thermal Conductivity Detection*) utilizando-se uma coluna Porapak N (80-100 *mesh*) de 3,66 m de comprimento e outra coluna recheada por uma peneira molecular do tipo 5A (60-80 *mesh*), com 0,91 m de comprimento. Argônio foi utilizado como fase móvel. Os resultados da quantificação das amostras concentradas podem ser vistos na Figura 29. Estes dados estiveram baseados na proporção molar estequiométrica Etanol:Água (1:3) e fornecimento desta mistura ao reator termicamente estável, em flutuações de 4°C abaixo e acima da temperatura representada, numa taxa de 0,04 l/h.

A etapa seguinte da experimentação esteve relacionada à purificação do gás de síntese com a utilização de duas colunas, a primeira recheada com um agente dessecante e outro seletivo ao dióxido de carbono e ao metano. A segunda foi composta por outra coluna recheada com uma peneira molecular seletiva ao CO, conforme esquema ilustrado anteriormente na Figura 24.

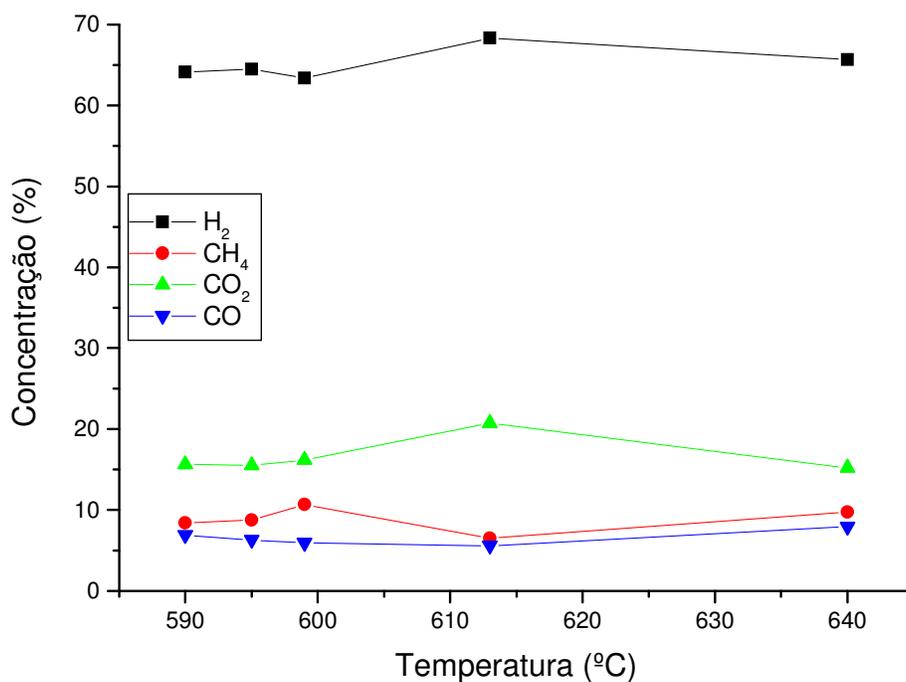


Figura 29 - Resultados das amostras dos produtos do gás obtidos no protótipo para a reforma-vapor do etanol utilizando o catalisador a base de Cu – Ni.

O resultado da utilização deste arranjo na purificação do hidrogênio, para as quantidades de outras substâncias reportadas na Figura 29, pode ser visto na Figura 30. Os resultados de purificação, apresentados no intervalo de 16 minutos, foram satisfatórios, principalmente quando comparados aos sistemas conhecidos para purificação de componentes semelhantes (Duane, 2002), num esquema de rodízios de colunas de purificação (*push-pull*). A concentração de CO manteve-se abaixo de $20 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ durante aproximadamente 30 segundos da operação da coluna.

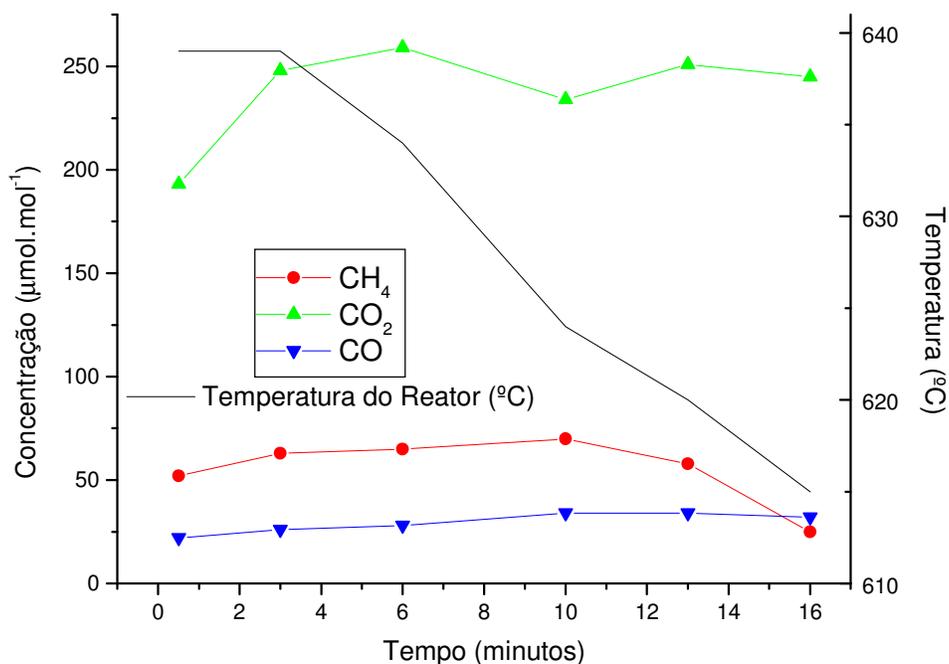


Figura 30 – Quantidades observadas no gás de síntese após a passagem no sistema de purificação no protótipo.

Nesta etapa, a análise das amostras foi realizada por técnica cromatográfica FID (*Flame Ionization Detection*), como método de detecção. Certamente a implementação quanto à catalisadores seletivos ao *shift* do CO, além de acrescentarem quantidades de hidrogênio conforme descrita pelas equação 4.3, aumentarão expressivamente o tempo de vida das colunas de purificação.

5.3. Avaliação Técnica do Protótipo

5.3.1. Quanto à Eficiência de Conversão

Há no protótipo duas etapas de grande importância para se calcular a eficiência global de conversão (η_{global}): o rendimento da conversão obtida no reformador de etanol ($\eta_{reformador}$), ou seja, a quantidade de hidrogênio obtida pela quantidade de combustível utilizado (etanol) e o rendimento da conversão desse hidrogênio em energia elétrica na célula a combustível (η_{cac}).

A eficiência de conversão da célula a combustível é aquela já descrita anteriormente no gráfico da Figura 27. A seguir é descrito o procedimento do cálculo da eficiência de conversão do reformador de etanol e da eficiência global do protótipo. Inicialmente, foi determinada a eficiência de conversão do reformador. Após a etapa de reforma nas condições de máxima produção de H₂, o gás de síntese apresentou a composição mostrada na Tabela 25, obtido com o balanço mássico do processo.

Tabela 25 – Composição do gás de síntese após operação do protótipo.

Entrada	Saída				
EtOH	Unidade	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO
0,330 mol.h ⁻¹	mol.h ⁻¹	1,78	0,419	0,102	0,139
H ₂ O	g.h ⁻¹	3,59	18,44	1,63	3,89
0,992 mol.h ⁻¹	l.h ⁻¹	39,89	9,32	3,92	3,73

Em termos da eficiência para produção de H₂, a relação estequiométrica mostra que para cada mol de etanol reagido no reformador há produção de 6 moles de H₂ (reação 100% eficiente)

Para a reação ocorrida no reformador, a relação vazão molar de H₂ pela vazão molar de etanol foi:

$$Y_{H_2} = \frac{1,78}{0,33} = 5,39 \quad (5.1)$$

A eficiência de conversão obtida no reformador de etanol foi:

$$\eta_{\text{reformador}} = \frac{5,38}{6} * 100 \cong 89,7\% \quad (5.2)$$

Breen (2002) define conversão útil como:

$$C_{\text{util}} = \frac{0,5[CO + CO_2]_{\text{saída}} \cdot 100}{[EtOH]_{\text{entrada}}} \quad (5.2.a)$$

e conversão total como:

$$C_{total} = \frac{0,5[CO + CO_2 + CH_4] + [C_2H_4 + CH_3CHO] \times 100}{[EtOH]_{entrada}} \quad (5.2.b)$$

Aplicando-se os valores da Tabela 25 à equação 5.2.a, tem-se uma conversão útil de:

$$C_{util} = 84,5\%$$

Em seu artigo, Breen (2002) coloca esse valor de conversão na faixa entre 80 a 90% na faixa de temperatura de 600 a 650 °C.

A conversão total, segundo a equação 5.2.b, não pôde ser determinada já que os subprodutos C_2H_4 e CH_3CHO não foram quantificados na análise do gás de síntese.

A reação de reforma do etanol é uma reação endotérmica, ou seja, é necessário o fornecimento de energia para sua ocorrência. A quantidade de energia necessária para “reformatar” 1 mol de etanol é de:



A combustão de 1 mol de etanol produz 1.235,57 kJ. Portanto é necessário queimar aproximadamente 1/3 do etanol para fornecer o calor necessário para reforma. Somando esse valor à quantidade de entrada de etanol da Tabela 25, a eficiência de conversão obtida pela equação 5.2 levando em conta essa quantidade será de:

$$\eta_{reformatador} = \frac{1,78}{6 \times 0,429} = 69,15 \cong 69\% \quad (5.4)$$

Considerando a aplicação da produção de hidrogênio obtida no reformador de etanol ($3,59 \text{ g.H}_2.\text{h}^{-1}$), na célula a combustível tipo PEMFC com eficiência elétrica de conversão de 45%, a potência desenvolvida pela célula será:

$$P_{el} = |\Delta H| \cdot G_{H_2} \cdot \eta_{cac} \quad (5.5)$$

onde

$$\Delta H = \text{entalpia do hidrogênio (PCI)} = -241,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$G_{H_2} = \text{vazão molar de H}_2 = 0,0004944 \text{ mol.s}^{-1}$$

$$\eta_{cac} = 0,45$$

assim a potência elétrica desenvolvida pela célula a combustível é:

$$P_{el} = 53,8 \text{ W}$$

A eficiência do conjunto reformador-célula a combustível para um fluxo molar G_{EtOH} na entrada do reator de $1,173 \times 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$, será:

$$\eta_{ee} = \frac{P_{el}}{G_{EtOH} (PCI)_{EtOH}} = 37,12 \cong 37\% \quad (5.6)$$

$$\text{onde } (PCI)_{EtOH} = 1.235,57 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

O valor obtido na Equação 5.6 refere-se à eficiência da conversão da energia química do combustível, o etanol, em energia elétrica em corrente contínua na célula a combustível. Há ainda perdas relativas à conversão da energia CC em CA. Essas perdas na potência referida estão em torno de 20% para o conversor utilizado. Assim a eficiência global do protótipo é:

$$n_{global} = 0,37 * 0,8 = 0,296 \cong 30\% \quad (5.6)$$

A eficiência de conversão obtida para o protótipo é superior a algumas máquinas térmicas convencionais (motor Stirling, microturbinas) e sistema fotovoltaico como pode ser visto no gráfico da Figura 31.

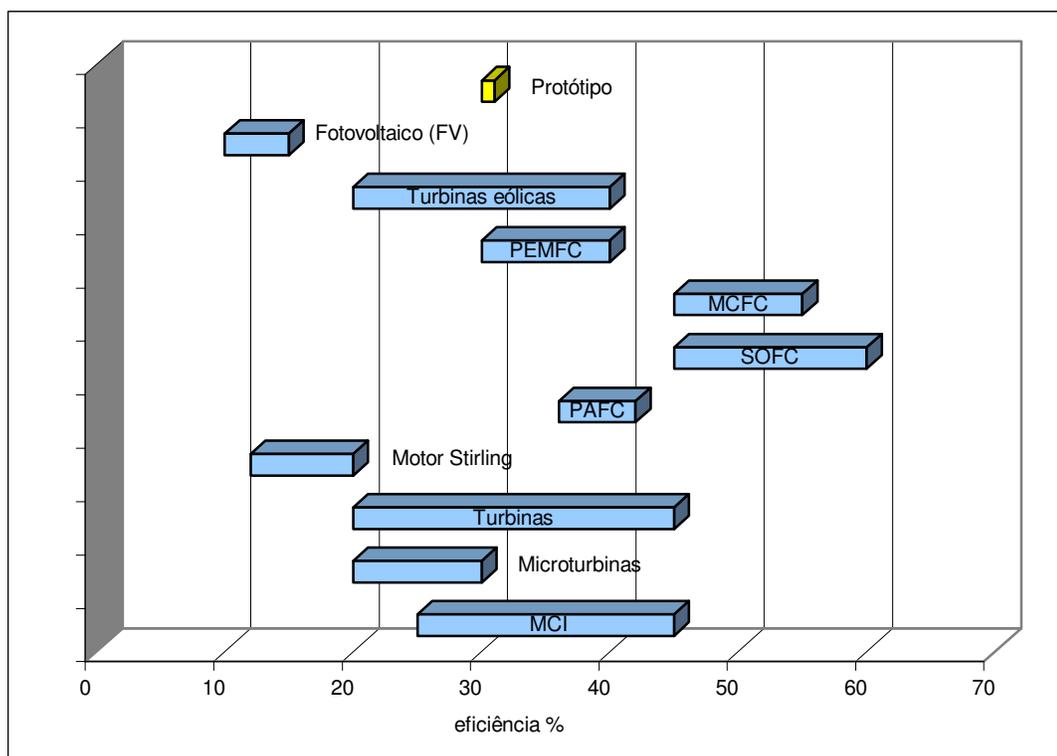


Figura 31 – Eficiência de conversão de algumas tecnologias de GD.

5.3.2. Quanto às Emissões.

A quantificação das emissões após a operação do reformador conforme descrito no item 5.1. encontra-se na Tabela 26.

Tabela 26 – Quantificação das emissões detectadas na operação do reformador etanol.

Substância	Produção Gás de Síntese		
	litro.h ⁻¹	g.h ⁻¹	mol.h ⁻¹
CO ₂	9,320	18,440	0,419
CH ₄	3,920	1,630	0,102
CO	3,731	3,891	0,139

Como já mencionado no início do capítulo, em um sistema prático, o gás de síntese (GS) deve ser submetido a reatores para o *shift* do CO, que possuem atividade de aproximadamente 80% para a reação de *shift*, considerando que esses catalisadores não modificarão a concentração de H₂ no GS em reações, como por exemplo de metanificação. Deve-se admitir ainda que o gás residual da purificação do H₂ seja utilizado em etapas térmicas do sistema, como regeneração das colunas componentes da etapa de purificação ou pré-aquecimento dos reagentes.

Portanto, alcançando-se uma pureza de 99,99% para o H₂, com um teor de CO de 20 μmol/mol máximo admitido em sistemas do tipo PEMFC, o metano e o monóxido de carbono presentes no GS, após a reação de *shift*, seriam convertidos em CO, CO₂ e H₂O gerando ainda calor residual.

No momento da elaboração desse texto, o reator de *shift* estava sendo instalado no protótipo. Por isso, fez-se uma aproximação da emissão dos gases CO, CO₂, e CH₄ após esses processos. Assim, as emissões aproximadas de CO₂, CO, CH₄, NO_x e SO_x para o protótipo completo, incluindo aquelas provenientes da queima do etanol para produção de calor para o reator, são as apresentadas na Tabela 27.

Não é admitida a existência de óxidos de nitrogênio pois experimentalmente foi utilizada a reforma a vapor do etanol, onde não se utiliza ar no processo. Desconsiderou-se as possibilidades de formação dos NO_x em processos tais como os existentes nos reatores de oxidação dos gases residuais, oxidações preferenciais e fornecimento de calor ao reator de reforma. Da mesma forma para os óxidos de enxofre (SO_x), que não se encontram no combustível reformado.

Tabela 27 – Emissões apresentadas pelo protótipo

Substância	mol.kWh ⁻¹	g.kWh ⁻¹	mol.MJ ⁻¹	g.MJ ⁻¹
CO ₂	9,601	460,85	34,56	1659,06
CO	0,029	0,812	0,104	2,923
CH ₄	0,151	2,416	0,544	8,697
NO _x	0,0	0,0	0,0	0,0
SO _x	0,0	0,0	0,0	0,0

A Figura 32 mostra a comparação das emissões de CO₂ obtidas no protótipo e os valores dados na Figura 17.

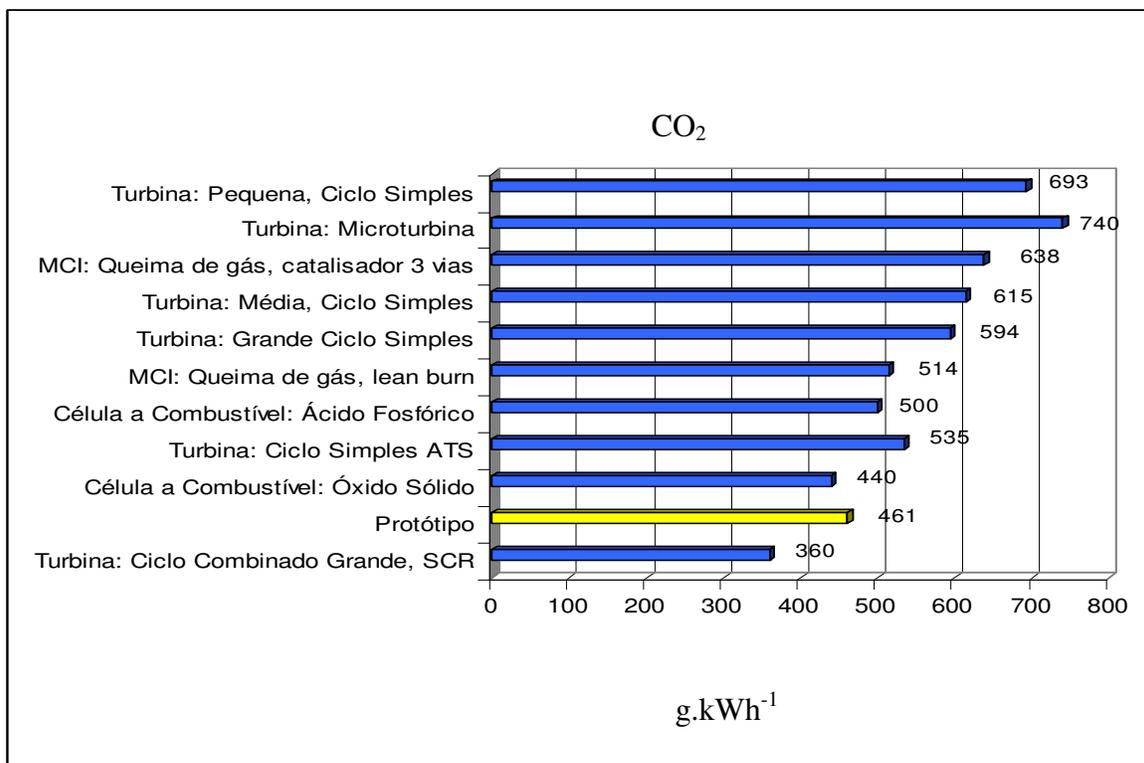


Figura 32 – Comparação das emissões de CO₂ de tecnologias de GD com o protótipo.

Fonte: Valores da Figura 17 e Tabela 27.

No gráfico da Figura 33, as emissões de gases da reforma de etanol, mostradas na Tabela 27 são comparadas com as emissões advindas de uma planta de reforma de gás natural segundo Koroneos (2004).

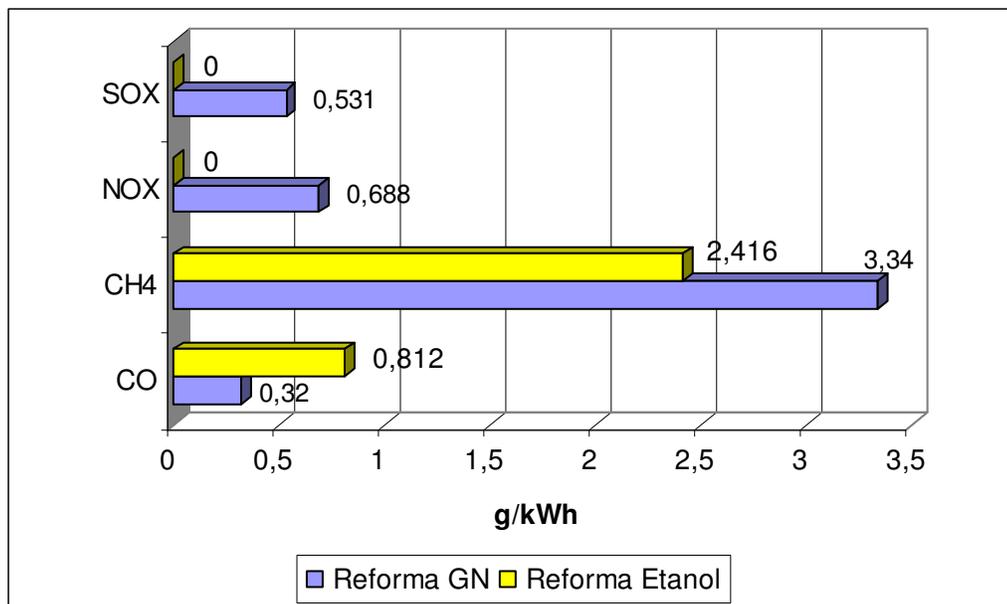


Figura 33 – Comparação das emissões advindas da reforma do etanol e da reforma do gás natural.

Fonte: Elaboração própria baseada nos dados da Tabela 27 e em Koroneos, 2004.

5.4. Análise Econômica do Protótipo

5.4.1. Aplicação do Conceito de Curva de Aprendizado ao Protótipo

A metodologia para a análise econômica do protótipo foi baseada no cálculo do custo de geração da energia elétrica ($\text{R}\$.\text{kWh}^{-1}$) e do hidrogênio ($\text{R}\$.\text{kg}^{-1}$) produzido por esse sistema. Por tratar-se de um protótipo de uma tecnologia nova, sem precedente no mercado brasileiro e mundial, houve dificuldade para estabelecer o custo das tecnologias envolvidas. Tanto o sistema de reforma do etanol quanto a célula a combustível necessitam de ganhos de escala de produção para diminuir seus custos.

Os sistemas de geração de energia elétrica com células a combustível mostram-se ainda com altos custos, seja a própria célula a combustível, seja o sistema de reforma. A maioria dos sistemas em demonstração no mundo com células tipo PEMFC são protótipos. Os custos de capital para sistemas de células a combustível são ainda muitos elevados, já que nas primeiras

unidades vendidas estão embutidos os custos de pesquisa e desenvolvimento, pois essa tecnologia carece dos benefícios da economia de escala que virá à medida que esses sistemas sejam introduzidos no mercado.

Para se determinar o custo do reformador de etanol, tomaram-se basicamente os custos dos equipamentos, materiais e insumos relacionados à construção do mesmo. Também foi contabilizado o número de homens-hora gastos para a montagem. Outros custos como desenvolvimento do projeto, desenhos de peças e esquemas elétricos, encargos, impostos e taxas não foram contabilizados.

Assim chegou-se ao valor aproximado de 8.000,00 R\$.kW_e⁻¹ (US\$ 2.760,00 para US\$ 1 = R\$ 2,90) do reformador de etanol construído para o protótipo. Este custo refere-se a um reformador com capacidade para produzir hidrogênio suficiente para alimentar uma célula a combustível de 1 kW_e. Este foi o valor inicial utilizado para analisar o efeito da produção em escala sobre o custo através do método conhecido como curva de aprendizagem.

As curvas de aprendizado de uma tecnologia estão baseadas no conceito de que os recursos necessários para produzir cada unidade adicional caem quando o número total de unidades produzidas aumenta.

O modelo de curva de aprendizado mais utilizado é o potencial simples que relaciona o custo para produzir a primeira unidade C_1 com a produção acumulada P_i , relação expressa por:

$$C_i = C_1 \cdot P_i^{-k} \quad (5.6)$$

sendo

$$k = \frac{\ln A}{\ln 2} \quad (5.7)$$

C_i = custo da i-ésima unidade produzida;

P_i = número acumulado de produtos na i-ésima unidade;

A = índice de aprendizado;

C_1 = custo da primeira unidade.

O índice k da equação 5.6 é uma constante relacionada à inclinação da curva de aprendizado. Definem-se índice de aprendizado **A** e índice de progresso **IP** a partir das expressões:

$$\mathbf{A} = 2^k \quad (5.8)$$

$$\mathbf{IP} = 1 - \mathbf{A} \quad (5.9)$$

O índice de aprendizado mostra como o custo pode ser reduzido cada vez que a produção acumulada dobra. Dados experimentais para uma variedade de produtos industriais mostram que **A** está entre 80 e 95% para montagens mecânicas e 70 a 80% para semicondutores e dispositivos eletrônicos. O valor de 70% parece um valor mínimo como índice de aprendizado (Tsuchiya, 2002). A Tabela 28 mostra valores históricos de referência para índices de aprendizado para diferentes indústrias. O custo do etanol da cana-de-açúcar produzido no Brasil, por exemplo, mostrou um índice de aprendizado de 93% no período de 1980 a 1985 e de 71% no período de 1985 a 2002 segundo Goldemberg (2004).

Tabela 28 – Índices de aprendizado para algumas indústrias ou processos.

Indústria	Índice de aprendizado A (%)	k
Aeroespacial	85	0,2345
Máquinas ferramentas complexas	75 - 85	0,2345 – 0,4150
Manufatura de componentes eletrônicos	90 - 95	0,0256 – 0,1520
Operações elétricas repetitivas	75 - 85	0,2345 – 0,4150
Operações de soldagem repetitivas	90	0,1520
Partes compradas	85 - 88	0,1844 – 0,2345

Fonte: NASA, 2002

A Figura 34 mostra as curvas de redução de custo em função da produção acumulada para três tecnologias: painéis fotovoltaicos, turbinas eólicas e turbinas a gás.

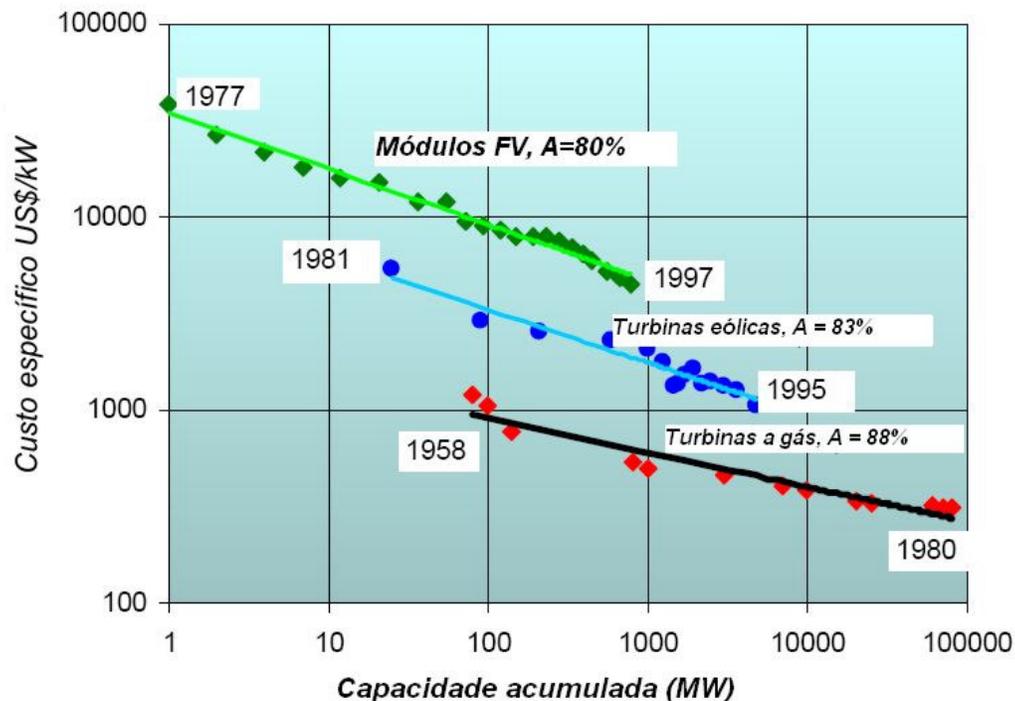


Figura 34 – Evolução do custo em US\$/kW em função da produção acumulada de algumas tecnologias.

Fonte: Rogner, 1995.

a) Reformador de etanol

Para verificar-se o efeito da produção em massa do reformador de etanol sobre seu custo, foi construído um cenário de crescimento com uma taxa constante da produção acumulada de 104% até 50.000 unidades produzidas e de 58% de 50.000 a 5.000.000 unidades. Estes valores acompanham o cenário de crescimento mundial da produção das células a combustível tipo PEMFC, feito por Tsuchiya (2002) para os próximos 20 anos. Tomando-se o valor obtido para o reformador de etanol de $8.000,00 \text{ R}\$.kW_e^{-1}$, foi construída a Tabela 29 que mostra a evolução do custo de produção do reformador de etanol para diferentes índices de aprendizado (A) e quantidade acumulada de unidades produzidas de acordo com a equação 5.6. No gráfico da Figura 35 estão plotados os valores calculados na Tabela 29.

Tabela 29 – Custo em R\$ do reformador de etanol de acordo com a produção acumulada para diferentes índices de aprendizado.

Produção acumulada	Índice de aprendizado				
	A = 95%	A = 90%	A = 85%	A = 80%	A = 75%
	Custo R\$.kWe ⁻¹				
1	8000	8000	8000	8000	8000
40	6089	4566	3370	2440	1731
82	5774	4094	2848	1937	1285
167	5478	3675	2410	1540	956
340	5197	3298	2040	1225	712
693	4930	2960	1727	974	530
1414	4677	2656	1461	774	394
2885	4436	2383	1236	616	293
5887	4208	2138	1046	489	218
12011	3992	1919	885	389	162
24506	3787	1722	749	309	121
50000	3592	1545	633	246	90
79245	3472	1440	569	212	74
125594	3356	1343	510	183	61
199054	3243	1252	458	158	51
315479	3134	1167	411	136	42
500000	3029	1089	369	117	35
792447	2928	1015	331	101	29
1255943	2830	946	298	87	24
1990536	2735	882	267	75	19
3154787	2643	823	240	65	16
5000000	2555	767	215	56	13

Fonte: Elaboração própria

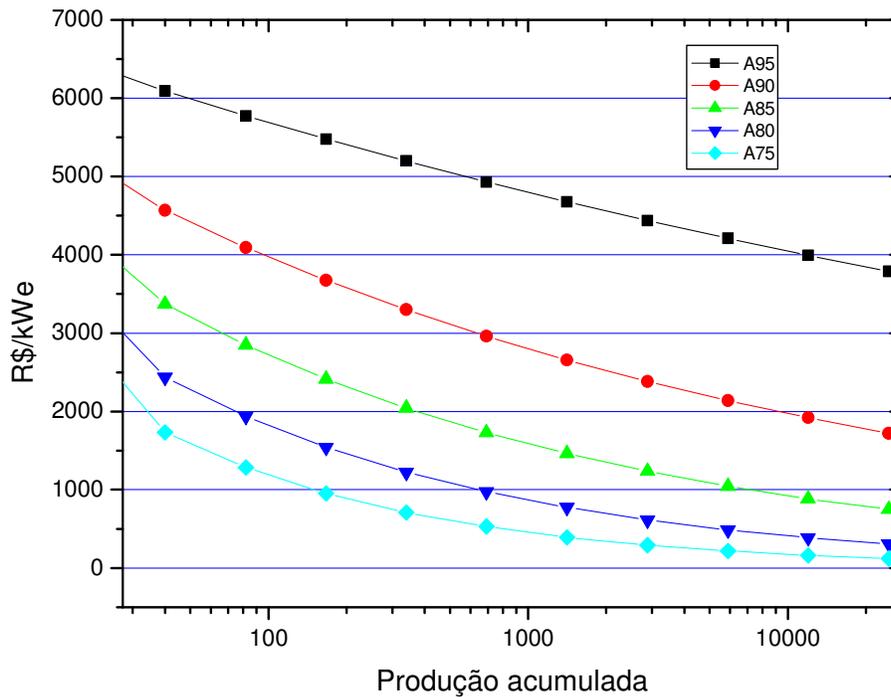


Figura 35 – Curvas de custo do reformador etanol ($R\$.kW_e^{-1}$) em função da produção acumulada para diferentes valores de índice de aprendizado.

b) Células a combustível.

A tecnologia das células a combustível tipo PEMFC mostra um mercado promissor para aplicações automotivas dadas suas características como partida rápida, baixa temperatura de operação, ausência de eletrólito líquido, etc. Tsuchya (2002), mostra um estudo sobre o custo dessas células, levando em conta a produção em grande escala para os próximos anos usando curvas de aprendizado.

O autor projeta alguns cenários para a produção em massa das células a combustível tipo PEM para aplicação veicular. O gráfico da Figura 36 mostra a tendência de redução do custo de produção para células tipo PEMFC com índice de aprendizado (A) de 82% e densidade de potência da célula de 2 a 4 $kW_e.m^{-2}$. O autor considera esses valores como um cenário médio de

evolução dessa tecnologia. O valor inicial de custo para a célula, utilizado pelo autor, foi de 2.000,00 US\$.kW_e⁻¹.

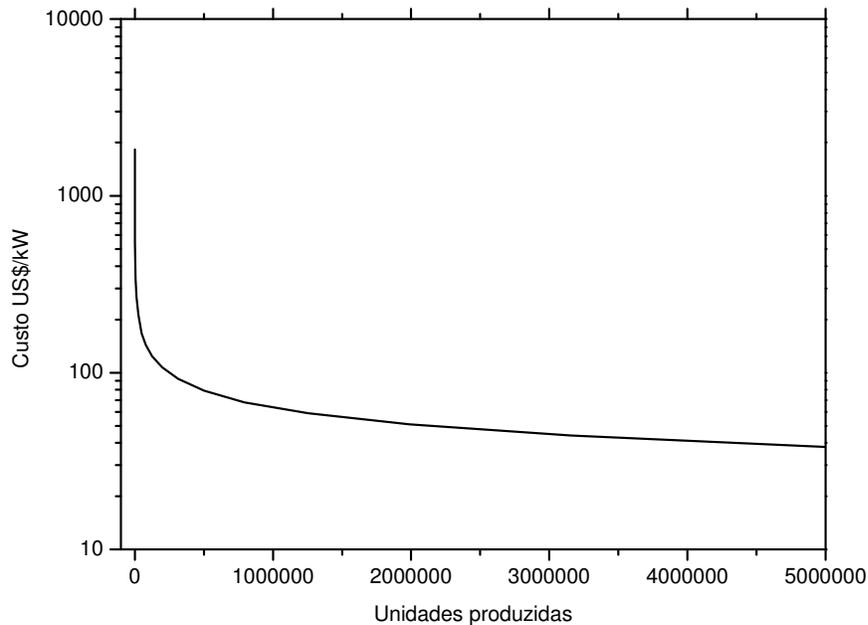


Figura 36 – Curva de aprendizagem do custo de produção de células a combustível tipo PEMFC

Fonte: Tsuchya, 2002

c) Conversor CC/AC

O terceiro componente importante a ser considerado no cálculo econômico do protótipo é o conversor CC/CA. Os conversores de tensão são dispositivos comerciais que tiveram grande evolução tecnológica nas últimas décadas. Seu custo varia de acordo com a potência, sendo o custo por kVA menor para grandes potências, conforme a Tabela 30, que mostra os valores médios desse dispositivo no mercado americano em 2001.

Tabela 30 – Custo do conversor de frequência

Capacidade inversor	< 1 kVA	1 – 10 kVA	10 – 100 kVA	> 100 kVA
Preço médio US\$.kVA ⁻¹	700 – 1200	550 – 950	550 – 750	530 – 650

Fonte: National Status Report, 2001

5.4.2. Composição de Custo do Protótipo

O conversor CC/CA utilizado no protótipo apresentou um custo de R\$ 1.400,00. A última célula a combustível tipo PEMFC adquirida pelo Laboratório de Hidrogênio apresentou um custo de 7.240,00. US\$.kW_e⁻¹. O custo para uma célula desse tipo, com potência de 1 kW_e, foi estabelecido, destarte, como R\$ 20.996,00. Os três principais componentes do protótipo totalizaram dessa forma o custo de R\$ 30.396,00. A Figura 37 mostra a composição percentual dos três principais componentes do protótipo em relação ao seu custo final.

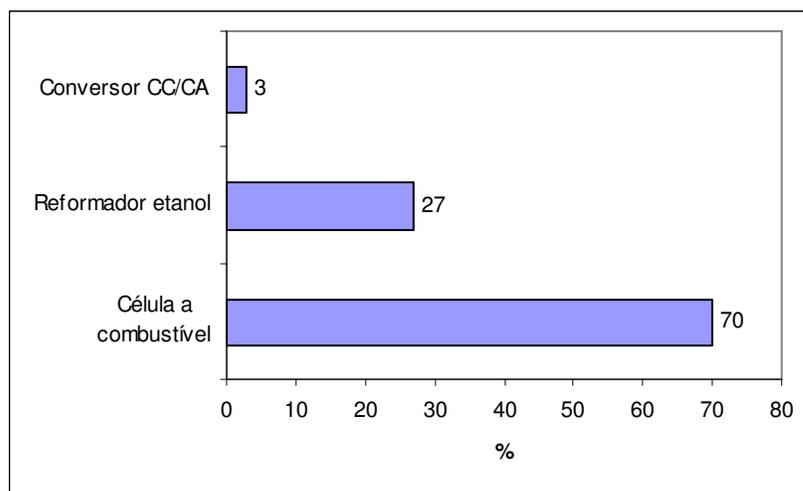


Figura 37 – Contribuição percentual dos principais componentes do protótipo no custo total.

5.4.3. Custo da Energia Elétrica Gerada pelo Protótipo

O custo da energia elétrica gerada por uma tecnologia leva em conta fatores como custo de capital, custo do combustível e custos de manutenção e operação. Para o cálculo do custo de

geração do protótipo, custos de manutenção e operação do mesmo não foram utilizados . O custo de capital do reformador de etanol foi tomado a partir das curvas de aprendizagem do gráfico da Figura 35.

O custo de geração de energia elétrica do protótipo foi calculado de acordo com a equação:

$$CEE = \frac{C_{prot} \cdot FRC}{PAE} + \frac{C_{comb}}{\eta_{conv} \cdot E} \quad (5.10)$$

onde:

CEE = custo da energia elétrica gerada (R\$.kWh⁻¹);

PAE = produção anual de eletricidade (kWh.ano⁻¹).

C_{prot} = custo protótipo (R\$).

FRC = fator de recuperação de capital .

C_{comb} = custo combustível (R\$.litro⁻¹);

η_{conv} = rendimento de conversão da tecnologia (η_{global});

E = conteúdo energético combustível – PCI (kWh.l⁻¹)

No caso do protótipo, o custo do combustível (C_{comb}) utilizado em todas as simulações foi o preço do álcool hidratado vendido nos postos, assim como o seu conteúdo energético (E).

O fator de recuperação de capital (FRC) para n anos e taxa de atratividade r , é dado por:

$$FRC = \frac{r(1+r)^n}{(1+r)^n - 1} \quad (5.10a)$$

Sendo o custo do protótipo calculado como a soma dos custos dos principais componentes já descritos anteriormente:

$$C_{prot} = C_{ref} + C_{cac} + C_{inv} \quad (5.10b)$$

C_{ref} = custo do reformador de etanol (R\$ 8.000,00)

C_{cac} = custo da célula a combustível (R\$ 20.996,00);

C_{inv} = custo do inversor de frequência (R\$ 1.400,00).

Para o cálculo do custo da energia elétrica produzida pelo protótipo, foram construídos 3 cenários com diferentes índices de aprendizado para a tecnologia do reformador de etanol ($A = 95\%$, $A = 90\%$ e $A = 80\%$) e eficiência global de conversão (η_{global}) do protótipo de 30, 40 e 45% (ver Tabela 31). Para a célula a combustível foi adotada a taxa de aprendizagem proposta por Tsuchya, 2002, descrita anteriormente ($A = 82\%$). O custo do inversor foi estimado constante como sendo 3% da soma dos custos do reformador e célula a combustível.

Tabela 31 – Cenários utilizados para a análise econômica.

	Índice de aprendizado (%) A	Eficiência global protótipo (%) η_{global}	Custo combustível (R\$.litro ⁻¹)
CENARIO 1	95	30	0,881
CENARIO 2	90	40	0,881
CENARIO 3	80	45	0,881

Fonte: Elaboração própria

Na análise econômica feita foi utilizada uma taxa de atratividade, $r = 10\%$, e vida útil do protótipo de 5 anos ($n = 5$) correspondendo a um fator de recuperação de capital, $FRC = 0,264$. A vida útil do reformador de etanol foi tomada como sendo a mesma da célula a combustível PEM utilizada.

A literatura consultada estima uma vida útil para as células tipo PEM em torno de 40.000 horas, ou aproximadamente 5 anos (Ellis, 2002; Barbir, 1996). Essa vida útil está associada principalmente ao desgaste de componentes, como a membrana de troca de prótons e os eletrodos.

No reformador de etanol, componentes críticos são os catalisadores e seus respectivos suportes. O reator, onde ocorre a reação de reforma, pode apresentar desgaste devido à alta temperatura em aços comuns, causando fragilização prematura e corrosão. No entanto, somente

com a operação continuada sob condições de carga real é que se pode estabelecer com maior precisão a vida útil de cada componente e a necessidade de manutenção do protótipo.

No gráfico da Figura 38 estão as curvas de custo de geração de energia elétrica do protótipo em função da produção acumulada do reformador de etanol obtidas a partir da Equação 5.10 que utilizou os valores descritos abaixo e os cenários descritos na Tabela 31.

$$PAE = 6570 \text{ kWh.ano}^{-1}.$$

$$FRC = 0,264 \text{ ano}^{-1}.$$

$C_{comb} = \text{R\$ } 0,881 \text{ l}^{-1}$ (preço médio do álcool hidratado para a região Sudeste no mês de abril de 2004).

$$E = 5,92 \text{ kWh.l}^{-1} (\text{PCI}_{\text{EtOH}}).$$

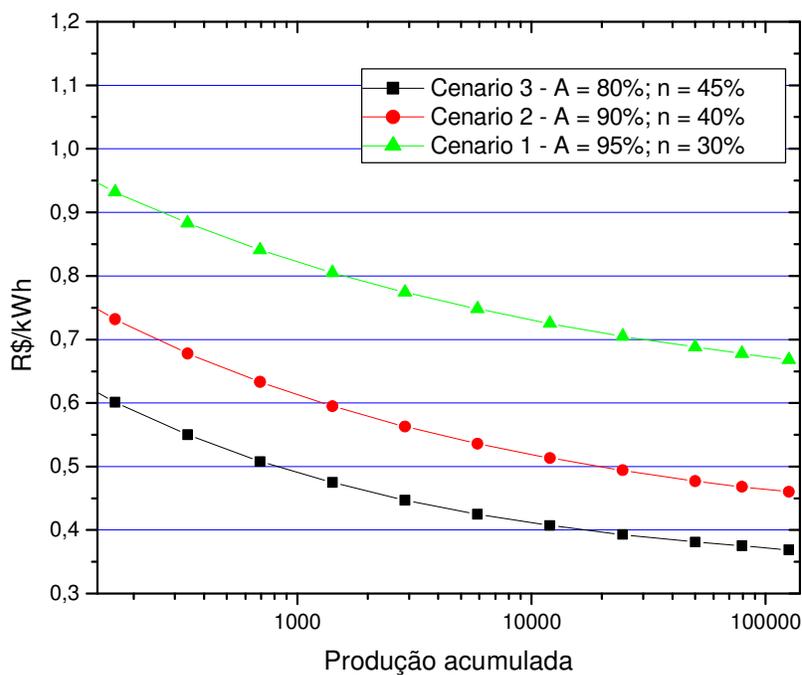


Figura 38 – Custo de geração do protótipo em função da produção acumulada do reformador de etanol para três cenários diferentes.

5.4.4. A Alternativa Apresentada pelo Protótipo para os Sistemas Isolados

5.4.4.1. Geração com Óleo Diesel

O custo médio de geração de energia elétrica com geradores a óleo diesel nos sistemas isolados do Estado do Amazonas, excetuando a capital Manaus, em 2000 foi de 0,34250 R\$.kWh⁻¹ sem o subsídio da Conta de Consumo de Combustível (CCC¹⁶). Com o valor subsidiado, o custo foi de 0,23411 R\$.kWh⁻¹. Há grande variação desse valor, pois sobre ele incide o custo do transporte do óleo diesel até a comunidade. O gráfico da Figura 39 mostra o histograma da distribuição do custo de geração em 82 comunidades isoladas do Estado do Amazonas. O custo varia de 0,0389 R\$.kWh⁻¹ em Puraquequara, comunidade próxima à Manaus, até 1,1708 R\$.kWh⁻¹ em Vila Campinas (Souza, 2000). O gráfico mostra que em torno 50% das ocorrências do custo de geração situa-se entre 0,1 e 0,15 R\$.kWh⁻¹ com CCC e em torno de 45% das ocorrências entre 0,25 e 0,30 R\$.kWh⁻¹ sem o subsídio da CCC.

¹⁶ Na legislação vigente, o principal mecanismo de subsídio explícito ao atendimento elétrico às localidades isoladas, supridas por geração termelétrica, é o da Conta de Consumo de Combustíveis (CCC-ISOL), que visa a compensar geradores térmicos nos sistemas isolados em que a opção hidrelétrica competitiva não seja viável, reduzindo os preços a serem pagos pelos consumidores locais e, de um certo modo, redistribuindo as vantagens do potencial hidrelétrico brasileiro por todo o território nacional. Esta conta tem seus recursos formados por pagamentos realizados por todos os consumidores do país, proporcionalmente à sua participação no mercado. São anualmente revistos e fazem parte dos custos a serem remunerados pelas tarifas reguladas. No caso dos sistemas isolados, a CCC reembolsa os geradores locais de uma parcela de seus custos com combustíveis fósseis no que estes excederem o chamado “equivalente hidráulico”, ou seja, a tarifa que se gastaria com uma geração hidrelétrica equivalente, valor estabelecido pela Aneel, hoje fixado em R\$25,12 MWh⁻¹.

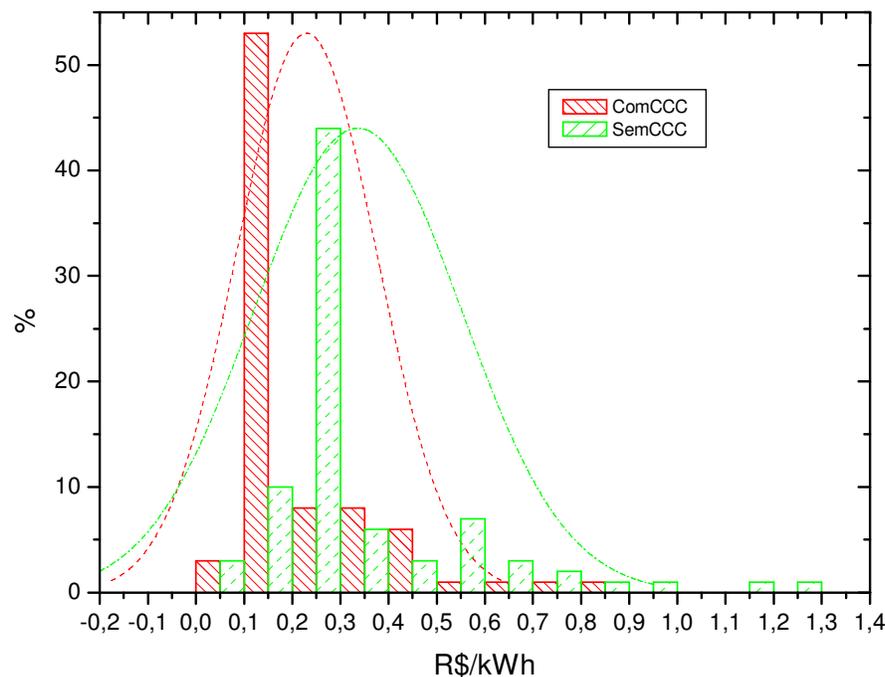


Figura 39 – Distribuição do custo de geração de energia elétrica com óleo diesel em 82 comunidades isoladas do Estado do Amazonas em 2000.

Fonte: Souza, 2000

O valor médio de venda do álcool na Região Norte no mês de abril de 2004 foi de 1,547 R\$.l⁻¹. No Estado do Amazonas foi de 1,347 R\$.l⁻¹. Com este último valor, o custo de geração de energia elétrica com o protótipo para o Cenário 2 ($A = 90\%$ e $\eta_{\text{global}} = 40\%$) e uma produção acumulada de 1.000 unidades do reformador de etanol (custo R\$ 2.800,00) é de 0,792 R\$.kWh⁻¹. Este custo de geração é competitivo em 4 localidades (Cametá, Japurá, Murituba e Campinas) que possuem custo de geração com óleo diesel sem CCC superior.

Caso se aplicasse o mesmo valor do subsídio da CCC ao álcool, seu preço seria reduzido para 0,632 R\$.l⁻¹, implicando um custo de geração do protótipo, para as mesmas condições anteriores, de 0,492 R\$.kWh⁻¹. Este valor abrange em torno de 20% da amostra (16 localidades)

que possuem custo de geração com óleo diesel sem CCC superior ao custo de geração do protótipo (linha tracejada vertical no gráfico da Figura 40).

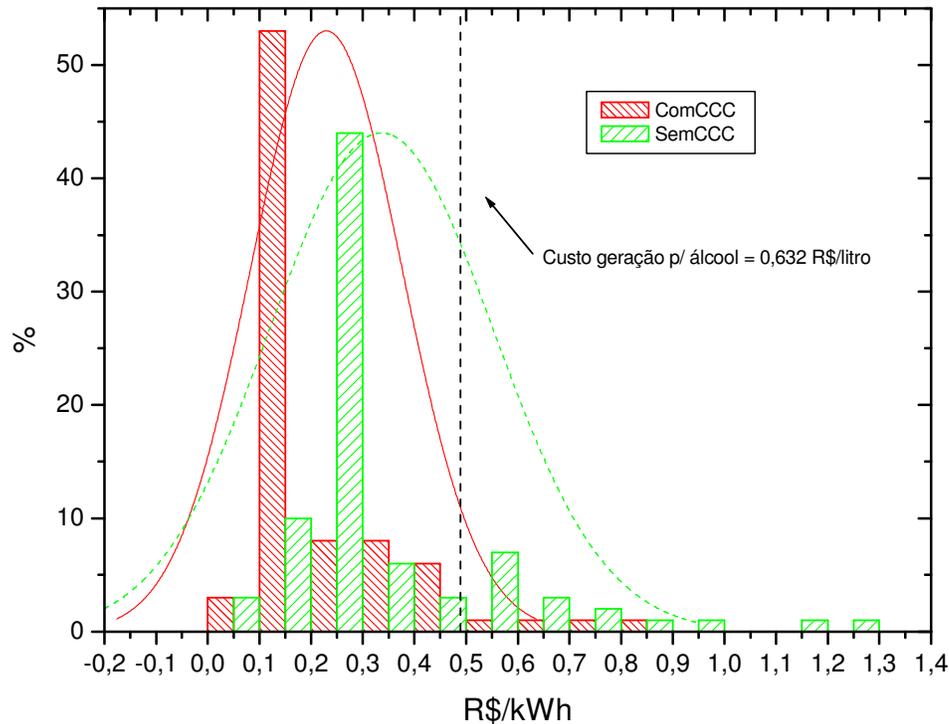


Figura 40 – Linha de corte na distribuição normal dos custos de geração a óleo diesel em comunidades isoladas do Estado do Amazonas.

Para atingir o custo médio de geração com óleo diesel de $0,34250 \text{ R}\$.kWh^{-1}$ no Estado do Amazonas sem o subsídio da CCC, com o custo de capital do protótipo em $2.620,00 \text{ R}\$.kW^{-1}$ (correspondendo a uma produção acumulada de 50.000 unidades) o custo do etanol deveria ser de $\text{R}\$ 0,56.l^{-1}$ (redução de 58,4% no preço do álcool vendido nos postos do Estado do Amazonas).

5.4.4.1. Geração de Energia Elétrica com Sistemas Fotovoltaicos

Os sistemas fotovoltaicos são também alternativa de geração distribuída de energia elétrica que vem sendo utilizada no atendimento de residências em sistemas isolados. O projeto Ribeirinhas, por exemplo, uma ação estratégica do Programa Nacional de Eletrificação Rural “Luz no Campo”, está voltado para o atendimento de 30 comunidades ribeirinhas na região Amazônica. Os sistemas que estão sendo instalados são de quatro tipos com diferentes potências. As características de cada sistema bem como seus custos estão descritos na Tabela 32.

Tabela 32 – Sistemas fotovoltaicos instalados no projeto Ribeirinhas

Características	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4
Potência de pico instalada (W)	75	150	225	525
Custo total incluindo instalação (US\$)	1.051	1.546	2.206	4.598
Custo potência instalada (US\$.kWp ⁻¹)	14.000	10.300	9.800	8.760
Produção anual de energia (kWh)	123,2	246,3	369,5	862
Custo produção energia (US\$.kWh ⁻¹)	1,577	1,082	1,050	0,923

Fonte: Nascimento et al., 2003

O custo médio de geração desses sistemas é de 1,158 US\$.kWh⁻¹ ou 3,3582 R\$.kWh⁻¹ (1 US\$ = R\$ 2,90). A comparação do custo de geração do protótipo foi feita com base no custo do etanol de 1,347 R\$.l⁻¹ no Estado do Amazonas e as variáveis do Cenário 2 ($A = 90\%$ e $\eta_{\text{global}} = 40\%$). Para uma produção anual de energia elétrica de 4.380 kWh (12 horas.dia⁻¹) do protótipo, obteve-se os respectivos custos de capital do protótipo e produção acumulada (ver Tabela 33) para se atingir os custos de geração dos sistemas fotovoltaicos citados.

Tabela 33 – Custo de capital e de produção acumulada do protótipo

	Custo Capital R\$.kW ⁻¹	Produção acumulada do protótipo P
SISTEMA 1	16.726,00	52
SISTEMA 2	8.513,00	4.427
SISTEMA 3	7.983,00	6.758
SISTEMA 4	5.876,00	50.743

5.4.5. Comparação do Protótipo com as Tecnologias Tradicionais de Geração de Energia Elétrica em GD.

Os motores de combustão interna (MCI) são uma das mais utilizadas tecnologias de geração distribuída principalmente os geradores a óleo diesel.

Na comparação feita a seguir o custo de geração de energia elétrica para algumas tecnologias é calculado de acordo com a Equação 5.10. Esse custo é comparado então com o protótipo no gráfico da Figura 41, em função da variação do custo de capital do mesmo utilizando o Cenário 2 anteriormente descrito. Os dados utilizados para as variáveis da Equação 5.13 para cada tecnologia encontram-se na Tabela 34.

Tabela 34 – Valores adotados para a confecção do gráfico da Figura 41.

Tecnologia	Eficiência da Conversão %	Conteúdo energético do insumo ⁽¹⁰⁾	Custo Capital R\$.kW ⁻¹	Custo insumo	Custo Geração da Energia Elétrica R\$.kWh ⁻¹
MCI diesel					
Caso 1 (1500 rpm)	29,9 ⁽⁶⁾	9,87 kWh	2.400	1,367 ⁽¹⁾ R\$.l ⁻¹	0,5513
Caso 2 (3000 rpm)	35,3 ⁽⁷⁾	(35,52 MJ).l ⁻¹			0,4818
MCI gasolina	21,1 ⁽⁸⁾	8,95 kWh	1.500	1,874 ⁽²⁾ R\$.l ⁻¹	1,0526
		(32,22 MJ).l ⁻¹			
MCI GN	35	10,05 kWh	2.700	0,964 ⁽³⁾ R\$.m ⁻³	0,3825
		(39,35MJ).m ⁻³			
Protótipo (Etanol)	40	5,92 kWh		0,881 ⁽⁴⁾ R\$.l ⁻¹	1,595 a 0,415
Cenário 2		(23,47 MJ).l ⁻¹			
Microturbina GN	25	10,05 kWh	2.700	0,964 R\$.m ⁻³	0,4922
		(39,35 MJ).m ⁻³			

Notas: (1), (2), (3), (4) Preço em Abril/2004 na região sudeste. Fonte Site ANP; (6), (7), (8) Fonte: Muselli, 1999; (10) Poder Calorífico Inferior.

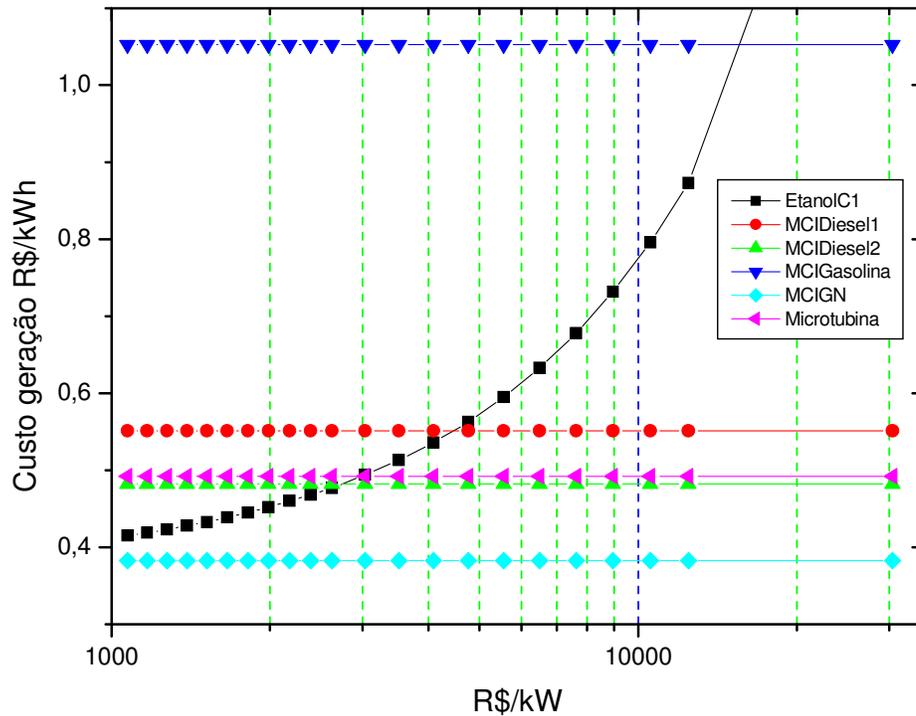


Figura 41 – Variação do custo de geração em função do custo de capital do protótipo, em comparação com outras tecnologias de geração.

Fonte: Elaboração própria com base nos dados da Tabela 34.

O gráfico da Figura 41 mostra que o valor do custo de capital do protótipo deve ser inferior a 16.900,00 R\$.kW_e⁻¹ para ser competitivo com um MCI a gasolina operando com a eficiência especificada na Tabela 34. Este valor corresponde a uma produção acumulada de 58 unidades do protótipo (Cenário 2). No mesmo cenário, o valor competitivo do custo de capital do protótipo para a geração com óleo diesel está em 4.460,00 R\$.kW⁻¹ (diesel 1) e 2.730,00 R\$.kW⁻¹ (diesel 2) que correspondem a produções acumuladas de 258.000 e 6.500.000 unidades, respectivamente. Já para a microturbina gerando com gás natural, o valor do custo de capital competitivo do protótipo está em 3.000,00 R\$.kW_e⁻¹ que corresponde à produção acumulada de 3.500.000 unidades.

No caso do MCI operando com gás natural, o protótipo não encontra competitividade para o cenário utilizado, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 41. Para atingir o custo de geração daquela tecnologia, o custo do etanol deve ser inferior a $0,5928 \text{ R}\$.l^{-1}$ admitindo o custo de capital do protótipo de R\$ 3289,00 ($P = 1.000$, $A = 80\%$ e $\eta_{\text{global}} = 40\%$), 33% inferior ao preço atual.

5.4.6. Comparação do Custo de Geração do Protótipo com o Custo da Energia Elétrica da Concessionária.

Nessa análise procurou-se verificar a competitividade do custo de geração do protótipo com o preço de algumas classes tarifárias de energia elétrica.

O preço da energia elétrica cobrada pela concessionária da região de Campinas para as diversas classes tarifárias encontra-se na Tabela 35. Nela vê-se que as maiores tarifas são para os consumidores da tarifa verde, no horário de ponta, e para os consumidores residenciais não enquadrados como baixa renda.

No caso da tarifa verde para o horário de ponta (das 18 às 21h) o valor varia de $0,80382 \text{ R}\$.kWh^{-1}$ a $0,82285 \text{ R}\$.kWh^{-1}$ (período úmido e seco, respectivamente). Um consumidor industrial que necessitasse operar nesse horário poderia optar gerar energia elétrica com etanol. Para atingir esse custo de geração, o custo de capital do protótipo deve ser inferior a R\$ 12.824,00 correspondendo a uma produção acumulada do reformador de etanol de 239 unidades (cenário 2). Admitindo-se o mesmo cenário, produção acumulada de 1.000 unidades ($C_{\text{prot}} = 5.500,00 \text{ R}\$.kW_e^{-1}$) e $PAE = 7.884 \text{ kWh}$ o preço do álcool pode chegar até $1,512 \text{ R}\$.l^{-1}$ (preço superior ao atual preço do óleo diesel).

Tabela 35 – Preço das tarifas praticadas pela CPFL em abril/2004

HOROSAZONAL								
	Demanda R\$.kW ⁻¹		Consumo R\$.MWh ⁻¹				Ultrapassagem R\$.kW ⁻¹	
	Ponta	Fora Ponta	Período seco		Período úmido		Ponta	Fora Ponta
			Ponta	Fora Ponta	Ponta	Fora Ponta		
Azul								
Média	25,739	8,272	195,385	108,527	177,621	96,504	77,216	24,821
Verde								
Média	-	10,57	822,85	113,33	803,82	100,64	31,72	
Grupo A Convencional								
	Consumo R\$.MWh ⁻¹		Demanda R\$.kW ⁻¹		Ultrapassagem R\$.kW ⁻¹			
Média	153,48		16,11		48,33			
Grupo B					Consumo R\$.MWh⁻¹		Desconto	
Residencial - Monofásico / Bifásico / Trifásico					327,01			
Baixa Renda - Mono <= 220 kWh - Carga <= 6,2 kW								
0 a 30 kWh					111,23		65,99	
31 a 100 kWh					190,69		41,69	
101 a 200 kWh					286,01		12,54	
201 a 220 kWh					317,79		2,82	
> 220 kWh					317,79		2,82	
Rural					176,64			
Cooperativa de Eletrificação Rural					132,51			
Serviço Público de Irrigação					162,46			
Não Residencial / Rural					295,49			

Fonte: CPFL, 2004

5.4.7. Sensibilidade do Custo de Geração do Protótipo em Relação à Variação do Preço do Etanol.

O preço médio do álcool hidratado, segundo levantamento da Agência Nacional do Petróleo nas unidades distribuidoras do Estado de São Paulo, no mês de abril de 2004, foi de 0,5495 R\$.l⁻¹. O preço ao consumidor foi, em média, de 0,751 R\$.l⁻¹. Entre fevereiro de 2003 e fevereiro de 2004, o preço do álcool hidratado nas unidades produtoras de São Paulo apresentou redução média acumulada de 57,5% (ANP, 2004) (ver Tabela 36).

Tabela 36 – Variação do preço do álcool hidratado nas unidades produtoras do Estado de São Paulo.

Mês/Ano	R\$.l ⁻¹	Varição
Fevereiro/2003	0,87662	9,2
Março/2003	0,85781	-2,1
Abril/2003	0,84026	-2,0
Maió/2003	0,74522	-11,3
Junho/2003	0,57624	-22,7
Julho/2003	0,47643	-17,3
Agosto/2003	0,59960	25,9
Setembro/2003	0,57670	-3,8
Outubro/2003	0,50529	-12,4
Novembro/2003	0,52776	4,4
Dezembro/2003	0,60818	15,2
Janeiro/2004	0,56113	-7,7
Fevereiro/2004	0,37262	-33,6
Variação acumulada (Fev/2003 a Fev/2004)	-0,24189	-57,5

Fonte: ANP, 2004

O gráfico da Figura 42 mostra a variação do custo da energia elétrica produzida pelo protótipo em função da produção acumulada do mesmo para dois valores de preço do etanol: 0,87662 R\$.l⁻¹ (C1) e 0,37262 R\$.l⁻¹ (C2). Para uma produção acumulada de 10.000 unidades, o custo de produção de energia elétrica variou de 0,490 R\$.kWh⁻¹ a 0,280 R\$.kWh⁻¹.

5.4.8. Comparação do Custo de Geração de Hidrogênio a Partir do Etanol com Outras Formas de Geração.

Nessa etapa, o custo de produção em R\$.kg⁻¹ do hidrogênio com o reformador de etanol do protótipo foi comparado com o custo de geração por outros processos (reforma GN, eletrólise com energia elétrica de diferentes fontes e oxidação parcial não catalítica – OPNC).

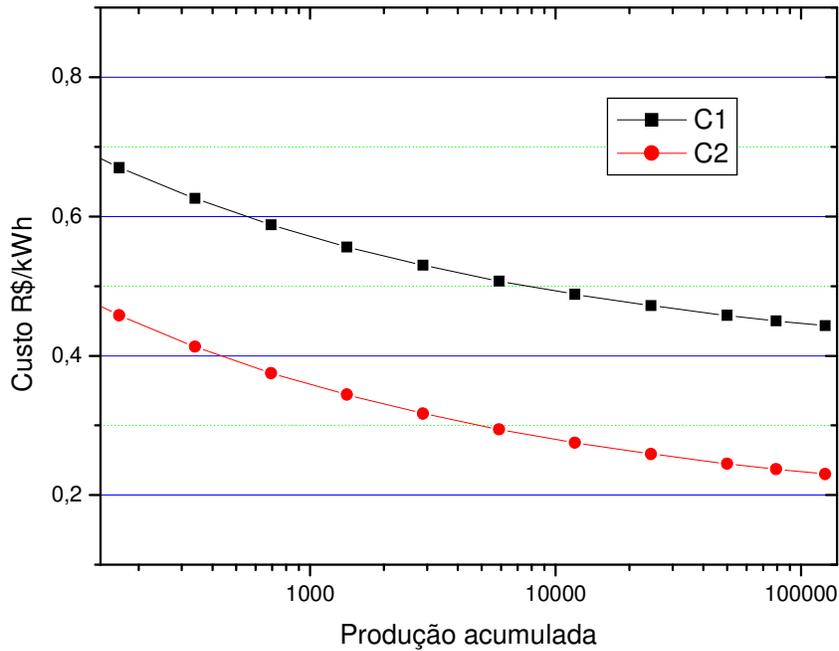


Figura 42 – Curvas de sensibilidade do custo de geração do protótipo em função da produção acumulada e da variação do preço do etanol.

O custo de produção de hidrogênio segundo Ferreira et al. (2003) é calculado por:

$$C_H = \frac{C_{cap} \cdot FRC + C_{EE}}{PAH} \quad (5.11)$$

onde:

C_H = Custo hidrogênio em R\$.kg⁻¹

C_{cap} = Custo capital do reformador ou eletrolisador (R\$)

C_{EE} = Custo anual da energia elétrica em (R\$.ano⁻¹).

PAH = Produção anual de hidrogênio (kg.ano⁻¹).

O custo de capital de uma planta de eletrólise é fortemente vinculado à capacidade de produção da mesma. A Tabela 37 mostra o custo de capital de plantas de eletrólise para várias capacidades de produção de hidrogênio.

Tabela 37 – Custo de capital para planta de eletrólise

Capacidade de produção ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	Custo de capital da planta ($\text{US}\$. \text{kW}^{-1}$)
1.000	1.100,00
4.000	800,00
10.000	600,00
20.000	500,00
30.000	479,00
40.000	478,00
50.000	477,00

Fonte: Ferreira et al. 2003

Para comparação do custo de geração do hidrogênio através da eletrólise e através da reforma do etanol, foram utilizados os parâmetros da planta de geração eletrolítica de H_2 do Laboratório de Hidrogênio. Ela é composta por um eletrolisador com capacidade de produção de 1 Nm^3 ($0,091 \text{ kg.H}_2$) de hidrogênio por hora. As características da planta encontram-se na Tabela 38 (Planta 1). Essa planta foi adquirida por um valor alto e possui um rendimento de conversão baixo. Por isso, a título de comparação, foi utilizado os parâmetros de uma planta com alta eficiência (Planta 2) adotando o custo de capital da Tabela 38.

Tabela 38 – Custo da geração de hidrogênio por eletrólise

Parâmetros	Planta 1	Planta 2
Potência eletrolisador ($\text{kWh} \cdot \text{Nm}^{-3} \text{H}_2^{-1}$) – P	6,58	4,20
Eficiência eletrolisador (%)	54	84
Custo capital eletrolisador (R\$) – C_{cap}	29.000	3.200
Produção anual de H_2 (kg) – PAH	717	717
Custo energia elétrica (R\$. kWh^{-1}) – C_{EE}	0,0965 ⁽¹⁾ 0,11333 ⁽²⁾	0,0965 0,11333
Custo hidrogênio produzido (R\$. kg^{-1}) – C_H	16,440 17,664	5,497 6,278
Custo hidrogênio produzido (US\$. kg^{-1}) – C_H	5,670 6,091	1,896 2,165

(1) Valor médio da tarifa azul período úmido fora de ponta cobrada pela CPFL em abril/2004. (2) Valor médio da tarifa verde período seco fora de ponta cobrada pela CPFL em abril/2004.

Para cálculo do custo de geração de hidrogênio com o reformador de etanol foram feitas duas simulações. No caso 1, para uma produção acumulada do reformador 1.000 unidades correspondendo a um custo de capital de R\$ 5.500,00, tendo por base do índice de aprendizado o cenário 2 ($A = 90\%$). No caso 2, a evolução do custo de capital do reformador para mesma produção acumulada com $A = 80\%$. Outros parâmetros utilizados na equação 5.11 encontram-se na Tabela 39.

Tabela 39 – Custo de geração de hidrogênio por reforma do etanol

Parâmetros	Caso 1	Caso 2
Capacidade do reformador (Nm^3h^{-1}) – P	01	01
Eficiência do reformador $\eta_{\text{reformador}}$	69%	69%
Custo capital reformador (R\$) – C_{cap}	5.500,00	866,00
Produção anual de H_2 (kg) – PAH	717	717
Custo etanol ($\text{R}\$.l^{-1}$)	0,881	0,881
Custo hidrogênio produzido ($\text{R}\$.kg^{-1}$) – C_H	7,286	5,775
Custo hidrogênio produzido ($\text{US}\$.kg^{-1}$) – C_H	2,512	1,991

No gráfico da Figura 43 é comparado os valores calculados nas Tabela 38 e Tabela 39 com os valores de mercado apurados em estudo de Padró (1999).

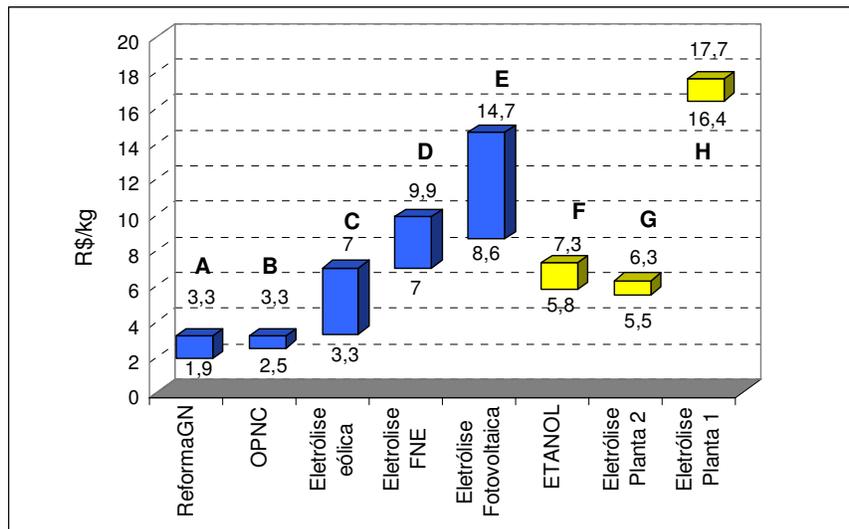


Figura 43 – Custo de produção de hidrogênio por diferentes tecnologias.

Fonte: Barras A, B, C, D e E. (Padró, 1999). Barras F, G, H elaboração própria baseada na Tabela 39 (F), Tabela 38 (G e H). OPNC: oxidação parcial não catalítica; FNE: fonte não especificada.

Capítulo 6

6. Análise dos Resultados

Análise técnica

O reformador de etanol apresentou uma eficiência de conversão para o catalisador utilizado de 89,7% (equação 5.2). A eficiência obtida, para esse tipo de catalisador ficou dentro dos valores reportados na literatura (Breen, 2002).

A eficiência global η_{global} obtida no protótipo desenvolvido mostra, de acordo com o gráfico da Figura 31, ser superior a algumas máquinas térmicas, como o motor Stirling e os motores de combustão interna a gasolina. A eficiência do protótipo situa-se na faixa das microturbinas e turbinas que funcionam em ciclo simples.

A eficiência global (η_{global}) obtida no protótipo foi afetada negativamente pela eficiência do conversor CC/CA. A eficiência desse dispositivo geralmente é baixa para pequenas potências. Para potências maiores, a eficiência está entre 90 e 95%. Isto elevaria a eficiência global do protótipo para cerca de 38%.

Conforme citado no item 5.3.2., o protótipo não apresentou emissões de gases tipo SO_x ou NO_x . As emissões apresentadas pelo protótipo no gráfico da Figura 33, detectadas na análise cromatográfica, mostram uma quantidade razoável de metano (CH_4) no gás de síntese. No mesmo gráfico, nota-se que as emissões desse gás no reformador de etanol, em comparação à reforma do

gás natural é 38% superior. Sua presença em tal quantidade no reformador de etanol, se deve, em parte, a baixa seletividade do catalisador utilizado para essa substância. O metano é um gás que tem um potencial de aquecimento global (GWP) 23 vezes superior ao CO₂ e além disso, ao contrário do último, o metano não é utilizado pela cana-de-açúcar durante o seu processo de crescimento, representando, assim, um aumento da concentração desse gás na atmosfera.

A quantidade de CO emitida, apesar de satisfazer as especificações da célula a combustível utilizada, mostraram-se 40% superiores às tecnologias de GD apresentadas no gráfico da Figura 32. De fato, muitas dessas tecnologias possuem catalisadores para o CO na saída dos gases que são emitidos para a atmosfera. Dispositivo semelhante pode ser utilizado no protótipo o que reduziria a emissão de CO à níveis inferiores aos registrados (poderiam praticamente ser eliminados).

A quantidade de dióxido de carbono (CO₂) emitida pelo protótipo ficou próxima das quantidades observadas em outras tecnologias de GD (ver Figura 32). No entanto, a emissão de CO₂ por parte do protótipo não contribui para o aumento da concentração desse gás na atmosfera já que o etanol utilizado é de origem renovável.

Análise econômica

A aplicação das curvas de aprendizado ao reformador de etanol desenvolvido mostrou que para diminuir à metade seu custo inicial é necessária a produção de 11.700 unidades para um índice de aprendizado $A = 95\%$, 95 unidades para $A = 90\%$ e 20 unidades se $A = 85\%$.

O custo de capital de 1.500 US\$.kW⁻¹ é um valor usualmente indicado para uma tecnologia nova ser competitiva com as opções atuais. Para o protótipo atingir este valor, é necessário a produção de 384.000 unidades com índice de aprendizado $A = 85\%$ e 11.430 unidades para $A = 80\%$.

Em relação aos sistemas fotovoltaicos utilizados em comunidades isoladas no projeto Ribeirinhas, a tecnologia do protótipo apresenta custo de produção inferior aos sistemas

apresentados na Tabela 33 quando o mesmo apresentar custo de capital inferior a 5.876,00 R\$.kW⁻¹ (2.000 R\$.kW⁻¹) para o preço do etanol de 1,347 R\$.kWh⁻¹ correspondendo a uma produção acumulada de 42.000 unidades (A = 90%) e 152 unidades (A = 80%). No caso do custo do etanol ser vendido por 0,632 R\$.l⁻¹, com custo de capital do protótipo de R\$ 3290,00 (P = 1000, A = 80%), o custo de produção será de 0,399 R\$.kWh⁻¹ (6,7 vezes inferior ao custo da energia elétrica produzida pelo sistema 4 da Tabela 32).

O óleo diesel é um combustível com alto conteúdo energético (1,7 vezes maior que o etanol) por unidade volumétrica e por peso (ver Tabela 15). Além disso, a centenária tecnologia de geração de energia elétrica com motores a diesel está extremamente consolidada, apresentando dessa forma, custos de capital baixos e, no Brasil, este combustível conta com preço subsidiado já que praticamente todo o transporte no país é feito com uso desse combustível. Essas características colocam os geradores a diesel num patamar difícil de ser alcançado por outras tecnologias de GD quanto ao custo de geração.

Os geradores a óleo diesel são a tecnologia de GD mais disseminada, tanto nos sistemas isolados como em geração de emergência, ou geração para suprir demanda na ponta em indústrias. No entanto, é um dos sistemas mais poluentes, como pode ser visto nos gráficos do item 3.5.3. A substituição desses sistemas de geração de energia elétrica por geradores baseados em células a combustível utilizando reforma de etanol, mostra grandes ganhos ambientais quanto às emissões evitadas.

Para 2004, a produção prevista de energia elétrica nos sistemas isolados do Estado do Amazonas (exceto a capital) é de 722.625 MWh. Isto corresponde a um consumo aproximado de 199,7 milhões de litros de óleo diesel gerando 470.000 toneladas de CO₂ (ELETROBRAS, 2004). A substituição do óleo diesel para geração de energia elétrica nos sistemas isolados, pela tecnologia apresentada pelo protótipo, possui vantagens como:

- Diminuição da dependência de óleo diesel importado, já que a produção nacional não é suficiente para a demanda interna (déficit de 14% em 2002);

- Utilização de um combustível que pode já estar disponível no local ou que poderá ser cultivado como por exemplo a cana-de-açúcar (microdestilarias de álcool) fortalecendo a economia local;
- Sensível diminuição das emissões de gases como CO (NO_x e SO_x eliminados) e material particulado (MP₁₀).
- O etanol é menos agressivo ao ambiente que o óleo diesel no caso de vazamentos em rios e igarapés;
- A emissão de dióxido de carbono no processo de reforma não contribui para o efeito estufa.

Este último aspecto pode ser uma fonte de recursos para o país e para implantação de um programa de substituição do óleo diesel pelo etanol através do mercado internacional de crédito de carbono, o que poderia facilitar o financiamento da tecnologia proposta neste trabalho.

Capítulo 7

7. Conclusões e recomendações para trabalhos futuros

A pesquisa desenvolvida no Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP, apresentada neste trabalho de tese, é pioneira no Brasil e conta com muito pouco desenvolvimento no mundo em relação a sistemas integrados de reforma de etanol com célula a combustível.

O experimento mostrou a viabilidade técnica da reforma do etanol para produção de hidrogênio com a qualidade necessária para o uso em uma célula a combustível tipo membrana de troca de prótons (PEMFC).

A conversão do etanol no reformador em um gás rico em hidrogênio, nas condições nas quais foi realizado o experimento, atingiu uma eficiência muito boa. O sistema de purificação utilizado mostrou também ser eficiente, já que cumpriu sua principal função, que era de manter o nível de monóxido de carbono dentro das especificações da célula a combustível.

A viabilidade econômica determinada no trabalho envolveu o custo de produção da energia elétrica pelo protótipo e o custo de produção do hidrogênio pelo reformador. Em ambos os casos o estudo mostrou que deve haver uma redução significativa do custo de capital do protótipo para colocá-lo no patamar competitivo em relação às outras tecnologias analisadas.

Quando comparado aos sistemas fotovoltaicos, a redução que deve acontecer no custo de capital do protótipo não é tão significativa, pois os sistemas fotovoltaicos ainda possuem custos

elevados de capital. Para outras tecnologias já consolidadas técnica e economicamente no mercado como os motores de combustão interna, a redução de custo de capital do protótipo através da produção em massa deve ser bem maior.

Um fator também importante na análise econômica, além dos ganhos de aprendizagem na construção, é que há ganhos relacionados à capacidade da planta de geração. Unidades maiores produzem energia elétrica com custo menor.

Para a GD, especialmente a geração localizada dentro de regiões urbanas, a tecnologia de reforma do etanol com utilização de célula a combustível apresenta vantagens como:

- Diminuição considerável de ruídos.
- Diminuição considerável das emissões de gases como os óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_2) e material particulado (PM_{10}).
- Fácil acesso ao combustível;

No geral, o desenvolvimento da tecnologia de reforma de etanol no país traz vantagens como:

- Diminuição da dependência do petróleo;
- Diminuição da poluição;
- Novo nicho de mercado para o etanol como fonte de hidrogênio para células a combustível tanto na geração estacionária de energia como em veículos;
- Desenvolvimento de uma tecnologia nacional, já que o reformador de etanol desenvolvido conta com alto nível de nacionalização dos componentes utilizados.

Cabe ressaltar também que um dos objetivos da pesquisa foi a utilização de componentes e materiais – catalisadores por exemplo – que sejam disponíveis comercialmente e que tenham baixo custo, visando também o futuro desenvolvimento dessa tecnologia em escala comercial.

Os temas abordados na tese – geração distribuída de energia elétrica, a tecnologia de células a combustível e o processo de reforma do etanol – são, por si só, amplos e cada um pode

sozinho, ou em conexão, gerar muitos estudos complementares. A seguir são feitas algumas recomendações para trabalhos futuros.

Quanto ao protótipo de geração de energia elétrica:

- Testar novos catalisadores mais seletivos para o CH₄.
- Testar a estabilidade a longo prazo dos catalisadores utilizados.
- Levantar os custos de manutenção do protótipo através da sua operação em regime contínuo.
- No longo prazo, substituir a célula a combustível tipo PEMFC, por uma célula a combustível para que se possa utilizar a reforma interna do etanol (MCFC ou SOFC);

Quanto ao estudo sobre a utilização do etanol como fonte de hidrogênio:

- Prospectar outros nichos onde a tecnologia de reforma de etanol possa ser utilizada com vantagem.
- Contabilizar o potencial de créditos de carbono que poderia ser conseguido com a substituição da geração de óleo diesel nos sistemas isolados pela geração de energia elétrica com o protótipo.

Referências

- ACKERMANN, T., GÖRAN, A., SÖDER, L., Distributed generation: a definition. *Electric Power Systems Research* 57 (2001) 195-204.
- ANEEL (2000) Agência Nacional de Energia Elétrica. Referência disponível na internet: www.aneel.gov.br
- ANEEL (2000) Cenários. Modulo V: Regulação dos Setores elétrico e de Gás Natural p. 304.2000.
- ANP Relatório Mensal de Acompanhamento do Mercado. Núcleo de Defesa da Concorrência do Abastecimento – NDC. Fev/2004. Disponível na Internet em 01/05/2004 no endereço www.anp.gov.br .
- ANFAVEA Anuário Estatístico da Indústria Automobilística Brasileira 2003. Referência disponível da internet dia 06/01/2004 as 15h45min em www.anfavea.com.br
- APPLEBY, A. J. Characteristics of Fuel Cell Systems. In: BLOMEN, L. J. M. J., MUGERWA, M. N. *Fuel Cell Systems* New York: Plenum Press, 1993. 614p.
- AUSUBEL, J. H. Can Technology Spare the Earth? *American Scientist* 84 (2): 166-178, 1996
- BARBIR, F., GÓMEZ, T. Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *International Journal Hydrogen Energy*. International Association for Hydrogen Energy. Elsevier Science Ltd. Vol. 21, nº. 10 p. 891-901, 1996.
- BAUEN, A.; HART, D. Assessment of the enviromental benefits of transport and stationary fuel cells *Journal of Power Sources* Vol. 86, pgs. 482-494 Março/2000
- BAYER Catálogo de Produtos. Bayer do Brasil S. A., 1980
- BEN (2003) Balanço Energético Nacional 2003. Ministério das Minas e Energia. Brasília, 2003. 154 p.

- BERMANN, C. A perspectiva da sociedade brasileira sobre a definição e implementação de uma política energética sustentável – uma avaliação da política oficial. In: *Concepções de uma política energética sustentável do Seminário Internacional Fontes alternativas de energia e Eficiência energética – opção para uma política energética sustentável no Brasil* – Câmara do Deputados, Brasília, DF, 18-20 de junho de 2002.
- BLUESTEIN, J. Environmental Benefits of Distributed Generation Energy and Environmental Analysis, Inc. Referência disponível na internet às 8h 13 min de 10/10/2002 em <http://www.rapmaine.org>
- BREEN, J.P.; BURCH, R. & COLEMAN, H.M.; “Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications”, *Applied Catalysis B*, vol. 39, pp. 65-74, 2002;
- BROWN, M. A., LEVINE, M. D., SHORT, W. KOOMEY, J. G. Scenarios for a clean energy future . *Energy Policy* 29 (2001) 1179-1196
- CALIFORNIA ENERGY COMMISSION. Informação disponível na internet em 21/05/2004 no site <http://www.energy.ca.gov/distgen/equipment/equipment.html>.
- CAMPBELL, C. J., Forecasting Global Oil Supply 2000-2050. Huppert Center Newsletter #2002/3. M. King Huppert Center for Petroleum Supply Studies. Petroleum Engineering Department. Colorado School of Mines. Golden CO.
- CAMARGO, J. C. A alternativa da geração distribuída de energia elétrica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA, 9, 2002, Rio de Janeiro: Anais... Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Planejamento Energético, 2002. v. 4, p. 1748-1753.
- COOPERS & LYBRAND Projeto de Reestruturação do Setor Elétrico Brasileiro, relatório consolidado etapa IV-1, vol. 1, Sumário executivo, junho 1997.
- DOE – Department of Energy. Fuel Cell Handbook. 5ª edição. EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation. Morgantown, West Virginia, EUA, 352 p. 2000.
- DONDI, P. et al Network integration of distributed power generation. *Journal of Power Sources* 106 (2002) 1-9.
- DPCA The Distributed Power Coalition of America, 2002 Referência disponível na internet 16/09/2002 as 09h42min. <http://www.distributed-generation.com/dpca/what.html>

- DUANE, M.B.; ARIFF, G.D.; JAMES, B.D.; LETTOW, J.S.; THOMAS, C.E.; KUHN, R.C.;
 "Cost and performance comparison of stationary hydrogen fueling appliances: Task 2
 Report". DirectedTechnologies, Inc. 2002, www.directedtechnologies.com
- DUFOUR, A. U. Fuel cells – a new contributor to stationary power *Journal of Power Sources* 71
 (1998) 19-25.
- ELLIS, M. W. F. *Fuel Cells for Building Applications*. American Society of Heating,
 Refrigerating and Air – Conditioning Engineers, Inc. Atlanta, Georgia. EUA, 2002, 120 p.
- ELETRONBRAS Plano de Operação para 2004 Sistemas Isolados. Grupo Técnico Operacional da
 Região Norte – GTON/CTP – 002/2004.
- GREENE N. HAMMERSCHLAG, R. Small and Clean is Beautiful: Exploring Small and Clean
 Is Beautiful; Exploring the Emissions of Distributed Generation and Pollution Prevention
 Policies *The Electricity Journal*, Volume 13, N 5, June 2000, Páginas 50-60
- FCE 2002 *Fuel Cell Energy* Informação disponível na Internet às 11h30min 17/12/2002 no
 endereço: http://www.fce.com/dfc_comm.pdf
- FERREIRA, F.P.F.; SILVA, E.P.; MARIN NETO, A.J.; APOLINÁRIO, F.R.; "Sistema de
 Armazenamento de Energia Elétrica Utilizando Células a combustível Para Uso Industrial",
 Proceedings do V CLAGTEE, in press, 2003.
- FISHTIK, I, ALEXANDER A., DATTA, R., GEANA, D. (2000). "A thermodynamic analysis of
 hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions". *International
 Journal of Hydrogen Energy* 25, p. 31-45.
- FREYRE, G. Casa Grande & Senzala. 29ª edição. Editora Record Rio de Janeiro 1992. 530 p.
- FRIEDMAN, N. R. (2000) *Interconnecting Distributed Generators: Technical & Business
 Impacts*. DG Markets Interconnection Workshop. San Diego, California. Fev. 2000.
 Referência disponível na internet <http://www.distributed-generation.com/> as 8h21min,
 14/04/2003.
- FUELCELLTODAY (2003). Europe plans to invest further 2.8 billion Euro in Hydrogen
 Research till 2015. Referência disponível na internet em 28/02/2004 às 11h23min
<http://www.fuelcelltoday.com/FuelCellToday/IndustryInformation/IndustryInformationExternal/NewsDisplayArticle/0,1602,3636,00.html>

- GARCÍA, E. Y., LABORDE, M. A. (1991) "Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis". *International Journal Hydrogen Energy* 16, nº 5, p. 307-312.
- HIRSCHENHOFER, J Status of Fuel Cell Commercialization Efforts, American Power Conference, Chicago, IL, April 1993.
- HOFF, T. E, et al Distributed generation- an alternative to electric utility investments in system capacity. *Energy Policy* vol. 24 nº 2 p. 137-147. 1996
- HOOGERS, G. *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press. Boca Raton, Florida, EUA.
- HYWEB (2003) Referência disponível na internet <http://www.hyweb.de> as 14h do dia 28/02/2004
- IPCC 2002 Intergovernmental Panel on Climate Change. Referência disponível na internet: www.ipcc.ch
- IOANNIDES, T., NEOPHYTIDES, S. (2000). "Efficiency of a solid polymer fuel cell operating on ethanol". *Journal of Power Sources* 91, p. 150-156.
- KORONEOS, C., DOMPROS, A., ROUMBRAS, G., MOUSSIOPOULOS, N. Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*. Article in press. 2004
- KOHL, A. L.; *Gas Purification*; 4.a ed., 1921, pp 1-105
- KUEHN, S. E. Fuel cell near commercial reality. *Power Engineering International*. v. 2, pp. 37-41, 1994.
- LABORDE, M. A; MARIÑO, F. J.; CERRELLA, E. G.; DUHALDE, S.; JOBBAGY, M.; Hydrogen from Steam Reforming of Ethanol. Characterization and Performance of Copper-Nickel Supported Catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.23, no.12, pp 1095-1101, 1998;
- LADWP 2002 *Los Angeles Department of Water and Power*. Informação disponível na Internet às 11h30min 17/12/2002 no endereço: <http://www.ladwp.com/home.htm>
- LARMINIE, J. *Fuel Cells Systems Explained*. Editora John Willey & Sons. West Sussex, Inglaterra. 2003. 2ª ed. 405 p.
- LAURIE, R. A. Distributed generation: reaching the market just in time. *The Electricity Journal* Elsevier Science Inc. 1040-6190. 2001.
- LEAL, E. M. Análise Técnico-Econômica de Sistemas de Co-Geração Utilizando Células de Combustível: Estudos de Casos. Guaratinguetá: Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá.

- UNESP, 2000. Dissertação – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2000, p. 191.
- LIMA, J. L. A Eletrobrás e a história do setor de energia elétrica no Brasil: ciclo de palestras. Rio de Janeiro: Centro da Memória da Eletricidade no Brasil. Coordenação Renato Feliciano Dias, 1995. 298 p.
- LOPES, I.V. et al. O Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – MDL: guia de orientação. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 90 p., 2002.
- LUENGO, C. A.; CIAMPI, G.; CENCIG, M. O.; STECKELBERG, C.; LABORDE, M. A.; A Novel Catalyst System for Ethanol Gasification, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.17, no.9, pp 677-681, 1992.
- MAUGERI, L. Oil: Never Cry Wolf – Why the Petroleum Age is Far from Over. *Police Forum – Science and Industry*. Revista Science vol 304. Maio 2004. www.sciencemag.org
- MELLO, Mário Lacerda de, *O Açúcar e o homem*, 1975
- MME Novo Modelo Institucional do Setor Elétrico. Ministério de Minas e Energia (2003). Documento obtido da internet no site: <http://www.mme.gov.br>
- MTU Informação obtida na internet em 10/01/2004 no site:
- MUSELLI, M. et al., Design of hybrid-photovoltaic power generator, with optimization of energy management. *Journal Solar Energy* 65, 143-157 (1999).
- NASCIMENTO, M. V. G. et. al. Atendimento energético a comunidades ribeirinhas utilizando sistemas fotovoltaicos vinculados a taxas de serviço – Estado do Amazonas. Coletânea de Artigos Energia Solar e Eólica. Organizadores: Hamilton Moss de Souza et al. Rio de Janeiro – 09/2003. Volume 1.
- NASA Cost Estimating Handbook. Washington DC. 2002. <http://nafcom.saic.com>
- NATIONAL STATUS REPORT, 2001. Informação obtida no site <http://www.oja-services.nl/iea-pvps/nsr01/usa3.htm> em 28/05/2004.
- NEWMAN, S. A.; Acid and Sour Gas Treating Processes, 1985
- ONS (2002) – Operador Nacional do Sistema Elétrico – *Procedimentos de Rede – Padrões de Desempenho da Rede Básica* – Submódulo 2.2 – Revisão 2 – 24/12/2002.
- PADRÓ, C. E. G., PUTSCHE, V. *Survey of the economics of hydrogen technologies*. National Renewable Energy Laboratory – NREL Technical report. Sept. 1999. NREL/TP – 570-27079, pp. 53. 1999.

- PENNER, S. S., et al. Commercialization of Fuel Cells. *Energy*, V. 20, nº 5, p. 331-470, 1995.
- PERRY, R. H. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. 7th ed. MacGraw-Hill 1997.
- SHEAFFER, P. et al. NREL – National Renewable Energy Laboratory – *Universal Interconnection Technology Workshop Proceedings*. Chicago III. Julho, 2002.
- ROGNER, H. –H. WELLS, J. D. Fuel cell for transportation: a methodological market approach. In: *Proceedings of the 7th Canadian Hydrogen Workshop*, 4-6 Junho 1995, Cidade Quebec, p 143-152.
- SILVA da, E. P. *Introdução a Tecnologia e Economia do Hidrogênio*. Campinas: Editora da UNICAMP, 1991, 204 p.
- SILVA, J. C. B., KAGAN, N., UDAETA, M. E. M., GIMENES, A. L. V., *Introdução da geração distribuída no planejamento energético*. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA*, 9, 2002, Rio de Janeiro: Anais... Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Planejamento Energético, 2002. v. 2, p. 795-799.
- SIEMENS-WESTINGHOUSE *Siemens Power Journal* Informação disponível na Internet às 14h25min, 16/12/2002 no endereço http://www.siemenswestinghouse.com/download/pool/3_PJ_1_01_e_casanova_neu.pdf
- SOUZA, Samuel N. M. *Aproveitamento da Energia Elétrica Secundária para Produção de Hidrogênio Eletrolítico*. Universidade Estadual de Campinas . Tese de Doutorado. 1980
- SPATH, L. P. & MANN, M. K. *Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming*. National Renewable Energy Laboratory. Colorado, EUA. 33 p. 2001.
- STANDARD & POOR'S *Utilities & Perspectives Newsletter Special Technology Issue* – January 3rd, 2000
- STOLL, R. E. & LINDE, F. V. “Hydrogen – what are the costs?”, *Hydrocarbon processing*. Dez. 2000, pp. 42-46. 2000.
- STRACHAN, N. DOWLATABADI H. *Distributed generation and distribution utilities*. *Energy Policy* 30 (2002) 649-661
- TAM, K. *New opportunities for fuel cells in the restructured power systems of the United States*. *Journal of Power Sources*. Vol. 71 p. 190-194. 1998.
- TSUCHYA, H. KOBAYASHI, O. *Mass production cost of PEM fuel cells by learning curve*. *International Journal of Hydrogen Energy*. Article in press. Abril/2004.

- TURKSON J, WOHLGEMUTH, N. Power sector reform and distributed generation in sub-Saharan Africa. *Energy Policy* 29 (2001) 135-145.
- UNICA União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. Portal UNICA informação disponível na internet às 9h35min, 26/12/2003 http://www.unica.com.br/pages/alcool_alcoolcombustivel.asp
- UTC FUEL CELLS Informação disponível na Internet às 12h35min, 22/12/2002 no endereço <http://ww4.hamiltonsundstrand.com/oprd/performance>
- VASUDEVA, K.; MITRA, N.; UMASANKAR, P.; DHINGRA, S. C., Steam Reforming of Ethanol for Hydrogen Production: Thermodynamic Analysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.21, no.1, pp 13-18, 1996;
- WALTER, A. C. S. Energia da Biomassa, Cogeração e Geração Distribuída. Curso Cenários 2001. Módulo IV: Produção de Energia Elétrica. p. 182.
- WADE World Survey of Decentralized Energy *World Alliance for Decentralized Energy*, 2002. Relatório disponível na internet às 14h42 min., 21/12/2002 no endereço: <http://www.localpower.org/pages/WADE%20Survey%20final.pdf>
- WEA - World Energy Assessment. *Energy and the challenge of sustainability*. United Nations Department of Economic and Social Affairs, World Energy Council. Edited by José Goldemberg, 2000.
- WHITE HOUSE The State of the Union President's Speech. 28/01/2003. Texto obtido na internet em 21/12/2003 às 11h00min no endereço: <http://www.whitehouse.gov/news/releases/2003/01/20030128-19.html>
- WOLK, M. GM says its future is in fuel cells. MSNBC News, 18/06/2001. Texto disponível na internet: <http://www.msnbc.com/news/586532.asp>