

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA
REFORMA VAPOR DO ETANOL**

Thiago Henrique Montes

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof. João Paulo Silva Queiroz

São Carlos – SP

2025

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 07 de julho de 2025 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: João Paulo Silva Queiroz, DEQ/UFSCar

Convidado: Felipe Fernando Furlan, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Luís Augusto Martins Ruotolo, DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família que sempre esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis e também nos mais felizes. Ao meu pai, Gilberto e ao meu irmão, Vinícius, por todo o carinho e apoio ao longo dessa jornada. Em especial à minha mãe, Cristiane, que sempre acreditou em mim e no meu sonho, mesmo quando ele parecia distante. Sua força, dedicação e amor foram fundamentais para que eu chegasse até aqui.

À minha namorada, Ana Livia, meu agradecimento especial por sempre estar sempre presente, me motivando, acreditando no meu potencial e me dando força nos momentos em que pensei em desistir. Seu companheirismo fez toda a diferença.

Ao Professor João Paulo, minha profunda gratidão por ter aceito me orientar neste trabalho e por me auxiliar com os seus conhecimentos.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, meu muito obrigado pela dedicação, paciência e disposição em compartilhar conhecimento. Cada ensinamento foi essencial para minha formação acadêmica e pessoal.

A todos vocês, minha eterna gratidão.

RESUMO

Este trabalho avaliou a viabilidade técnico-econômica da produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor do etanol a partir de simulações no software Aspen Plus, com foco na aplicação em usinas brasileiras integradas à produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. Foram simulados quatro cenários distintos, considerando diferentes enfoques (baseados no equilíbrio e na cinética química) e pontos de pressurização do processo com o objetivo de produzir 30.000 toneladas de hidrogênio por ano. Esta produção equivale a cerca de 40% da demanda atual empregada na produção da amônia importada pelo Brasil. Os resultados indicaram que todos os cenários superaram a marca de 30.000 toneladas de hidrogênio por ano, com destaque para a configuração que utiliza a compressão em dois estágios após a reforma a vapor, por apresentar melhor desempenho econômico. O custo da utilidade elétrica foi determinado em 0,42 US\$/kg de H₂ produzido para o compressor e de 0,001 US\$/kg de H₂ para a bomba, conforme dados obtidos no simulador. Considerando também o custo de oportunidade do etanol de US\$ 0,60/kg, estima-se um gasto de aproximadamente 2,30 US\$ por quilograma de hidrogênio produzido. Esses resultados indicam que a rota avaliada representa uma alternativa economicamente e ambientalmente promissora para a produção de hidrogênio renovável, especialmente no contexto da cadeia produtiva de amônia no Brasil.

ABSTRACT

This study evaluated the technical and economic feasibility of hydrogen production through steam reforming of ethanol using simulations in Aspen Plus software, focusing on its application in Brazilian plants integrated with sugarcane ethanol production. Four distinct scenarios were simulated, considering different approaches (based on equilibrium and chemical kinetics) and process pressurization points, with the objective of producing 30,000 tons of hydrogen per year. This production is equivalent to approximately 40% of the current demand for ammonia imported into Brazil. The results indicated that all scenarios exceeded the 30,000 tons of hydrogen per year mark, with the configuration using two-stage compression after steam reforming standing out as offering the best economic performance. The cost of the electrical utility was determined to be US\$0.42/kg of H₂ produced for the compressor and US\$0.001/kg of H₂ for the pump, based on data obtained from the simulator. Considering the opportunity cost of ethanol of US\$0.60/kg, the estimated cost is approximately US\$2.30 per kilogram of hydrogen produced. These results indicate that the evaluated route represents an economically and environmentally promising alternative for renewable hydrogen production, especially within the context of the ammonia production chain in Brazil.

SUMÁRIO

Banca Examinadora.....	2
Dedicatória.....	3
Agradecimentos.....	4
Resumo.....	5
Abstract.....	6
Lista de Figuras.....	7
Lista de Tabelas.....	8
Nomenclatura.....	9
1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	10
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1- Hidrogênio como insumo industrial.....	11
2.2- O etanol como matéria-prima renovável.....	11
2.3- Reforma a vapor do Gás Natural.....	12
2.4- Reforma a Vapor do Etanol.....	13
2.5- Purificação do Hidrogênio por Adsorção por Variação de Pressão.....	15
2.6- Simulação Computacional no Estudo de Processos de Reforma.....	16
2.7- Iniciativas e aplicações atuais da Reforma a Vapor do Etanol.....	17
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
3.1- Materiais.....	18
3.2- Metodologia.....	18
3.3- Procedimento de Cálculo.....	22
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1- Análise da Produção de Hidrogênio.....	24
4.2- Análise do Ganho Operacional das Estratégias Produtivas.....	24
4.3- Análise Custo Operacional.....	26
4.4- Estudo das Emissões de CO ₂	28
5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	30
5.1- Conclusões.....	30
5.2- Sugestões.....	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1.** - Diagrama de blocos do processo de Reforma a Vapor do Etanol.... 14
- Figura 2.2.** - Esquema do funcionamento do processo de Adsorção por Variação de Pressão (PSA)..... 16
- Figura 3.2.1-** Esquema representativo do processo de produção de hidrogênio, considerando aspectos termodinâmicos e utilização de compressor para aumento de pressão..... 19
- Figura 3.2.2-** Esquema representativo do processo de produção de hidrogênio, considerando aspectos termodinâmicos e utilização de bombas para pressurização inicial.....21
- Figura 3.2.3-** Esquema representativo do processo de produção de hidrogênio, considerando limitações cinéticas e utilização de compressor para pressurização após a ocorrência das reações..... 22
- Figura 3.2.4-** Esquema representativo do processo de produção de hidrogênio, considerando limitações cinéticas e utilização de bombas para pressurização inicial das correntes de alimentação..... 22

LISTA DE TABELAS

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.2.1 - Valores dos parâmetros das constantes de equilíbrio para a reação de Reforma a Vapor do Etanol.....	21
Tabela 4.1.1 - Resultados obtidos para a corrente de produto (H ₂).....	24
Tabela 4.2.1 - Valores do custo de energia requerido dos compressores e bombas de cada cenário.....	25
Tabela 4.2.2 - Valores do custo de energia e da venda do H ₂ produzido em cada cenário (mil US\$/ano).....	25
Tabela 4.2.3 - Valores do excedente do custo de energia e de produção de H ₂ comparando cenários (i) e (ii) e (iii) e (iv).....	26
Tabela 4.3.1 - Valores do lucro operacional da planta (mil US\$/ano).....	27
Tabela 4.4.1 - Valores referentes a emissão de CO ₂ no processo de Reforma a Vapor do Etanol na corrente RESIDUO.....	28
Tabela 4.4.2 - Valores referentes a emissão de CO ₂ em (kg CO ₂ por kg de H ₂) segundo os relatórios da RenovaBio.....	29

NOMENCLATURA

V	Volume	[m ³]
D	Diâmetro do tubo	[in]

Símbolos gregos

ρ	Densidade	[kg/m ³]
--------------------------	-----------	----------------------

Abreviações

CEPEA	Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBG	Indústria Brasileira de Gases
ICMS	Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços
IEA	Internacional Energy Agency
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
SRE	<i>Steam Reforming of Ethanol</i>
US\$	Dolares americanos

1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A agricultura é um dos pilares da economia brasileira, sustentada por uma produção agrícola que depende fortemente do uso de fertilizantes. Entre os principais insumos utilizados na sua formulação destaca-se a amônia, essencial na composição de fertilizantes nitrogenados. Contudo, dados do IBGE (2025) e do sistema Comex Stat (2025) indicam que o Brasil ainda importa cerca de 50% da amônia que consome, o que evidencia uma dependência externa significativa do mercado externo.

Nesse contexto, a produção nacional de amônia a partir de hidrogênio de alta pureza proveniente de fontes renováveis surge como uma alternativa estratégica. Além de reduzir a vulnerabilidade às importações, essa abordagem contribui para a promoção da sustentabilidade no setor agrícola. O hidrogênio desempenha papel central nesse processo, pois é o principal insumo para a síntese de amônia.

Dentre as diversas rotas tecnológicas para a produção de hidrogênio, a reforma a vapor do etanol se destaca como promissora no cenário brasileiro, dada a ampla disponibilidade de matéria-prima. O Brasil possui uma das maiores infraestruturas sucroalcooleiras do mundo, com vastas áreas cultivadas com cana-de-açúcar e centenas de usinas capazes de fornecer o etanol necessário para esse processo.

Neste trabalho, foram exploradas duas abordagens para a simulação da produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol: uma análise termodinâmica, baseada no equilíbrio das reações, e outra baseada em limitações cinéticas, considerando a atuação de catalisadores — especificamente o catalisador Ni/Pt suportado em CeO₂.

Com base nos resultados obtidos propõe-se o pré-projeto de uma planta industrial com capacidade anual de produção de aproximadamente 30 mil toneladas de hidrogênio, volume equivalente a 40% da demanda atual empregada na produção da amônia importada pelo Brasil, segundo dados do Banco Mundial (2025). Além disso, o trabalho contemplou uma análise comparativa das emissões de CO₂ geradas no processo de reforma a vapor do etanol em relação a rotas convencionais, como a reforma a vapor do metano, visando avaliar os benefícios ambientais da rota renovável. Também foi investigado qual das abordagens simuladas – equilíbrio termodinâmico ou limitações cinéticas com catalisador – apresenta maior rendimento de hidrogênio. Por fim, foram avaliados os custos operacionais do processo, considerando se o maior consumo energético de determinadas operações se justifica frente ao ganho produtivo obtido.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Hidrogênio como insumo industrial

O hidrogênio (H₂) é o elemento mais abundante no universo e possui propriedades que o tornam altamente atrativo para diversas aplicações industriais e energéticas. De acordo com informações do IBG (2015), o hidrogênio é um gás incolor, inodoro e altamente inflamável. Ishaq¹ (2019) *apud* Rosha (2022, p. 1), destaca que “o H₂ tem o maior valor calorífico (119 MJ/kg) comparado com outros combustíveis”. Isso o posiciona como um potencial vetor energético para a transição rumo a uma matriz mais limpa e sustentável.

Apesar de ser amplamente discutido no contexto da descarbonização do setor energético, a maior parte do hidrogênio produzido atualmente é destinado a usos industriais. Um dos principais destinos é a produção de amônia (NH₃), que representa aproximadamente 50% da demanda global de hidrogênio conforme dados da IEA (2021).

A produção de amônia ocorre principalmente por meio do processo Haber-Bosch, que sintetiza amônia a partir de nitrogênio atmosférico (N₂) e hidrogênio (H₂) sob altas pressões e temperaturas através de um processo catalítico usando um catalisador de ferro (Appl, 1999). Essa reação é representada na equação 2.1:



A amônia produzida é a base para a fabricação de fertilizantes nitrogenados, como ureia, nitrato de amônio e sulfato de amônio, os quais são essenciais para a produtividade agrícola global.

2.2- O etanol como matéria-prima renovável

O etanol é um biocombustível renovável amplamente utilizado tanto como combustível veicular quanto como matéria-prima na indústria química. No contexto da transição energética, o etanol destaca-se como uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis por sua capacidade de reduzir as emissões líquidas de gases de efeito estufa e por sua origem em biomassa renovável, especialmente em países com forte setor agrícola como o Brasil.

O etanol combustível é produzido principalmente a partir da fermentação de açúcares provenientes da cana-de-açúcar, milho ou outras biomassas ricas em carboidratos. No

Brasil, a cana-de-açúcar é a principal fonte de etanol, sendo cultivada de forma extensiva nas regiões Sudeste e Centro-Oeste. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2023), o país produziu cerca de 17 bilhões de litros de etanol hidratado em 2022, sendo um dos maiores exportadores mundiais. Além disso, a infraestrutura de transporte, armazenamento e distribuição de etanol já está consolidada no país, o que reduz os investimentos necessários para sua utilização em processos industriais ou energéticos (Goldemberg, 2008).

Do ponto de vista ambiental, o etanol apresenta emissões de gases de efeito estufa significativamente menores que os combustíveis fósseis ao longo de seu ciclo de vida. Segundo o relatório técnico da FGV EAESP (2023), o etanol de cana produzido no Brasil pode reduzir as emissões de CO₂ em até 70% quando comparado à gasolina.

Essa combinação de sustentabilidade, segurança energética e viabilidade econômica posiciona o etanol como uma matéria-prima estratégica para a produção de hidrogênio renovável, especialmente por meio da reforma a vapor do etanol, que pode aproveitar a infraestrutura existente para um novo fim energético, contribuindo para a descarbonização de setores industriais.

2.3- Reforma a vapor do gás natural

Atualmente, no Brasil, o método mais amplamente utilizado para a geração de hidrogênio é a reforma a vapor do gás natural (*Steam Methane Reforming – SMR*). Esse processo envolve a reação do metano com o vapor d'água a altas temperaturas, na presença de um catalisador, para produzir uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) conforme a Equação (2.1):



Posteriormente, o CO é convertido em dióxido de carbono (CO₂) por meio da reação de deslocamento com vapor d'água (*Water-Gas Shift*), gerando mais hidrogênio como subproduto como representado pela Equação (2.2).



Embora a reforma a vapor do metano seja uma técnica consolidada e

economicamente viável, ele apresenta uma significativa desvantagem ambiental: a alta emissão de dióxido de carbono. “[...], em média, 10 kg de CO₂ são emitidos para cada kg de hidrogênio produzido” (Vitta, 2024). Isso pode variar dependendo da eficiência do processo e da fonte de energia utilizada no aquecimento.

No contexto da produção de amônia (NH₃), o impacto ambiental é ainda mais relevante. A síntese de amônia, realizada pelo processo Haber-Bosch, consome grandes volumes de hidrogênio, que geralmente é obtido a partir da reforma a vapor do gás natural. Segundo Aliyu (2023), “[...] uma tonelada de amônia produzida com reforma a vapor do metano resulta em 1,8 toneladas de emissões diretas de CO₂.” Isso torna a cadeia de produção de amônia uma das principais emissoras de gases de efeito estufa dentro da indústria química, especialmente em países como o Brasil, onde o gás natural é a principal fonte de hidrogênio.

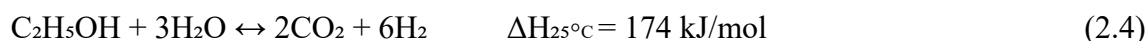
Nesse contexto, o desenvolvimento de rotas alternativas de produção de hidrogênio com baixa pegada de carbono, como a reforma a vapor do etanol ou a eletrólise da água utilizando eletricidade renovável, surge como uma estratégia importante não apenas para descarbonizar o setor energético, mas também para reduzir o impacto ambiental da agricultura.

2.4- Reforma a Vapor do Etanol

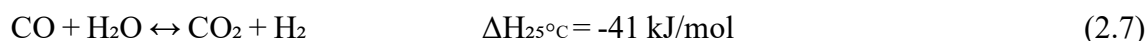
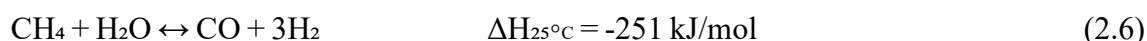
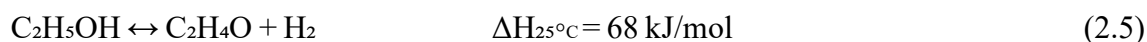
A busca por alternativas mais sustentáveis, como a eletrólise da água utilizando energia renovável (hidrogênio verde), ainda esbarra em desafios econômicos e de infraestrutura. Por isso, entender o impacto da rota convencional, como a reforma do gás natural, bem como explorar novas rotas de produção, são fundamentais para avaliar estratégias de descarbonização e o futuro da produção de amônia no país.

Nesse contexto, o etanol surge como uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio. Segundo Rosha (2022) “por meio do etanol, podem ser feitos três processos de reforma para produzir o hidrogênio, dentre eles a reforma a vapor, a reforma autotérmica e a reforma oxidativa”. O mesmo artigo ressalta que “a técnica de reforma a vapor catalítica produz uma maior quantidade de H₂ por molécula de etanol quando comparada a outros métodos como oxidação parcial e/ou reforma autotérmica.”

A reação principal da reforma a vapor do etanol é dada pela Equação 1 (Palma, 2014):

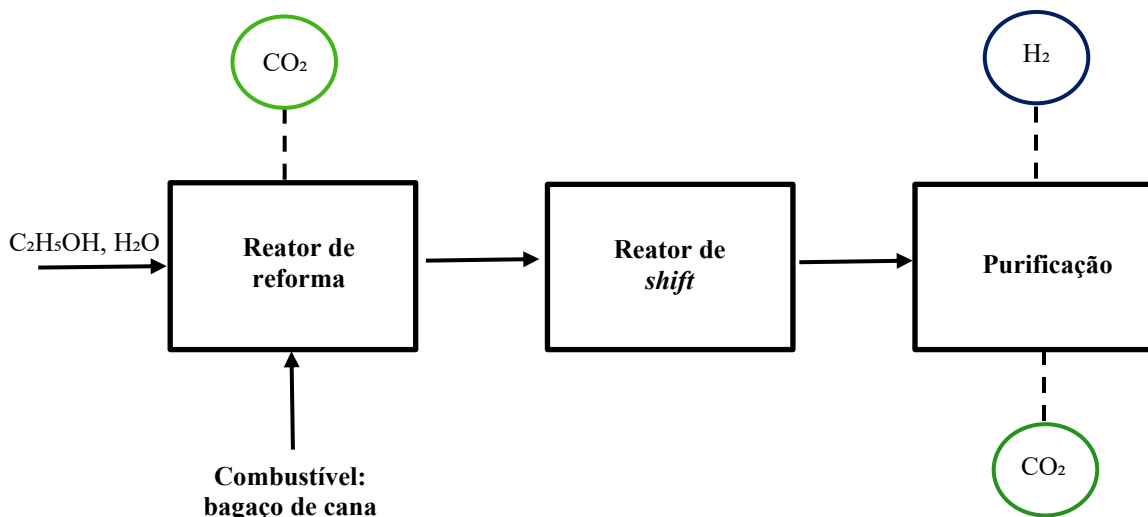


Essa é uma reação endotérmica, favorecida em altas temperaturas. Todavia, algumas reações paralelas são formadas como a desidrogenação do etanol formando acetaldeído (Equação 2), a reforma a vapor do metano (Equação 3) e a reação *shift* água gás (Equação 4) conforme aponta Palma (2014):



Esse processo é representado pelo diagrama de blocos da Figura 2.1:

Figura 2.1. Diagrama de blocos do Processo de Reforma a Vapor do Etanol.



Fonte: Adaptado de Oni (2022)

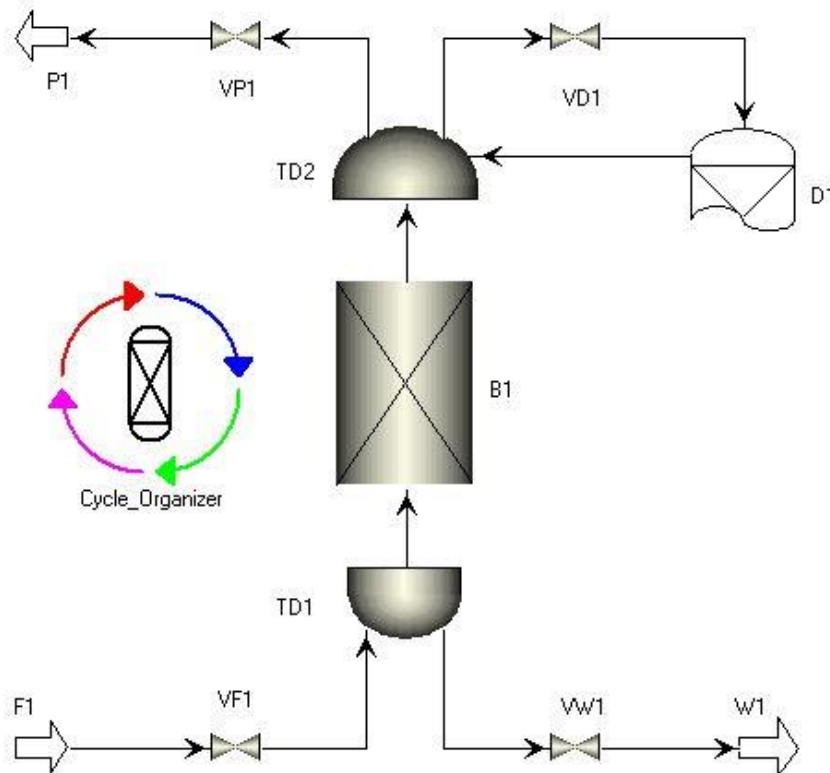
Uma das maiores limitações operacionais da reforma a vapor do etanol é a formação de coque (depósito de carbono) sobre a superfície do catalisador, que leva a desativação do mesmo. A escolha do catalisador, sua formulação e o suporte utilizado são fatores críticos para mitigar esse problema. Silva (2022) aponta que catalisadores à base de níquel (Ni) se tornam uma alternativa viável, não só por terem o potencial de serem altamente

ativos e estáveis, mas também porque eles são mais baratos do que os catalisadores a base de metais nobres”. Estratégias como a dopagem com metais nobres como Pt, Rh ou Pd e o uso de suportes como o CeO₂, Al₂O₃ ou ZrO₂ têm se mostrado eficazes para mitigar esse problema, promovendo maior estabilidade térmica e resistência à formação de coque. Palma (2014) ressalta que “o catalisador bimetálico baseado em Pt e Ni e suportado em CeO₂ apresentou resultados promissores na faixa de 250 a 600°C.” Isso reforça o potencial dessa abordagem para processos mais eficientes e duráveis.

2.5- Purificação do Hidrogênio por Adsorção por Variação de Pressão

Segundo a Shanghai Metals Market (2024) “no processo de síntese de amônia, o grau de pureza do hidrogênio são geralmente altos, alcançando 99% ou mais”. Para alcançar um hidrogênio com esse alto grau de pureza, é necessário incorporar uma etapa de purificação ao processo de reforma a vapor. Um dos processos mais utilizados industrialmente é a adsorção com variação de pressão (*Pressure Swing Adsorption* – PSA). A Figura 2.1 descreve o funcionamento dessa operação, ilustrando a separação de hidrogênio a partir de uma mistura gasosa. A corrente de alimentação (F1) a alta pressão é composta por hidrogênio juntamente com outros gases como, por exemplo, CO, CO₂ e CH₄. Durante a etapa de adsorção, os componentes indesejáveis são retidos nos leitos adsorventes compostos de materiais porosos (carvão ativado ou zeólitas), permitindo que o hidrogênio puro (P1), que não sofre adsorção significativa, seja recuperado. Após a saturação do leito, ocorre a etapa de dessorção, na qual o hidrogênio puro é parcialmente redirecionado para regenerar o sistema (que agora está em baixa pressão), promovendo a liberação dos gases adsorvidos, formando a corrente de purga (W1), que retorna ao processo ou é descartada. Esse mecanismo cíclico garante alta pureza do hidrogênio produzido e eficiência na separação dos demais componentes da mistura. Sircar¹ (2010) *apud* Voldsund (2016, p.07-08) destaca que “a tecnologia de PSA pode produzir 98-99,99% em mol de hidrogênio com recuperação de 60-95% de hidrogênio.”

Figura 2.2. Esquema do funcionamento do processo de adsorção por variação de pressão (PSA).



Fonte: Aspen Adsorption

A integração dessa etapa ao processo global de reforma requer um planejamento cuidadoso, pois afeta diretamente o balanço de massa e energia e o rendimento global do sistema. Nesse sentido, o uso de simuladores é fundamental para modelar a interação entre as etapas da reforma, conversão química e purificação.

2.6- Simulação Computacional no Estudo de Processos de Reforma

A simulação de processos industriais tem se mostrado uma ferramenta estratégica para o estudo e a representação precisa de processos complexos como a reforma a vapor do etanol, amplamente utilizada para a produção de hidrogênio. Entre os simuladores disponíveis, o Aspen Plus destaca-se por sua robustez e versatilidade na modelagem de sistemas químicos, sendo amplamente empregado tanto na indústria quanto na academia. No contexto da reforma a vapor, esse software permite avaliar o desempenho de reatores, prever a conversão de reagentes e estimar a formação de subprodutos, como CO e CH₄

em diferentes condições operacionais.

O Aspen Plus fornece uma ampla gama de modelos termodinâmicos e de reatores – como o modelo de equilíbrio (Gibbs), ideal para representar sistemas com múltiplas reações simultâneas – o que possibilita simular com fidelidade o comportamento termodinâmico e cinético do processo. Isso inclui etapas essenciais de reforma, como reações de deslocamento do gás água (WGS) e possíveis reações secundárias que impactam na pureza do hidrogênio gerado.

Além disso, o simulador permite realizar análises detalhadas de balanço de massa e energia, identificar gargalos no processo, otimizar variáveis operacionais (como temperatura, razão vapor/etanol e pressão), e investigar a influência de diferentes configurações de reator e condições de alimentação. Sua interface intuitiva e ferramentas de análise de sensibilidade tornam o Aspen Plus uma plataforma eficiente para explorar cenários, reduzir custos experimentais e acelerar o desenvolvimento tecnológico de rotas sustentáveis para a produção de hidrogênio.

Em um estudo de Khamhaeng (2020), o Aspen Plus V10 foi utilizado para comparar a rota de reforma a vapor de etanol, de menor custo mas emissora de CO₂, com rotas de desidrogenação que, embora mais caras, resultam em emissões líquidas negativas quando integradas à síntese de metanol.

Além disso, Roshia (2022) analisou, por meio de simulações no Aspen Plus, os efeitos de parâmetros operacionais em dois processos de reforma a vapor, incluindo a reforma a vapor do etanol. O autor concluiu que, nesse processo, a fração molar de H₂ aumenta com a temperatura, atingindo cerca de 56,6 % a 750 °C, estabilizando-se a partir desse ponto. Por outro lado, o aumento da pressão e do excesso de vapor resulta na diminuição da formação de hidrogênio.

2.7- Iniciativas e aplicações atuais de reforma a vapor do etanol

Recentemente, a Universidade de São Paulo (USP), em parceria com a Shell Brasil, Raízen e Hytron, inaugurou uma planta piloto voltada à produção de hidrogênio a partir do etanol, com capacidade de gerar até 100 kg de hidrogênio por dia (Sitnik, 2025). Essa iniciativa não apenas demonstra o potencial tecnológico da rota etanol-hidrogênio, como também reforça a relevância do tema diante da busca por alternativas sustentáveis e de aplicação prática no setor de transportes e fertilizantes.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Materiais

Para o trabalho em questão, foi utilizado o simulador Aspen Plus V14. Inicialmente, foi coletada a produção de etanol em (m³/dia) de uma usina do interior do Estado de São Paulo utilizando uma alimentação de 800 toneladas/hora de cana-de-açúcar. O valor encontrado foi de 1479 m³ de etanol por dia. Assumiu-se que todo o etanol hidratado produzido por essa usina seria utilizado para a produção de hidrogênio. Durante o período de entressafra, considerou-se que a mesma vazão de etanol seria suprida por outras usinas pertencentes ao mesmo grupo.

3.2- Metodologia

Para a análise termodinâmica do processo de reforma vapor do etanol com foco na produção de hidrogênio, foram realizadas simulações no software Aspen Plus considerando quatro cenários distintos, combinando diferentes estratégias de pressurização e tipos de reatores. Os dois primeiros cenários utilizaram reatores do tipo Gibbs, que assumiram equilíbrio termodinâmico entre os produtos da reação: (i) pressurização da corrente gasosa por meio de um compressor de duas fases após a reação de reforma e antes do processo de adsorção por variação de pressão; e (ii) pressurização inicial das correntes de alimentação de etanol e água por meio de bombas, com posterior entrada no reformador operando a 15 bar. Os dois cenários subsequentes foram modelados com reatores do tipo PFR (*Plug Flow Reactor*) isotérmicos, incorporando limitações cinéticas relacionadas ao catalisador; (iii) pressurização da corrente gasosa após a etapa de reforma e antes da etapa de adsorção; e (iv) pressurização das correntes alimentadas com bombas, também com entrada no reator a 15 bar. Essa abordagem permitiu avaliar comparativamente os efeitos da estratégia de pressurização e da modelagem reacional (equilíbrio versus cinética) sobre a conversão do etanol e a produção de hidrogênio.

Para a realização das simulações do processo, foram empregados modelos termodinâmicos distintos, de acordo com a fase predominante de cada etapa da reação. Para as reações ocorrendo na fase vapor, utilizou-se o modelo de Peng-Robinson, enquanto para as etapas em fase líquida foi adotado o modelo NRTL (*Now-Random Two-Liquid*).

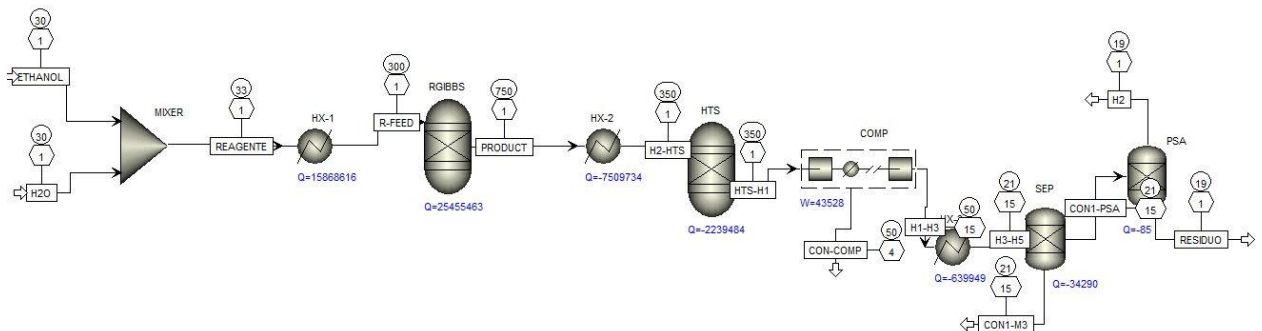
O modelo de Peng-Robinson é uma equação de estado amplamente utilizada para a predição do comportamento de fases de substâncias puras e misturas na fase gasosa. Ele é particularmente eficaz em condições de alta pressão e temperatura, sendo adequado para representar o equilíbrio de fases vapor-vapor e vapor-líquido, conforme descreve Guimarães (2018). Sua aplicação na simulação das reações na fase gasosa se justifica pela necessidade de descrever com precisão propriedades termodinâmicas como entalpia e volume molar em sistemas reacionais envolvendo gases.

Por outro lado, o modelo NRTL é um modelo de atividade que descreve o comportamento não ideal de misturas líquidas. Ele é particularmente indicado para representar interações moleculares em sistemas líquidos com forte não idealidade, como ocorre em muitas soluções com diferentes polaridades ou em presença de compostos orgânicos. A escolha do NRTL para as reações em fase líquida deve-se à sua capacidade de prever com maior precisão os coeficientes de atividade e, conseqüentemente, o equilíbrio líquido-líquido ou líquido-vapor em condições onde a idealidade, não é válida.

A adoção desses dois modelos termodinâmicos permitiu uma abordagem mais realista do sistema estudado, respeitando as características termodinâmicas específicas de cada fase envolvida no processo.

Para o primeiro cenário, considerando reator de Gibbs, a simulação foi iniciada com base nos dados do artigo de Rosha (2022), que apresenta uma lista de 10 componentes relevantes: H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_5OH , O_2 , C_2H_4 , C_2H_4O e C_2H_6 . A Figura 3.2.1 ilustra esse processo:

Figura 3.2.1. Esquema representativo do processo de produção de hidrogênio, considerando aspectos termodinâmicos e utilização de compressor para aumento de pressão.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

As correntes de alimentação de etanol e água foram inseridas a 1 bar e 30°C, sendo misturadas em um bloco MIXER. A corrente resultante, denominada reagente, foi então aquecida a 300°C em um trocador de calor (HX-1), gerando a corrente R-FEED. Esta foi alimentada ao reator (RGIBBS), operando a 750°C e sem variação de pressão, com o objetivo de simular o equilíbrio químico de todas as reações possíveis. Essa temperatura foi escolhida por maximizar a produção molar de hidrogênio por mol de etanol, conforme observado em Rosha (2022).

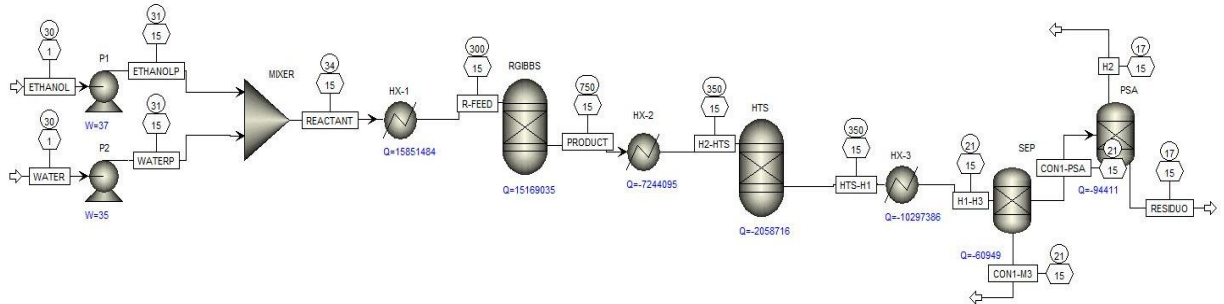
Para promover a conversão do CO em CO₂ e facilitar a purificação do H₂, foi implementada uma reação shift água-gas (WGS), inspirada em Song (2010). Para isso, a corrente PRODUCT foi resfriada a 350°C em um trocador de calor (HX-2), originando a corrente H2-HTS, que foi alimentada em outro reator Gibbs, o HTS. Gases como CH₄, C₂H₄, C₂H₄O e C₂H₆ foram considerados inertes no modelo.

A corrente de saída do HTS, intitulada HTS-H1, rica em H₂ e CO₂, foi então comprimida a 15 bar utilizando um compressor (COMP), originando a corrente H1-H3. Como o aumento de pressão dentro do compressor causou um aumento muito grande de temperatura, foi necessário realizar a pressurização da corrente HTS-H1 em dois estágios, sendo após o primeiro a temperatura da corrente foi imposta em 50°C. Esse procedimento resultou em um consumo de energia menor do equipamento. Para atender às condições de operação do processo de adsorção por variação de pressão (*Pressure Swing Adsorption – PSA*), essa corrente foi resfriada a 21°C em um trocador de calor (HX-3), gerando a corrente H3-H5. A condensação parcial da água exigiu a inserção de um bloco separador (SEP), resultando na corrente CON1-PSA, composta principalmente por H₂ e CO₂ em fase gasosa.

Essa corrente foi então direcionada ao bloco PSA, configurado para separar o hidrogênio com 5 ppm de impurezas gasosas, atendendo aos requisitos de processos subsequentes, como a síntese de amônia, citada em Appl (1999). A corrente de produto do PSA, denominada H2, foi obtida com a especificação da pureza desejada.

No segundo cenário utilizando reator de Gibbs, as correntes de etanol e água foram pressurizadas inicialmente a 15 bar por bombas antes de serem misturadas e aquecidas, sendo alimentadas diretamente no reator (RGIBBS) operando nas mesmas condições do primeiro cenário. As demais etapas do processo seguiram de forma análoga ao primeiro caso, mantendo-se as mesmas condições operacionais e de separação, conforme ilustrado na Figura 3.2.2.

Figura 3.2.2. Esquema representativo do processo de produção de hidrogênio, considerando aspectos termodinâmicos e utilização de bombas para pressurização inicial



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Para a simulação do processo considerando limitações cinéticas, foi adotada a reação de reforma a vapor do etanol (Equação 2.1) na presença do catalisador Pt/Ni suportado em CeO₂, conforme proposto por Palma (2014) e citado por Khamhaeng (2020). A corrente de alimentação (R-FEED) foi mantida à temperatura de 300°C, enquanto o reator selecionado para a simulação foi um reator de fluxo em pistão tubular (PFR) isotérmico, operando a 527°C. A escolha dessa temperatura assegura um ponto de equilíbrio entre alta conversão de etanol e estabilidade catalítica, evitando problemas como a deposição excessiva de carbono e a sinterização do catalisador, comuns em temperaturas elevadas. Nesse modelo reacional, foram aplicadas as energias de ativação (em kJ/mol) e as constantes cinéticas (em m³/kmol.s) obtidas por Khamhaeng (2020), conforme apresentado na Tabela 3.2.1, a fim de representar com maior fidelidade a dinâmica das reações envolvidas no processo.

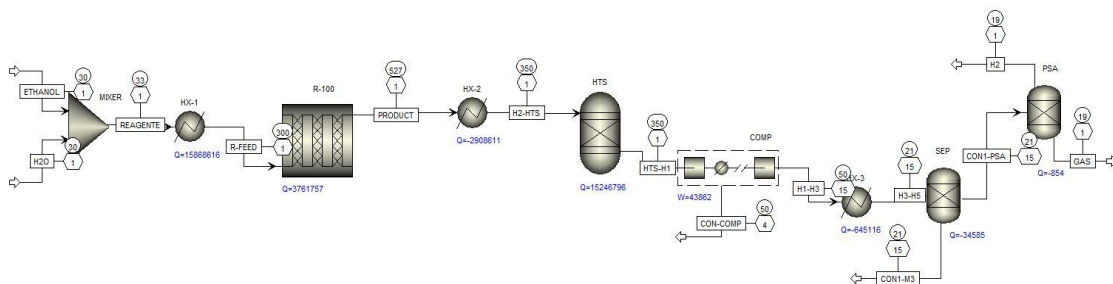
Tabela 3.2.1. Valores dos parâmetros das constantes de equilíbrio para a reação de Reforma a Vapor do Etanol.

Reação	Energia de Ativação E _a (kJ mol ⁻¹)	Constante cinética, k (m ³ kmol ⁻¹ s ⁻¹)
C ₂ H ₅ OH + 3H ₂ O ↔ 6H ₂ + 3CO ₂	17	21,2
C ₂ H ₅ OH ↔ C ₂ H ₄ O + H ₂	74	45.231
C ₂ H ₄ O ↔ CH ₄ + CO	181	6.781
CO + H ₂ O ↔ H ₂ + CO ₂	74	5.132

Fonte: Khamhaneg (2020).

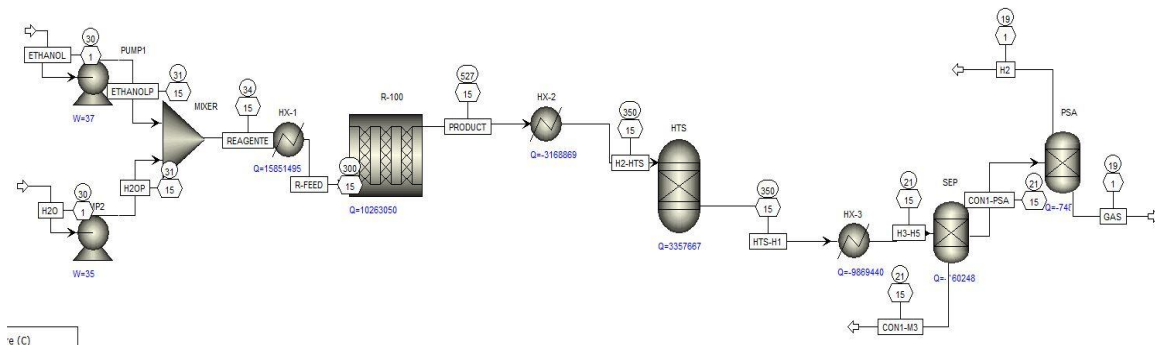
As condições operacionais e os equipamentos utilizados no restante do processo foram análogos aos utilizados para a análise termodinâmica com a utilização de compressores para a pressurização a 15 bar depois das reações e das bombas para pressurização inicial das correntes de alimentação nessa mesma pressão. A representação do processo de produção do hidrogênio considerando limitações cinéticas estão representadas nas Figuras 3.2.3 e 3.2.4.

Figura 3.2.3. Esquema representativo do processo de produção de hidrogênio, considerando limitações cinéticas e utilização de compressores para pressurização após a ocorrência das reações.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Figura 3.2.4. Esquema representativo do processo de produção de hidrogênio, considerando limitações cinéticas e utilização de bombas para pressurização inicial das correntes de alimentação.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

3.3- Procedimento de Cálculo

O valor obtido para vazão volumétrica de etanol foi convertido em vazão mássica de etanol (em toneladas/ano) e inserida no simulador Aspen como sendo a alimentação de

etanol no processo. Posteriormente, essa vazão de etanol foi a base de cálculo para obter a vazão de alimentação de água. A razão molar etanol:água adotada for de 1:3, conforme também especificado em Rosha (2022). Tanto o volume (6 L), quanto o diâmetro (2 in) dos tubos do reator foram determinados a partir da análise de conversão do produto de interesse.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção foram comparados em cada cenário, a produção de H₂, o ganho operacional das estratégias produtivas e a emissão de CO₂.

4.1- Análise da produção de hidrogênio

Os resultados obtidos quanto à produção de hidrogênio referentes aos quatro cenários analisados estão mostrados na Tabela 4.1.1:

Tabela 4.1.1. Resultados obtidos para a corrente de produto (H₂).

Cenários	Vazão mássica de H ₂ (em kg/hora)	Vazão mássica de H ₂ (em ton/ano)	Fração Mássica de H ₂
Cenário (i)	7.981	69.914	99,99
Cenário (ii)	4.513	39.534	99,99
Cenário (iii)	8.086	70.833	99,99
Cenário (iv)	5.729	50.186	99,99

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Ao analisar a Tabela 4.1.1 nota-se que no cenário (iii) foi obtida a maior vazão de hidrogênio. Isso indica que a utilização do reator PFR e a pressurização com compressor de dois estágios após a reação de reforma favorecem a produção de hidrogênio de alta pureza. Tal fato pode ser explicado pela atuação do catalisador de Ni/Pt suportado com CeO₂ que acelera a reação de reforma e evita que uma parte das reações indesejadas aconteçam, maximizando a produção de H₂ e também porque o aumento da pressão no reator favorece a formação de CH₄ conforme apontado em Rosha (2022).

4.2- Análise do Ganho Operacional das Estratégias Produtivas

A utilização de compressores requer uma energia superior para operação conforme mostra a Tabela 4.2.1:

Tabela 4.2.1 Valores do custo de energia requerido dos compressores e bombas de cada cenário

Cenário	Utilidade elétrica (kW)	Custo energia (US\$/hora)	Custo energia (mil US\$/ano)
Cenário (i)	43.528	3.373	29.547
Cenário (ii)	72	6	53
Cenário (iii)	43.862	3.400	29.784
Cenário (iv)	72	6	53

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A partir da tabela, nota-se que os compressores de dois estágios requerem uma quantidade de energia muito maior para seu funcionamento do que as bombas, correspondendo a uma diferença de custo de mais de 29 milhões US\$/ano. Porém, quando simulado com o compressor o processo apresentou uma quantidade de hidrogênio produzido muito maior de cerca de 30 mil ton/ano a mais para o processo termodinâmico e de 20 mil ton/ano para o processo com limitações cinéticas. Considerando que o custo médio de produção do hidrogênio por reforma a vapor na Europa é em média de US\$ 4,37/kg, segundo o Clean Hydrogen Observatory (EUROPEAN CLEAN HYDROGEN ALLIANCE, 2024), foi considerado um preço com lucratividade razoável, no caso, US\$ 4,60/kg. A Tabela 4.2.2. mostra o valor da venda de H₂ com a produção obtida em cada um dos cenários analisados, bem como sua relação com o gasto de energia das bombas e compressores de cada cenário.

Tabela 4.2.2. Valores do custo de energia e da venda do H₂ produzido em cada cenário (mil US\$/ano)

Cenário	Custo energia (mil US\$/ano)	Vazão mássica de H ₂ (em ton/ano)	Custo energia por kg de H ₂ (US\$/kg H ₂)	Venda do H ₂ produzido (mil US\$/ano)
Cenário (i)	29.547	69.914	4,2x10 ⁻¹	321.604
Cenário (ii)	53	39.534	1,3x10 ⁻³	181.856
Cenário (iii)	29.784	70.833	4,2x10 ⁻¹	325.831
Cenário (iv)	53	50.186	1,1x10 ⁻³	230.856

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A Tabela 4.2.3 apresenta uma análise comparativa entre dois pares de cenários operacionais da planta — (i) vs (ii) e (iii) vs (iv) — com foco no excedente de custo de energia, excedente de venda de H₂ e o consequente ganho de operação anual. Essa abordagem permite

avaliar se o aumento no gasto com energia é compensado pela maior receita proveniente da venda de hidrogênio. O ganho de operação é obtido subtraindo o custo extra de energia da receita adicional.

Tabela 4.2.3. Valores do excedente de custo de energia e de produção de H₂ comparando cenários (i) e (ii) e (iii) e (iv).

Comparações	Custo excedente de energia (mil US\$/ano)	Venda do H₂ excedente produzido (mil US\$/ano)	Ganho de operação (mil US\$/ano)
Cenários (i) e (ii)	29.494	139.748	110.254
Cenários (iii) e (iv)	29.731	94.975	65.244

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Os dados observados mostram que o gasto maior de energia com o uso dos compressores é compensado com a maior produção de hidrogênio, o que torna o uso do compressor mais rentável economicamente. O maior custo energético do cenário (i) é amplamente compensado pela maior produção e venda de H₂, indicando que vale a pena investir mais em energia nesse caso.

4.3- Análise do custo operacional

Segundo dados do CEPEA (2025), o valor cobrado na venda do etanol específico para processos de reforma está em torno de US\$ 0,47/Litro, sem considerar impostos como ICMS e PIS/Cofins. Considerando o valor da densidade do etanol como 0,789 kg/Litro a 25°C e pressão ambiente esse valor corresponde a cerca de 0,60 US\$/kg de etanol ou, nas conversões de julho de 2025, a R\$ 3,30/kg. A Tabela 4.3.1 apresenta os valores de lucro operacional da planta a partir do valor adquirido com a venda do hidrogênio subtraído do custo de operações como valor do etanol alimentado e custo de utilidade elétrica dos equipamentos. Foi considerado para a alimentação 428810 toneladas/ano de etanol em todos os cenários analisados, tendo em vista o volume de etanol obtido na produção da usina usada como caso-base.

Tabela 4.3.1. Valores do lucro operacional da planta (mil US\$/ano)

Cenário	Custo com matéria prima (mil US\$/ano)	Custo energia (mil US\$/ano)	Venda do H₂ produzido (mil US\$/ano)	Lucro operacional (mil US\$/ano)
Cenário (i)	257.286	29.547	321.604	34.771
Cenário (ii)	257.286	53	181.856	-75.483
Cenário (iii)	257.286	29.784	325.831	38.761
Cenário (iv)	257.286	53	230.856	-26.483

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Em todos os cenários, o custo com matéria-prima permanece constante em torno de US\$ 257 milhões por ano, evidenciando que a variável considerada para diferenciação dos cenários é o custo energético, enquanto a receita com a venda do H₂ varia conforme a eficiência e o desempenho do processo.

- Cenário (i) apresenta um custo energético anual elevado, refletido em um custo por hora de US\$ 3373. Apesar disso, com uma receita de aproximadamente US\$ 320 milhões com a venda de H₂, o lucro operacional é positivo, totalizando cerca de US\$ 35 milhões o que indica uma operação economicamente viável, embora com margem limitada.
- Cenário (ii) apresenta um custo de energia significativamente menor (US\$ 53 mil/ano), mas a receita com a venda do hidrogênio também é inferior (US\$ 182 milhões/ano), resultando em um prejuízo operacional de US\$ 75 milhões. Isso sugere baixa eficiência de produção ou baixa capacidade instalada.
- Cenário (iii) apresenta o maior valor de venda de hidrogênio (US\$ 326 milhões/ano), com um custo de energia intermediário. Como resultado, este cenário gera o maior lucro operacional entre os quatro analisados, alcançando, por ano, cerca de US\$ 39 milhões o que o torna o mais atrativo do ponto de vista econômico.
- Cenário (iv), embora tenha um custo energético similar ao cenário (ii), apresenta uma receita intermediária (US\$ 230 milhões/ano), o que não é suficiente para compensar os custos totais, resultando em um prejuízo operacional de US\$ 26 milhões ao ano.

De modo geral, a tabela evidencia a forte influência dos custos energéticos e da eficiência de produção sobre a viabilidade econômica da planta. O cenário (iii) se destaca como o mais lucrativo, enquanto os cenários (ii) e (iv) não apresentam viabilidade financeira nas

condições apresentadas.

4.4- Estudo das emissões de CO₂

Para analisar a emissão de CO₂ da produção de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor do etanol e compará-lo com os processos convencionais a partir do gás natural foi obtido a taxa de emissão de CO₂ através da razão entre as vazões mássicas de CO₂ e H₂, produzidas na corrente de RESIDUO e na corrente de H₂, respectivamente. Os dados dessa análise são mostrados na Tabela 4.4.1:

Tabela 4.4.1. Valores referentes a emissão de CO₂ no processo de reforma a vapor do etanol na corrente de produto (RESIDUO)

Cenários	Vazões mássicas de CO ₂ (kg/hora)	Emissão de CO ₂ (kg de CO ₂ / kg de H ₂ produzido)
Cenário (i)	65847	8
Cenário (ii)	53951	12
Cenário (iii)	65657	8
Cenário (iv)	53695	9

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Pelos dados da Tabela 4.4.1, verifica-se que o cenário (i) e (iii) teve a maior produção de CO₂ na corrente de produto o que indica que a utilização do compressor de duas fases contribuiu para a maior emissão desse composto. A utilização de reator de Gibbs também fez com que a produção de dióxido de carbono fosse um pouco maior em comparação com o reator PFR. Todavia, o cenário (iii) teve a menor produção de CO₂ por kg de hidrogênio produzido, o que mostra que a alta produção de CO₂ causada pelo compressor foi contrabalanceada com uma maior produção do produto de interesse.

Assim, observa-se que os cenários (i) e (iii) apresentaram menores emissões específicas de CO₂ (kg de CO₂ por kg de H₂ produzido) em comparação com os valores típicos da reforma a vapor do gás natural, que giram em torno de 10 kg CO₂/kg H₂, conforme relatado por Vitta (2024). No entanto, é importante destacar que, nas simulações realizadas, foram desconsideradas as emissões de CO₂ associadas ao fornecimento de energia térmica necessária para manter o reator nas condições operacionais — emissões essas que, nos

processos convencionais, costumam estar incluídas nos dados totais de emissão.

Portanto, embora os cenários (i) e (iii) se mostrem promissores quanto à menor intensidade de carbono na produção de H₂, essa vantagem deve ser analisada com cautela, uma vez que a comparação não contempla integralmente todas as fontes de emissão. Para uma análise mais abrangente, é necessário considerar os relatórios de emissão divulgados pela própria usina.

Nesse sentido, tomando como referência a NEEA (Nota de Eficiência Energética Ambiental) informada pela calculadora da plataforma RenovaBio (Política Nacional de Biocombustíveis) para essa mesma usina — de 68 gCO₂eq/MJ — e assumindo um poder calorífico do etanol de 23,86 MJ/kg, foram obtidos os seguintes valores de emissão em kg de CO₂ por kg de H₂ produzido:

Tabela 4.4.2. Valores referentes a emissão de CO₂ em (kg CO₂ por kg de H₂) segundo os relatórios da RenovaBio

Cenários	Emissão de CO₂ (kg de CO₂ / kg de H₂ produzido)
Cenário (i)	3
Cenário (ii)	5
Cenário (iii)	3
Cenário (iv)	4

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Os dados apresentados na Tabela 4.4.2 indicam que as emissões de CO₂ por quilograma de hidrogênio produzido variam entre 3 e 5 kg de CO₂/kg H₂, a depender do cenário considerado. Esses valores são significativamente inferiores aos observados em processos convencionais, como a reforma a vapor do gás natural. Dessa forma, os cenários analisados revelam um potencial de redução de emissões, evidenciando maior sustentabilidade ambiental frente às rotas tradicionais. Além disso, deve-se considerar que o CO₂ gerado nesse processo tem origem biogênica — proveniente da biomassa (etanol) — de modo que seu impacto é considerado nulo com relação ao potencial de aquecimento global.

5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1- Conclusões

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a produção de hidrogênio proposta foi atingida, superando 30.000 toneladas por ano em todos os cenários simulados e que a produção de uma única usina é suficiente para atender a demanda total levantada. Além disso, verificou-se que o catalisador de Ni/Pt suportado em CeO₂ é uma boa escolha para o processo, tendo em vista que sua utilização no reator contribuiu para uma maior produção de hidrogênio em comparação com o cenário de equilíbrio químico e termodinâmico. Com as simulações realizadas, também notou-se que o uso de compressores para aumentar a pressão é mais rentável economicamente, tendo em vista que gera uma produção maior.

Embora a reforma a vapor do etanol utilize uma matéria-prima de origem renovável, o que implica na emissão de CO₂ biogênico — potencialmente neutro em termos de balanço de carbono —, não é possível afirmar com precisão se o processo simulado apresenta menores emissões totais de CO₂ quando comparado à reforma convencional de combustíveis fósseis, como o gás natural. Isso se deve ao fato de que, nas análises realizadas, não foram consideradas as emissões associadas ao aquecimento do reator, que pode representar uma parcela significativa das emissões globais do processo. Assim, embora a rota com etanol se mostre promissora do ponto de vista da utilização de recursos renováveis, são necessários estudos complementares que incluam todas as fontes de emissão para uma avaliação mais precisa do seu impacto ambiental.

Ademais, a análise comparativa entre os cenários simulados demonstrou que, embora haja variações na eficiência energética e nas emissões de CO₂, é possível otimizar o processo por meio do ajuste das condições operacionais, como a escolha do tipo de reator e a etapa de pressurização. Essa flexibilidade operacional pode ser vantajosa para a adaptação do processo às realidades específicas de diferentes unidades industriais. A integração da reforma a vapor do etanol com a infraestrutura já existente nas usinas brasileiras, especialmente as que utilizam a cana-de-açúcar como matéria-prima, representa uma oportunidade estratégica para diversificação da matriz energética nacional, alinhando-se aos objetivos de transição energética e redução de emissões de gases de efeito estufa.

5.2- Sugestões

Para aprofundar os estudos nesta área, recomenda-se que trabalhos futuros adotem um

enfoque cinético mais detalhado, com a incorporação de modelos cinéticos mais representativos do comportamento do reator.

Outra sugestão importante é a simulação da etapa de purificação do hidrogênio por PSA (Pressure Swing Adsorption) no software Aspen Adsorption, com atenção às principais impurezas características do gás reformado, como CO_2 , CO e CH_4 . A inclusão desta etapa permitira avaliar o impacto do desempenho geral do processo, além de gerar informações relevantes para o dimensionamento de unidades reais.

Também se recomenda uma análise econômica mais abrangente e detalhada, indo além da abordagem simplificada adotada neste trabalho, que considerou apenas o custo da utilidade elétrica, da matéria-prima e a receita com a produção de hidrogênio. Uma avaliação mais robusta poderia incluir custos de capital, manutenção, catalisador, descarte de resíduos, além de análises de viabilidade financeira como o VPL (Valor Presente Líquido) e a TIR (Taxa Interna de Retorno).

Além disso, futuros estudos poderiam explorar:

- A avaliação ambiental completa por meio de uma análise de ciclo de vida (ACV) considerando desde a produção do etanol até o destino final do hidrogênio.
- A integração energética do sistema, analisando a recuperação de calor da reforma a vapor e sua utilização em outras etapas do processo.
- A comparação entre diferentes rotas tecnológicas para a produção de hidrogênio a partir do etanol, como a reforma autotérmica ou a reforma por meio da oxidação parcial.

Essas abordagens contribuiriam para uma compreensão mais ampla da viabilidade técnica, econômica e ambiental da produção de hidrogênio a partir do etanol, aproximando ainda mais os modelos de simulação das condições reais de operação industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.

Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2023.

Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico>. Acesso em: 24. Jun. 2025.

ALIYU, A. A. Low-Carbon Ammonia Roadmap (2023-03). **IEAGHG Insight Paper**, fev.

2023. Disponível em: <https://ieaghg.org/insights/low-carbon-ammonia-roadmap-2023-03/>.

Acesso em: 24 jun. 2025.

APPL, M. **Amônia: Princípios e Prática Industrial**, 1999. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527613885?msocid=0bdfa41d111869c335a8b21d10c16865>. Acesso em: 24. jun. 2025.

BANCO MUNDIAL. World Integrated Trade Solution. **Brazil Anhydrous ammonia imports by country in 2024**. Disponível em

<https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/BRA/year/2024/tradeflow/Imports/partner/ALL/product/281410>. Acesso em: 29. jun. 2025.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS

(Brasil). Comex Stat. **Sistema de Análise das Estatísticas de Comércio Exterior: dados de**

2023. jan. 2025. Disponível em: <https://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>. Acesso em: 16 jul. 2025.

CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. **Indicador**

semanal do etanol anidro e hidratado. Piracicaba: CEPEA/ESALQ, jul.2025. Disponível

em: <https://www.cepea.org.br/br/indicador/etanol.aspx>. Acesso em: 24 jul. 2025.

FENG, X.; ZHAO, Y.; ZHAO, Y.; WANG, H.; LIU, H.; ZHANG, Q. A mini review on recent progress of steam reforming of ethanol. **Royal Society of Chemistry Advances** [*s.l.*],

v. 13, n.34, p. 23991-24002, ago. 2023. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/ra/d3ra02769d>. Acesso em: 25 jun. 2025.

GIWA, A; GIWA, S.O. Application of Aspen Plus to Hydrogen Production from Alcohols by Steam Reforming: Effects of Reactor Temperature. **International Journal of Engineering**

Research & Technology, [*s.l.*], v.2, n.8, p. 648-657, ago.2013. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/256444789_Application_of_Aspen_Plus_to_Hydrogen_Production_from_Alcohols_by_Steam_Reforming_Effects_of_Reactor_Temperature.

Acesso em 21 mar. 2025.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. **Energy Policy**, [*s.l.*], v. 36, n. 6, p. 2086–2097, jun. 2008.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421508001080>.

Acesso em: 24. jun. 2025.

GUIMARÃES, J.F. **Consistência e modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo líquidos iônicos (amônia) e solventes**

supercríticos utilizando equações cúbicas de estado. 2018. Trabalho de Conclusão de

Curso (Graduação em Engenharia Química), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE GASES. **Ficha Técnica - Hidrogênio**. Disponível em: <https://www.ibg.com.br/hidrogenio.html?utm>. Acesso em 25. jun. 2025.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Industrial Anual - Produto: resultados.2025**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/industria/9044-pesquisa-industrial-anual-produto.html?=&t=resultados>. Acesso em: 17 jul. 2025.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Global Hydrogen Review 2021**. Paris: IEA, Out. 2021. Disponível em: https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021?utm_. Acesso em: 25. jun. 2025.

ISHAQ, H.; DINCER, I. Multi-objective optimization and analysis of a solar energy driven steam and autothermal combined reforming system with natural gas. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v.69, p. 1-19, set. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875510019301799>. Acesso em: 25 jun. 2025.

KHAMHAENG, P.; KIM-LOHSOONTORN, P. Performance and cost analysis of hydrogen production from steam reforming and dehydrogenation of ethanol. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s.l.], v. 991, 2020. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/991/1/012069>. Acesso em: 04 abr. 2025.

LORENZON, G. Etanol: descontados custos de produção, usinas velhas e novas embolsam de R\$ 1,10 a R\$ 1,40. **Money Times**, ago. 2022. Disponível em: <https://www.moneytimes.com.br/etanol-descontados-custos-de-producao-usinas-velhas-e-novas-embolsam-de-r-110-a-r-140/>. Acesso em: 25. jun. 2025.

MACEDO, I. C.; SEABRA, J. E. A.; SILVA, J. E. A. R. Greenhouse gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and a prediction for 2020. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 7, p. 582–595, jul. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953407002310>. Acesso em: 25 jun. 2025.

ONI, A.O.; LULLO, G. Di.; ANAYA, Y.K. Comparative assessment of blue hydrogen from steam methane reforming, autothermal reforming, and natural gas decomposition technologies for natural gas-producing regions. **Energy Conversion and Management**, [s.l.], n.254, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890422000413>. Acesso em: 25. Jun. 2025.

PALMA, V.; CASTALDO, F.; CIAMBELLI, P.; IAQUANIELLO, G. CeO₂-supported Pt/Ni catalyst for the renewable and clean H₂ production via ethanol steam reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 145, p. 73-84, fev. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313000738#:~:text=The%20steam%20reforming%20of%20biomass-derived%20ethanol>. Acesso em: 03 jun, 2025.

FGV EAESP. Biofuels and decarbonization credits in Brazil: RenovaBio. São Paulo: Centro de Estudos em Sustentabilidade da FGV EAESP – GVCes, 2023. Disponível em:

https://eaesp.fgv.br/sites/eaesp.fgv.br/files/u641/fgvces-biofuels_and_decarbonisation_credits_in_brazil-renovabio.pdf. Acesso em: 16 jul. 2025.

ROSHA, P.; IBRAHIM, H. Comparative analysis of ethanol-steam and -autothermal reforming for hydrogen production using Aspen Plus. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s.l.] p.1-11, out. 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cjce.24859?msocid=0bdfa41d111869c335a8b21d10c16865>. Acesso em: 21 mar. 2025.

SGS SUSTENTABILIDADE. **Consulta pública da Usina São Martinho S.A.** Disponível em: https://sgssustentabilidade.com/consulta_publica/consulta-publica-da-usina-sao-martinho-sa/. Acesso em: 16 jul. 2025.

SHANGHAI METALS MARKET. **SMM Science Popularization: Different Application Fields of Hydrogen with Varying Purity**. jan. 2024. Disponível em: <https://news.metal.com/newscontent/103111299/smm-science-popularization-different-application-fields-of-hydrogen-with-varying-purity>. Acesso em: 24 jun. 2025.

SHELL. **USP realiza testes da primeira planta de hidrogênio renovável a partir do etanol**. [S.L.], fev. 2025. Disponível em: <https://www.shell.com.br/imprensa/press-releases-2025/USP-realiza-testes-da-primeira-planta-de-hidrogenio-renovavel-a-partir-do-etanol.html>. Acesso em: 26 jun. 2025.

SILVA, J.; ROCHA, C.; SORIA, M.A.; MADEIRA, L.M. Catalytic Steam Reforming of Biomass-Derived Oxygenates for H₂ Production: A Review on Ni-Based Catalysts. **ChemEngineering**, v.6, n.30, 2022. Disponível em: Catalytic Steam Reforming of Biomass-Derived Oxygenates for H₂ Production: A Review on Ni-Based Catalysts. Acesso em: 24 jun. 2025.

SIMIONATO, A.A. **Análise técnico-econômica da produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol para a síntese de amônia**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2023.

SIRCAR, S.; GOLDEN, T. C. Pressure swing adsorption technology for hydrogen production. In: LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. (eds.). **Hydrogen and syngas production and purification technologies**. Hoboken, NJ: Wiley, 2010. p. 414–450. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470561256.ch10?msocid=0bdfa41d111869c335a8b21d10c16865>. Acesso em: 25 jul. 2025.

SITNIK, M. Estação de hidrogênio a partir de etanol inicia fase de testes na Cidade Universitária em SP. **Jornal da USP**, fev. 2025. Disponível em: <https://jornal.usp.br/comunicados/estacao-de-hidrogenio-a-partir-de-etanol-inicia-fase-de-testes-na-cidade-universitaria-em-sp/>. Acesso em: 15. jun. 2025.

SONG, H.; OZKAN, U.S. Economic analysis of hydrogen production through a bio-ethanol steam reforming process: Sensitivity analyses and cost estimations. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 35, p. 127-134, 2010. Disponível em: Economic analysis of hydrogen production through a bio-ethanol steam reforming process: Sensitivity analyses and cost estimations - ScienceDirect. Acesso em: 25 mar. 2025.

TEIXEIRA, A.C.R.; MAIA, C.B. BRITO, C.H.G.; SODRE, J.R. Uma revisão sobre a reforma de etanol a vapor com foco na produção de hidrogênio. *In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA (SIMEA)*, 24., 2016, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: AEA – Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, 2016. DOI: 10.5151/engpro-simea2016-PAP76. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/307584472_Uma_revisao_sobre_a_reforma_de_etanol_a_vapor_com_foco_na_producao_de_hidrogenio. Acesso em: 25 jun. 2025.

VITTA, S. Sustainability of hydrogen manufacturing: a review. **RSC Sustainability**, [s.l.], n. 2, p.3202-3221, set. 2024. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2024/su/d4su00420e>. Acesso em: 24 jun. 2025.

VOLDSUND, M. ; JORDAL, K.; ANANTHARAMAN, R. Hydrogen production with CO₂ capture. **International Journal of Hydrogen Energy**,[s.l.], v. 30, p. 1-24, fev. 2016.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915312659#:~:text=In%20view%20of%20the%20abundance%20of%20fossil%20fuels>, .Acesso em: 28 abr. 2025.

WU, W.; CHEN, S.; NIU, Z.; ZHANG, D.; TANG, Z.; LI, W. A high-productivity PSA process configuration for H₂ purification. **Fuel**, [s.l.], v.356, p. 1-12, ago. 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236123021804>. Acesso em: 26 jun. 2025.