



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

DISSERTAÇÃO

JOSIEL COELHO GOMES DE OLIVEIRA

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA RAZÃO ÁGUA/ETANOL, TEMPERATURA E DO
CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA REFORMA A VAPOR**

Belo Horizonte/MG

2026

JOSIEL COELHO GOMES DE OLIVEIRA

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA RAZÃO ÁGUA/ETANOL, TEMPERATURA E DO
CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA REFORMA A VAPOR**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Dr. Wagner Sade.

Linha de Pesquisa: Eficiência em Sistemas e Processos Mecânicos

Belo Horizonte

2026

Oliveira, Josiel Coelho Gomes de
O48a Análise da influência da razão água/etanol, temperatura e do catalisador na produção de hidrogênio via reforma a vapor / Josiel Coelho Gomes de Oliveira. – 2026.
72 f. : il., gráfs, tabs.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.
Orientador: Wagner Sade.
Banca examinadora: Wagner Sade, Cristiano Henrique Gonçalves de Brito, Sidney Nicodemos da Silva.
Bibliografia: f. 66-70.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

1. Etanol como combustível – Teses. 2. Hidrogênio – Teses. 3. Carbono – Teses.
4. Planejamento experimental – Teses. 5. Catálise heterogênea – Teses. I. Sade, Wagner.
II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. III. Título.

CDD 541.37

JOSIEL COELHO GOMES DE OLIVEIRA

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA RAZÃO ÁGUA/ETANOL, TEMPERATURA E DO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA REFORMA A VAPOR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em **Engenharia Mecânica** do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como parte dos requisitos para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Mecânica**.

Área de concentração: Energia e Processos Mecânicos
Linha de pesquisa: Eficiência Energética – EE **ou** Eficiência em Sistemas e Processos Mecânicos - ESPM

Data da defesa: 16/07/2026

Data de aprovação: 09/09/2026

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **WAGNER SADE**
Data: 10/09/2026 19:04:54-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Wagner Sade
Presidente da banca examinadora - Departamento de Engenharia Mecânica,
CEFET-MG

Documento assinado digitalmente
 **CRISTIANO HENRIQUE GONCALVES DE BRITO**
Data: 10/09/2026 10:29:24-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Dr. Cristiano Henrique Gonçalves de Brito
Examinador Externo - Engenheiro Mecânico, Ocyan S.A.

Documento assinado digitalmente
 **SIDNEY NICODEMOS DA SILVA**
Data: 10/09/2026 17:59:31-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva
Examinador Interno - Departamento de Física, CEFET-MG

Este trabalho é dedicado a toda minha família, companheira, amigos e
pessoas que apoiaram, e acreditaram no meu potencial.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por todas as bênçãos concedidas e por me sustentar ao longo desta caminhada.

Aos meus pais Agenor e Lucelene, pela educação que me proporcionaram, pela dedicação e pelo incentivo que me impulsionou a chegar até aqui.

À minha companheira, Clara, pelo incentivo e apoio constantes aos meus planos e sonhos, e por compartilhar comigo cada conquista e cada desafio ao longo desta caminhada.

Aos meus irmãos, Dirlene, Daniel, Israel e Adriel, por sempre acreditarem em mim, no meu potencial e em tudo o que eu poderia alcançar.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Wagner Sade, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) do CEFET-MG, pelos ensinamentos, pela dedicação, pelos valiosos conselhos, pela disponibilidade e pela proposição de um tema relevante para o Brasil, bem como pelas colaborações e parcerias estabelecidas durante a execução deste projeto.

Ao Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva, do Departamento de Física e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (POSMAT) do CEFET-MG, pela parceria, pelo compartilhamento de conhecimentos, pelas trocas de experiências e pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Dra. Cleide Soares Barbosa, do Departamento de Física do CEFET-MG, pela parceria e pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Profs. Me. Guilherme Rodrigues e Dr. Ítalo Coutinho da PUC Minas, pelo apoio, pela disponibilidade e pelo suporte prestado nos momentos em que se fizeram necessários.

RESUMO

Este estudo teve como objetivo investigar a produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor do etanol (RVE), uma rota estratégica devido ao caráter renovável e à disponibilidade desta matéria-prima no cenário brasileiro. Foram avaliados os efeitos de três variáveis críticas: temperatura de operação, razão molar água/etanol e tipo de catalisador, visando compreender suas influências na conversão do etanol e na seletividade dos produtos. Utilizou-se um planejamento fatorial completo 2^n , ferramenta estatística que permitiu a avaliação sistemática dos efeitos principais e das interações entre as variáveis operacionais. Foram realizados ensaios *in silico* por meio desse planejamento fatorial, utilizando simulações computacionais para verificar e validar os novos modelos desenvolvidos. A análise inicial fundamentou-se no levantamento de dados secundários e parâmetros científicos extraídos de artigos publicados por autores na literatura especializada, o que possibilitou a consolidação de uma base de dados para a modelagem técnica e termodinâmica do processo. As temperaturas foram estudadas em duas faixas: condições baixas (723 a 773 K) e condições de temperaturas elevadas (800 a 950 K). Os resultados indicaram que, nas condições de baixa temperatura, a razão molar água/etanol foi a variável de maior influência sobre o rendimento de hidrogênio, respondendo por aproximadamente 78% a 80% dos efeitos observados. Em altas temperaturas, a temperatura apresentou o maior efeito, seguida pela razão água/etanol, enquanto o efeito isolado do tipo de catalisador apresentou menor contribuição. Os resultados demonstraram ainda que, em temperaturas elevadas, o desempenho do processo depende de forma mais acentuada da interação entre as variáveis operacionais. Conclui-se que a aplicação do planejamento fatorial permitiu identificar a influência relativa e combinada dos principais parâmetros do processo e apontar condições mais favoráveis à produção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol. Como continuidade, recomenda-se o refinamento das condições operacionais e a obtenção de dados experimentais próprios para validar as tendências observadas na literatura, reduzir incertezas térmicas e aumentar a confiabilidade das análises realizadas sobre o desempenho do sistema catalítico.

Palavras-Chave: hidrogênio baixo carbono; reforma a vapor do etanol; planejamento experimental; catálise heterogênea.

ABSTRACT

This study aimed to investigate hydrogen production through ethanol steam reforming (ESR), a strategic route due to the renewable nature and availability of this feedstock in the Brazilian context. The effects of three critical variables were evaluated: operating temperature, water-to-ethanol molar ratio, and catalyst type, with the aim of understanding their influence on ethanol conversion and product selectivity. A 2^n full factorial design was employed as a statistical tool to systematically evaluate the main effects and interactions among the operating variables. *In silico* tests were conducted using this factorial design, with computational simulations applied to verify and validate the newly developed models. The initial analysis was based on secondary data and scientific parameters extracted from articles published in the specialized literature, enabling the consolidation of a database for the technical and thermodynamic modeling of the process. Temperatures were investigated within two ranges: low-temperature conditions (723–773 K) and high-temperature conditions (800–950 K). The results indicated that, under low-temperature conditions, the water-to-ethanol molar ratio was the variable with the greatest influence on hydrogen yield, accounting for approximately 78% to 80% of the observed effects. At high temperatures, temperature exhibited the greatest effect, followed by the water-to-ethanol ratio, whereas the isolated effect of catalyst type showed a comparatively lower contribution. The results further demonstrated that, at elevated temperatures, process performance becomes more strongly dependent on the interactions among the operating variables. It was concluded that the application of factorial design enabled the identification of the relative and combined influence of the main process parameters and the determination of conditions more favorable to hydrogen production through ethanol steam reforming. As a continuation of this study, further refinement of the operating conditions and the acquisition of original experimental data are recommended to validate the trends reported in the literature, reduce thermal uncertainties, and improve the reliability of the analyses concerning the performance of the catalytic system.

Keywords: *Low-carbon hydrogen; ethanol steam reforming; experimental design; heterogeneous catalysis.*

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1 – Rotas de produção de hidrogênio.....	17
Figura 2 – Representação esquemática do processo de eletrólise.....	18
Figura 3 – Representação esquemática do processo reforma a vapor do etanol	22
Figura 4 – Rotas de produção de hidrogênio.....	28
Figura 5 – Diferentes cores de hidrogênio utilizadas.....	28
Figura 6 – Fluxograma das etapas metodológicas e das verificações realizadas nas pesquisas.....	42
Figura 7 – Diagrama de Pareto, para condições de baixa temperatura	56
Figura 8 – Diagrama de Pareto para condições de alta temperatura.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Variáveis e níveis do processo.....	48
Tabela 2 – Variáveis e níveis do processo.....	48
Tabela 3 – Matriz fatorial (723 a 773 K).....	49
Tabela 4 – Matriz fatorial (800 a 950 K).....	49
Tabela 5 – Variáveis do processo e efeitos	54
Tabela 6 – Variáveis do processo e efeitos	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Sigla	Definição
<i>AEM / AEME</i>	Membrana de Troca Aniônica (Anion Exchange Membrane)
<i>ATR</i>	Reforma Autotérmica (Autothermal Reforming)
<i>CaO</i>	Óxido de Cálcio
<i>CCHP</i>	Geração Combinada de Resfriamento, Calor e Potência (Combined Cooling, Heat and Power)
<i>CCS</i>	Captura e Armazenamento de Carbono (Carbon Capture and Storage)
<i>CCUS</i>	Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (Carbon Capture, Utilization and Storage)
<i>CH₄</i>	Metano
<i>CHP</i>	Geração Combinada de Calor e Potência (Combined Heat and Power)
<i>CLG</i>	Gasificação por Recirculação Química (Chemical Looping Gasification)
<i>CO</i>	Monóxido de Carbono
<i>CO₂</i>	Dióxido de Carbono
<i>EPE</i>	Empresa de Pesquisa Energética
<i>ESR</i>	Reforma a Vapor do Etanol (do inglês, Ethanol Steam Reforming)
<i>GEE</i>	Gases do Efeito Estufa
<i>H₂</i>	Hidrogênio
<i>H₂V</i>	Hidrogênio Verde
<i>Hap</i>	Hidroxiapatita
<i>MEC</i>	Célula de Eletrólise Microbiana (Microbial Electrolysis Cell)
<i>MME</i>	Ministério de Minas e Energia
<i>Ni-Al₂O</i>	Catalisador de Níquel Suportado em Alumina
<i>Ni-HAp</i>	Catalisador de Níquel Suportado em Hidroxiapatita
<i>PEM</i>	Membrana de Troca de Prótons (Proton Exchange Membrane)
<i>Pox</i>	Oxidação Parcial (Partial Oxidation)
<i>PSA</i>	Adsorção com Modulação de Pressão (Pressure Swing Adsorption)
<i>R</i>	Razão Molar Água/Etanol
<i>RVE</i>	Reforma a Vapor do Etanol
<i>SMR</i>	Reforma a Vapor do Metano (Steam Methane Reforming)
<i>SOE</i>	Eletrolisador de Óxido Sólido (Solid Oxide Electrolyzer)
<i>WGS / WGSR</i>	Reação de Deslocamento Gás-Água (Water-Gas Shift Reaction)
<i>YH₂</i>	Rendimento de Hidrogênio

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Definição
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante
ef	Efeito calculado no planejamento fatorial
K	Tipo de catalisador, quando utilizado como fator do planejamento fatorial
n_{H_2}	Número de mols de hidrogênio
$n_{C_2H_5OH}$	Número de mols de etanol
R	Razão molar água/etanol
T	Temperatura
TR	Interação entre temperatura e razão molar água/etanol
TK	Interação entre temperatura e tipo de catalisador
RK	Interação entre razão molar água/etanol e tipo de catalisador
TRK	Interação trifatorial entre temperatura, razão molar água/etanol e tipo de catalisador
Y_{H_2}	Rendimento de hidrogênio
$\bar{Y}_{H_2}$	Rendimento médio de hidrogênio
ΔG°_{298}	Variação da energia livre padrão de Gibbs a 298 K
ΔH°_{298}	Variação da entalpia padrão da reação a 298 K
ΔH	Variação de entalpia
ΔT	Variação de temperatura
Σy^+	Somatório das respostas no nível superior do fator
Σy^-	Somatório das respostas no nível inferior do fator

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1.	O Hidrogênio	16
2.2.	Principais rotas de produção de H ₂	17
2.2.1.	Eletrólise da água.....	18
2.2.2.	Reforma a vapor	20
2.2.3.	Gasificação de biomassa	24
2.3.	Classificação por cores de H ₂	26
2.4.	Catalisadores para a reforma catalítica	29
2.5.	Temperatura no processo por reforma catalítica	32
2.6.	Razão água/etanol no processo por reforma catalítica.....	35
2.7.	Planejamento experimental no processo por reforma catalítica.....	38
2.8.	Abordagem CDIO.....	41
3.	METODOLOGIA	43
3.1.	Coleta de dados e fontes de informação	46
3.2.	Planejamento fatorial e definição de variáveis	46
3.3.	Matrizes experimentais - condições de baixa e alta temperatura.....	47
3.4.	Análise estatística e processamento de dados	50
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1.	Análise realizada considerando baixa temperatura	51
4.1.1.	Cálculo dos efeitos principais.....	51
4.1.2.	Cálculo dos efeitos secundário	52
4.1.3.	Efeito de interação trifatorial.....	54
4.1.4.	Efeito das variáveis do processo.....	54
4.1.5.	Diagrama de Pareto.....	55
4.2.	Análise realizada considerando alta temperatura	57
4.2.1.	Cálculo dos efeitos principais.....	57
4.2.2.	Cálculo dos efeitos secundário	58
4.2.3.	Efeito de interação trifatorial.....	59
4.2.4.	Efeito das variáveis do processo	60
4.2.5.	Diagrama de Pareto.....	60
5.	CONCLUSÕES	63

6. REFERÊNCIAS.....	65
APÊNDICE A - PRODUÇÃO INTELECTUAL.....	70
APÊNDICE B – PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS, CONGRESSOS E VISITAS	71

1. INTRODUÇÃO

A crise climática já causou impactos severos em diversas partes do mundo, com eventos extremos como ondas de calor, inundações e incêndios. Nesse contexto, a 30ª Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (COP30), realizada em Belém, Pará, em novembro de 2025, deu continuidade às negociações internacionais voltadas ao enfrentamento das mudanças climáticas, com destaque para a implementação dos compromissos assumidos no âmbito do Acordo de Paris, a transição energética e o avanço do financiamento climático (UNFCCC, 2025; UNITED NATIONS, 2025a). A conferência também aprofundou discussões iniciadas em encontros anteriores, especialmente os compromissos de financiamento estabelecidos na COP29, buscando ampliar os recursos destinados às ações de mitigação e adaptação, sobretudo nos países em desenvolvimento (UNITED NATIONS, 2025b).

Durante a conferência, foram estabelecidas regras para os mercados de carbono previstos no âmbito do Artigo 6 do Acordo de Paris, com mecanismos destinados a garantir integridade ambiental e transparência, aspectos fundamentais para a descarbonização. O Mecanismo de Crédito do Acordo de Paris (*do inglês, Paris Agreement Crediting Mechanism – PACM*) estabeleceu salvaguardas voltadas à proteção ambiental e social, incluindo requisitos relacionados à participação e ao consentimento das comunidades afetadas pelas atividades desenvolvidas no âmbito do mecanismo. Essas medidas contribuem para aumentar a integridade e a transparência das transações internacionais de créditos de carbono, fortalecendo os esforços de redução das emissões de gases de efeito estufa (UNFCCC, 2025).

Devido à crescente exigência pela descarbonização da matriz energética, o hidrogênio (H₂) de baixo carbono se apresenta como uma alternativa sustentável de alcance global. Esse vetor energético possui diversas aplicações, especialmente no setor de mobilidade e aquecimento, além de poder substituir determinados combustíveis fósseis. O H₂ pode ser utilizado para abastecer veículos, aeronaves e embarcações, tem também o potencial de substituir o gás natural em residências, edifícios e indústrias (SOARES; SILVA, 2022). O hidrogênio é considerado um vetor energético estratégico por sua combustão limpa e sua alta densidade de energia por unidade de massa. Contudo, a produção global de hidrogênio ainda é dominada por

fontes fósseis, que respondem por cerca de 99% do total produzido, resultando em significativas emissões de GEE (Gases do Efeito Estufa) (WENZEL, 2022). Nesse cenário, a reforma a vapor do etanol constitui uma rota tecnológica promissora para a produção de hidrogênio de baixa emissão de carbono, aproveitando a infraestrutura de distribuição já consolidada, especialmente no Brasil (EPE, 2025).

A produção de H_2 por meio da reforma a vapor do gás natural, especialmente pela reforma a vapor do metano (SMR, do inglês *Steam Methane Reforming*), constitui uma das tecnologias mais consolidadas para produção de hidrogênio. Parkinson et al. (2018) reportaram que essa rota respondia por aproximadamente 48% da produção global de hidrogênio. Nesse processo, o metano reage com vapor d'água, formando uma mistura gasosa rica em hidrogênio e monóxido de carbono, denominada gás de síntese (*syngas*). A SMR ocorre tipicamente em temperaturas entre 800 e 1000 °C e pressões entre 30 e 40 bar, apresentando elevada demanda térmica devido ao caráter endotérmico da reação, sendo parte do gás natural utilizada como combustível para fornecer calor ao reformador (VAN BEURDEN, 2004). Quando realizada sem captura de carbono, essa rota apresenta elevada intensidade de emissões, da ordem de 9 a 12 kg de CO_2 por kg de H_2 produzido (BAYRAMOĞLU; BAYRAMOĞLU, 2025). Uma alternativa que vem ganhando destaque é a produção de hidrogênio de baixo carbono por meio da eletrólise da água utilizando fontes renováveis de energia, o que reduz significativamente o impacto ambiental associado ao processo. No entanto, a viabilidade dessa rota ainda enfrenta desafios, especialmente em relação ao elevado consumo energético e aos custos do processo de eletrólise (MCKINSEY; COMPANY, 2021).

A reforma catalítica a vapor do etanol surge como uma alternativa viável para a produção de H_2 de baixo carbono, especialmente quando utiliza etanol de origem renovável. No Brasil, o etanol é produzido principalmente a partir da cana-de-açúcar e, em participação crescente, do milho, que tem representado aproximadamente 20% a 25% da produção nacional de etanol (EPE, 2025). Por serem matérias-primas renováveis, parte do carbono associado à sua utilização é previamente absorvida da atmosfera durante o desenvolvimento da biomassa por meio da fotossíntese. Além disso, iniciativas como o RenovaBio (Política Nacional de Biocombustíveis), instituído pela Lei nº 13.576/2017, visam promover a expansão dos biocombustíveis na matriz energética nacional, contribuindo para a redução das emissões de gases de efeito

estufa e incentivando a produção sustentável de etanol. Entre [as rotas](#) para a produção de H_2 a partir do etanol, destacam-se a reforma a vapor, a oxidação parcial (PO_x) e a reforma autotérmica (CHEN et al, 2023). Cada método apresenta características distintas que influenciam sua aplicação e eficiência.

A reforma a vapor do etanol enfrenta desafios significativos, como o controle da pureza da corrente de alimentação, composta principalmente por etanol/bioetanol e água (para evitar a presença de impurezas capazes de desativar ou envenenar os catalisadores). Além disso, destacam-se a necessidade de reduzir os custos de produção e de aumentar a eficiência catalítica do processo. Nesse contexto, Bona (2019) utilizou etanol de elevada pureza e água destilada no preparo dos reagentes, evidenciando a importância do controle da composição da alimentação reacional. Assim, a pesquisa científica atual busca desenvolver materiais catalíticos mais resistentes a impurezas e capazes de operar em condições mais brandas, o que pode reduzir a necessidade de etapas rigorosas de purificação do etanol/bioetanol utilizado no processo (BONA, 2019).

Estudos também indicaram que a regeneração periódica dos catalisadores pode contribuir para prolongar sua vida útil e manter a eficiência do processo, especialmente pela remoção de depósitos carbonáceos (acúmulo de coque) formados durante a reação. Em Bona (2019), por exemplo, a etapa de regeneração do leito catalítico foi realizada com corrente de ar/O_2 a 500 °C, visando à oxidação do coque possivelmente formado. Além disso, avanços na engenharia de processos, como a integração da reforma a vapor do etanol com a reação de deslocamento gás-água, foram apontados como alternativas promissoras para aumentar a produção de H_2 e reduzir a concentração de CO na corrente gasosa. Somada à otimização de parâmetros operacionais, como temperatura, razão água/etanol e tempo espacial, essa abordagem pode tornar a reforma do etanol mais competitiva e sustentável (BONA, 2019; CHEN et al, 2017).

A escolha da temperatura, da razão água/etanol e do tipo de catalisador baseou-se na influência dessas variáveis sobre o desempenho da reforma a vapor do etanol, sendo os catalisadores $Ni-Al_2O_3$ e $Ni-HAp$ selecionados para permitir a comparação entre diferentes suportes catalíticos, mantendo-se o níquel como fase ativa. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo analisar a influência da razão água/etanol, da temperatura de reação e do tipo de catalisador no processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol, visando identificar condições

reacionais favoráveis à conversão e à produção de H_2 . Para isso, investigou-se o efeito da razão água/etanol na produção de hidrogênio, avaliou-se a influência da temperatura no rendimento e na formação de subprodutos e comparou-se o desempenho dos sistemas catalíticos Ni-HAp e Ni- Al_2O_3 nas condições analisadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O Hidrogênio

O hidrogênio é um elemento amplamente disponível na natureza, mas geralmente se encontra combinado com outros elementos em moléculas covalentes, o que torna sua extração um processo energeticamente intensivo e de alto custo. Esse gás possui elevado potencial energético, armazenando aproximadamente 2,4 vezes mais energia por quilograma do que o gás natural. Em sua utilização em células a combustível, a conversão do hidrogênio em energia tem como produto a água. Na combustão com ar, entretanto, podem ocorrer emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x). Por essas características, o hidrogênio constitui uma alternativa promissora para a transição energética sustentável (LARA; RICHTER, 2023).

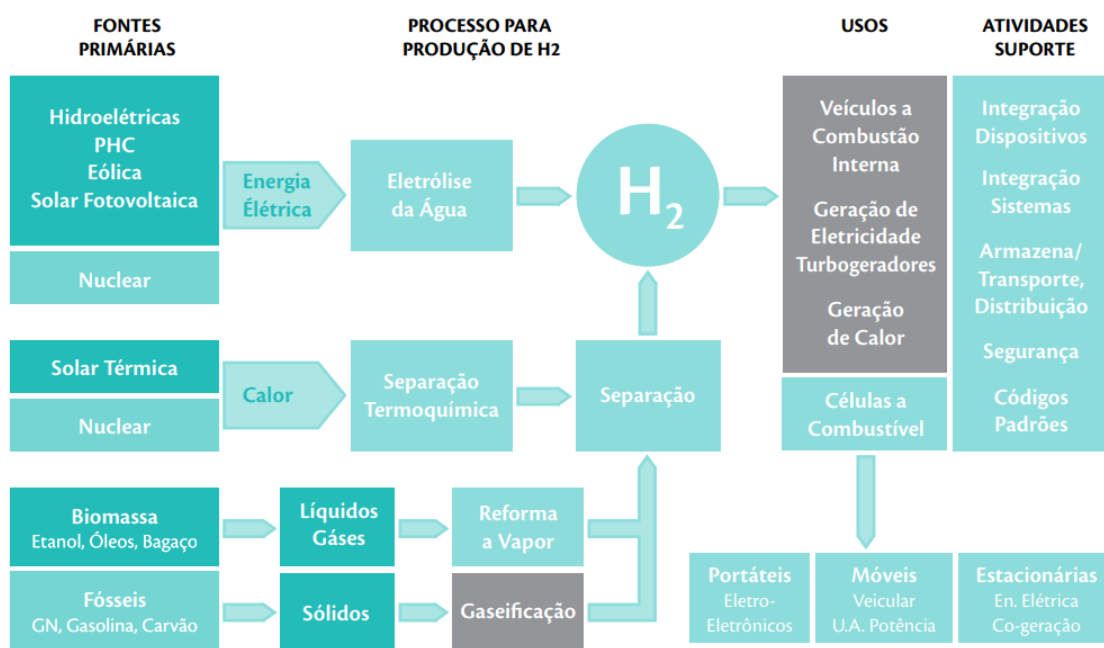
Sob condições normais de temperatura e pressão, o hidrogênio apresenta-se na forma molecular H_2 , sendo um gás incolor, inodoro e altamente inflamável, o que requer uma série de cuidados no seu manuseio e transporte. Além disso, é o elemento mais leve da tabela periódica, com uma densidade consideravelmente inferior à do ar. Em termos de propriedades físico-químicas, o H_2 apresenta massa molar de 2,016 g/mol. Seu ponto de fusão é de $-259,16\text{ }^{\circ}\text{C}$ (14,025 K), enquanto seu ponto de ebulição atinge $-252,87\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20,268 K), (ZENG; ZHANG, 2010).

Nesse cenário, o hidrogênio destaca-se como uma solução estratégica e promissora para a descarbonização dos setores de indústria e transporte. O hidrogênio foi observado pela primeira vez em 1520 por Paracelsus como um gás ascendente. Boyle descobriu seu caráter inflamável em 1670, enquanto Cavendish, em 1766, identificou-o como um elemento químico. Em 1783, Lavoisier deu-lhe o nome de hidrogênio, consolidando seu estudo (CRUZ, 2010).

2.2. Principais rotas de produção de H₂

O hidrogênio é um vetor energético de elevada versatilidade e baixa emissão de poluentes, sendo amplamente estudado como alternativa para a transição energética. Sua produção pode ser realizada por diferentes processos tecnológicos, cada um com características específicas em termos de eficiência, custo e impacto ambiental. Entre os principais métodos de produção de hidrogênio, destacam-se a eletrólise da água, a separação termoquímica, a reforma a vapor e a gaseificação. A Figura 1 ilustra esses métodos, bem como suas fontes primárias e aplicações finais. A seguir serão apresentadas algumas rotas usadas para a produção de H₂ (EPE, 2021).

Figura 1 – Rotas de produção de hidrogênio



Fonte: EPE. Bases para a consolidação da estratégia brasileira do hidrogênio, 2021

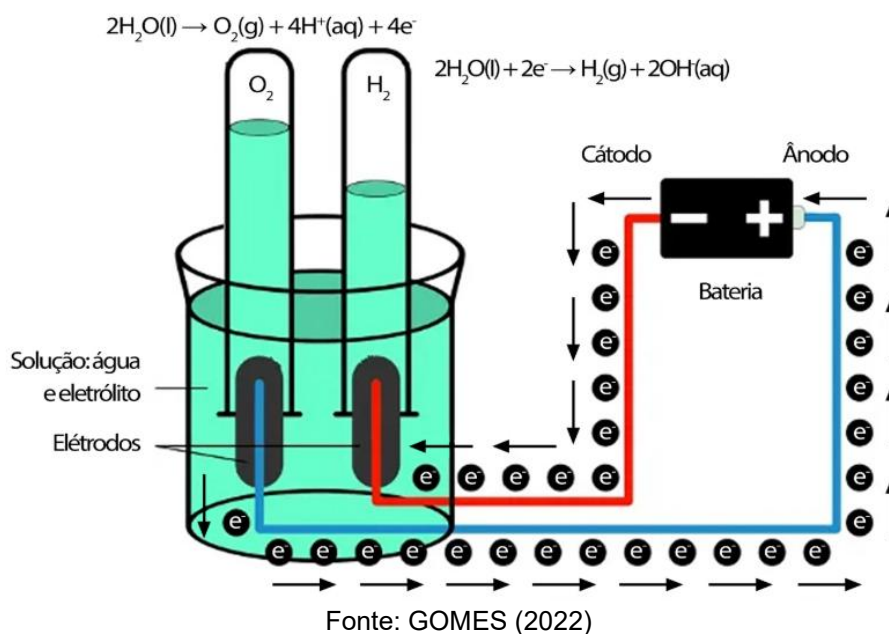
A Figura 1 evidencia que a produção de hidrogênio pode ocorrer a partir de diferentes fontes primárias e por distintas rotas tecnológicas. A eletrólise da água utiliza energia elétrica, enquanto processos termoquímicos empregam calor; por sua vez, a reforma a vapor e a gaseificação permitem a utilização de matérias-primas de diferentes origens, incluindo biomassa e recursos fósseis. O hidrogênio produzido pode ser empregado em diferentes aplicações energéticas, como geração de eletricidade e calor, células a combustível e sistemas de mobilidade, incluindo aplicações portáteis, móveis e estacionárias. Considerando o escopo deste trabalho,

as subseções seguintes apresentam com maior detalhe a eletrólise da água, a reforma a vapor e a gaseificação de biomassa, com especial atenção à reforma a vapor do etanol.

2.2.1. Eletrólise da água

A eletrólise da água utiliza corrente elétrica para separar o hidrogênio e o oxigênio por meio de eletrodos submersos em uma solução eletrolítica, conforme representado na Figura 2. Nesse processo, a corrente elétrica promove a dissociação da molécula de água, liberando hidrogênio no cátodo e oxigênio no ânodo. A adição de eletrólitos contribui para o aumento da condutividade elétrica da solução e, conseqüentemente, para a melhoria da eficiência do processo. No entanto, o elevado consumo de energia ainda constitui uma limitação relevante para sua viabilidade econômica em larga escala (SOUZA, 2005).

Figura 2 – Representação esquemática do processo de eletrólise



Segundo Gomes (2022), uma das limitações associadas ao uso da energia elétrica está relacionada à dificuldade de armazenamento em larga escala, uma vez que sua utilização tende a ocorrer de forma imediata após a inserção na rede. Essa característica impacta diretamente a viabilidade da eletrólise da água como rota de

produção de hidrogênio, pois o processo depende de uma oferta contínua, estável e economicamente competitiva de eletricidade.

Nesse contexto, a eletrólise da água tem sido discutida como uma rota estratégica para a produção de hidrogênio verde, especialmente quando alimentada por fontes renováveis de energia. Amini Horri e Ozcan (2024) destacam que o hidrogênio verde é reconhecido como um vetor energético relevante para o alcance de metas de neutralidade de carbono, podendo contribuir para a descarbonização dos setores elétrico, industrial e de transportes. Entre as diferentes rotas de produção de hidrogênio, a divisão eletrocatalítica da água, quando conduzida por eletricidade renovável, apresenta baixo impacto ambiental e pode ser aplicada em diferentes configurações de eletrolisadores, como alcalinos, de membrana de troca de prótons, de óxido sólido e de membrana de troca aniônica.

Apesar desse potencial, a viabilidade comercial da eletrólise da água ainda depende da superação de desafios técnicos e econômicos. Amini e Ozcan (2024) apontam que as principais barreiras estão associadas à durabilidade dos sistemas, ao custo dos materiais, ao desempenho dos eletrocatalisadores, à complexidade de fabricação e à necessidade de simplificação dos sistemas. Além disso, embora a eletrólise convencional seja relativamente simples em pequena e média escala, sua aplicação industrial ainda exige avanços relacionados à eficiência, ao acesso seguro à água, ao suprimento renovável competitivo e à redução do custo nivelado do hidrogênio.

Do ponto de vista tecnológico, os autores indicam que os eletrolisadores alcalinos representam a tecnologia mais madura e comercialmente consolidada, embora apresentem eficiência relativamente menor. Já os sistemas de membrana de troca de prótons (*PEM, do inglês Proton Exchange Membrane*), e membrana de troca aniônica (*AEM, do inglês Anion Exchange Membrane*) são mais compactos e eficientes, porém demandam materiais mais caros, o que eleva os custos de capital. Os eletrolisadores de óxido sólido, por sua vez, apresentam elevada eficiência, mas operam em altas temperaturas e possuem custos mais elevados, o que ainda limita sua difusão em larga escala.

Outro aspecto relevante está relacionado ao uso de eletrocatalisadores. Atualmente, materiais baseados em metais preciosos, como platina, paládio, irídio e rutênio, são amplamente utilizados devido à sua elevada atividade catalítica. Contudo, seu alto custo, escassez e limitações de durabilidade restringem a viabilidade

comercial da eletrólise em larga escala. Por essa razão, pesquisas recentes têm se concentrado no desenvolvimento de eletrocatalisadores baseados em metais não preciosos e materiais carbonáceos, buscando aumentar a eficiência, reduzir custos e ampliar a estabilidade dos sistemas eletrolíticos.

Além das tecnologias convencionais, Amini Horri e Ozcan (2024) também destacam rotas emergentes, como a eletrólise desacoplada, os sistemas sem membrana, a eletrólise direta da água do mar e os eletrolisadores híbridos. Essas alternativas buscam contornar limitações dos sistemas tradicionais, como degradação de membranas, cruzamento de gases, riscos de segurança, corrosão de eletrodos e baixa eficiência em determinadas condições operacionais. No entanto, apesar do potencial dessas tecnologias para reduzir custos e aumentar a eficiência, os autores ressaltam que ainda são necessários avanços em confiabilidade de longo prazo, padronização de protocolos de ensaio, disponibilidade de materiais e maturidade tecnológica.

Dessa forma, a eletrólise da água representa uma rota ambientalmente promissora para a produção de hidrogênio, sobretudo quando integrada a fontes renováveis. Entretanto, sua consolidação em escala industrial depende não apenas da disponibilidade de eletricidade limpa e competitiva, mas também da redução dos custos dos materiais, do aumento da durabilidade dos eletrolisadores, da melhoria dos eletrocatalisadores e do desenvolvimento de configurações tecnológicas mais simples, robustas e economicamente viáveis.

2.2.2. Reforma a vapor

Os processos de reforma constituem rotas termoquímicas amplamente empregadas para a produção de hidrogênio a partir de combustíveis contendo carbono, tais como gás natural, etanol, biogás e outros hidrocarbonetos ou biocombustíveis. De modo geral, essas rotas promovem a reorganização da estrutura molecular da matéria-prima, em condições controladas de temperatura e, usualmente, na presença de catalisadores, visando à formação de gás de síntese, composto principalmente por hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Conforme o reagente empregado e o comportamento térmico predominante, os processos de reforma podem ser classificados em reforma a vapor (*Steam Reforming* — SR), de caráter endotérmico; reforma por oxidação parcial (*Partial Oxidation* — POx),

exotérmica; e reforma autotérmica (*Autothermal Reforming* — *ATR*), que combina vapor e oxigênio ou ar no mesmo sistema. Na *ATR*, o calor liberado pela oxidação parcial pode suprir parte da demanda energética da reforma a vapor, permitindo uma operação mais equilibrada do ponto de vista térmico. Apesar da elevada maturidade tecnológica e da ampla aplicação industrial, essas rotas apresentam como limitação a geração de CO₂, cuja intensidade depende da matéria-prima utilizada, das condições operacionais e da eventual integração com tecnologias de captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS) (NUTTALL; BAKENNE, 2020; IEA, 2020; EPE, 2025).

Entre essas alternativas, a reforma a vapor destaca-se como a rota mais consolidada industrialmente, especialmente quando aplicada ao gás natural, na forma de reforma a vapor do metano (*Steam Methane Reforming* — *SMR*). Essa tecnologia responde por cerca de 48% da produção global de hidrogênio, em razão de sua confiabilidade operacional, elevada eficiência de conversão e longa experiência de aplicação em escala industrial (PARKINSON et al., 2018). Além do gás natural, a reforma a vapor também pode empregar matérias-primas renováveis ou de origem biogênica, como biogás, gás de aterro, etanol, metanol e glicerol, o que amplia seu potencial de aplicação em contextos de transição energética e de redução da intensidade de carbono da produção de hidrogênio (EPE, 2025).

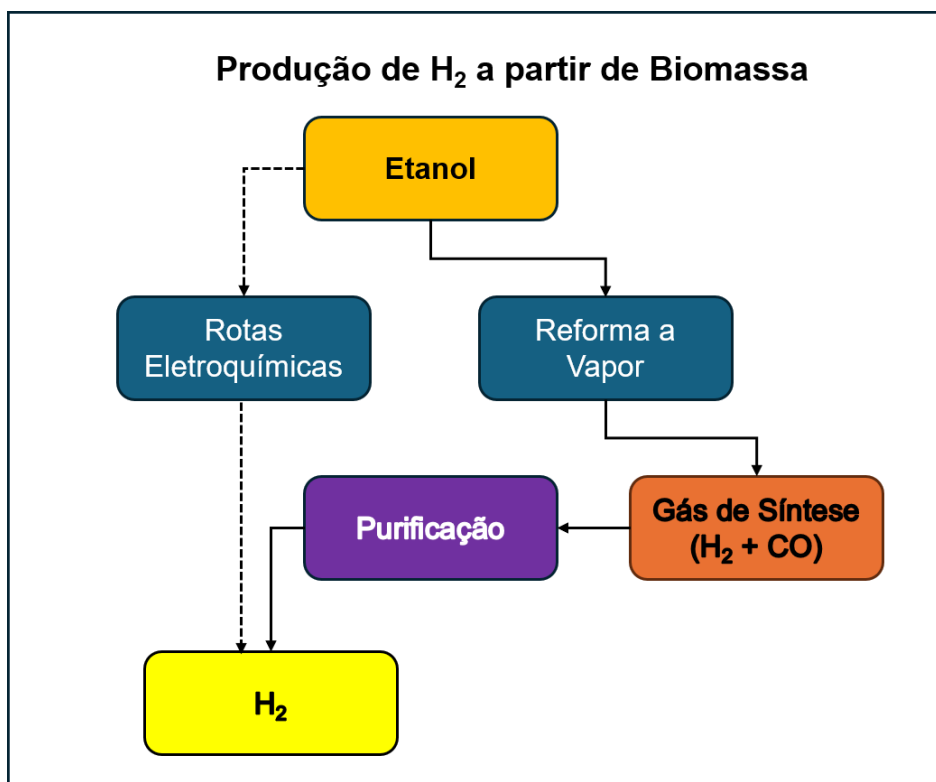
No caso específico do etanol, a reforma a vapor apresenta interesse por permitir a utilização de uma matéria-prima não fóssil na produção de hidrogênio. Diferentes metais têm sido empregados como fase ativa em catalisadores para a reforma a vapor do etanol. Metais nobres, como Rh, Ru, Pt e Pd, apresentam elevada atividade catalítica, porém seu elevado custo e menor disponibilidade limitam sua aplicação em maior escala. Nesse contexto, metais de transição não nobres, como Ni, Co e Cu, têm recebido atenção, especialmente o Ni, em razão de sua atividade catalítica e menor custo relativo (BERGAMASCHI, 2005). Philia et al, (2023), investigaram a produção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol utilizando catalisadores à base de níquel (Ni) e cobalto (Co) suportados em resíduo geotérmico. Os autores destacam que Ni e Co são amplamente empregados nesse tipo de processo devido à sua atividade catalítica, enquanto o suporte influencia diretamente o desempenho da reação. No estudo, a impregnação desses metais no suporte de resíduo geotérmico aumentou o rendimento de hidrogênio em comparação ao suporte sem metal, sendo o melhor resultado observado para o catalisador Ni/GWC a 550 °C.

Esse desempenho foi atribuído à capacidade do níquel de favorecer a quebra de ligações C–C, O–H e C–H, além de reduzir sítios ácidos de Brønsted associados à formação de carbono, aspecto relevante para a estabilidade do catalisador em processos de reforma a vapor (PHILIA *et al*, 2023). Além da natureza da fase ativa, o suporte catalítico exerce papel relevante na dispersão metálica, na estabilidade térmica e na resistência à desativação, particularmente por sinterização e formação de coque, aspectos discutidos com maior detalhe na Seção 2.4.

A reforma a vapor consiste na conversão catalítica de uma mistura de vapor d'água e combustível líquido ou gasoso em gás de síntese. De forma simplificada, o processo compreende três etapas principais: a reforma propriamente dita, responsável pela geração inicial do gás de síntese; a reação de deslocamento gás-água, na qual o monóxido de carbono reage com vapor d'água para formar hidrogênio adicional e dióxido de carbono; e a etapa final de purificação do gás, frequentemente realizada por adsorção com modulação de pressão, conhecida como PSA. Essa última etapa permite a obtenção de hidrogênio com elevada pureza, adequado para diferentes aplicações energéticas e industriais (EPE, 2025).

As etapas do processo de reforma a vapor estão representadas na Figura 3.

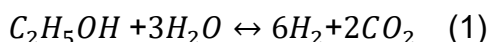
Figura 3 – Representação esquemática do processo reforma a vapor do etanol



Fonte: Adaptado, EPE, (2025)

Por se tratar de um processo reversível e fortemente endotérmico, a reforma a vapor requer fornecimento externo de calor e condições operacionais rigorosas. Em geral, são empregadas temperaturas elevadas, na faixa de 500 °C a 1400 °C, razões vapor/carbono superiores a 2,5 e pressões moderadas, podendo alcançar valores de até 36 bar. Essas condições favorecem a conversão da matéria-prima, aumentam o rendimento de hidrogênio e reduzem a formação de coque na superfície do catalisador, fator essencial para manter a estabilidade e o desempenho do processo. Ainda assim, a necessidade de calor externo e a formação de CO₂ nas etapas de reforma e deslocamento gás-água representam desafios ambientais relevantes, sobretudo quando a rota utiliza combustíveis fósseis. Nesse sentido, a associação da reforma a vapor com CCUS ou o uso de matérias-primas renováveis, como etanol e biogás, apresenta-se como alternativa para reduzir a intensidade de carbono da rota e ampliar sua contribuição para a produção de hidrogênio de baixo carbono (EPE, 2025).

A reforma a vapor do etanol é amplamente utilizada devido ao seu elevado rendimento de hidrogênio (quanto H₂ pode ser obtido em relação ao etanol alimentado). Conforme representado pela reação global Eq. (1), essa rota permite a formação de hidrogênio a partir da reação entre etanol e vapor d'água, gerando também CO₂ como produto. Pela estequiometria da reação ideal, a produção teórica de CO₂ corresponde a aproximadamente 7,3 kg de CO₂ por kg de H₂ produzido. Esse valor, entretanto, representa apenas a geração estequiométrica de CO₂, não devendo ser interpretado diretamente como emissão líquida do processo. Entre as vantagens da reforma a vapor estão o alto rendimento de hidrogênio e a ausência de necessidade de plantas de oxigênio no local, enquanto sua principal desvantagem está associada à demanda de uma fonte externa de calor, por se tratar de um processo endotérmico (Bona, 2019).

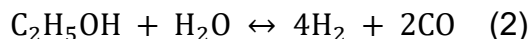


$$\Delta H^o_{298} = 173,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G^o_{298} = 65,49 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A reforma a vapor do etanol pode envolver etapas reacionais intermediárias, com formação de monóxido de carbono, conforme representado pela Eq. (2). Essa

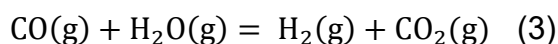
reação corresponde à formação de uma mistura rica em hidrogênio e CO, sendo também endotérmica e não espontânea a 298 K (Bona, 2019).



$$\Delta H^0_{298} = 255.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^0_{298} = 122.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

O monóxido de carbono formado pode, posteriormente, reagir com vapor d'água por meio da reação de deslocamento gás-água (WGS, do inglês Water-Gas Shift), descrita pela Eq. (3). Essa etapa é exotérmica e contribui para o aumento da produção de hidrogênio e para a conversão de CO em CO₂ (Bona, 2019).



$$\Delta H^0_{298} = -41,17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^0_{298} = -28,62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Assim, observa-se que a Reação 1 pode ser compreendida como a soma da Reação 2 com duas vezes a Reação 3, evidenciando a importância da etapa WGS na conversão do CO e no aumento do rendimento global de H₂.

2.2.3. Gasificação de biomassa

A produção de hidrogênio por meio da gasificação de biomassa tem se destacado como uma alternativa promissora e sustentável frente a necessidade global de transição energética. A biomassa, por ser renovável, abundante e carbono-neutra, apresenta potencial significativo para substituir combustíveis fósseis, especialmente quando combinada com tecnologias avançadas como o uso de catalisadores e captura de CO₂. Segundo Rubinsin *et al*, (2024), a eficiência do processo de gasificação está intimamente relacionada ao tipo de biomassa, ao catalisador empregado e aos parâmetros operacionais, como temperatura, razão de equivalência (proporção entre o ar/oxigênio efetivamente fornecido ao gasificador e a quantidade estequiométrica requerida para a combustão completa da biomassa) e o agente

gasificante, uma substância reativa, como ar, vapor ou O₂, usada para converter a biomassa em gás e definir a composição química do produto.

A tecnologia de gasificação por recirculação química (CLG, do inglês *Chemical Looping Gasification*), discutida por Tahir *et al*, (2023), consiste em uma rota termoquímica na qual a biomassa é convertida em gás de síntese com auxílio de um transportador sólido de oxigênio, geralmente um óxido metálico, que circula entre o reator de combustível e o reator de ar. No reator de combustível, esse material favorece a oxidação parcial da biomassa, formando uma mistura gasosa rica em H₂, CO e CO₂; posteriormente, no reator de ar, o transportador é regenerado, fechando o ciclo químico. Essa configuração permite a captura intrínseca de CO₂, reduz emissões e melhora a qualidade do gás produzido, além de contribuir para maior eficiência na produção de H₂, pois reduz perdas energéticas e exegéticas, facilita a separação de produtos indesejados e aproveita o calor gerado no reator de ar para sustentar as reações endotérmicas no reator de combustível.

Nesse contexto, Tahir *et al*, (2023) também destacam que a integração da CLG com sistemas de geração combinada de calor e potência (CHP, do inglês *Combined Heat and Power*) e de geração combinada de resfriamento, calor e potência (CCHP, do inglês *Combined Cooling, Heat and Power*) amplia o aproveitamento energético do processo. Nesses arranjos, além da produção de hidrogênio ou gás de síntese, o calor gerado pode ser recuperado e convertido em eletricidade, calor útil ou resfriamento, aumentando a eficiência global do sistema e diversificando os produtos energéticos obtidos. Assim, a gasificação de biomassa por recirculação química se apresenta como uma alternativa promissora para países em desenvolvimento que buscam rotas mais limpas para atender demandas energéticas crescentes.

Estudos experimentais e simulações computacionais demonstram que a adição de adsorventes à base de CaO (óxido de cálcio) e catalisadores metálicos, como Fe (ferro), no caso de Luo e Chen (2024), e Ni (Níquel), no caso de Quan *et al*, (2024), pode melhorar o rendimento de hidrogênio e reduzir a formação de subprodutos, como o alcatrão. Na gasificação a vapor de biomassa com captura *in situ* de CO₂, o CaO atua como adsorvente, reagindo com o CO₂ formado no processo por meio da reação de carbonatação ($\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$). Essa reação é exotérmica e, ao remover continuamente o CO₂ do meio reacional, desloca favoravelmente o equilíbrio de reações associadas à produção de H₂, especialmente a reação de deslocamento gás-água, ou *Water-Gas Shift Reaction* (WGSR), ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), também

exotérmica. Dessa forma, a captura de CO_2 contribui tanto para o aumento da concentração e do rendimento de H_2 quanto para a redução da demanda energética do sistema, uma vez que o calor liberado pela carbonatação/adsorção de CO_2 pode suprir parte da demanda térmica das etapas endotérmicas de gasificação e reforma.

Do ponto de vista econômico, a viabilidade da produção de hidrogênio a partir da biomassa depende de fatores como escala da planta, tipo de reator e presença ou não de unidades de purificação e captura de carbono. A análise de Gubin *et al*, (2024) mostrou que plantas de grande porte tendem a apresentar menores custos por kg de H_2 produzido, mas que soluções descentralizadas podem ser economicamente viáveis se integradas a modelos multiproduto que permitem a produção flexível de hidrogênio, eletricidade e calor para atender a diferentes demandas sazonais. Além disso, a viabilidade depende de altos fatores de capacidade, operando cerca de 8.000 horas por ano, com a condição de que pelo menos 63% desse tempo de operação seja dedicado à produção de hidrogênio para atingir o ponto de equilíbrio econômico.

2.3. Classificação por cores de H_2

Embora a classificação por cores seja amplamente utilizada para fins didáticos e para diferenciar rotas tecnológicas de produção de hidrogênio, essa abordagem apresenta limitações, especialmente por não haver consenso universal sobre o código de cores e por não refletir, necessariamente, a intensidade real de emissões de cada rota.

Segundo Lara e Richter (2023), o hidrogênio é frequentemente classificado em diferentes cores conforme seu processo de produção e impacto ambiental:

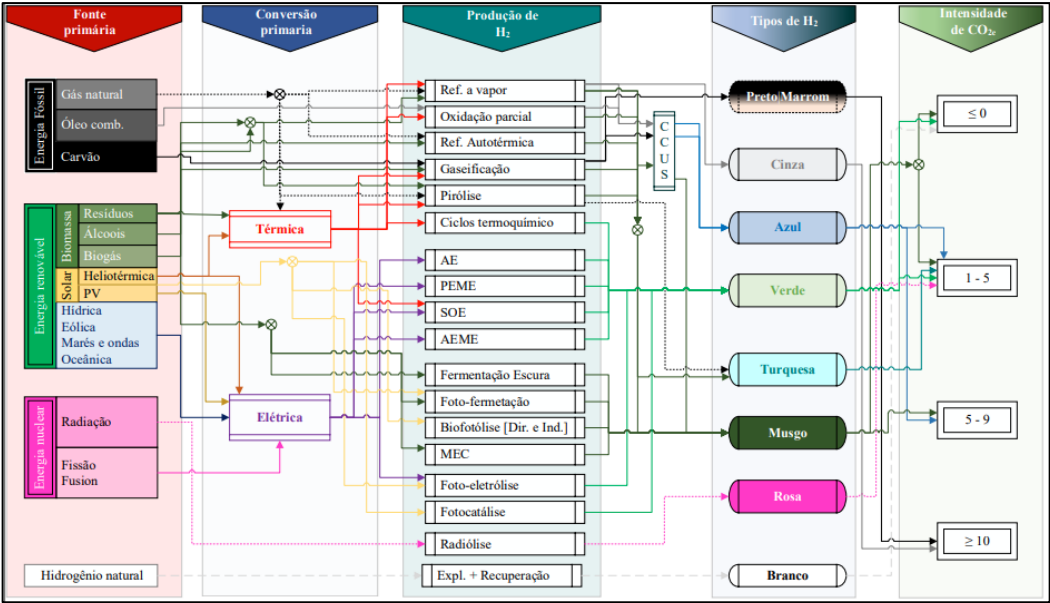
- O hidrogênio musgo é produzido a partir de biomassa ou biocombustíveis por processos como gaseificação e biodigestão, podendo alcançar carbono nulo ou negativo, já que as plantas utilizadas capturam mais CO_2 do que o emitido na produção. Embora o uso de CCUS não seja obrigatório, é recomendado devido às mudanças climáticas.
- Hidrogênio verde é produzido por eletrólise da água utilizando energia renovável, (e.g.; solar e eólica), sem emissão direta de CO_2 durante sua

produção, sendo considerado a alternativa mais limpa, sustentável e promissora para a redução das emissões industriais. No entanto, seu alto custo de produção, associado principalmente ao consumo energético, aos eletrolisadores e à infraestrutura necessária, ainda limita sua adoção em larga escala.

- Hidrogênio Azul é obtido a partir de hidrocarbonetos (e.g.; gás natural), mas com captura e armazenamento de CO_2 , tornando-se neutro em carbono.
- Hidrogênio Cinza é produzido a partir de combustíveis fósseis, liberando CO_2 na atmosfera, contribuindo para o efeito estufa.
- Hidrogênio Marrom e Preto é derivado da gaseificação do carvão, liberando CO_2 na atmosfera. Se as emissões forem capturadas, podem ser classificados como hidrogênio azul.
- O hidrogênio turquesa é obtido pela pirólise do metano, convertendo CH_4 em H_2 e carbono sólido, sem formação direta de CO_2 no reator (Korányi et al, 2022; Moghaddam et al, 2025). Essa rota também não utiliza água como reagente estequiométrico, embora exija temperaturas elevadas, principalmente quando realizada sem catalisadores.

A Empresa de Pesquisa Energética (EPE), vinculada ao Ministério de Minas e Energia (MME), apresentou em uma de suas notas técnicas um esquema geral dos diferentes métodos e processos de produção de H_2 , relacionando-os às respectivas “cores” e à intensidade de carbono associada a cada um. Esses processos estão representados na Figura 4.

Figura 4 – Rotas de produção de hidrogênio



Fonte: EPE (2025)

Na nota técnica EPE/DEA/SEE/014/2025, a EPE (2025), em conjunto com Zainal *et al*, (2024), propôs uma classificação das diversas “cores” do hidrogênio, conforme representado na Figura 5, estabelecida a partir das tecnologias de produção empregadas em âmbito nacional e internacional.

Figura 5 – Diferentes cores de hidrogênio utilizadas

Cor do H ₂	Brasil	Mundo
	Produzido por gaseificação do carvão mineral, sem CCUS	Igual
	Produzido por gaseificação do carvão mineral, sem CCUS	Igual
	Produzido por reforma a vapor do gás natural, sem CCUS	Igual
	Produzido por reforma a vapor do gás natural (eventualmente, também de outros combustíveis fósseis), com CCUS	Igual
	Produzido via eletrólise da água com energia de fontes renováveis (particularmente, energias eólica e solar)	Igual
	-	Produzido via eletrólise da água com energia elétrica da rede
	Produzido por extração de hidrogênio natural ou geológico	Igual
	Produzido por pirólise do metano, sem gerar CO ₂	Igual
	-	Produzido a partir de resíduos plásticos por meio da gaseificação ou pirólise com CCS.
	Produzido por reformas catalíticas, gaseificação de plásticos residuais ou biodigestão anaeróbica de biomassa ou biocombustíveis, com ou sem CCUS.	-
	Produzido com fonte de energia nuclear	Igual
	-	Produzido em usinas de energia nuclear através da eletrólise-termoquímica
	-	Produzido em usinas de energia nuclear através da divisão catalítica da água em alta temperatura (ciclos termoquímicos)

Fonte: Adaptado de EPE (2025); ZAINAL *et al*, (2024)

Embora a classificação por cores seja amplamente utilizada para fins didáticos e para diferenciar rotas tecnológicas de produção de hidrogênio, essa abordagem apresenta limitações, especialmente por não haver consenso universal sobre o código de cores e por não refletir, necessariamente, a intensidade real de emissões de cada rota (INCER-VALVERDE *et al*, 2023).

Nesse sentido, a literatura institucional e os marcos regulatórios recentes vêm priorizando critérios baseados na intensidade de emissões de gases de efeito estufa, expressa em kg CO₂ equivalente a kg H₂, por serem mais adequados à certificação, à comparação entre rotas, à formulação de políticas públicas e à segurança de investimentos (IEA, 2023; IPHE, 2023; EPE, 2025).

Assim, conceitos como hidrogênio de baixo carbono ou hidrogênio de baixa emissão de carbono têm ganhado maior relevância técnica e regulatória, inclusive no Brasil, onde a Lei nº 14.948/2024 instituiu a Política Nacional do Hidrogênio de Baixa Emissão de Carbono.

2.4. Catalisadores para a reforma catalítica

De acordo com Costa (2011), a catálise pode ser compreendida como o estudo da alteração da velocidade de uma reação química pela presença de uma substância denominada catalisador, a qual participa do mecanismo reacional sem ser consumida ao final do processo. Em termos gerais, os catalisadores aumentam a velocidade da reação ao reduzir a energia de ativação, favorecendo a formação dos produtos por uma rota reacional mais eficiente. As reações catalíticas podem ser classificadas em homogêneas, quando catalisador e reagentes estão na mesma fase, e heterogêneas, quando se encontram em fases distintas, sendo esta última predominante em processos de reforma a vapor, nos quais o catalisador sólido interage com reagentes em fase gasosa ou vapor.

Na reforma a vapor do etanol, o catalisador exerce papel central na conversão do etanol e da água em uma mistura gasosa rica em hidrogênio. Diferentemente dos reagentes, que são consumidos no processo, o catalisador atua oferecendo sítios ativos para adsorção, ativação e transformação das moléculas envolvidas. Assim, em sistemas heterogêneos de reforma catalítica, é comum distinguir a fase ativa, geralmente constituída por metais de transição ou metais nobres, e o suporte

catalítico, cuja função é dispersar a fase ativa, conferir estabilidade térmica e mecânica, modificar as propriedades ácido-base da superfície e influenciar a formação de subprodutos, como CO, CH₄, eteno, acetaldeído e depósitos carbonáceos. Bergamaschi (2005) destaca que a atividade e a seletividade dos catalisadores na reforma a vapor do etanol dependem de variáveis como temperatura, razão molar água/etanol, tempo de operação, natureza do metal e composição do suporte.

Historicamente, metais nobres como ródio, rutênio, platina e paládio apresentaram elevada atividade catalítica em processos de reforma. Contudo, seu custo elevado limita a aplicação em escala industrial, o que impulsionou a busca por catalisadores baseados em metais de transição, especialmente o níquel. Bergamaschi (2005) aponta que metais nobres apresentam bom desempenho na reforma do etanol, mas sua utilização comercial é dificultada pelo alto custo e pela escassez, tornando os metais de transição uma alternativa economicamente mais atrativa. Entre eles, o níquel se destaca por apresentar atividade relevante na quebra de ligações C–C e C–H, fundamentais para a conversão do etanol e formação de hidrogênio.

O níquel, entretanto, apresenta limitações importantes, principalmente relacionadas à sinterização das partículas metálicas e à formação de coque. Esses fenômenos reduzem a quantidade de sítios ativos disponíveis e comprometem a estabilidade do catalisador ao longo do tempo. Liu *et al*, (2022), ao discutirem catalisadores de níquel para reforma a vapor do etanol, indicam que o Ni pode atingir desempenho semelhante ao de metais nobres em determinadas condições, mas ressaltam que a deposição de carbono e a sinterização ainda precisam ser minimizadas. Por isso, a escolha do suporte catalítico torna-se uma estratégia essencial para melhorar a estabilidade, a dispersão metálica e a seletividade em hidrogênio.

Nesse contexto, a alumina (Al₂O₃) é um dos suportes mais utilizados em catalisadores de níquel, devido à sua ampla aplicação comercial, boa área superficial, estabilidade térmica e forte interação com partículas de Ni. Garbarino *et al*, (2015) mostram que catalisadores Ni/Al₂O₃ são ativos na reforma a vapor do etanol e em misturas/modelo de reforma de compostos derivados da biomassa, operando em faixas de temperatura compatíveis com processos de produção de hidrogênio. Os autores observam que o Ni sobre alumina pode formar espécies superficiais do tipo aluminato de níquel, o que influencia a redutibilidade e o comportamento catalítico. Entretanto, esses catalisadores também podem sofrer desativação por enxofre e

formação de carbono, evidenciando que a alumina é um suporte eficiente, mas não isento de limitações.

A literatura mais recente tem discutido formas de superar essas limitações por meio da modificação do suporte, controle da morfologia, uso de promotores e ajuste da interação metal-suporte. Meshksar *et al*, (2023), embora estudem a reforma a vapor do metano, reforçam aspectos relevantes para catalisadores Ni/Al₂O₃: a formação de coque e a sinterização são desafios recorrentes em catalisadores de Ni, e a estrutura do suporte, a carga metálica, a rota de síntese e a presença de promotores influenciam diretamente a atividade, a estabilidade e a resistência à deposição de carbono. Esse entendimento é aplicável à reforma a vapor do etanol, pois ambos os processos dependem da ativação de hidrocarbonetos/oxigenados e da interação entre vapor d'água, metal ativo e suporte.

Além da alumina, a hidroxiapatita (HAp), usualmente representada por Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, vem sendo estudada como suporte catalítico alternativo. Cichy *et al*, (2017) descrevem a hidroxiapatita como um material com elevada estabilidade térmica, estrutura porosa, área superficial desenvolvida e porosidade, características que favorecem seu uso como suporte catalítico. Além disso, suas propriedades ácido-base podem ser ajustadas pela razão Ca/P (Cálcio-Fósforo), o que é relevante em reações de reforma, pois a acidez excessiva pode favorecer reações paralelas e formação de coque, enquanto sítios básicos podem auxiliar na ativação de moléculas polares, como água e compostos oxigenados.

A utilização de Ni-HAp é particularmente relevante porque a hidroxiapatita pode favorecer interações metal-suporte diferenciadas em relação à alumina. Karakache *et al*, (2025) destacam que a HAp apresenta sítios básicos associados a grupos PO₄³⁻, OH⁻ e O²⁻, os quais podem reduzir depósitos carbonáceos ao favorecer a adsorção de água na superfície catalítica. Os autores também apontam sua estabilidade térmica, capacidade de troca iônica e presença de vacâncias de oxigênio como características promissoras para melhorar a sinergia entre metal e suporte, aumentando a estabilidade catalítica e reduzindo a formação de coque.

Estudos recentes também indicam que a hidroxiapatita pode favorecer alta dispersão de Ni, especialmente quando métodos como impregnação controlada ou troca catiônica são utilizados. Pham *et al*, (2025) mostram que catalisadores Ni/HAp preparados por troca catiônica podem fixar íons Ni²⁺ na superfície da HAp, formando nanopartículas e nanopartículas de níquel após redução térmica. Essa característica

é importante porque partículas menores e melhor dispersas tendem a apresentar maior número de sítios ativos e maior resistência à formação de carbono, embora ainda seja necessário controlar a sinterização em temperaturas elevadas.

Dessa forma, a comparação entre Ni-HAp e Ni-Al₂O₃ é relevante para este estudo porque permite avaliar não apenas o efeito do metal ativo, mantido como níquel em ambos os casos, mas principalmente o efeito do suporte catalítico sobre a produção de hidrogênio. O Ni-Al₂O₃ representa um sistema clássico, amplamente utilizado e tecnicamente consolidado, servindo como referência para comparação de desempenho. Já o Ni-HAp representa uma alternativa mais recente, associada a maior basicidade superficial (propriedade essencial na catálise heterogênea e na remoção de gases poluentes), estabilidade térmica, capacidade de troca iônica e potencial redução da deposição de carbono. Assim, ao incluir o tipo de catalisador como uma das variáveis do planejamento fatorial, este trabalho busca verificar se a mudança do suporte, de Al₂O₃ para HAp, altera significativamente o rendimento de hidrogênio, a seletividade dos produtos e a estabilidade do processo.

No contexto do presente artigo, a escolha dos catalisadores Ni-HAp e Ni-Al₂O₃ está diretamente associada à hipótese de que a fase ativa de níquel promove as etapas essenciais de ativação do etanol e da água, enquanto o suporte controla a dispersão metálica, a estabilidade térmica, as propriedades ácido-base e a tendência à formação de coque. Portanto, a avaliação desses dois sistemas catalíticos, combinada com as variáveis temperatura e razão molar água/etanol, permite compreender de forma mais sistemática como os parâmetros operacionais e a natureza do catalisador influenciam a produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol.

2.5. Temperatura no processo por reforma catalítica

Na reforma a vapor do etanol, a temperatura é uma das variáveis operacionais mais importantes, pois influencia diretamente a conversão do etanol, a seletividade para hidrogênio, a formação de subprodutos e a estabilidade do catalisador. Por se tratar de uma reação global endotérmica, o aumento da temperatura tende a favorecer a formação de H₂ e CO₂, deslocando o equilíbrio para os produtos. Entretanto, esse efeito não é linear e deve ser analisado em conjunto com a razão água/etanol, o tipo de catalisador e as reações paralelas envolvidas no sistema, como decomposição do

etanol, reforma do metano, deslocamento gás-água e reações de desidratação/desidrogenação do etanol.

Do ponto de vista termodinâmico, Paes e Silva (2020) observaram que o aumento da temperatura na faixa de 700 a 800 K favorece a seletividade para H_2 e CO_2 , aproximando o sistema da reação global desejada de reforma a vapor do etanol. Esse resultado indica que temperaturas muito baixas podem não fornecer energia suficiente para que os intermediários formados sejam convertidos aos produtos desejados, enquanto a elevação moderada da temperatura favorece a conversão dos subprodutos estáveis e melhora o rendimento global do processo.

Cunha, Camilo e Silva (2020), também avaliaram a influência da temperatura, da pressão e da razão molar água/etanol sobre a produção de hidrogênio, considerando temperaturas entre 473 e 1073 K. Os autores verificaram que a produção de H_2 aumenta com o acréscimo de temperatura até determinado limite, evidenciando que a temperatura atua como variável de otimização e não apenas como condição de operação. Além disso, os resultados indicaram que o aumento de pressão não favorece a reforma a vapor do etanol, reforçando que a temperatura e a composição da alimentação são parâmetros mais relevantes para maximizar a produção de hidrogênio.

A literatura recente confirma essa tendência. Chen *et al*, (2023), destacam que, em processos de reforma a vapor do etanol, os catalisadores não nobres, especialmente à base de Ni e Co, são frequentemente avaliados em faixas entre 573 e 973 K, sendo que a reação se torna mais ativa acima de aproximadamente 773 K. Nessa condição, ocorre aumento da distribuição de H_2 e CO, enquanto intermediários como CH_4 , CO e acetaldeído passam a ser formados ou convertidos em maior intensidade, dependendo do catalisador e da disponibilidade de vapor d'água.

Em termos práticos, Shao *et al*, (2024) indicam que, em baixas temperaturas, a formação de H_2 e CO é pouco significativa, predominando produtos como CH_4 e CO_2 . Com o aumento da temperatura, a seletividade para H_2 cresce, podendo atingir concentrações relevantes em torno de 823 K. Entretanto, acima de aproximadamente 893 K, a formação de CH_4 é fortemente reduzida, mas há tendência de aumento de CO devido à intensificação de reações como a reforma do metano e a reação reversa de deslocamento gás-água. Por esse motivo, os autores destacam que a faixa de 673 a 873 K é frequentemente empregada em aplicações práticas de reforma a vapor do

etanol, por representar um compromisso entre produção de H₂, controle de CO e estabilidade catalítica.

A influência positiva da temperatura também foi observada experimentalmente por Aker e Ayas (2023), em catalisadores Ni–Co/Al₂O₃. Os autores avaliaram a faixa de 673 a 873 K e verificaram aumento das seletividades para H₂ e CO₂ com o acréscimo de temperatura. O melhor desempenho foi obtido a 873 K, condição em que o catalisador Ni–Co/Al₂O₃ alcançou 100% de conversão do etanol e seletividade máxima de H₂ de 95,14%, com razão vapor/carbono igual a 12:1. Esse resultado reforça que temperaturas mais elevadas favorecem a reação endotérmica de reforma e a conversão de CH₄ por reforma a vapor, além de estimular a reação de deslocamento gás-água, contribuindo para maior produção de hidrogênio.

Philia et al, (2023), ao estudarem catalisadores de Ni e Co suportados em resíduo geotérmico, também observaram o papel decisivo da temperatura. No caso do catalisador sem metais ativos, a maior produção de hidrogênio ocorreu a 898 K, enquanto o catalisador Ni/GWC apresentou maior rendimento de H₂ a 823 K. Os autores destacam que, a 773 K, ainda ocorre formação significativa de hidrocarbonetos, possivelmente associada à decomposição do acetaldeído e à desidratação do etanol. A presença de Ni e Co, por sua vez, aumentou a seletividade para hidrogênio e permitiu maior formação de H₂ em temperaturas relativamente menores, demonstrando que o efeito da temperatura depende fortemente da natureza do catalisador.

Apesar dos benefícios associados ao aumento da temperatura, temperaturas elevadas também podem provocar efeitos negativos. Anil *et al*, (2022), destacam que os principais mecanismos de desativação de catalisadores em reforma a vapor incluem deposição de coque, sinterização do metal ativo, oxidação da fase metálica e envenenamento. Em catalisadores à base de Ni, temperaturas elevadas podem favorecer a aglomeração das partículas metálicas, reduzindo a quantidade de sítios ativos disponíveis. Além disso, embora o aumento de temperatura possa melhorar a conversão do etanol e a seletividade para H₂, a operação em condições severas pode intensificar a sinterização e comprometer a estabilidade do catalisador ao longo do tempo.

De acordo com Feng *et al*, (2023), do ponto de vista termodinâmico, temperaturas mais elevadas favorecem a conversão do etanol, uma vez que a reforma a vapor é uma reação endotérmica. Os autores também destacam que, em

temperaturas superiores a 700 K, a reforma a vapor tende a se tornar dominante, especialmente quando há excesso de água na alimentação. No entanto, sob a perspectiva de industrialização, temperaturas muito altas implicam maior consumo energético, maiores exigências de materiais e equipamentos e maior tendência à desativação catalítica. Assim, o desenvolvimento de catalisadores ativos e estáveis é essencial para reduzir a temperatura operacional sem comprometer a produção de hidrogênio.

De acordo com Shao *et al*, (2025), a faixa de 673 a 873 K é frequentemente empregada em estudos de reforma a vapor do etanol por representar um intervalo adequado entre desempenho catalítico e estabilidade operacional. Em baixas temperaturas, a formação de H_2 e CO tende a ser limitada, com maior presença de CH_4 e CO_2 . Com o aumento da temperatura, a seletividade para H_2 cresce; entretanto, em temperaturas excessivamente elevadas, pode ocorrer aumento da formação de CO, principalmente devido à intensificação da reforma do metano e da reação reversa de deslocamento gás-água.

Dessa forma, a temperatura deve ser compreendida como uma variável de equilíbrio entre desempenho e estabilidade. Em temperaturas mais baixas, há maior possibilidade de formação de intermediários e subprodutos, como acetaldeído, etileno, éter dietílico e metano. Em temperaturas intermediárias, ocorre aumento da conversão do etanol e maior seletividade para H_2 e CO_2 . Em temperaturas mais elevadas, a produção de hidrogênio pode ser intensificada, mas também há maior risco de formação de CO, sinterização do catalisador e aumento do custo energético do processo. Portanto, para estudos envolvendo planejamento experimental, como o presente trabalho, a temperatura se justifica como fator crítico de investigação, pois sua variação permite avaliar simultaneamente a conversão do etanol, a seletividade para H_2 , a formação de subprodutos e a estabilidade do sistema catalítico.

2.6. Razão água/etanol no processo por reforma catalítica

Na reforma a vapor do etanol, a razão molar (R) água/etanol representa a quantidade de vapor d'água alimentada no sistema em relação à quantidade de etanol. Essa variável exerce influência direta sobre a conversão do etanol, a seletividade para hidrogênio, a formação de CO, CO_2 , CH_4 e intermediários reacionais, além de afetar a deposição de carbono sobre o catalisador. A reação global ideal da

reforma a vapor do etanol indica que, para cada 1 mol de etanol, são necessários 3 mols de água para a formação teórica de 6 mols de H_2 e 2 mols de CO_2 . Assim, a razão estequiométrica do processo é $n_{H_2O}/n_{C_2H_5OH} = 3:1$.

Nesse contexto, o rendimento de H_2 pode ser compreendido como uma medida de eficiência do processo, expressa pela relação entre a quantidade de H_2 efetivamente produzida e a quantidade máxima teoricamente possível de ser obtida a partir do etanol, conforme a estequiometria da reação global.

Essa definição é importante para diferenciar rendimento, conversão e seletividade. A conversão indica a fração de etanol transformada em produtos, enquanto a seletividade representa a fração dos produtos formados direcionada a uma determinada espécie, como H_2 , CO_2 , CO ou CH_4 . Barbosa (2008), por exemplo, apresenta a seletividade como a relação entre mol de produto formado e mol de etanol convertido.

Embora a razão estequiométrica seja 3:1, a literatura mostrou que razões superiores são frequentemente utilizadas para favorecer a produção de hidrogênio e reduzir reações indesejáveis. A maior disponibilidade de água pode deslocar a reação de deslocamento gás-água, ou Water Gas Shift, para a formação de H_2 e CO_2 , contribuindo para a redução de CO no efluente gasoso. Além disso, o excesso de vapor pode favorecer a reforma do metano e limitar rotas associadas à formação de etileno e coque.

Barbosa (2008), ao estudar catalisadores Cu-Ni/ZnO, realizou ensaios catalíticos com razões molares água/etanol de 3:1 e 6:1, em temperaturas entre 573 e 923 K. Os resultados indicaram conversões do etanol superiores a 80% em todo o intervalo analisado, independentemente da razão molar empregada. Entretanto, a melhor combinação entre composição catalítica e condições operacionais para produção de hidrogênio foi obtida entre 723 e 823 K, com razão molar água/etanol 6:1 e catalisador bimetálico $Cu_{7,5} Ni_{7,5} ZnO$.

A justificativa para o uso de razões superiores à estequiométrica está associada ao papel da água nas reações secundárias do processo. A adição de vapor pode aumentar a conversão dos reagentes, favorecer a reação WGS e deslocar o equilíbrio para maior formação de H_2 e CO_2 . Com o consumo de CO pela reação WGS, a formação de carbono pela reação de Boudouard também pode ser prejudicada, reduzindo a tendência de deposição carbonácea sobre o catalisador. Esse comportamento reforça a importância da razão água/etanol não apenas para o

rendimento de H_2 , mas também para a estabilidade catalítica.

Por outro lado, o aumento da razão água/etanol não deve ser tratado como ilimitadamente benéfico. Barbosa (2008) destaca, com base na literatura termodinâmica, que razões H_2O /etanol superiores à estequiométrica podem favorecer o rendimento de hidrogênio, mas o uso de valores muito elevados aumenta a energia necessária para vaporização da água. Assim, embora o rendimento de H_2 cresça com o aumento da razão molar, valores acima de $R = 5$ não resultam, necessariamente, em ganho expressivo, especialmente em temperaturas elevadas.

Cunha, Camilo e Silva (2020) também observaram que a produção de hidrogênio não é ideal em razões água/etanol inferiores a 3:1, pois a água passa a atuar como reagente limitante. Na análise termodinâmica realizada pelos autores, o aumento da razão água/etanol favoreceu a produção de H_2 até aproximadamente $R = 8$, em condição de 873 K e pressão atmosférica. A partir de $R = 9$, entretanto, houve redução do rendimento de H_2 e aumento relativo de CH_4 e CO , indicando que razões excessivas podem alterar o equilíbrio das reações secundárias.

Em uma abordagem experimental de otimização, Chen *et al.*, (2017) avaliaram a reforma a vapor do etanol seguida da reação WGS, considerando a razão H_2O/C como uma das variáveis do processo. Os resultados indicaram que essa razão foi o fator de maior influência sobre o rendimento de H_2 , superando a temperatura da reforma, a temperatura da WGS e a vazão de alimentação. A condição otimizada envolveu razão $H_2O/C = 5$, equivalente a H_2O /etanol = 10:1, com rendimento máximo de 4,26 mol de H_2 por mol de etanol, correspondente a aproximadamente 73% do rendimento teórico.

Dessa forma, a razão água/etanol deve ser compreendida como uma variável de equilíbrio entre desempenho químico e eficiência energética. Razões inferiores à estequiométrica limitam a produção de H_2 , pois há deficiência de água para favorecer a reforma e a reação WGS. Razões moderadamente superiores, como 6:1, tendem a favorecer a produção de H_2 , a formação de CO_2 e a conversão de intermediários como CH_4 e CO . Já razões muito elevadas, como 18:1, podem ser justificadas termodinamicamente, mas exigem análise crítica devido ao maior consumo energético para vaporização da água e à possibilidade de ganhos marginais no rendimento de hidrogênio.

2.7. Planejamento experimental no processo por reforma catalítica

O planejamento de experimentos consiste em uma abordagem estatística utilizada para estruturar, executar e analisar ensaios de forma racional, permitindo obter o máximo de informação útil com o menor número possível de experimentos. Essa ferramenta é especialmente importante em estudos de processos químicos e catalíticos, nos quais a resposta do sistema pode ser influenciada simultaneamente por diferentes variáveis operacionais, como temperatura, concentração dos reagentes, razão molar entre os componentes da alimentação, tipo de catalisador, pressão e tempo de reação. Dessa forma, o planejamento experimental não se limita à execução empírica de testes, mas constitui uma metodologia capaz de orientar a formulação de hipóteses, a seleção das variáveis de estudo, a definição dos níveis experimentais e a interpretação estatística dos resultados obtidos (MARINHO; CASTRO, 2005).

Dentre as diferentes estratégias de planejamento experimental, o planejamento fatorial se destaca por permitir a avaliação simultânea de duas ou mais variáveis de influência sobre uma determinada resposta. Diferentemente da abordagem única, na qual apenas uma variável é alterada por vez, o planejamento fatorial possibilita identificar não somente os efeitos principais de cada fator, mas também os efeitos de interação entre eles. Essa característica é relevante porque, em sistemas reacionais complexos, o efeito de uma variável pode depender do nível em que outra variável se encontra. Assim, o planejamento fatorial contribui para uma análise mais realista do comportamento do processo, reduzindo o número de ensaios e aumentando a confiabilidade das conclusões experimentais (CUNICO et al, 2008).

No planejamento fatorial do tipo 2^k , cada fator é estudado em dois níveis, geralmente representados como nível inferior (-) e nível superior (+), sendo k o número de fatores avaliados. Portanto, quando são estudados três fatores, tem-se um planejamento fatorial 2^3 , composto por oito combinações experimentais distintas. Esse tipo de planejamento é amplamente utilizado em etapas iniciais de caracterização e triagem de variáveis, pois permite verificar quais fatores exercem maior influência sobre a resposta e quais interações merecem investigação em etapas posteriores mais refinadas, como estudos com ponto central, análise de superfície de resposta ou otimização multivariada. Cunico et al, (2008) destacam que, embora os planejamentos

2^k não explorem completamente regiões amplas do espaço experimental, eles são vantajosos por indicar tendências relevantes e orientar novas investigações.

Em processos catalíticos, a aplicação do planejamento fatorial é particularmente adequada, pois o desempenho do sistema depende da combinação entre condições termodinâmicas, cinéticas e propriedades do catalisador. Na reforma a vapor do etanol, por exemplo, a temperatura influencia diretamente a conversão do etanol, a velocidade das reações endotérmicas e o equilíbrio de formação dos produtos. A razão molar água/etanol interfere na disponibilidade de vapor para as reações de reforma e deslocamento gás-água, podendo afetar tanto a produção de hidrogênio quanto a formação de subprodutos, como CO, CO₂, CH₄ e depósitos carbonáceos. Já o tipo de catalisador influencia a atividade, a seletividade e a estabilidade do processo, especialmente em relação à resistência à desativação e à formação de coque. Dessa forma, avaliar esses fatores de maneira isolada pode não ser suficiente para compreender o comportamento global do sistema.

No contexto deste estudo, o planejamento fatorial completo 2^3 é aplicado com o objetivo de analisar a influência da temperatura de operação, da razão molar água/etanol e do tipo de catalisador na produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol. Esses fatores representam variáveis críticas do processo, pois estão diretamente relacionados à conversão do etanol, à seletividade dos produtos e ao rendimento de hidrogênio. A utilização desse planejamento permite comparar os efeitos principais de cada variável e verificar possíveis interações, como temperatura-razão água/etanol, temperatura e catalisador e razão água/etanol e catalisador. Essa análise é importante porque o aumento da temperatura, por exemplo, pode favorecer a produção de hidrogênio, mas seu efeito pode ser alterado conforme a quantidade de vapor disponível ou conforme a atividade do catalisador empregado.

Além dos efeitos principais, os efeitos de interação são fundamentais para interpretar processos catalíticos. Uma interação ocorre quando a influência de um fator sobre a resposta depende do nível de outro fator. Assim, no caso da reforma a vapor do etanol, a razão água/etanol pode apresentar efeito positivo sobre o rendimento de hidrogênio em determinada faixa de temperatura, mas esse efeito pode ser reduzido ou modificado em temperaturas mais elevadas devido às limitações térmicas, deslocamentos de equilíbrio ou alterações nas reações paralelas. Do mesmo modo, um catalisador pode apresentar melhor desempenho apenas em

determinadas condições operacionais, evidenciando a necessidade de uma abordagem multivariada para a avaliação do processo.

A literatura demonstra a aplicabilidade do planejamento fatorial em diferentes processos físico-químicos e de engenharia. Campos, Carvalho e Dias (2023), por exemplo, utilizaram um projeto fatorial 2^k para avaliar os efeitos de pressão, massa conformada e relação água/gesso sobre propriedades físicas e mecânicas de materiais, demonstrando a capacidade dessa ferramenta em identificar variáveis significativas e suas interações. De forma semelhante, Pinto *et al*, (2025) aplicaram um planejamento fatorial 2^3 , com réplicas no ponto central, em um processo químico de lixiviação, ressaltando que esse tipo de planejamento é útil em estágios iniciais de investigação experimental por permitir estudar três variáveis com o menor número de corridas em um planejamento fatorial completo, além de possibilitar a indicação de curvatura quando pontos centrais são incorporados.

A síntese da literatura apresentada evidencia que a produção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol resulta da atuação conjunta de diferentes variáveis do processo. De modo geral, o aumento da temperatura favorece a conversão do etanol e a formação de H_2 , embora temperaturas elevadas possam aumentar o consumo energético e favorecer mecanismos de desativação catalítica. A razão molar água/etanol também exerce influência relevante, uma vez que o excesso de vapor pode favorecer a produção de hidrogênio e reduzir a formação de depósitos carbonáceos, embora razões muito elevadas impliquem maior demanda energética para vaporização da água. Da mesma forma, a natureza do sistema catalítico influencia a atividade, a seletividade e a estabilidade do processo, sendo o suporte determinante para propriedades como dispersão da fase ativa e resistência à formação de coque. Esses resultados indicam que temperatura, razão água/etanol e tipo de catalisador não devem ser analisados apenas de forma isolada, uma vez que seus efeitos podem depender das condições combinadas de operação.

Diante desse cenário, a aplicação do planejamento fatorial 2^3 neste trabalho buscou complementar as análises disponíveis na literatura por meio de uma avaliação integrada e estatisticamente estruturada dessas três variáveis, utilizando dados secundários provenientes de estudos publicados. Essa abordagem permite organizar os dados disponíveis na literatura, identificar os fatores mais relevantes para o desempenho do processo e orientar etapas futuras de validação experimental. Além disso, fornece uma base técnica para a modelagem do sistema e para a definição de

condições operacionais mais favoráveis à maximização do rendimento de hidrogênio e à redução de subprodutos indesejados.

2.8. Abordagem CDIO

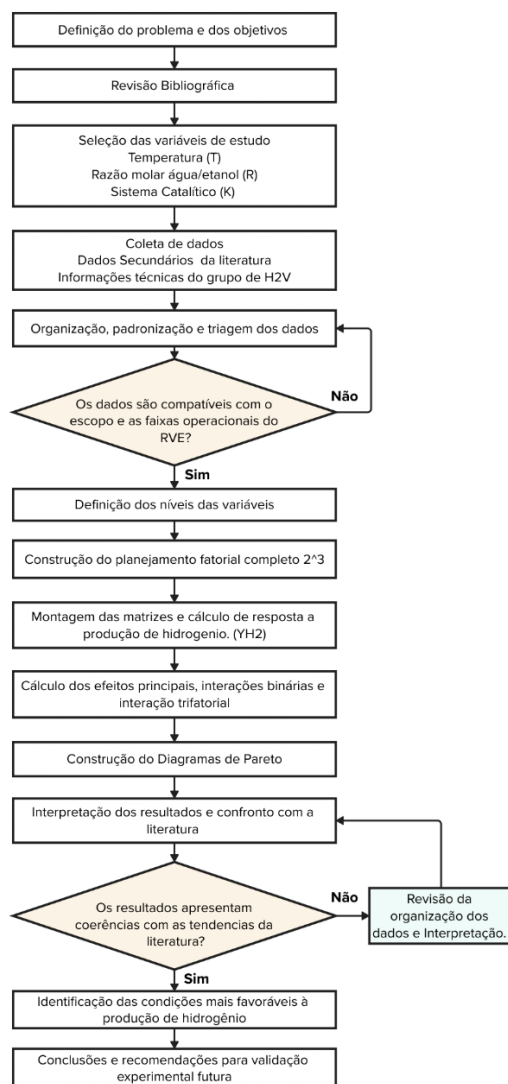
A abordagem CDIO (Conceive, Design, Implement and Operate), traduzida como Conceber, Projetar, Implementar e Operar, foi desenvolvida no contexto da educação em engenharia com o propósito de aproximar a formação acadêmica das atividades envolvidas no desenvolvimento de produtos, processos e sistemas de engenharia. A iniciativa propõe que o processo de formação contemple, de maneira integrada, a identificação de necessidades, o projeto de soluções, sua implementação e a avaliação de seu desempenho, articulando conhecimentos técnicos, capacidade de resolução de problemas e visão sistêmica da engenharia (CRAWLEY et al., 2014).

A iniciativa CDIO está associada a um movimento de transformação do ensino de engenharia, buscando reduzir a distância entre o conhecimento teórico desenvolvido na formação acadêmica e sua aplicação na concepção e no desenvolvimento de soluções de engenharia. Nesse contexto, a abordagem favorece a organização de problemas complexos em etapas estruturadas e interdependentes, desde a definição dos requisitos até a avaliação da solução desenvolvida, podendo apoiar atividades relacionadas ao desenvolvimento e ao aperfeiçoamento de produtos, processos e sistemas tecnológicos (CRAWLEY et al., 2014).

Embora originalmente estruturada no contexto educacional, a lógica do ciclo Conceber–Projetar–Implementar–Operar pode ser utilizada, de forma adaptada, como referência para organizar atividades de investigação e desenvolvimento em engenharia. No presente trabalho, essa abordagem foi empregada como estrutura complementar de organização do percurso investigativo, não substituindo os procedimentos de revisão bibliográfica, planejamento fatorial e análise estatística descritos na metodologia.

Com base nos aspectos discutidos ao longo da revisão bibliográfica, elaborou-se o fluxograma apresentado na Figura 6, com o objetivo de sintetizar as etapas de construção da metodologia da pesquisa. O esquema evidencia, de forma sequencial, desde a definição das variáveis e a coleta das informações até o tratamento estatístico e a interpretação dos resultados, bem como as verificações de consistência realizadas ao longo do processo.

Figura 6 – Fluxograma das etapas metodológicas e das verificações realizadas nas pesquisas



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

Ressalta-se que as verificações indicadas no fluxograma se referem à consistência dos dados, à adequação das variáveis e faixas operacionais selecionadas e ao confronto dos resultados com a literatura, não correspondendo à validação experimental direta do processo. A validação experimental é indicada, neste trabalho, como etapa futura.

3. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho fundamentou-se em uma abordagem teórica e estatística, utilizando o levantamento de dados secundários e parâmetros científicos extraídos da literatura especializada para analisar o processo de Reforma a Vapor do Etanol (RVE). O estudo organizou-se em etapas que compreenderam a coleta e seleção dos dados, a definição das variáveis de análise e a aplicação de um planejamento fatorial 2^3 para o tratamento e a análise dos resultados.

Como estrutura complementar de organização do percurso investigativo, adotou-se uma aplicação adaptada da abordagem CDIO, apresentada na Seção 2.8. Neste trabalho, essa abordagem não foi utilizada como substituta dos procedimentos de revisão bibliográfica, planejamento fatorial ou análise estatística, mas como uma estrutura integradora para organizar as atividades desenvolvidas na investigação da produção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol.

Considerando que o estudo se baseou em dados secundários da literatura e em informações técnicas disponibilizadas pelo Grupo de H₂V do CEFET-MG, as etapas de Implementar e Operar foram adaptadas a um contexto de tratamento analítico, modelagem e análise computacional, não correspondendo à construção nem à operação física de uma unidade experimental. A organização do estudo segundo essa abordagem é descrita a seguir

Etapa 1 – Conceber

Na etapa de conceber, realizou-se a definição do problema de pesquisa a partir do contexto da transição energética, da necessidade de redução das emissões de gases de efeito estufa e do potencial brasileiro para a produção de hidrogênio renovável. Nesse cenário, a reforma a vapor do etanol foi identificada como uma rota tecnológica de interesse devido à disponibilidade nacional dessa matéria-prima e à possibilidade de integração com fontes renováveis.

A revisão bibliográfica possibilitou a compreensão dos fundamentos químicos, catalíticos e termodinâmicos do processo, bem como a identificação de seus principais desafios, entre eles a formação de monóxido de carbono, metano e depósitos carbonáceos, a desativação dos catalisadores e o consumo energético associado às

condições de operação. A partir desse levantamento, foram definidos o objetivo da pesquisa e as variáveis consideradas críticas para o desempenho do processo: temperatura de reação, razão molar água/etanol e tipo de catalisador.

Etapa 2 – Projetar

Na etapa de projetar, foi estabelecida a estrutura metodológica utilizada para avaliar a influência das variáveis selecionadas sobre o rendimento de hidrogênio. Para isso, definiu-se um planejamento fatorial completo 2^3 , constituído por três fatores avaliados em dois níveis, permitindo analisar seus efeitos principais e suas interações.

Foram projetados dois cenários térmicos para representar diferentes condições de operação da reforma a vapor do etanol. O primeiro compreendeu temperaturas entre 723 e 773 K, enquanto o segundo abrangeu temperaturas entre 800 e 950 K. Em ambos os cenários, foram considerados os níveis 3 e 18 para a razão molar água/etanol e os sistemas catalíticos Ni-Al₂O₃ e Ni-HAp. Também foram definidas as matrizes fatoriais, a variável resposta relacionada ao rendimento de hidrogênio e as equações empregadas no cálculo dos efeitos principais, das interações duplas e da interação trifatorial.

Etapa 3 – Implementar

A etapa de implementar correspondeu à execução analítica do modelo projetado. Inicialmente, os dados secundários obtidos na literatura e as informações técnicas disponibilizadas pelo Grupo de H₂V do CEFET-MG foram organizados, padronizados e confrontados, buscando assegurar compatibilidade entre as condições operacionais e as respostas utilizadas no estudo.

Em seguida, os valores de rendimento de hidrogênio foram inseridos nas respectivas combinações das matrizes fatoriais. Foram calculados os efeitos da temperatura, da razão molar água/etanol, do tipo de catalisador e de suas interações para os dois regimes térmicos analisados. Os resultados foram sistematizados por meio de tabelas, cálculos estatísticos e diagramas de Pareto, permitindo identificar os fatores de maior influência sobre a produção de hidrogênio.

Nesta pesquisa, portanto, a implementação foi de natureza teórica, estatística e computacional, não envolvendo a construção de um novo reator ou a realização de

uma campanha experimental própria. Os dados utilizados representaram condições reportadas na literatura e informações técnicas relacionadas a estudos anteriormente desenvolvidos.

Etapa 4 – Operar

Na etapa de operar, os resultados do planejamento fatorial foram interpretados considerando o comportamento esperado do processo de reforma a vapor do etanol em diferentes condições operacionais. Foram comparadas as respostas obtidas nas faixas de baixa e alta temperatura, avaliando-se a influência isolada e combinada da temperatura, da razão molar água/etanol e do sistema catalítico.

Essa etapa permitiu identificar as combinações de parâmetros mais favoráveis ao rendimento de hidrogênio, discutir a possibilidade de formação de subprodutos e analisar as limitações técnicas associadas ao aumento da temperatura e ao emprego de razões água/etanol superiores à condição estequiométrica. Também foram consideradas a estabilidade catalítica, a possibilidade de formação de coque e a necessidade de equilíbrio entre o rendimento químico e a demanda energética para vaporização da alimentação.

Como não houve a operação física de uma unidade experimental no escopo desta pesquisa, a etapa de operar assumiu caráter analítico e prospectivo. Seus resultados foram utilizados para avaliar o comportamento potencial do sistema, delimitar as conclusões do modelo e orientar trabalhos futuros destinados à validação experimental das condições identificadas como mais relevantes.

Dessa forma, a aplicação adaptada da abordagem CDIO possibilitou organizar o estudo de maneira sequencial e integrada, desde a contextualização do problema e a definição das variáveis até a implementação do planejamento fatorial e a interpretação dos resultados. Os procedimentos específicos de coleta, tratamento e análise dos dados são detalhados nas seções seguintes.

3.1. Coleta de dados e fontes de informação

Os dados operacionais e os parâmetros utilizados neste estudo foram obtidos a partir de duas fontes principais. A primeira correspondeu ao levantamento de dados secundários em artigos científicos e trabalhos consolidados na área de catálise e produção de hidrogênio. A segunda compreendeu dados e informações técnicas não publicados, fornecidos por integrantes do Grupo de H₂V do CEFET-MG, relacionados às atividades de pesquisa e experimentação desenvolvidas pela equipe no campo da reforma catalítica a vapor do etanol. Segundo informações fornecidas pelos integrantes do grupo, essas atividades estão inseridas em um contexto de colaboração técnico-científica com universidades e instituições brasileiras, alemãs e portuguesas. Os dados disponibilizados foram utilizados na definição das condições operacionais, dos níveis das variáveis e da base empregada no planejamento fatorial. Posteriormente, as informações foram organizadas, padronizadas e confrontadas com os parâmetros reportados na literatura especializada, buscando assegurar coerência entre as diferentes fontes e representar condições compatíveis com estudos de reforma a vapor do etanol.

3.2. Planejamento fatorial e definição de variáveis

Para a avaliação sistemática dos efeitos principais e das interações entre as variáveis operacionais, utilizou-se um Planejamento Fatorial Completo 2³. Este delineamento estatístico envolveu três variáveis independentes, cada uma analisada em dois níveis (inferior e superior), conforme detalhado a seguir:

- Temperatura (T): Analisada em Kelvin (K).
- Razão Molar Água/Etanol (R): Proporção entre o número de mols de vapor d'água e etanol na alimentação.
- Tipo de Catalisador (K): Comparação entre catalisadores de níquel suportados em alumina (Ni- Al₂O₃) e hidroxiapatita (Ni-Hap).

Parte dos dados utilizados no planejamento fatorial foi proveniente de informações técnicas disponibilizadas pelo Grupo de H₂V do CEFET-MG, incluindo resultados obtidos por meio de modelagem computacional e ensaios in silico. Esses resultados complementaram os dados secundários provenientes da literatura

utilizados na construção das matrizes fatoriais. A matriz 2^3 , composta por três fatores avaliados em dois níveis, resultou em oito combinações para cada cenário térmico analisado, correspondentes aos diferentes pontos do planejamento. Os valores associados a essas combinações foram posteriormente organizados e submetidos ao tratamento estatístico para determinação dos efeitos principais e das interações entre as variáveis.

Dessa forma, a abordagem adotada combinou dados secundários da literatura, informações técnicas oriundas de estudos previamente desenvolvidos e resultados obtidos por modelagem *in silico*, permitindo avaliar de forma integrada a influência da temperatura, da razão água/etanol e do sistema catalítico sobre o rendimento de hidrogênio.

Os níveis selecionados para essas variáveis basearam-se em condições reportadas na literatura e em informações técnicas disponibilizadas pelo grupo, considerando sua relevância para a avaliação do rendimento de hidrogênio (Y_{H_2}) e do comportamento dos sistemas catalíticos.

3.3. Matrizes experimentais - condições de baixa e alta temperatura

A pesquisa foi estruturada em dois cenários distintos para avaliar o comportamento do sistema em diferentes regimes térmicos. No planejamento fatorial 2^3 , cada uma das três variáveis foi considerada como um fator e representada por dois níveis codificados: inferior (-1) e superior (+1). Para cada cenário térmico, foi construída uma matriz fatorial específica, mantendo-se como fatores a temperatura (T), a razão molar água/etanol (R) e o tipo de catalisador (K).

1. Condições de Baixas Temperaturas (723 a 773 K): Faixa onde se inicia a conversão significativa do etanol e onde a formação de subprodutos pode ser mais crítica.

Os níveis específicos de cada variável para a construção das matrizes são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Variáveis e níveis do processo

Variáveis	Nível Baixo (-)	Nível Alto (+)
T	723	773
R	3	18
K	Ni-Al ₂ O ₃	Ni-Hap

Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

2. Condições de Temperaturas Elevadas (800 a 950 K): intervalo apontado pela literatura como favorável ao aumento do rendimento de hidrogênio e à reforma de subprodutos, como o metano.

Os níveis específicos de cada variável para a construção das matrizes são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Variáveis e níveis do processo

Variáveis	Nível Baixo (-)	Nível Alto (+)
T	800	950
R	3	18
K	Ni-Al ₂ O ₃	Ni-Hap

Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

Os valores de conversão de hidrogênio obtidos nesses experimentos foram posteriormente atribuídos às suas respectivas combinações nas matrizes apresentadas na Tabela 3 e Tabela 4. Esse procedimento garantiu que as matrizes refletissem não apenas a organização teórica do delineamento fatorial, mas também as respostas empíricas observadas durante a campanha experimental, possibilitando, assim, o cálculo dos efeitos principais e dos efeitos de interação de forma estatisticamente consistente.

A matriz experimental (condições de baixas temperaturas) é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Matriz fatorial (723 a 773 K)

(y)	T	R	K	TR	TK	RK	TRK	Y _{H2}
1	-	-	-	+	+	+	-	1,25
2	+	-	-	-	-	+	+	2,00
3	-	+	-	-	+	-	+	6,00
4	+	+	-	+	-	-	-	7,00
5	-	-	+	+	-	-	+	1,50
6	+	-	+	-	+	-	-	2,25
7	-	+	+	-	-	+	-	6,25
8	+	+	+	+	+	+	+	7,25

Fonte: Elaborado pelo autor com base em CAMILO, et al, 2020.

A matriz experimental (condições de altas temperaturas) é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Matriz fatorial (800 a 950 K)

(y)	T	R	K	TR	TK	RK	TRK	Y _{H2}
1	-	-	-	+	+	+	-	2,25
2	+	-	-	-	-	+	+	5,95
3	-	+	-	-	+	-	+	5,75
4	+	+	-	+	-	-	-	5,90
5	-	-	+	+	-	-	+	2,30
6	+	-	+	-	+	-	-	5,85
7	-	+	+	-	-	+	-	5,80
8	+	+	+	+	+	+	+	6,00

Fonte: Elaborado pelo autor com base em CAMILO, et al, 2020

3.4. Análise estatística e processamento de dados

Após a organização dos dados na matriz experimental, os efeitos principais, secundários (interações duplas) e trifatoriais foram calculados utilizando as equações estatísticas para planejamentos fatoriais.

Os efeitos (*ef*) principais, secundários e trifatoriais, conforme Barbetta et al (2008), foram calculados por:

$$ef(\text{principal}) = 2 \times (\Sigma y^+ - \Sigma y^-) / 2^3 \quad \text{Eq.4}$$

$$ef(\text{secundário}) = 2 \times [(\Sigma y^{++} + \Sigma y^{--}) - (\Sigma y^{+-} + \Sigma y^{-+})] / 2^3 \quad \text{Eq.5}$$

$$ef(\text{trifatorial}) = 2 \times [(y^{+++} + y^{+-+} + y^{+--} + y^{---}) - (y^{++-} + y^{+-+} + y^{-++} + y^{--+})] / 2^3 \quad \text{Eq.6}$$

A interpretação dos resultados foi auxiliada pelo uso do Diagrama de Pareto, utilizado para comparar a magnitude dos efeitos principais e das interações entre os fatores sobre o rendimento de hidrogênio. Essa análise permitiu identificar as variáveis e combinações de fatores com maior influência relativa dentro das condições avaliadas, contribuindo para a seleção de condições relevantes para investigações posteriores e futura validação experimental.

Neste trabalho, a análise estatística concentrou-se no cálculo dos efeitos principais e das interações do planejamento fatorial completo 2^3 . Técnicas adicionais de ajuste e validação de modelos, como análise de variância (ANOVA), coeficientes de determinação, inclusão de pontos centrais e metodologia de superfície de resposta, podem ser empregadas em etapas futuras para avaliar significância estatística, curvatura e capacidade preditiva do modelo de forma mais aprofundada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo foi realizado com altas e baixas temperaturas, a fins de avaliar os efeitos no processo, conforme serão apresentados nos tópicos a seguir.

4.1. Análise realizada considerando baixa temperatura

4.1.1. Cálculo dos efeitos principais

Efeitos da temperatura (T)

$$\Sigma y^+ = 2,00 + 7,00 + 2,25 + 7,25 = 18,50$$

$$\Sigma y^- = 1,25 + 6,00 + 1,50 + 6,25 = 15,00$$

$$ef(T) = 2 \times (18,50 - 15,00) / 2^3 = 0,88$$

Quando a temperatura do processo de reforma a vapor do etanol aumentou de 723 K para 773 K, o rendimento de hidrogênio (n_{H_2}/n_{etanol}) aumentou em 0,88 pontos.

Efeitos da razão (R)

$$\Sigma y^+ = 6,00 + 7,00 + 6,25 + 7,25 = 26,50$$

$$\Sigma y^- = 1,25 + 2,00 + 1,50 + 2,25 = 7,00$$

$$ef(R) = 2 \times (26,50 - 7,00) / 2^3 = 4,88$$

Quando a razão molar ($n_{água}/n_{etanol}$) aumentou de 3 para 18, o rendimento de hidrogênio (n_{H_2}/n_{etanol}) aumentou em 4,88 pontos. Esse comportamento está associado ao maior fornecimento de vapor ao meio reacional, que favorece reações secundárias envolvidas na formação de hidrogênio, especialmente a reação de deslocamento gás-água (WGS), na qual o CO reage com H_2O para formar H_2 e CO_2 . Além disso, o maior teor de vapor pode reduzir a tendência à formação de depósitos carbonáceos, contribuindo para a manutenção da atividade catalítica. Esses efeitos são coerentes com os resultados reportados por Vaidya e Rodrigues (2006), Camilo et al. (2017), Ioannides (2001) e Cambaúva et al. (2017).

Entretanto, esse efeito não deve ser interpretado como ilimitadamente favorável, uma vez que razões água/etanol muito elevadas aumentam a demanda energética necessária para a vaporização da água.

Efeito do catalisador

$$\Sigma y^+ = 1,50 + 2,25 + 6,25 + 7,25 = 17,25$$

$$\Sigma y^- = 1,25 + 2,00 + 6,00 + 7,00 = 16,25$$

$$ef(K) = 2 \times (17,25 - 16,25) / 2^3 = 0,25$$

Quando o sistema catalítico foi alterado de Ni-Al₂O₃ para Ni-HAp, observou-se aumento de 0,25 ponto no rendimento de hidrogênio. A pequena magnitude desse efeito indica que, nas condições de baixa temperatura avaliadas, a mudança do suporte catalítico exerceu influência limitada sobre o rendimento de H₂ em comparação com as variáveis operacionais. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de ambos os sistemas apresentarem o níquel como fase ativa, diferindo principalmente quanto à natureza do suporte. A HAp apresenta maior basicidade superficial e características que podem favorecer a dispersão do Ni, a adsorção de água e a redução da deposição de carbono, enquanto a Al₂O₃ constitui um suporte amplamente utilizado e termicamente estável. Dessa forma, embora a alteração do suporte tenha produzido pequeno efeito sobre o rendimento nas condições analisadas, suas propriedades podem exercer influência relevante sobre a estabilidade e o comportamento catalítico do sistema.

4.1.2. Cálculo dos efeitos secundário

Considerando as variáveis Temperatura e Razão (TR), pode-se afirmar, de forma semelhante, que o efeito de interação entre essas duas variáveis será dado por:

Temperatura e razão água/etanol

$$\Sigma y^{++} = y_4 + y_8 = 7,00 + 7,25 = 14,25$$

$$\Sigma y^{--} = y_1 + y_5 = 1,25 + 1,50 = 2,75$$

$$\Sigma y^{+-} = y_3 + y_7 = 6,00 + 6,25 = 12,25$$

$$\Sigma y^{-+} = y_2 + y_6 = 2,00 + 2,25 = 4,25$$

$$ef(TR) = 2 \times [(14,25 + 2,75) - (12,25 + 4,25)] / 2^3 = 0,13$$

Observou-se que a interação entre a temperatura e a razão molar água/etanol apresentou pequena magnitude sobre o rendimento de hidrogênio, com efeito de 0,13. Esse comportamento indica que, na faixa de baixa temperatura analisada, os efeitos desses fatores ocorreram predominantemente de forma individual, embora exista influência conjunta entre eles. O aumento da razão água/etanol eleva a disponibilidade de vapor no sistema, favorecendo a reação de deslocamento gás-água (WGS) e, consequentemente, a formação adicional de H_2 . Por outro lado, maiores quantidades de água aumentam a demanda energética associada ao seu aquecimento e vaporização.

A temperatura, por sua vez, exerce papel relevante por favorecer as etapas endotérmicas da reforma a vapor do etanol. Dessa forma, o benefício associado ao aumento da razão água/etanol depende das condições térmicas de operação, uma vez que a disponibilidade de energia deve ser suficiente para sustentar a vaporização da alimentação e as reações envolvidas no processo. Essa relação explica a existência do efeito de interação entre temperatura e razão água/etanol, embora sua magnitude tenha sido pequena nas condições analisadas.

Efeito da temperatura e do catalisador

$$\Sigma y^{++} = y_6 + y_8 = 2,25 + 7,25 = 9,50$$

$$\Sigma y^{-} = y_1 + y_3 = 1,25 + 6,00 = 7,25$$

$$\Sigma y^{+} = y_5 + y_7 = 1,50 + 6,25 = 7,75$$

$$\Sigma y^{+-} = y_2 + y_4 = 2,00 + 7,00 = 9,00$$

$$ef(TK) = 2 \times [(9,50 + 7,25) - (7,75 + 9,00)] / 2^3 = 0,00$$

O efeito combinado da temperatura e do catalisador não interfere na conversão de hidrogênio.

Razão água/etanol e catalisador

$$\Sigma y^{++} = y_7 + y_8 = 6,25 + 7,25 = 13,50$$

$$\Sigma y^{-} = y_1 + y_2 = 1,25 + 2,00 = 3,25$$

$$\Sigma y^{+} = y_5 + y_6 = 1,50 + 2,25 = 3,75$$

$$\Sigma y^{+-} = y_3 + y_4 = 6,00 + 7,00 = 13,00$$

$$ef(RK) = 2 \times [(13,50 + 3,25) - (3,75 + 13)] / 2^3 = 0,00$$

O efeito combinado da razão água/etanol e do catalisador é considerado desprezível.

A produção de hidrogênio é influenciada principalmente pela interação entre a razão água/etanol e a temperatura, bem como pela interação entre a temperatura e o catalisador.

4.1.3. Efeito de interação trifatorial

$$ef(TRK) = 2 \times [(2,00 + 6,00 + 1,50 + 7,25) - (1,25 + 7,00 + 2,25 + 6,25)] / 2^3$$

$$ef(TRK) = 2 \times [16,75 - 16,75] / 2^3 = 0,00$$

O efeito de interação simultânea entre temperatura, razão molar água/etanol e tipo de catalisador apresentou valor igual a 0,00 nas condições de baixa temperatura avaliadas. Esse resultado indica que, dentro dos níveis estudados, não foi observado efeito conjunto adicional dos três fatores sobre o rendimento de hidrogênio. O comportamento do sistema foi predominantemente determinado pelos efeitos principais, especialmente pela razão molar água/etanol e, em menor magnitude, pela temperatura, enquanto as interações entre os fatores apresentaram efeitos pequenos ou nulos.

4.1.4. Efeito das variáveis do processo

Os efeitos das variáveis do processo são apresentados na Tabela 5, em que $\bar{Y}_{H_2}$ representa o rendimento médio de hidrogênio e seu respectivo desvio padrão, ou seja, $\bar{Y}_{H_2} = n_{H_2}/n_{Etanol}$.

Tabela 5 – Variáveis do processo e efeitos

$(\bar{Y}_{H_2})$		4,98 ± 1,67
Tipos de Efeitos	Variáveis	Efeitos
Efeito Principal	T	+0,88
	R	+4,88
	K	+0,25
Efeito Secundário	TR	+0,13
	TK	0,00
	RK	0,00
Efeito Trifatorial	TRK	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

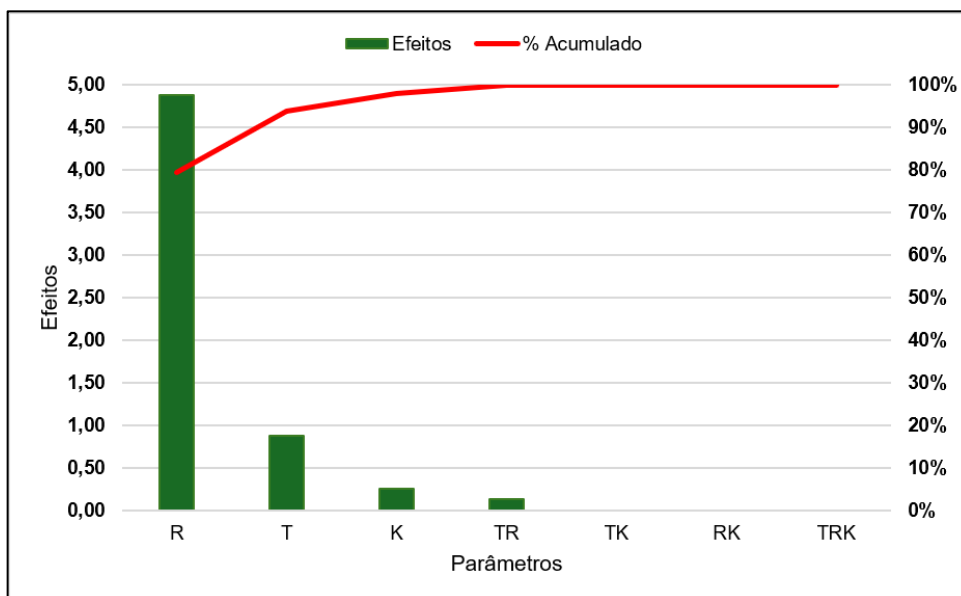
Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que, nas condições de baixa temperatura avaliadas, a razão molar água/etanol foi o fator de maior influência sobre o rendimento de H_2 , seguida pela temperatura, enquanto o tipo de catalisador e as interações apresentaram efeitos de menor magnitude. Esse comportamento é compatível com tendências reportadas na literatura, nas quais o aumento da disponibilidade de vapor favorece a reforma do etanol e a reação de deslocamento gás-água, aumentando a formação de H_2 . Chen et al. (2017), por exemplo, identificaram a razão H_2O/C como a variável de maior influência sobre o rendimento de hidrogênio em comparação com outros parâmetros operacionais. Entretanto, a literatura também indica que o aumento da razão água/etanol não deve ser interpretado como ilimitadamente benéfico, uma vez que razões excessivas podem elevar a demanda energética de vaporização e alterar o equilíbrio das reações secundárias.

4.1.5. Diagrama de Pareto

A representação gráfica da avaliação estatística dos efeitos principais e das interações do planejamento fatorial completo permitiu analisar a influência dos fatores termodinâmicos envolvidos na produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor do etanol. Nesse contexto, o diagrama de Pareto foi utilizado para comparar a magnitude dos efeitos sobre a variável resposta e identificar aqueles estatisticamente mais significativos, proporcionando uma compreensão mais abrangente do sistema em estudo.

Ao construir o diagrama de Pareto, apresentado na Figura 7, e observar o eixo percentual, verificou-se que a razão R (água/etanol) é um dos fatores responsáveis por aproximadamente 80% dos efeitos na produção de hidrogênio. Ressalta-se que, ao considerar a razão R e a temperatura do processo T, sem levar em conta as interações, são alcançados mais de 90% dos efeitos observados.

Figura 7 – Diagrama de Pareto, para condições de baixa temperatura



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

Nas condições de baixa temperatura, entre 723 e 773 K, a razão molar água/etanol apresentou efeito de +4,88, correspondendo a aproximadamente 79,5% da soma das magnitudes dos efeitos. Esse resultado mostra que, dentro dos níveis avaliados, a alteração da razão de 3 para 18 foi o fator que mais influenciou o rendimento estimado de hidrogênio.

A temperatura apresentou efeito de +0,88, equivalente a aproximadamente 14,3% da contribuição total. Quando os efeitos da razão água/etanol e da temperatura foram considerados conjuntamente, o percentual acumulado alcançou aproximadamente 93,8%. Dessa forma, a maior parte da variação da resposta está concentrada nesses dois fatores.

O catalisador apresentou contribuição relativa de aproximadamente 4,1%, enquanto a interação entre temperatura e razão água/etanol correspondeu a aproximadamente 2,1%. As demais interações apresentaram efeitos nulos ou desprezíveis na matriz analisada. Assim, a resposta estimada para a faixa de baixa temperatura foram predominantemente controladas pela razão água/etanol, seguida pela temperatura, com influência comparativamente menor do tipo de catalisador e das interações.

A concentração de aproximadamente 80% da contribuição relativa em um único fator apresenta comportamento compatível com a interpretação do Princípio de

Pareto. Entretanto, essa proximidade com a relação 80/20 deve ser entendida como uma característica dos resultados obtidos, e não como uma regra previamente imposta ao conjunto de dados. Por se tratar de uma análise fundamentada em valores de modelagem termodinâmica confrontados com dados experimentais de referência, os resultados indicam tendências para o domínio estudado, cuja confirmação definitiva requer validação experimental específica.

4.2. Análise realizada considerando alta temperatura

4.2.1. Cálculo dos efeitos principais

Efeitos da temperatura (T)

$$\sum y^+ = 5,95 + 5,90 + 5,85 + 6,00 = 23,70$$

$$\sum y^- = 2,25 + 5,75 + 2,30 + 5,80 = 16,10$$

$$ef(T) = 2 \times (23,70 - 16,10) / 2^3 = 1,90$$

Quando a temperatura do processo de reforma a vapor do etanol aumentou de 800 K para 950 K, o rendimento de hidrogênio (n_{H_2}/n_{etanol}) aumentou em 1,90 pontos.

Efeitos da razão (R)

$$\sum y^+ = 5,75 + 5,90 + 5,80 + 6,00 = 23,45$$

$$\sum y^- = 2,25 + 5,95 + 2,30 + 5,85 = 16,35$$

$$ef(R) = 2 \times (23,45 - 16,35) / 2^3 = 1,78$$

Quando a razão molar água/etanol aumentou de 3 para 18, o rendimento de hidrogênio aumentou em 1,78 ponto. Esse efeito foi inferior ao observado na faixa de baixa temperatura, na qual a mesma alteração da razão resultou em efeito de 4,88 pontos. Em temperaturas mais elevadas, as etapas endotérmicas da reforma a vapor são mais favorecidas, fazendo com que a temperatura passe a exercer maior influência sobre o rendimento de hidrogênio. Nesse regime, o aumento da quantidade de vapor continua favorecendo a reforma e a reação de deslocamento gás-água (WGS), porém seu efeito adicional sobre a produção de H_2 torna-se relativamente menor. Além disso, razões água/etanol muito elevadas não resultam necessariamente

em ganhos proporcionais de rendimento, podendo aumentar a demanda energética associada à vaporização da água e modificar o equilíbrio das reações secundárias. Assim, nas condições de alta temperatura avaliadas, o efeito da razão água/etanol mostrou-se mais dependente de sua interação com a temperatura.

Efeito do catalisador (K)

$$\Sigma y^+ = 2,30 + 5,85 + 5,80 + 6,00 = 19,95$$

$$\Sigma y^- = 2,25 + 5,95 + 5,75 + 5,90 = 19,85$$

$$ef(K) = 2 \times (19,95 - 19,85) / 2^3 = 0,03$$

Quando o catalisador é alterado de Ni-Al₂O₃, que apresenta caráter ligeiramente mais básico, para Ni-Hap, que apresenta caráter mais ácido, observa-se que o rendimento de hidrogênio (n_{H_2}/n_{Etanol}) aumenta em 0,03 ponto. Este valor é muito pequeno e nestas condições a troca de catalisador pouco interfere.

4.2.2. Cálculo dos efeitos secundário

Considerando as variáveis Temperatura e Razão, pode-se escrever de modo análogo, que o efeito de interação entre estas duas variáveis (TR) serão dadas por:

Temperatura e razão água/etanol

$$\Sigma y^{++} = y_4 + y_8 = 5,90 + 6,00 = 11,90$$

$$\Sigma y^{--} = y_1 + y_5 = 2,25 + 2,30 = 4,55$$

$$\Sigma y^{-+} = y_3 + y_7 = 5,75 + 5,80 = 11,55$$

$$\Sigma y^{+-} = y_2 + y_6 = 5,95 + 5,85 = 11,80$$

$$ef(TR) = 2 \times [(11,90 + 4,55) - (11,55 + 11,80)] / 2^3 = -1,72$$

Observou-se que a interação entre a temperatura e a razão molar água/etanol apresentou efeito negativo de -1,72, com magnitude comparável aos efeitos principais dessas duas variáveis. Esse resultado indica que, nas condições de alta temperatura avaliadas, o efeito positivo do aumento da razão água/etanol sobre o rendimento de hidrogênio é reduzido quando a temperatura também se encontra em seu nível mais elevado. Embora temperaturas mais altas favoreçam as etapas endotérmicas da reforma e o excesso de vapor possa favorecer a formação de H₂, a combinação de alta temperatura com elevada razão água/etanol aumenta a demanda energética para aquecimento e vaporização da água e pode resultar em ganhos marginais menores

de rendimento. Dessa forma, o efeito negativo de TR evidencia que temperatura e razão água/etanol não atuam de forma independente nessa faixa de operação.

Efeito da temperatura e do catalisador

$$\Sigma y^{++} = y_6 + y_8 = 5,85 + 6,00 = 11,85$$

$$\Sigma y^{-} = y_1 + y_3 = 2,25 + 5,75 = 8,00$$

$$\Sigma y^{-+} = y_5 + y_7 = 2,30 + 5,80 = 8,10$$

$$\Sigma y^{+-} = y_2 + y_4 = 5,95 + 5,90 = 11,85$$

$$ef(TK) = 2 \times [(11,85 + 8,00) - (8,10 + 11,85)] / 2^3 = -0,02$$

A combinação entre a temperatura e o catalisador utilizado neste estudo não impactou de forma relevante a conversão de hidrogênio.

Razão água/etanol e catalisador

$$\Sigma y^{++} = y_7 + y_8 = 5,80 + 6,00 = 11,80$$

$$\Sigma y^{-} = y_1 + y_2 = 2,25 + 5,95 = 8,20$$

$$\Sigma y^{-+} = y_5 + y_6 = 2,30 + 5,85 = 8,15$$

$$\Sigma y^{+-} = y_3 + y_4 = 5,75 + 5,90 = 11,65$$

$$ef(RK) = 2 \times [(11,80 + 8,20) - (8,15 + 11,65)] / 2^3 = 0,05$$

A interação entre a temperatura e a razão água/etanol não exerce influência significativa sobre a conversão de hidrogênio.

4.2.3. Efeito de interação trifatorial

$$ef(TRK) = 2 \times [(5,95 + 5,75 + 2,30 + 6,00) - (2,25 + 5,90 + 5,85 + 2,30)] / 2^3$$

$$ef(TRK) = 2 \times [20 - 16,30] / 2^3 = 0,93$$

A interação trifatorial entre temperatura (T), razão água/etanol (R) e catalisador (K) apresentou um efeito de 0,93, indicando uma influência moderada sobre a produção de hidrogênio. Embora a interação entre esses três fatores contribua para o processo, sua magnitude é inferior aos efeitos individuais de T e R, conforme evidenciado pelo diagrama de Pareto. Este resultado sugere que, apesar da presença do catalisador impactar o sistema em combinação com T e R, os parâmetros temperatura e razão água/etanol são os principais responsáveis pela variabilidade na

produção de hidrogênio. A interação trifatorial, portanto, reforça a importância de ajustes simultâneos dos parâmetros para otimizações específicas do processo.

4.2.4. Efeito das variáveis do processo

Os efeitos das variáveis do processo são apresentados na Tabela 6, em que $\bar{Y}_{H_2}$ representa o rendimento médio de hidrogênio e seu respectivo desvio padrão, ou seja, $\bar{Y}_{H_2} = n_{H_2}/n_{Etanol}$.

Tabela 6 – Variáveis do processo e efeitos

$(\bar{Y}_{H_2})$		$4,98 \pm 1,67$	
Tipos de Efeitos	Variáveis	Efeitos	
Efeito Principal	T	+1,90	
	R	+1,78	
	K	+0,03	
Efeito Secundário	TR	-1,72	
	TK	-0,02	
	RK	+0,05	
Efeito Trifatorial	TRK	+0,93	

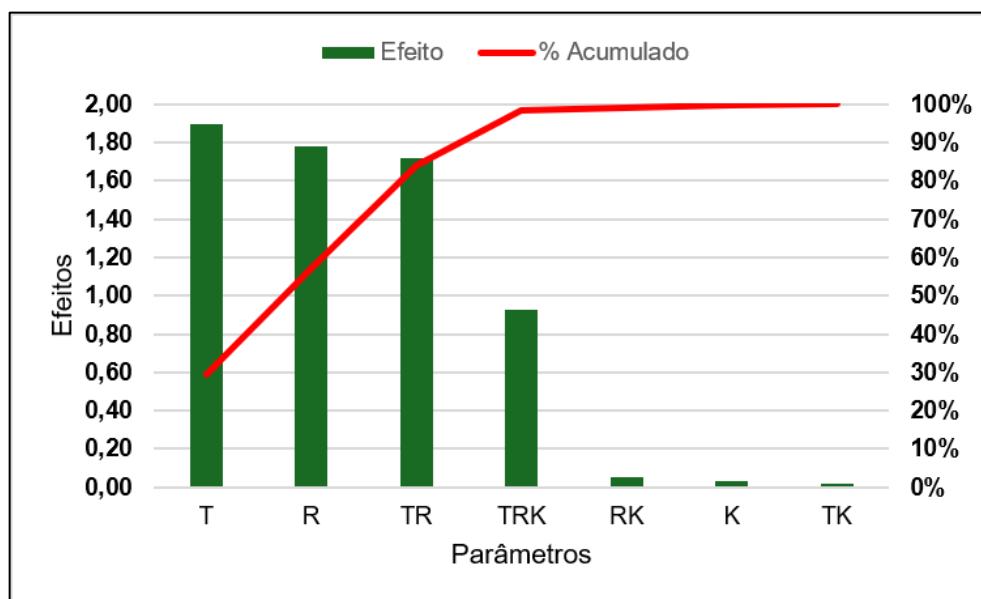
Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

4.2.5. Diagrama de Pareto

A representação gráfica da avaliação estatística dos efeitos principais do planejamento fatorial completo reflete a influência de múltiplos fatores termodinâmicos associados à produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor do etanol. O diagrama de Pareto representado na

Figura 8, possibilitou a análise dos efeitos desses fatores em dois ou mais níveis, proporcionando uma compreensão mais abrangente do sistema em estudo.

Figura 8 – Diagrama de Pareto para condições de alta temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

O diagrama de Pareto correspondente às condições de alta temperatura foi construído com base nas magnitudes dos efeitos principais e das interações apresentados na Tabela 6. Diferentemente do comportamento observado na faixa de baixa temperatura, não houve concentração de aproximadamente 80% da influência em um único fator. Nesse regime térmico, a contribuição apresentou distribuição mais equilibrada entre a temperatura, a razão água/etanol e a interação entre essas duas variáveis.

A temperatura apresentou o maior efeito principal, com valor de +1,90, correspondendo a aproximadamente 29,5% da soma das magnitudes dos efeitos. Em seguida, a razão água/etanol apresentou efeito de +1,78, equivalente a aproximadamente 27,7%. Os sinais positivos indicam que a passagem dos níveis inferiores para os níveis superiores dessas variáveis favoreceu o aumento do

rendimento estimado de hidrogênio, quando seus efeitos foram analisados individualmente.

A interação entre temperatura e razão água/etanol apresentou efeito de $-1,72$, representando aproximadamente 26,7% da contribuição total.

Considerados conjuntamente, os efeitos da temperatura, da razão água/etanol e da interação entre ambas correspondem a aproximadamente 84,0% da contribuição acumulada. Nesse caso, a interpretação associada ao Princípio de Pareto não se relaciona a um único fator dominante, mas a um conjunto reduzido de três termos que concentra a maior parte da influência sobre a resposta.

A interação trifatorial entre temperatura, razão água/etanol e catalisador apresentou efeito de $+0,93$, equivalente a aproximadamente 14,5% da contribuição total. Os efeitos isolados do catalisador e das interações temperatura–catalisador e razão–catalisador foram inferiores a 1% cada. Esses resultados indicam que, nas condições de alta temperatura, o comportamento do sistema é mais dependente da combinação entre os parâmetros operacionais do que do efeito isolado do suporte catalítico.

Portanto, enquanto a razão água/etanol predominou nas condições de baixa temperatura, no regime entre 800 e 950 K a influência mostrou-se mais distribuída entre a temperatura, a razão e a interação entre essas variáveis. Essa diferença sugere um comportamento mais complexo em temperaturas elevadas, no qual a otimização do rendimento exige o ajuste simultâneo das condições operacionais.

Além do efeito sobre o rendimento de hidrogênio, a razão água/etanol também deve ser considerada em relação à estabilidade catalítica. O aumento da disponibilidade de vapor pode reduzir a tendência à deposição de carbono sobre o catalisador, contribuindo para limitar mecanismos de desativação. Entretanto, razões excessivamente elevadas aumentam a demanda energética associada à vaporização da água, de modo que a definição das condições mais favoráveis deve considerar conjuntamente rendimento, consumo energético e estabilidade do sistema catalítico.

5. CONCLUSÕES

A análise sistemática da produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol, fundamentada em um planejamento fatorial completo, permitiu identificar com clareza o impacto da temperatura, da razão molar água/etanol e do tipo de catalisador na eficiência do processo.

Nas condições de baixa temperatura (723 a 773 K), a variável de maior impacto sobre o rendimento de hidrogênio foi a razão molar água/etanol (R), sendo responsável isoladamente por aproximadamente 78% a 80% dos efeitos observados. O aumento da razão de 3 para 18 resultou em um acréscimo de 4,88 pontos no rendimento médio. Isso confirma que o excesso de água é vital para favorecer a reação global e a etapa de deslocamento gás-água (WGS), minimizando subprodutos indesejados.

Ao elevar a faixa de operação para altas temperaturas (800 a 950 K), a temperatura (T) assumiu o papel de fator mais influente (+1,90), seguida de perto pela razão molar (+1,78). Diferente do regime de baixa temperatura, observou-se nesta faixa uma interação trifatorial (TRK) com influência moderada (0,93), sugerindo que a otimização em condições severas exige um ajuste simultâneo e mais fino de todos os parâmetros para maximizar a produção.

Quanto ao sistema catalítico, o catalisador Ni-HAp apresentou um rendimento ligeiramente superior ao nas baixas temperaturas (+0,25). No entanto, em altas temperaturas, a diferença de desempenho entre os dois suportes tornou-se desprezível (+0,03), indicando que o efeito térmico e a disponibilidade de reagentes sobrepõem-se à natureza do suporte nessas condições. Apesar disso, o suporte de hidroxiapatita (HAp) destaca-se na literatura por sua maior basicidade, o que pode favorecer a estabilidade e reduzir a formação de coque em operações prolongadas.

Este estudo reforçou a reforma a vapor do etanol como uma rota estratégica e sustentável para a produção de hidrogênio renovável, especialmente no cenário brasileiro. A utilização do planejamento experimental mostrou-se uma ferramenta robusta para identificar as condições operacionais que favorecem a produção de um vetor energético limpo, contribuindo para as metas globais de descarbonização e mitigação da crise climática.

A aplicação adaptada da metodologia CDIO possibilitou organizar o trabalho de forma sequencial e integrada, desde a definição do problema até a interpretação dos

resultados. Essa abordagem favoreceu o tratamento sistemático dos dados e a análise da influência das variáveis operacionais na produção de hidrogênio. Além disso, permitiu identificar condições relevantes para orientar futuras etapas de validação experimental.

Como continuidade deste trabalho, recomenda-se a realização de estudos experimentais próprios para validar as tendências identificadas pelo planejamento fatorial, especialmente nas condições em que foram observadas maiores interações entre temperatura e razão molar água/etanol. Sugere-se também o refinamento das faixas operacionais avaliadas, com a inclusão de níveis intermediários e pontos centrais, permitindo investigar possíveis comportamentos não lineares e aprofundar a análise estatística do processo. Estudos futuros poderão ainda ampliar a comparação entre sistemas catalíticos de níquel suportado, avaliando outros suportes e condições de preparação, bem como investigar aspectos relacionados à estabilidade catalítica, formação de coque e demanda energética do processo. Essas abordagens poderão contribuir para a definição de condições operacionais mais favoráveis e para o avanço da validação experimental da reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio.

6. REFERÊNCIAS

- AMINI, H. B., OZCAN, H. **Green hydrogen production by water electrolysis: Current status and challenges**. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 47, 100932, 2024.
- ARMOR, J. N. **Striving for catalytically green processes in the 21st century**. *Applied Catalysis A: General*, v. 189, p. 153–162, 1999.
- ANIL, S., INDRAJA, S., SINGH, R., APPARI, S., ROY, B. **A review on ethanol steam reforming for hydrogen production over Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂ based catalyst powders**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, p. 8177–8213, 2022. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.183.
- BARBETTA, P. A., REIS, M. M., BORNIA, A. C. **Estatística para cursos de engenharia e informática**. 2. ed. São Paulo: Atlas, 2008.
- BARBOSA, E. F. **Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores Cu-Ni/ZnO**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2008.
- BAYRAMOĞLU, K.; BAYRAMOĞLU, T. **Integrated Modeling of Steam Methane Reforming and Carbon Capture for Blue Hydrogen Production**. *Hydrogen*, v. 6, n. 4, art. 94, 2025. DOI: 10.3390/hydrogen6040094.
- BERGAMASCHI, V. **Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia: uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio**. 2005. 157 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- BONA, J. C. **Cinética química da reforma a vapor de etanol sobre catalisador de níquel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, fev. 2019.
- BRASIL. **Lei nº 14.948, de 2 de agosto de 2024. Institui o marco legal do hidrogênio de baixa emissão de carbono; dispõe sobre a Política Nacional do Hidrogênio de Baixa Emissão de Carbono**. Brasília, DF: Presidência da República, 2024.
- CAMILO, G. L., CUNHA, D. F., SILVA, F. A. **Análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol**. In: X SEI – Simpósio de Engenharia e Inovação, UTFPR, 2020.
- CAMPOS, V. R., CARVALHO, R. F., DIAS, C. M. R. **Gesso conformado sob pressão: os efeitos dos parâmetros de conformação sobre as propriedades físicas e mecânicas**. *Matéria*, v. 28, n. 1, 2023. DOI: 10.1590/1517-7076-RMAT-2022-0267.
- CHEN, C., TSENG, H., LIN, Y., CHEN, W. **Hydrogen production and carbon dioxide enrichment from ethanol steam reforming followed by water gas shift reaction**. *Journal of Cleaner Production*, v. 162, p. 1430–1441, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.06.149.
- CHEN, W., BISWAS, P. P., ONG, H. C., HOANG, A. T., NGUYEN, T., DONG, C. **A critical and systematic review of sustainable hydrogen production from ethanol/bioethanol: steam reforming, partial oxidation, and autothermal reforming**. *Fuel*, v. 333, artigo 126526, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126526.

CHEN, W., BISWAS, P. P., UBANDO, A. T., PARK, Y., ASHOKKUMAR, V., CHANG, J. **Design of experiment for hydrogen production from ethanol reforming: a state-of-the-art review**. *Fuel*, v. 342, artigo 127871, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127871.

CICHY, M., DOBOSZ, J., BOROWIECKI, T., ZAWADZKI, M. **Glycerol steam reforming over calcium deficient hydroxyapatite supported nickel catalysts**. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 122, p. 69–83, 2017. DOI: 10.1007/s11144-017-1223-x.

COSTA, P. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2011. 26 p. (Documentos, 07).

COSTA, P. P. K. G. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2011. 26 p. (Documentos / Embrapa Agroenergia, n. 07). ISSN 2177-4439.

CRAWLEY, E. F., MALMQVIST, J., ÖSTLUND, S., BRODEUR, D. R., EDSTRÖM, K. **Rethinking engineering education: the CDIO approach**. 2. ed. Cham: Springer, 2014. DOI: 10.1007/978-3-319-05561-9.

CRUZ, F. E. **Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergética e custo de produção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, maio 2010.

CUNICO, M. W. M., CUNICO, M. M., MIGUEL, O. G., ZAWADZKI, S. F., PERALTA-ZAMORA, P., VOLPATO, N. **Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica**. *Visão Acadêmica*, Curitiba, v. 9, n. 1, p. 23-32, 2008.

CUNHA, D. F., CAMILO, G. L., SILVA, F. **Análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol sobre o catalisador Ni/Nb₂O₅**. In: SEI-SICITE 2020 – X Seminário de Extensão e Inovação e XXV Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, Toledo, PR. Anais [...]. Toledo: UTFPR, 2020.

EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Roadmap tecnológico do hidrogênio: rotas tecnológicas, oportunidades de inovação e custos de produção de hidrogênio de diferentes intensidades de carbono no Brasil**. Rio de Janeiro: EPE; Itaipu Parquetec, 2025.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Hidrogênio e biomassa: oportunidades para produção e uso de hidrogênio em sistemas de bioenergia**. Nota Técnica EPE/DPG/SDB/2025/02. Rio de Janeiro: EPE, 2025.

EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Bases para a consolidação da estratégia brasileira do hidrogênio**. Nota Técnica EPE-DEA-NT-003/2021 rev. 01. Rio de Janeiro: EPE, 2021.

EUROPEAN COMMISSION. **Hydrogen**. Brussels: EC, 2026. Disponível em: https://energy.ec.europa.eu/topics/eus-energy-system/hydrogen/renewable-hydrogen_en. Acesso em: 13 maio 2026.

FENG, X., ZHAO, Y., ZHAO, Y., WANG, H., LIU, H., ZHANG, Q. **A mini review on recent progress of steam reforming of ethanol**. *RSC Advances*, v. 13, p. 23991–24002, 2023. DOI: 10.1039/D3RA02769D.

GARBARINO, G., WANG, C., VALSAMAKIS, I., CHITSAZAN, S., RIANI, P., FINOCCHIO, E., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M., BUSCA, G. **A study of Ni/Al₂O₃ and Ni–La/Al₂O₃**

catalysts for the steam reforming of ethanol and phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 174–175, p. 21–34, 2015. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.02.024.

GOMES, J. **Eletrólise da água na obtenção de hidrogênio: o ressurgimento de uma tecnologia.** *Revista Ciência Elementar*, v. 10, n. 2, p. 025, 2022.

GUBIN, V., BENEDIKT, F., THELEN, F., HAMMERSCHMID, M.; POPOV, T., HOFBAUER, H., MÜLLER, S. **Hydrogen production from woody biomass gasification: a techno-economic analysis.** *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 18, p. 818–836, 2024.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **CCUS in clean energy transitions.** Paris: IEA, 2020.

INCER-VALVERDE, J., KORAYEM, A., TSATSARONIS, G., MOROSUK, T. **Colors of hydrogen: definitions and carbon intensity.** *Energy Conversion and Management*, v. 291, 117294, 2023.

INTERNATIONAL PARTNERSHIP FOR HYDROGEN AND FUEL CELLS IN THE ECONOMY (IPHE). **Methodology for determining the greenhouse gas emissions associated with the production of hydrogen.** [S. l.]: IPHE, 2023.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Towards hydrogen definitions based on their emissions intensity.** Paris: IEA, 2023.

KARAKACHE, Sabrina B., ROUABAH, M., GOSSELIN, R., ABATZOGLOU, N., ACHOURI, I. E. **Experimental study and statistical analysis of hydrogen yield in methane steam reforming over a hydroxyapatite-supported nickel catalyst.** *Catalysis Today*, v. 456, art. 115322, 2025. DOI: 10.1016/j.cattod.2025.115322.

KER, V., AYAS, N. **Boosting hydrogen production by ethanol steam reforming on cobalt-modified Ni–Al₂O₃ catalyst.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 48, p. 22875–22888, 2023. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.310.

KORÁNYI, T. I., NÉMETH, M., BECK, A., HORVÁTH, A. **Recent advances in methane pyrolysis: turquoise hydrogen with solid carbon production.** *Energies*, v. 15, p. 6342, 2022.

LARA, D., RICHTER, M. **Hidrogênio verde: a fonte de energia do futuro.** *Novos Cadernos NAEA*, v. 26, n. 1, p. 4–5, 2023.

LIU, H., LI, H., LI, S. **Ni-hydrocalumite derived catalysts for ethanol steam reforming on hydrogen production.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, p. 24610–24618, 2022.

LUO, Y., CHEN, J. **Hydrogen production from biomass steam gasification: Experiment and simulation.** *Chemical Engineering Science*, v. 292, 120011, 2024.

MCKINSEY & COMPANY. **Hidrogênio verde: uma oportunidade de geração de riqueza com sustentabilidade para o Brasil e o mundo.** Disponível em: <https://www.mckinsey.com/br/our-insights/hidrogenio-verde-uma-oportunidade-de-geracao-de-riqueza-com-sustentabilidade-para-o-brasil-e-o-mundo>. Acesso em: 20 dez. 2024.

MARINHO, M. R. M., CASTRO, W. B. **Planejamento fatorial: uma ferramenta poderosa para os pesquisadores.** Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande, 2005.

MESHKSAR, M., FARSI, M., RAHIMPOUR, M. R. **Hydrogen production by steam reforming of methane over hollow, bulk, and co-precipitated Ni–Ce–Al₂O₃ catalysts: optimization via design of experiments.** *Journal of the Energy Institute*, v. 110, art. 101344, 2023. DOI: 10.1016/j.joei.2023.101344.

MOGHADDAM, A. L., HEJAZI, S., FATTAHI, M., KIBRIA, M. G., THOMSON, M. J., ALEISA, R., KHAN, M. A. **Methane pyrolysis for hydrogen production: navigating the path to a net zero future.** *Energy & Environmental Science*, v. 18, p. 2747, 2025.

MULCAHY, E.; SMITH, R. **COP29 must move from stalling to action.** *The Lancet*, v. 404, n. 10463, p. 1623–1624, 22 out. 2024.

NUTTALL, W. J., BAKENNE, A. T. **Hydrogen: the future fuel of aviation?** Cambridge: Cambridge University Press, 2020.

PAES, A. V. D., SILVA, F. A. **Análise termodinâmica da reforma de etanol: efeito de temperatura e composição.** In: SEI-SICITE 2020 – X Seminário de Extensão e Inovação e XXV Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, Toledo, PR. Anais [...]. Toledo: UTFPR, 2020.

PARKINSON, B.; TABATABAEI, M.; UPHAM, D. C.; BALLINGER, B.; GREIG, C.; SMART, S.; MCFARLAND, E. **Hydrogen production using methane: Techno-economics of decarbonizing fuels and chemicals.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 5, p. 2540–2555, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.081.

PHAM, X., PHAM, Q., PHAM M. D. **Tri-reforming of methane over a hydroxyapatite-supported nickel catalyst prepared by cation exchange.** *ChemPlusChem*, v. 90, e202500082, 2025. DOI: 10.1002/cplu.202500082.

PHILIA, J., WIDAYAT, W., SULARDJAKA, S. **Hydrogen production from ethanol by steam reforming over nickel and cobalt geothermal waste supported catalyst.** *Rasayan Journal of Chemistry*, v. 16, n. 1, p. 325–334, 2023. DOI: 10.31788/RJC.2023.1616808.

PINTO, C. F., GUIMARÃES, E. M., TONHELA, M. A., DANTAS, S. C., MALPASS, A. C. G., MALPASS, G. R. P. **Processo de hidrometalurgia para extração de CuII presente em placas de circuito impresso utilizando peróxido de hidrogênio e ácidos como agente lixivantes.** *Química Nova*, v. 48, n. 10, e-20250199, 2025. DOI: 10.21577/0100-4042.20250199.

QUAN, C., WANG, M., GAO, N., YANG, T., FAN, X., MISKOLCZI, N. **Enhanced hydrogen production from biomass gasification by in-situ CO₂ capture with Ni/Ca-based catalysts.** *Biomass and Bioenergy*, v. 182, 107110, 2024.

ROSHA, P., ALI, F. M., IBRAHIM, H. **Recent advances in hydrogen production through catalytic steam reforming of ethanol: advances in catalytic design.** *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 101, p. 5498–5518, 2023. DOI: 10.1002/cjce.24859.

RUBINSIN, N. J., KARIM, N. A., TIMMIAT, K. L. L., ISAHAK, W. N. R. W., PUDUKUDY, M. **An overview of the enhanced biomass gasification for hydrogen production.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 49, p. 1139–1164, 2024.

SHAO, Mi., BI, X., SONG, Z., WANG, Z., YANG, Qian., HUANG, C., WANG, X. **Recent advances in the catalysts for hydrogen production via ethanol steam reforming.** *ChemCatChem*, v. 17, artigo e202401866, 2025. DOI: 10.1002/cctc.202401866.

SILVA, M. E. **Análise experimental da reforma a vapor de etanol: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências Mecânicas) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

SOARES, C. B., SILVA, N. S. **Produção de hidrogênio (H₂) através da reforma catalítica do etanol e glicerol: desenvolvimento de suas aplicações industriais**. Projeto de Pesquisa – POSMAT/CEFET, jun. 2022.

SOUZA, A. **Análise técnica e econômica de um reformador de etanol para produção de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2005.

TAJI, M., FARSI, M., KESHAVARZ, P. **Real time optimization of steam reforming of methane in an industrial hydrogen plant**. International Journal of Hydrogen Energy, [s. l.], v. 43, n. 29, p. 13110–13121, 2018.

TAHIR, F., SAEED, M. A., ALI, U. **Biomass energy perspective in Pakistan based on chemical looping gasification for hydrogen production and power generation**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 48, p. 118211–18232, 2023.

UNITED NATIONS. **COP30: the key results**. New York: United Nations, 2025a. Disponível em: <https://www.un.org/en/climatechange/news/cop30-key-results>. Acesso em: 22 ago. 2026.

UNITED NATIONS. **UN Climate Change Conference (COP30)**. New York: United Nations, 2025b. Disponível em: <https://www.un.org/en/climatechange/events/cop-30>. Acesso em: 22 ago. 2026.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE (UNFCCC). **UN Climate Change Conference – Belém, November 2025**. Bonn: UNFCCC, 2025. Disponível em: <https://unfccc.int/cop30>. Acesso em: 22 ago. 2026.

VAN BEURDEN, P. **On the Catalytic Aspects of Steam-Methane Reforming: A Literature Survey**. Petten: Energy Research Centre of the Netherlands – ECN, 2004. Report ECN-I--04-003.

VOLDSUND, M., JORDAL, K., ANANTHARAMAN, R. **Hydrogen production with CO₂ capture**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 41, n. 9, p. 4969–4992, 2016.

WENZEL, I. G. **Produção de H₂ através da reforma a vapor do etanol com catalisadores de Ni-Co-Al derivados de HDL**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

ZAINAL, B. S., KER, P. J., MOHAMED, H., ONG, H. C., FATTAH, I. M. R., RAHMAN, A. S. M., NGHIE, L. D., Mahlia, T. M. I. **Recent advancement and assessment of green hydrogen production technologies**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, [s. l.], v. 189, p. 113941, 2024.

ZENG, K., ZHANG, D. **Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 36, p. 307–326, 2010.

APÊNDICE A - PRODUÇÃO INTELECTUAL

1. Resumo expandido apresentado no II SiPGEM — Simpósio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do CEFET-MG.

- **Título:** “Estado da Arte da Produção de Hidrogênio a Partir da Reforma Catalítica do Etanol”
- **Autores:** Josiel Coelho Gomes de Oliveira; Guilherme Benevides Chierici Teixeira, Wagner Sade; Sidney Nicodemos da Silva; Cleide Barbosa Soares.
- **Publicação:** Anais do II SiPGEM nas páginas 45 a 50.
- **Data de apresentação:** 11 e 12 de dezembro de 2024.
- **ISSN:** 3085-6957.

2. Submissão Artigo para a REM (Revista da Escola de Minas) – Qualis A4

- **Título:** Experimental Design for Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming.
- **Autores:** Josiel Coelho Gomes de Oliveira; Wagner Sade; Sidney Nicodemos da Silva; Cleide Barbosa Soares.
- **Data de submissão:** 24 mar. 2025.
- **ID:** REMI 2025-0023

3. Resumo expandido apresentado no III SiPGEM — Simpósio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do CEFET-MG.

- **Título:** “Revisão dos estudos sobre os efeitos da temperatura e da estabilidade na obtenção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol”
- **Autores:** Josiel Coelho Gomes de Oliveira, Wagner Sade.
- **Publicação:** Anais do III SiPGEM nas páginas 93 a 99.
- **Data apresentação:** 23 out. 2025.
- **ISSN:** 3085-6957

APÊNDICE B – PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS, CONGRESSOS E VISITAS

1. Hydrogen Expo South America 2025 – 12 de junho de 2025, SP- Brasil.
2. Carbon Capture Expo South America – 12 de junho de 2025, SP- Brasil.
3. Visita e Neuman & Esser em Belo Horizonte/MG – Brasil.
4. Visita a REGAP (Refinaria Gabriel Passos) da Petrobrás – 18 de junho de 2025, Betim/MG - Brasil
5. 4º Congresso Brasileiro do Hidrogênio – 22 de outubro de 2025, DF- Brasil.