

BRUNO PALANDRANI CONTESSOTTO

Produção de hidrogênio pelo método ferro-vapor

SÃO PAULO
2016

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

BRUNO PALANDRANI CONTESSOTTO

Produção de hidrogênio pelo método ferro-vapor

Trabalho de Formatura apresentado
ao Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica

Orientador:
Professor Marcelo Breda Mourão

SÃO PAULO
2016

BRUNO PALANDRANI CONTESSOTTO

Produção de hidrogênio pelo método ferro-vapor

Trabalho de Formatura apresentado
ao Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica

Orientador:
Professor Marcelo Breda Mourão

SÃO PAULO
2016

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	3
1. HIDROGÊNIO: INTRODUÇÃO.....	4
1.1. Células de Combustível.....	5
1.1.1. Mecanismo.....	6
1.1.2. Dificuldades e Virtudes.....	7
1.1.3. Aplicações.....	8
2. MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	9
2.1. Reforma a Vapor.....	9
2.2. Eletrólise da Água.....	11
2.3. Termólise da Água.....	12
2.4. Oxidação Parcial.....	12
2.5. Craqueamento Térmico.....	12
2.6. Gaseificação do Carvão.....	13
2.7. Biomassa.....	13
2.8. Fotólise da Água.....	13
2.9. Processos Fotobiológicos.....	14
2.10. Observações Finais.....	14
3. CICLOS TERMOQUÍMICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	16
4. CICLOS BASEADOS EM FERRO E O MÉTODO FERRO-VAPOR.....	23
4.1. PRIMEIRO ESTUDO ANALISADO.....	25
CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS.....	25
4.2. SEGUNDO ESTUDO ANALISADO.....	27
ANÁLISE TERMODINÂMICA.....	27
ARRANJO EXPERIMENTAL.....	29

RESULTADOS.....	30
4.3. TERCEIRO ESTUDO ANALISADO.....	35
CONCLUSÕES.....	39
BIBLIOGRAFIA.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Poder calorífico de diferentes combustíveis.....	4
Tabela 2: Diferentes tipos de Células a Combustível.....	6
Tabela 3: Média das emissões à atmosfera pela produção de hidrogênio por reforma a vapor de gás natural.....	11
Tabela 4: Tabela: Informações técnicas e econômicas dos principais métodos de produção de hidrogênio.....	15
Tabela 5: Conversões químicas dadas pela termodinâmica (atmosfera N2).....	28
Tabela 6: Resultados após aquecimento em forno solar a 1700°C de pelotas de hematita.....	30
Tabela 7: Resultados para diferentes experimentos de hidrólise do FeO.....	34
Tabela 8: Resultados da taxa média de produção de hidrogênio para as 3 horas das reações de oxidação.....	36
Tabela 9: Taxa de crescimento da camada de óxido.....	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Operação básica de uma célula de combustível.....	7
Figura 2: Princípio do processo ferro-vapor.....	24
Figura 3: Representação esquemática de um ciclo de decomposição da água em duas etapas, usando-se o sistema de oxirredução Fe ₃ O ₄ /FeO. Na primeira etapa, endotérmica e solar, a magnetita é decomposta termicamente em wustita e oxigênio a elevadas temperaturas. Engaria solar concentrada é a fonte de calor nesse processo de alta temperatura. Na Segunda, etapa exotérmica, wustita reage com água para formar hidrogênio; a magnetita é reciclada para a primeira etapa.....	26
Figura 4: Resultados da composição de equilíbrio para o sistema Fe/O/H (3 mols FeO, 1 mol H ₂ O, Atmosfera N ₂ , P = 1 bar.....	29
Figura 5: Arranjo experimental de um forno solar.....	29
Figura 6: Arranjo experimental para reação de decomposição da água.....	30
Figura 7: Perfis de produção de hidrogênio durante a Hidrólise do FeO (tamanho de partícula: 30-50microns).....	32
Figura 8: Esquema do arranjo experimental para processo ferro-vapor.....	36
Figura 9: Imagens MEV das barras de ferro resultantes do experimento de produção de hidrogênio a temperaturas entre 670 K e 875 K.....	38

INTRODUÇÃO

A energia é a própria força vital da sociedade e da economia modernas. Quase tudo ao nosso redor depende de um suprimento ininterrupto de energia. Sua demanda aumenta ano após ano: estima-se que esse aumento seja de 1,8% ao ano no período entre os anos 2000 e 2030. As fontes fósseis tradicionais de energia (como o petróleo) são limitadas, e, portanto, conforme forem ficando mais raras, se tornarão cada vez mais caras e com menor potencial de atender às demandas energéticas para os anos futuros.¹

Entre os problemas que os combustíveis fósseis acarretam estão a limitação das reservas, as emissões de dióxido de carbono – gás contribuinte do efeito estufa e, portanto, do aquecimento global – e o lançamento de outros poluentes como CO, C_nH_m, SO_x, NO_x, metais pesados e cinzas.²

Para lidar com essas questões, há um esforço para diversificar o suprimento de energia, especialmente no que diz respeito ao setor de transportes, e para descobrir combustíveis mais limpos. O uso do hidrogênio pode ser especialmente vantajoso quando acoplado às células de combustível. Portanto, nos últimos anos, há uma atenção internacional no desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de hidrogênio como solução potencial aos temores atuais, em prol da segurança energética e, portanto, econômica.^{3,2}

Quando o hidrogênio é produzido a partir de energia proveniente de combustíveis fósseis por reforma a vapor, não há particularmente nenhum benefício ambiental, ainda menos se não houver a captura do CO₂. Além disso, o hidrogênio resultante contém traços de contaminantes como o CO que são prejudiciais aos catalisadores usados nos eletrodos das células de combustível.²

Um modo de produzir hidrogênio é pela decomposição termoquímica da água. Este método consiste num processo químico em que as entradas são água e energia e as saídas são oxigênio e hidrogênio. Os outros compostos e reagentes são reciclados em um ciclo fechado. Este método pode utilizar muitos elementos como carregadores de oxigênio e centenas de ciclos já foram propostos, sendo que alguns deles já têm sido estudados de forma mais específica.^{2,4}

Alguns pesquisadores procuram estabelecer critérios para decidir quais desses ciclos podem oferecer perspectivas mais promissoras para tornarem-se futuramente um meio difundido, ambiental e economicamente viável para a produção de hidrogênio.^{2,4}

Um desses ciclos, que vem chamando a atenção, é o ciclo baseado em ferro ou óxidos de ferro. Ele apresenta algumas características que podem torná-lo atraente aos pesquisadores. Por exemplo, a simplicidade dos elementos e das reações, a utilização de materiais não corrosivos, a existência de reações sólido-gás e o fato de não exigir etapa de separação gasosa, além da abundância das matérias-primas.⁵

Como ainda se trata de uma tecnologia incipiente, faz-se necessário avaliar-se onde estão as vantagens, as desvantagens e em que partes do processo o projeto pode tornar-se excessivamente custoso, para que os setores de pesquisa e desenvolvimento das indústrias e universidades desenvolvam e aprimorem o método, tornando-o futuramente viável para ampla produção industrial e aplicação na sociedade como um todo.⁶

OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é fazer uma revisão na literatura científica acerca de alguns assuntos que cercam o tema principal, isto é, a produção de hidrogênio pelo método ferro-vapor.

Mais especificamente, encontrar informações referentes aos seguintes tópicos:

- O gás hidrogênio em si, suas aplicações, seu potencial energético e tecnologias que possam ser usadas para explorar suas propriedades, tendo como foco especial a célula de combustível;
- Os principais métodos de produção do hidrogênio utilizados atualmente ou em desenvolvimento, coletando alguns dados de relevância sobre eles;
- Os ciclos termoquímicos como alternativa para a produção do hidrogênio, compreendendo seus princípios gerais e detectando aqueles que são mais promissores em termos de estudo e aplicação industrial;
- O método ferro-vapor, seu princípio de aplicação, características, potencial e o que for possível encontrar de informações que possam ser úteis na análise do método.

Por fim, fazer um levantamento das principais informações presentes nos trabalhos específicos sobre o método ferro-vapor e, se possível, propor estudos futuros em aspectos que necessitem de mais pesquisa e desenvolvimento para aprimorar o conhecimento científico e tecnológico sobre o processo.

1. HIDROGÊNIO: INTRODUÇÃO

O hidrogênio é o gás mais abundante no universo e o elemento mais leve e mais simples, consistindo de um próton e um elétron. Ele não existe na natureza na forma de gás.^{7,8}

O hidrogênio vem chamando a atenção como uma alternativa renovável e ambientalmente amigável para as necessidades energéticas do nosso tempo. É o portador de energia mais promissor para as próximas décadas, por sua capacidade de produzir 143 MJ/mol (maior na comparação com o óleo, o gás e o carvão, individualmente considerados).^{5,8,9,10}

Todo combustível pode liberar uma porção fixa de energia quando reage com o oxigênio. Essa quantidade de energia é medida experimentalmente e quantificada através dos chamados poder calorífico inferior e poder calorífico superior. A tabela abaixo mostra esses valores para alguns combustíveis, demonstrando a vantagem do hidrogênio sobre os demais:¹¹

Combustível	Valor do Poder Calorífico Superior (25°C, 1atm)	Valor do Poder Calorífico Inferior (25°C, 1atm)
Hidrogênio	141,86 KJ/g	119,93 KJ/g
Metano	55,53 KJ/g	50,02 KJ/g
Propano	50,36 KJ/g	45,6 KJ/g
Gasolina	47,5 KJ/g	44,5 KJ/g
Diesel	44,8 KJ/g	42,5 KJ/g
Metanol	19,96 KJ/g	18,05 KJ/g

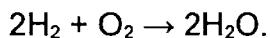
Tabela 1: Poder calorífico de diferentes combustíveis¹¹

O hidrogênio possui a mais alta energia por unidade de massa se comparado a qualquer combustível, uma vez que o Hidrogênio é o elemento mais leve e o gás hidrogênio (puro) não contém os pesados átomos de carbono. Esta é a razão por que o hidrogênio tem sido usado largamente nos programas espaciais, em que o peso é fator fundamental de projeto. A quantidade de energia liberada durante a reação do hidrogênio é aproximadamente 2,5 vezes a dos hidrocarbonetos. Essa alta energia contida no hidrogênio também implica que a energia de explosão do gás hidrogênio seja 2,5 vezes maior que a dos hidrocarbonetos normais.¹¹

Por ser um portador de energia, o hidrogênio tem potencial para transformar drasticamente a forma como se utiliza energia. Ele oferece vantagens por ser um combustível não-poluente e que pode até ser renovável, se for produzido com água e energia solar. Pode ser utilizado como combustível em veículos movidos a hidrogênio e muitos especialistas prevêem a substituição dos automóveis tradicionais movidos a combustíveis fósseis por uma alternativa limpa através das células de combustível.^{5,8,9}

O hidrogênio pode liberar energia através de vários métodos diferentes: combustão direta, combustão catalítica, produção de vapor e células a combustível. Dentre esses métodos, a célula a combustível é, de forma geral, a tecnologia mais eficiente e limpa.¹²

A queima do hidrogênio libera energia (na forma de calor) e produz água:



Não há carbono envolvido: portanto, o gás hidrogênio produzido a partir de energia nuclear ou renovável eliminaria as emissões de monóxido e dióxido de carbono e reduziria o aquecimento global proveniente do efeito estufa.⁷

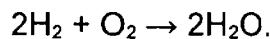
A maior preocupação a respeito do hidrogênio é a questão de segurança. O gás hidrogênio não é tóxico, é ambientalmente seguro e possui baixos níveis de radiação. Por outro lado, são necessários certos cuidados especiais, já que ele queima produzindo uma chama incolor que pode não ser visível. Devem haver normas e padrões apropriados e práticas seguras de trabalho para evitar falhas de componentes devido ao ataque de hidrogênio, ou à fragilização por hidrogênio.¹²

1.1. Células de Combustível

Célula de combustível é uma tecnologia chave para tornar possível uma futura *economia do hidrogênio*. Tem potencial para substituir o motor de combustão interna nos veículos e prover energia para aplicações móveis e estacionárias. Ela produz menor quantidade de gases estufa e, se o combustível for hidrogênio puro, essas células produzem apenas calor e água como subprodutos.¹³

1.1.1. Mecanismo

Basicamente, essa tecnologia utiliza o hidrogênio como combustível para produzir elétrons, prótons, calor e água. É baseada na seguinte reação simples de combustão:¹⁴



Os elétrons podem ser aproveitados para gerar eletricidade e alimentar uma carga ligada no circuito.¹⁴

O projeto básico de uma célula de combustível envolve dois eletrodos, um de cada lado de um eletrólito. Os eletrodos, também chamados de "eletrodos de difusão gasosa", são condutores eletrônicos permeáveis aos gases reagentes e são separados um do outro por um eletrólito, isto é, um condutor iônico, de modo que os gases não se misturem. Este eletrólito pode ser um líquido, um polímero condutor de cátions ou um sólido.^{14,15} A tabela abaixo apresenta os diferentes tipos de células de combustível:¹⁵

Tipo	Eletrólito	Faixa de Temperatura (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH	60 – 90	- Alta eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO ₂ Gases ultra-puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion	80 – 90	- Alta potência e eficiência - Operação flexível	- Custo da membrana e do catalisador Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores - Espaçonaves - Mobilidade - Unidades estacionárias
Ácido Fostórico (PAFC)	H ₃ PO ₄	160 – 200	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo Sensibilidade a CO Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias - (100 kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos Fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos	650 – 700	- Tolerância a CO/CO ₂ Eletrodos a base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO ₂ - Interfase trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂	800 – 900	- Alta eficiência (cinética favorável) A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré-reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor

Tabela 2: Diferentes tipos de Células a Combustível¹⁵

O hidrogênio combustível é fornecido ao anodo (terminal negativo) da célula, enquanto o oxigênio é fornecido ao catodo (terminal positivo). Por meio de uma reação química, o hidrogênio é decomposto em um elétron e um próton. Cada um deles toma um caminho diferente até o catodo. Os elétrons são capazes de tomar um caminho diferente do eletrólito que, quando aproveitados corretamente, podem produzir electricidade para uma determinada carga. O próton passa através do eletrólito e reencontra o elétron no catodo. O próton, o elétron e o oxigênio se combinam para formar um produto inofensivo, que é a água.¹⁴

Se for adicionado ao sistema da célula de combustível um "reformador de combustível", o hidrogênio combustível pode ser suprido por uma variedade de substâncias – por exemplo, hidrocarbonetos, gás natural ou metanol.¹⁴

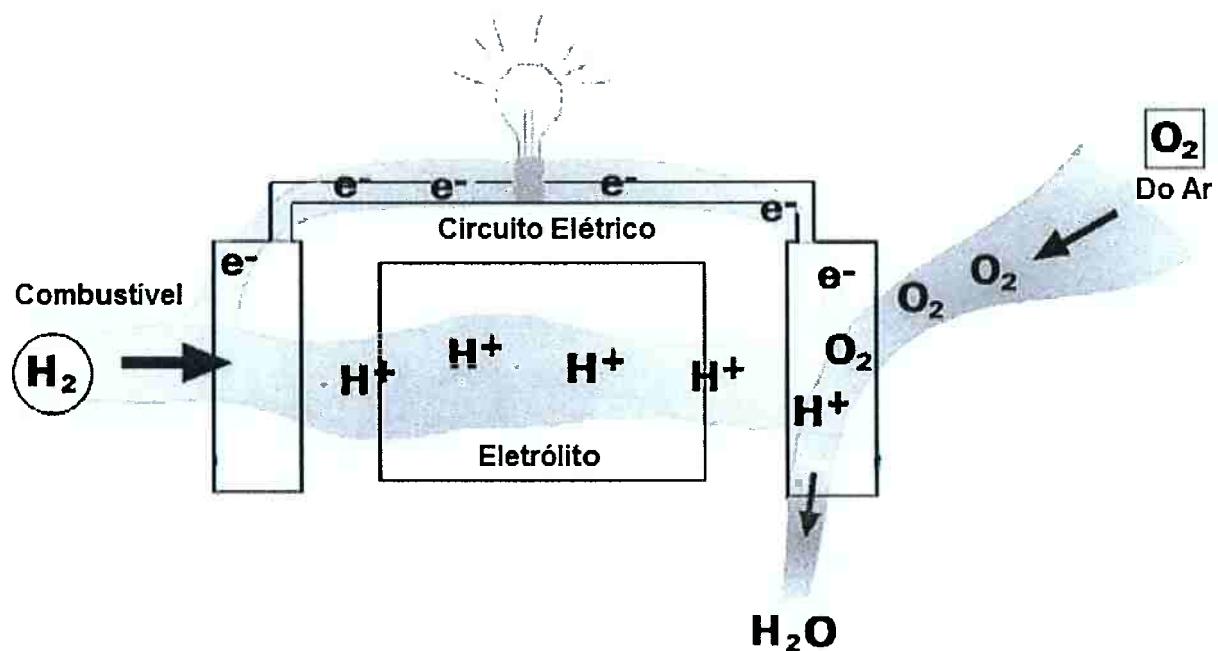


Figura 1: Operação básica de uma célula de combustível¹⁴

1.1.2. Dificuldades e Virtudes

Uma grande desvantagem da célula de combustível é o seu custo, sendo ela atualmente mais expendiosa que outras formas mais difundidas de geração de potência. Anteriormente, o uso dessa tecnologia era restrito a alguns nichos de mercado, como os ônibus espaciais. Mas ao longo das últimas décadas, em meio a muita pesquisa e desenvolvimento, os custos ligados à confecção e operação

dessas células tem caído drasticamente. Com o objetivo de romper a barreira de custo que separa as células de combustível de aplicações mais abrangentes no mundo moderno, o governo dos Estados Unidos, por exemplo, tem concedido recompensas milionárias para melhorias no projeto que reduzam seu preço.¹⁴

O projeto de uma célula de combustível é relativamente simples, o que deve contribuir grandemente para sua longevidade. Elas não possuem virtualmente nenhuma parte móvel e são feitas quase inteiramente de sólidos, o que simplifica o processo de fabricação e permite que elas tenham uma vida operacional mais longa.

¹⁴

Uma vez que a saída de uma célula de combustível ideal é apenas água pura, as emissões são extremamente baixas, ficando bem abaixo dos números máximos exigidos pelos padrões ambientais. Pode-se citar ainda um ponto forte que deve ser muito apreciado pelos consumidores, que é o baixo nível de ruído. A célula converte energia por meio de um processo químico, diferentemente de um processo mecânico, como o motor de combustão interna. Portanto, as emissões sonoras são virtualmente nulas.¹⁴

1.1.3. Aplicações

As aplicações da célula de combustível irão variar de acordo com o tipo de célula que está sendo levado em conta. Essa tecnologia é capaz de produzir potência elétrica entre 1 Watt e 10 MegaWatts: portanto, pode ser usada em praticamente qualquer aplicação que exija potência elétrica.¹⁴

Como exemplos, podemos destacar, numa escala pequena, que ela pode ser usada em telefones celulares, computadores pessoais e qualquer outro tipo de equipamento eletrônico pessoal. Já numa faixa entre 1 e 100 kW, ela pode ser usada em veículos (sejam domésticos ou militares) e transportes públicos.¹⁴

2. MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

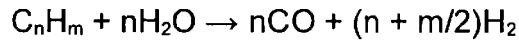
O gás hidrogênio não é uma fonte primária de energia, como o carvão, o petróleo ou o gás. Não há poços para produção de gás hidrogênio a partir de depósitos geologicamente identificados. Na verdade, ele é sim um portador de energia, como a eletricidade. É uma forma secundária de energia, que deve ser produzida por outros sistemas de energia baseados em fontes primárias, como o carvão, o gás natural ou tecnologias solares, por exemplo.^{7,8}

Como as moléculas do gás hidrogênio são muito leves, é muito difícil para a força gravitacional do nosso planeta mantê-las em sua atmosfera. Portanto, ele não existe em estado natural. Sua ocorrência na terra se dá na forma de compostos com outros elementos, como são os casos da água, dos hidrocarbonetos, dos hidretos e de uma larga variedade de compostos orgânicos. Assim, ele deve ser produzido por algum processo, que normalmente consome muita energia. Hoje, o método mais comum para sua produção é a utilização de vapor de água para separá-lo do carbono de petróleo e gás natural. Também pode ser usada a eletricidade para separá-lo do oxigênio da água em um processo conhecido como *eletólise*.^{7,8,12}

É importante notar que as emissões de gases estufa, bem como outros impactos ambientais dos processos de produção de hidrogênio, estão intimamente ligadas à fonte primária de energia utilizada para suprir energia ao processo. O hidrogênio será um combustível com emissões “zero” de gases estufa somente quando produzido inteiramente a partir de fontes de energia renováveis.¹²

2.1. Reforma a Vapor

Cerca de 97% do gás hidrogênio do mundo é produzido por reforma a vapor do gás natural (composto principalmente de metano) e de outros combustíveis fósseis, sendo assim o meio de produção mais importante e mais economicamente viável da atualidade. Durante a reforma a vapor, hidrocarbonetos são cataliticamente quebrados na presença de vapor de água a temperaturas entre 800 e 900°C. Normalmente, a quebra é efetuada com um catalisador à base de níquel em fornos à gás. Nessa quebra catalítica, é produzido o chamado gás de síntese, que consiste basicamente de hidrogênio e monóxido de carbono. A equação básica é:⁷

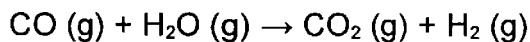


(processo endotérmico que ocorre entre 700°C e 1000°C) ¹²

A reação para o caso do metano é a seguinte:



Além dessa reação básica, ocorrem também outras. Por exemplo, numa etapa seguinte, a chamada *reação de mudança do vapor de água (water-gas shift-reaction)*, o monóxido de carbono presente no gás de síntese é transformado em dióxido de carbono e hidrogênio, sendo a catálise feita por óxido de ferro: ⁷



(processo exotérmico que ocorre entre 200°C e 500°C e 3 – 25 bar) ^{11,12}

Ainda deve existir a etapa posterior de purificação, em que o gás hidrogênio é separado dos outros gases. Estes voltam ao processo como combustíveis para o reator da reforma a vapor. Depois, esse gás combustível é finalmente lançado na atmosfera. ¹²

A eficiência energética desse processo varia de 85% a 90% (quando parte dessa energia de entrada é recuperada). Porém, a eficiência pode ser muito menor (apenas 47 – 55%) em usinas comerciais de pequena escala. ¹²

Ainda pode-se empregar outros combustíveis fósseis neste método, como o metano, o propano, o butano e o octano, que também contêm hidrogênio em sua constituição. ¹¹

Dentre as desvantagens, podemos destacar que, por este método, a unidade energética fica mais cara no consumo posterior do que se fosse utilizada simplesmente a combustão do combustível primário. Além disso, este método é aplicado aos combustíveis fósseis, que são fontes de energia não-renováveis. Por fim, esse processo lança dióxido de carbono à atmosfera. ¹¹

A tabela abaixo mostra uma lista dos principais gases emitidos por esse processo: ⁷

Gás Emitido	Massa Total (g/kg H ₂)
Benzeno (C ₆ H ₆)	1,4
Dióxido de carbono (CO ₂)	10662,1
Monóxido de Carbono (CO)	5,9
Metano (CH ₄)	146,3
Óxidos de nitrogênio (NO _x , NO ₂)	12,6
Óxido nitroso (N ₂ O)	0,04
Hidrocarbonetos (exceto metano)	26,3
Particulados	2,0
Óxidos sulfúricos (SO ₂)	9,7

Tabela 3: Média das emissões à atmosfera pela produção de hidrogênio por reforma a vapor de gás natural⁷

Note-se que para cada quilograma de hidrogênio produzido por este método, são produzidos 10 kg de dióxido de carbono.⁷

2.2. Eletrólise da Água

Processos de eletrólise da água vêm sendo mais utilizados e estudados, tendo alcançado já uma certa maturidade. Eles podem usar qualquer fonte de eletricidade para decompor a água em hidrogênio e oxigênio (1:8 em massa e 2:1 em volume). A eficiência energética de eletrolisadores comerciais varia entre 55 e 80% sem que haja emissões de gases estufa:^{7,11,12,16}



A pureza do hidrogênio produzido por um eletrolisador alcalino pode chegar a 99,8%, com eficiência energética entre 70 e 80%. Já um bom método inventado e estudado no final dos anos 80 e durante os anos 90, sendo patenteado em 1999 é o eletrolisador de membrana de troca de prótons (*proton exchange membrane – PEM*). Com ele, pode-se alcançar 99,999% de pureza e eficiência energética até 89%.^{11,12}

Este método tem o aspecto negativo de consumir quantidades muito elevadas de energia. É claro que a eletricidade pode ser produzida por meio de fontes renováveis, como energia eólica, hídrica, etc., mas também é verdade que, em geral, as fontes de energia usadas são não-renováveis e poluidoras.¹¹

2.3. Termólise da Água

A termólise da água (*Water Thermolysis*) é a decomposição térmica da água:



Este processo não emite CO₂ à atmosfera quando o calor exigido for suprido por uma fonte renovável.¹²

Atualmente, a maior temperatura de reação tolerável tecnicamente é cerca de 2500K, pois são necessários materiais refratários muito especiais que resistam ao ambiente nessas altas temperaturas. Nesses 2500 K, o nível teórico de dissociação é de pouco mais de 4%. Nota-se, portanto, que o rendimento é uma grande desvantagem do processo. Além disso, é um processo reversível; logo, é essencial a prevenção da reação de recombinação do hidrogênio e do oxigênio, produzindo-se novamente a água.¹⁷

2.4. Oxidação Parcial

A oxidação parcial (*Partial Oxidation – POX*) é uma reação química que produz hidrogênio a partir do gás natural (basicamente metano), ou de outros hidrocarbonetos, por combustão com quantidades reduzidas de oxigênio a 1200-1400°C (ou a 700-1000°C com o uso de catalisadores).¹²

Esse processo produz hidrogênio a velocidades mais rápidas que a reforma a vapor do metano. Entretanto, gera menos hidrogênio a partir da mesma quantidade de matéria-prima. Assim, sua eficiência térmica é de apenas 71-88,5%.¹²

2.5. Craqueamento Térmico

O craqueamento térmico (*Thermo-cracking – TC*) obtém o hidrogênio a partir do gás natural usando um queimador a plasma para decompor o metano em hidrogênio e carbono.¹²

A eficiência térmica média do processo é cerca de 45%, bem menor que a da reforma a vapor do metano (85-90%). Entretanto, a conversão metano-hidrogênio pode chegar a 98%.¹²

2.6. Gaseificação do Carvão

A gaseificação do carvão (*Coal Gasification – CG*) é o método químico mais antigo para produzir hidrogênio, consistindo no aquecimento do carvão e da água até cerca de 900°C, gerando uma mistura de vapor com outros gases que passa por um catalisador, normalmente feito de níquel, o que produz hidrogênio e dióxido de carbono. A eficiência energética pode alcançar 67%, mas 11 kg de CO₂ são lançados à atmosfera para cada 1 kg de hidrogênio produzido, tendo como base a estequiometria da reação global.¹²

2.7. Biomassa

Biomassa contém em média 6% em massa de hidrogênio, que podem ser liberados por dois processos principais: gaseificação termoquímica e processos de produção bioquímica a 600°C. A eficiência energética desses processos varia de 41 a 59%.¹²

A biomassa está disponível a partir de uma ampla gama de fontes, tais como restos de animais, resíduos sólidos urbanos, restos de colheitas e outros resíduos agrícolas, serragem, plantas aquáticas, papéis usados, cereais e muitas outras.³

2.8. Fotólise da Água

A fotólise da água é a produção direta de hidrogênio pela quebra da água em uma simples célula fotoeletroquímica (*photoelectrochemical cell – PEC*) com o uso de radiação solar. A maior eficiência energética já relatada usando-se esse método é de apenas 12,3% e isso apenas em uma unidade experimental que produz somente uma quantidade muito pequena de hidrogênio.¹²

2.9. Processos Fotobiológicos

Processos de produção fotobiológica de hidrogênio usam certos tipos de bactérias ou algas para produzir hidrogênio num processo um tanto similar à fotosíntese. Em seus processos metabólicos, essas bactérias utilizam energia luminosa e produzem H₂. Embora, com o recurso de sistemas catalíticos e de engenharia, a eficiência energética desses processos possa alcançar 24 - 25%, têm-se reportado valores muito mais baixos que esse.^{11,12}

Esse método tem a vantagem de ser um processo limpo. Porém, obtém-se uma mistura de hidrogênio e oxigênio, que devem ser separados. Além disso, ainda é necessária muita pesquisa nessa área, pois encontra-se em uma fase muito incipiente.¹²

2.10. Observações Finais

A escolha do melhor método de produção do hidrogênio depende da quantidade que queremos produzir e do seu grau de pureza.¹¹

A título de comparação, a reforma a vapor, o craqueamento térmico, a produção por biomassa, a oxidação parcial e a gaseificação do carvão utilizam hidrocarbonetos como matéria-prima e, portanto, todos emitem gases estufa. Teoricamente, a gaseificação de carvão é o maior emissor desses gases, com 11 kg de CO₂ para cada kg de H₂, enquanto a reforma a vapor é a que emite menos, com 7,05 kg CO₂ por kg de H₂. O processo de produção por biomassa emite cerca de 5,4 kg CO₂ por kg de H₂, porém, tendo como perspectiva o ciclo completo, muito dessas emissões são compensadas pela absorção de dióxido de carbono da atmosfera durante o crescimento e desenvolvimento da biomassa.¹²

O craqueamento térmico do metano não emite gases estufa por si mesmo, e pode ter emissões “zero” caso uma fonte de energia totalmente limpa seja usada. Entretanto, ele produz menos hidrogênio por unidade de massa de metano que a reforma a vapor.¹²

	Materiais de Entrada	% Massa de Hidrogênio na Matéria-Prima	Forma de Energia Primária	Temperatura (°C)	Pureza do Hidrogênio	"Impacto Estuário" (kg CO ₂ / kg H ₂)	Eficiências Energéticas	Custo de Produção (R\$ / kg)
1 Reforma a Vapor do Metano	Vapor + CH ₄	25%	Gás Natural (Térmica)	700-1000	70-75%	7,05	60-85%	2,3-5,8
2 Craqueamento Térmico do Metano	CH ₄	25%	Térmica	1600	Hidrogênio Puro	Depende da Fonte de Energia	16-45%	3,1-4,1
3 Biomassa	Biomassa	4 – 6,5%	Térmica	600	-	5,43	30-50%	2,3-3,3
4 Oxidação Parcial (CH ₄)	Hidrocarbonetos (CH ₄)	25%	Energia Química	1200-1500	-	< 3	71-88%	-
5 Gassificação do Carvão	Carvão + Vapor	13% (P&D)	Térmica	900	90%	11	60-67%	1,8-2,9
6 Eletrolise da Água	Água	11,2%	Elétrica	80-150	99%	Depende da Fonte de Energia	25-38%	3,6-5,1
7 Termólise	Água	P&D	Térmica	1927-2500	-	Depende da Fonte de Calor	50,00%	P&D
8 Fotólise	Água	P&D	Radiação Solar	Baixa Temperatura	> 99%	0	7,8-12,3%	P&D
9 Fotobiológico	Água	P&D	Radiação Solar	Baixa Temperatura	> 99%	0	10,00%	P&D

Tabela 4: Tabela: Informações técnicas e econômicas dos principais métodos de produção de hidrogênio ¹²

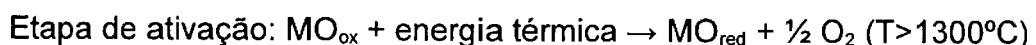
3. CICLOS TERMOQUÍMICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Portanto, ainda é necessário o desenvolvimento de processos ambientalmente amigáveis para produzir hidrogênio a baixo custo e larga escala.⁵

Um método promissor e de alta eficiência é o processo em ciclos termoquímicos para a separação da água. As entradas deste método são água e calor. O calor pode ser proveniente, por exemplo, de fontes nucleares, mas seria muito mais aceitável ambientalmente se tiver como fonte energia solar concentrada. Portanto, este método pode ser executado com água e energia solar, que são recursos limpos e abundantes. A eficiência desse método (35-50%) tende a ser maior que, por exemplo, a da eletrólise da água (20-25% e 36% com tecnologias aprimoradas).^{2,5}

A decomposição termoquímica da água consiste em uma série de reações químicas endotérmicas e exotérmicas para converter a água em oxigênio e hidrogênio. A ideia é que as reações endotérmicas possam ser alimentadas por energia solar.²

Segundo estudos de triagem, ciclos de duas ou três etapas são os mais adequados para um acoplamento com a energia solar. Os ciclos em duas etapas começam com uma redução endotérmica de um óxido metálico a alta temperatura (acima de 1300°C). Depois, o óxido reduzido (ou o metal) reage diretamente com água a temperaturas mais baixas, gerando hidrogênio e regenerando o óxido metálico inicial. Um esquema geral do ciclo está mostrado abaixo:^{2,5}



A temperatura necessária para a termólise direta da água, isto é, para a reação $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ($\Delta H^\circ = 284 \text{ kJ/mol H}_2$) é maior que 2800 K para se obter uma conversão de apenas 10%. Além disso, existe o problema da recombinação do hidrogênio com o oxigênio durante o resfriamento. O uso dos ciclos termoquímicos permite a operação em temperaturas muito menores (tendo a mesma reação global

de decomposição da água) e a separação dos produtos, já que são produzidos em reações distintas.²

Alguns estudos têm procurado enumerar os ciclos termoquímicos possíveis para a produção de hidrogênio e, a partir daí, estabelecer critérios para classificá-los segundo seu potencial real de execução prática. Os principais trabalhos nesse sentido são Abanades et al. (2006)² e Perret (2011)⁴.

Abanades et al. (2006)² organizou um banco de dados com 280 ciclos termoquímicos para a produção de hidrogênio. Perret (2011)⁴, em sua listagem, reuniu 350 ciclos. Ambos propuseram critérios para fazer uma triagem desses ciclos e reduzir essa lista a um número tratável e, assim, encontrar os mais promissores para estudos posteriores. A seguir, estão destacados os principais critérios usados por esses dois trabalhos, bem como exemplos de ciclos que podem ser considerados inadequados segundo esses critérios:^{2,4,18}

[1] *Compatibilidade da máxima temperatura do ciclo com sistemas de concentração solar.*

Ciclos na faixa de 400 a 2000°C possuem um bom potencial para a utilização da energia proveniente de concentradores solares. O ciclo deve exigir uma temperatura de entrada de calor que seja compatível com aquilo que um sistema de concentração solar pode oferecer.²

Essa temperatura é limitada pela eficiência térmica do concentrador e do sistema de recebimento dessa energia, assim como pelo desempenho do sistema de transferência de calor. Se o sistema exigir temperaturas muito elevadas, podem ocorrer problemas de material. Além disso, para temperaturas maiores que 2500-3000 K, já pode-se considerar a termólise direta da água.²

Exemplos de ciclos de alta temperatura eliminados por Abanades et al. (2006).²

- $\text{MoO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Mo} + \text{O}_2$ (3713°C)
 $\text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2$ (1543°C)
- $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (2977°C)
 $\text{SiO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2$ (2656°C)
- $\text{WO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{W} + \frac{3}{2}\text{O}_2$ (3910°C)
 $\text{W} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2$ (884°C)

[2] Número de reações do ciclo e de etapas de separação.

Um número pequeno de reações químicas simplifica o processo, tornando mais fácil sua implementação, além de tornar mais fácil a reciclagem dos materiais envolvidos. Múltiplas etapas induzem perdas térmicas, além de exigirem um número maior de reatores.^{2,4}

Além disso, etapas de separação química aumentam a complexidade do sistema e geram aumento de custo. Assim, ciclos que exigem técnicas avançadas de separação de gás (como uso de membranas) não foram considerados. Ciclos baseados em Carbono também foram eliminados, por se fazer necessária uma etapa eficiente de separação gasosa para se obter H₂ puro, sem contaminação por óxidos de carbono, que prejudicam eletrodos PEMFC mesmo em baixas concentrações.^{2,4}

Devido aos problemas com a dissociação do HI (separação HI/H₂O), todos os ciclos envolvendo essa separação também foram eliminados:

- $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (1700°C)
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (700°C)
- $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (900°C)
 $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}$ (500°C)
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (550°C)
- $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (1400°C)
 $\text{CO} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ (250°C)
 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (700°C)
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (700°C)
 $2\text{NaI} + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2\text{NH}_4\text{I}$ (25°C)
 $2\text{NH}_4\text{I} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2$ (500°C)
- $\text{BaCO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{BaI}_2 + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (800°C)
 $\text{BaI}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{I}$ (50°C)
 $2\text{NH}_4\text{I} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2$ (500°C)
- $2\text{CuO} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{CuI} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (850°C)
 $2\text{CuI} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{NH}_4\text{I}$ (200°C)
 $2\text{NH}_4\text{I} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2$ (500°C)
- $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ (800–1000°C)
 $\text{I}_2(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{HI}(\text{l})$ (120°C)
 $2\text{HI}(\text{l}) \rightarrow \text{I}_2(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g})$ (450°C)

- $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + 2\text{HI}$ (200°C)
 $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (900°C)
 $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ (450°C)
- $\frac{1}{2}\text{Sb}_2\text{O}_5 \rightarrow \frac{1}{2}\text{Sb}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (1000°C)
 $\frac{1}{2}\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\text{HI}$ (20°C)
 $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ (550°C)
- $\text{LiNO}_3 \rightarrow \text{LiNO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (475°C)
 $\text{LiNO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiNO}_3 + 2\text{HI}$ (25°C)
 $2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$ (425°C)
- $2\text{Fe(OH)SO}_4 \rightarrow 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (100°C)
 $2\text{FeSO}_4 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe(OH)SO}_4 + 2\text{HI}$ (20°C)
 $2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$ (450°C)

Devido à presença de etapas de separação de compostos sólidos, os seguintes ciclos também foram eliminados:

- $2\text{SrCrO}_4(\text{s}) + 4/3\text{Sr(OH)}_2(\text{l}) \rightarrow 3/2\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{O}_2$ (850°C)
 $2\text{Sr}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 3/2\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{SrCrO}_4(\text{s}) + 16/3 \text{ Sr(OH)}_2$ (550°C)
 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{Sr(OH)}_2 \rightarrow 2\text{Sr}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ (800°C)
- $2\text{BaCrO}_4(\text{s}) + \text{Ba(OH)}_2(\text{l}) \rightarrow \text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2$ (900°C)
 $2\text{Ba}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + \text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{s}) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{BaCrO}_4(\text{s}) + 5\text{Ba(OH)}_2$ (100°C)
 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{Ba(OH)}_2(\text{l}) \rightarrow 2\text{Ba}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ (700°C)
- $3\text{K}_3\text{CrO}_4 + 5/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 5\text{KOH}$ (100°C)
 $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_3\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (700°C)
 $\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{CrO}_4 + 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ (900°C)

[3] *Número de elementos no ciclo.*

Um número pequeno de elementos no ciclo indica, no geral, menor custo e menor complexidade na recuperação do elemento, menor número de etapas de separação, além de transporte reduzido de reagentes e produtos, o que reduz as irreversibilidades associadas.^{2,4}

[4] *A natureza do ciclo.*

Ou seja, se o ciclo é puramente termoquímico ou contém etapa eletroquímica.^{2,4}

Abanades et al. (2006) eliminou ciclos híbridos envolvendo etapa eletroquímica, pois esta diminui a eficiência energética total do sistema, uma vez que eficiência na conversão de energia térmica para elétrica é baixa:

- $2\text{CuCl}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{CuCl}(\text{s}) + \text{Cl}_2$ (eletroquímica, 300°C)
 $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (700°C)
 $2\text{HCl} + 2\text{CuCl}(\text{s}) \rightarrow 2\text{CuCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2$ (200°C)
- $4\text{CuCl} \rightarrow 2\text{Cu} + 2\text{CuCl}_2$ (eletroquímica, 25–75°C)
 $2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{HCl} + 2\text{CuCl}$ (< 550°C)
 $2\text{Cu} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CuCl}$ (430°C)

[5] *Factibilidade teórica do ciclo:* uma análise do equilíbrio termodinâmico pode determinar se as espécies estáveis previstas no equilíbrio são as desejadas (análise essa que exige dados termodinâmicos, como temperatura de reação, capacidade térmica, entalpia, entropia dos compostos, etc.).²

[6] *Factibilidade técnica do ciclo.*

A cinética e a taxa de conversão de cada reação devem ser estudadas, assim como a possível existência de reações secundárias, a razão entre a entrada de reagentes pelo H₂ produzido (rendimento químico do ciclo) e a possível desativação dos reagentes sólidos ao longo de vários ciclos.²

[7] *A eficiência energética esperada do ciclo.*²

[8] *O custo e a disponibilidade dos compostos químicos envolvidos no processo.*

O uso de elementos abundantes diminui o custo, permitindo assim a implementação do ciclo em larga escala.^{2,4}

Abanades et al. (2006) eliminou ciclos que não estão disponíveis em abundância na crosta terrestre, oceanos ou na atmosfera, por questão de disponibilidade estratégica e de custo. São geralmente elementos pesados que dificultam o fluxo de sólidos e a proporção entre a massa de reagente necessária e a de H₂ produzido não é favorável.

- $I_2(g) + SrO(s) \rightarrow SrI_2(s) + \frac{1}{2}O_2$ (323°C)
 $Eu_2O_3(s) + SrI_2(l) \rightarrow 2EuO + I_2(g) + SrO(s)$ (1000°C)
 $2EuO + H_2O \rightarrow Eu_2O_3(s) + H_2$ (390°C)
- $3UO_3(s) \rightarrow U_3O_8(s) + \frac{1}{2}O_2$ (700°C)
 $I_2(s) + Mg(OH)_2(s) + U_3O_8(s) \rightarrow MgI_2 + 3UO_3(s) + H_2O(l)$ (20°C)
 $MgI_2 + H_2O(g) \rightarrow I_2(g) + Mg(OH)_2(s) + H_2(g)$ (227°C)
- $Sr_3U_2O_8 + 3Sr(OH)_2 \rightarrow 2Sr_3UO_6 + 2H_2O + H_2$ (600°C)
 $2Sr_3UO_6 + 3H_2O \rightarrow Sr_3U_2O_9 + 3Sr(OH)_2$ (90°C)
 $Sr_3U_2O_9 \rightarrow Sr_3U_2O_8 + \frac{1}{2}O_2$ (600°C)

O trabalho de Abanades et al. (2006) não considerou também os óxidos mistos de ferro, uma vez que a massa necessária de material sólido por mol de H_2 produzido é muito alta (10 a 20 mols de sólido por mol de H_2).

- $Ni_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4 \rightarrow Ni_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_{4-d} + d/2 O_2$ (1100°C)
 $Ni_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_{4d} + dH_2O \rightarrow Ni_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4 + dH_2$ (600°C)
- $Ca_3(Fe,Mn)_3O_{8-y} \rightarrow MnFe_2O_4 + 3CaO + (1-y)/2 O_2$ (600°C)
 $MnFe_2O_4 + 3CaO + (1-y)H_2O \rightarrow Ca_3(Fe,Mn)_3O_{8-y} + (1-y)H_2$ (1000°C)

[9] *Corrosividade do meio do processo e disponibilidade/custo dos materiais dos recipientes de reação.*

O uso de materiais caros deve ser minimizado e sistemas químicos corrosivos devem ser evitados.^{2,4}

Abanades et al. (2006) eliminou ciclos com substâncias corrosivas, como hidróxido de potássio:

- $2K_2O \rightarrow K_2O_2 + 2K$ (825°C)
 $K_2O_2 + H_2O \rightarrow 2KOH + \frac{1}{2}O_2$ (125°C)
 $2KOH + 2K \rightarrow 2K_2O + H_2$ (725°C)

[10] *Segurança ambiental e questões de saúde.*^{2,4}

Abanades et al. (2006) eliminou ciclos que envolvem Cádmio, Mercúrio e compostos com Bromo por questões ambientais e de segurança.

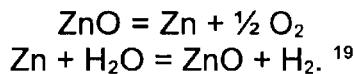
- $HgO(s) \rightarrow Hg + \frac{1}{2}O_2$ (600°C)
 $Hg(g) + H_2O \rightarrow HgO(s) + H_2$ (360°C)

- $\text{CdO(s)} \rightarrow \text{Cd(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (1400°C)
 $\text{Cd(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CdO(s)} + \text{H}_2$ (eletroquímica, 25°C)
- $\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (650°C)
 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HBr} \rightarrow 3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$ (250°C)
 $3\text{FeBr}_2(\text{l}) + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{HBr(g)} + \text{H}_2$ (850°C)
- $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow 4\text{AlBr}_3 + 3\text{O}_2$ (700°C)
 $4\text{AlBr}_3 + 6\text{WO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Br}_2 + 6\text{WO}_2(\text{s})$ (1500°C)
 $6\text{WO}_2(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{WO}_3 + 6\text{H}_2$ (150°C)

4. CICLOS BASEADOS EM FERRO E O MÉTODO FERRO-VAPOR

Dentre os ciclos que são apresentados na literatura como promissores estão os ciclos de zinco e de ferro.

O zinco tem sido alvo de vários estudos. O esquema representativo do ciclo é:



Por ser um ciclo termoquímico, o oxigênio e o hidrogênio são produzidos em etapas diferentes, eliminando assim a necessidade de separação desses gases. Entretanto, como o zinco é volátil, um dos principais problemas apontados para esse ciclo é a necessidade de separação entre o vapor de zinco e o oxigênio. Pesquisas relacionadas a esse ciclo termoquímico baseado em zinco podem ser encontradas, por exemplo, em [19], [20] e [21].

O processo ferro-vapor é um dos métodos mais antigos para a produção de hidrogênio. Embora não existam registros de sucesso comercial na tentativa de produzir hidrogênio usando ferro e vapor antes de 1900, o engenheiro inglês Howard Lane inventou um aparato muito satisfatório para essa produção já em 1903. Nos dias de Lane, havia uma grande demanda por hidrogênio barato para inflar balões militares e zepelins. Sua planta serviu bem para usos militares em diversos países da Europa, mas era muito defeituosa para objetivos industriais maiores. ^{22,23}

Dessa maneira, este processo foi substituído pelo processo mais eficiente e mais econômico da reforma do gás natural. Entretanto, tem ressurgido o interesse pelo processo ferro-vapor em tempos recentes pela sua simplicidade, pela alta pureza do hidrogênio obtido (o que é especialmente importante para seu uso em células a combustível) e pela possibilidade do uso de recursos renováveis neste processo. ²²

Trata-se da produção de um hidrogênio de alta pureza a partir de um ciclo termoquímico em duas etapas com a utilização de ferro e vapor d'água. Ferro (a temperatura adequada) captura o oxigênio de um fluxo de vapor d'água que passa por ele, formando óxido de ferro e liberando hidrogênio. Essa reação cessa quando o ferro não consegue mais capturar o oxigênio. É necessário, então, parar a

passagem de vapor para novamente reduzir o óxido, uma reação exotérmica que transforma a forma oxidada do ferro (normalmente magnetita) em ferro.²²

Na etapa de redução, o óxido de ferro é tratado com um material redutor (como hidrogênio, misturas de hidrogênio e CO, e vários outros combustíveis). Como resultado dessa reação, obtém-se o metal (ferro) ou um óxido parcialmente reduzido.²³

A etapa seguinte consiste na oxidação do material reduzido por meio de vapor de água, que é então decomposta, resultando em um fluxo de hidrogênio puro, enquanto o óxido metálico é parcialmente regenerado e, assim, pode ser reciclado para a etapa de redução.²³

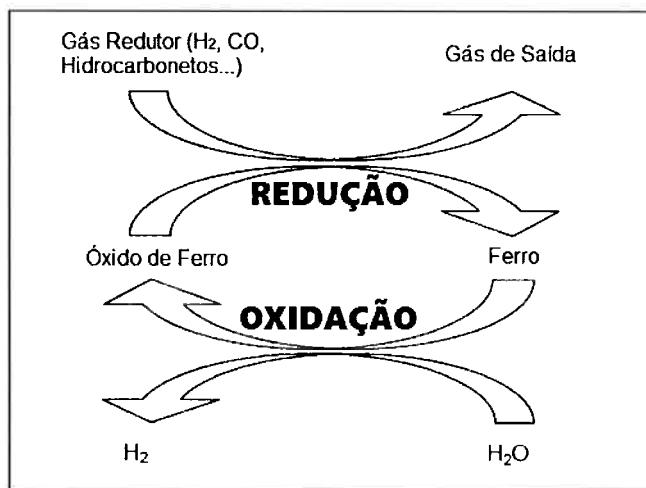


Figura 2: Princípio do processo ferro-vapor²⁴

Convém destacar que o que é normalmente chamado de “processo ferro-vapor” (“steam-iron process”) é o ciclo baseado em ferro, cuja forma reduzida é o próprio ferro metálico.

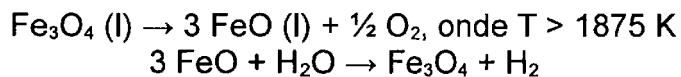
Segue abaixo uma apresentação de alguns trabalhos que têm sido publicados sobre o método ferro-vapor e sobre o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$, destacando as principais informações trazidas por eles.

4.1. PRIMEIRO ESTUDO ANALISADO

“Aspectos de projeto de engenharia termoquímica solar – um estudo de caso: ciclo de decomposição da água em duas etapas utilizando o sistema de oxirredução Fe₃O₄/FeO.” (STEINFELD, A., SANDERS, S., PALUMBO, R.) *Solar energy, n.65, p.43-53, 1998.*⁶

A ideia deste estudo é investigar como a energia existente na forma de luz solar pode ser transportada de algumas regiões do mundo que recebem a energia do sol de forma mais intensa até os centros populacionais, na forma de energia química.

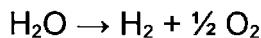
Baseia-se na transformação química da magnetita para wustita e oxigênio por meio da energia solar. O FeO, então, reage exotermicamente com H₂O a baixa temperatura para produzir H₂:



O Fe₃O₄ produzido nesta última reação é então reciclado em um forno solar, onde produz-se FeO através da primeira reação.

Assim, o ciclo de decomposição da água em duas etapas está esquematizado na figura abaixo.

A reação global é:



O hidrogênio e o oxigênio são produzidos em etapas diferentes, eliminando-se a necessidade de etapa de separação gasosa a alta temperatura.

CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS

Os autores do artigo fazem uma reflexão interessante sobre o aspecto econômico dessa tecnologia. Ele pergunta como pode-se discutir a economia de uma tecnologia que ainda não existe, especialmente quando não há previsão de sua utilização por um período menor que 50 anos. Assim, seria inapropriado fazer uma análise típica de custo-benefício neste momento. Afirma que se tal critério tivesse sido adotado no final do século XIX e início do século XX por empresários em

potencial, provavelmente não teriam sido inventados o telefone, o automóvel, o avião, as refinarias de petróleo, etc.

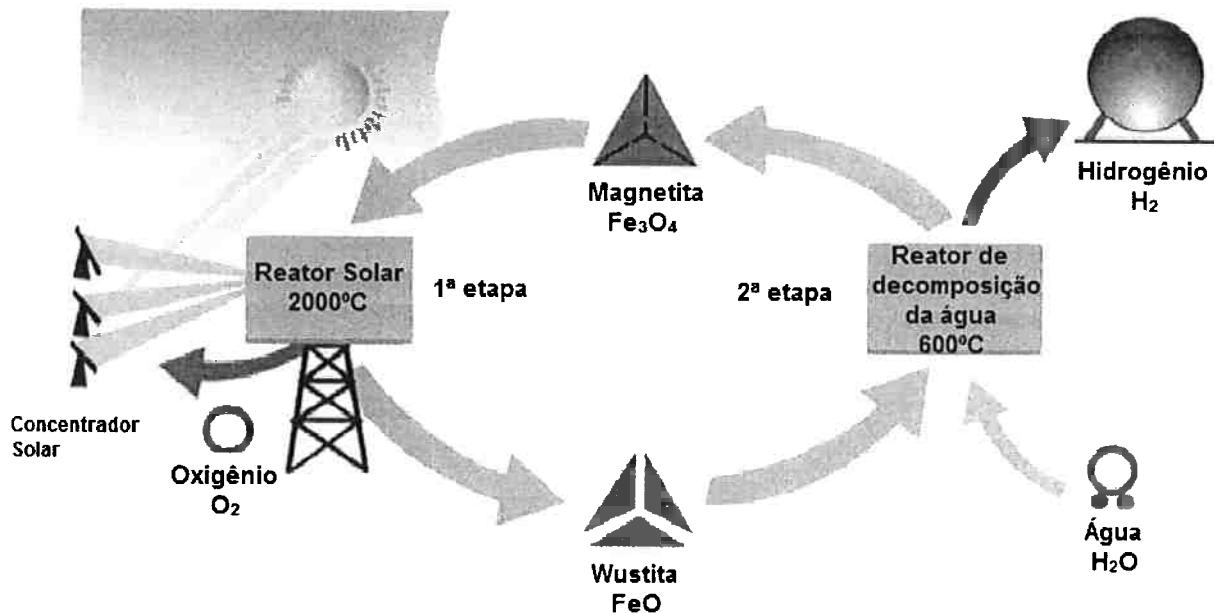


Figura 3: Representação esquemática de um ciclo de decomposição da água em duas etapas, usando-se o sistema de oxirredução Fe_3O_4/FeO . Na primeira etapa, endotérmica e solar, a magnetita é decomposta termicamente em wustita e oxigênio a elevadas temperaturas. Engenharia solar concentrada é a fonte de calor nesse processo de alta temperatura. Na Segunda, etapa exotérmica, wustita reage com água para formar hidrogênio; a magnetita é reciclada para a primeira etapa.⁶

Portanto, em lugar de se fazer essa análise de custo-benefício, o ideal seria considerar restrições econômicas mais gerais no projeto do sistema. Esta abordagem significa identificar aspectos da tecnologia que provavelmente serão mais custosas e, então, ir tomando decisões de projeto que favoreçam as opções menos caras.

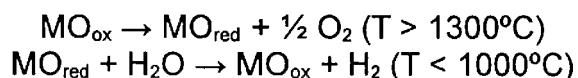
4.2. SEGUNDO ESTUDO ANALISADO

“Ciclo de decomposição da água em duas etapas, baseado no par de oxirredução de óxidos de ferro, para a produção de hidrogênio solar.” (CHARVIN, P. et al.) *Energy*, n. 32, p.1124-1133, 2007. ⁵

O ciclo envolvendo óxido de ferro possui algumas características que o tornam atrativo. Ele envolve etapas químicas e reagentes mais simples que aqueles presentes nos ciclos *nucleares*, o que resulta em maior reversibilidade e maior potencial de eficiência do ciclo. Além disso, utiliza materiais não-corrosivos, possui reações sólido-gás e evita o problema da reação de recombinação, como ocorre com óxidos de metais voláteis como o zinco e o cádmio. Outro aspecto de importância é que sistemas com óxidos de ferro não-voláteis permitem a remoção contínua do oxigênio gerado na fase de redução solar, o que aumenta as expectativas de maiores taxas de redução.

ANÁLISE TERMODINÂMICA

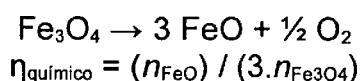
Dado o seguinte esquema geral



dos ciclos termoquímicos em duas etapas, Charvin et al. (2007) fizeram uma análise termodinâmica das duas etapas.

Redução Térmica a Alta Temperatura

Com o uso do programa *HSC Chemistry*, foi feita uma análise termodinâmica para o sistema Fe/O baseada na minimização da energia livre de Gibbs. Foi considerada uma atmosfera inerte (com N₂) e foi usada também a seguinte definição de grau de conversão:



Chegou-se às seguintes conclusões:

- Além do FeO, a termodinâmica prevê a formação de óxidos não estequiométricos $Fe_{1-y}O$ (principalmente $Fe_{0,947}O$). As quantidades de FeO e $Fe_{1-y}O$ foram somadas para o cálculo da conversão;
- É notável a influência da pressão na temperatura da reação que produz FeO. O decréscimo da pressão total abaixa a temperatura de reação a menos de 2000°C, o que leva a maiores eficiências energéticas por diminuir as perdas por radiação (dependência de T^4).

Reagente	Produto	Temperatura de Reação (°C)	Pressão Total (bar)	Conversão Química (%)
Fe_2O_3	Fe_3O_4	1250	1	60
Fe_2O_3	FeO	2100	1	98
Fe_2O_3	FeO	1950	0,1	95
Fe_2O_3	FeO	1770	0,01	92
Fe_2O_3	FeO	1600	0,001	90

Tabela 5: Conversões químicas dadas pela termodinâmica (atmosfera N2) ⁵

Reação de Hidrólise por Vapor

- A decomposição da água com uso do FeO é possível somente abaixo de 800°C;
- Fe_3O_4 não é capaz de decompor a água espontaneamente;
- Logo, a reação entre FeO e água produz Fe_3O_4 que não pode continuar reagindo com água para produzir Fe_2O_3 ;
- A conversão teórica da separação da água diminui com o aumento da temperatura, segundo a termodinâmica:

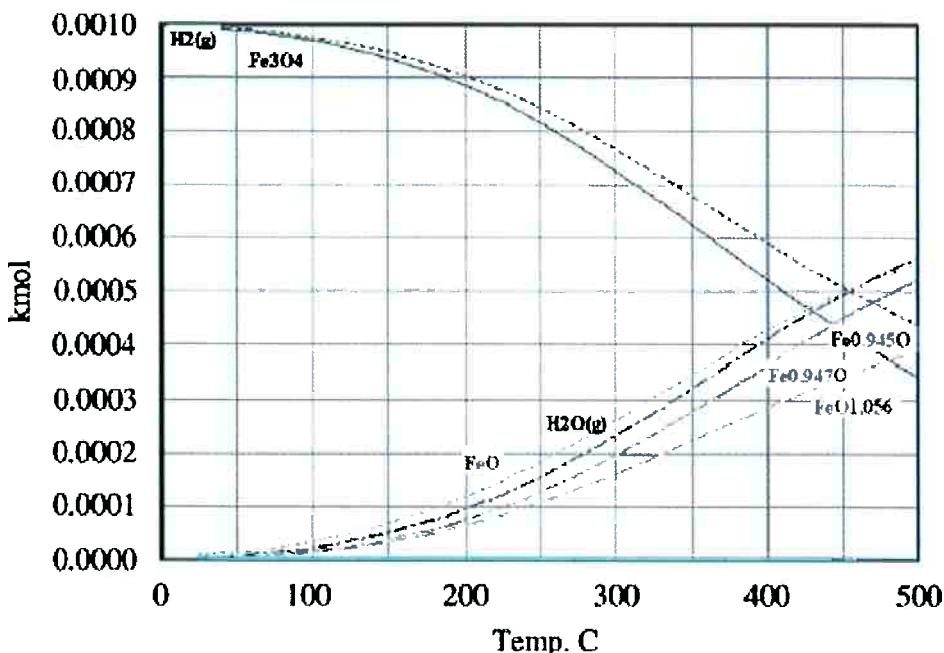


Figura 4: Resultados da composição de equilíbrio para o sistema Fe/O/H (3 mols FeO, 1 mol H₂O, Atmosfera N₂, P = 1 bar.⁵

Porém, o resultado termodinâmico pode ser fortemente modificado por limitações cinéticas. Logo, é necessária uma validação experimental.

ARRANJO EXPERIMENTAL

Redução em Altas Temperaturas

Foi usado o seguinte arranjo para a primeira etapa do ciclo:

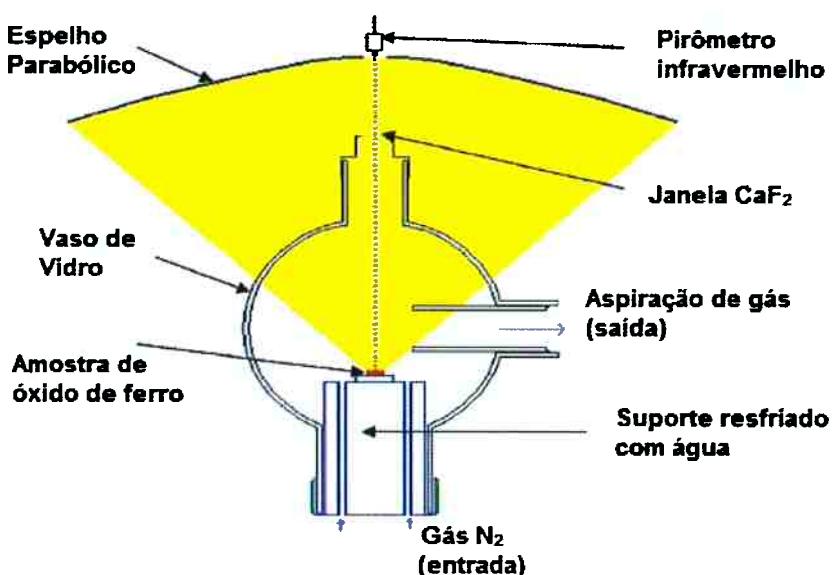


Figura 5: Arranjo experimental de um forno solar⁵

Reação de separação da água produzindo hidrogênio

Foi usado o seguinte arranjo para a segunda etapa do ciclo:

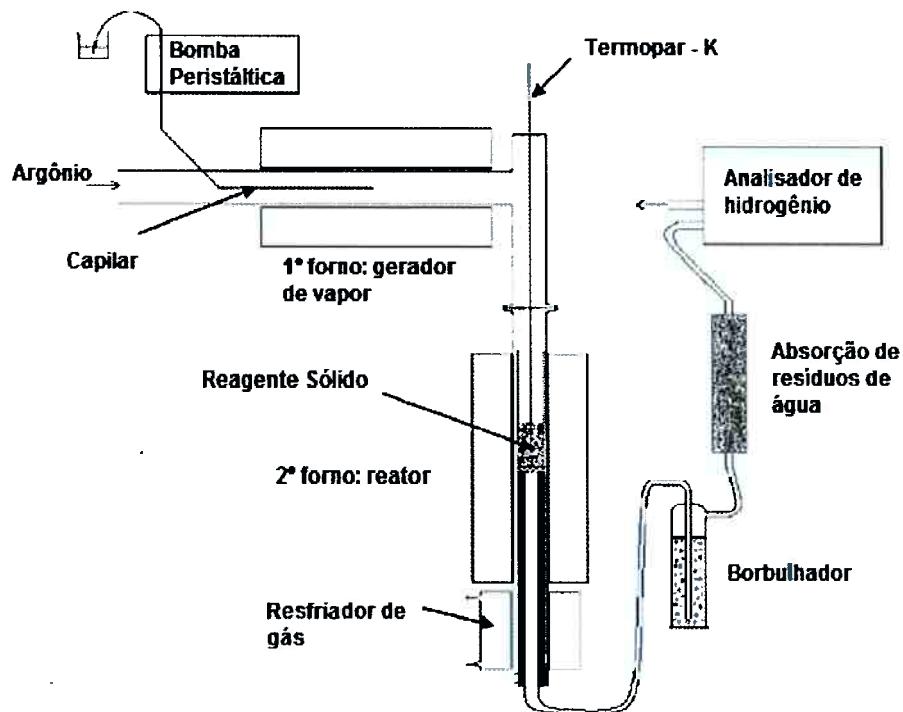


Figura 6: Arranjo experimental para reação de decomposição da água ⁵

RESULTADOS

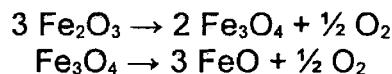
Redução em Altas Temperaturas

Regente	Atmosfera	Pressão (bar)	Tempo de Aquecimento	Produto	Fração Mássica de Wustita (%)	Conversão Química (%)
Fe ₂ O ₃	N ₂	0,1	30 s	Fe ₃ O ₄ + FeO	85	95
Fe ₂ O ₃	N ₂	0,1	1 min	Fe ₃ O ₄ + FeO	93	98
Fe ₂ O ₃	N ₂	0,1	2 min	FeO	100	100
Fe ₂ O ₃	N ₂	0,8	2 min	Fe ₃ O ₄ + FeO	91	97
Fe ₂ O ₃	N ₂	0,8	5 min	Fe ₃ O ₄ + FeO	95	98,5
Fe ₂ O ₃	Ar	0,8	15 min	Fe ₃ O ₄ + FeO	82	93,5

Tabela 6: Resultados após aquecimento em forno solar a 1700°C de pelotas de hematita [4d]

Os produtos finais dependem da composição da atmosfera (Ar ou N₂);

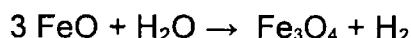
A decomposição pode ser dividida em duas reações sucessivas, nas quais a magnetita aparece como intermediário:



- A reação foi completa quando a hematita atingiu temperatura acima de 1500°C;
- A redução da magnetita é mais complexa e o produto obtido nunca foi FeO puro, mas uma mistura de wustita não-estequiométrica, o que está em concordância com a previsão termodinâmica anterior;
- A redução da magnetita em nitrogênio a 0,1 bar precisa de aproximadamente 2 minutos para atingir conversão completa;
- Para experimentos em ar (pressão atmosférica), foram testadas várias durações de aquecimento entre 1 e 15 minutos;
- Uma pequena fração da massa da amostra foi perdida por vaporização (0,35% após 5 min.), o que não é um problema;
- A conversão aumentou com o tempo, mas nunca foi atingida conversão completa em ar.

Reação de separação da água produzindo hidrogênio

A reação base dessa etapa é:



- *Influência do modo de preparação da wustita:*

Foram usados dois tipos de FeO como matéria-prima para os estudos desta fase: FeO comercial (99,8% de pureza) e FeO preparado no foco de um forno solar para estudar a influência da redução solar na reatividade da wustita. Os perfis apresentados pelos gráficos de produção de hidrogênio para os dois materiais foram significativamente diferentes.

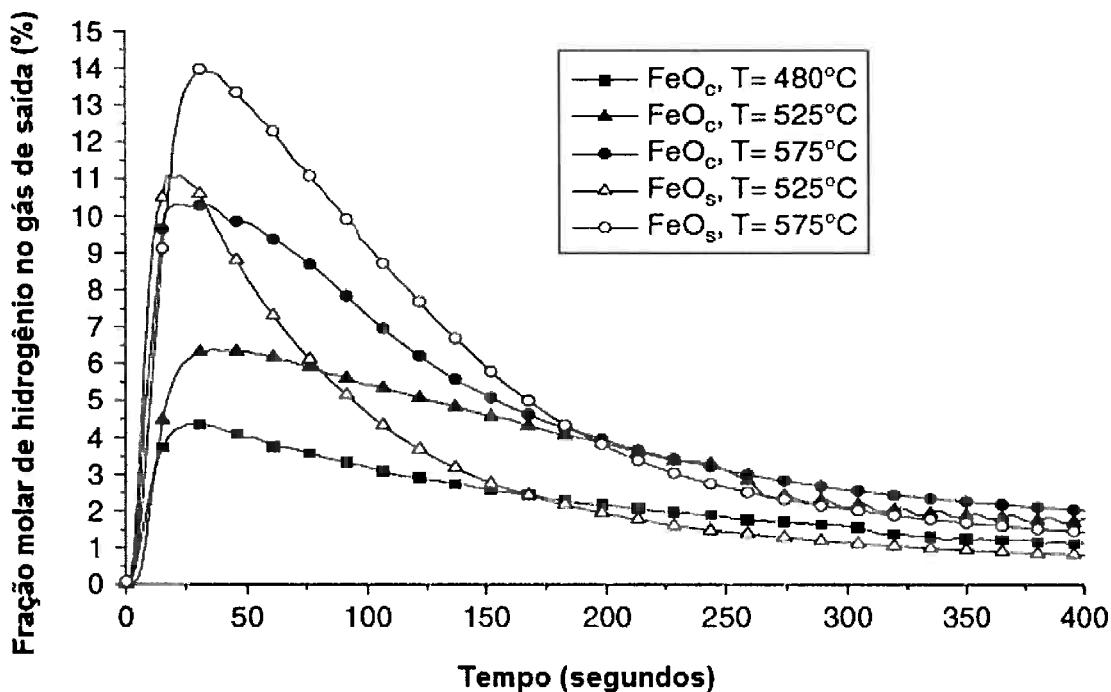


Figura 7: Perfis de produção de hidrogênio durante a Hidrólise do FeO (tamanho de partícula: 30-50 microns)⁵

Para a wustita solar, a fração molar de hidrogênio diminuiu bruscamente após atingir um máximo, enquanto que, para o FeO comercial, ela diminuiu lentamente e de forma regular. Portanto, as conversões finais obtidas com FeO comercial foram maiores que as obtidas com FeO solar sob as mesmas condições. A 575°C, a conversão final atingiu 80% para o FeO comercial e 50% para FeO solar.

Entretanto, há uma vantagem para a wustita solar: a alta taxa inicial de reação (14% por minuto contra cerca de 10% por minuto no caso do FeO comercial), reduzindo, assim, o tempo necessário de reação. Como a maior parte do hidrogênio é formada durante os primeiros momentos de reação (oxidação rápida da área de superfície), o uso da wustita solar ativada é preferível, mesmo sendo a conversão apenas parcial.

Podemos aqui fazer algumas observações sobre a cinética do processo: em ambos os casos, a alta taxa de reação no começo da hidrólise é devida à rápida oxidação da área de superfície. A evolução do hidrogênio é dependente da temperatura.

A reação forma uma camada de óxido (magnetita) na superfície da partícula, o que pode causar um entupimento nos canais de difusão para as espécies gasosas (H_2O e H_2).

- *Influência da temperatura:*

A máxima fração molar de hidrogênio é altamente dependente da temperatura. A conversão final também aumentou com a temperatura.

- *Influência do tamanho de partícula:*

Foram testadas duas faixas de tamanho de partícula, como mostra a tabela, e os resultados mostram que tanto a cinética da produção de hidrogênio como a conversão final aumentam quando o tamanho de partícula diminui. Isso se deve ao fato de que, quanto menor o tamanho de partícula, maior a conversão final, pois quanto maior a razão superfície/volume, maior a quantidade de material disponível para reação.

Experimento	Reagente	Massa (g)	Tamanho de Particula (μm)	T (°C)	Tempo de Reação (min)	Volume de H_2 (ml)	Conversão Química (%)	mmol H_2 /g de FeO
1	FeO _s	2,35	100 < d_p < 125	675	32	17,3	7	0,33
2	FeO _s	2,35	80 < d_p < 100	675	40	72	29,5	1,37
3	FeO _c	2	125 < d_p < 200	575	28	71	34,1	1,58
4	FeO _c	2	30 < d_p < 50	480	29	70	33,6	1,56
5	FeO _c	2	30 < d_p < 50	525	50	138	66,4	3,08
6	FeO _c	2	30 < d_p < 50	575	44	191,2	92	4,27
7	FeO _s	2	30 < d_p < 50	575	28	112	53,9	2,5
8	FeO _s	2	30 < d_p < 50	525	18	60,9	29,3	1,36

Tabela 7: Resultados para diferentes experimentos de hidrólise do FeO⁵

4.3. TERCEIRO ESTUDO ANALISADO

“Cinética da reação de oxidação para o processo ferro-vapor para a produção de hidrogênio.” (STEHLE, R.C. et al.) *International Journal of Hydrogen and Energy*, n. 36, p. 15125-15135, 2011. ²⁵

Muitos estudos têm mostrado posição favorável ao uso de óxidos de ferro nos ciclos termoquímicos para produção de hidrogênio. Os óxidos de ferro podem ser obtidos a partir da natureza por meios economicamente viáveis, envolvem etapas de reação simples. Entretanto, o ferro pode sofrer sinterização e desativação em temperaturas superiores a 1000 K. Logo, o processo pode ser potencialmente limitado a uma região de temperatura abaixo de 900 K. Se houver insistência no uso de reatores a temperaturas mais altas, o ideal é encontrar alguma ferrita metálica, pois ela pode reduzir o impacto de desativação e da sinterização nessas temperaturas mais altas.

Este trabalho tem como foco a etapa de geração de hidrogênio no ciclo termoquímico com óxidos de ferro.

Abaixo, pode-se ver um esquema do arranjo experimental usado para os experimentos neste trabalho:

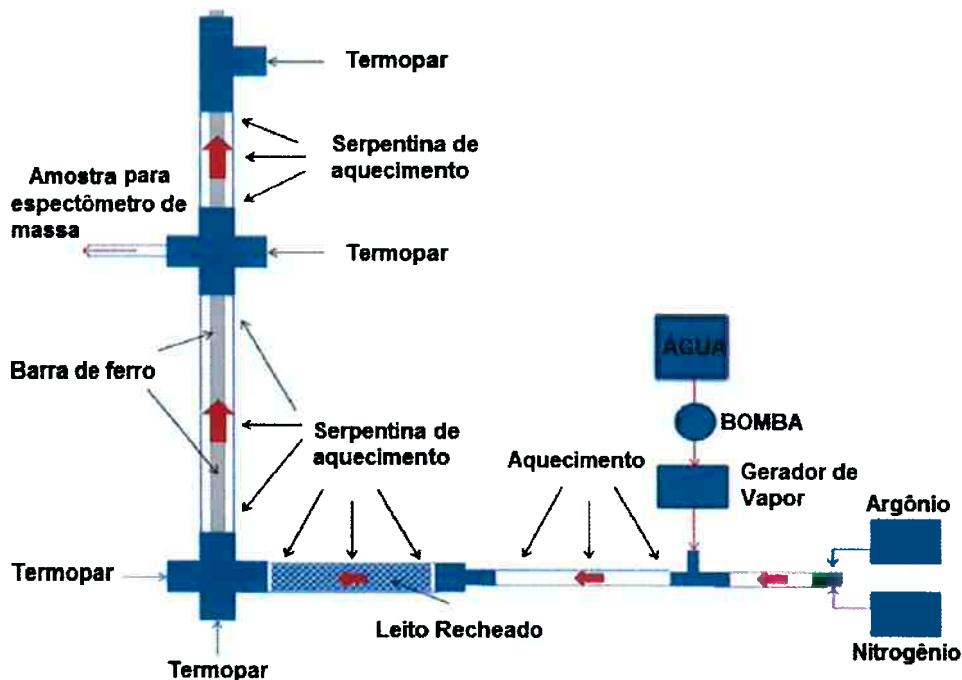


Figura 8: Esquema do arranjo experimental para processo ferro-vapor²⁵

Taxa Média de Produção (mL/min.cm²)

	Hora 1	Hora 2	Hora 3
670 K	0,0012	0,0011	0,00098
735 K	0,0041	0,0035	0,0035
800 K	0,0057	0,0050	0,0051
875 K	0,0097	0,0082	0,0069

Tabela 8: Resultados da taxa média de produção de hidrogênio para as 3 horas das reações de oxidação²⁵

Foram executados experimentos de produção de hidrogênio com o uso da aparelhagem acima representada, com duração de três horas cada, variando-se a temperatura de reação. Os resultados estão na tabela acima e o autor faz, então, uma análise dos dados.

Logo nos primeiros minutos (cerca de cinco minutos), a produção de hidrogênio aumenta rapidamente, gerando um máximo local e então estabilizando-se em uma taxa de produção quase estacionária. Esse pico repentino de produção inicial deve-

se à rápida oxidação da área de superfície do ferro reduzido. Acredita-se que essa rápida oxidação forme uma camada de óxido na superfície.

Com o prosseguimento do experimento, a taxa de produção de hidrogênio permanece quase estável, mostrando uma leve tendência de redução, provavelmente porque a camada de óxido de ferro formada atinge uma espessura que acaba por impor certas limitações de difusão para as espécies envolvidas.

Na tabela acima, é possível verificar-se que a taxa de produção à menor temperatura investigada, isto é, 670 K, é essencialmente constante durante as três horas de experimento. Para essa (relativamente) baixa taxa de produção, é de se esperar que a espessura da camada de óxido formada na superfície do ferro cresça linearmente, a cerca de 350 nm por hora.

Todavia, com o aumento da temperatura de reação nos outros experimentos, a taxa de produção de hidrogênio também aumenta, sendo cerca de oito vezes maior a 8765 K do que a 670 K. É significativa a observação que para essas temperaturas mais elevadas, ocorre uma diminuição notável nessa taxa de produção durante a segunda e a terceira horas dos experimentos.

Taxa Média de Crescimento da Camada de Óxido (nm/segundo)

	Hora 1	Hora 2	Hora 3
670 K	0,097	0,083	0,076
735 K	0,32	0,27	0,27
800 K	0,44	0,38	0,39
875 K	0,75	0,63	0,53

*Tabela 9: Taxa de crescimento da camada de óxido*²⁵

A 875 K, a espessura estimada da camada em 1 hora é cerca de 2,7 µm. Espessura na ordem de vários micrões parece ser suficiente para produzir já uma resistência moderada à difusão e, assim, acaba por afetar a taxa de reação devido a efeitos de transporte.

Em se tratando do óxido formado na reação, os autores observam que teoricamente é de se esperar que seja magnetita, pois é termodinamicamente favorável. De fato, após análises de microscopia eletrônica de varredura e de

espectroscopia de raios X (EDS), chegou-se à conclusão de que o óxido formado no processo é a magnetita, Fe_3O_4 . Com a determinação da magnetita como o óxido de ferro predominante após a decomposição da água, a forma global da reação pode ser escrita assim:

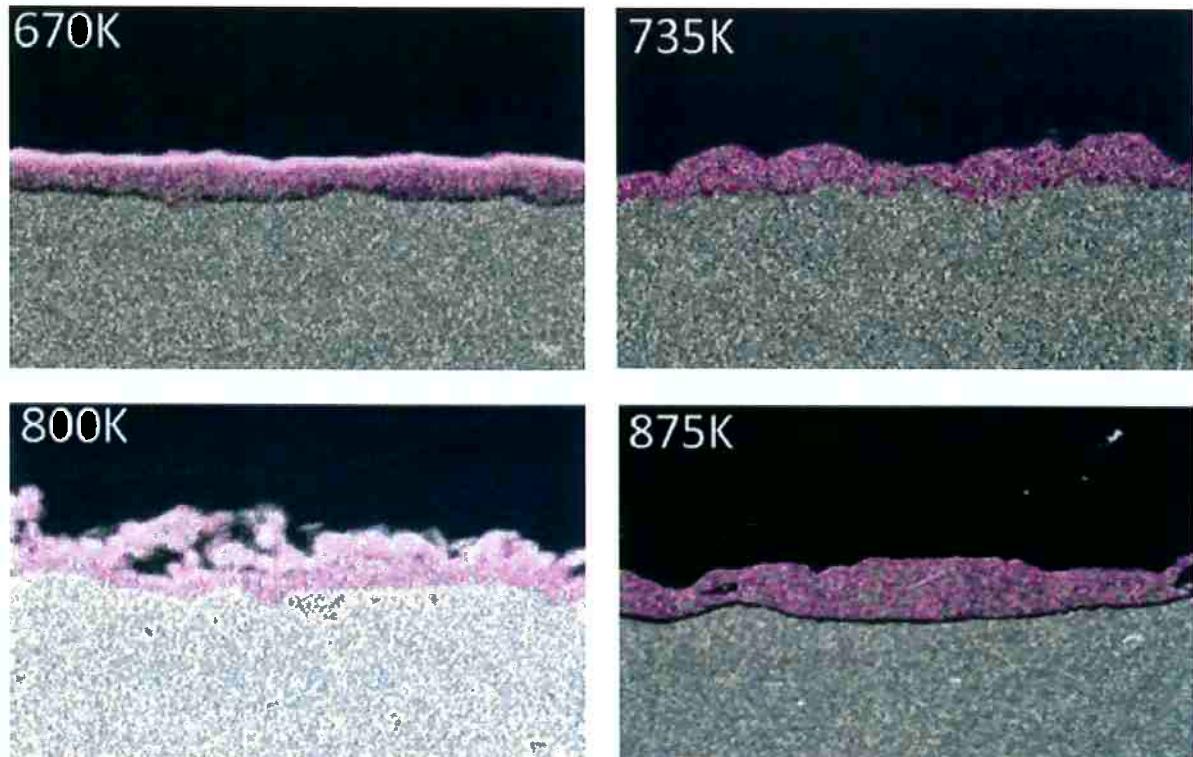
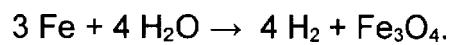


Figura 9: Imagens MEV das barras de ferro resultantes do experimento de produção de hidrogênio a temperaturas entre 670 K e 875 K²⁵

CONCLUSÕES

Podemos, por fim, destacar alguns tópicos conclusivos:

- Os meios de geração de energia atuais, baseados majoritariamente em combustíveis fósseis, são insustentáveis no médio e longo prazos, seja no aspecto econômico (devido ao seu caráter não-renovável), seja no aspecto ambiental (devido ao seu caráter poluidor do meio ambiente);
- O hidrogênio é um portador de energia promissor, que pode vir até a se tornar o principal provedor energético para o mundo num futuro não muito distante, trazendo à existência uma verdadeira *economia do hidrogênio*;
- O principal método para produzir hidrogênio atualmente (a reforma a vapor) não é ambientalmente amigável, pois emite grandes quantidades de dióxido de carbono à atmosfera, além do fato de consumir combustíveis fósseis não-renováveis;
- Ciclos termoquímicos para a decomposição da água são alternativas promissoras para a produção de hidrogênio. Porém, ainda é necessário muito estudo a respeito desses processos. Os ciclos baseados em ferro e óxidos de ferro (aqui chamados de *método ferro-vapor*) se destacam por apresentarem certas vantagens como: etapas químicas simples, boa disponibilidade dos reagentes, ocorre em temperaturas passíveis de acoplação com sistema de concentração solar, não utiliza materiais corrosivos, envolve reação sólido-gás, não envolve etapa de separação gasosa e possui expectativas de alto rendimento na redução, já que possibilitam a remoção contínua de O₂, deslocando o equilíbrio;
- O ciclo baseado em ferro corresponde aos requisitos usados nos trabalhos de Abanades et al. (2006) e Perret (2011): a temperatura de redução é compatível com sistemas de concentração solar, possui duas etapas simples que não exigem separação de gases, envolve poucos elementos e não contém etapa eletroquímica, utiliza compostos com boa disponibilidade, não corrosivos, sem produtos perigosos e de custos razoáveis; quanto à factibilidade teórica e técnica, embora necessitemos de muito estudo para

compreender melhor e aprimorar o processo, fica claro pelo exposto acima que este processo é possível em termos termodinâmicos e cinéticos;

- As variáveis a serem analisadas nos processos são pressão, temperatura, atmosfera, modo de preparação do óxido de ferro e tamanho de partícula;
- O aumento da temperatura provoca aumento tanto da velocidade de reação, como da conversão final;
- A redução da pressão implica em redução das temperaturas necessárias para se alcançar a mesma conversão;
- Os experimentos costumam começar com uma alta taxa de produção de hidrogênio, taxa essa que estabiliza e mostra tendência de queda conforme a reação prossegue. Isso sugere um controle químico no início. Porém, à medida que se forma uma camada de óxido ao redor das partículas, passa a existir dificuldades de difusão das espécies;
- Quanto menor o tamanho de partícula, a cinética de reação e a conversão final aumentam;
- A utilização de FeO produzido por energia solar leva a velocidades e conversões finais menores que com a utilização de FeO comercial, produzido por formas convencionais. Entretanto, a wustita solar apresenta uma vantagem: no período inicial dos experimentos, ela apresenta as maiores velocidades de reação. Esta característica pode ser melhor estudada e aproveitada em estudos futuros;
- Questões como a ocorrência da chamada “desativação” dos óxidos de ferro (isto é, se e como a reatividade dos compostos de ferro diminui à medida que o mesmo material vai sendo usado por ciclos sucessivos) e o melhor projeto de concentração solar para a etapa de redução exigem estudos mais aprofundados, bem como maior desenvolvimento tecnológico.

Portanto, como conclui Charvin et al. (2007), temos resultados favoráveis para o método ferro-vapor, mostrando um potencial de tornar-se futuramente um processo de produção de hidrogênio em larga escala.

BIBLIOGRAFIA

- [1] European Commission. Hydrogen energy and fuel cells — a vision of our future. Report of the High Level Group for the European Commission. **Report EUR 20719 EN 2003**, 2003. Ver também: <https://ec.europa.eu/research/energy>
- [2] ABANADES, S. et al. Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy. **Energy**, n. 31, p. 2805-2822, 2006.
- [3] HOLLADAY, J. D. et al. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, n. 139, p. 244-260, 2009.
- [4] PERRET, R. Solar Thermochemical Hydrogen Production Research (STCH) – Thermochemical Cycle Selection and Investment Priority. **Sandia Report**, Sandia National Laboratories, 2011.
- [5] CHARVIN, P. et al. Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production. **Energy**, n. 32, p. 1124-1133, 2007.
- [6] STEINFELD, A., SANDERS, S., PALUMBO, R. Design aspects of solar thermochemical engineering – a case study: two-step water-splitting cycle using the Fe₃O₄/FeO redox system. **Solar Energy**, n. 65, p. 43-53, 1998.
- [7] KORONEOS, C. et al. Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes. **Hydrogen Energy**, n. 29, p. 1443-1450, 2004.
- [8] International Partnership for the Hydrogen Economy (IPHE). **Hydrogen: An Overview**.
- [9] New York State Energy Research and Development Authority (NYSERDA). **Hydrogen Fact Sheet – History of Hydrogen**.
- [10] BHOSALE , R. R. et al. Solar hydrogen production via thermochemical iron oxide – iron sulfate water splitting cycle.
- [11] SANTOS, F. M. S. M., SANTOS, F. A. C. M. S. O Combustível Hidrogênio. **Educação, Ciência e Tecnologia**. Instituto Superior Politécnico de Viseu, p. 252-270.

- [12] ALAZEMI, J., ANDREWS, J. Automotive hydrogen fuelling stations: an international review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 48, p. 483-499, 2015.
- [13] International Partnership for the Hydrogen Economy (IPHE). **Fuel Cells: A Hydrogen Enabling Technology**.
- [14] RAYMENT, C., SHERWIN, S. Introduction to Fuel Cell Technology. **University of Notre Dame**, 2003.
- [15] LINARDI, M., WENDT, H., GÖTZ, M. Tecnologias de Células a Combustível. **Química Nova**, n. 23(4), p. 538-546, 2000.
- [16] SPATH, P., MANN, M. Life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming. National Renewable Energy Laboratory, US Department of Energy Laboratory, 2000.
- [17] BAYKARA, S. Z. Experimental solar water thermolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 29, p. 1459-1469, 2004.
- [18] ABANADES S, ROYERE C, FLAMANT G. Internal **PROMES-CNRS** database on thermochemical cycles, 2003.
- [19] STEINFELD, A. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 27, p. 611-619, 2002.
- [20] STEINFELD, A., MÜLLER, R. H₂O-splitting thermochemical cycle based on ZnO/Zn-redox: Quenching the effluents from the ZnO dissociation. **Chemical Engineering Science**, n. 63, p. 217-227, 2008.
- [21] CHARVIN, P., ABANADES, S., LEMORT, F., FLAMANT, G. Analysis of solar chemical processes for hydrogen production from water splitting thermochemical cycles. **Energy Conversion and Management**, n. 49, p. 1547-1556, 2008.
- [22] HURST, S. Production of hydrogen by the steam-iron method. **Oil and Soap**, p. 29-35, 1939.
- [23] HACKER, V. et al. Hydrogen production by steam-iron process. **Journal of Power Sources**, n. 86, p. 531-535, 2000.

- [24] PEÑA, J. A., LORENTE, E., HERGUIDO, J. "Steam-Iron" Process for Hydrogen Production: Recent Advances. **Proceedings 18th World Hydrogen Energy Conference**, p. 319-322, 2010.
- [25] STEHLE, R. C. et al. Oxidation reaction kinetics for the steam-iron process in support of hydrogen production. **International Journal of Hydrogen and Energy**, n. 36, p. 15125-15135, 2011.