

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



William Abrantes Pimenta

Análise termodinâmica da geração de H_2 *on-board* a partir de Etanol para uso em veículos com motores de combustão interna

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica
da PUC-Rio

Orientador: Florian Alain Yannick Pradelle

Rio de Janeiro
Julho de 2026

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador.

Agradeço à PUC-Rio pelo apoio concedido no desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Análise termodinâmica da geração de H₂ on-board a partir de etanol para uso em veículos com motores de combustão interna

Este trabalho apresenta uma análise termodinâmica da geração de hidrogênio on-board a partir da reforma a vapor do etanol, visando ao uso em veículos com motores de combustão interna. O estudo considera o etanol como portador líquido de hidrogênio, com vantagens associadas à disponibilidade, ao armazenamento em condições ambiente e à infraestrutura brasileira de distribuição de biocombustíveis. A modelagem foi desenvolvida no MATLAB com base na minimização da energia livre de Gibbs, permitindo estimar a composição do gás reformado no equilíbrio para diferentes temperaturas e razões vapor/etanol. Também foram avaliados o rendimento relativo de H₂, a formação de subprodutos, o balanço térmico do reformador e a energia elétrica equivalente associada ao H₂ produzido. No caso base, definido por $T = 900\text{ K}$ e $S/E = 6,0$, a rotina estimou 4,913 mol de H₂ por mol de etanol alimentado, correspondendo a um rendimento relativo de 81,88%. A condição de maior produção no domínio simulado ocorreu em torno de 900 K e $S/E = 10$, embora com maior demanda térmica de pré-aquecimento. A partir da composição do reformado e dos balanços energéticos calculados, foi estimada a energia útil convertida por dispositivo final: a PEMFC apresentou eficiência elétrica equivalente de ~28,2%, o motor de combustão interna converteu aproximadamente 42,3% do conteúdo energético útil em trabalho mecânico, e a SOFC alcançou a maior eficiência, cerca de 72,6%. Conclui-se que a reforma a vapor de etanol integrada à recuperação de calor dos gases de escape é uma alternativa promissora para aumentar a eficiência global de veículos com motores de combustão interna e reduzir a dependência de hidrogênio comprimido armazenado a bordo, sendo a escolha final da tecnologia de conversão (PEMFC, SOFC ou motor) determinante para a condição operacional ótima do reformador.

Palavras-chave: Hidrogênio. Reforma a vapor do etanol. Motores de combustão interna. MATLAB. Energia livre de Gibbs.

ABSTRACT

Thermodynamic analysis of on-board H₂ generation from ethanol for use in vehicles with internal combustion engines

This work presents a thermodynamic analysis of on-board hydrogen generation from ethanol steam reforming for use in vehicles equipped with internal combustion engines. Ethanol is considered a liquid hydrogen carrier, with advantages related to availability, ambient-condition storage and Brazil's existing biofuel distribution infrastructure. The model was implemented in MATLAB using Gibbs free energy minimization to estimate the equilibrium composition of the reformat gas for different temperatures and steam/ethanol ratios. Hydrogen relative yield, by-product formation, the reformer thermal balance and the equivalent electrical energy associated with the produced H₂ were also evaluated. For the base case ($T = 900\text{ K}$ and $S/E = 6.0$) the routine estimated 4.913 mol H₂ per mol of ethanol fed, corresponding to a relative yield of 81.88%. The highest H₂ production within the simulated domain occurred near 900 K and $S/E = 10$, although this condition requires larger preheating thermal demand. From the reformat composition and calculated energy balances, the useful energy converted by each end device was estimated: the PEMFC showed an equivalent electrical efficiency of $\approx 28.2\%$, the internal combustion engine converted roughly 42.3% of the useful energetic content into mechanical work, and the SOFC reached the highest conversion efficiency at about 72.6%. It is concluded that ethanol steam reforming integrated with exhaust heat recovery is a promising alternative to increase the overall efficiency of vehicles with internal combustion engines and to reduce reliance on compressed hydrogen stored on board; the final choice of conversion technology (PEMFC, SOFC or engine) is decisive for the reformer's optimal operating point.

Keywords: Hydrogen. Ethanol steam reforming. Internal combustion engines. MATLAB. Gibbs free energy.

Lista de Siglas

ATR	Reforma autotérmica
CaC	Célula a combustível
CMR	Reator catalítico de membrana
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ESR	Ethanol Steam Reforming
EtOH	Etanol
GEE	Gases de efeito estufa
H ₂	Hidrogênio
LHV	Low Heat Value
MCI	Motor de combustão interna
PEMFC	Célula a combustível de membrana de troca de prótons
POX	Oxidação parcial
PUC-Rio	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
S/E	Razão molar vapor/etanol
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
SR	Reforma a vapor
TCR	Recuperação termoquímica
WGS	Water-Gas Shift

Lista de Figuras

Figura 1 - Emissões no setor de transportes de cargas e passageiros	9
Figura 2 - Evolução recente do preço internacional do petróleo tipo Brent, destacando a tendência de alta em 2026	10
Figura 3 - Previsão de oferta de etanol a partir da cana e do milho	14
Figura 4 - Esquema simplificado de biorefinaria de cana-de-açúcar integrada à produção de hidrogênio	20
Figura 5 - Ethanol Steam Reforming - ESR	24
Figura 6 - Representação esquemática de um reformador de etanol a vapor (ESR)	25
Figura 7 - Influência das condições operacionais na produção de hidrogênio em reator de membrana para reforma a vapor de etanol	27
Figura 8 - Esquema do sistema de reforma a vapor de etanol integrado ao motor de combustão interna, com recuperação do calor do escapamento	32
Figura 9 – Fluxograma da rotina MATLAB do pré-aquecimento e análise do reformado	47
Figura 10 - Comparação entre o modelo de referência e o proposto	49
Figura 11 – Validação do motor	51
Figura 12 – Mapeamento do reformador: composição absoluta	53
Figura 13 – Mapeamento da composição relativa do reformado	54
Figura 14 – Eficiência da reforma	55
Figura 15 – Mapeamento térmico do sistema	56
Figura 16 – Mapeamento térmico complementar	57
Figura 17 — Mapas de déficit térmico e de etanol extra equivalente.....	58
Figura 18 – Mapeamento da energia útil convertida por dispositivo final.....	59
Figura 19 – Mapeamento do rendimento global do sistema	59

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação de cores do hidrogênio segundo matéria-prima e tecnologia de produção	13
Tabela 2 - Intensidade de carbono da gasolina A, gasolina C e etanol (anidro e hidratado) no Brasil em 2024, segundo o Programa Mover	17
Tabela 3 - Oxidação parcial do etanol	18
Tabela 4 - Coeficientes dos polinômios de capacidade calorífica para cada espécie	33
Tabela 5 - Valores de referência	35
Tabela 6 - Frações molares x_i das espécies no ponto de máxima produção de hidrogênio ($T=970\text{k}$ e $S/E=10$)	54
Tabela 7 - Desempenho energético do reformado em PEMFC, SOFC e motor de combustão interna	57

Sumário

1. Introdução	9
1.1. Contextualização	9
1.2. Motivação.....	12
1.2.1. O Hidrogênio como Vetor Energético	12
1.2.2. O Etanol como Matéria-Prima para Produção de Hidrogênio	13
1.3. Objetivos	13
1.4. Estrutura do Trabalho	14
2. Revisão da literatura.....	16
2.1. Papel do Etanol na mobilidade.....	16
2.1.1. Etanol como biocombustível de baixa intensidade carbônica	16
2.1.2. Etanol como portador de hidrogênio	16
2.1.3. Hidrogênio em biorefinarias de cana-de-açúcar	18
2.1.4. Integração com motores de combustão interna e recuperação termoquímica	19
2.2. Reforma do etanol	20
2.2.1. Rotas de reforma	20
2.2.2. Catálise e faixas de operação na literatura.....	21
2.2.3. Modelagem dinâmica fenomenológica da reforma a vapor de etanol	23
2.3. Produção de hidrogênio de alta pureza por reforma a vapor de etanol em reator de membrana	24
2.4. Aplicação da reforma embarcada	26
3. Modelagem matemática e metodologia	30
3.1. Cálculo das propriedades termodinâmicas.....	31
3.2. Misturador e definição da corrente de alimentação	34
3.3. Pré-aquecimento da alimentação.....	35
3.4. Reforma a vapor de etanol e modelo termodinâmico de equilíbrio	36
3.4.1. Propriedades termodinâmicas das espécies	36
3.4.2. Minimização da energia livre de Gibbs	36
3.4.3. Balanço de energia do reformador.....	38
3.5. Condicionamento térmico do gás reformado	39
3.6. Conversão eletroquímica em célula a combustível	40
3.7. Conversão mecânica no motor de combustão interna	40
3.8. Recuperação de calor dos gases de exaustão (troca de calor de rejeito)	42
3.9. Implementação numérica e condições de simulação	43
3.9.1. Tratamento das fases e pré-aquecimento da alimentação	44
3.9.2. Casos de simulação no MATLAB.....	44
4. Resultados e Discussões	46
4.1. Validação do modelo termodinâmico por comparação com resultados da literatura	46
4.2 Validação do modelo do motor.....	48
4.3 Mapeamento paramétrico do reformador e do sistema.....	50
4.3.1 Composição absoluta do gás reformado	50
4.3.2 Fração molar do reformado	52
4.3.3. Eficiência da reforma.....	53
4.3.4 Parcelas térmicas e calor total	53
4.3.5 Energia útil convertida por dispositivo final.....	56
4.3.6. Rendimento global do sistema.....	57
4.4. Discussão integrada dos resultados	58
5. Conclusões e perspectivas.....	64
REFERÊNCIAS	66
APÊNDICE A - ROTINA MATLAB UTILIZADA NAS SIMULAÇÕES	70

1. Introdução

1.1. Contextualização

Nas últimas décadas, a discussão sobre descarbonização da mobilidade passou a ocupar posição central nas agendas científica, econômica e ambiental, sobretudo diante da necessidade de reduzir as emissões associadas aos motores de combustão interna e de buscar alternativas compatíveis com uma transição energética gradual [INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, 2022].

Em 2024, o setor de transportes representou 43% das emissões dos setores de energia e indústria no Brasil, conforme a figura 1. Apesar do aumento de deslocamentos, as emissões de transportes de passageiros caíram 3% (de 106 para 103 megatoneladas de dióxido de carbono equivalente (MtCO_2e), graças ao recorde de 36 bilhões de litros de etanol consumido - impulsionado pela safra de cana e etanol de milho (20% da produção). No transporte de carga (predominantemente diesel), as emissões subiram ligeiramente (de 118 para 119 MtCO_2e), contidas pelo maior teor de biodiesel na mistura. Os biocombustíveis evitaram aproximadamente 94 MtCO_2 , sendo o etanol evitando mais de 65 MtCO_2e e biodiesel 26,8 MtCO_2e . Isso reforça o papel da bioenergia na descarbonização, reduzindo a intensidade de carbono da matriz rodoviária [SEEG, 2026 e EPE, 2025].

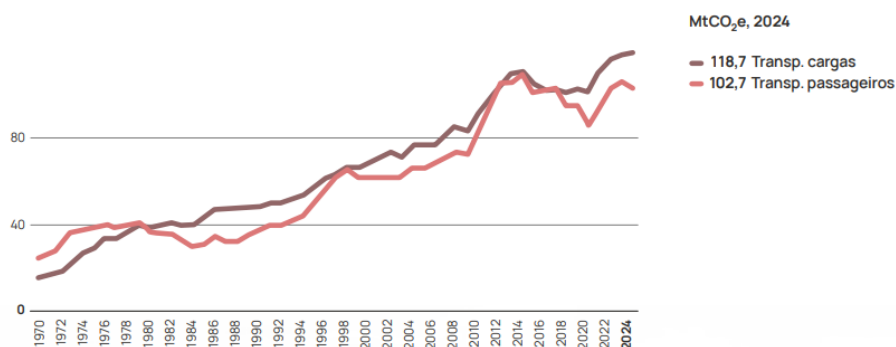


Figura 1 - Emissões no setor de transportes de cargas e passageiros [SEEG, 2026 e EPE, 2025].

Além das pressões ambientais, a dependência estrutural dos sistemas de transporte em relação aos combustíveis fósseis expõe economias inteiras a vulnerabilidades geopolíticas e financeiras recorrentes. A crise do petróleo de 1973, desencadeada por um embargo político entre os Estados Unidos e países-membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), evidenciou de forma dramática como oscilações no preço do barril podem desestabilizar economias e precipitar recessões generalizadas [FRED, 2026]. Mais recentemente, o Brasil enfrentou em 2021 a pior crise hídrica dos últimos 90 anos, que comprometeu a geração hidrelétrica e levou ao acionamento intensivo de usinas termelétricas, elevando o custo da energia e contribuindo para pressões

inflacionárias significativas. Em paralelo, conforme a figura 2, tensões geopolíticas recentes mantêm o mercado de petróleo em patamar elevado, com o preço do Brent se aproximando de 120 US\$/barril em 2026, reforçando a necessidade de diversificar a matriz energética e reduzir a dependência de combustíveis fósseis importados [FRED, 2026].

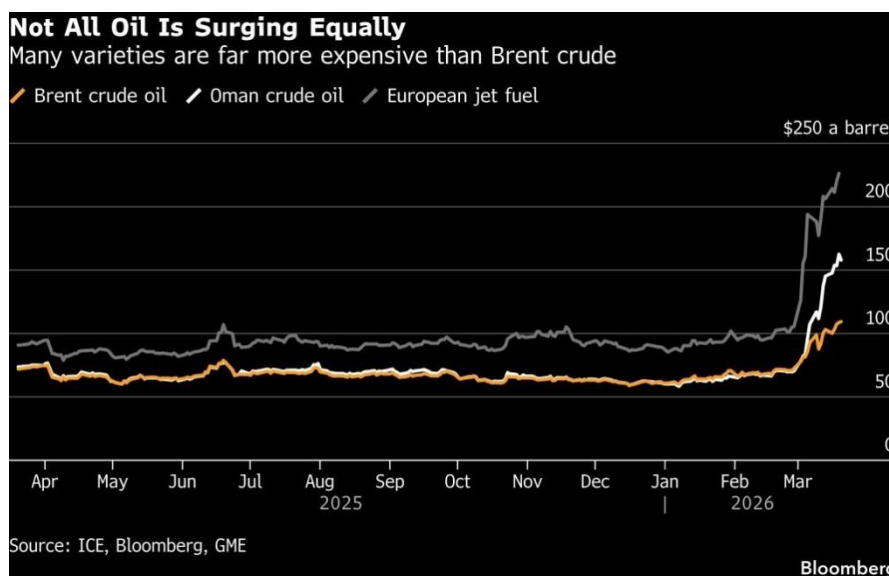


Figura 2 - Evolução recente do preço internacional do petróleo tipo Brent, destacando a tendência de alta em 2026 [FRED, 2026].

Os motores de combustão interna (MCI) ainda são o principal sistema de propulsão do transporte mundial, mas sua ampla utilização está fortemente associada à dependência de combustíveis fósseis, como gasolina e diesel, e às elevadas emissões de poluentes atmosféricos. O setor de transporte responde por parcela relevante das emissões globais de gases de efeito estufa, em especial no transporte rodoviário, além de consumir uma fração significativa da energia primária dos países industrializados, o que torna sua descarbonização um dos maiores desafios energéticos atuais [PINHO, 2023].

Do ponto de vista termodinâmico, o desempenho de um MCI pode ser analisado por meio de um balanço energético que distribui a energia química do combustível em diferentes “saídas”: trabalho útil no eixo, calor cedido pelo sistema de arrefecimento, energia rejeitada pelos gases de escapamento e demais perdas por atrito e radiação. Estudos experimentais em motores ciclo Otto operando com gasolina e etanol indicam eficiências térmicas máximas em torno de 30 a 32%, enquanto aproximadamente 33 a 35% da energia é dissipada pelos gases de escapamento e cerca de 16 a 25% é removida pelo sistema de refrigeração, dependendo da carga e da rotação. Isso significa que uma fração expressiva da energia do combustível não é convertida em trabalho mecânico e é perdida ao meio ambiente como calor residual [PINHO, 2023]. Esse calor residual, normalmente perdido para a atmosfera, representa uma oportunidade tecnológica para acionar processos endotérmicos, como a reforma a vapor do etanol integrada

ao escapamento. Nessa abordagem, parte da energia desperdiçada é convertida em entalpia química associada à produção de hidrogênio, com potencial para elevar a eficiência global do sistema propulsivo e reduzir emissões de CO₂ e outros poluentes [SALL et al., 2013 e TARTAKOVSKY et al., 2013].

Os impactos do modelo de mobilidade baseado em combustíveis fósseis se manifestam em duas dimensões principais. Na dimensão econômica, destacam-se a exposição à volatilidade dos preços internacionais do petróleo, a dependência de importações em países não produtores e a vulnerabilidade a choques geopolíticos, como os observados na crise do petróleo de 1973 e em crises recentes de oferta. Na dimensão ambiental, sobressaem a degradação da qualidade do ar urbano, o aumento da incidência de doenças respiratórias, o agravamento do efeito estufa e seus desdobramentos sobre o clima global [TORO INVESTIMENTOS].

Nesse cenário de pressões ambientais, incertezas no mercado de petróleo e necessidade de descarbonizar o transporte, o hidrogênio aplicado a motores de combustão interna emerge como alternativa tecnológica de grande relevância estratégica. Com isso, o etanol se destaca como uma matéria-prima particularmente relevante para a produção de hidrogênio, não apenas por ser um combustível renovável, mas também por apresentar vantagens logísticas e tecnológicas que favorecem sua aplicação em sistemas embarcados. Diferentemente do hidrogênio comprimido, o etanol é um líquido estável em condições ambiente, de fácil armazenamento, transporte e abastecimento, podendo utilizar infraestrutura já consolidada na cadeia de combustíveis líquidos, o que reduz significativamente as barreiras de implementação [SALL et al., 2013 e TARTAKOVSKY et al., 2013]. Ao permitir a produção de hidrogênio a partir de um combustível renovável amplamente disponível no Brasil, essa rota possibilita aumentar a eficiência global do sistema de propulsão, reduzir emissões de poluentes locais e de gases de efeito estufa, e, ao mesmo tempo, aproveitar a infraestrutura já existente de distribuição de etanol. O país, como um dos maiores produtores e exportadores mundiais de etanol, encontra-se em posição privilegiada para desenvolver e implementar em escala sistemas de reforma embarcada, o que confere ao presente trabalho relevância científica, tecnológica e industrial no contexto da transição energética em curso.

Ainda no contexto brasileiro, além dos aspectos tecnológicos, o arcabouço regulatório passou a favorecer explicitamente soluções de baixo carbono no transporte. A Lei nº 14.993/2024, conhecida como “Lei do Combustível do Futuro”, consolida o programa homônimo e estabelece metas para ampliar a participação de biocombustíveis e combustíveis sustentáveis na matriz de transportes, aumentando as faixas de mistura obrigatória de etanol a gasolina e de biodiesel ao diesel, e criando programas nacionais para diesel verde, combustível sustentável de aviação (SAF) e biometano. Essa legislação reforça o papel do Brasil como líder na transição energética e cria um ambiente institucional propício para o desenvolvimento de tecnologias que aproveitem melhores biocombustíveis já consolidados, como o etanol, em aplicações avançadas, incluindo a produção

de hidrogênio a bordo para uso em motores de combustão interna [BRASIL; MME, s.d., 2026].

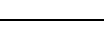
1.2. Motivação

1.2.1. O Hidrogênio como Vetor Energético

Diante dos desafios energéticos e ambientais associados ao uso intensivo de motores de combustão interna movidos a combustíveis fósseis, torna-se necessário buscar um vetor energético capaz de viabilizar um transporte de baixo carbono sem abandonar, de imediato, toda a infraestrutura veicular existente. Nesse contexto, o hidrogênio é apontado como um dos vetores energéticos mais promissores da transição para uma economia de baixo carbono, pois sua oxidação gera apenas água como subproduto e pode ocorrer tanto em motores quanto em células a combustível, com elevadas eficiências globais [PINHO, 2023].

Além de apresentar alta energia específica por unidade de massa e ampla versatilidade de conversão (energia térmica, mecânica ou elétrica), o hidrogênio pode ser obtido a partir de diversas rotas tecnológicas, classificadas por um “código de cores” que distingue, por exemplo, o hidrogênio cinza (reforma a vapor de gás natural sem captura de CO₂), o azul (reforma com captura e estocagem de carbono), o verde (eletrolise da água com energias renováveis) e o musgo (reforma catalítica de biocombustíveis, como o etanol), como mostrado na Tabela 1 [PINHO, 2023].

Tabela 1 - Classificação de cores do hidrogênio segundo matéria-prima e tecnologia de produção [PINHO, 2023].

COR	DESCRIÇÃO
	Hidrogênio Preto Produzido por gaseificação do carvão mineral (antracito) sem CCUS
	Hidrogênio Marrom Produzido por gaseificação do carvão mineral (hulha) sem CCUS
	Hidrogênio Cinza Produzido por reforma a vapor do gás natural, sem CCUS
	Hidrogênio Azul Produzido por reforma a vapor do gás natural (eventualmente, também de outro combustível fóssil), com CCUS
	Hidrogênio Turquesa Produzido por pirólise do metano, sem gerar CO ₂
	Hidrogênio Verde Produzido via eletrolise da água com energia de fontes renováveis (particularmente, energia eólica e solar)
	Hidrogênio Musgo Produzido por reforma catalítica, gaseificação de plásticos residuais ou Biodigestão anaeróbica de biomassa ou biocombustíveis, com ou sem CCUS
	Hidrogênio Rosa Produzido com fontes de energia nuclear
	Hidrogênio Branco Produzido por extração de hidrogênio natural ou geológico

Embora 99% da produção atual ainda seja de hidrogênio cinza, proveniente de combustíveis fósseis, o desenvolvimento de rotas renováveis é fundamental para que o uso do hidrogênio resulte, de fato, em redução das emissões globais de gases de efeito estufa. Nesse cenário, a reforma de etanol se destaca por

combinar uma matéria-prima renovável e amplamente disponível no Brasil com a possibilidade de integração térmica ao motor de combustão interna, posicionando o hidrogênio como elo central entre a infraestrutura automotiva existente e as metas de descarbonização traçadas em políticas como a Lei do Combustível do Futuro [PINHO, 2023].

1.2.2. O Etanol como Matéria-Prima para Produção de Hidrogênio

O etanol é um combustível renovável, considerado praticamente neutro em CO₂ ao longo do ciclo de vida e com elevado teor de hidrogênio em sua molécula, o que o torna um candidato natural para a produção de H₂ em aplicações de mobilidade. Além de não ser tóxico, o etanol pode ser armazenado e distribuído usando a infraestrutura já existente de combustíveis líquidos, podendo ser produzido em grande escala a partir de biomassa e resíduos de baixo custo [PINHO, 2023].

No contexto brasileiro, o etanol tem importância estratégica: o país figura entre os maiores produtores e exportadores do mundo, com forte crescimento recente da produção a partir do milho (20%) e um mercado maduro para a cana de açúcar (80%), o que reduz custos e aumenta a disponibilidade do combustível. Assim, a reforma a vapor de etanol permite converter esse biocombustível em uma mistura gasosa rica em hidrogênio, adequada para uso em células a combustível ou para enriquecimento da mistura em motores de combustão interna, combinando a vocação agrícola brasileira com a necessidade de descarbonizar o transporte [PINHO, 2023].

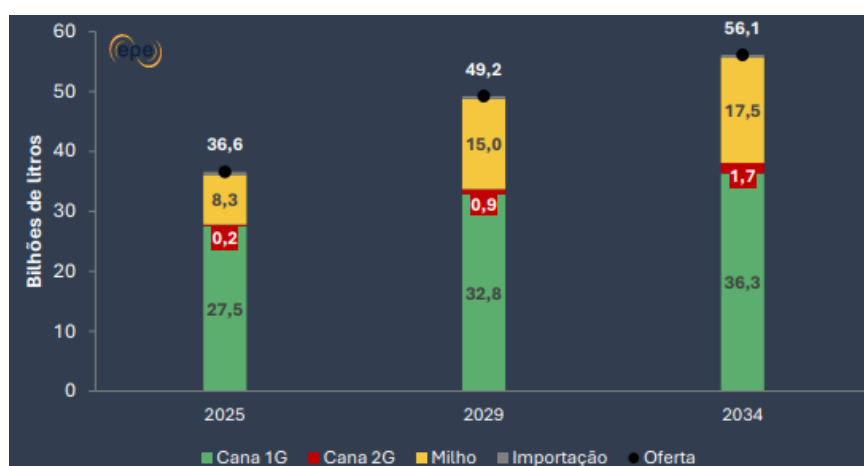


Figura 3 - Previsão de oferta de etanol a partir da cana e do milho entre 2025 e 2034 [EPE, 2024].

A Figura 3 indica que a oferta nacional de etanol tende a crescer ao longo do horizonte de 2025 a 2034, com participação cada vez mais relevante do etanol de milho em complemento à cana-de-açúcar. Isso reforça a disponibilidade futura da matéria-prima adotada neste trabalho e sustenta a relevância de tecnologias que utilizem etanol como vetor energético na mobilidade.

1.3. Objetivos

Dando continuidade ao estudo de Pinho (2023), que realizou a modelagem termodinâmica da reforma de etanol em hidrogênio para aplicação em células a combustível no setor de mobilidade, o presente trabalho tem como objetivo

principal desenvolver uma modelagem termodinâmica integrada de um sistema de reforma a vapor de etanol embarcado em motor de combustão interna, dedicado à geração a bordo de hidrogênio. Pretende-se analisar o aproveitamento do calor residual dos gases de escapamento para alimentar o processo endotérmico de reforma e avaliar os ganhos de eficiência e a redução de emissões decorrentes dessa integração, estabelecendo condições operacionais otimizadas que sejam compatíveis com as restrições térmicas e operacionais de motores veiculares reais.

Para tal, precisam ser atingidos os seguintes objetivos específicos:

- Modelar termodinamicamente, por meio da minimização da energia livre de Gibbs em ambiente MATLAB, as três principais rotas de reforma do etanol - reforma a vapor (SR), oxidação parcial (POX) e reforma autotérmica (ATR).
- Determinar a composição de equilíbrio dos gases produzidos (H_2 , CO , CO_2 e CH_4) em faixas representativas de temperatura (700 a 1400 K) e razões molares de reagentes, construindo mapas de rendimento que auxiliem na escolha das condições operacionais mais favoráveis à geração de hidrogênio para uso em motores.
- Definir e avaliar estratégias de integração térmica entre reformador e motor, analisando diferentes pontos de extração de calor dos gases de escapamento e o impacto dessa integração sobre o balanço energético global do sistema *on-board*.
- Analisar as implicações ambientais das rotas de reforma em termos de emissão de gases de efeito estufa, estabelecendo critérios de seleção que contemplem simultaneamente eficiência energética e desempenho ambiental.
- Avaliar a viabilidade do sistema integrado reformador-motor sob a ótica da primeira e da segunda leis da Termodinâmica, identificando irreversibilidades, quantificando o aproveitamento do calor residual e propondo estratégias de otimização do ciclo térmico global

1.4. Estrutura do Trabalho

O presente trabalho está organizado em seis capítulos principais, estruturados de forma a conduzir o leitor desde os fundamentos conceituais até a modelagem matemática, a implementação computacional, os resultados numéricos e as conclusões da pesquisa.

O primeiro capítulo, apresentado acima, contextualiza o problema, justifica a relevância do tema e estabelece os objetivos a serem alcançados.

O segundo capítulo é dedicado à revisão bibliográfica, onde são abordados em profundidade os tópicos fundamentais para a compreensão do trabalho: as formas de produção de hidrogênio e sua classificação, os princípios da recuperação termoquímica de calor, a química e a cinética das reações de reforma do etanol nas três rotas investigadas, as características e aplicações dos reatores

catalíticos de membrana, a descrição dos sistemas de reforma a bordo reportados na literatura, os princípios de funcionamento das células a combustível, e o método de minimização da energia livre de Gibbs como ferramenta de modelagem de equilíbrio químico.

O terceiro capítulo apresenta a metodologia e o modelo matemático adotado. São descritas em detalhes as equações que governam o equilíbrio termodinâmico do sistema, as relações utilizadas para o cálculo dos calores envolvidos nas diferentes etapas do processo e as equações que descrevem o desempenho do motor e da célula a combustível integrados ao reformador.

O quarto capítulo descreve a implementação numérica em MATLAB, apresentando a estrutura da rotina, o módulo de equilíbrio químico por minimização de Gibbs, os balanços térmicos e a organização dos casos de simulação.

O quinto capítulo apresenta e discute os resultados obtidos, com ênfase na produção de hidrogênio, no rendimento relativo, no balanço térmico e na energia elétrica equivalente associada ao H_2 produzido. O sexto capítulo sintetiza as conclusões do trabalho, aponta as limitações encontradas e sugere perspectivas para pesquisas futuras.

2. Revisão da literatura

2.1. Papel do Etanol na mobilidade

2.1.1. Etanol como biocombustível de baixa intensidade carbônica

Estudos recentes reforçam que o etanol é hoje um dos combustíveis líquidos de menor intensidade de carbono disponíveis em escala, com potencial de se aproximar de emissões líquidas nulas até meados do século. No contexto do Programa Mover, os valores adotados neste trabalho indicam intensidade de carbono de 87,40 gCO₂e/MJ para a Gasolina A, enquanto o etanol anidro e o hidratado apresentam valores próximos de 22 gCO₂e/MJ, o que corresponde a cerca de um quarto da intensidade da gasolina convencional. Essa diferença evidencia o etanol como biocombustível de baixa intensidade carbônica e reforça sua relevância como rota renovável para aplicações em mobilidade e produção de hidrogênio [CNPE, 2025].

Tabela 2 - Intensidade de carbono da gasolina A, gasolina C e etanol (anidro e hidratado) no Brasil em 2024, segundo o Programa Mover [CNPE, 2025].

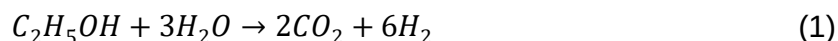
	2022	2024	2027
Etanol Anidro	22,26	22,39	22,04
Etanol Hidratado	22,65	22,73	22,30
Gasolina A	87,40	87,40	87,40
Gasolina C(E27/E30)	73,61	73,78	72,45

Do ponto de vista comparativo, os dados utilizados ao longo do trabalho mostram que o etanol mantém vantagem ambiental significativa em relação à gasolina, tanto no cenário normativo brasileiro quanto nas análises de desempenho termodinâmico desenvolvidas nesta pesquisa. Essa condição é particularmente importante em cenários em que a eletricidade ainda possui alta participação de fontes fósseis, pois o uso de veículos elétricos pode não representar, em todos os contextos, reduções de emissões tão expressivas quanto o emprego de biocombustíveis de menor intensidade de carbono [CNPE, 2025].

2.1.2. Etanol como portador de hidrogênio

Nas últimas décadas, o etanol deixou de ser visto apenas como um biocombustível para motores convencionais e passou a ser estudado de forma intensa como insumo renovável para produção de hidrogênio, tanto em sistemas estacionários quanto em aplicações embarcadas veiculares. Entre os alcoóis de origem renovável, a literatura recente aponta o etanol como um dos mais atrativos, em função do elevado conteúdo energético, menor toxicidade em comparação a outros combustíveis e da cadeia logística já consolidada em países produtores. Assim, os processos de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica de etanol surgem como rotas tecnicamente maduras para obtenção de hidrogênio de baixo carbono [FREITAS et al., 2023].

Do ponto de vista estequiométrico, a rota de reforma a vapor evidencia o papel do etanol como portador de hidrogênio [ELECTROCHEMICAL PROMOTION FOR HYDROGEN PRODUCTION]:



Nessa reação global, um mol de etanol, combinado com três mols de água, gera seis mols de hidrogênio, o que reforça a atratividade do etanol como meio líquido para transporte de H_2 em aplicações de mobilidade [ELECTROCHEMICAL PROMOTION FOR HYDROGEN PRODUCTION].

A Tabela 3 apresenta as principais rotas globais da reforma do etanol, reunindo as expressões estequiométricas mais usadas na literatura para representar a conversão do combustível em hidrogênio e em espécies gasosas de interesse. De forma geral, ela permite comparar, de maneira simplificada, o comportamento da reforma a vapor, da oxidação parcial e da reforma autotérmica, servindo como base para a análise termodinâmica desenvolvida neste trabalho [ELECTROCHEMICAL PROMOTION FOR HYDROGEN PRODUCTION].

Tabela 3 - Oxidação parcial do etanol [ELECTROCHEMICAL PROMOTION FOR HYDROGEN PRODUCTION].

Temperatura (°C)	Reator	Catalisador	O ₂ /EtOH (mol%)	Conversão de EtOH (%)	S _{H2} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO2} (%)
630	Reator periférico	Pd(1%)Al ₂ O ₃	1:1	100	60	50	-
630	Reator periférico	Pt(1%)Al ₂ O ₃	1:1	100	58	50	-
630	Reator periférico	Ru(1%)Al ₂ O ₃	1:1	100	67	50	-
630	Reator periférico	Rh(1%)Al ₂ O ₃	1:1	100	72	50	-
500	Reator de leito fixo	Ni(13%)La ₂ O ₃	0,6:1	100	94	43	60
550	Reator de leito fixo	Ni(13%)La ₂ O ₃	0,6:1	100	94	53	60
600	Reator de leito fixo	Ni(13%)La ₂ O ₃	0,6:1	100	94	60	58
650	Reator de leito fixo	Ni(13%)La ₂ O ₃	0,6:1	100	97	30	58
650	Reator de leito fixo	1% Pt/Al ₂ O ₃ R20	1:1	38	18	-	-
650	Reator de leito fixo	1% Pt/Al ₂ O ₃ revestido com R20	1:1	28	35	-	-
420	reator de quartzo em forma de U	CuO/Ce-Al ₂ O ₃ /cordierita	0,3:1	34.7	1.6	7.9	10.4
420	reator de quartzo em forma de U	CuO/Ce-Al ₂ O ₃ /cordierita	0,5:1	51.3	2.2	13.0	15.2
420	reator de quartzo em forma de U	CuO/Ce-Al ₂ O ₃ /cordierita	0,8:1	78.3	2.7	18.8	17.4
570	reator de quartzo em forma de U	CuO/Ce-Al ₂ O ₃ /cordierita	1:1	42.8	7.0	39.6	1.0
620	reator de quartzo em forma de U	CuO/Ce-Al ₂ O ₃ /cordierita	1:1	73.4	7.3	40.9	1.0
720	reator de quartzo em forma de U	CuO/Ce-Al ₂ O ₃ /cordierita	1:1	78.4	7.9	41.9	1.7
770	reator de quartzo em forma de U	CuO/Ce-Al ₂ O ₃ /cordierita	1:1	90.9	10.0	43.2	2.6
770	reator de quartzo em forma de U	CuO/Ce-Al ₂ O ₃ /cordierita	1:1	96.3	11.5	42.4	1.3
600 - 750	Reator de leito fixo de vidro de quartzo	CoAlZnSG	0,75	-	78-80	75-78	23-19
600 - 750	Reator de leito fixo de vidro de quartzo	NiAlZnSG	0,75	-	90-85	79-80	21-17
600 - 750	Reator de leito fixo de vidro de quartzo	CoAlZnCM	0,75	-	80-88	62-80	16-12
600 - 750	Reator de leito fixo de vidro de quartzo	NiAlZnCM	0,75	-	82-95	76-88	12-9

Observa-se que a escolha do reator e do catalisador influencia diretamente tanto a conversão de EtOH quanto a distribuição entre H_2 , CO e CO_2 no reformado, com diferenças marcantes entre reatores periféricos, de leito fixo e em forma de U. Em termos gerais, sistemas mais favoráveis à reforma completa tendem a apresentar maior conversão de etanol e maiores frações de H_2 e CO_2 , enquanto condições menos adequadas favorecem a presença de CO e outras espécies intermediárias, evidenciando a importância do controle de temperatura, da razão de alimentação e da atividade catalítica [ELECTROCHEMICAL PROMOTION FOR HYDROGEN PRODUCTION].

Do ponto de vista catalítico e de engenharia de reatores, trabalhos recentes relatam avanços significativos em materiais e configurações que aumentam a eficiência e a seletividade da reforma do etanol. Catalisadores do tipo $NiCaO_x$ suportados em NaCl, por exemplo, têm apresentado conversão praticamente completa do etanol e rendimentos de hidrogênio próximos de 100% na faixa de 650-700 °C, mantendo atividade após ciclos de regeneração, o que é crucial para operação contínua em ambiente automotivo. Esses resultados, associados ao uso de reatores de membrana que combinam reação e separação em um único

estágio, indicam que o etanol pode desempenhar o papel de portador líquido de hidrogênio renovável, permitindo gerar H_2 a bordo em temperaturas próximas às já disponíveis nos gases de escape de motores de combustão interna [HU et al., 2024].

2.1.3. Hidrogênio em biorefinarias de cana-de-açúcar

Estudos recentes mostram que a expansão do uso do etanol na mobilidade está diretamente ligada à evolução das biorefinarias de cana-de-açúcar, que deixam de produzir apenas açúcar, etanol e eletricidade para incorporar combustíveis avançados como o hidrogênio. Em particular, trabalhos de análise técnico-econômica da produção de H_2 em biorefinarias brasileiras avaliam diferentes rotas de conversão de correntes da cana - por exemplo, etanol, bagaço ou frações residuais - em hidrogênio de baixo carbono integrado à planta sucroenergética. Esses estudos constroem fluxogramas de processo completos e calculam indicadores como investimento de capital, custo mínimo de hidrogênio, valor presente líquido (VPL) e taxa interna de retorno (TIR), permitindo comparar cenários de biorefinarias convencionais com configurações que incluem unidades de H_2 [WANG et al., 2025].

De forma geral, os resultados apontam que a integração da produção de hidrogênio em biorefinarias de cana aumenta o CAPEX e a complexidade de operação, conforme a figura 4, mas pode melhorar a rentabilidade global quando o H_2 é valorizado como produto de maior valor agregado ou utilizado internamente para substituir combustíveis fósseis em caldeiras e processos auxiliares. Em cenários alinhados à transição energética, com políticas de descarbonização mais rígidas e remuneração por redução de emissões, o hidrogênio derivado da cana tende a se tornar competitivo frente a rotas fósseis, reforçando o papel da cadeia sucroenergética brasileira como fornecedora de vetores energéticos de baixo carbono [WANG et al., 2025].

Para o contexto deste trabalho, esses resultados são relevantes porque estabelecem um elo entre a produção de hidrogênio em larga escala, a partir da biomassa de cana, e o uso do etanol como portador de hidrogênio em aplicações embarcadas. Enquanto as análises técnico-econômicas em biorefinarias avaliam a viabilidade de gerar H_2 na “ponta industrial” da cadeia, a presente pesquisa foca na conversão termoquímica do etanol a bordo de veículos, via reforma a vapor integrada ao motor de combustão interna, como uma forma de aproveitar essa mesma base sucroenergética para descarbonizar o transporte sem substituir imediatamente a infraestrutura veicular existente [WANG et al., 2025].

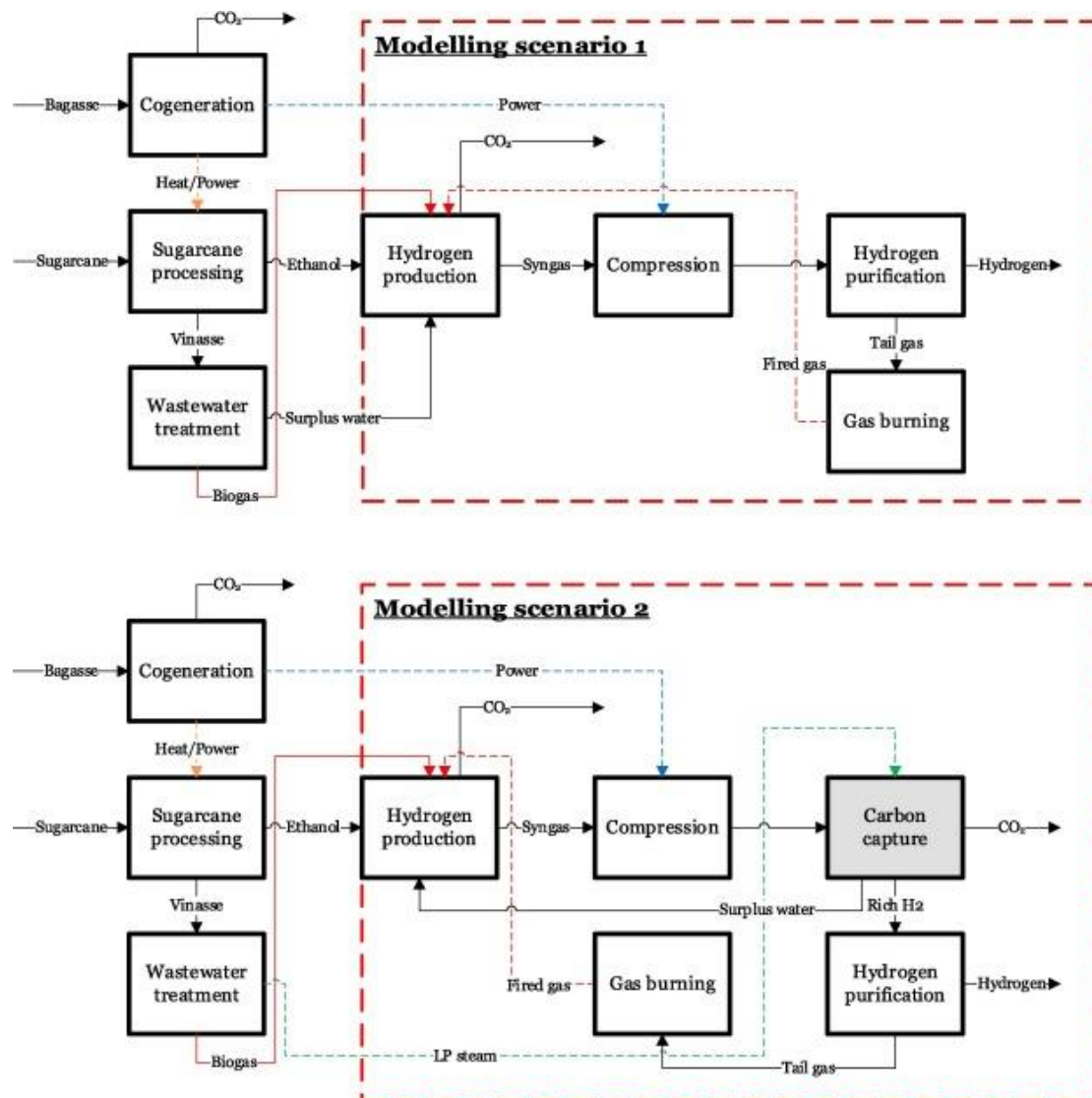


Figura 4 - Esquema simplificado de biorefinaria de cana-de-açúcar integrada à produção de hidrogênio [WANG et al., 2025].

2.1.4. Integração com motores de combustão interna e recuperação termoquímica

Quando acoplada a motores de combustão interna, a reforma de etanol se encaixa no conceito de recuperação termoquímica, em que parte do calor normalmente rejeitado no escapamento é convertido em energia química adicional sob a forma de um gás rico em hidrogênio. Nessa abordagem, a combinação entre rotas de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica permite ajustar o balanço térmico do sistema, aproximando o processo de condições quase termoneutras e facilitando a integração com o motor sem penalizar de forma relevante a durabilidade ou o desempenho global do *trêm de força* [FREITAS et al., 2023].

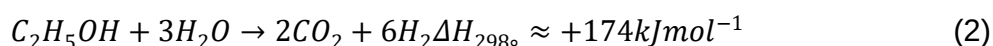
Estudos voltados à escala automotiva mostram que reformadores compactos, projetados com baixa inércia térmica e instalados ao longo da linha de escapamento, conseguem aproveitar o calor residual para converter etanol em uma mistura gasosa com alto teor de H₂, resultando em ganhos de eficiência energética e redução de emissões quando comparados à operação com

combustíveis fósseis puros. Esses trabalhos enfatizam a necessidade de catalisadores ativos em temperaturas moderadas, com resistência à formação de coque (carbono sólido) e boa estabilidade em regime transiente, reforçando a viabilidade técnica de empregar o etanol como meio para produzir hidrogênio a bordo [FREITAS et al., 2023].

2.2. Reforma do etanol

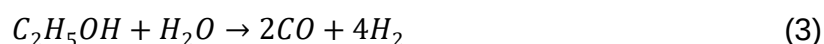
2.2.1. Rotas de reforma

A literatura sobre reforma de etanol costuma representar as rotas principais por um conjunto de reações globais simplificadas, que capturam o balanço estequiométrico e o caráter termoquímico de cada via. No caso da reforma a vapor (*Steam Reforming* - SR), a reação global mais frequentemente utilizada é [TARTAKOVSKY et al., 2018]:

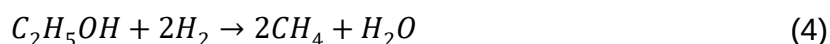


evidenciando o caráter fortemente endotérmico do processo e o elevado rendimento teórico de hidrogênio (seis mols de H_2 por mol de etanol) [TARTAKOVSKY et al., 2018].

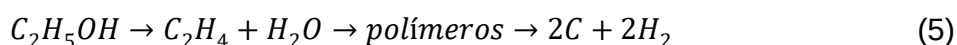
Em condições de suprimento insuficiente de vapor, a literatura indica que a reação global tende a se aproximar de [PINHO, 2023]:



com maior formação de CO e menor produção de H_2 , além de maior propensão à deposição de carbono sólido nos catalisadores. Em paralelo, rotas paralelas como a metanação [PINHO, 2023]:



e a desidratação do etanol a etileno seguida de polimerização



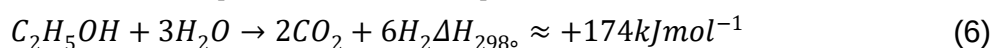
são frequentemente mencionadas como mecanismos indesejados que consomem H_2 e favorecem a formação de coque [PINHO, 2023].

Diversos estudos termodinâmicos baseados em minimização da energia livre de Gibbs mostram que a reforma a vapor de etanol apresenta forte dependência da temperatura e da razão vapor/etanol (S/E), com faixas bem definidas em que se conciliam alto teor de H_2 , baixa formação de subprodutos e demanda energética viável. Trabalhos clássicos e recentes apontam que temperaturas entre aproximadamente 850 e 900 K, com razões S/E elevadas (tipicamente ≥ 3), maximizam o rendimento de H_2 e reduzem a formação de coque, enquanto temperaturas muito baixas ou razões S/E próximas da estequiometria favorecem a formação de CH_4 e carbono sólido [TARTAKOVSKY, 2013 e WANG et al., 2025].

Na rota de oxidação parcial (POX), as reações globais consideram a combinação de combustão parcial e reforma, com produção simultânea de H_2 e CO, a partir de razões oxigênio/etanol (O/E) subestequiométricas. Já a reforma

autotérmica (ATR) é descrita como uma combinação controlada de SR e POX, em que a quantidade de oxigênio é ajustada para que o calor liberado na oxidação parcial compense a endotermia da reforma a vapor, permitindo operar o reator em condições próximas da termoneutralidade. Essas faixas de operação discutidas na literatura servem de base para a definição das condições de simulação e análise termodinâmica adotadas neste trabalho [TARTAKOVSKY, 2013 e WANG et al., 2025].

A reforma a vapor de etanol (Ethanol Steam Reforming - ESR) é, em termos globais, descrita pela Equação 2, amplamente reportada na literatura como fortemente endotérmica [WANG et al., 2025].



Em comparação com outras rotas termoquímicas (oxidação parcial e reforma autotérmica), a ESR apresenta maior rendimento de hidrogênio e melhor eficiência energética, desde que operada em temperaturas típicas entre 600 e 800 °C e com razões vapor/etanol iguais ou superiores a 3, condições em que se minimiza a formação de subprodutos carbonosos e hidrocarbonetos leves. Revisões recentes destacam que o etanol é um portador de hidrogênio particularmente atrativo para essa rota por combinar alta fração mássica de hidrogênio, origem renovável e possibilidade de utilizar diretamente bioetanol diluído, reduzindo etapas de purificação antes da reforma [SANCHEZ et al., 2020 e DENG et al., 2023].

Do ponto de vista de mecanismo, a ESR envolve etapas de desidrogenação do etanol a acetaldeído, reforma de intermediários oxigenados, reação water-gas shift e reações paralelas de desidratação e decomposição que podem gerar etileno, metano e, por fim, depósitos de carbono (coque) sobre o catalisador. Estudos de Sanchez et al. (2020) mostram que impurezas típicas do bioetanol - como álcoois superiores (fusel), ácido acético, ésteres e compostos sulfurados - tendem a reduzir o rendimento de H_2 por favorecerem a formação de coque e modificarem a acidez/basicidade da superfície catalítica, enquanto impurezas minoritárias como aldeídos, metanol e algumas aminas podem aumentar o rendimento de hidrogênio se o catalisador for adequadamente projetado. Esses trabalhos ainda enfatizam que o controle dessas impurezas na cadeia de produção do bioetanol, aliado ao uso de catalisadores bimetálicos suportados em óxidos com alta capacidade de armazenamento de oxigênio (como CeO_2 - ZrO_2), é fundamental para manter alta conversão e estabilidade em operação prolongada [SANCHEZ et al., 2020 e DENG et al., 2023].

2.2.2. Catálise e faixas de operação na literatura

No campo da catálise, trabalhos recentes mostram avanços importantes na reforma a vapor com catalisadores de níquel modificados, buscando conciliar baixo custo, alta atividade e resistência à desativação. Por exemplo, catalisadores $NiCaO_x/NaCl$ desenvolvidos em 2024 alcançaram conversão completa de etanol e rendimentos de hidrogênio próximos de 100% em 650-700 °C, mantendo

desempenho estável por 50 h após ciclos de regeneração, graças à combinação entre o suporte salino (NaCl), que facilita a adsorção/ativação do etanol, e a presença de CaO, que melhora a basicidade superficial e limita a formação de coque. Em paralelo, estudos com catalisadores de Co/ α -Al₂O₃ e Ni suportado em minerais naturais, como sepiolita, também têm mostrado altas seletividades a H₂ (em torno de 5,5 mol H₂/mol etanol) e boa estabilidade, reforçando o potencial de catalisadores de metais não nobres em larga escala [DENG et al., 2023, HU et al., 2024 e ARGYRIOU et al., 2023].

Além da seleção do metal ativo, o suporte desempenha papel crucial na ESR, pois sua acidez e basicidade controlam o balanço entre rotas desejadas (desidrogenação/reforma) e indesejadas (desidratação e coque). Estudos cinéticos recentes com Ni/sepiolita mostram que superfícies mais básicas favorecem a desidrogenação do etanol e a reforma de intermediários, enquanto superfícies mais ácidas promovem a desidratação a etileno, seguida de polimerização e formação de carbono sólido. Revisões abrangentes sobre reforma de etanol enfatizam que a distribuição e força de sítios ácidos/básicos, bem como a dispersão do metal, determinam não apenas o rendimento de hidrogênio, mas também a velocidade de desativação por coque, o que é particularmente crítico em aplicações embarcadas que exigem longa vida útil sem manutenção frequente [ARGYRIOU et al., 2023 e GUERRERO, 2014].

Em termos termoenergéticos, estudos de equilíbrio químico por minimização da energia livre de Gibbs mostram que a reforma a vapor de etanol apresenta forte dependência da temperatura e da razão água/etanol, havendo faixas bem definidas em que se conciliam alto teor de H₂ com consumo de energia viável para aplicações embarcadas.

Quando se compara a ESR, figura 5, com outras rotas de reforma de etanol, como a reforma seca (com CO₂) e a reforma autotérmica (combinação de vapor e oxigênio), estudos termodinâmicos mostram que a reforma a vapor isolada oferece maior recuperação termoquímica moderada e menor tendência à formação rápida de coque, embora exija suprimento de calor externo significativo. A reforma autotérmica, por outro lado, permite operar próxima de condições termoneutras ao combinar a exoterma da oxidação parcial com a endotermia da reforma a vapor, reduzindo a necessidade de integração térmica, mas aumentando a complexidade de controle e a formação de CO, o que pode ser crítico em aplicações com células a combustível. Revisões sobre reforming em motores de combustão ressaltam que, para etanol, a ESR e a reforma autotérmica são as rotas mais promissoras do ponto de vista de recuperação termoquímica e integração com motores, enquanto a reforma seca tende a ser mais suscetível a coque e menos adequada para sistemas embarcados compactos [FENG et al., 2023].

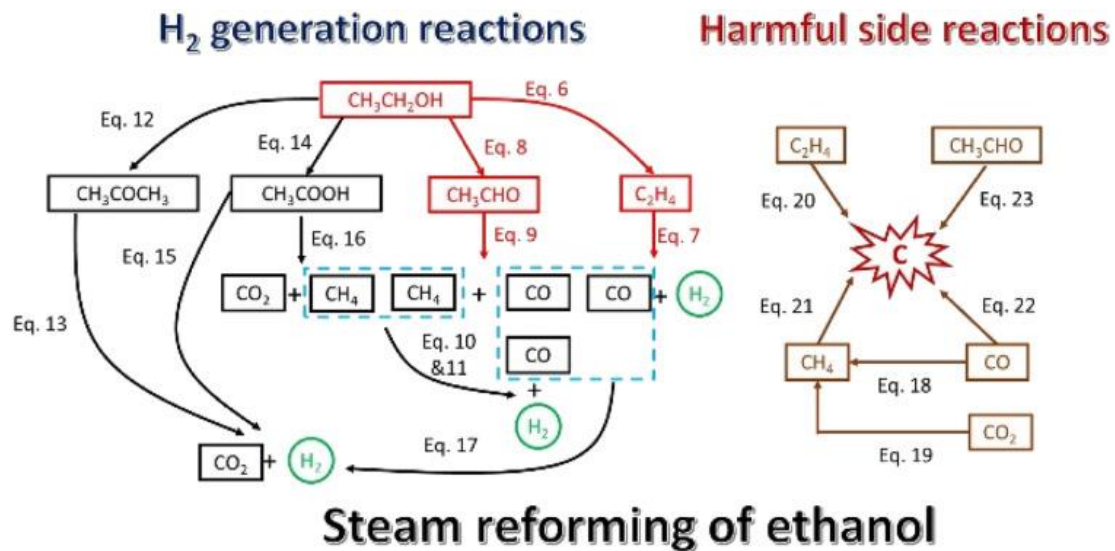


Figura 5 - Ethanol Steam Reforming - ESR [FENG et al., 2023].

2.2.3. Modelagem dinâmica fenomenológica da reforma a vapor de etanol

A modelagem dinâmica de base fenomenológica para a reforma a vapor de etanol busca representar explicitamente os fenômenos físicos e químicos que ocorrem no interior do reformador, em vez de assumir diretamente o equilíbrio termodinâmico. Nesse tipo de modelo, são escritos balanços de massa e energia para cada seção do reator, incluindo termos de convecção, difusão, reação química e, quando aplicável, permeação através de membranas seletivas de hidrogênio. A cinética é descrita por um conjunto de reações globais ou elementares (como reforma a vapor, reação *water-gas shift* e eventuais reações de cracking ou metanação), com constantes cinéticas determinadas a partir de dados experimentais ou de literatura [ARCILA-OSORIO et al., 2026].

O trabalho de Arcila-Osorio *et al.* (2026) insere-se nessa linha ao propor um modelo dinâmico não linear para um reformador de etanol voltado à produção de hidrogênio, conforme a figura 6, formulado por equações diferenciais que descrevem a evolução temporal das concentrações e das temperaturas ao longo do reator. Esse modelo permite simular não apenas o estado estacionário, mas também a resposta do sistema a perturbações de entrada, como variações de vazão, composição de alimentação ou temperatura, o que é essencial para estudos de partida, desligamento e estratégias de controle. Além disso, o artigo enfatiza a importância da validação com dados experimentais de um protótipo real, o que confere maior confiabilidade às previsões do modelo em condições operacionais práticas [ARCILA-OSORIO et al., 2026].

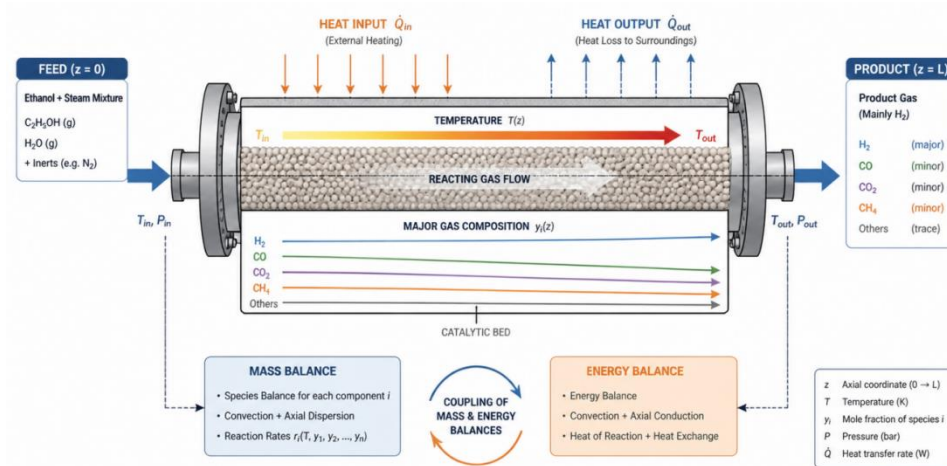


Figura 6 - Representação esquemática de um reformador de etanol a vapor (ESR) [ARCILA-OSORIO et al., 2026].

Do ponto de vista de aplicação, modelos fenomenológicos dinâmicos como esse são particularmente úteis no dimensionamento e otimização de reformadores integrados a células a combustível, pois permitem avaliar a influência de parâmetros de projeto (comprimento do leito, configuração de escoamento, presença de estágios de separação) e de operação (razão vapor/etanol, temperatura, pressão) sobre a conversão de etanol, a pureza do hidrogênio e a estabilidade do processo. Também fornecem uma base consistente para o desenvolvimento de sistemas de controle avançados, capazes de manter o reformador em faixas de operação seguras e eficientes, frente a variações de carga e de condições de alimentação, o que é crucial em aplicações automotivas e de mobilidade [ARCILA-OSORIO et al., 2026].

2.3. Produção de hidrogênio de alta pureza por reforma a vapor de etanol em reator de membrana

Um avanço relevante na literatura sobre reforma a vapor de etanol (*Ethanol Steam Reforming*, ESR) é o estudo recente dedicado à produção de hidrogênio de alta pureza em reator de membrana catalítica assistido a vácuo. Nesse trabalho, a reação de reforma ocorre em um leito catalítico convencional, ao mesmo tempo em que o hidrogênio é removido seletivamente através de uma membrana de paládio, operada com baixa pressão no lado do permeado. A combinação entre cinética heterogênea e separação seletiva desloca o equilíbrio das reações de reforma e da reação deslocamento água-gás (*Water-Gas Shift*, WGS), permitindo obter correntes de H_2 com alto grau de pureza diretamente no reator, mesmo em condições nas quais um reator de leito fixo tradicional apresentaria limitação termodinâmica [VALECILLOS et al., 2026].

O modelo proposto pelos autores é formulado como um reator de membrana de escoamento em regime permanente, conforme a figura 7, no qual os balanços molares de cada espécie no lado do retentado consideram simultaneamente as taxas de reação superficial e os fluxos de permeação de hidrogênio através da membrana. A cinética global da reforma de etanol é descrita

por um conjunto de equações diferenciais ordinárias ao longo da direção axial do reator, acopladas a uma lei de permeação para o hidrogênio tipicamente baseada na lei de Sieverts, em que o fluxo é proporcional à diferença entre as raízes quadradas das pressões parciais de H_2 nos lados de retentado e permeado. Dessa forma, a remoção contínua de hidrogênio reduz a pressão parcial desse componente na zona reacional, aumentando a conversão de etanol e a seletividade global a H_2 em comparação com configurações sem membrana [VALECILLOS et al., 2026].

No estudo, são avaliados diferentes cenários operacionais, variando-se temperatura de reação, razão vapor/etanol (S/E) e pressão no lado do permeado. Os resultados indicam que temperaturas mais elevadas favorecem a taxa global de reforma e aumentam o fluxo de hidrogênio permeado, enquanto razões S/E superiores à estequiométrica contribuem para reduzir a formação de coque e de subprodutos carbonáceos, mantendo alta seletividade para H_2 . Adicionalmente, a operação do lado de permeado sob vácuo acentua o gradiente de potencial químico para o hidrogênio, permitindo alcançar níveis de pureza próximos de 100% no permeado, sem necessidade de etapas externas de purificação complexas [VALECILLOS et al., 2026].

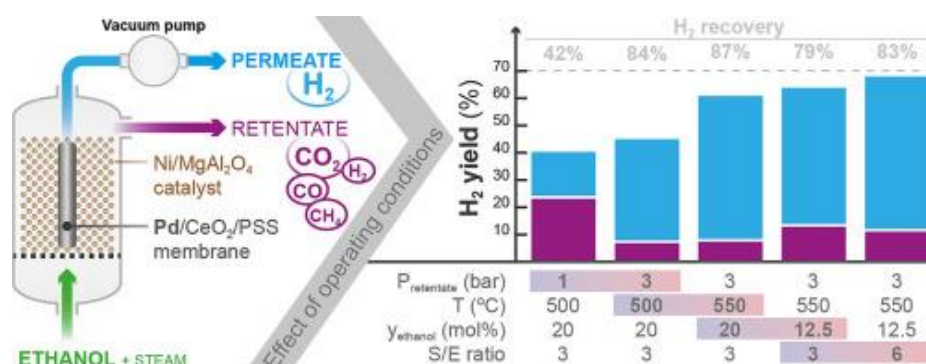


Figura 7 - Influência das condições operacionais na produção de hidrogênio em reator de membrana para reforma a vapor de etanol [VALECILLOS, 2026]

Embora o presente trabalho adote uma abordagem termodinâmica baseada na minimização da energia livre de Gibbs para estimar as composições de equilíbrio na reforma de etanol, as tendências obtidas no estudo de reator de membrana reforçam os resultados encontrados aqui. Em especial, confirma-se que a operação em altas temperaturas e com elevadas razões S/E é favorável à maximização da produção de hidrogênio, e que a remoção seletiva de H_2 durante a reação é uma estratégia eficiente para superar limitações de equilíbrio, aspecto que pode ser considerado em desenvolvimentos futuros de sistemas *on-board* para motores de combustão interna [VALECILLOS et al., 2026]. Reatores de membrana catalítica (Catalytic Membrane Reactors - CMR) têm sido estudados como alternativa para produzir hidrogênio de alta pureza a partir da reforma a vapor de etanol, integrando em um único equipamento as funções de reação e separação. Nessa configuração, o etanol e o vapor de água escoam por um leito catalítico, enquanto uma membrana seletiva a hidrogênio (tipicamente de Pd ou ligas Pd-Ag) permite a permeação preferencial de H_2 para o lado do permeado, operado em baixa pressão ou sob vácuo [HEDAYATI, A. et al., 2009 e GUERRERO, 2014].

Modelos estacionários de CMR costumam formular balanços molares para cada espécie no lado do retentado, acoplando as taxas de reação heterogênea (reforma a vapor, reação water-gas shift e reações paralelas) aos fluxos de permeação de H_2 através da membrana, frequentemente descritos por leis do tipo Sieverts, em que o fluxo é proporcional à diferença entre as raízes quadradas das pressões parciais de hidrogênio nos lados de retentado e permeado. Essa remoção contínua de H_2 reduz a pressão parcial do componente na zona reacional, deslocando o equilíbrio no sentido dos produtos e permitindo alcançar conversões de etanol e seletividades a hidrogênio superiores às obtidas em reatores de leito fixo convencionais, sob as mesmas condições de temperatura e razão vapor/etanol [SMEN, 2025, HEDAYATI, A. et al., 2009 e GUERRERO, 2014].

Estudos recentes para reforma a vapor de etanol em CMR assistidos a vácuo mostram que temperaturas elevadas (tipicamente acima de 600-650 °C) e razões S/E superiores à estequiométrica favorecem simultaneamente altas taxas de reforma, elevada pureza do hidrogênio permeado (próxima de 100%) e mitigação de deposição de coque. A operação do lado do permeado sob vácuo aumenta o gradiente de potencial químico de H_2 através da membrana, elevando o fluxo permeado e permitindo a obtenção de correntes de H_2 de alta pureza diretamente no reator, sem necessidade de etapas externas de purificação complexas [HEDAYATI, A. et al., 2009].

Embora o presente trabalho adote um modelo termodinâmico baseado em minimização da energia livre de Gibbs para estimar composições de equilíbrio, os resultados reportados na literatura para CMR reforçam as tendências aqui consideradas: operação em altas temperaturas, razões S/E elevadas e remoção seletiva de H_2 durante a reação são estratégias eficazes para maximizar a produção de hidrogênio e superar limitações de equilíbrio, configurando os reatores de membrana como uma rota promissora para futuras aplicações embarcadas acopladas a motores de combustão interna ou a células a combustível [HEDAYATI, A. et al., 2009 e GUERRERO, 2014].

2.4. Aplicação da reforma embarcada

A reforma embarcada consiste em converter o etanol em uma mistura gasosa rica em hidrogênio diretamente a bordo do veículo, utilizando o calor dos gases de escapamento para acionar reações endotérmicas de reforma em um reator integrado à linha de exaustão. Essa abordagem se enquadra no conceito de recuperação termoquímica (TCR), em que parte da energia normalmente desperdiçada no escapamento é “armazenada” sob a forma de entalpia química adicional no reformado, que passa a ter maior poder calorífico efetivo e melhor inflamabilidade em comparação ao combustível líquido original. Em vez de transportar hidrogênio comprimido, o veículo utiliza um único combustível líquido (etanol) e gera, em tempo real, um gás rico em H_2 e CO (reformado), que pode ser enviado ao motor de combustão interna ou a uma célula a combustível,

reduzindo emissões e aumentando a eficiência do trem de força [PINHO, 2023 e TARTAKOVSKY et al., 2018].

Trabalhos de referência em escala automotiva mostram a viabilidade prática da reforma embarcada de etanol. Sall et al., 2013, desenvolveram e testaram diferentes arquiteturas de reformadores de etanol acionados exclusivamente pelo calor de exaustão de um motor V8, empregando catalisadores Cu-Ni capazes de realizar reforma em baixas temperaturas ($\approx 300\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$) sem necessidade de água suplementar. A evolução de projeto levou a um reformador do tipo “shoebox”, com tubos verticais preenchidos por catalisador incorporado em mídias metálicas fibrosas, que atingiu conversões elevadas, baixa massa térmica e pressão estável no lado do combustível em mais de 500 h de operação, demonstrando que é possível empregar reformadores compactos e duráveis em aplicações veiculares com E85 ou etanol. Os autores destacam que reformar apenas 25-50% do etanol já é suficiente para habilitar combustão altamente diluída no motor, com ganhos de economia e emissões similares aos obtidos em motores alimentados com reformado de metanol [SALL et al., 2013 e TARTAKOVSKY et al., 2018].

Em motores a gasolina de injeção direta, a reforma embarcada aparece na literatura sob o conceito de “exhaust gas fuel reforming” ou “reformed exhaust gas recirculation” (REGR), em que o combustível é misturado ao gás de escapamento quente e passado por um leito catalítico no próprio escapamento. Estudos experimentais com um protótipo de reformador em escala real integrado a um motor GDI multicilindro mostraram que o REGR pode aumentar a eficiência térmica do motor em até cerca de 8-9% e reduzir emissões de NOx em até aproximadamente 96%, além de diminuir significativamente número e massa de material particulado em comparação com EGR convencional. Nessas condições, o processo de reforma é globalmente endotérmico quando a temperatura dos gases de escapamento supera cerca de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, e a entalpia do combustível reformado chega a aumentar em torno de 21%, evidenciando a recuperação termoquímica efetiva da energia residual do motor [PINHO, 2023].

Do ponto de vista conceitual, revisões recentes sobre “fuel reforming in internal combustion engines” sistematizam o papel da reforma embarcada (TCR) como uma rota promissora de recuperação de calor em motores, especialmente quando se utiliza metanol e etanol. Esses trabalhos destacam que a reforma a vapor oferece grau moderado de recuperação termoquímica e é aplicável a combustíveis oxigenados leves, enquanto rotas com ar (oxidação parcial e ATR) reduzem a recuperação, mas facilitam o uso de combustíveis mais pesados; já a reforma seca (com CO_2) tem alto potencial de recuperação, porém é fortemente propensa à formação rápida de coque. Análises termodinâmicas e de simulação discutidas nessas revisões mostram que, para motores com TCR, ganhos de eficiência de alguns pontos percentuais são alcançados pela combinação de recuperação de calor de exaustão, aumento do poder calorífico do combustível reformado e possibilidade de combustão mais pobre, com impactos diretos na redução de NOx, CO e HC.

Mais recentemente, análises cinéticas e de projeto de reformadores voltados especificamente à recuperação de calor de motores reforçaram os desafios e limitações da reforma embarcada com diferentes combustíveis. Estudo publicado em 2023 mostrou, por exemplo, que a reforma a vapor de metanol pode ser implementada com reformadores relativamente compactos (≈ 2 L de volume com área de troca de calor de $\sim 0,39$ m²) operando com temperatura de escapamento em torno de 973 K, resultando em ganhos químicos de energia próximos de 16%. Para etanol, porém, a mesma análise indica que a reforma a vapor requer temperaturas de escapamento mais elevadas (da ordem de 1250 K ou acima) para evitar altos teores de metano no reformado e obter ganhos energéticos acima de 20%, o que demanda soluções como esquemas de alta pressão (HP-TCR), otimização de integração térmica e, em alguns casos, complementação de calor [SHEINTUCH, Moshe; NEKHAMKINA, Olga; TARTAKOVSKY, Leonid. et al., 2023].

No contexto da mobilidade sustentável, a reforma embarcada de etanol pode ser integrada tanto a motores de ignição por centelha quanto a arranjos híbridos motor-célula a combustível, como discutido na literatura e em trabalhos recentes desenvolvidos na PUC-Rio [PINHO, 2023]. Modelagens termodinâmicas baseadas em minimização da energia livre de Gibbs mostram que, operando em faixas de temperatura entre aproximadamente 900 e 1100 K e com razões vapor/etanol elevadas, a reforma a vapor de etanol pode produzir correntes de H₂ adequadas para enriquecer a mistura em motores ou alimentar células do tipo PEMFC e SOFC, desde que o balanço de calor entre o motor e o reformador seja cuidadosamente projetado. Estudos de análise energética e exergética de sistemas motor-reformador indicam ainda que, quando combinada com estratégias de combustão diluída e com o uso de reformado rico em hidrogênio, a reforma embarcada pode elevar a eficiência global em vários pontos percentuais e, ao mesmo tempo, reduzir a intensidade de emissões de CO₂ e de poluentes locais [PINHO, 2023].

Tartakovsky et al. (2013) determinaram, para um cenário de veículo híbrido, condições ótimas em torno de 1100 K e razão molar água/etanol de aproximadamente 1,2, nas quais o processo alcança elevada eficiência térmica global e gera um gás reformado adequado para uso em motores de ignição por centelha. Estudos mais recentes de análise energética e exergética indicam que, para aplicações de mobilidade sustentável, faixas de operação entre cerca de 850 e 900 K, com razões vapor/etanol elevadas, maximizam o rendimento de H₂ e a eficiência exergética, favorecem a integração térmica com o motor e reduzem perdas de qualidade de energia no aquecimento e resfriamento dos gases. Esses resultados são coerentes com a abordagem adotada no presente trabalho, que utiliza minimização de Gibbs em MATLAB para mapear condições de equilíbrio e avaliar o acoplamento entre a demanda térmica do reformador e o calor disponível nos gases de escapamento do motor [TARTAKOVSKY et al., 2013, PINHO, 2023 e WANG et al., 2006].

Sendo assim, a literatura recente sobre mobilidade destaca que a reforma a vapor de etanol integrada ao escapamento de motores de combustão interna representa uma forma eficiente de recuperar calor residual e produzir um gás rico em hidrogênio para enriquecimento da mistura ou alimentação de células a combustível a bordo. Trabalhos de Sall et al.(2013) e de outros grupos mostram que reformadores de baixa massa térmica, acoplados a motores operando com E85 ou etanol, podem alcançar altas conversões e melhorar a economia de combustível, desde que operem em faixas de temperatura acima de 600 °C e utilizem catalisadores resistentes à desativação. Estudos mais recentes de recuperação de calor em motores, incluindo conceitos de Thermochemical Recuperation (TCR) e High-Pressure TCR, indicam que a reforma de combustíveis líquidos oxigenados, como etanol, permite aumentar o poder calorífico efetivo do combustível e viabilizar combustão mais pobre, com ganhos de eficiência e redução de emissões, o que reforça a relevância da ESR [SALL et al., 2013, PINHO, 2023 e TARTAKOVSKY et al., 2018].

Em escala automotiva, Sall et al. investigaram a viabilidade de reformar etanol utilizando exclusivamente o calor dos gases de escapamento de um motor V8, desenvolvendo e testando três arquiteturas de reformadores: um shell-and-tube, um tubo aletado concêntrico ao duto de escapamento e um desenho transversal do tipo “shoebox”. Os resultados experimentais evidenciaram gradientes significativos de temperatura em leitos de pó catalítico, com diferenças da ordem de 100 °C entre a região próxima à parede e o centro do leito, mesmo para vazões moderadas de etanol, o que compromete a conversão e a seletividade do processo. Para mitigar essas heterogeneidades térmicas, os autores substituíram o leito de pó por catalisador incorporado em mídias metálicas fibrosas, como Fecralloy e telas de cobre, aumentando a condutividade térmica efetiva e reduzindo os gradientes radiais de temperatura. Nessas configurações estruturadas, o reformador “shoebox”, com escoamento cocorrente de escapamento e combustível e aletas de cobre para intensificar a troca de calor, alcançou alta conversão de etanol, baixa massa térmica e queda de pressão estável ao longo de mais de 500 h de operação com combustíveis ricos em etanol (E85). Os experimentos mostraram também que, em condições de alta conversão e temperaturas locais acima de aproximadamente 350 °C, a reação de metanação torna-se relevante, consumindo H_2 e CO para formar CH_4 de forma exotérmica, o que pode levar a pontos quentes se a transferência de calor não for adequadamente controlada. Trabalhos mais recentes de análise cinética e termodinâmica em reformadores de recuperação de calor complementam esses achados, indicando que, enquanto a reforma a vapor de metanol pode atingir ganhos químicos de energia em torno de 16% com reformadores compactos, a reforma a vapor de etanol demanda temperaturas de escapamento da ordem de 1250 K para produzir ganhos superiores a 20%, exigindo soluções como integração em alta pressão e otimização fina da integração térmica [SALL et al., 2013 e SHEINTUCH, Moshe; NEKHAMKINA, Olga; TARTAKOVSKY, Leonid. et al., 2023].

3. Modelagem matemática e metodologia

No presente trabalho, adotam-se as seguintes simplificações:

- regime permanente;
- ausência de acumulação de energia no volume de controle;
- variações de energia cinética desprezíveis;
- variações de energia potencial desprezíveis.

A Figura 8 apresenta, de forma integrada, o arranjo termodinâmico considerado neste trabalho para a geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol acionada pelo calor dos gases de escape do motor de combustão interna. O diagrama enfatiza as principais correntes numeradas do processo – mistura etanol/água, pré-aquecimento, reforma, condicionamento térmico do gás reformado e recuperação de calor do escape.

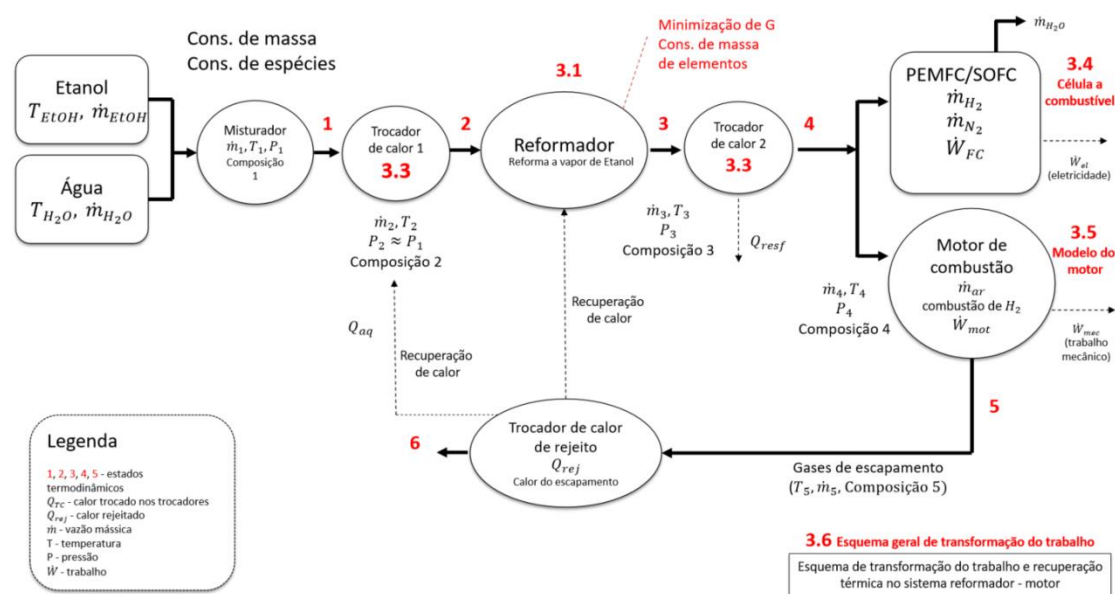


Figura 8 - Esquema do sistema de reforma a vapor de etanol integrado ao motor de combustão interna, com recuperação do calor do escape. [TARTAKOVSKY et al., 2018]

No esquema da Figura 8, as correntes numeradas representam:

- (1) Alimentação líquida de etanol e água na proporção molar especificada para cada caso de simulação;
- (2) Corrente de alimentação já misturada e bombeada, na entrada do trocador de calor de pré-aquecimento;
- (3) Corrente reagente na entrada do reformador a vapor, após o pré-aquecimento até a temperatura de operação $T_{reformador}$;
- (4) Gás reformado na saída do reator, contendo H_2, CO, CO_2, CH_4 e vapor remanescente;
- (5) Gases de escape do motor utilizados como fonte de calor para acionar o pré-aquecimento da alimentação e a recuperação termoquímica no trocador de calor de rejeito. [TARTAKOVSKY et al., 2018]

3.1. Cálculo das propriedades termodinâmicas

- Capacidade calorífica das espécies puras:

A capacidade calorífica molar a pressão constante de cada espécie pura i é representada por um polinômio em função da temperatura T , utilizada ao longo de todo o modelo para cálculo de entalpias e energias livres em base molar:

$$c_{p,i}(T) = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^{-2} \quad (7)$$

em que A_i , B_i , C_i , D_i e E_i ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) são coeficientes ajustados a partir de dados termodinâmicos de literatura ou da base termodinâmica empregada no MATLAB [TARTAKOVSKY et al., 2018].

As espécies consideradas na modelagem são:

- Hidrogênio (H_2)
- Monóxido de carbono (CO)
- Dióxido de carbono (CO_2)
- Metano (CH_4)
- Água (H_2O)
- Nitrogênio (N_2)
- Oxigênio (O_2)
- Etanol (C_2H_5OH)

Tabela 4 - Coeficientes dos polinômios de capacidade calorífica para cada espécie [TARTAKOVSKY et al., 2018].

Espécie	Fórmula	A_i	B_i	C_i	D_i	E_i	T (K)
Hidrogênio	H_2	33,07	-11,36	11,43	-2,77	-0,16	298-1300
Monóxido de carbono	CO	25,57	6,10	4,05	-2,67	0,13	298-1300
Dióxido de carbono	CO_2	24,99	55,19	-33,69	7,95	-0,14	298-1200
Metano	CH_4	-0,70	108,48	-42,52	5,86	0,68	298-1300
Água (g)	H_2O	30,09	6,83	6,79	-2,53	0,08	298-1300
Nitrogênio	N_2	28,99	1,85	-9,65	16,64	0,0001	298-500
Oxigênio	O_2	30,03	8,77	-3,99	0,79	-0,74	700-2000
Etanol (g)	C_2H_5OH	61,34	0,16	$-8,75 \times 10^{-5}$	$1,99 \times 10^{-8}$	-	0-1200

- Capacidade calorífica das misturas:

Para uma mistura gasosa ideal composta por N espécies, a capacidade calorífica molar a pressão constante é obtida como média ponderada das capacidades caloríficas das espécies puras pelas frações molares [TARTAKOVSKY et al., 2018]:

$$\bar{c}_p(T) = \sum_i^N y_i c_{p,i}(T) \quad (8)$$

onde y_i representa a fração molar da espécie i na corrente em análise [19].

Quando necessário, pode-se trabalhar em base mássica, utilizando as frações mássicas w_i [TARTAKOVSKY et al., 2018]:

$$c_p^m(T) = \sum_i^N w_i c_{p,i}(T) \quad (9)$$

Essas relações são empregadas no cálculo dos termos de aquecimento e resfriamento das correntes gasosas nos trocadores de calor acoplados ao escapamento [TARTAKOVSKY et al., 2018].

Nessa formulação, as frações molares y_i representam a participação de cada espécie no número total de mols da mistura, enquanto as frações mássicas w_i indicam a participação de cada espécie na massa total. O uso de uma ou outra base depende da conveniência na escrita dos balanços de massa e energia em cada etapa do processo.

- Frações molares e frações mássicas:

As frações molares y_i e frações mássicas w_i das espécies em uma mistura são definidas, respectivamente, por:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} \quad (10)$$

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^N m_j} \quad (11)$$

em que n_i é o número de mols da espécie i e m_i a massa correspondente [19].

A relação entre massa e número de mols é dada por:

$$m_i = n_i M_i \quad (12)$$

onde M_i é a massa molar da espécie i .

De forma análoga, a relação entre vazão molar e vazão mássica é escrita como:

$$\dot{m}_i = \dot{n}_i M_i \quad (13)$$

A partir desta relação, é possível converter frações molares em frações mássicas (e vice-versa), garantindo consistência entre balanços de massa formulados em base molar ou mássica ao longo do modelo [TARTAKOVSKY et al., 2018].

- Cálculo da entalpia:

O cálculo de entalpias específicas das espécies puras e das misturas é central para os balanços energéticos do misturador, dos trocadores de calor, do reformador e das correntes de escapamento.

A entalpia molar de uma espécie i a uma temperatura T é obtida a partir de uma temperatura de referência T_{ref} (tipicamente 298,15 K) por:

$$h_i(T) = h_i(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T c_{p,i}(T) dT \quad (14)$$

em que $h_i(T_{ref})$ é a entalpia molar de referência, usualmente associada à entalpia de formação padrão à temperatura T_{ref} [TARTAKOVSKY et al., 2018].

Para misturas ideais, a entalpia molar é obtida como média ponderada pelas frações molares:

$$h(T) = \sum_{i=1}^N y_i h_i(T) \quad (15)$$

Alternativamente, pode-se trabalhar em base mássica, utilizando frações mássicas w_i e entalpias específicas por unidade de massa [TARTAKOVSKY et al., 2018].

- Cálculo da entropia:

A entropia molar é obtida por:

$$S_i(T) = S_{298,i} + \int_{298,15}^T \frac{C_{p,i}(T')}{T'} dT' \quad (16)$$

onde $S_{298,i}$ é a entropia de formação a 298,15 K; com isso, a energia livre padrão é facilmente determinada [PINHO, 2023].

Tabela 5 - Valores de referência $H_i(T_{ref})$ e $S_i(T_{ref})$ a 298,15 K e 1 bar [TARTAKOVSKY et al., 2018]

Espécie	Fórmula	$H_i(T_{ref})$	$S_i(T_{ref})$
Dióxido de carbono (g)	CO_2	-393,52	213,79
Monóxido de carbono (g)	CO	-110,53	197,66
Hidrogênio (g)	H_2	0,00	130,68
Água (g)	H_2O	-241,83	188,84
Metano (g)	CH_4	-74,87	186,25
Nitrogênio (g)	N_2	0,00	191,61
Oxigênio (g)	O_2	0,00	205,15
Etanol (g)	C_2H_5OH	-235,31	282,65

A Tabela 5 reúne os casos de simulação adotados no MATLAB e mostra que o estudo foi estruturado em uma varredura paramétrica ampla, cobrindo diferentes combinações de temperatura e razão vapor/etanol. Além do caso base, ela também inclui pontos operacionais específicos para comparar situações de baixa severidade térmica, maior excesso de vapor e temperaturas mais elevadas, o que facilita a análise do efeito dessas variáveis sobre o desempenho da reforma [TARTAKOVSKY et al., 2018].

No contexto deste trabalho, essa formulação para entalpia é empregada em todos os balanços energéticos:

- Misturador e definição da corrente de alimentação (cálculo de h_1 a partir de h_{EtOH} e h_{H_2O});

- Pré-aquecimento da alimentação (cálculo de h_1 e h_2 e da carga térmica $\dot{Q}_{TC,12}$);
- Reforma a vapor de etanol (cálculo de Q_{aq} , Q_{reac} e Q_{resf} com base nas entalpias de reagentes e produtos);
- Condicionamento térmico do gás reformado e trocador de calor de rejeito (cálculo das cargas térmicas associadas ao resfriamento e à recuperação de calor).

Na implementação em MATLAB, a alimentação do sistema é inicialmente definida a partir das vazões de etanol e água e da razão molar água/etanol especificada para cada caso. Os balanços de mistura e de pré-aquecimento são resolvidos prioritariamente em base mássica. Em seguida, nas etapas de cálculo de equilíbrio químico e minimização da energia livre de Gibbs, a composição é convertida para base molar. Após a obtenção da composição de equilíbrio do reformador, os resultados são novamente convertidos para base mássica sempre que necessário para o cálculo de cargas térmicas, entalpias de correntes e integração energética do sistema.

3.2. Misturador e definição da corrente de alimentação

A primeira etapa do sistema consiste na mistura das correntes de etanol e água que alimentam o reformador. A composição dessa corrente é definida a partir da razão molar água/etanol especificada para cada condição de simulação, parâmetro que exerce forte influência sobre o equilíbrio químico, o rendimento de hidrogênio, a formação de subprodutos e a própria carga térmica do processo de reforma [TARTAKOVSKY et al., 2018].

Assumindo operação em regime permanente, ausência de trabalho de eixo, perdas térmicas desprezíveis para o meio externo e variações desprezíveis de energia cinética e potencial, a conservação de massa total no misturador é expressa por:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_{EtOH} + \dot{m}_{H_2O} \quad (17)$$

A conservação de espécies, em termos de frações mássicas (ou molares) Y_k , é dada por:

$$\dot{m}_1 Y_{k,1} = \dot{m}_{EtOH} Y_{k,EtOH} + \dot{m}_{H_2O} Y_{k,H_2O} \quad (18)$$

Assumindo regime permanente, variações desprezíveis de energia cinética/potencial e ausência de trabalho de eixo, o balanço de energia (1ª Lei) fornece a temperatura de saída T_1 :

$$0 = \dot{m}_1 h_1 - \dot{m}_{EtOH} h_{EtOH} - \dot{m}_{H_2O} h_{H_2O} \quad (19)$$

com h representando as entalpias específicas avaliadas nas temperaturas de entrada e saída do misturador [TARTAKOVSKY et al., 2018].

Essas relações permitem determinar a vazão total, a composição e a entalpia da corrente no ponto 1 do sistema. Como o trabalho considera diferentes

razões molares de alimentação, esta etapa estabelece a base material sobre a qual se desenvolvem todas as análises posteriores de equilíbrio químico e integração energética.

3.3. Pré-aquecimento da alimentação

Após a mistura, a corrente hidroalcoólica é aquecida até a temperatura de entrada no reformador. Nesta seção, o balanço global de energia do pré-aquecedor é escrito em base mássica, em consonância com a convenção principal adotada no trabalho para equipamentos térmicos. Entretanto, quando se torna necessário explicitar a contribuição individual de cada reagente ao aquecimento sensível, utiliza-se base molar, pois as propriedades termodinâmicas das espécies e a formulação posterior do equilíbrio químico são naturalmente tratadas em termos molares [TARTAKOVSKY et al., 2018].

Em base mássica, o balanço de energia no trocador de calor entre os pontos 1 e 2 é expresso por:

$$\dot{Q}_{TC,12} = \dot{m}_1(h_2 - h_1) \quad (20)$$

onde $\dot{Q}_{TC,12}$ é a carga térmica de pré-aquecimento, $\dot{m}_1$ é a vazão mássica total da corrente de alimentação e h_1 e h_2 são as entalpias específicas nos estados 1 e 2, respectivamente [TARTAKOVSKY et al., 2018].

A Equação expressa a parcela de aquecimento sensível da corrente de reagentes em base molar. Nela, o somatório é feito sobre todas as espécies reagentes presentes na alimentação, e cada termo calcula a energia necessária para elevar a temperatura da espécie desde a temperatura ambiente até a temperatura de saída. Assim, a integral representa a variação de entalpia sensível de cada espécie ao longo do aquecimento. Essa expressão considera apenas o calor de aquecimento da mistura e não inclui, ainda, o termo de calor latente, que deve ser adicionado separadamente quando houver mudança de fase, como a vaporização da água ou do etanol: [TARTAKOVSKY et al., 2018]

$$\dot{Q}_{aq} = \sum_{j \in \text{reagentes}} \dot{n}_j \int_{T_{amb}}^{T_2} C_{p,j}(T) dT \quad (21)$$

em que $\dot{n}_j$ é a vazão molar da espécie reagente j , expressa em mol/s, e $C_{p,j}(T)$ é a capacidade calorífica molar dessa espécie [TARTAKOVSKY et al., 2018].

A temperatura T_2 deve ser compatível com a faixa de operação do reformador e com a disponibilidade de calor residual no sistema.

No caso das correntes gasosas de escapamento e do gás reformado, a capacidade calorífica média da mistura é avaliada em base molar, pois a composição dessas correntes é obtida em termos de frações molares [TARTAKOVSKY et al., 2018]:

$$\bar{c}_{p,esc}(T) = \sum_i^N y_{i,esc} c_{p,i}(T) \quad (22)$$

$$\bar{c}_{p,ref}(T) = \sum_i^N y_{i,ref} c_{p,i}(T) \quad (23)$$

onde $y_{i,esc}$ e $y_{i,ref}$ representam, respectivamente, as frações molares da espécie i nas correntes de gases de escapamento e de gás reformado [TARTAKOVSKY et al., 2018].

Caso essas propriedades sejam posteriormente utilizadas em balanços energéticos formulados em base mássica, os resultados devem ser convertidos com auxílio das massas molares das espécies e da massa molar média da mistura, de acordo com as relações apresentadas nas seções anteriores [TARTAKOVSKY et al., 2018].

3.4. Reforma a vapor de etanol e modelo termodinâmico de equilíbrio

A etapa central do sistema é a reforma a vapor de etanol, em que a mistura previamente aquecida é convertida em um gás reformado rico em hidrogênio. Em vez de descrever o processo por um conjunto fixo de reações independentes, adota-se neste trabalho uma abordagem termodinâmica baseada na minimização da energia livre de Gibbs, capaz de determinar a composição de equilíbrio da mistura para cada condição de temperatura, pressão e alimentação.

Essa formulação é especialmente adequada porque permite tratar de forma unificada as espécies principais envolvidas nas rotas de reforma avaliadas, incluindo H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O e N_2 e, quando necessário, carbono sólido. Dessa forma, a modelagem captura não apenas a produção de hidrogênio, mas também a formação de subprodutos indesejados e a tendência à deposição de carbono em determinadas condições operacionais.

3.4.1. Propriedades termodinâmicas das espécies

Com essas grandezas, calcula-se a energia livre padrão de Gibbs de cada espécie:

$$G_i^0(T) = H_i(T) - TS_i(T) \quad (24)$$

Essas propriedades termodinâmicas, avaliadas em base molar, constituem a base do cálculo de equilíbrio e também são utilizadas posteriormente nos balanços energéticos do reformador, dos trocadores de calor e das correntes de escapamento [PINHO, 2023].

3.4.2. Minimização da energia livre de Gibbs

Para uma mistura gasosa ideal, a energia livre molar de Gibbs da espécie i é escrita como:

$$G_i(T, p, y_i) = G_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \approx G_i^0(T) + RT \ln \left(y_i \frac{p}{p_0} \right) \quad (25)$$

A energia livre de Gibbs total do sistema é dada por

$$G_{tot} = \sum_{i=1}^N n_i G_i(T, p, y_i) \quad (26)$$

em que n_i é o número de mols da espécie i , G_i é a energia livre molar de Gibbs dessa espécie nas condições de temperatura e pressão de interesse e N é o número total de espécies consideradas [TARTAKOVSKY et al., 2013 e PINHO, 2023].

No trabalho, $G_i^0(T)$ é obtida a partir dos dados de entalpia de formação $H_{f,298}$ e energia livre de formação $G_{f,298}$ a 298,15 K, corrigidos pela variação de entalpia e entropia com a temperatura [TARTAKOVSKY et al., 2013 e PINHO, 2023].

A minimização de G_{tot} é realizada sujeita às restrições de conservação de elementos químicos (C, H, O e N), expressas por

$$\sum_{i=1}^N a_{ik} \cdot n_i = b_k \quad \{para\ cada\ elemento\ k\} \quad (27)$$

em que a_{ik} é o número de átomos do elemento k na espécie i e b_k é o número total de átomos do elemento k na alimentação. Impõe-se ainda $n_i \geq 0$ para todas as espécies [TARTAKOVSKY et al., 2013 e PINHO, 2023].

Quando a formação de carbono sólido é incluída na análise, o problema de minimização passa a incorporar também a fase condensada, mantendo as mesmas restrições de conservação atômica. Nessa situação, a formulação geral pode ser escrita com auxílio de multiplicadores de Lagrange, permitindo obter simultaneamente a composição da fase gasosa e a quantidade de carbono sólido em equilíbrio [PINHO, 2023].

O algoritmo numérico é implementado em MATLAB, por meio de uma função objetivo que recebe o vetor de mols das espécies e a temperatura de operação e retorna o valor da energia livre total. Para cada combinação de temperatura, pressão e razão molar de alimentação, a rotina de otimização fornece a composição de equilíbrio correspondente, a partir da qual são calculados os rendimentos de hidrogênio e os balanços térmicos do sistema [PINHO, 2023].

No caso em que a formação de carbono sólido é considerada, a função de Gibbs incorpora o termo associado ao grafite, e o problema é formulado com multiplicadores de Lagrange para garantir os balanços de elementos na fase gasosa e na fase sólida [TARTAKOVSKY et al., 2013]:

$$\sum_{i=1}^{N_g} n_i \left(\Delta G_{f,i}^0 + RT \ln y_i \frac{p}{p^0} \right) + n_C \Delta G_{f,C(s)}^0 + \sum_k \lambda_k \left(\sum_i a_{ik} n_i - b_k \right) = 0 \quad (28)$$

onde N_g é o número de espécies gasosas e n_C é o número de mols de carbono sólido [TARTAKOVSKY et al., 2013].

3.4.3. Balanço de energia do reformador

Uma vez determinada a composição de equilíbrio, procede-se à análise energética do reformador. O balanço é organizado de forma sequencial, começando pelo aquecimento da alimentação, seguido pelo calor de reação no interior do reator e, por fim, pelo resfriamento da corrente de produtos [TARTAKOVSKY et al., 2018].

O primeiro termo é o calor de aquecimento dos reagentes, Q_{aq} , necessário para elevar a mistura de etanol e água da temperatura de referência até a temperatura de entrada no reformador. Esse aquecimento representa a etapa anterior à reação e, no caso do sistema estudado, é parcialmente suprido pelo calor recuperado dos gases de escape do motor [TARTAKOVSKY et al., 2018].

Calor de reação (reforma): calculado como a diferença de entalpia entre produtos e reagentes, ambos à temperatura de reação, considerando as composições de equilíbrio [PINHO, 2023].

$$Q_{reac} = \sum_{i \in produtos} \dot{n}_i H_i(T_{ref}) - \sum_{j \in reagentes} \dot{n}_j H_j(T_{ref}) \quad (29)$$

Em seguida, no interior do reator, ocorre o calor de reação, Q_{reac} , que corresponde à variação de entalpia associada à conversão dos reagentes em produtos nas condições de equilíbrio. Na reforma a vapor, esse termo é fortemente endotérmico, o que explica a necessidade de fornecimento externo de energia para sustentar o processo [TARTAKOVSKY et al., 2018].

$$Q_{resf} = \sum_{i \in produtos} \dot{n}_i \int_{T_{ref}}^{T_{amb}} C_{p,i}(T) dT \quad (30)$$

Após a reação, o gás reformado sai do reator em elevada temperatura e passa por uma etapa de resfriamento, representada por Q_{resf} , caso seja necessário adequar sua temperatura às condições de uso ou ao condicionamento térmico do sistema [TARTAKOVSKY et al., 2018]. Assim, o calor total envolvido na reforma pode ser escrito como a soma dessas três parcelas [TARTAKOVSKY et al., 2018], isto é:

$$Q_{liq} = Q_{tot} - Q_{rec} \quad (31)$$

$$Q_{tot} = Q_{aq} + Q_{reac} + Q_{resf} + Q_{liq} \quad (32)$$

o calor líquido requerido, considerando a recuperação de calor do escape, sendo $Q_{liq} > 0$ indicativo de déficit térmico [PINHO, 2023].

Essa organização torna o balanço mais direto e evidencia que a contribuição do reformador é dominada pelo termo reacional, enquanto as parcelas de aquecimento e resfriamento completam a análise térmica do processo [TARTAKOVSKY, 2018]:

$$\dot{Q}_{aq} = \dot{m}_2(h_{2,T_{ref}} - h_{2,T_{amb}}) \quad (33)$$

$$\dot{Q}_{resf} = \dot{m}_3(h_{3,T_{amb}} - h_{3,T_{ref}}) \quad (34)$$

onde T_{ref} é a temperatura de reforma e T_{amb} a temperatura de referência/ambiente. O termo Q_{reac} é fortemente endotérmico na reforma a vapor, exigindo suprimento de calor que será parcialmente suprido pelo calor de exaustão do motor [TARTAKOVSKY et al., 2018].

3.5. Condicionamento térmico do gás reformado

A corrente gasosa que sai do reformador apresenta temperatura elevada e, por isso, pode não estar imediatamente em condições adequadas para a etapa seguinte do sistema. Assim, antes de seu uso final, é necessário realizar o condicionamento térmico do gás reformado, que consiste principalmente em reduzir sua temperatura até o nível desejado para operação ou integração com os demais componentes do sistema [TARTAKOVSKY et al., 2018].

Esse condicionamento é representado pela parcela Q_{resf} , que corresponde ao calor retirado da corrente após a reação. Em termos físicos, trata-se de um resfriamento do gás reformado, cuja finalidade é adequar sua condição térmica e, ao mesmo tempo, possibilitar o aproveitamento de parte desse calor em outras etapas do processo, quando houver integração energética disponível [TARTAKOVSKY et al., 2018].

De forma sequencial, o raciocínio do sistema pode ser entendido da seguinte maneira: primeiro, a alimentação é aquecida até a temperatura de operação do reformador, por meio de Q_{aq} ; depois, ocorre a reação no interior do reator, associada a Q_{reac} ; por fim, o gás reformado sai quente e passa pelo condicionamento térmico, representado por Q_{resf} . Dessa forma, a etapa de condicionamento não entra como parte do reator, mas como uma fase posterior e complementar do processo [TARTAKOVSKY et al., 2018].

O calor trocado nessa etapa pode ser expresso por:

$$\dot{Q}_{TC,34} = \dot{m}_3(h_4 - h_3) \quad (35)$$

Em base molar, por:

$$\dot{Q}_{TC,34} = \sum_i \dot{n}_{i,3} \int_{T_3}^{T_4} C_{p,i}(T) dT \quad (36)$$

em que T_3 e T_4 são, respectivamente, as temperaturas do gás reformado na entrada e na saída da etapa de condicionamento térmico. Valores negativos de $\dot{Q}_{TC,34}$ indicam resfriamento da corrente, enquanto valores positivos representariam um novo aporte de calor externo [TARTAKOVSKY et al., 2018].

Valores negativos de $\dot{Q}_{TC,34}$ indicam resfriamento do gás reformado, podendo esse calor ser recuperado em outras partes do ciclo, enquanto valores positivos representam um novo aporte de calor externo [TARTAKOVSKY et al., 2018].

3.6. Conversão eletroquímica em célula a combustível

Quando o gás reformado é enviado a uma célula a combustível (PEMFC ou SOFC), a energia química do hidrogênio é convertida em eletricidade. A potência elétrica ideal produzida é calculada por [TARTAKOVSKY et al., 2018]:

$$\dot{W}_{FC} = \eta_{el} \dot{n}_{H_2} PCI_{H_2} \quad (37)$$

em que η_{el} é o rendimento elétrico da célula, $\dot{n}_{H_2}$ é a vazão molar de hidrogênio fornecida pelo reformador e PCI_{H_2} é o poder calorífico inferior do hidrogênio [TARTAKOVSKY et al., 2018].

O balanço de energia na célula a combustível é obtido pela diferença entre a entalpia de reação e a potência elétrica efetivamente extraída, resultando no calor rejeitado Q_{FC} [TARTAKOVSKY et al., 2018].

3.7. Conversão mecânica no motor de combustão interna

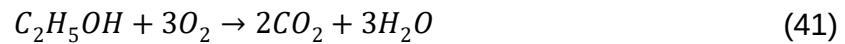
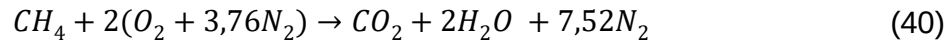
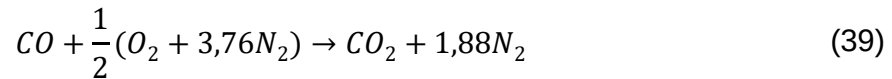
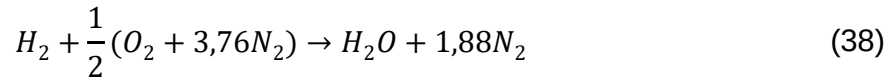
Nesta etapa, avalia-se o potencial de conversão da energia química associada ao hidrogênio produzido no reformador em potência mecânica útil. Para isso, adota-se, de forma simplificada, um cenário hipotético em que todo o hidrogênio gerado é integralmente direcionado a um sistema de conversão energética com eficiência térmica representativa da literatura. Essa hipótese não pretende representar diretamente uma aplicação comercial atual de motores de combustão interna alimentados exclusivamente por hidrogênio, mas sim estabelecer um limite superior teórico para o aproveitamento energético do H_2 produzido pelo sistema reformador [ZAREEI et al., 2020 e WEI HONG et al., 2022].

Do ponto de vista prático, a quantidade de hidrogênio produzida em sistemas de reforma embarcada tende a ser mais compatível com estratégias de enriquecimento da combustão ou arquiteturas híbridas, nas quais o H_2 atua como combustível suplementar e não como fonte energética exclusiva. Ainda assim, a hipótese de conversão integral foi adotada neste trabalho por permitir uma análise energética global mais simples e direta, fornecendo uma estimativa do potencial mecânico máximo associado ao hidrogênio produzido [WANG Y et al., 2007 e J. JAYAPRABAKAR et al., 2024].

Motores de combustão interna alimentados com hidrogênio apresentam potencial para eficiências térmicas elevadas, sobretudo em condições de operação pobre e em configurações com injeção direta. Estudos experimentais recentes relatam valores máximos de eficiência térmica da ordem de 44,08%, indicando desempenho competitivo do ponto de vista energético. Além disso, por se tratar de um combustível isento de carbono, o hidrogênio não gera diretamente emissões de CO_2 , CO, hidrocarbonetos não queimados ou material particulado provenientes do combustível, embora permaneça a possibilidade de formação de NOx em razão das elevadas temperaturas de combustão e da oxidação do nitrogênio atmosférico [WEI HONG et al., 2022, WEBSTER, Lucy Jane et al., 2025 e FRASCI et al., 2023].

- Formulação geral da Primeira Lei da Termodinâmica

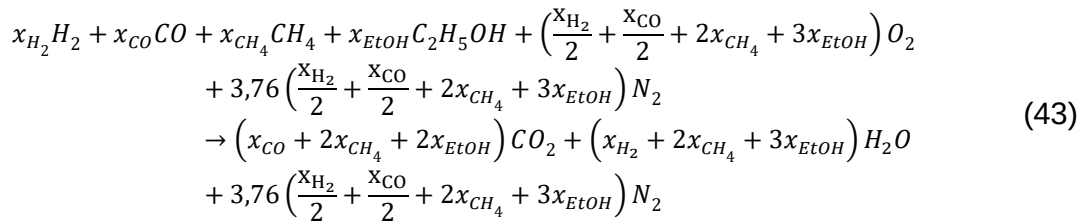
No motor de combustão interna, o hidrogênio reage com ar em combustão completa, assumindo razão de equivalência $\lambda=1$. A reação global, para 1 mol de H_2 , CO , CH_4 e C_2H_5OH , respectivamente, pode ser representada por [TARTAKOVSKY et al., 2018]:



Se o reformado for composto por xH_2 , xCO , xCH_4 e $xEtOH$, com frações molares tais que:

$$xH_2 + xCO + xCH_4 + xEtOH = 1 \quad (42)$$

então a combustão completa da mistura pode ser escrita como:



- Estimativa da potência mecânica

O trabalho mecânico no eixo é obtido a partir de um rendimento térmico global η_{th} aplicado à potência química disponível no combustível [TARTAKOVSKY, 2018]:

$$\eta_{th,k} = \frac{W_K}{n_{EtOH}^{in} PCI_{EtOH} + Q_{liq}} \quad (44)$$

Essa expressão é utilizada para representar o rendimento global do sistema, relacionando o trabalho útil obtido W_K com a energia total disponibilizada ao processo. No denominador, n_{EtOH}^{in} corresponde à quantidade de etanol alimentada, PCI_{EtOH} ao seu poder calorífico inferior e Q_{liq} ao calor líquido associado ao processo. Dessa forma, $\eta_{th,k}$ permite avaliar o desempenho energético global da configuração analisada, considerando não apenas a energia química do combustível de entrada, mas também a contribuição térmica envolvida na operação, sendo um indicador relevante para comparar diferentes rotas e condições de reforma.

$$\dot{W}_{mot} = \eta_{th} \dot{m}_{comb} PCI_{mix} \quad (45)$$

onde $\dot{m}_{comb}$ é a vazão mássica de combustível efetivamente queimada e PCI_{mix} é o poder calorífico inferior médio da mistura combustível [TARTAKOVSKY et al., 2018].

Para o presente modelo, recomenda-se adotar uma eficiência térmica representativa de motores reportados na literatura experimental recente, na faixa de 40% a 45%, utilizando-se como valor de referência $\eta_{th}=0,44$. Essa escolha é coerente com resultados obtidos para motores de injeção direta operando em condições otimizadas, e evita tanto a subestimação excessiva quanto a superestimação irrealista do potencial energético do sistema [WEBSTER, Lucy Jane et al., 2025 e FRASCI et al., 2023].

$$\eta_{ref} = \frac{n_{H_2} LHV_{H_2}}{n_{EtOH}^{in} PCI_{EtOH}} \quad (46)$$

Essa expressão permite avaliar a eficiência da reforma a partir da relação entre a energia útil associada ao hidrogênio produzido e a energia química fornecida pelo etanol alimentado ao sistema. Em particular, o termo n_{H_2} representa a quantidade de hidrogênio formada, enquanto LHV_{H_2} corresponde ao poder calorífico inferior do hidrogênio. Já no denominador, n_{EtOH}^{in} indica a quantidade de etanol de entrada e PCI_{EtOH} representa o poder calorífico inferior do etanol. Assim, a eficiência de reforma η_{ref} expressa o aproveitamento energético do combustível convertido em produto reformado, sendo um indicador importante para comparar o desempenho do processo sob diferentes condições operacionais.

Seja $\dot{m}_{f,tot}$ a vazão mássica total de etanol consumida pelo sistema, decomposta em uma parcela enviada diretamente ao motor, $\dot{m}_{f,mot}$, e uma parcela desviada para o reformador, $\dot{m}_{f,ref}$ [TARTAKOVSKY et al., 2018]:

$$\dot{m}_{f,tot} = \dot{m}_{f,mot} + \dot{m}_{f,ref} \quad (47)$$

A taxa de energia química fornecida ao sistema é dada por:

$$\dot{E}_{comb} = \dot{m}_{f,tot} PCI_{EtOH} \quad (48)$$

Em regime permanente, admite-se que o calor disponível nos gases de escapamento para acionar a reforma é proporcional à fração de combustível efetivamente queimada no motor [TARTAKOVSKY et al., 2018]:

$$\dot{Q}_{esc} = \eta_{esc} \dot{m}_{f,mot} PCI_{EtOH} \quad (49)$$

em que η_{esc} representa a fração da energia do combustível que é rejeitada sob a forma de calor nos gases de escapamento [TARTAKOVSKY et al., 2018].

Esse termo $\dot{Q}_{esc}$ é o calor que alimenta o lado quente do trocador escapamento-reformador, fechando o acoplamento entre o balanço de energia do motor e o balanço de energia do reformador [TARTAKOVSKY et al., 2018].

3.8. Recuperação de calor dos gases de exaustão (trocador de calor de rejeito)

Por fim, o calor contido nos gases quentes de exaustão do motor e, quando aplicável, na corrente de saída da SOFC pode ser recuperado em trocadores de calor dedicados, transferindo energia dessas correntes para a alimentação do reformador ou para outro fluido de serviço do sistema [TARTAKOVSKY et al., 2018]. O balanço de energia no trocador de rejeito pode ser escrito como:

$$\dot{Q}_{rej} = \dot{m}_5(h_5 - h_{5,out}) \quad (50)$$

em que $\dot{m}_5$ é a vazão mássica da corrente quente, h_5 é a entalpia na entrada do trocador e $h_{5,out}$ é a entalpia após a recuperação de calor. No caso da SOFC, a mesma lógica se aplica à corrente de exaustão do dispositivo, que também pode fornecer calor útil ao sistema, reduzindo a necessidade de suprimento externo de energia [TARTAKOVSKY et al., 2018].

Dessa forma, a recuperação térmica contribui para diminuir a demanda global de calor do processo e aumenta a eficiência de conversão da energia do etanol em energia útil, seja na forma de trabalho mecânico, seja na forma de eletricidade [TARTAKOVSKY et al., 2018].

3.9. Implementação numérica e condições de simulação

A implementação numérica do modelo termodinâmico foi realizada no MATLAB, utilizando as equações de balanço de massa, energia e equilíbrio químico apresentadas nas Seções anteriores. Nelas são definidos os casos de simulação considerados, as condições operacionais adotadas e os principais cuidados numéricos associados às mudanças de fase e ao cálculo de entalpias [PINHO, 2023].

A hipótese adotada nesta seção apresenta limitações importantes e deve ser interpretada com cautela. Em primeiro lugar, o modelo não representa um motor comercial operando exclusivamente com o hidrogênio produzido pelo reformador, mas sim uma idealização voltada à estimativa do potencial energético máximo associado ao H_2 disponível. [ZAREEI et al., 2020 e WEI HONG et al., 2022]

Além disso, não foram considerados efeitos de co-combustão entre etanol, hidrogênio e outros subprodutos da reforma, estratégias de enriquecimento da mistura, regimes transientes de operação, dinâmicas de controle do motor, nem requisitos de armazenamento intermediário de hidrogênio entre produção e consumo. Também não foram incluídos efeitos associados à resposta dinâmica do reformador e do motor sob variações de carga, condição particularmente relevante em aplicações veiculares. [ZAREEI et al., 2020 e WANG Y et al., 2007]

Dessa forma, os resultados desta seção devem ser entendidos como uma estimativa simplificada do potencial energético do hidrogênio produzido, útil para análise comparativa e avaliação termodinâmica preliminar, mas não como uma representação direta do desempenho de um sistema automotivo comercial real. Essa simplificação constitui uma limitação do modelo e será considerada na interpretação dos resultados apresentados nos capítulos seguintes. [ZAREEI et al., 2020 e WEI HONG et al., 2022]

3.9.1. Tratamento das fases e pré-aquecimento da alimentação

Na implementação em MATLAB, figura 9, a alimentação líquida de etanol e água é inicialmente definida em base molar a partir da razão vapor/etanol especificada. Em seguida, a rotina converte as vazões para base mássica, aplica o balanço de energia do misturador e do trocador de calor de pré-aquecimento e considera, de forma sequencial, o aquecimento sensível dos líquidos até a ebulição, o calor latente de vaporização e o aquecimento sensível dos vapores até $T_{reformador}$. A soma dessas parcelas fornece a entalpia total da alimentação na entrada do reformador, que é então utilizada no módulo de equilíbrio termodinâmico para calcular a composição do reformado por minimização da energia livre de Gibbs. A partir da diferença entre as entalpias totais de produtos e reagentes, obtém-se o calor de reforma em base molar de etanol alimentado, garantindo consistência entre o pré-aquecimento, a reação e o condicionamento térmico da corrente. [TARTAKOVSKY et al., 2013 e PINHO, 2023]

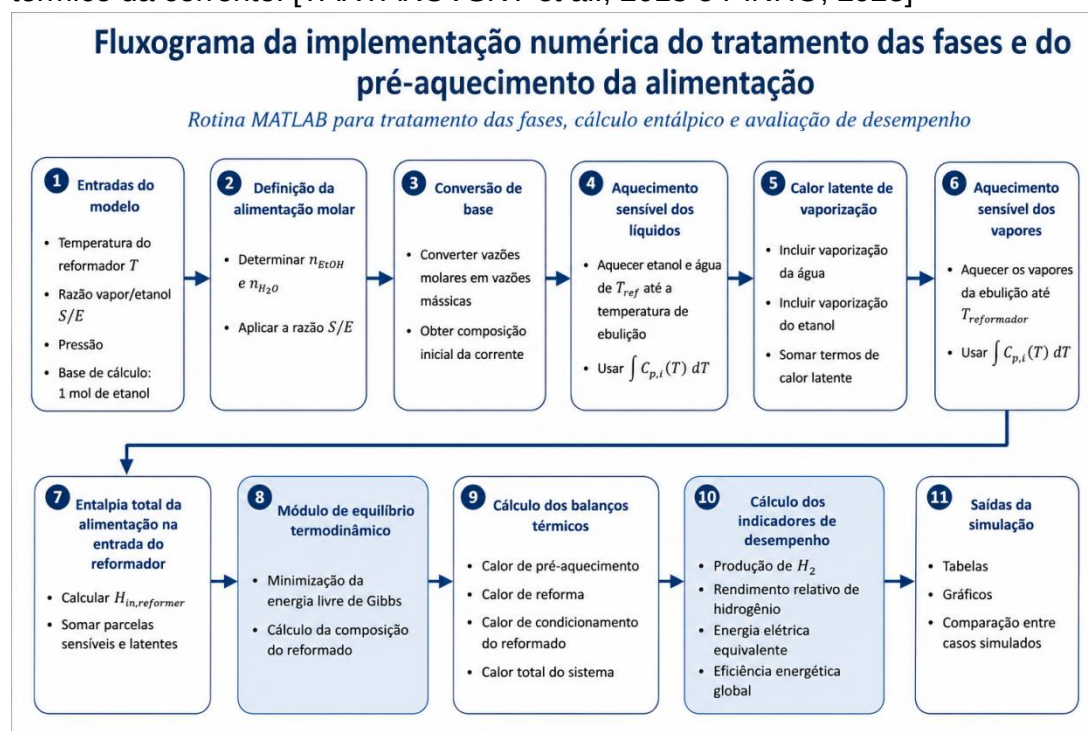


Figura 9 – Fluxograma da rotina MATLAB do pré-aquecimento e análise do reformado. [PINHO, 2023]

3.9.2. Casos de simulação no MATLAB

A implementação numérica da reforma a vapor de etanol foi organizada a partir de uma varredura paramétrica das duas variáveis operacionais de maior influência sobre o equilíbrio termodinâmico do sistema: a temperatura do reformador T e a razão molar vapor/etanol S/E . As simulações foram realizadas em base de 1 mol de etanol alimentado, sob pressão atmosférica, com T variando entre 700 e 1100 K e S/E entre 2 e 10, em conformidade com a malha paramétrica empregada no script principal apresentado no Apêndice A.

Essa varredura constitui a base de todos os resultados discutidos no Capítulo 4, incluindo os mapas de produção de hidrogênio, rendimento relativo de

H_2 , calor de reforma, calor total do sistema e energia elétrica equivalente em PEMFC e SOFC. Assim, em vez de tratar os resultados apenas como casos isolados, o presente trabalho adota como estrutura principal uma análise contínua no domínio $T \times S/E$, a partir da qual são identificadas tendências globais de comportamento químico e térmico do sistema.

4. Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta, validações do modelo comparando com a literatura, a implementação numérica desenvolvida em MATLAB para a análise termodinâmica da reforma a vapor de etanol, destacando a organização dos casos de simulação, o tratamento do equilíbrio químico por minimização da energia livre de Gibbs e o cálculo das grandezas termodinâmicas relevantes para o sistema.

4.1. Validação do modelo termodinâmico por comparação com resultados da literatura

A validação do modelo termodinâmico implementado em MATLAB foi realizada por meio da comparação qualitativa e quantitativa dos resultados obtidos neste trabalho com resultados reportados na literatura para a reforma a vapor de etanol. Para isso, adotou-se como referência o estudo utilizado por Pinho [PINHO, 2023], no qual são apresentados mapas de contorno dos efeitos da temperatura e da razão molar vapor/etanol sobre os rendimentos de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . [PINHO, 2023 e SUN, 2012]

As Figuras da esquerda apresentam os resultados de referência empregados na validação, extraídos do estudo citado por Pinho. Nessa figura, observam-se os mapas de contorno para as espécies descritas anteriormente. Lembrando que, (a) H_2 , (b) CO , (c) CO_2 e (d) CH_4 [SUN, 2012]

As Figuras da direita apresentam os mapas de contorno gerados a partir do modelo termodinâmico desenvolvido neste trabalho, utilizando a mesma lógica de análise em função da temperatura e da razão molar vapor/etanol. Para a construção desses gráficos, foi empregada uma malha numérica mais refinada, com 2500 pontos de cálculo, o que resulta em superfícies mais contínuas e contornos visualmente mais suaves do que aqueles apresentados na referência. [PINHO, 2023 e SUN, 2012]

Em termos gerais, a figura de referência indica que o aumento simultâneo da temperatura e da razão S/E favorece a produção de hidrogênio, com máximos localizados em faixas de alta temperatura e alto teor de vapor. Em contrapartida, a formação de metano diminui nessas condições, enquanto os perfis de CO e CO_2 refletem a redistribuição do carbono entre as espécies intermediárias e finais do sistema reacional. [SUN, 2012]

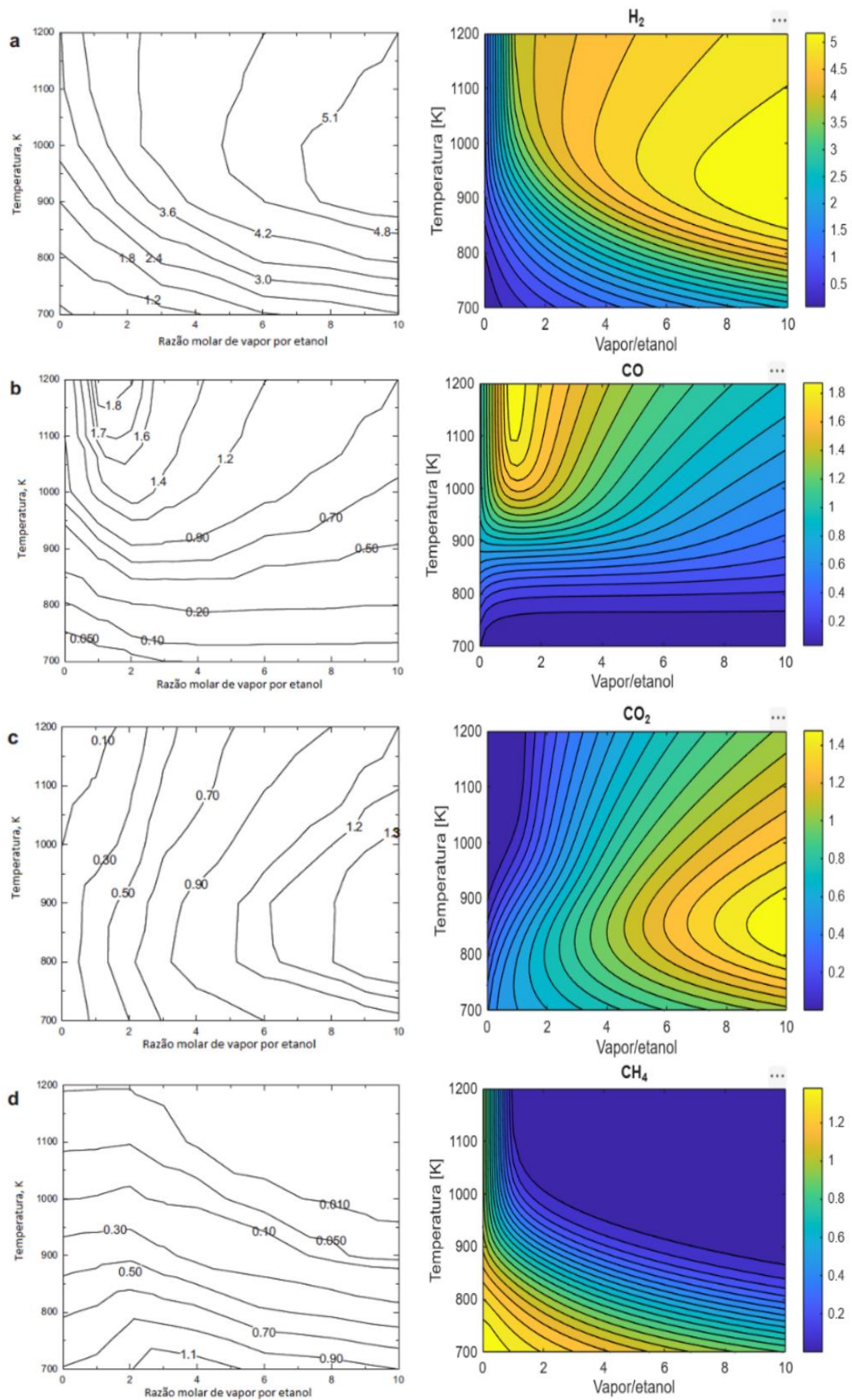


Figura 10 - Comparação entre o modelo de referência e o proposto [SUN, 2012].

Os resultados obtidos na figura 10 mostram que a produção de hidrogênio aumenta com a elevação da temperatura e da razão S/E, atingindo valor máximo próximo de 5,3 mol de H_2 por mol de etanol em torno de $T = 970\text{ K}$ e $S/E = 10$. Nessa região, a formação de CH_4 é fortemente reduzida, indicando maior favorecimento da reforma a vapor [PINHO, 2023 e SUN, 2012].

Para o CO, observa-se aumento em temperaturas mais elevadas e em faixas intermediárias de vapor, enquanto o CO_2 tende a se concentrar nas condições de maior conversão global do etanol. Já o CH_4 apresenta comportamento inverso ao do H_2 , com maiores concentrações em baixas temperaturas e baixos valores de S/E [PINHO, 2023 e SUN, 2012].

De modo geral, o modelo desenvolvido reproduz as principais tendências observadas na literatura, com boa concordância qualitativa na distribuição das espécies e no efeito combinado de temperatura e razão vapor/etanol. As diferenças visuais entre as figuras decorrem principalmente da densidade de pontos utilizada na malha numérica, e não de divergência física entre os resultados [PINHO, 2023 e SUN, 2012].

Assim, a validação indica que o modelo implementado em MATLAB é satisfatório para prever o equilíbrio da reforma a vapor de etanol nas faixas analisadas, servindo de base para as discussões de sensibilidade e desempenho térmico nas seções seguintes.

4.2 Validação do modelo do motor

A validação do modelo do motor foi realizada por comparação com os resultados apresentados por Tartakovsky, Mosyak e Zvirin [3]. Nesse estudo, os autores analisaram energeticamente a integração entre a reforma a vapor de etanol e o aproveitamento do calor residual de motores de combustão interna, utilizando como parâmetros de avaliação a razão entre o calor disponível e o calor requerido pelo processo, $\phi = Q_{disp}/Q_{req}$, e o próprio calor requerido do reformador, Q_{req} . [TARTAKOVSKY et al., 2013]

De forma análoga ao procedimento adotado na validação do reformador, a validação do motor foi conduzida por meio da comparação entre os mapas de contorno obtidos na literatura e os mapas gerados pelo modelo implementado neste trabalho. Os dados utilizados como base comparativa foram os campos de Q_{req} e ϕ em função da temperatura do reformador e da razão molar vapor/etanol S/E, além da análise da diferença percentual e da sobreposição das isolinhas entre os dois modelos. [TARTAKOVSKY et al., 2013]

A validação do motor corresponde à primeira etapa de comparação entre o modelo proposto e a formulação de Tartakovsky para a integração entre o reformador e a disponibilidade térmica do motor. Nessa etapa, foram comparados os resultados de Q_{req} e de ϕ , ambos representados em função da temperatura do reformador e da razão molar vapor/etanol S/E, mantendo-se a mesma base gráfica utilizada na validação do reformador. [TARTAKOVSKY et al., 2013]

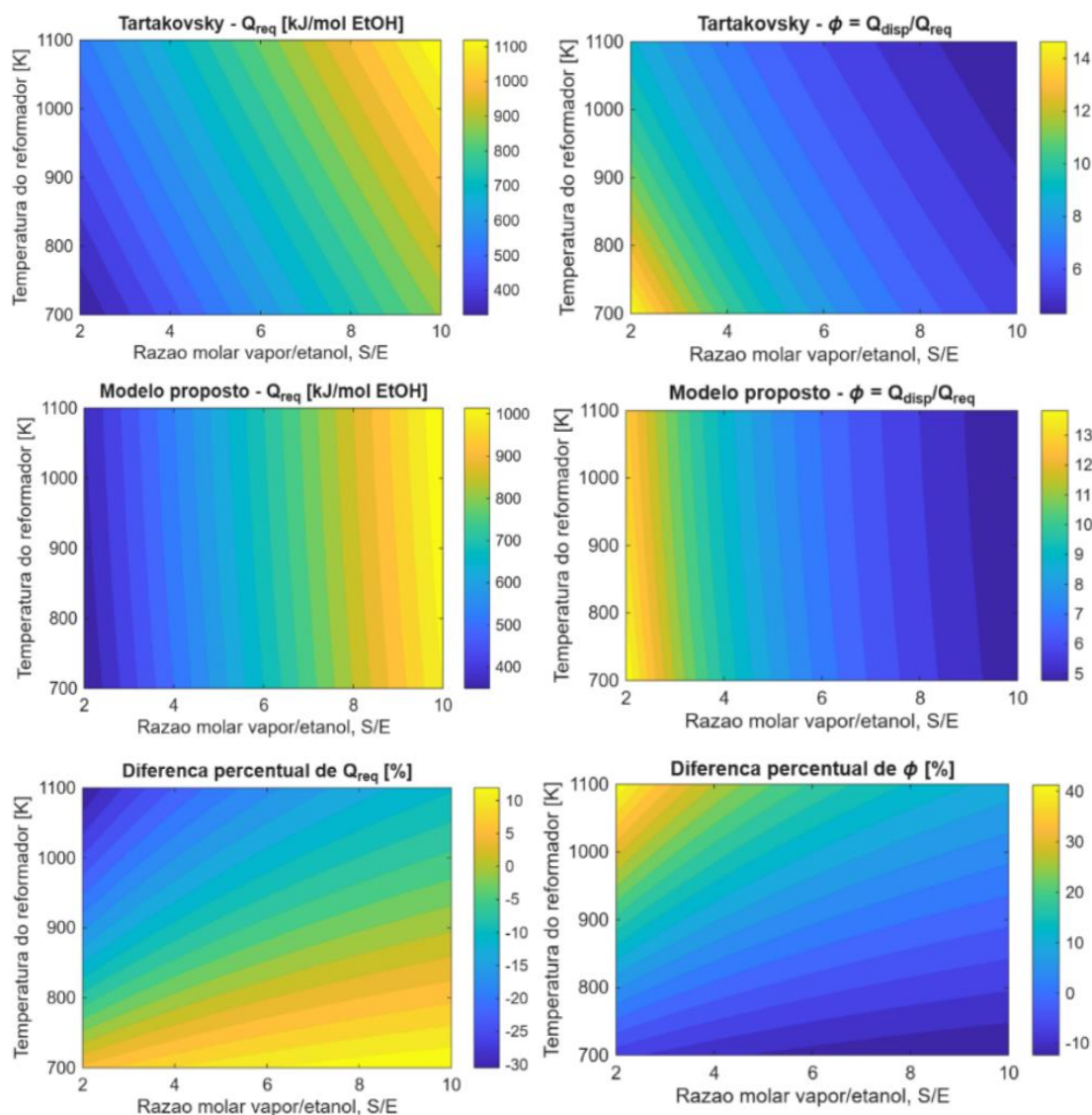


Figura 11 – Validação do motor.

A Figura 11 apresenta, na coluna da esquerda, os campos de Q_{req} obtidos por Tartakovsky e pelo modelo desenvolvido neste trabalho e acompanhados do mapa de diferença percentual. Em ambos os casos, observa-se que o calor requerido pelo processo cresce e se reorganiza de forma semelhante ao longo do domínio operacional, preservando a tendência global reportada na literatura. Ainda que existam desvios localizados, sobretudo nas regiões de menor SE e maior temperatura, as ordens de grandeza permanecem consistentes, o que indica boa aderência física [TARTAKOVSKY et al., 2013].

Na coluna da direita, a mesma comparação é realizada para o campo de ϕ . Os resultados mostram que o modelo reproduz satisfatoriamente a tendência global prevista por Tartakovsky et al., com redução de ϕ à medida que a temperatura do reformador e a razão vapor/etanol aumentam. As diferenças observadas em trechos específicos da malha são compatíveis com as simplificações do balanço energético, com as propriedades termodinâmicas adotadas e com o tratamento numérico empregado, sem comprometer a coerência física da comparação [TARTAKOVSKY et al., 2013].

Em conjunto, a figura 11 evidencia que o modelo implementado apresenta aderência qualitativa adequada aos resultados de Tartakovsky, servindo como confirmação inicial de que a formulação energética adotada é coerente com a literatura para a análise integrada entre reforma a vapor e recuperação de calor residual do motor [TARTAKOVSKY et al., 2013].

A diferença percentual observada decorre principalmente do fato de que o modelo deste trabalho é termodinâmico e trabalha em equilíbrio, enquanto a referência incorpora características que aproximam mais o comportamento de um sistema real, como refinamentos na malha, diferenças na discretização numérica e, em alguns casos, efeitos indiretos associados à formulação do balanço energético. Assim, pequenas variações na posição e na forma das isolinhas são esperadas, sobretudo em regiões de transição mais acentuada, onde o sistema é mais sensível a alterações de temperatura e composição. Nesse contexto, a diferença percentual não indica incoerência do modelo, mas apenas a presença de simplificações e escolhas numéricas distintas entre as duas abordagens, sem comprometer a concordância física global dos resultados [TARTAKOVSKY et al., 2013].

4.3 Mapeamento paramétrico do reformador e do sistema

A comparação com a literatura confirma que o modelo reproduz as tendências centrais da reforma de etanol, especialmente o aumento de H_2 com a elevação da temperatura e com o excesso de vapor, além da redução de CH_4 nas condições mais severas. Em relação aos trabalhos de referência, o presente modelo se mantém na mesma faixa de comportamento prevista para a ESR, com máximos em regiões de alta temperatura e alto S/E, mas com diferenças pontuais atribuídas à malha numérica, à formulação em equilíbrio e ao fato de aqui se considerar uma leitura mais voltada à integração embarcada. A literatura também mostra que o ganho de hidrogênio vem acompanhado de maior exigência térmica, e é justamente esse compromisso que aparece nos seus mapas: as condições que mais favorecem a conversão não são necessariamente as mais leves do ponto de vista energético. Além disso, estudos sobre reatores de membrana e reforma embarcada indicam que faixas elevadas de temperatura e vapor são eficazes para aproximar o sistema do limite termodinâmico, mas ao custo de maior complexidade de suprimento de calor, o que reforça a interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

4.3.1 Composição absoluta do gás reformado

A Figura 12 apresenta o mapeamento da composição absoluta do reformado, em base de mol de espécie por mol de etanol. Essa figura sintetiza a distribuição efetiva das espécies presentes na corrente de saída e permite visualizar diretamente o efeito combinado da temperatura e da razão S/E sobre o equilíbrio químico do sistema.

Mapa de produção de H_2

Mapa de produção de CO

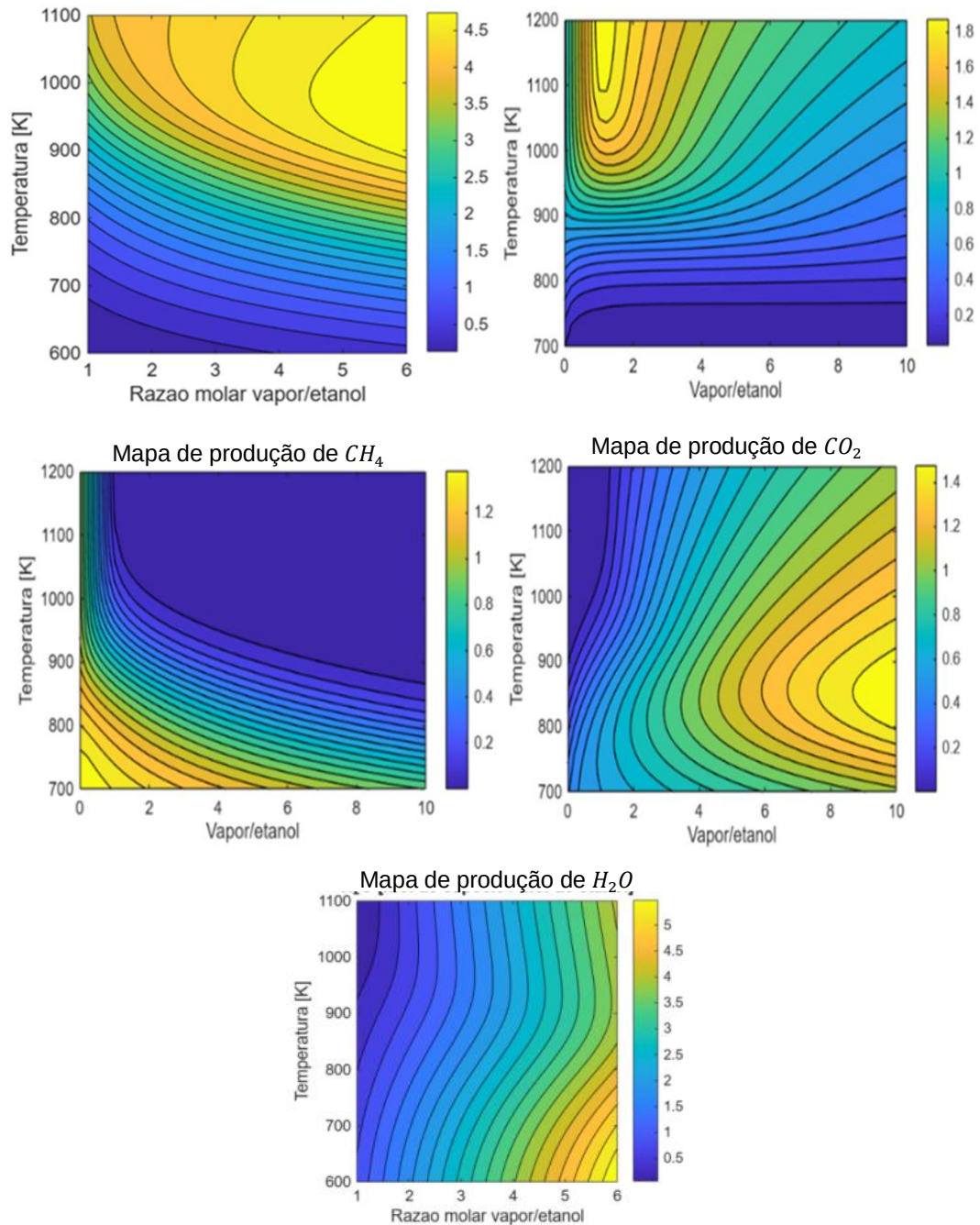


Figura 12 – Mapeamento do reformador: composição absoluta: (a) H_2 , (b) CO , (c) CH_4 , (d) CO_2 , (e) H_2O .

Observa-se que a produção de hidrogênio cresce com a temperatura e com o aumento da razão vapor/etanol. As maiores quantidades de H_2 concentram-se em regiões de alta temperatura, em que as reações endotérmicas de reforma se tornam mais favorecidas termodinamicamente.

O CO apresenta maiores valores em regiões de alta temperatura e baixo excesso de vapor, enquanto o CH_4 é mais significativo em temperaturas baixas e pequenas razões S/E. O CO_2 aumenta em regiões de maior conversão global. O etanol residual situa-se tipicamente na faixa de $10^{-4} - 10^{-3}$ mol/mol, ao passo que H_2 , CO , CO_2 e H_2O aparecem em escalas de $10^{-1} - 10^0$ mol/mol, o que o

coloca várias ordens de grandeza abaixo das demais espécies, e a quantidade de água remanescente cresce com o excesso de vapor alimentado.

4.3.2 Fração molar do reformado

A Figura 13 apresenta a composição relativa do reformado em fração molar, constituindo uma visão complementar à composição absoluta e à composição percentual. Essa representação é útil para avaliar a qualidade do gás reformado em termos de distribuição interna das espécies.

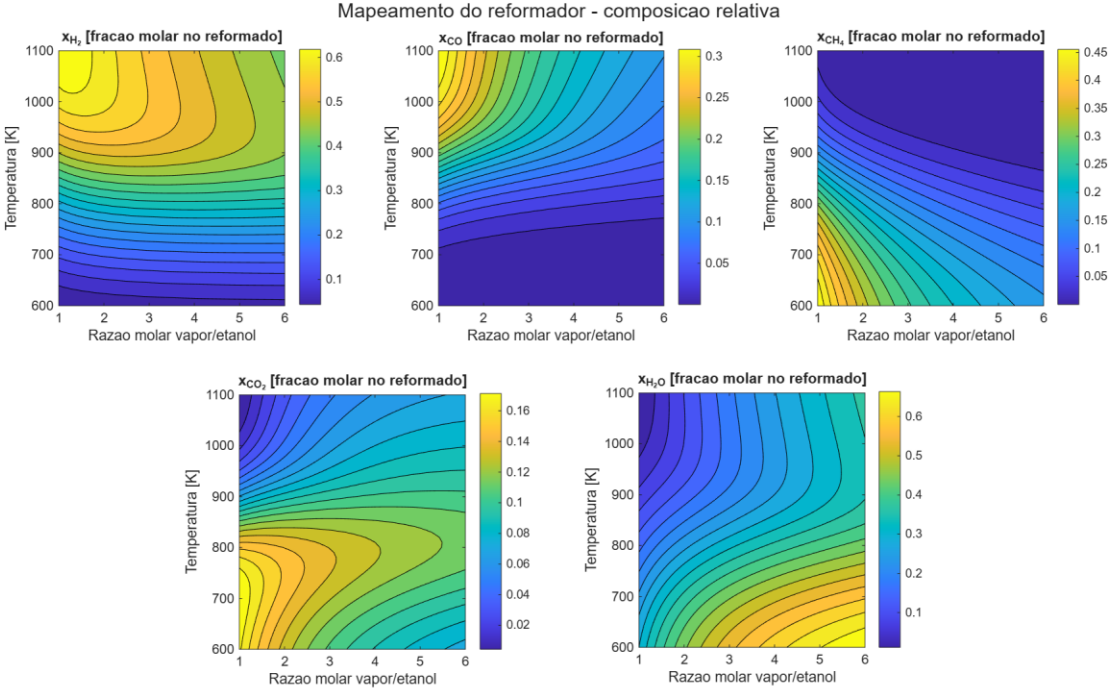


Figura 13 – Mapeamento da composição relativa do reformado: (a) x_{H_2} , (b) x_{CO} , (c) x_{CH_4} , (d) x_{CO_2} , (e) x_{H_2O} .

A fração molar de hidrogênio cresce de maneira significativa com o aumento da temperatura, enquanto a elevação de S/E favorece a disponibilidade de vapor e contribui para reduzir a presença de espécies indesejadas no reformado. O CO apresenta maiores valores em condições de baixa razão vapor/etanol e alta temperatura, ao passo que o CH_4 se concentra nas regiões de baixa severidade térmica, refletindo a menor extensão da reforma nessas condições.

Já o CO_2 ocupa uma faixa intermediária de distribuição, resultado da redistribuição do carbono entre as espécies oxidadas do sistema, enquanto a fração de água aumenta conforme cresce o excesso de vapor na alimentação. Em termos energéticos, esse comportamento se traduz na variação do PCI do reformado, que aumenta nas condições mais favoráveis à produção de H_2 e à redução de hidrocarbonetos leves, tornando-se um indicador mais direto do potencial de aproveitamento do gás produzido do que a presença de etanol residual, que permanece desprezível ao longo do domínio analisado, na tabela 6 podemos acompanhar algumas frações molares.

Tabela 6 – Frações molares x_i das espécies no ponto de máxima produção de hidrogênio (T=970k e S/E=10) [PINHO, 2023].

Espécies	Número de mols n_i	Fração molar x_i
----------	----------------------	--------------------

H_2	5,3761	0,7387
CO	0,5427	0,0746
CO_2	1,4370	0,1974
CH_4	0,0203	0,0028
C_2H_5OH	0,0000	0,0000

4.3.3. Eficiência da reforma

A primeira análise do mapeamento corresponde à eficiência da reforma, definida como a razão entre o PCI do reformado e o PCI do etanol alimentado. Esse parâmetro sintetiza o ganho potencial de qualidade energética do combustível após a etapa de reforma.

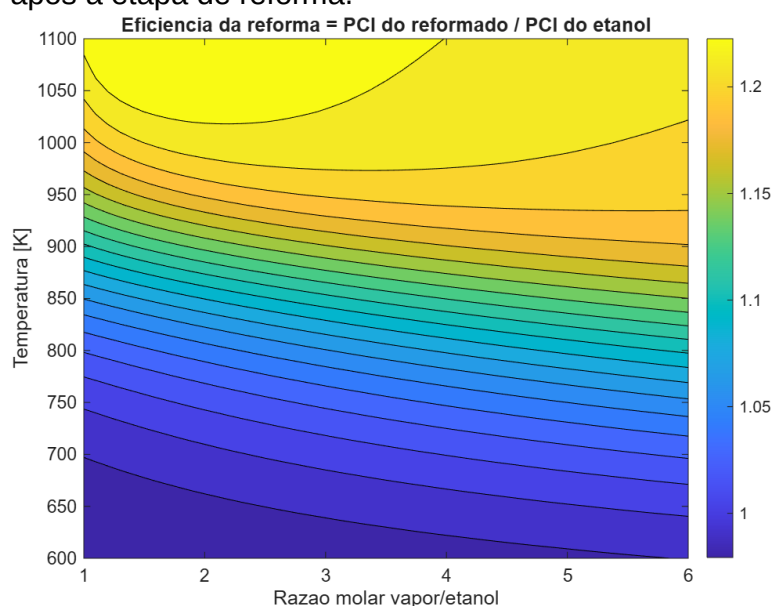


Figura 14 – Eficiência da reforma.

Observa-se na figura 14, que a eficiência da reforma aumenta com a elevação da temperatura e, em menor grau, com o aumento da razão vapor/etanol. Em baixas temperaturas, os valores permanecem próximos da unidade, indicando reforma limitada; à medida que a temperatura aumenta, o sistema passa a produzir um reformado com maior conteúdo energético útil, refletindo maior conversão do etanol em espécies combustíveis gasosas.

Esse comportamento está associado ao fato de que, na reforma a vapor de etanol, o aumento da temperatura favorece a produção de hidrogênio, com temperaturas ideais acima de 500 ° C e maior rendimento em faixas elevadas de temperatura. Embora isso aumente a demanda térmica do processo, também eleva o potencial energético do gás reformado, especialmente quando se busca alimentar dispositivos como PEMFC e SOFC.

4.3.4 Parcelas térmicas e calor total

A Figura 15 reúne as principais parcelas do balanço térmico do sistema e evidencia que a demanda energética do reformador não depende de um único termo, mas da soma entre aquecimento da alimentação, vaporização, aquecimento da fase vapor, contribuição reacional e condicionamento térmico do

reformado. Nesse contexto, o aumento da razão vapor/etanol eleva de forma consistente as parcelas associadas ao preparo da corrente de entrada, porque amplia a quantidade de água a ser aquecida e vaporizada antes da etapa reacional.

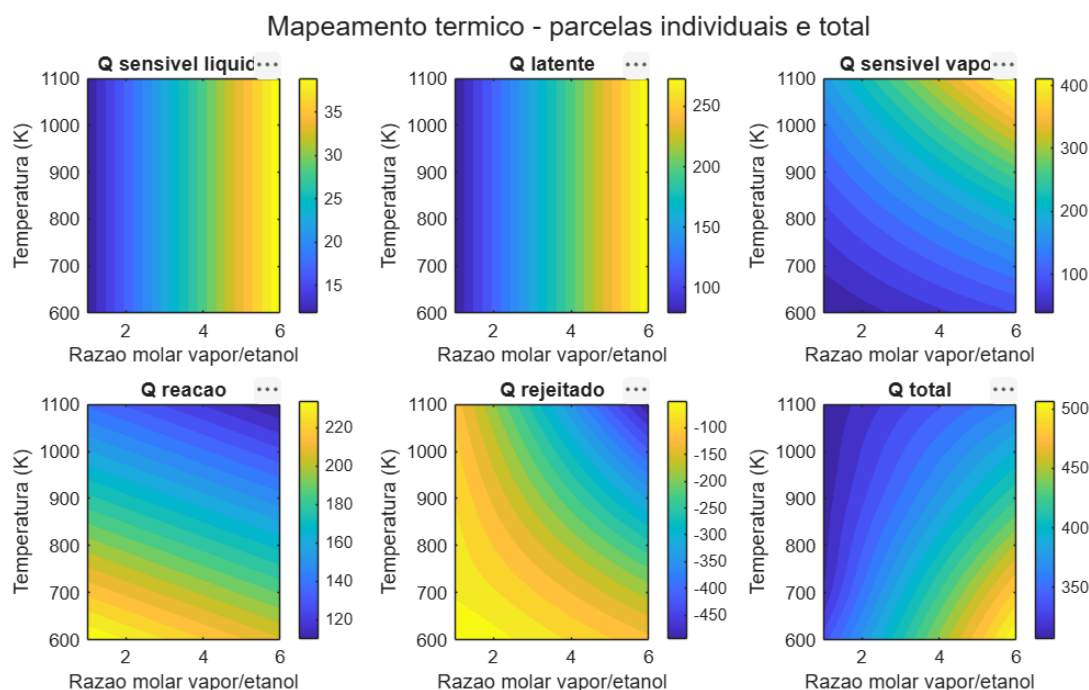


Figura 15 – Mapeamento térmico do sistema.

Desta forma, a parcela de aquecimento sensível da fase vapor cresce com a temperatura do reformador e com a própria severidade operacional, refletindo a energia adicional necessária para elevar a mistura até as condições de reação. A contribuição do calor de reação domina o comportamento global em praticamente todo o domínio simulado e confirma o caráter endotérmico da reforma a vapor do etanol, o que leva o calor total do sistema a se manter positivo e a aumentar nas regiões de maior temperatura e maior excesso de vapor.

Por outro lado, o termo de resfriamento aparece como parcela negativa, representando o calor liberado na etapa de condicionamento do reformado após a reação. Assim, a figura não apenas identifica onde a reforma se torna mais energeticamente exigente, mas também mostra que as condições que favorecem maior conversão e produção de hidrogênio são acompanhadas por maior penalidade térmica, o que justifica a análise integrada desenvolvida nas seções seguintes.

A Figura 16 complementa a análise térmica ao separar o calor recuperável do rejeito e o calor líquido efetivamente fornecido ao sistema, permitindo avaliar a integração energética do reformador de maneira mais realista. O primeiro mapa indica que a recuperação térmica se intensifica nas regiões de maior temperatura e maior razão vapor/etanol, o que é esperado, pois nessas condições a corrente de saída carrega uma parcela energética mais elevada.

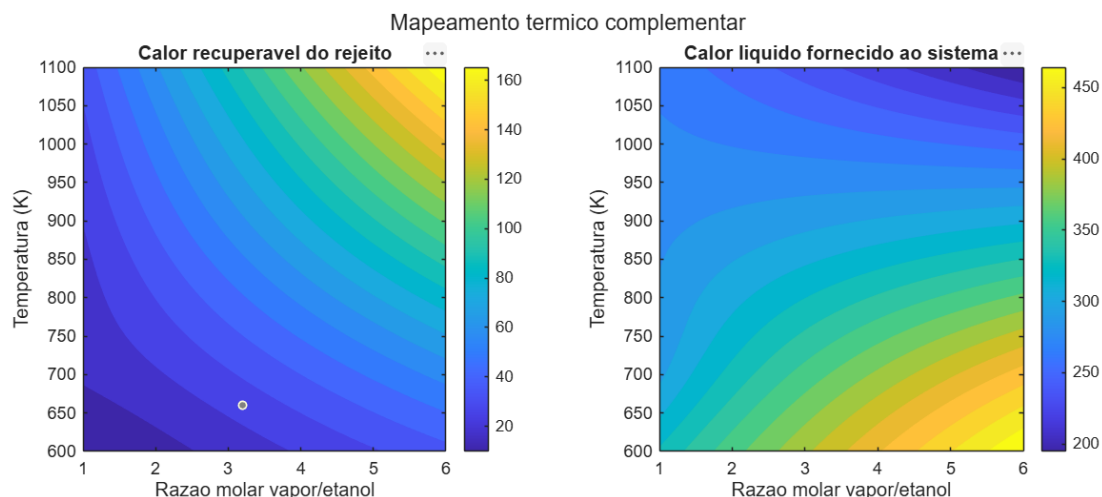


Figura 16 – Mapeamento térmico complementar.

Entretanto, o aumento do calor recuperável não elimina o crescimento da demanda líquida do processo. Na mesma direção de operação, o calor líquido fornecido ao sistema também se eleva, evidenciando que a integração térmica melhora o aproveitamento interno da energia, mas não é suficiente para neutralizar a penalidade térmica associada às condições de maior severidade da reforma.

Tabela 7 - Desempenho energético do reformado em PEMFC, SOFC e motor de combustão interna

Sistema	T_K	SE	T_target_K	H ₂	CO	CH ₄	Q_liq	Q_def	EtOH_extra_eq	W_use	eta_global
PEMFC	950	1.4	353.15	3.2223	1.36	0.35443	348.38	348.38	0.28213	428.58	1.2302
SOFC	600	1.0	1000	0.13245	0.0028393	1.4662	38.58	89.118	0.072172	725.52	8.1411
Motor	600	1.0	750	0.13245	0.0028393	1.4662	38.58	43.554	0.035272	423.22	9.7173

A Tabela 7 sintetiza apenas os casos mais representativos do mapeamento térmico complementar, selecionados para evidenciar o comportamento distinto da PEMFC, da SOFC e do motor. Observa-se que a PEMFC apresenta maior sensibilidade ao resfriamento do reformado, enquanto a SOFC e o motor permitem maior aproveitamento do conteúdo químico residual do gás reformado. Assim, os resultados confirmam que a melhor condição operacional depende fortemente da tecnologia final de conversão, e não apenas da produção máxima de hidrogênio.

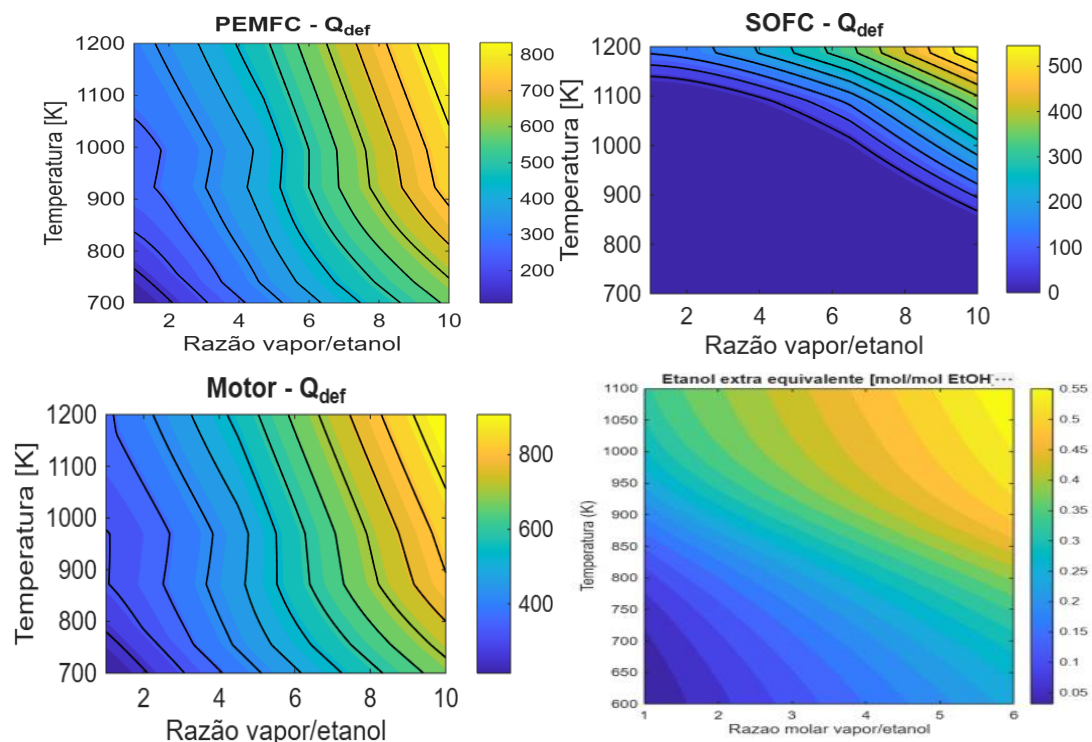


Figura 17 — Mapas de déficit térmico e de etanol extra equivalente

A Figura 17 mostra que o déficit térmico e o etanol extra equivalente aumentam de forma consistente com a elevação da temperatura e da razão molar vapor/etanol. As menores exigências energéticas concentram-se nas regiões de baixa temperatura e baixo S/E, enquanto os maiores valores aparecem no canto superior direito do domínio, onde a reforma se torna mais intensa e termicamente mais elevada.

Nesse contexto, o etanol extra equivalente pode ser entendido como o consumo adicional de combustível necessário para suprir o calor que o sistema não consegue recuperar do ambiente ou do escapamento, funcionando como uma medida indireta da penalidade energética da operação. Assim, o mapa evidencia o compromisso entre favorecer a produção de hidrogênio e limitar a necessidade de aporte térmico externo.

Observa-se ainda que a temperatura exerce influência mais forte que a razão vapor/etanol, o que reforça o papel decisivo do controle térmico do reformador e da integração com o calor residual para reduzir a dependência de combustível auxiliar.

4.3.5 Energia útil convertida por dispositivo final

A Figura 18 apresenta o mapeamento da energia útil convertida por dispositivo final, considerando três rotas de aproveitamento do reformado: PEMFC, SOFC e motor de combustão interna. Os resultados estão expressos em kJ por mol de etanol, permitindo comparação direta entre os diferentes destinos energéticos do gás reformado.

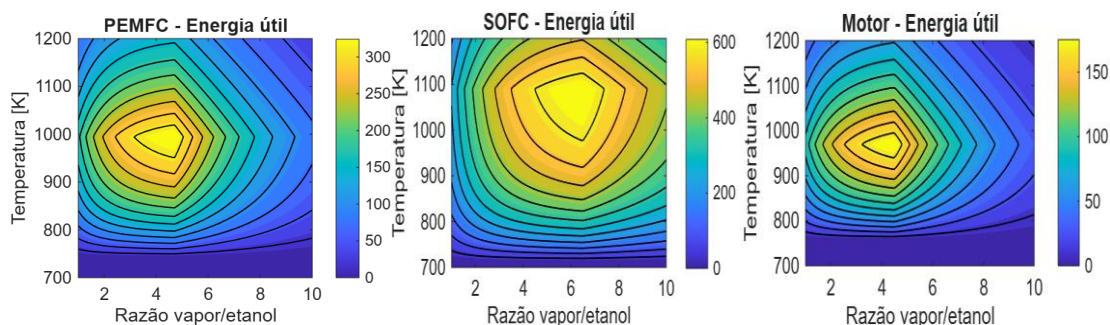


Figura 18 – Mapeamento da energia útil convertida por dispositivo final: (a) PEMFC, (b) SOFC e (c) motor de combustão interna, em kJ/mol de etanol.

No caso da PEMFC, a energia útil cresce com a temperatura e com o enriquecimento do reformado em hidrogênio, mas permanece na menor faixa de valores entre as três tecnologias avaliadas.

A SOFC apresenta os maiores valores em praticamente todo o domínio, pois consegue converter não apenas H_2 , mas também CO e outras espécies combustíveis presentes no reformado.

O motor de combustão interna ocupa uma posição intermediária, com potencial de aproveitamento superior ao da PEMFC e inferior ao da SOFC, refletindo uma capacidade de conversão mais ampla do que a célula de baixa temperatura, porém menos favorável que a célula de óxido sólido.

Em termos globais, os mapas evidenciam a seguinte ordem de grandeza para a energia útil: SOFC > PEMFC > motor.

4.3.6. Rendimento global do sistema

A Figura 19 mostra o mapeamento do rendimento global do sistema, definido como a razão entre o trabalho gerado e o calor líquido fornecido. Esse indicador integra a produção de energia útil com a penalidade térmica da reforma, sendo particularmente importante para a identificação de pontos operacionais mais atrativos.

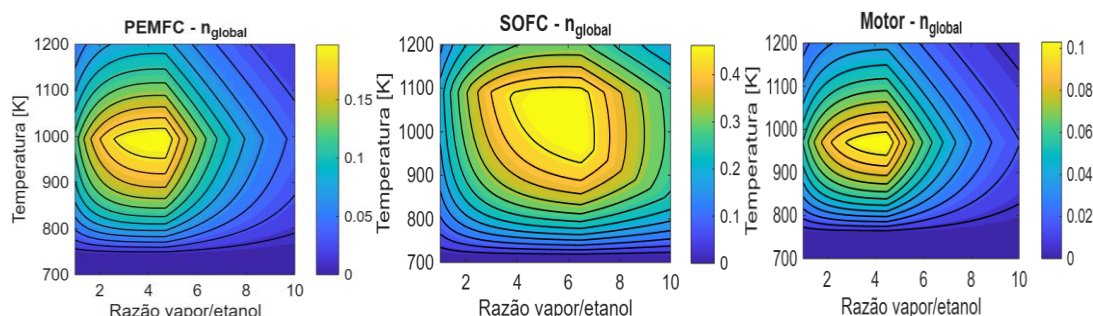


Figura 19 – Mapeamento do rendimento global do sistema (W/Q_{liq}): (a) PEMFC, (b) SOFC e (c) motor.

Para a PEMFC, o melhor desempenho global aparece em uma faixa de temperatura elevada e razão S/E relativamente baixa, conforme indicado no mapa pelo marcador de destaque. Ainda assim, os valores permanecem baixos em relação às demais tecnologias, pois a PEMFC depende essencialmente de H_2 de alta pureza e apresenta forte sensibilidade à presença de CO e de outras

impurezas no reformado, o que limita o aproveitamento energético direto da corrente produzida.

Nos casos da SOFC e do motor, os maiores rendimentos globais concentram-se em regiões de menor temperatura e menor razão vapor/etanol. Isso ocorre porque essas configurações conseguem aproveitar outras espécies combustíveis do reformado, reduzindo a dependência de condições que maximizem exclusivamente o hidrogênio.

4.4. Discussão integrada dos resultados

A análise integrada dos mapas termodinâmicos obtidos para o reformador e para o sistema energético embarcado mostra que a produção de hidrogênio, a demanda de calor e o desempenho global não são determinados isoladamente por temperatura ou razão vapor/etanol, mas pelo acoplamento entre esses parâmetros e a fração de calor residual efetivamente recuperável dos gases de escapamento do motor de combustão interna. Os resultados evidenciam que a elevação da temperatura do reformador, em conjunto com razões S/E progressivamente maiores, desloca o equilíbrio químico no sentido de um reformado mais rico em H_2 e pobre em hidrocarbonetos leves e carbono sólido, ao custo de um aumento consistente das parcelas de aquecimento sensível e de calor de vaporização exigidas para trazer a corrente hidroalcoólica à condição de operação. Esse comportamento decorre diretamente da natureza fortemente endotérmica da reforma a vapor do etanol, de modo que as regiões do mapa em que o rendimento relativo de H_2 se aproxima de seu limite teórico correspondem também às maiores demandas de entalpia, exigindo que a recuperação termoquímica do escapamento seja explorada de forma mais intensa para que o calor líquido fornecido ao sistema permaneça fisicamente viável em ambiente automotivo [SALL et al., 2013].

Ao se examinar conjuntamente os mapas de composição, de cargas térmicas e de energia útil convertida por cada dispositivo final, o comportamento obtido confirma que existe uma faixa operacional preferencial em torno de temperaturas intermediárias, tipicamente próximas de 850 a 950 K, associada a razões S/E elevadas, na qual se conciliam três condições-chave: alta produção específica de hidrogênio por mol de etanol alimentado, demanda térmica total ainda compatível com a disponibilidade de calor residual típica de motores ciclo Otto, e potencial de conversão energética significativo em dispositivos como PEMFC, SOFC e motor de combustão interna. A tendência observada indica que reduzir excessivamente a razão S/E ou operar o reformador em temperaturas muito baixas comprime a produção de H_2 e aumenta a participação de CH_4 e CO no reformado, o que deteriora simultaneamente o rendimento relativo e a eficiência da reforma, enquanto a operação em temperaturas muito altas, embora maximize o teor de H_2 , acarreta um saldo térmico líquido mais oneroso e exige intensificação da recuperação de calor para evitar que o sistema se torne energeticamente desfavorável em regime estacionário. Em termos de desempenho global, as superfícies de rendimento em PEMFC, SOFC e motor evidenciam que os pontos em que o calor líquido fornecido é minimizado, graças à combinação entre pré-aquecimento eficiente, forte contribuição do calor de reação e

reaproveitamento de parte do calor de resfriamento do reformado, são também aqueles que se aproximam dos máximos de trabalho útil por mol de etanol, caracterizando as condições de operação mais interessantes do ponto de vista de projeto [TARTAKOVSKY et al., 2013].

Quando esses resultados são relacionados à literatura sobre reforma a vapor de etanol e recuperação termoquímica em motores, observa-se uma convergência clara em relação às faixas de temperatura e de razão vapor/etanol reportadas como favoráveis à maximização do rendimento de H_2 e à mitigação de formação de coque. Estudos clássicos de análise termodinâmica por minimização da energia livre de Gibbs, como os de Tartakovsky e colaboradores, apontam temperaturas em torno de 900 a 1100 K e razões água/etanol superiores à estequiometria como região de maior eficiência global do processo e de maior fração de H_2 no reformado, o que é qualitativamente consistente com os mapas construídos neste trabalho, ainda que os intervalos de varredura adotados aqui sejam adaptados às limitações de temperatura dos gases de escapamento de motores veiculares. Da mesma forma, trabalhos experimentais com reformadores acionados exclusivamente pelo escapamento, como o estudo de Sall, 2013, em escala automotiva, relatam que a conversão sustentada de etanol com alto teor de H_2 exige temperaturas locais acima de cerca de 600 °C e configurações compactas de baixa massa térmica, condições que se refletem, no presente modelo, na necessidade de operar o reformador em faixas de temperatura intermediária-alta e de considerar explicitamente o balanço entre calor recuperável e calor líquido demandado pelo conjunto pré-aquecimento–reação–resfriamento [Sall et al., 2013 e TARTAKOVSKY et al., 2013]

A comparação direta com o trabalho de Pinho [PINHO, 2023] permite esclarecer em que medida os resultados obtidos convergem com a literatura recente e onde se situam as principais diferenças decorrentes das hipóteses de modelagem e do escopo de cada estudo. No estudo anterior, a análise termodinâmica da reforma de etanol foi conduzida também por minimização da energia livre de Gibbs, cobrindo as rotas SR, POX e ATR e avaliando a produção de hidrogênio e a demanda térmica em um conjunto de seis casos associados a células PEMFC e SOFC, sob a ótica de eficiência elétrica equivalente e de calores envolvidos no processo. As condições identificadas como ótimas nesse trabalho — reforma a vapor em temperaturas entre 900 e 1100 K, com razões S/E superiores a 6 — guardam forte coerência com as tendências dos mapas construídos aqui, que apontam para regiões de temperatura intermediária-alta e vapor em excesso como domínio em que o reformado se torna mais rico em H_2 e o processo apresenta melhor compatibilidade com a recuperação termoquímica do motor [PINHO, 2023].

Entretanto, o presente estudo difere de maneira importante ao incorporar explicitamente a integração térmica com o motor de combustão interna e ao calcular o rendimento global do sistema com base no trabalho útil gerado pelos dispositivos finais em relação ao calor líquido efetivamente fornecido ao conjunto reformador–condicionamento térmico, em vez de considerar apenas a eficiência de conversão da célula a combustível ou o balanço de calores do processo de

reforma isolado. Esse enfoque mais integrado conduz a superfícies de desempenho em que a escolha do dispositivo final (PEMFC, SOFC ou motor) altera não apenas a fração da energia química do reformado convertida em forma útil, mas também a região ótima de operação do reformador, uma vez que cada tecnologia responde de maneira distinta à composição do gás e às limitações de pureza, temperatura e integração veicular. Além disso, enquanto o trabalho de Pinho avalia cenários em que o suprimento de calor ao reformador é concebido em termos mais genéricos, sem vinculação explícita a um motor específico, o modelo aqui desenvolvido vincula o balanço térmico diretamente à fração de calor residual potencialmente recuperável dos gases de escapamento, representada por um parâmetro de recuperação, o que torna a interpretação dos resultados mais conectada à aplicação prática em motores reais. Essas diferenças de escopo explicam por que, apesar da concordância quanto às faixas gerais de temperatura e razão S/E favoráveis, os valores absolutos de eficiência global e de trabalho útil por mol de etanol podem divergir, sobretudo nos pontos em que o sistema integrado reformador–motor passa a ser limitado pela disponibilidade de calor de exaustão ou pela necessidade de evitar penalizações excessivas no ciclo térmico do motor [PINHO, 2023].

A natureza termodinâmica do modelo adotado impõe um conjunto de limitações que precisam ser reconhecidas para que a interpretação dos mapas e dos indicadores de desempenho se mantenha coerente com a realidade física dos dispositivos. O sistema é descrito em regime permanente, com ausência de acumulação de energia no volume de controle e desprezo das variações de energia cinética e potencial, o que o torna adequado para representar condições estabelecidas de operação, mas impede a análise de fenômenos transientes associados à partida a frio, a variações rápidas de carga ou a estratégias de controle dinâmico do reformador e do motor. A composição do gás reformado é obtida por minimização da energia livre de Gibbs em mistura gasosa ideal, assumindo equilíbrio químico completo entre as espécies H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , etanol e eventual carbono sólido, de modo que limitações cinéticas, gradientes de temperatura e de concentração no interior do leito catalítico, difusão em poros e resistências de transferência de massa não são explicitamente contemplados [TARTAKOVSKY et al., 2013 e PINHO, 2023].

Da mesma forma, o modelo não considera desativação catalítica por coque ou por impurezas do bioetanol, não inclui perdas térmicas parasitas para o ambiente além das definidas nos balanços de calor dos trocadores, não representa quedas de pressão ao longo das linhas de alimentação e do reformador, e não incorpora restrições construtivas importantes para a escala automotiva, como limitações de volume, massa térmica e queda de pressão admissível no escapamento. Essas simplificações são coerentes com o objetivo de avaliar o potencial termodinâmico do sistema e de construir mapas operacionais que indiquem as regiões em que, sob hipóteses ideais, a reforma a vapor de etanol integrada à recuperação termoquímica pode maximizar a produção de hidrogênio e melhorar a eficiência global; contudo, elas restringem a extrapolação direta dos valores numéricos de eficiência e de trabalho útil para aplicações reais, nas quais irreversibilidades adicionais, limitações de

transferência de calor e de massa e requisitos de durabilidade e controle tendem a reduzir os ganhos efetivos em relação aos limites teóricos. A interpretação cuidadosa dos resultados deve, portanto, considerar o modelo como uma ferramenta de primeira ordem para identificar tendências e regiões promissoras de operação, que deverão ser posteriormente refinadas por modelos fenomenológicos dinâmicos e por estudos experimentais em protótipos de reformadores e sistemas motor–reformador [SANCHEZ,2020, SALL et al., 2013 e TARTAKOVSKY et al., 2013].

Com base na composição do reformado e nos balanços energéticos calculados, torna-se possível discutir criticamente o aproveitamento do hidrogênio em três tecnologias distintas de conversão: motor de combustão interna, célula a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) e célula a combustível de óxido sólido (SOFC). Os mapas de energia útil convertida evidenciam que a SOFC apresenta o maior potencial de aproveitamento da entalpia química do reformado, uma vez que consegue oxidar simultaneamente H_2 , CO , CH_4 e frações de etanol residual, resultando em eficiências elétricas equivalentes significativamente superiores às da PEMFC e do motor, com valores próximos de 70% para condições próximas ao caso base de operação. Esse comportamento decorre da combinação entre a elevada temperatura de operação da SOFC, que favorece a cinética das reações eletroquímicas e da reação water-gas shift interna, e a capacidade de utilizar combustíveis reformados de composição mais complexa, desde que devidamente condicionados em termos de temperatura e de teor de vapor [Tartakovsky et al., 2013].

Por outro lado, a maior eficiência energética da SOFC vem acompanhada de desafios significativos de integração veicular, em especial no que diz respeito ao gerenciamento térmico, à compatibilidade com regimes transientes característicos da mobilidade e à necessidade de materiais cerâmicos de alta durabilidade em ciclos de carga e temperatura. Já a PEMFC, embora apresente eficiências elétricas equivalentes mais modestas, na faixa de 25–30% para o conjunto de condições analisadas, destaca-se pela maior maturidade tecnológica em aplicações automotivas e pela possibilidade de integração com sistemas auxiliares mais compactos, desde que o gás fornecido exiba alto grau de pureza e baixos teores de CO , exigindo, portanto, um condicionamento adicional do reformado em relação ao que seria necessário para a SOFC. Nessa perspectiva, os mapas de composição e de energia útil deixam claro que as regiões de operação que maximizam o desempenho da PEMFC tendem a concentrar-se em domínios de temperatura e razão S/E em que a fração de H_2 no reformado é elevada e as frações de CO e CH_4 são reduzidas, o que reforça a importância de se evitar condições de vapor insuficiente ou de temperatura extrema que favoreçam rotas indesejadas de metanação e de formação de CO [Tartakovsky et al., 2013 e PINHO, 2023].

O uso do hidrogênio em motores de combustão interna percorre um caminho distinto, em que a eficiência de conversão é tipicamente inferior à das células a combustível, mas a integração com o trem de força veicular existente é mais direta, e a tolerância a composições de gás menos puras é maior. Os

resultados obtidos mostram que, para a hipótese simplificada de que todo o H_2 produzido é aproveitado em um sistema de conversão mecânica com eficiência térmica representativa da literatura, o motor converte uma fração significativa do conteúdo energético útil em trabalho mecânico, com eficiências globais da ordem de 40% para condições próximas ao caso base, o que se reflete em níveis de trabalho útil por mol de etanol competidores com os da PEMFC, embora ainda inferiores aos da SOFC. A tendência dos mapas indica que o motor responde de forma menos sensível às variações na composição do reformado do que a PEMFC, desde que o teor de H_2 seja suficiente para permitir enriquecimento da mistura e que a presença de CO e CH_4 não cause penalizações importantes em termos de emissões e de comportamento de combustão, o que sugere que regiões de operação ligeiramente mais amplas podem ser consideradas para o motor sem perda dramática de desempenho [Sall, 2013 e PINHO, 2023].

Do ponto de vista de aplicação, a seleção entre PEMFC, SOFC e motor deve levar em conta não apenas as diferenças de eficiência energética reveladas pelos mapas, mas também a temperatura de operação requerida, a pureza do hidrogênio necessária, a complexidade do sistema de condicionamento térmico e a maturidade tecnológica de cada solução. As superfícies de rendimento global deixam claro que a escolha da tecnologia de conversão desloca o ponto ótimo de operação do reformador e altera o balanço entre calor recuperado e calor líquido fornecido, de modo que a definição de um sistema embarcado de reforma a vapor de etanol e de aproveitamento de hidrogênio precisa ser feita de forma integrada, considerando simultaneamente a janela operacional do reformador, a disponibilidade de calor residual do motor e as exigências de cada dispositivo final em termos de composição, temperatura e regime de operação [Tartakovsky et al., 2013 e PINHO, 2023].

A principal contribuição científica do presente trabalho reside no desenvolvimento de um modelo termodinâmico integrado capaz de reunir, em um único arcabouço, o tratamento detalhado das fases da alimentação hidroalcoólica, o aquecimento sensível e a vaporização de etanol e água, a recuperação parcial do calor de escapamento, a minimização da energia livre de Gibbs para a determinação da composição de equilíbrio do reformado e o cálculo completo dos balanços energéticos do sistema, culminando na geração de mapas operacionais e de indicadores de desempenho que conectam o reformador ao dispositivo de conversão final. Ao representar explicitamente as etapas de mistura, pré-aquecimento, reforma e condicionamento térmico do gás, bem como a integração com o trocador de calor de rejeito associado ao motor, o modelo fornece uma visão contínua do percurso da energia química desde o etanol líquido até o trabalho mecânico ou elétrico útil, permitindo identificar, em cada ponto do domínio operacional, quais parcelas de calor são exigidas, quais podem ser recuperadas e qual fração da entalpia química do reformado é efetivamente convertida em forma útil em PEMFC, SOFC ou motor [PINHO, 2023].

Essa integração entre balanços de massa, equilíbrio químico, propriedades termodinâmicas das espécies, balanços de energia em trocadores e estimativas de potência e rendimento global representa um avanço em relação a abordagens

que tratam cada componente de forma isolada e é particularmente relevante para o contexto da mobilidade, em que o dimensionamento de reformadores embarcados e de sistemas de recuperação termoquímica precisa levar em conta simultaneamente a disponibilidade de calor residual do motor, as limitações construtivas do veículo e os requisitos de desempenho de diferentes tecnologias de conversão. Ao estruturar a análise em mapas paramétricos de temperatura e razão vapor/etanol, o estudo oferece ainda uma ferramenta prática de apoio ao projeto, capaz de orientar a seleção de condições operacionais e de topologias de integração que maximizem a produção de hidrogênio e a eficiência energética global, sem perder de vista as restrições impostas pelo ambiente automotivo [Sall, 2013 e PINHO, 2023].

A síntese integrada dos resultados permite afirmar que os mapas operacionais construídos ao longo da modelagem constituem um instrumento robusto para identificar regiões mais favoráveis à produção de hidrogênio, ao aproveitamento do calor residual e à maximização da eficiência energética em sistemas de reforma a vapor de etanol embarcados em motores de combustão interna. As superfícies de composição e de rendimento de H_2 indicam com clareza que faixas de temperatura intermediária-alta, combinadas a razões vapor/etanol significativamente superiores à estequiometria, constituem o domínio em que se concilia alto teor de hidrogênio no reformado com redução da formação de subprodutos indesejados, enquanto os mapas de cargas térmicas mostram como essa escolha impacta o balanço entre aquecimento sensível, calor latente e calor de reação, definindo o calor líquido que precisa ser fornecido ao sistema. Ao mesmo tempo, os mapas de energia útil e de rendimento global revelam que cada tecnologia de conversão — PEMFC, SOFC ou motor — apresenta uma região ótima de operação própria, dependente da composição do reformado e das características da conversão energética, de modo que a seleção de condições operacionais deve ser feita de forma articulada com a escolha do dispositivo final [PINHO, 2023].

5. Conclusões e perspectivas

O presente trabalho investigou a reforma do vapor de etanol com aproveitamento do calor residual dos gases de escapamento como rota para geração on-board de hidrogênio em veículos com motor de combustão interna. A proposta respondeu ao problema de como converter parte da energia normalmente rejeitada pelo escapamento em entalpia química adicional, de modo a aumentar o aproveitamento energético global do sistema e reduzir a dependência de hidrogênio comprimido armazenado a bordo. Nesse contexto, o etanol mostrou-se uma base particularmente adequada para reunir disponibilidade, logística consolidada e potencial de integração com a infraestrutura veicular existente.

Os resultados confirmaram que os objetivos do estudo foram alcançados. O modelo termodinâmico implementado em MATLAB, com minimização da energia livre de Gibbs, foi capaz de representar de forma consistente a reforma do vapor do etanol e os balanços energéticos associados ao sistema integrado. No caso base, em $T=900\text{K}$ e $S/E=6,0$, o reformador produziu 4.913 mol de H_2 por mol de etanol, com rendimento relativo de 81,88%. Na condição mais favorável do domínio simulado, próxima de 900K e $S/E=10$, a produção de hidrogênio aumentou, mas acompanhada de maior demanda térmica de pré-aquecimento. Em termos de aproveitamento de energia do reformado, o PEMFC apresentou eficiência elétrica equivalente a 28,2%, o motor de combustão interna atingiu aproximadamente 42,3% e o SOFC alcançou o melhor desempenho, com cerca de 72,6%.

As tendências observadas demonstram que a temperatura do reformador é a variável mais influente na produção de H_2 e na demanda energética do sistema. O aumento de temperatura favorece o deslocamento do equilíbrio químico para a formação de hidrogênio, mas amplia a carga térmica necessária para aquecimento e vaporização da energia. A razão vapor/etanol também exerce papel decisivo, pois valores mais altos reduzem a formação de espécies indesejadas e melhoram a qualidade do reformado, embora com efeito térmico adicional. Assim, o desempenho global não depende de um único parâmetro, mas do equilíbrio entre produção de H_2 , calor recuperado do escapamento e energia útil efetivamente convertida no dispositivo final.

Do ponto de vista científico, a principal contribuição do trabalho está na construção de um modelo integrado que reúne tratamento das fases da alimentação, aquecimento sensível, calor latente, recuperação térmica do escapamento, equilíbrio químico por Gibbs, balanços energéticos completos, mapas operacionais e indicadores de desempenho. Essa integração permitiu avaliar o sistema como um todo, e não apenas o reformador de forma isolada, fornecendo uma base consistente para estudos de reforma embarcados em aplicações automotivas.

Em termos de aplicação, os resultados indicam que condições moderadas de temperatura do reformador e razões vapor/etanol elevadas são as mais

promissoras para conciliar a produção de hidrogênio e eficiência térmica. Os mapas também mostram que uma estratégia de recuperação de calor deve ser projetada de modo a reduzir o calor líquido exigido pelo sistema, e que a escolha entre PEMFC, SOFC e motor altera diretamente a faixa operacional mais adequada. Numa leitura preliminar, o SOFC oferece maior potencial energético, o PEMFC exige maior pureza do reformado e o motor apresenta maior simplicidade de integração, ainda que com eficiência inferior à da célula de óxido sólido.

O modelo apresenta limitações importantes, pois foi formulado em regime permanente, por equilíbrio químico, sem considerar cinética, desativação catalítica, perdas térmicas reais, queda de pressão, transitórios operacionais ou restrições construtivas do reformador. Essas simplificações não comprometem sua utilidade para avaliar o potencial termodinâmico do sistema, mas restringem a extrapolação direta dos resultados para uma aplicação automotiva real.

Como continuidade da pesquisa, recomenda-se incorporar cinética química ao reformador, modelagem transitória, perdas térmicas e queda de pressão, além de validação experimental em bancada e em motor real. Também se mostram relevantes estudos com otimização multiobjetivo, análise exergoeconômica, integração com células a combustível e avaliação de combustíveis alternativos, de modo a ampliar a robustez do modelo e aproximá-lo de um protótipo embarcado. Em resumo, o trabalho demonstrou que a reforma do vapor de etanol integrada à recuperação de calor do escapamento é uma rota técnica promissora para gerar hidrogênio a bordo e aumentar a eficiência global de sistemas de propulsão baseados em motores de combustão interna.

REFERÊNCIAS

- [1] - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Chapter 10: Transport. In: IPCC. Geneva: IPCC, 2022. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg3/>>.
- [2] - SANCHEZ, N.; RUIZ, R.; HACKER, V.; COBO, M. Impact of bioethanol impurities on steam reforming for hydrogen production: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.159.
- [3] - SALL, E. D. et al. Reforming of ethanol with exhaust heat at automotive scale. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 9, p. 5579-5588, 2013. DOI: 10.1021/ef4011274.
- [4] - TARTAKOVSKY, L.; MOSYAK, A.; ZVIRIN, Y. Energy analysis of ethanol steam reforming for hybrid electric vehicle. **International Journal of Energy Research**, v. 37, 2013. DOI: 10.1002/er.1908.
- [5] - PINHO, R. F. F. **Modelagem termodinâmica da reforma de etanol em hidrogênio “verde” para uso no setor mobilidade**. 2023. Projeto de Graduação (Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023
- [6] - SEEG - Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa. **SEEG 13: Relatório analítico - Brasil**. 2026. Disponível em: <<https://seeg.eco.br/wp-content/uploads/2026/03/SEEG13-relatorio-analitico-BR.pdf>>.
- [7] - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **NT EPE-DPG-SDB-2025-06: Análise de Conjuntura - Ano base 2024**. Rio de Janeiro, 2025. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-904/NT-EPE-DPG-SDB-2025-06_Analise%20de%20Conjuntura_Ano%20base%202024.pdf>.
- [8] - TORO INVESTIMENTOS. **Crise de 1973**. Blog Toro Investimentos, [s.d.], 2026. Disponível em: <<https://blog.toroinvestimentos.com.br/educacao-financeira/crise-de-1973/>>.
- [9] - BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). **Combustível do futuro**. Portal Transição Energética, [s.d.]. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/brasil-lider-mundial-na-transicao-energetica/transicao-energetica/combustivel-do-futuro>>.
- [10] - CURCIO, E. **Accelerating transportation decarbonization: the strategic role of ethanol blends and regulatory incentives**. arXiv preprint arXiv:2504.06278, 2025. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/2504.06278>>.
- [11] - FREITAS, B. R.; LAGO, L. A. B.; FREGADOLLI, A. C. L.; LOPES, G. S. **Hydrogen production by ethanol reform: critical analysis and technological roadmap**. In: SIMEA - Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva, 2023. Anais... São Paulo, 2023.
- [12] - HU, Y. et al. Hydrogen production from ethanol by steam reforming with recyclable NiCaO_x/NaCl catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 14, p. 1062-1071, 2024.
- [13] - DENG, Y. et al. Steam reforming of ethanol by non-noble metal catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 175, 2023.

- [14] - HU, Y. et al. Hydrogen production from ethanol by steam reforming with recyclable NiCaO_x/NaCl catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 14, p. 1062-1071, 2024.
- [15] - ARGYRIOU, A. et al. Investigation of support effects during ethanol steam reforming using Ni/sepiolite. **Reaction Chemistry & Engineering**, 2023.
- [16] - GUERRERO, L.; CASTILLA, S.; COBO, M. Advances in ethanol reforming for the production of hydrogen. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 850-856, 2014.
- [17] - WANG, Wenju; WANG, Y. **THERMODYNAMIC analysis of hydrogen production from ethanol reforming**. In: ENCIT - Congresso Brasileiro de Engenharia Térmica e Ciências Térmicas, 2006. Anais... 2006.
- [18] - FENG, X. et al. A mini review on recent progress of steam reforming of ethanol. **RSC Advances**, v. 13, p. 23991-24002, 2023.
- [19] - TARTAKOVSKY, L.; SHEINTUCH, M. Fuel reforming in internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 67, p. 88-114, 2018.
- [20] - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **NT EPE-DPG-SDB-2024-09: Cenários de oferta de etanol 2034**. 2024. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-255/topico-735/NT-EPE-DPG-SDB-2024-09_Cenarios_de_oferta_de_etanol_2034.pdf>.
- [21] - ARCILA-OSORIO, M.; OCAMPO-MARTINEZ, C.; ÁLVAREZ, H. A phenomenological-based dynamic model of ethanol steam reforming for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2026. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319926008360>>.
- [22] - VALECILLOS, José; ELORDI, Gorka; IGLESIAS-VAZQUEZ, Sergio; GAYUBO, Ana G.; REMIRO, Aingeru. Unveiling the role of operating conditions for pure hydrogen production from ethanol steam reforming in a vacuum-assisted Pd membrane reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 538, 2026, 176654. DOI: 10.1016/j.cej.2026.176654. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589472604115X>>.
- [23] - TECHNO-ECONOMIC analysis of hydrogen production in the sugarcane biorefinery. **Energy Conversion and Management**, 2025. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S019689042500158X>>.
- [24] - BRASIL. Conselho Nacional de Política Energética. **Resolução nº 14, 2025**. Brasília, 2025. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes-do-cnpe/2025/resolucao-14.pdf>>.
- [25] - ELECTROCHEMICAL promotion for hydrogen production via ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731831035X>>.
- [26] - **TECHNO-ECONOMIC analysis of hydrogen production from dehydrogenation and steam reforming of ethanol for carbon dioxide conversion to methanol** [S.l.: s.n.], [s.d.]. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/93d1/5b252e1ead2b99d35821419bb9e475fbd11f.pdf>>.

- [27] - SHEINTUCH, Moshe; NEKHAMKINA, Olga; TARTAKOVSKY, Leonid. Heat recuperation from internal combustion engines by fuel reforming: kinetics-based analysis. *ACS Engineering Au*, v. 3, p. 210-223, 2023. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsengineeringau.3c00007>>.
- [28] - WANG et al., THERMODYNAMIC analysis of ethanol reforming for hydrogen production. **Energy Conversion and Management**. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544212003799>>.
- [29] - HEAT recuperation from internal combustion engines by fuel reforming: kinetics-based analysis. **ACS Engineering Au**, v. 3, p. 210-223, 2023. Versão em texto completo. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsengineeringau.3c00007>>.
- [30] - **SMEN**. MODELING and simulation of ethanol steam reforming for sustainable hydrogen production. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SMART CITIES AND GREEN ICT SYSTEMS (SMARTGREENS), 14., 2025. Proceedings... [S.l.: SciTePress], 2025. Disponível em: <<https://www.scitepress.org/Papers/2025/134650/134650.pdf>>.
- [31] - HEDAYATI, A. et al. Study on a catalytic membrane reactor for hydrogen production from ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909000536>>.
- [32] - GUERRERO, L.; CASTILLA, S.; COBO, M. Advances in ethanol reforming for the production of hydrogen. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 850-856, 2014. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/7KsG3F4WzZ3rpXCSsw3CCwy/?lang=en>>.
- [33] - FEDERAL RESERVE BANK OF ST. LOUIS. **Global price of Brent Crude (POILBREUSD)**. St. Louis: FRED, 2026. Disponível em: <<https://alfred.stlouisfed.org/series?seid=POILBREUSD>>.
- [34] - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Hydrogen and biomass**. Rio de Janeiro: EPE, 2023. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-891/Illustrative%20Summary_Hydrogen%20and%20Biomass.pdf>.
- [35] - ZAREEI, J.; WAN MAHMOOD, F.; ABDULLAH, S.; ALI, Y. A review of hydrogen usage in internal combustion engines (gasoline-LPG-diesel) from combustion performance aspect. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920304766>
- [36] - **Wei Hong**. Experimental study of thermal efficiency and NOx emission of turbocharged direct injection hydrogen engine based on a high injection pressure. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319922057470>
- [37] - **WANG Y**. Experimental study on thermal efficiency and emission characteristics of a lean burn hydrogen enriched natural gas engine. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319907004144>

- [38] - **J. JAYAPRABAKAR**. Prospectus of hydrogen enrichment in internal combustion engines: Methodological insights on its production, injection, properties, performance and emissions. **International Journal of Energy Research**, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236124001807>
- [39] - WEBSTER, Lucy Jane; MOLLER, Sarah; LEWIS, Ally. Evaluating low NOx hydrogen engines designed for off-road applications. **Energy & Environmental Science**, 2025. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2025/em/d4em00448e>
- [40] - FRASCI, E.; SEMENTA, P.; ARSIE, I.; JANNELLI, E.; VAGLIECO, B. M. Experimental and numerical investigation of the impact of the pure hydrogen fueling on fuel consumption and NOx emissions in a small DI SI engine [periódico conforme DOI/página da SAGE]., 2023. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/16878132231189117>
- [41] - FRASCI, Emmanuele; SEMENTA, Paolo; ARSIE, Ivan; JANNELLI, Elio; VAGLIECO, Bianca Maria. Experimental and numerical investigation of the impact of the pure hydrogen fueling on fuel consumption and NOx emissions in a small DI SI engine. 2023. Disponível em: <<https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/16878132231162141>>
- [42] - SUN, S.; Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production; Energy; Vol. 44, pp 911 – 924. Maio, 2012. Disponível em: <[doi:10.1016/j.energy.2012.04.059](https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.059)>
- [43] - **ETHANOL as a decarbonization solution for the two-wheel segment**. SAE Technical Paper 2024-36-0126, 2024. Disponível em: <<https://saemobilus.sae.org/papers/ethanol-a-decarbonization-solution-two-wheel-segment-2024-36-0126>>.

APÊNDICE A - ROTINA MATLAB UTILIZADA NAS SIMULAÇÕES

Este apêndice apresenta a rotina MATLAB utilizada para gerar os mapas de produção de H_2 , rendimento relativo, balanço térmico e energia elétrica equivalente discutidos no trabalho.

```
function tcc9
%% =====
% TCC - Reforma a vapor de etanol (SR) + CaC
% Autor: William Abrantes Pimenta
% Descrição:
% - Equilíbrio via minimização da energia livre de Gibbs
% -  $G_0(T) = H_f298 + cp*(T-298) - T*(S_298 + cp*\ln(T/298))$ 
% - Balanço de calor (aquecimento, reação, resfriamento)
% - Potência em PEMFC e SOFC
%% =====

%% 0) Limpeza
clc; clear; close all;

%% 1) Parâmetros globais

T_ref = 298.15; % K
P_ref = 1.0; % atm
T_FC_PEM = 80 + 273.15; % K
T_FC_SOFC = 800 + 273.15; % K

% Faixas T x S/E (consistentes com literatura)
T_vec = linspace(700, 1100, 9); % K
SE_vec = linspace(2, 10, 9); % mol H2O / mol EtOH

eta_PEMFC = 0.40;
eta_SOFC = 0.55;
LHV_H2 = 241.8; % kJ/mol

%% 2) Matrizes de resultados

[SE_grid, T_grid] = meshgrid(SE_vec, T_vec);

nH2_grid = zeros(size(T_grid));
Y_H2_grid = zeros(size(T_grid));
Q_pre_grid = zeros(size(T_grid));
Q_rxn_grid = zeros(size(T_grid));
Q_cool_grid = zeros(size(T_grid));
Q_total_grid = zeros(size(T_grid));
W_PEM_grid = zeros(size(T_grid));
W_SOF_grid = zeros(size(T_grid));

%% 3) Varredura em T x S/E

for k = 1:numel(T_grid)

    T_reform = T_grid(k);
```

```

SE      = SE_grid(k);

% Alimentação base
nEtOH_in = 1.0;      % mol
nH2O_in  = SE;       % mol

% Aquecimento com mudança de fase
Q_pre = Q_pre_aquecimento(nEtOH_in, nH2O_in, T_ref, T_reform);

% Equilíbrio de Gibbs (EtOH, H2O, H2, CO, CO2, CH4, C(s))
comp = equilibrio_SR_Gibbs(T_reform, P_ref, nEtOH_in, nH2O_in);

nH2 = comp.n_H2;

% Calor de reforma na temperatura T_reform
Q_rxn = Q_reacao(T_reform, nEtOH_in, nH2O_in, comp);

% Resfriamento da mistura gasosa até T_FC_PEM
n_vec_prod = [comp.n_H2, comp.n_CO, comp.n_CO2, comp.n_CH4,
comp.n_H2O];
n_total_prod = sum(n_vec_prod);
Cp_mix_val = cp_mistura(T_reform, n_vec_prod);
Q_cool = n_total_prod * Cp_mix_val * (T_FC_PEM - T_reform);

% Potências elétricas
W_PEM = eta_PEMFC * nH2 * LHV_H2;
W_SOF = eta_SOFC * nH2 * LHV_H2;

% Rendimento relativo de H2 (máx. teórico = 6)
Y_H2 = nH2 / 6.0;

% Calor total do sistema
Q_total = Q_pre + Q_rxn + Q_cool;

% Armazenamento
nH2_grid(k) = nH2;
Y_H2_grid(k) = Y_H2;
Q_pre_grid(k) = Q_pre;
Q_rxn_grid(k) = Q_rxn;
Q_cool_grid(k) = Q_cool;
Q_total_grid(k) = Q_total;
W_PEM_grid(k) = W_PEM;
W_SOF_grid(k) = W_SOF;
end

%% 4) Caso base (T = 900 K, S/E = 6)

T_base = 900; % K
SE_base = 6;

nEtOH_in_base = 1.0;
nH2O_in_base = SE_base;

```

```

comp_base = equilibrio_SR_Gibbs(T_base, P_ref, nEtOH_in_base,
nH2O_in_base);
nH2_base = comp_base.n_H2;
YH2_base = nH2_base / 6.0;

```

```

Qpre_base = Q_pre_aquecimento(nEtOH_in_base, nH2O_in_base, T_ref,
T_base);
Qrxn_base = Q_reacao(T_base, nEtOH_in_base, nH2O_in_base, comp_base);

```

```

n_vec_base = [comp_base.n_H2, comp_base.n_CO, comp_base.n_CO2, ...
               comp_base.n_CH4, comp_base.n_H2O];
ntot_base = sum(n_vec_base);
Cp_mix_base = cp_mistura(T_base, n_vec_base);
Qcool_base = ntot_base * Cp_mix_base * (T_FC_PEM - T_base);

```

```

Qtotal_base = Qpre_base + Qrxn_base + Qcool_base;

```

```

Wpem_base = eta_PEMFC * nH2_base * LHV_H2;
Wsof_base = eta_SOFC * nH2_base * LHV_H2;

```

```

fprintf('===== CASO BASE SR (T=%0.0f K, S/E=%0.1f)
=====\\n', T_base, SE_base);
fprintf('H2 produzido : %0.3f mol/mol EtOH\\n', nH2_base);
fprintf('Rendimento relativo H2 : %0.3f\\n', YH2_base);
fprintf('Q aquecimento (TC1) : %0.2f kJ/mol EtOH\\n', Qpre_base);
fprintf('Q reforma (reformador) : %0.2f kJ/mol EtOH\\n', Qrxn_base);
fprintf('Q resfriamento (TC2) : %0.2f kJ/mol EtOH\\n', Qcool_base);
fprintf('Q total do sistema : %0.2f kJ/mol EtOH\\n', Qtotal_base);
fprintf('Potência PEMFC : %0.2f kJ/mol EtOH\\n', Wpem_base);
fprintf('Potência SOFC : %0.2f kJ/mol EtOH\\n', Wsof_base);
fprintf('=====
=====\\n');

```

%% 5) Gráficos principais

```

figure;
contourf(SE_grid, T_grid, nH2_grid, 20, 'LineColor', 'none');
colorbar;
xlabel('Razão vapor/etanol S/E [mol/mol]');
ylabel('Temperatura do reformador T [K]');
title('Produção de H_2 (mol por mol de EtOH)');
set(gca, 'FontSize', 12);

figure;
contourf(SE_grid, T_grid, Y_H2_grid, 20, 'LineColor', 'none');
colorbar;
xlabel('S/E [mol/mol]');
ylabel('T [K]');
title('Rendimento relativo de H_2 (Y_{H2} = n_{H2}/6)');
set(gca, 'FontSize', 12);

```



```
figure;
contourf(SE_grid, T_grid, Q_rxn_grid, 20, 'LineColor', 'none');
colorbar;
xlabel('S/E [mol/mol]');
ylabel('T [K]');
title('Calor de reforma Q_{rxn} [kJ/mol EtOH]');
set(gca, 'FontSize', 12);
```

```
figure;
contourf(SE_grid, T_grid, W_PEM_grid, 20, 'LineColor', 'none');
colorbar;
xlabel('S/E [mol/mol]');
ylabel('T [K]');
title('Potência elétrica PEMFC [kJ/mol EtOH]');
set(gca, 'FontSize', 12);
```

```
figure;
contourf(SE_grid, T_grid, W_SOF_grid, 20, 'LineColor', 'none');
colorbar;
xlabel('S/E [mol/mol]');
ylabel('T [K]');
title('Potência elétrica SOFC [kJ/mol EtOH]');
set(gca, 'FontSize', 12);
```

```
figure;
contourf(SE_grid, T_grid, Q_total_grid, 20, 'LineColor', 'none');
colorbar;
xlabel('S/E [mol/mol]');
ylabel('T [K]');
title('Calor total do sistema SR [kJ/mol EtOH]');
set(gca, 'FontSize', 12);
```

```
end % tcc9
```

```
%%
=====
=====
% Funções auxiliares locais
%%
=====
=====
```

```
% Cp da mistura gasosa em função da composição
```

```
function cp_mix = cp_mistura(T, n_vec)
    Ntot = sum(n_vec);
    y = n_vec / Ntot;
```

```
    cp_H2 = cp_H2_vap(T);
    cp_CO = cp_CO_vap(T);
    cp_CO2 = cp_CO2_vap(T);
    cp_CH4 = cp_CH4_vap(T);
```

```

cp_H2O = cp_H2O_vap(T);

cp_mix = y(1)*cp_H2 + y(2)*cp_CO + y(3)*cp_CO2 + ...
        y(4)*cp_CH4 + y(5)*cp_H2O; % kJ/mol.K
end

% Pré-aquecimento (EtOH + H2O) com fase líquida + calor latente + vapor
function Q_pre = Q_pre_aquecimento(nEtOH_in, nH2O_in, Tref, T_reform)

Teb_EtOH = 351.53; % K (78,38 °C)
Teb_H2O = 373.15; % K (100 °C)

Hvap_EtOH = 38.6; % kJ/mol
Hvap_H2O = 40.7; % kJ/mol

% Etanol
if T_reform <= Teb_EtOH
    q_EtOH = cp_EtOH_liq((Tref+T_reform)/2) * (T_reform - Tref);
else
    q_EtOH = cp_EtOH_liq((Tref+Teb_EtOH)/2) * (Teb_EtOH - Tref) + ...
            Hvap_EtOH + ...
            cp_EtOH_vap((Teb_EtOH+T_reform)/2) * (T_reform - Teb_EtOH);
end

% Água
if T_reform <= Teb_H2O
    q_H2O = cp_H2O_liq((Tref+T_reform)/2) * (T_reform - Tref);
else
    q_H2O = cp_H2O_liq((Tref+Teb_H2O)/2) * (Teb_H2O - Tref) + ...
            Hvap_H2O + ...
            cp_H2O_vap((Teb_H2O+T_reform)/2) * (T_reform - Teb_H2O);
end

Q_pre = nEtOH_in*q_EtOH + nH2O_in*q_H2O; % kJ/mol EtOH (base
nEtOH_in = 1)
end

% Equilíbrio via minimização de Gibbs (inclui EtOH não reagido e C(s))
function comp = equilibrio_SR_Gibbs(T, P, nEtOH_in, nH2O_in)

R = 8.314e-3; % kJ/mol.K

% Balanços atômicos totais (base alimentação)
nC_tot = 2 * nEtOH_in;
nH_tot = 6 * nEtOH_in + 2 * nH2O_in;
nO_tot = 1 * nEtOH_in + 1 * nH2O_in;

% Espécies: [EtOH, H2O, H2, CO, CO2, CH4, C(s)]
nu_C = [2 0 0 1 1 1 1];
nu_H = [6 2 2 0 0 4 0];

```

```

nu_O = [1 1 0 1 2 0 0];

Aeq = [nu_C; nu_H; nu_O];
beq = [nC_tot; nH_tot; nO_tot];

% Vetor de decisão: [n_EtOH, n_H2O, n_H2, n_CO, n_CO2, n_CH4, n-Cs]
x0 = [nEtOH_in, nH2O_in, 0, 0, 0, 0, 0];

lb = zeros(1,7);
ub = [];

% Dados termodinâmicos (298 K) -----
% Hf298 em kJ/mol (gases em geral; C(s) grafite)
Hf_EtOH_g = -235.3; % Etanol(g)
Hf_H2O_g = -241.8;
Hf_H2_g = 0.0;
Hf_CO_g = -110.5;
Hf_CO2_g = -393.5;
Hf_CH4_g = -74.5;
Hf_C_s = 0.0; % referência

Hf298 = [Hf_EtOH_g, Hf_H2O_g, Hf_H2_g, ...
         Hf_CO_g, Hf_CO2_g, Hf_CH4_g, Hf_C_s];

% cp médios em kJ/mol.K (fase gasosa; C(s) aprox.)
cp_EtOH_g = 0.065; % ~65 J/mol.K
cp_H2O_g = 0.034; % ~34
cp_H2_g = 0.029; % ~29
cp_CO_g = 0.029;
cp_CO2_g = 0.037;
cp_CH4_g = 0.035;
cp_C_s = 0.008;

cp_vec = [cp_EtOH_g, cp_H2O_g, cp_H2_g, ...
          cp_CO_g, cp_CO2_g, cp_CH4_g, cp_C_s];

% Entropias padrão em 298 K (kJ/mol.K)
S_EtOH_g = 0.283; % ~283 J/mol.K
S_H2O_g = 0.189; % ~188.8
S_H2_g = 0.131; % ~130.7
S_CO_g = 0.198; % ~197.7
S_CO2_g = 0.214; % ~213.7
S_CH4_g = 0.186; % ~186.3
S_C_s = 0.0057; % ~5.74

S298 = [S_EtOH_g, S_H2O_g, S_H2_g, ...
        S_CO_g, S_CO2_g, S_CH4_g, S_C_s];

% Função que calcula G0(T) para cada espécie (kJ/mol)
function G0_vec = G0_T(Tloc)
    T0 = 298.15;
    dT = Tloc - T0;

```

```

G0_vec = zeros(1,7);
for ii = 1:7
    cp = cp_vec(ii);
    Hf = Hf298(ii);
    S0 = S298(ii);
    hT = Hf + cp * dT; % kJ/mol
    sT = S0 + cp * log(Tloc/T0); % kJ/mol.K
    G0_vec(ii) = hT - Tloc * sT; % kJ/mol
end
end

G0_vec_T = G0_T(T); % pré-cálculo

% Função objetivo (Gibbs total)
function Gtot = Gibbs_obj(n)
    n = max(n, 1e-20);
    % gases: primeiras 6 espécies
    n_gas = n(1:6);
    n_solid = n(7);
    ntot_g = sum(n_gas);
    y_gas = n_gas / ntot_g;

    % Potenciais químicos
    mu = zeros(1,7);
    % gases:  $G0(T) + RT \ln(y_i P)$ 
    mu(1:6) = G0_vec_T(1:6) + R*T .* (log(y_gas) + log(P));
    % sólido: sem termo de mistura
    mu(7) = G0_vec_T(7);

    Gtot = sum(n .* mu);
end

options = optimoptions('fmincon', 'Display', 'off', 'Algorithm', 'sqp');
n_opt = fmincon(@Gibbs_obj, x0, [], [], Aeq, beq, lb, ub, [], options);

comp.n_EtOH = n_opt(1);
comp.n_H2O = n_opt(2);
comp.n_H2 = n_opt(3);
comp.n_CO = n_opt(4);
comp.n_CO2 = n_opt(5);
comp.n_CH4 = n_opt(6);
comp.n-Cs = n_opt(7);
end

% Calor de reforma (entalpia produtos - entalpia reagentes)
function Q_rxn = Q_reacao(T, nEtOH_in, nH2O_in, comp)

    h_EtOH = h_molar_EtOH(T);
    h_H2O = h_molar_H2O(T);
    h_H2 = h_molar_H2(T);
    h_CO = h_molar_CO(T);

```

```

h_CO2 = h_molar_CO2(T);
h_CH4 = h_molar_CH4(T);
h-Cs = h_molar-Cs(T);

H_in = nEtOH_in*h_EtOH + nH2O_in*h_H2O;

H_out = comp.n_EtOH*h_EtOH + comp.n_H2O*h_H2O + ...
        comp.n_H2*h_H2 + comp.n_CO*h_CO + ...
        comp.n_CO2*h_CO2 + comp.n_CH4*h_CH4 + ...
        comp.n-Cs*h-Cs;

Q_rxn = H_out - H_in; % kJ/mol EtOH
end

%%      =====  Propriedades      simples:      cp      (kJ/mol.K)
=====

function cp = cp_EtOH_liq(~), cp = 0.112; end % ~112 J/mol.K
function cp = cp_EtOH_vap(~), cp = 0.065; end % ~65 J/mol.K
function cp = cp_H2O_liq(~), cp = 0.075; end
function cp = cp_H2O_vap(~), cp = 0.034; end

function cp = cp_H2_vap(~), cp = 0.029; end
function cp = cp_CO_vap(~), cp = 0.029; end
function cp = cp_CO2_vap(~), cp = 0.037; end
function cp = cp_CH4_vap(~), cp = 0.035; end
function cp = cp-Cs(~), cp = 0.008; end

%%      =====  Entalpias      molares      (Hf298      +      cp*(T-298))
=====

function h = h_molar_EtOH(T)
    T0 = 298.15;
    Hf298 = -277.7; % kJ/mol (EtOH liq, base alimentação)
    cp_liq = cp_EtOH_liq(0);
    cp_vap = cp_EtOH_vap(0);
    Hvap = 38.6; % kJ/mol
    Teb = 351.53; % K
    if T <= Teb
        delta = cp_liq*(T - T0);
    else
        delta = cp_liq*(Teb - T0) + Hvap + cp_vap*(T - Teb);
    end
    h = Hf298 + delta;
end

function h = h_molar_H2O(T)
    T0 = 298.15;
    Hf298 = -241.8; % kJ/mol (H2O liq -> vap no pré-aq.)
    cp_liq = cp_H2O_liq(0);

```

```

    cp_vap = cp_H2O_vap(0);
    Hvap = 40.7;
    Teb = 373.15;
    if T <= Teb
        delta = cp_liq*(T - T0);
    else
        delta = cp_liq*(Teb - T0) + Hvap + cp_vap*(T - Teb);
    end
    h = Hf298 + delta;
end

```

```

function h = h_molar_H2(T)
    T0 = 298.15;
    Hf298 = 0.0;
    cp = cp_H2_vap(0);
    h = Hf298 + cp*(T - T0);
end

```

```

function h = h_molar_CO(T)
    T0 = 298.15;
    Hf298 = -110.5;
    cp = cp_CO_vap(0);
    h = Hf298 + cp*(T - T0);
end

```

```

function h = h_molar_CO2(T)
    T0 = 298.15;
    Hf298 = -393.5;
    cp = cp_CO2_vap(0);
    h = Hf298 + cp*(T - T0);
end

```

```

function h = h_molar_CH4(T)
    T0 = 298.15;
    Hf298 = -74.5;
    cp = cp_CH4_vap(0);
    h = Hf298 + cp*(T - T0);
end

```

```

function h = h_molar-Cs(T)
    T0 = 298.15;
    Hf298 = 0.0;
    cp = cp-Cs(0);
    h = Hf298 + cp*(T - T0);
end

```