

# PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS

RENATA MATOS NICODEMOS<sup>1</sup>, ALICE MEDEIROS DE LIMA<sup>2</sup>, ADILSON JOSÉ  
DE ASSIS<sup>3</sup>

**Resumo** - O hidrogênio é uma das mais promissoras fontes de energia e pode ser produzido por diversas fontes renováveis e não-renováveis. Dentre as fontes renováveis, a fermentação é uma das mais promissoras alternativas de longo prazo para geração de hidrogênio a partir da biomassa. O objetivo deste trabalho foi analisar a viabilidade técnico-econômica da produção de hidrogênio via fermentação. Os dados experimentais da produção de hidrogênio por microrganismos foram retirados da literatura. O sistema reacional foi simulado no software livre Scilab. As separações dos gases gerados no processo de fermentação anaeróbio foram estudadas considerando a captura do dióxido de carbono por monoetanolamina (MEA) em um absorvedor, com subsequente seção de compressão de hidrogênio e dióxido de carbono, simulados no software livre Sim42. Foi feita uma análise econômica do processo, e considerando o atual estágio de maturação da tecnologia, o processo é economicamente pouco atrativo, resultando em um custo de produção de US\$1,17 e um lucro de US\$0,66/kg de hidrogênio produzido. Entretanto, com o amadurecer da tecnologia, o processo tornar-se-á uma alternativa viável. Este trabalho não teve o objetivo de esgotar as possibilidades e o estudo da produção de hidrogênio via fermentação, e sim mostrar através de um estudo preliminar, as principais diretrizes apontadas no cenário mundial no desenvolvimento desta tecnologia.

**Palavras chaves:** Produção de hidrogênio, fermentação, simulação.

---

<sup>1</sup> Bolsista do PIBIC/CNPQ – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco K, Uberlândia-MG, CEP: 38408-100. E-mail: [mnrenata@yahoo.com.br](mailto:mnrenata@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> Doutoranda em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luis, Km 235, São Carlos – SP, CEP: 13565-905.

<sup>3</sup> Professor Orientador – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco K, Uberlândia-MG, CEP: 38408-100.

**Abstract** - The hydrogen is one of the most promising energy sources and it can be produced by several renewable and non-renewable sources. Among renewable sources, the fermentation is one of the most promising alternatives of long term for generation of hydrogen from biomass. The objective of this work was to analyze the technique-economical viability of hydrogen production by fermentation. The experimental data of the hydrogen production by microorganisms have been taken from literature. The system reaction was simulated in the free software Scilab. The separations of the gases generated in the anaerobic fermentation process were studied considering the capture of carbon dioxide by monoetanolamina (MEA) in an absorber, with subsequent section of compression of hydrogen and carbon dioxide, simulated in the free software Sim42. It was made an economic analysis of the process, and considering the current stage of maturation of the technology, the process is economically little attractive, resulting in production cost of US\$1,17 and a profit of US\$0,66/kg of hydrogen produced. However, with the maturing technology, the process will become a viable alternative. This work didn't have the objective of exhausting the possibilities and the study of hydrogen production by fermentation, but to show through a preliminary study the main guidelines outlined in the world scenery in the development of this technology.

**Keywords:** Hydrogen production, fermentation, simulation.

## 1. INTRODUÇÃO

Diante da atual perspectiva da extinção das reservas de combustíveis fósseis e dos impactos ambientais causados pelos tipos de produção de energia mais difundidos, tornam-se necessários a pesquisa e o desenvolvimento de novas matrizes energéticas menos agressivas ao meio ambiente. Uma das opções mais comentadas e que merece destaque é o hidrogênio, considerada uma fonte de energia “limpa” já que sua queima resulta apenas em água e liberação de energia. A escolha do hidrogênio como combustível do futuro deve-se ao fato de ser o elemento mais abundante da tabela periódica e ter valores energéticos elevados. Outros fatores que o tornam tão atrativo são: a alta reatividade e por não ser um elemento tóxico.

Em contra partida, não é uma energia primária, ou seja, não é encontrado na natureza livre, estando sempre associado aos outros elementos. Para ser utilizado, o hidrogênio deve ser isolado, e para isso é necessário um gasto de energia. O hidrogênio assim produzido contém grande parte da energia química, térmica e/ou elétrica empregada em sua geração, a qual poderá ser recuperada praticamente em sua totalidade por meio de processos adequados. A energia gerada pela queima do hidrogênio é inferior à energia utilizada para sua geração, mas a vantagem desse processo é o produto gerado pela queima. O que faz do hidrogênio um candidato para substituir os derivados de petróleo é a ausência de emissão de gases poluentes como produto final, já que a queima do mesmo produz apenas água.

Apesar de todas estas vantagens, a produção de hidrogênio não é uma opção competitiva para o mercado de geração de energia, já que ainda não existe tecnologia avançada nesse campo. Outros pontos que ainda precisam ser discutidos são a produção, o transporte, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio como energia em escala comercial, já que não existe uma infraestrutura instalada para estas atividades. As dificuldades ligadas à implantação de uma matriz energética baseada no hidrogênio não são impossíveis de serem superadas. O seu desenvolvimento além de diversificar a matriz energética, vai focalizar a pesquisa e o suporte técnico necessário para a implantação da Economia do Hidrogênio.

As motivações para a efetivação da economia do hidrogênio são apontadas em uma análise à matriz energética brasileira. Apesar de 44% de a matriz energética ser de recursos renováveis, é expressiva a participação do petróleo como principal fonte de energia, 40,2%.

A produção de hidrogênio no Brasil é voltada ao uso industrial, sendo inexistente o seu uso para fins energéticos. O hidrogênio é utilizado em indústrias de petróleo, alimentícia, de fertilizantes e de aço. Estima-se que em 2004 a produção de hidrogênio tenha superado a 425 mil toneladas, sendo que apenas a PETROBRAS tenha produzido 180 mil toneladas (PETROBRAS, 2007).

Estima-se que a produção de hidrogênio para fins energéticos esteja em 5.000 m<sup>3</sup>/ano, consumida totalmente nos projetos de demonstração. Os sistemas de eletrólise atuais não são competitivos e a reforma de gás natural só é viável economicamente em grande escala, adequada aos sistemas de muitos MW, mas não às plantas com células a combustível existentes hoje, ainda abaixo de 400 kW. A produção do hidrogênio a partir da reforma do etanol, gaseificação da biomassa e conversão biológica ainda encontra-se em fase inicial de desenvolvimento. Ademais,

não há hoje no Brasil infra-estrutura logística para a comercialização do hidrogênio como vetor energético (LIMA *et al.*, 2007).

Em nível mundial, o mercado de células de combustível é pouco expressivo. Resumindo-se a apenas desenvolvimento de protótipos por empresas que se interessam pelas aplicações do hidrogênio. A tecnologia mais utilizada nas plantas estacionárias tem sido a de ácido fosfórico, com 255 plantas instaladas, totalizando 51 MW. As células estacionárias restantes são de eletrólito polimérico, carbonato fundido e óxido sólido. Atualmente, o Brasil conta com três plantas estacionárias de células em operação, duas no Paraná e uma no Rio de Janeiro, com potência de 200 kW cada uma, alimentada com gás natural reformado a hidrogênio.

Diante do contexto apresentado, o objetivo deste trabalho foi analisar a viabilidade técnica-econômica da produção de hidrogênio via fermentação. Na sequência é apresentado a metodologia utilizada e os resultados obtidos em cada etapa: sistema reacional, sistema de separação e estimativa de custos.

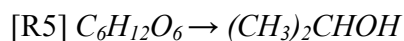
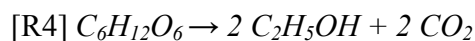
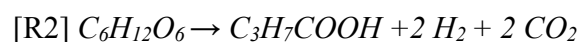
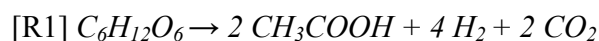
## 2. SISTEMA REACIONAL

Por apresentar maior vantagem industrial, a produção de hidrogênio através da fermentação será explorada neste trabalho, com base no estudo metabólico e simulação proposto por LIN *et al.* (2007).

*Clostridium* são apontadas como os microrganismos dominantes para produção de hidrogênio por processos fermentativos anaeróbios, apesar das contribuições destes na produção de hidrogênio não estarem bem identificadas quantitativamente.

LIN *et al.* (2007) realizou uma série de experimentos com quatro espécies do gênero *Clostridium*: *Clostridium butyricum*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium tyrobutyricum* e *Clostridium beijerinckii*. Dentre os microrganismos estudados, o que apresentou maior produtividade foi *Clostridium beijerinckii*, assim os dados experimentais e a cinética obtidos pelo autor (LIN *et al.*, 2007) para este microrganismo serão utilizados para o desenvolvimento do modelo do sistema reacional neste trabalho.

As reações que governam a produção de hidrogênio pela fermentação anaeróbia da glicose por microrganismo do gênero *Clostridium* são indicadas a seguir (R1 – R5):



A taxa de consumo de glicose ( $r_{glu}$ ) segue a cinética de Monod, incorporando uma lei empírica de inibição pelo pH ( $I_{pH}$ ), como mostrado nas Equações:

$$r_{glu} = \frac{q_{glu}^{\max} S_{glu} X}{(K_{glu} + S_{glu}) I_{pH}} \quad (1)$$

Se  $pH < pH_{UL}$ :

$$I_{pH} = \exp \left[ -3 \left( \frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}} \right)^2 \right] \quad (2)$$

Se  $pH > pH_{UL}$ :

$$I_{pH} = 1 \quad (3)$$

Em que:

$q_{glu}^{\max}$  = taxa máxima de consumo de glicose

$K_{glu}$  = constante de Monod de saturação

$pH_{UL}$  = limite superior do pH

$pH_{LL}$  = limite inferior do pH

Nos balanços de massa para a fermentação batelada, o volume de controle é igual ao volume útil do reator, excluindo a fase lag, por esta não ser prevista pelos modelos de crescimento. Desta forma, os balanços de massa são:

- Para o substrato

$$\frac{dS_{glu}}{dt} = -r_{glu} \quad (4)$$

- Para as células

$$\frac{dX}{dt} = -Y \frac{dS_{glu}}{dt} \quad (5)$$

- Para os produtos

$$\frac{dH_2}{dt} = -(1-Y) f_{H_2} \frac{dS_{glu}}{dt} \quad (6)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = -Y_{CO_2} \frac{dS_{glu}}{dt} \quad (7)$$

$$\frac{dBut}{dt} = -Y_{But} \frac{dS_{glu}}{dt} \quad (8)$$

$$\frac{dHLA}{dt} = -Y_{HLA} \frac{dS_{glu}}{dt} \quad (9)$$

$$\frac{dHAc}{dt} = -(1-Y) f_{HAc} \frac{dS_{glu}}{dt} \quad (10)$$

$$\frac{dHBu}{dt} = -(1-Y) f_{HBu} \frac{dS_{glu}}{dt} \quad (11)$$

A faixa ótima de pH recomendado para bactérias acidogênica vai de 5,5 a 4,0 que correspondem ao  $pH_{UL}$  e  $pH_{LL}$ . Acima do limite superior ( $pH_{UL}$ ) a inibição é completa.

O modelo do reator composto por um sistema de equações diferenciais ordinárias foi implementado em ambiente Scilab ([www.scilab.org](http://www.scilab.org)). A resolução utilizou a função **ode** (interface para várias funções de integração de EDOs pertencentes à biblioteca numérica ODEPACK) através do integrador **lsoda**. Este integrador é o default da função **ode**, e seleciona automaticamente entre o método predictor-corretor de Adams para problemas sem rigidez e o BFD (Backward Differentiation Formula) para problemas com rigidez. Os parâmetros utilizados na simulação estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos (Lin *et al.*, 2007).

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$q_{glu}^{max}$	1,03	KGlu	2,6
fHAc	0,464	fHBu	0,83
fH <sub>2</sub>	3,66	Y	0,229
YCO <sub>2</sub>	1,65	YHL <sub>a</sub>	0,01
YHAc	0,34	YHBu	0,62
YButanol	0,03	pH <sub>UL</sub>	5,5
pH <sub>LL</sub>	4,0		

As condições iniciais ( $t = 0$ ) para a resolução do PVI composto pelas equações de balanço de massa para o substrato, balanço de massa para células e balanço de massa para produto são dadas na Tabela 2.

O modelo simulado exibe uma dinâmica lenta comparando-se com os dados experimentais, o que é explicado segundo o autor pela cinética dada levar em consideração apenas o consumo de glicose (o substrato limitante), sendo a alimentação composta por glicose e peptona. Para melhor concordância entre o modelo e os dados experimentais, os valores de  $q_{glu}^{max}$  e  $K_{glu}$  propostos por LIN *et al.* (2007) foram alterados. Os valores utilizados para simulação foram multiplicados por 1,66 e 0,3 para  $q_{glu}^{max}$  e  $K_{glu}$ , respectivamente, e o resultado está mostrado nas Figuras 1, 2 e 3.

Tabela 2: Condições iniciais para resolução do PVI.

Parâmetro	Valor
SGlu(0)	17,5 mmol/L
X(0)	1,0 mmol/L
H <sub>2</sub> (0)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ mmol/L
CO <sub>2</sub> (0)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ mmol/L
Butanol(0)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ mmol/L

HLa(0)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ mmol/L
HAc(0)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ mmol/L
HBu(0)	$1,0 \cdot 10^{-4}$ mmol/L

---

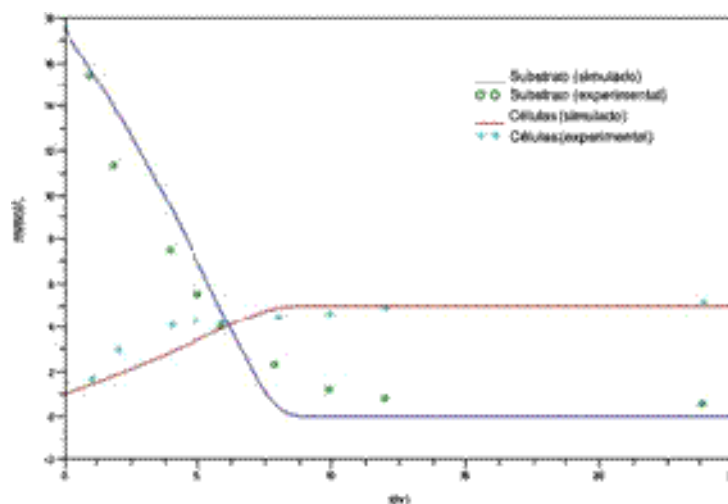


Figura 1: Resultado da simulação com fator de ajuste para as concentrações de substrato e célula.

Para o cálculo da produtividade em processos batelada é necessário levar em consideração todo o tempo de processamento, que inclui não apenas o tempo de fermentação, mas também o tempo de esvaziamento do reator da última batelada, lavar o tanque, esterilização do meio de cultura. Adotou-se aqui a produtividade global, definida por:

$$produtividade\ global = \frac{C_G V_R}{t_T + t_D + t_L + t_{global}} \quad (12)$$

Em que:

$C_G$  = concentração do  $H_2$

$V_R$  = volume útil do reator

$t_T$  = tempo de preparo do reator

$t_D$  = tempo de atraso

$t_L$  = tempo da fase lag

$t_{global}$  = tempo onde atingiu-se a produtividade global



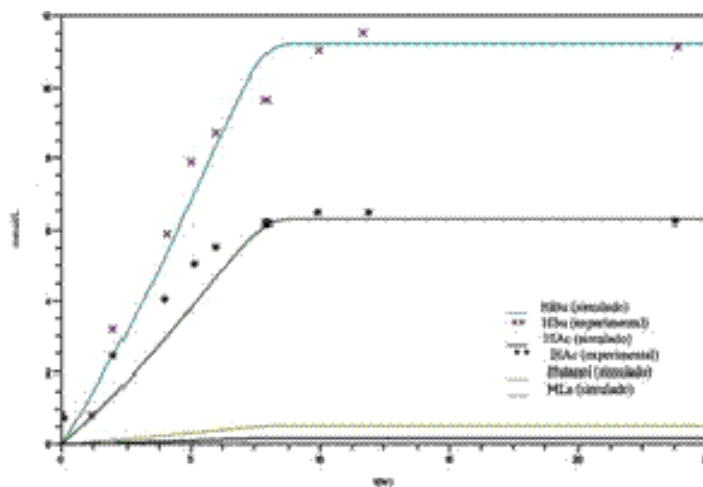


Figura 2: Resultado da simulação com fator de ajuste para as concentrações de líquidos.

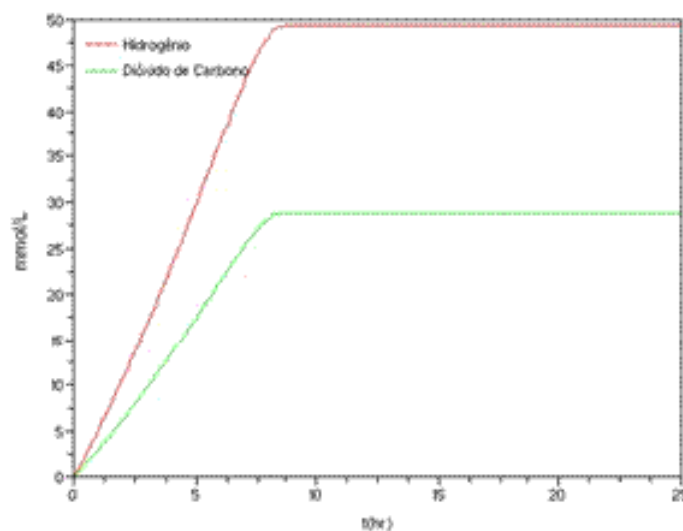


Figura 3: Resultado da simulação com fator de ajuste para as concentrações de gases.

Definindo-se o volume útil do reator ( $V_R$ ) e adotando-se um coeficiente de correlação entre o volume real e o volume útil de  $x\%$ , encontra-se o volume real do reator. Então o diâmetro do reator ( $D_R$ ) é dado por:

$$D_R = \left( \frac{4V_R}{3\pi} \right)^{1/3} \quad (13)$$

e a altura do reator ( $H_R$ ), defini-se como o triplo do diâmetro:

$$H_R = 3D_R \quad (14)$$

Para o dimensionamento do reator adotou-se a concentração global do H<sub>2</sub> quando o sistema alcança estado estacionário, os demais parâmetros estão dispostos na Tabela 3.

Os cálculos do dimensionamento do reator foram feitos utilizando-se o software livre Scilab e os resultados estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 3: Parâmetros do dimensionamento do fermentador.

Parâmetro	Valor
t <sub>T</sub> (h)	5,0
t <sub>D</sub> (h)	0,0
t <sub>L</sub> (h)	1,0
t <sub>global</sub> (h)	10,0
V <sub>útil</sub> (m <sup>3</sup> )	125,0

Tabela 4: Resultados dimensionamento do reator.

Parâmetro	Valor
V <sub>R</sub> (m <sup>3</sup> )	166,25
D <sub>R</sub> (m)	4,13
H <sub>R</sub> (m)	12,4
Componente	Produção por batelada
H <sub>2</sub>	5844,8 kg
CO <sub>2</sub>	3432,0 kg
Ácido Butírico	1289,6 kg
Ácido Acético	707,2 kg
Ácido Lático	20,8 kg
Butanol	62,4 kg

A maioria dos reatores bioquímicos trabalha com mais de uma fase, que envolve a transferência de substrato e nutrientes de uma fase para outra. A escolha do agitador depende do tipo de fluido. A potência requerida de agitação é dada por:

$$P = N_p D_i^5 N^3 \rho \quad (15)$$

Sendo:

P = potência do agitador

$N_p$  = número de potência

$D_i$  = diâmetro do agitador

$\rho$  = densidade da mistura

N = velocidade angular

O número de potência ( $N_p$ ) é dado em função do número de Reynolds:

$$Re = \frac{\rho_m D_i^2 N}{\mu_m} \quad (16)$$

A viscosidade da mistura de líquidos a baixas temperaturas, de acordo com o Método de Grunberg e Nissan (REID *et al.*, 1987):

$$\ln \mu_m = \sum_i x_i \ln \mu_i + \sum_{i \neq j} \sum x_i x_j G_{ij} \quad (17)$$

A viscosidade de líquidos diminui com o aumento da temperatura sob condições isobáricas. A correção da viscosidade com a temperatura para líquidos puros é dada por (REID *et al.*, 1987):

$$\mu_L^{-0,2661} = \mu_K^{-0,2661} + \frac{T - T_K}{233} \quad (18)$$

Em que:

$\mu_L$  = viscosidade do líquido a T (em cp)

$\mu_K$  = viscosidade conhecida do líquido a  $T_K$ , (em cP)

Para o sistema de agitação tipo turbina:

$$W_B = \frac{D_R}{10} \quad (19)$$

$$D_i = \frac{D_R}{3} \quad (20)$$

$$H_i = \frac{D_R}{3} \quad (21)$$

Para o dimensionamento do agitador foram utilizados os dados acima citados e as propriedades físicas da Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades químicas para dimensionamento do agitador.

Comp.	F. Molar	$\rho_i$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$\mu_i$ (cP)
Ac. Acét.	$1,047 \times 10^{-4}$	1074,0	1,45 (9,5°C)
Ac. Láctico	$2,758 \times 10^{-4}$	1200,0	27,275 (35°C)
Ac. But.	$1,870 \times 10^{-4}$	867,0	1,5 (25°C)
Glicose	$2,930 \times 10^{-4}$	1559,0	1,4 (20°C)
Butanol	$8,690 \times 10^{-4}$	798,0	5,14 (25°C)
Água	0,990	933,0	0,89 (25°C)

O cálculo das propriedades da mistura foi feito utilizando-se o Scilab. Desconsiderou-se a interação entre as moléculas no cálculo da viscosidade do sistema por tratar-se de um sistema muito diluído. Para a mistura em questão, adotou-se o agitador tipo turbina com um efeito, um

dos mais utilizados em fermentações. A velocidade angular adotada foi de 2 Hz e os resultados do dimensionamento estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados dimensionamento do agitador.

Parâmetro	Valor
$\mu_m$ (cP)	2,16
$r_m$ (kg/m <sup>3</sup> )	984,89
$W_b$ (m)	0,41
$H_L$ (m)	4,13
$D_i$ (m)	1,38
$H_i$ (m)	1,38
Re (-)	1729,09
$N_p$ (-)	6,00
P (HP)	282

O reator batelada deve operar de modo isotérmico, em torno de 35°C, que é a temperatura ótima para o microrganismo utilizado. O balanço de energia global para o processo considerando-se desprezíveis a energia cinética e potencial:

$$Q_{met} + Q_{ag} + Q_{gas} = Q_{acc} + Q_{exch} + Q_{evap} + Q_{sen} \quad (22)$$

Em que:

$Q_{met}$  = taxa de geração de calor do crescimento e manutenção celular

$Q_{ag}$  = taxa de geração de calor devido a agitação mecânica do reator

$Q_{gas}$  = taxa de geração de calor devido entrada de potência aerada

$Q_{acc}$  = taxa de acúmulo de calor

$Q_{exch}$  = taxa de calor transferida das redondezas do trocador de calor

$Q_{evap}$  = taxa de perda de calor por evaporação

$Q_{sen}$  = taxa de ganho de entalpia sensível nas correntes de entrada e saída

Todas as taxas de calor envolvidas são conhecidas exceto  $Q_{met}$ , que para um reator batelada é dada por (BAILEY e OLLIS, 1986):

$$Q_{met} = V_R \frac{dX}{dt} \frac{1}{Y_D} \quad (23)$$

sendo  $Y_D$  é o coeficiente de geração de calor (g células/kcal). O valor de  $Y_D$  depende da espécie de microrganismo e do consumo de substrato. Para bactérias utilizando a glicose como substrato este valor é 0,42 g células/kcal (BAILEY e OLLIS, 1986).

Adotando-se o coeficiente global de energia (U) apropriado para o sistema, pode-se calcular a área de troca térmica por:

$$A = \frac{Q}{U\Delta T} \quad (24)$$

Para seleção e dimensionamento do sistema de resfriamento do reator que deve operar de modo isotérmico, utilizou-se o balanço de energia. A variação da taxa de calor gerado pelos microrganismos para crescimento e manutenção e o calor gerado pelo sistema de resfriamento estão mostrados na Figura 4. Conforme esperado, a maior taxa de geração de calor dá-se na fase do crescimento celular e formação de produto, depois deste período, a geração diminui, sendo a geração de calor associada apenas à manutenção celular.

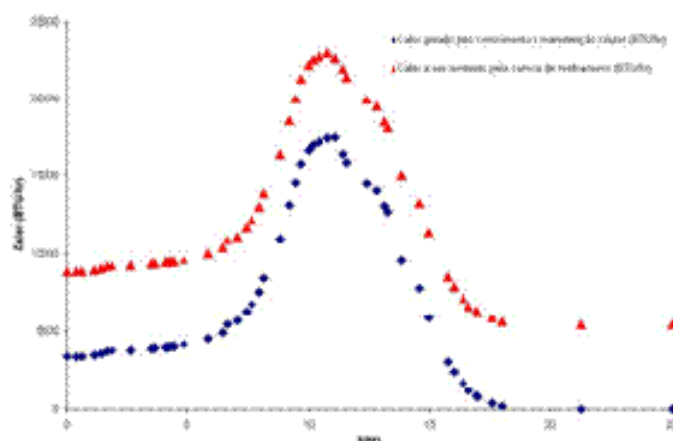


Figura 4: Perfil do calor gerado pelas células e calor a ser retirado pelo sistema de resfriamento.

Adotando-se o coeficiente global de troca térmica ( $U$ ) de  $10,00 \text{ BTU/h.ft}^2.\text{°F}$  (BARROSO, 2006), sendo o fluido quente o volume reacional (orgânico pesado,  $\mu_m > 1,0\text{cP}$ ) e o fluido frio água de resfriamento entrando a uma certa temperatura desconhecida e saindo a outra temperatura desconhecida, a vazão de fluido refrigerante necessário para manter o reator operando de modo isotérmico é mostrada na Figura 5.

Como a quantidade de calor varia ao longo da fermentação, adota-se a maior taxa de calor a ser removido para cálculo da área de troca térmica requerida para o sistema. Desta forma a área de troca térmica requerida é  $A = 2631,00 \text{ m}^2$ . Com base nos resultados, adotando-se as regras propostas por Markovitz (MARKOVITZ, 1971 apud SILLA, 2003), o tipo de camisa de resfriamento apropriada para o sistema é a *Dimple Jacket* ou *Halfpipe coil*.

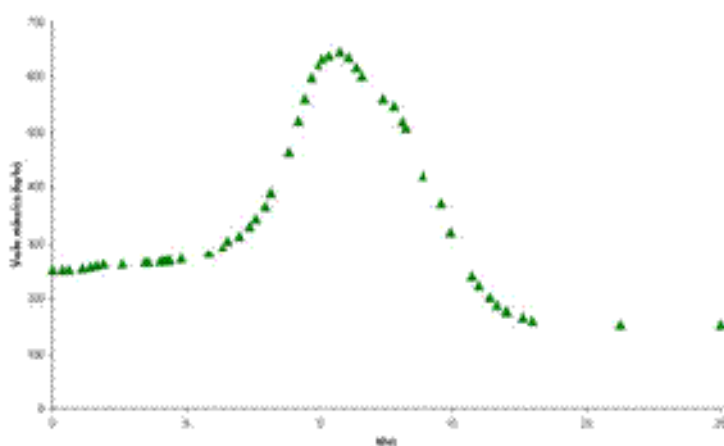


Figura 5: Vazão de fluido refrigerante durante a fermentação.

### 3. SISTEMA DE SEPARAÇÃO

A fase sólida, composta pelas células pode ser separada utilizando-se centrífugas, filtros, e etc. Os ácidos orgânicos que compõem a fase líquida podem ser recuperados através da extração líquido-líquido e destilação. A recuperação de células e dos subprodutos da fermentação não será tratada aqui. A fase vapor composta majoritariamente por  $H_2$  (produto de interesse) e  $CO_2$  é separada utilizando-se colunas de absorção e esgotamento, com subsequente sistema de captura de  $CO_2$  e  $H_2$ . O fluxograma proposto para recuperação de células, subprodutos e gases é mostrado na Figura 6.

Tem-se duas formas de capturar o carbono, uma delas é capturar o  $CO_2$  na fonte de emissão (plantas de potência, processos industriais) para armazená-lo em reservatórios não-atmosféricos como reservatórios de gás e óleo, formações salinas profundas, oceano profundo. O outro tipo básico de captura de carbono consiste na otimização dos processos naturais de remoção de  $CO_2$  da atmosfera, ou seja, reflorestamento.

A fase vapor da saída do fermentador é alimentada na base do absorvedor (T-101) e a solução de solvente é alimentada no topo. Dentro do absorvedor, a solução absorvente reage quimicamente com o  $CO_2$  da corrente gasosa. Dentre os vários solventes, o que apresenta maior eficiência é a monoetanolamina (MEA) (ALIE, 2004; KIM *et al.*, 2007 e HERZOG, 1999).

O gás tratado rico em hidrogênio segue para a seção de recuperação e compressão do hidrogênio. A solução rica em  $CO_2$  segue para a coluna de regeneração (T-102). Nesta coluna, o  $CO_2$  é retirado do MEA pelo aumento de temperatura. O solvente (MEA) é então resfriado no trocador de calor (E-101) de modo a aumentar a solubilidade do  $CO_2$  para tornar possível a operação de absorção. O  $CO_2$  liberado na coluna de esgotamento é então enviado para compressão (C-101 e C-102) e resfriamento (E-102 e E-103) permitindo a condensação do gás a temperaturas tecnicamente viáveis, o que é realizado em



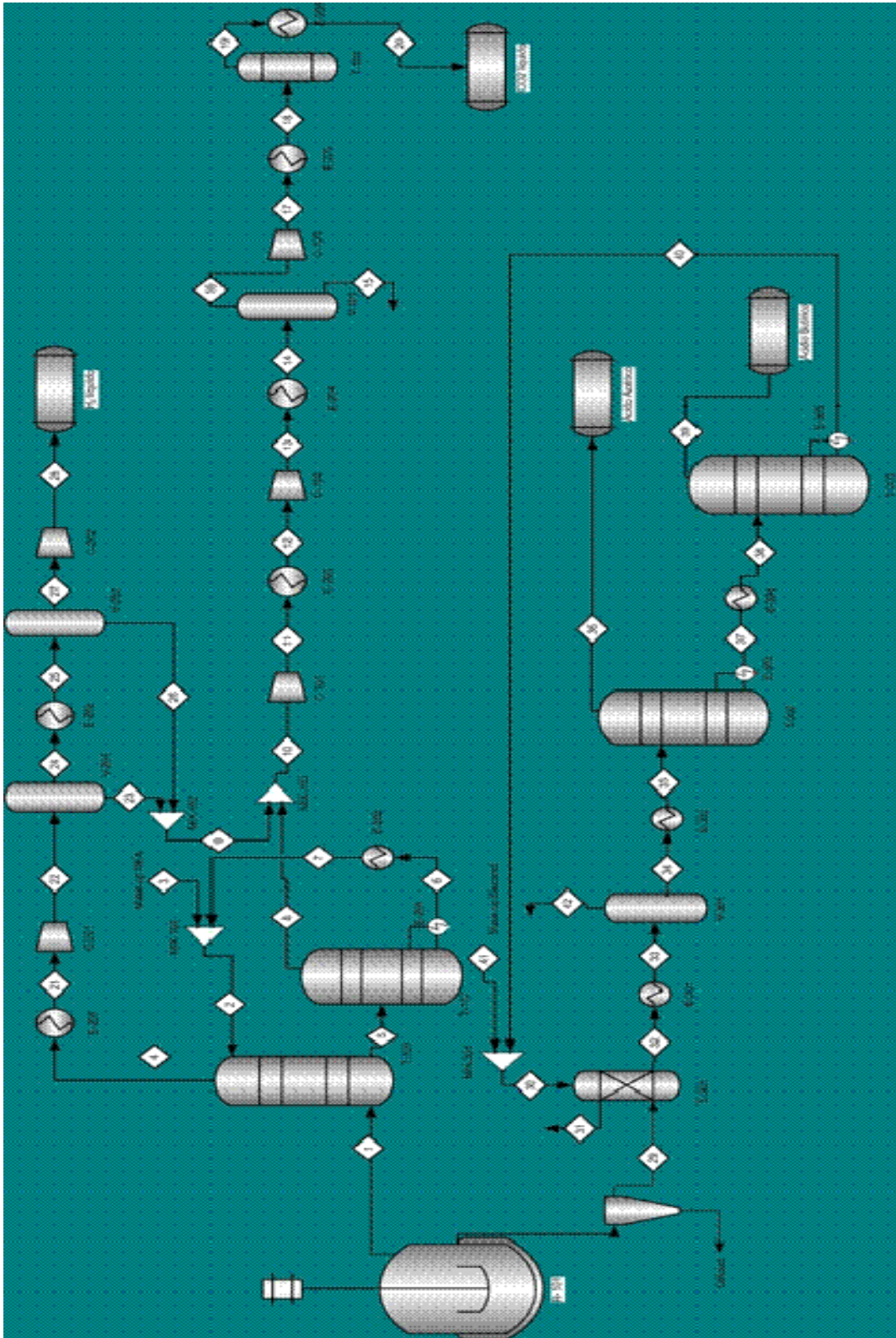


Figura 6: Fluxograma geral proposto pra recuperação de células, subprodutos e gases. dois estágios. A corrente gasosa é enviada a um vaso flash (V-101) para retirada de traços de vapor e solvente (MEA). Em seguida é novamente comprimido (C-103) e resfriado (E-104), e enviado para uma coluna de adsorção (T-103) que utiliza a sílica gel como agente desumidificante, para retirar a umidade da mistura gasosa, evitando a formação de gelo no trocador seguinte (E-105). Na seqüência, o CO<sub>2</sub> comprimido e resfriado é enviado para armazenamento (V-102).

Na recuperação do hidrogênio, o gás rico em hidrogênio vindo da torre de absorção (T-101) é resfriado no trocador de calor (E-201) e comprimido (C-201) e segue para o vaso de separação flash (V-201) onde a água e praticamente todo CO<sub>2</sub> são separados (corrente 23). Nesta fase, todo vapor de água foi retirado e restam apenas quantidades traços de CO<sub>2</sub> juntamente com o hidrogênio. Assim, resfria-se novamente a mistura (E-202) e segue para o segundo vaso flash (V-202) para retirada do restante do CO<sub>2</sub>. As correntes líquidas dos vasos flash seguem para a seção de captura de CO<sub>2</sub>. A fase vapor da saída do V-202, composta essencialmente por hidrogênio, segue para outro estágio de compressão (C-202), onde é comprimido à pressão de 340 atm, que é pressão usual para armazenagem de hidrogênio líquido.

Apesar de termos baixa concentração da produção dos ácidos orgânicos, sua recuperação se faz necessária pelo alto preço agregado a eles. Dentre os subprodutos, o ácido butírico e o ácido acético são os que merecem destaque pela quantidade formada ser superior ao dos demais.

A corrente aquosa vinda da separação de células (corrente 29) é alimentada ao extrator (T-301). A corrente rica em ácido butírico (fase extrato) é aquecida (E-301) e enviada ao separador flash (V-301) para retirada de água e aquecida novamente (E-302). A corrente 35 (água, ácidos acético e butírico, e solvente (decanol, por exemplo) é enviada para a primeira coluna de destilação (T-302), onde retira-se como destilado uma solução de ácido acético, o produto de fundo (corrente 38) segue para a segunda coluna de destilação (T-303), onde como produto de topo, obtêm-se uma solução de ácido butírico e a o produto de fundo, decanol, retorna ao extrator.

#### 4. ESTIMATIVA DE CUSTOS

A margem de lucro de um processo é independente dos detalhes de engenharia e pode ser calculado por:

$$Lucro_{Anual} (\$/Ano) = Receita_{Anual} (\$/Ano) - Custo_{Anual} \text{ das mat\u00e9rias primas } (\$/Ano) \quad (25)$$

Os custos dos produtos e das mat\u00e9rias primas para a produ\u00e7\u00e3o de H<sub>2</sub> est\u00e3o descritas na Tabela 7. Com os custos dos reagentes e produtos, considerando-se como produto apenas H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, estima-se que o lucro anual bruto \u00e9 de US\$ 7.495.190,00/ano.

Para a parte analisada e projetada: sistema reacional e vasos da se\u00e7\u00e3o de captura de di\u00f3xido de carbono e compress\u00e3o de hidrog\u00eanio, os principais custos diretos anualizados est\u00e3o dispostos na Tabela 8. Os custos anualizados foram calculados utilizando-se uma taxa de retorno de 20%. Os custos instalados foram estimados com base nos \u00edndices do ano 2000, sendo: CEPCI = 392,4 e MSI = 1089. Os custos relacionados a total envolvido e a captura e compress\u00e3o de CO<sub>2</sub>, utilidades, manuten\u00e7\u00e3o, *start-up*, tubula\u00e7\u00e3o, instrumenta\u00e7\u00e3o e controle, foram estimados baseando-se em porcentagens propostas por Peters e Timmerhaus (1991).

Neste ponto, v\u00ea-se que a produ\u00e7\u00e3o de H<sub>2</sub> via fermentativa \u00e9 favor\u00e1vel, entretanto a estes custos devem-se somar os custos de aquisi\u00e7\u00e3o de equipamentos e os custos operacionais. Al\u00e9m da compress\u00e3o e transporte do H<sub>2</sub>, que representa grande parte do custo

Levando-se em considera\u00e7\u00e3o apenas os custos calculados na Tabela 8 o processo mostra uma alta lucratividade, cerca de 5,5 milh\u00f5es de d\u00f3lares por ano. A precis\u00e3o desta estimativa est\u00e1 em torno de  $\pm 25\%$ . Aos custos mostrados na Tabela 8 devem-se somar os custos indiretos (engenharia, supervis\u00e3o, constru\u00e7\u00e3o, taxas de contratos, conting\u00eancias); al\u00e9m de todos os custos diretos n\u00e3o calculados aqui: custos da se\u00e7\u00e3o de captura de CO<sub>2</sub>, as torres de absor\u00e7\u00e3o e recupera\u00e7\u00e3o de MEA, os trocadores de calor, constru\u00e7\u00e3o, equipamentos el\u00e9tricos, terra, dentre outros. Quando somados todos os custos, resultar\u00e3o aproximadamente em um custo de US\$7,5/kg de H<sub>2</sub> produzido. O que revela que no atual est\u00e1gio de desenvolvimento da tecnologia de produ\u00e7\u00e3o de H<sub>2</sub> pela via fermentativa o processo \u00e9 pouco atrativo economicamente, embora seja tecnicamente vi\u00e1vel.

Com os custos dos reagentes e produtos, considerando-se como produto apenas H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, estima-se que lucro anual bruto é de US\$ 7.495.190,00/ano.

Tabela 7: Custos dos reagentes e produtos.

Equipamento	Custo Instalado (\$)	Custo Anualizado (\$/ano)
Fermentador	2.980.636,00	596.127,00
Agitador	69.834,00	13.968,00
V-101	134.537,00	26.908,00
T-103	49.443,00	9.889,00
C-101	32.700,00	6.540,00
C-102	21.800,00	4.360,00
C-103	14.170,00	2.834,00
V-201	328.869,00	65.773,00
V-202	127.437,00	25.487,00
C-201	1.417.000,00	283.400,00
C-202	872.000,00	174.400,00
<b>Total</b>	<b>6.048.425,00</b>	<b>1.209.685,00</b>
<b>Lucro Anual</b>		<b>6.285.505,00</b>
Utilidades (20% do capital)		241.937,00
Manutenção (8% do capital)		96.775,00
Start-up (10% do capital)		120.969,00
Tubulação (20% do capital)		241.937,00
Instrumentação e Controle (8% do capital)	96775,00	
<b>Lucro Anual</b>		<b>5.487.112,00</b>

## 5. CONCLUSÃO

A partir da revisão literária verificou-se que dentre todas as fontes renováveis de produção de hidrogênio a fermentação de compostos orgânicos é uma das alternativas mais promissoras, por ser mais fácil de ser

conduzida e por atender às estratégias de desenvolvimento sustentável.

O sistema reacional projetado utilizou o modelo cinético proposto por Lin *et al.* (2007). Dentre os quatro microrganismos estudados: *Clostridium butyricum*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium tyrobutyricum* e *Clostridium beijerinckii*, utilizou-se o *Clostridium beijerinckii* por ter apresentado maior coeficiente de rendimento. A simulação feita em ambiente Scilab utilizando dados cinéticos propostos por Lin *et al.* (2007) não mostrou concordância com os dados experimentais divulgados pelo mesmo, o que deve-se à cinética levantada considerar apenas o substrato limitante (glicose), sendo utilizado nos experimentos glicose + pentose. Assim, realizou-se um ajuste nos parâmetros do modelo de Monod, de forma a obter conformidade com os dados experimentais.

Tabela 8: Principais custos indiretos do processo.

Componente	Custo Unitário (US\$/kg)	Quantidade (kg/ano)	Custo (US\$/ano)
Substrato			
Glicose	0,22	$1,9125 \times 10^5$	$4,2075 \times 10^4$
Peptona	0,60	$1,2750 \times 10^5$	$7,6500 \times 10^4$
Nutrientes			
CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,18	$2,0604 \times 10^3$	$3,7499 \times 10^2$
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,26	$1,4807 \times 10^4$	$3,7499 \times 10^3$
KCl	0,08	$1,0698 \times 10^4$	$8,5583 \times 10^2$
MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,78	$4,0717 \times 10^3$	$3,1759 \times 10^3$
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,10	$2,4671 \times 10^2$	24,671
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,94	47,175	44,43
CuCl.2H <sub>2</sub> O	0,23	22,31	5,13
ZnCl <sub>2</sub>	0,78	17,21	13,43

FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,15	6,77x10 <sup>2</sup>	98,16
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,99	2,2759x10 <sup>4</sup>	2,2417x10 <sup>4</sup>
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	1,46	21,04	30,72
<hr/>			
Produtos			
<hr/>			
H <sub>2</sub>	2,5	2,9808x10 <sup>6</sup>	7,4521x10 <sup>6</sup>
CO <sub>2</sub>	0,11	1,7503x10 <sup>6</sup>	1,9254x10 <sup>5</sup>
Ácido Butírico	1,7	6,577x10 <sup>5</sup>	1,118x10 <sup>6</sup>
Ácido Acético	1,44	3,6067x10 <sup>5</sup>	5,1936x10 <sup>5</sup>
Ácido Lático	1,89	1,0608x10 <sup>4</sup>	2,86416x10 <sup>4</sup>
Butanol	1,84	3,1824x10 <sup>4</sup>	5,8555x10 <sup>4</sup>
<hr/>			

O sistema de separação de gases foi simulado utilizando o simulador de processos químicos Sim42/VMGSim. A seção de captura de CO<sub>2</sub> utilizando absorção com MEA não foi simulada, pois o pacote termodinâmico Amine não estava disponível. Para as seções de compressão de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> considerou-se a recuperação de 99% do CO<sub>2</sub> e utilizaram-se os pacotes termodinâmicos Advanced Peng-Robinson e Peng-Robinson, respectivamente. O hidrogênio foi obtido com 0,999% de pureza, o que aumenta o rendimento das células de combustível.

E por fim, fez-se a análise econômica do processo. Considerando apenas os custos relacionados à matéria-prima e aquisição dos principais equipamentos projetados, o processo apresenta uma margem de lucro relativamente alta. Entretanto, ao contabilizarem-se todos os demais custos diretos e indiretos do processo, no atual estágio de desenvolvimento tecnológico, o processo é pouco atrativo economicamente. Entretanto, com o amadurecer da tecnologia, o processo tornar-se-á uma alternativa viável.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e ao PIBIC (Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIE, C. F. Carbon dioxide capture with MEA: Integrating the absorption process and steam cycle of an existing coal-fired power plant. 2004. Thesis (Master of Applied Science in Chemical Engineering), University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 2004. Disponível em: [etd. waterloo.ca/etd/calie2004.pdf](http://etd.waterloo.ca/etd/calie2004.pdf). Acesso em 10 Nov. 2007.

ASSIS, A. J. Análise e Otimização de Processos Químicos. Uberlândia: UFU/FEQUI/NUCOP, 2004, Apostila.

BAILEY, J.E.; OLLIS, D. F. Biochemical Engineering Fundamentals. 2.ed. New York: McGraw-Hill, 1986.

BARROSO, M. A. S. Operações Unitárias 1. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2006. Apostila.

GARRITZ, A.; CHAMIZO, J.A. Química. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2002.

HERZOG, H. J. The Economics of carbon dioxide separation and capture. USA: Cambridge - MIT Energy Laboratory. Aug. 1999. Disponível em: [http://sequestration.mit.edu/pdf/economics\\_in\\_technology.pdf](http://sequestration.mit.edu/pdf/economics_in_technology.pdf). Acesso em: 10 Dez. 2007.

KIM, H. T.; JEON, Y.; KIM, S. Simulation of carbon dioxide absorption with MEA solution. Dept. of Energy Studies, Ajou University, Suwon, Korea. Disponível em: [frc.kier.re.kr/down/P2-24.pdf](http://frc.kier.re.kr/down/P2-24.pdf). Acesso em: 02 Jan. 2007.

LEHNINGER, A.L. Princípios de Bioquímica. São Paulo: Sarvier, 1995.

LIMA, A. M.; SILVA, L. C.; ASSIS, A. J. Otimização da Produção de Hidrogênio pela reforma do metano em reatores com membrana, Ciência e Engenharia, 2007. (submetido)

LIN, P. et al. Biological hydrogen production of the genus Clostridium: Metabolic study and mathematical model simulation. International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, n. 12, p. 1728-1735, 2007.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1991.

PETROBRAS. Relatório Anual 2006. Disponível em : <[www2.petrobras.com.br](http://www2.petrobras.com.br)>. Acesso em: 17 jun. 2007.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B.E. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill, 1987.

SILLA, H. Chemical Process Engineering: Design and Economics. USA: Marcel Dekker, 2003.