

POTENCIAIS TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA BIOMASSA

Raquel Lima Oliveira

Doutorado em Química pela Universidade Federal Fluminense.
quell_2008@yahoo.com.br

Vanessa Monteiro Ribeiro

Mestrado em Química pela Universidade Federal Fluminense
vanessarecatuff@hotmail.com

Fabio Barboza Passos

Doutorado em Engenharia Química (COPPE/UFRJ e PENN STATE (sanduíche)).
fbpassos@vm.uff.br

RESUMO

O artigo aborda os principais tipos de tecnologias de produção de hidrogênio a partir da biomassa, como por exemplo, a reforma a vapor e oxidação parcial para o etanol e reforma oxidativa para o acetol. Assim também como a importância do uso de catalisadores de metais nobres, como fase ativa e, de suportes que viabilizem esses processos de forma mais eficiente.

Palavras-chave: ródio; biomassa; etanol; acetol; bio-óleo.

ABSTRACT

The paper reports the main types of technologies of production of hydrogen from biomass, such as steam reforming and partial oxidation for the ethanol and oxidative reforming for the acetol. As well as the importance of using noble metal catalysts, such as active phase and supports that make these processes more efficiently.

Keywords: Rhodium; biomass; ethanol; acetol; bio-oil.

1. Introdução

Em resposta às graves crises ambientais e energéticas, tem sido feito um esforço exaustivo por fontes alternativas renováveis para um desenvolvimento sustentável. O hidrogênio produzido a partir da energia solar, nuclear, eólica e outras fontes renováveis como a biomassa, tem um enorme potencial para contribuir na redução das emissões de carbono. A biomassa é uma das fontes renováveis mais abundantes na terra. Ela tem sido usada há séculos contribuindo, atualmente, com cerca de 12% de todo o consumo mundial de energia, chegando a 40-50% nos países em desenvolvimento.

Atualmente, tem-se a oportunidade de se utilizar as fontes renováveis com menores impactos ambientais, principalmente no Brasil, onde os potenciais de fontes de energia solar, hidráulico e eólico

são elevados. Consequentemente, a aplicação de tecnologias, baseadas na “economia do hidrogênio” é considerada por muitos estudiosos como uma opção à utilização de combustíveis fósseis nos meios de transportes, haja vista se tratar de uma alternativa que apresenta impactos ambientais locais irrelevantes. Entretanto, o hidrogênio por não ser encontrado na forma livre na natureza, o mesmo deve ser produzido por algum tipo de processo, que tem sido largamente pesquisado.

No Brasil, a biomassa já é utilizada na produção de combustíveis líquidos para o setor de transporte, através do uso do etanol e mais recentemente do biodiesel obtidos a partir da cana de açúcar e de oleaginosas, respectivamente. Alternativamente, a biomassa pode ser convertida em combustíveis líquidos e em hidrogênio através de tecnologias como a gaseificação e a pirólise. Entretanto, ainda existem desafios técnicos e econômicos a serem superados de forma a viabilizar a utilização destas tecnologias para a produção de hidrogênio e de combustíveis a partir da biomassa. Consequentemente, a falta de infraestrutura do hidrogênio e os problemas relacionados ao seu armazenamento incentivaram o desenvolvimento de reformadores de combustíveis compactos, que são capazes de produzir gases ricos em hidrogênio a partir da biomassa.

Devido à abundância de seus recursos renováveis, a participação do Brasil na corrida para a implantação da “economia do hidrogênio” é extremamente favorável economicamente, ambientalmente e, inclusive estrategicamente do ponto de vista tecnológico. A partir daí, surge a importância do desenvolvimento de estudos para o planejamento energético a longo prazo, onde serão definidas políticas voltadas a uma disponibilidade energética adequada, a utilização do acesso à energia, de forma mais eficiente, a redução de seus custos e sua sustentabilidade ambiental.

2. Biomassa

A biomassa é todo recurso renovável, constituído de matéria orgânica (animal, vegetal e microrganismos). Sua utilização para fins energéticos em geral está entre as fontes renováveis com maiores vantagens em termos de tecnologias de conversão em produtos energéticos.

O aquecimento da biomassa, na presença ou ausência de oxigênio provoca a quebra de diversas ligações químicas. Dessa forma são produzidos compostos orgânicos intermediários pouco voláteis, que por sua vez se decompõem termicamente, formando produtos voláteis, ou ainda podem passar por reações secundárias de polimerização, gerando produtos de alto peso molecular, como por exemplo, o carvão. Os gases CO_2 , CO , CH_4 e H_2 podem ser produzidos a partir de reações primárias e secundárias de degradação térmica.

As vantagens da utilização da energia proveniente da biomassa são o fato de ser um recurso energético doméstico, poder ser obtida com baixo ou sem nenhum custo e por ser considerada uma

fonte de carbono neutro já que o CO₂ liberado durante sua utilização é capturado da atmosfera durante o crescimento da biomassa via ciclo fechado do carbono.

3. Conversão Termoquímica da Biomassa

As principais tecnologias de conversão termoquímica da biomassa para combustíveis líquidos (bio-óleos) são: a liquefação, a gaseificação, a combustão e a pirólise.

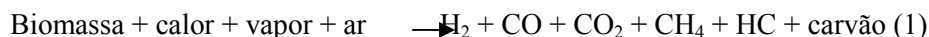
A liquefação do tipo indireta está associada à produção de CO e H₂ pelo processo de gaseificação. Já o processo de liquefação direta é um tipo de hidrogenação onde a matéria orgânica é combinada a um solvente na presença de um catalisador a altas pressões (150-250 atm) e temperaturas moderadas (300 – 450°C), produzindo um líquido viscoso, que é o bio-óleo, que pode ser utilizado como combustível em fornos. Nesse processo a reação ocorre sob atmosfera redutora de hidrogênio ou mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, na ausência ou não de catalisadores, sendo portanto uma forma de pirólise. O solvente mais comum utilizado é a água, mas também podem ser empregados solventes orgânicos, como óleo creosoto, que é uma fração do bio-óleo, óleo antracênico, alcoóis, fenóis e etileno glicol ou tetralina (tetrahidroxi-naftaleno), que é um excelente doador de hidrogênio. O bio-óleo produzido através desse processo de liquefação possui um teor de oxigênio menor que o bio-óleo proveniente do processo de pirólise.

O bio-óleo é uma mistura de vários compostos oxigenados, como por exemplo álcoois, ácidos, aldeídos e cetonas, como também complexos carboidratos e materiais derivados da lignina. Este bio-óleo pode ser reformado ou separado em frações por extração com água. A fração orgânica com lignina derivada de materiais que podem ser utilizados para a produção de produtos de maior valor e uma fração solúvel em água, obtida através de reforma catalítica a vapor. Devido a sua complexidade, alguns pesquisadores têm utilizado vários compostos modelo.

A combustão é amplamente empregada para produzir calor para geração de vapor em caldeiras, movimentar turbinas geradoras de eletricidade e, da forma mais simples, como meio de aquecimento de ambientes. Embora apresente baixa eficiência para geração de eletricidade, 30% para plantas maiores e modernas e 15% para plantas pequenas e, o custo acaba sendo competitivo quando usados rejeitos. Emissões de monóxido de carbono em virtude da queima incompleta de particulados e a manipulação de cinzas ainda são problemas técnicos a serem melhor analisados. No Brasil, essa tecnologia é utilizada através da queima do bagaço da cana-de-açúcar e da lixívia, que é subproduto da indústria de celulose e papel, e através do carvão vegetal utilizado em usinas siderúrgicas. O processo de combustão ocorre por meio de um conjunto de reações de radicais livres mediante as quais o carbono e o hidrogênio no combustível reagem com o oxigênio formando dióxido de carbono, água e liberando calor, que será aproveitado.

3.1. Gaseificação

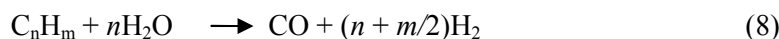
A gaseificação é um processo de termoconversão, onde a biomassa por meio da reação com oxigênio puro ou vapor e ar gera um gás, constituído por CO₂, CO, CH₄, N₂ e H₂. Essa reação é apresentada na equação 1. Esse processo da gaseificação é constituído pelas etapas de secagem; pirólise para geração de gases e oxidação parcial do carvão (e de gases obtidos no processo de pirólise) ou gaseificação. A tecnologia de gaseificação de biomassa têm tido um custo ainda elevado quando comparadas à energia produzida a partir dos combustíveis fósseis.



Outras reações, como a de deslocamento de água e de metanação são duas importantes reações que ocorrem durante a gaseificação. As principais reações que ocorrem no gaseificador são: reações de combustão (equações 2 e 3); reação entre o carbono e o vapor (equação 4); reação de Boudouard (equação 5); hidrogenação (equação 6) e metanação (equação 7).



Com relação ao metano e aos hidrocarbonetos produzidos no gaseificador, estes são tratados de forma a gerar mais gás de síntese através da tecnologia de reforma a vapor, observada na equação 8 e pelo processo de deslocamento de água apresentada na equação 9.

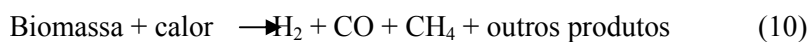


3.2. Pirólise

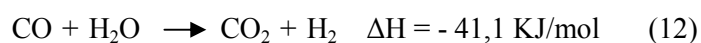
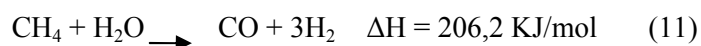
O processo de pirólise era conhecido já no século passado como “destilação seca” (ou destrutiva) da madeira, por meio do qual se produzia carvão vegetal como combustível doméstico e para outros fins. Os subprodutos formados, como metanol, ácido acético, aldeídos e cetonas eram intensamente aproveitados.

A pirólise é um processo termoquímico no qual a biomassa é aquecida em temperaturas elevadas, em atmosfera isenta de oxigênio, ocorrendo a formação de um resíduo sólido, rico em carbono e, de gases voláteis e vapores orgânicos (licor pirolenhoso). Esse processo pode ser classificado em pirólise lenta, onde são produzidas grandes quantidades de coque, e pirólise rápida, onde é produzido principalmente o bio-óleo. Este processo de pirólise rápida gera produtos gasosos, como H₂, CH₄, CO, CO₂ e outros gases, além de produtos sólidos, como carvão. A distribuição dos produtos formados depende de fatores como a composição da biomassa e as condições do processo. Essas condições do processo que favorecem a formação de líquidos estão relacionadas ao tempo de residência, a temperaturas moderadas e a alta taxa de aquecimento.

O hidrogênio pode ser produzido a partir do processo de pirólise rápida diretamente, desde que a operação ocorra em temperaturas elevadas e um longo tempo de residência. A equação 10 apresenta esta reação.



O CH₄ e outros hidrocarbonetos formados participam de dois processos adicionais para a produção de mais hidrogênio: a reforma a vapor (equação 11) e a reação de SHIFT, conhecida como deslocamento de água apresentada na equação 12:



O bio-óleo obtido também pode ser utilizado no processo para a produção de hidrogênio, através da separação em duas frações baseadas na solubilidade em água. A fração do bio-óleo insolúvel em água é removida antes do início do processo e a fração solúvel do bio-óleo sem água pode ser usada para a produção de hidrogênio através do processo de reforma, que será detalhado na seção 6.

Além dos gases e líquidos produzidos no processo de pirólise, há também os sólidos, que são removidos logo após serem produzidos no reator de pirólise.

O hidrogênio produzido a partir da biomassa pode ser utilizado em processos de hidrotratamento do petróleo, para a redução dos teores de enxofre da gasolina e do diesel nas refinarias. Ele também poderá ser utilizado como combustível para as células a combustível na geração de energia elétrica ou em veículos, como já tem ocorrido em países desenvolvidos.

4. Catalisadores como fase ativa

Embora o desenvolvimento dos catalisadores baseados em metais não nobres (por exemplo, Fe, Co, Ni) seja interessante do ponto de vista industrial, numerosos estudos demonstraram que os catalisadores de metal nobre exibem melhor atividade e sofrem menos deposição de carbono para a reação de conversão de hidrocarbonetos. Há a evidência de que o suporte utilizado pode ter um efeito significativo no comportamento catalítico total.

O ródio é um metal nobre amplamente utilizado como catalisador. Uma de suas mais importantes aplicações é a conversão catalítica na indústria automobilística. Da mesma forma, os catalisadores de ródio são utilizados com sucesso para a produção de hidrogênio através de reforma a vapor de hidrocarbonetos.

Os catalisadores de ródio têm recebido atenção considerável apesar de sua baixa disponibilidade e custo elevado.

O Rh é um metal bastante ativo para a oxidação parcial e combinado com o suporte CeZrO₂ pode levar a catalisadores com a atividade, seletividade e estabilidade necessários para o uso em reformadores com partes utilizadas em sistemas de células a combustíveis estacionárias.

Em algumas pesquisas foram utilizadas como fases catalíticas ativas para seus estudos os catalisadores de platina e ródio suportados em céria-zircônia, tendo em vista (i) a especificidade de metais nobres para minimizar a formação de coque e (ii) a capacidade do suporte de céria-zircônia para atender aos requisitos de estabilidade dos processos de redox.

O Rh também é conhecido por ativar muito bem as ligações C-H. Apresentou também uma boa resistência à desativação por formação de coque. Sendo assim, a alta atividade do Rh, permite que se tenha uma baixa concentração do mesmo no catalisador, que ficaria em torno de 0,1 a 1% em peso, o que seria uma vantagem econômica para a comercialização deste catalisador.

De acordo com a literatura, dentre os metais nobres (Pd, Pt, Ru e Rh), o Rh é o mais eficiente na quebra de ligações C-C, envolvidos nos processos de reforma a vapor, o que se faz necessário para uma efetiva decomposição do álcool. Esta propriedade é comprovada pelo aumento na produção de metano e diminuição de acetaldeído.

5. Oxidação Parcial de Compostos Oxigenados

A oxidação parcial ocorre quando compostos oxigenados reagem com um agente oxidante, oxigênio, em quantidade inferior à estequiométrica exigida para a combustão completa. Trata-se de uma rota promissora também devido à relação H₂/CO mais favorável no gás do produto assim como o fato da reação ser exotérmica e, portanto, menos calor deve ser fornecido ao sistema reduzindo dessa forma o custo de operação. Os metais de transição são os catalisadores mais promissores para esse processo. Diversos estudos relataram que catalisadores especialmente baseados em Rh são apropriados para esse tipo de reação devido a sua elevada atividade, seletividade ao gás de síntese e resistência à deposição de carbono.

A oxidação parcial dos compostos oxigenados ocorre de acordo com a equação genérica abaixo (equação 13):



Muitas vezes as proporções da mistura de oxigênio e reagente são explosivas e inflamáveis, por este fato, isso se torna uma grande desvantagem para esse tipo de reação. Contudo, tem-se estudado a produção de H₂ a partir da oxidação parcial, principalmente em álcoois, como por exemplo, metanol e etanol.

6. Reforma a vapor de Etanol

O etanol de cana-de-açúcar é uma fonte de hidrogênio renovável, de armazenagem simples e não tóxico. Isso o torna uma fonte prioritária de hidrogênio, produzido através de reforma junto ao consumidor, ou até mesmo sendo utilizado diretamente em células a combustível. A produção de hidrogênio a partir do etanol ainda não é um processo estabelecido comercialmente no Brasil.

Os institutos de pesquisas, em parceria com empresas estatais e privadas, estão desenvolvendo catalisadores de reforma e investindo em projetos de demonstração de sistemas de reforma de etanol para fins energéticos, mesmo sendo uma reação altamente endotérmica, que requer grandes quantidades de energia, o que acarreta uma desvantagem séria para o custo e a praticidade de produção de hidrogênio.

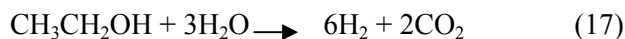
O hidrogênio pode ser gerado a partir do etanol em diferentes tecnologias, incluindo a reforma de vapor (SR) (equação 14), oxidação parcial (POX) (equação 15) e reforma oxidativa a vapor (OSR) (equação 16).



Todas essas reações mostradas anteriormente apresentam uma grande desvantagem. É formada uma grande variedade de subprodutos indesejáveis, tais como compostos oxigenados (Acetona, acetaldeído) e os hidrocarbonetos como o metano e etano, a baixas temperaturas de reação. Algumas dessas reações podem levar também à formação de coque, que por sua vez desativa o catalisador. Em altas temperaturas de reação, a produção de CO é termodinamicamente favorecida. Apesar disso, vários caminhos de reação podem ocorrer, dependendo das condições estabelecidas e da escolha do catalisador.

O processo de produção de hidrogênio, a partir do etanol, pode ser analisado de duas formas: (i) reação endotérmica a altas temperaturas através da reforma a vapor, onde o etanol é convertido numa mistura de gases (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e H_2O não reagida) e (ii) reação de shift a baixa temperatura (Water Gas Shift Reaction – WGSR ou reação de deslocamento), onde o CO reage com H_2O formando H_2 e CO_2 . Devido ao fato de que a reação WGRS possui um equilíbrio limitado, ou seja, tem-se uma conversão de CO incompleta, logo deve-se ter uma etapa adicional para a remoção de CO, que seria através da oxidação seletiva do CO.

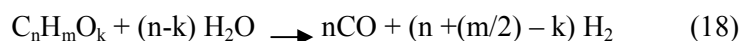
Muitos estudos da literatura concentram-se nas reações de reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores de Ni, Co e Rh suportados, a temperaturas relativamente elevadas, normalmente 873–1073 K. Entre esses catalisadores, o Rh forma o sistema mais efetivo com relação à conversão de etanol e seletividade ao H_2 , provavelmente devido à sua elevada capacidade para quebrar a ligação C-C do etanol (equação 17):



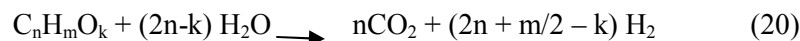
8. Reforma a vapor de Bio-óleo

Além dos produtos gasosos, o bio-óleo pode ser também processado para a produção de hidrogênio. O óleo de pirólise pode ser separado em duas frações baseadas na solubilidade em água. A fração solúvel em água pode ser usada para a produção de hidrogênio através do processo de reforma.

A reforma a vapor do bio-óleo pode ser descrita pela seguinte equação 18:



Esta reação anterior é acompanhada pela reação de shift (equação 19) de forma que o processo global pode ser representado pela equação 20: (BASAGIANNIS et al., 2007A)



O rendimento estequiométrico do hidrogênio é $2 + m/2n - k/n$ moles por mol de carbono na alimentação. O valor de k/n para os fenóis aromáticos de lignina é menor que o valor de k/n para a maioria dos produtos derivados de carboidratos (como açúcares).

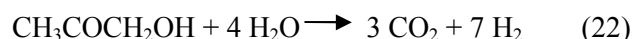
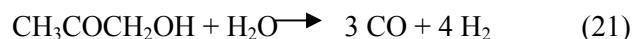
A reforma a vapor do bio-óleo é uma reação endotérmica, favorecida a alta temperatura. Os estudos da reforma do bio-óleo apresentam um alto grau de dificuldade, especialmente com respeito à formação de depósitos carbonáceos, que levam à desativação dos catalisadores. Existem, também, problemas operacionais, relacionados à alimentação do bio-óleo no reator já que o bio-óleo não pode ser completamente vaporizado, ocorrendo a formação significativa de resíduos sólidos provenientes de reações de polimerização acima de 90 °C. Devido a estes problemas, a maioria dos estudos envolvendo a reforma do bio-óleo utiliza compostos modelo ou a fração aquosa do bio-óleo. Diversas moléculas modelos vêm sendo estudadas, tais como, acetol, ácido acético, etanol, acetona e hidroxiacetaldeído.

9. Reforma a Vapor de Acetol

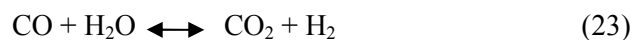
O acetol (hidroxi-acetona ou 1-hidroxi-2-propanona) é um composto oxigenado, constituído por uma hidroxila terminal e uma carbonila. Embora o acetol tenha sido identificado como um composto com o índice mais elevado em termos de fração de cetônicos, o mesmo tem sido estudado em extensão menor do que outros componentes do bio-óleo.

Como analisado na literatura, levando em consideração todas as reações listadas abaixo (equações 21 a 25), através dos resultados obtidos por esses estudos, concluiu-se que o catalisador exerce um efeito importante em reações onde a água está envolvida. Esta evidência é comprovada na conversão de carbono bem como nos rendimentos de H_2 e CO_2 que aumentam significativamente a 650°C com a presença do catalisador. Assim, as tendências observadas nos rendimentos do gás do produto quando variada a razão de $\text{H}_2\text{O}/\text{mAcetol}$ podem ser explicadas, desde a presença do catalisador que poderia acelerar as taxas de reação das reações (26) – (28), bem como as reações de reforma, permitindo alcançar um rendimento experimental mais perto para valores de equilíbrio no gás do produto saindo no fluxo.

Reforma a Vapor de Acetol:



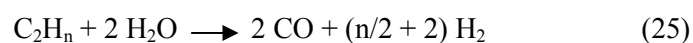
Reação de shift:



Reforma a vapor do metano:



Reforma a vapor de C₂:



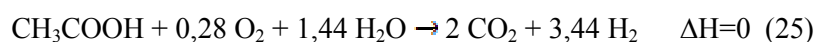
Em pesquisas sobre o efeito da velocidade espacial na reforma a vapor do acetol (fração aquosa de bio-óleo) a 800°C, foi verificado que o efeito da razão H₂O/mAcetol é maior para a razão H₂O/mAcetol variando de 0,29 a 0,89 g, (onde mAcetol = gramas de catalisador x min/grama de acetol), embora seja menor o efeito para a razão de H₂O/mAcetol de 0,89 a 1,47g (onde mAcetol = gramas de catalisador x min/grama de acetol). A presença do catalisador aumenta significativamente o rendimento de H₂ e CO₂ e um rápido aumento no rendimento de CO também é observado, os rendimentos de CH₄ e C₂ diminuem a elevadas razões de H₂O/mAcetol quando comparados com o experimento sem catalisador.

Embora alguns autores tenham trabalhado com metais nobres, que são mais eficazes do que o Ni e menos suscetíveis à formação de carbono no processo de gaseificação da biomassa ou na reforma catalítica do bio-óleo, ainda quase não se tem trabalhos na literatura para esses catalisadores de metais nobres com reforma de acetol.

10. Reforma a Vapor do Ácido Acético

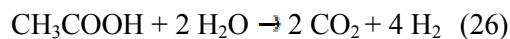
Devido à complexidade do bio-óleo torna-se necessário utilizar compostos modelos nos processos de reforma. O ácido acético é um dos maiores constituintes do bio-óleo e por este motivo esta sendo amplamente utilizado nos estudos de reforma a vapor.

A reação de reforma do ácido acético é um processo endotérmico, conforme observado na literatura, para o fornecimento de calor existem duas rotas alternativas: (i) através da queima e transporte de um combustível para a mistura reacional, ou (ii) internamente com a adição de oxigênio 0,28 mol O₂/mol de ácido acético para obter um neutralidade térmica, segundo a reação abaixo:

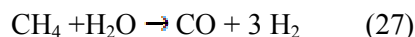


O sistema global de reações que podem ser realizadas durante reforma a vapor do ácido acético é bastante complexo e pode ser representado pelas seguintes estequiometrias:

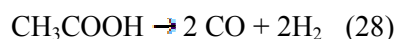
Reforma a vapor completa:



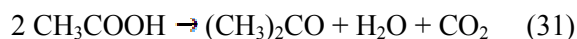
Reforma a vapor:



Decomposição térmica:



Cetonização:



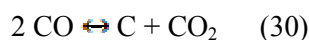
Reação de deslocamento da água:



Metação:



Reação de Boudouard:



Em estudos sobre a produção de hidrogênio pela reforma a vapor catalítica utilizando ácido acético foi observada a completa conversão do H_2 e óxidos de carbono em 650°C , o rendimento do hidrogênio foi de 70 a 90% da estequiometria potencial, dependendo da alimentação e condições de reforma.

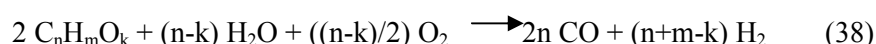
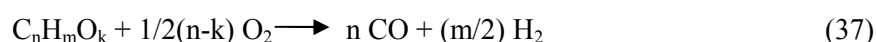
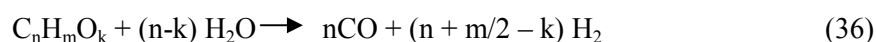
O estudo de algumas variáveis do processo de reforma a vapor do ácido acético também deve ser levado em consideração. Em pesquisas utilizando catalisadores de níquel coprecipitados foram avaliados: tempo de redução, temperatura de reação e efeito do percentual de fase ativa. Os melhores rendimentos na produção de hidrogênio foram obtidos com um aumento no tempo de redução. Quando a temperatura de reação foi analisada a 650°C um percentual satisfatório na produção de hidrogênio Persp. online: exatas. & eng, Campos dos Goytacazes, 10 (4), 12-25, 2014 seer.perspectivasonline.com.br

foi observado. Em relação a quantidade de fase ativa melhores resultados foram obtidos com 28% de Ni como fase ativa.

11. Reforma Oxidativa

Também conhecido como reforma autotérmica, é a combinação das reações de reforma a vapor (endotérmica) com a oxidação parcial (exotérmica). Este processo requer menos energia, devido à adição de O₂ e, ajuda a reduzir a formação de coque e as quantidades de metano produzidas, proporcionando um alto rendimento de H₂ e um baixo rendimento de CO em condições ideais de funcionamento. Com base em análises termodinâmicas e experimentais, observa-se que a reforma oxidativa é uma boa alternativa para produção de H₂.

A reforma oxidativa de compostos oxigenados, que possuem uma fórmula genérica C_nH_mO_k, ocorre segundo a soma das reações de reforma a vapor (equação 36) e oxidação parcial (equação 37), produzindo assim a equação 38, mostrada abaixo:



11. Conclusões

A biomassa tem sido amplamente utilizada como fonte para produção de energia limpa (NI, 2006) já que, a partir do hidrogênio não há produção de gases como CO₂, CO, SO₂, VOC, NO_x e particulados, mas a economia do hidrogênio permite a emissão de vapores de água que não são considerados poluentes. Tem-se a partir de estudos que o desenvolvimento da técnica de geração de hidrogênio a partir de tecnologias envolvendo processos com biomassa no Brasil é um fator importante. Pelo fato desta ser uma fonte de combustível limpa, utilizando recursos renováveis, o que a torna interessante tanto do ponto de vista econômico quanto do ponto de vista ambiental. Dentre estas tecnologias temos a gaseificação e a pirólise da biomassa. Particularmente no caso da pirólise, além do gás, é produzido também o bio-óleo. O bio-óleo consiste em uma mistura complexa de diversos compostos (tais como: aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas, carboidratos, álcoois, entre outros) que podem, também, ser utilizados para a produção de hidrogênio através de outras tecnologias de processos de reforma.

12. Referências Bibliográficas

Tracking clean energy progress 2013 IEA.

CGEE (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos). Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil Série documentos técnicos. Brasília, v.7, agosto 2010. Disponível em: <<http://cncti3.cgee.org.br/Documentos/Seminariosartigos/Areasintnacional/DraMaria%20das%20Gracas%20Silva%20Foster.pdf>>. Acesso em: 21/04/2011.

Bioetanol de cana-de-açúcar : energia para o desenvolvimento sustentável / organização BNDES e CGEE. Disponível em: <<http://www.bioetanoldecana.org/pt/download/bioetanol.pdf>> . Acesso em: 12 de dezembro de 2012.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética. Plano nacional de energia 2030. ISBN: 978-85-60025-02-2. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PNE/20080111_1.pdf> Acesso em: 12/05/2011.

Souza, M.de M. V. M. , Tecnologia do hidrogênio. Rio de Janeiro. Synergia:FAPERJ, 2009.

BRIDGWATER, A.V. *Catalysis Today* **1996**, 29, 285-295.

BARANDAS, A. P. M. G; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2009.

ROCHA, J.D.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1997.

HUBER, G.W.; IBORRA, S.; CORMA, A. *Chemical Reviews* **2006**, 106, 4044-4098.

BIMBELA, F.; OLIVA, M.; RUIZ, J.; GARCIA, L. ARAUZO, J. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2007**, 79, 112-120.

BRAMMER, J.G.; LAUER, M.; BRIDGWATER, A.V. *Energy Policy* **2006**, C34, 2871-2880.
BAJAY, S. V., FERREIRA, A. L. A energia de biomassa no Brasil. Uso da Biomassa para produção de energia na indústria brasileira. Campinas, SP : Editora da UNICAMP, **2005**, Cap. 2.

CORTEZ, L. A. B.; LORA; E. E. S.; GÓMEZ, E. O. Caracterização da Biomassa. Biomassa para energia. Campinas-SP: Editora Unicamp, 2009, 31 – 60.

BRIDGWATER, A.V.. *Chemical Engineering Journal*,**2003**, 91, 87-102.

SOUZA, M. M. V. M.; ARANDA, D. A. G.; SCHMAL, M. *Journal of Catalysis*. **2001**, 204, 498-511.

BARBARO, P.; BIANCHINI, C. *Catalysis for Sustainable Energy Production*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

TIAN, Z.; DEWAELE, O.; MARIN, G.B. *Catalysis Letters*. **1999**, 57, 9-17, 1999.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; SEHESTED, J. *Advances in Catalysis*. **2002**, 47, 65-139.

CHUNDI, C.; BOURANE, A.; SCHLUP, J. R.; HOHN, K. L. *Applied Catalysis A: General*. **2008**, 344, 78-87.

IOANNIDES, T. *Journal of Power Sources*. **2001**, 92, 17-25.

WANG W.; WANG Y. *International Journal of hydrogen energy*. **2009**, 34, 82-89.

Persp. online: exatas. & eng, Campos dos Goytacazes, 10 (4), 12-25, 2014
seer.perspectivasonline.com.br

BASAGIANNIS, A.C.; VERYKIOS, X.E. *Catalysis Today*. **2007A**, 127, 256-264.

WANG, D.; CZERNIK, S.; CHORNET, E. *Energy & Fuels*. **1998**, 12, 19-24.

RIOCHE, C.; KULKARNI, S.; MEUNIER, F.C.; BREEN, J.P.; BURCH, R. *Applied Catalysis B - Environmental*. **2005**, 61, n130-139.

BASAGIANNIS, A. C.; VERYKIOS, X. E. In: Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, 13-15 July 2005, Istanbul, Turkey, p.1-10, 2005.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. *Chemical Communications*, **2001**, 9, 851-852.

HU, X.; LU, G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, 261, 43-48.

BASAGIANNIS, A.C.; VERYKIOS, X.E. *Catalysis Today*. **2007B**, 127, 256-264.

BASAGIANNIS, A.C.; VERYKIOS, X.E. *Applied Catalysis A: General*. **2006**, 308, 182–193.

MARQUEVICH, M.; CZERNIK, S.; CHORNET, E.; MONTANE, D., *Energy & Fuels*. **1999**, 13, 6.

SIRISIRIWAT, N.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A. *International Journal of Hydrogen energy*. **2009**, 34, 224–234.