

## **Análise estatística da reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio**

*Statistical analysis of ethanol steam reforming for hydrogen production*

*Análisis estadístico del reformado con vapor de etanol para la producción de hidrógeno*

### **Vanessa Yukari Kajihara**

Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UEM, Brasil.  
vykajihara@gmail.com

### **Aline Domingues Gomes**

Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UEM, Brasil.  
alinedgs@gmail.com

### **Isabela Dancini-Pontes**

Professora Doutora, UEM, Brasil.  
idpontes@uem.br

### **Marcos de Souza**

Professor Doutor, UEM, Brasil.  
msouza2@uem.br

**RESUMO**

Com intuito de aprimorar a tecnologia de reforma do etanol para a produção de hidrogênio como fonte de energia limpa, neste trabalho foi realizado o estudo estatístico de fatores que influenciam a produção de hidrogênio a partir desta reação. Para a análise da influência dos fatores tempo e velocidade espacial horária mássica na produção de hidrogênio, metano, eteno e monóxido de carbono foi utilizado planejamento fatorial multinível e ANOVA de uma via para a influência do tempo na deposição de coque. Foi verificado que a velocidade espacial horária mássica influencia significativamente na formação de produtos, enquanto o tempo é determinante na concentração de coque. Esses resultados podem ser utilizados para delimitar o escopo de novos testes, bem como serem utilizados para a determinação das melhores variáveis de modelagem e controle de um sistema de produção do combustível, auxiliando no design de um processo mais eficiente. Com um processo produtivo mais eficiente, espera-se que a produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol, uma alternativa energética limpa, torne-se mais atrativa.

**PALAVRAS-CHAVE:** Produção de Hidrogênio. Célula combustível. Análise estatística.

**ABSTRACT**

*In order to improve ethanol reforming technology for the production of hydrogen as a source of clean energy, this work carried out a statistical study of factors that influence the production of hydrogen from this reaction. To analyze the influence of the factors time and weight hourly space velocity on the production of hydrogen, methane, ethylene and carbon monoxide, multilevel factorial planning and one-way ANOVA were used for the influence of time on coke deposition. It was found that the weight hourly space velocity significantly influences the formation of products, while time is decisive in the coke concentration. These results can be used to define the scope of new tests, as well as be used to determine the best variables for modeling and controlling a fuel production system, helping to design a more efficient process. With a more efficient production process, it is expected that the production of hydrogen through ethanol steam reforming, a clean energy alternative, will become more attractive.*

**KEYWORDS:** Hydrogen production. Fuel cell. Statistical analysis.

**RESUMEN**

*Con el objetivo de mejorar la tecnología de reformado de etanol para producir hidrógeno como fuente de energía limpia, en este trabajo se realizó un estudio estadístico de los factores que influyen en la producción de hidrógeno a partir de esta reacción. Para analizar la influencia de los factores tiempo y velocidad espacial horaria en la producción de hidrógeno, metano, etileno y monóxido de carbono, se utilizó planificación factorial multinivel y ANOVA unidireccional para influir en el tiempo en la deposición de coque. Se encontró que la velocidad espacial horaria de la masa influye significativamente en la formación de productos, mientras que el tiempo es decisivo en la concentración de coque. Estos resultados se pueden utilizar para definir el alcance de nuevas pruebas, así como para determinar las mejores variables para modelar y controlar un sistema de producción de combustible, ayudando a diseñar un proceso más eficiente. Con un proceso de producción más eficiente, se espera que la producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor de etanol, una alternativa de energía limpia, se vuelva más atractiva.*

**Palabras clave:** Producción de hidrógeno. Pila de combustible. Análisis estadístico.

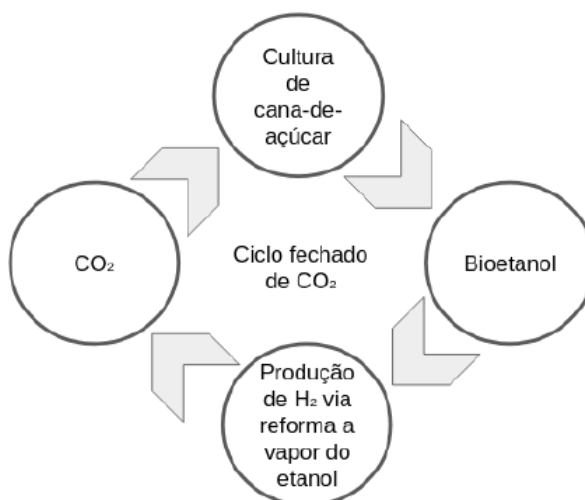
## 1 INTRODUÇÃO

A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável consiste em um plano de ação para que os países e partes interessadas alcancem o desenvolvimento sustentável, sendo indispensável a erradicação da pobreza em todas as suas formas, o fortalecimento da paz universal e a concretização dos direitos humanos de todos. Esse plano, conhecido como os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável, consiste em 17 objetivos e 169 metas definidos pela Organização das Nações Unidas (ONU) no ano de 2015 para serem alcançados até o ano de 2030. Um desses objetivos é o de assegurar o acesso à energia para todos com preço acessível, com maior participação de energias renováveis e mais eficientes na matriz energética global (ONU, 2023).

Uma forma eficiente de produção de energia são as células combustíveis movidas a hidrogênio. Esta tecnologia converte a energia química da molécula em energia elétrica e térmica e liberando apenas água. Além disso, células combustíveis são bastante versáteis, podendo ser utilizadas tanto para abastecimento em usinas de energia, quanto em pequenos eletrodomésticos, como computadores pessoais (ENERGY.GOV, 2021), sendo que nos anos de 2018 a 2022 houve grande interesse no desenvolvimento de células combustíveis de hidrogênio voltada à indústria automobilística (ZHOU et al., 2023, p. 11).

A molécula de hidrogênio produz duas vezes mais energia por massa em comparação com combustíveis convencionais (VEZIROGLU; BARBIR, 1998, p. 395), possuindo uma densidade energética de 140 MJ/kg (ZHOU et al., 2023, p. 2). Esse gás pode ser obtido de diversas fontes, sendo o processo que utiliza etanol uma alternativa menos poluente, já que quando este álcool é obtido a partir de biomassa, o processo de produção de H<sub>2</sub> tem geração líquida de CO<sub>2</sub> quase nula, uma vez que a biomassa absorve CO<sub>2</sub> da atmosfera para seu crescimento (HOTZA e DINIZ DA COSTA, 2008, p. 4919), como esquematizado no Fluxograma 1. Além disso, o etanol apresenta vantagens como ser renovável, possui fácil transporte e manuseio, é de baixa toxicidade, biodegradável, além de ser livre de substâncias como enxofre (HARYANTO et al., 2005, p. 2098 e 2099).

Fluxograma 1 - Ciclo de CO<sub>2</sub> na reforma a vapor de bioetanol.



Fonte: adaptado de Nejat et al., 2019., p. 217.

Ademais, segundo a Associação de Combustíveis Renováveis (RFA, 2021), o Brasil se destaca no cenário mundial de produção de etanol. No ano de 2020, o país foi responsável por 30% da produção do biocombustível, atrás apenas dos Estados Unidos (53%) e, por isso, essa forma de produção é interessante para que o país avance no cumprimento da Agenda 2030.

Um dos processos de produção de hidrogênio a partir de etanol é a reforma do etanol com vapor d'água, que é um processo que inclui diversas reações paralelas, sendo encontrados na literatura diferentes propostas de mecanismos (OGO e SEKINE, 2020), além da possibilidade de ocorrência de reações indesejáveis, levando, por exemplo, à formação de coque, o qual é um dos fatores responsáveis pela perda de atividade catalítica (MATTOS et al., 2012, p. 4095). Ademais, diferentes variáveis podem influenciar na produção e seletividade do hidrogênio. Por isso, é necessário determinar as variáveis que exercem influência significativa no processo de produção, a fim de se obter uma tecnologia de fabricação de hidrogênio mais eficiente.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo a aplicação de técnicas estatísticas para a determinação de fatores de influência no processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol. Para isso, foi feita a aplicação do planejamento fatorial multinível a um sistema de produção hidrogênio a partir da reforma do etanol para a determinação do impacto da velocidade espacial horária mássica e do tempo de reação na vazão molar dos seguintes produtos de reação: hidrogênio, monóxido de carbono, eteno e metano. Além disso, objetivou-se o estudo da influência do tempo de reação na formação de coque utilizando a ANOVA de uma via.

## 3 METODOLOGIA

### 3.1 Preparação do catalisador

O catalisador utilizado foi CuNi/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na com 1% de Cu e 5% de Ni e 0,1% de Na<sub>2</sub>O (% m/m) em pellets. O suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi preparado a partir da calcinação do ácido nióbio, cedido pela empresa Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), em uma mufla com temperatura programada em 0,5h a 100°C, 1h em 200°C e 4h em 500°C.

A síntese dos catalisadores em pó foi realizada por impregnação úmida. O suporte foi adicionado a um balão e umedecido com água deionizada. Os nitratos de cobre, de níquel e de sódio, com pureza de 98, 97 e 99%, respectivamente, da marca Dinâmica, foram dissolvidos com água deionizada em béqueres separados e depois misturados, sendo esta solução despejada no balão que continha o suporte umedecido.

O balão foi acoplado a um sistema evaporador rotativo à vácuo com banho de 70°C até a remoção do excesso de água. Em seguida, o conteúdo foi transferido para um cadinho e seco em estufa a 100°C por 24 h. O material então foi levado à mufla e calcinado a pressão e atmosfera ambientes com a mesma programação de temperatura apresentada anteriormente.

Por fim, com o catalisador em pó foram feitas pastilhas em prensa hidráulica a 3 ton/cm<sup>2</sup>, que foram maceradas e peneiradas com granulometria entre 0,85-0,35 mm, dando origem ao catalisador peletizado.

### 3.2 Reforma a vapor de etanol

As reações de reforma foram realizadas em reator de leito empacotado com 20 cm de comprimento e 2,64 cm de diâmetro, mostrado na Figura 1. Para os testes, foram utilizados catalisador e vidro borossilicato de mesma granulometria para preencher o volume vazio do reator.

Figura 1 - Reator do módulo de reforma a vapor de etanol.



Fonte: autoria própria.

O produto gasoso foi coletado em ampola gasométrica e analisado em cromatógrafo a gás Trace GC da Thermo Finnigan equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e duas colunas cromatográficas ligadas em série, Peneira Molecular 13X e Porapak N. Já o produto líquido foi analisado por cromatógrafo a gás Varian 3300 equipado com detector de condutividade térmica, com a coluna capilar 10 % Carbowax 20M em CHR W HP.

Além disso, para a determinação de teor de coque formado na reação, foi realizada análise de oxidação à temperatura programada (OTP) em equipamento da marca Quantachrome modelo Chembet-3000, com 0,1 g de amostra de catalisador exausto em um reator de quartzo em "U". A amostra foi submetida a um fluxo de  $N_2$  de  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  por 1 h a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e, em seguida, submetida a um fluxo de  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  de 3,1% de  $O_2$  em Ar de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Os testes catalíticos foram realizados a temperatura de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , pressão atmosférica e razão molar de água deionizada e álcool etílico absoluto (Laborclin, com pureza de 99,8%) na mistura reagente igual a 10/1. A velocidade espacial horária mássica (WHSV) foi variada em 30, 40 e  $50 \text{ dm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$  e o tempo total de reação foi de 5 h, sendo analisadas amostras dos produtos a cada 1 h.

### 3.3 Análise estatística

A análise estatística foi realizada por meio da ANOVA de um fator e o planejamento fatorial multinível utilizando a linguagem R, versão 4.3.1, (THE R FOUNDATION, 2023) e em sistema operacional Windows 11.

A influência dos fatores WHSV (30, 40 e  $50 \text{ dm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$ ) e tempo de reação (1, 2, 3, 4 e 5 horas) foi analisada para a produção de hidrogênio, monóxido de carbono, eteno e metano. Isso porque, enquanto o primeiro é o produto desejado, os outros são citados na literatura como

precursores da formação de coque. Foi gerada a tabela ANOVA para verificar se a variação dos fatores exerce influência significativa na produção de hidrogênio, metano, monóxido de carbono e eteno.

A influência do tempo de reação (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 horas) foi analisada na produção de coque utilizando a ANOVA de um fator. Para a verificação de normalidade dos resíduos, foi utilizado o teste de Shapiro-Wilk. Além disso, em todos os testes realizados, o nível de significância utilizado foi de 5%.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Planejamento fatorial multinível com vazões de hidrogênio, monóxido de carbono, metano e eteno como variáveis de saída

A via principal de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol apresenta três reações, apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Via principal da reforma a vapor de etanol

	Reação	$\Delta H^{\circ}_{298}$ (kJ/mol)
Desidrogenação do etanol	$C_2H_5OH_{(g)} \rightarrow CH_3CHO_{(g)} + H_2_{(g)}$	68,9
Reforma a vapor do acetaldeído	$CH_3CHO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow 2 CO_{(g)} + 3 H_2_{(g)}$	186,8
Reação de deslocamento água-gás	$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_2_{(g)} + H_2_{(g)}$	-41,4

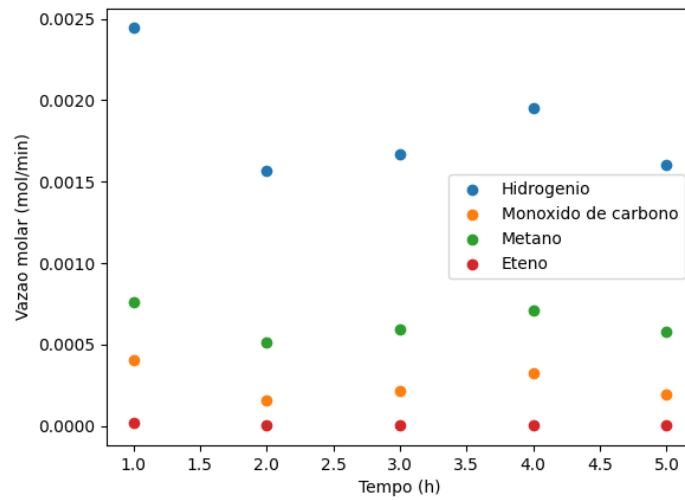
Fonte: adaptado de Ogo e Sekine, 2020.

Além dessas, podem ainda ocorrer reações paralelas tais como a metanação e a decomposição de acetaldeído, levando a formação de metano; a desidratação do etanol, formando eteno, entre outras (OGO e SEKINE, 2020). Deste modo, a corrente líquida de saída do reator foi analisada quanto ao seu conteúdo em éter ( $C_4H_{10}O$ ), acetaldeído ( $C_2H_4O$ ), acetona ( $C_3H_6O$ ), etanol ( $C_2H_5OH$ ) e água ( $H_2O$ ), enquanto a corrente gasosa foram analisados teores de hidrogênio ( $H_2$ ), metano ( $CH_4$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), eteno ( $C_2H_4$ ) e etano ( $C_2H_6$ ).

Éter não foi encontrado em nenhum dos ensaios, enquanto a acetona foi encontrada apenas na reação com WHSV de  $30 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ . Além destes, para a WHSV de  $50 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ , etano e eteno não foram formados.

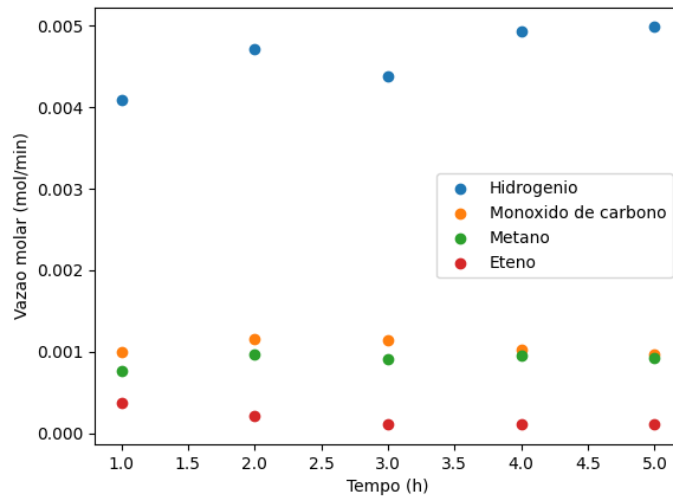
Dos produtos identificados, os Gráficos 1 a 3 apresentam os perfis de vazão molar em função do tempo do hidrogênio, monóxido de carbono, metano e eteno, com WHSV de 30, 40 e  $50 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ .

Gráfico 1 - Perfil de reação da reforma a vapor do etanol para WHSV de 30 dm<sup>3</sup>/h.g<sub>cat</sub> e tempo total de 5h.



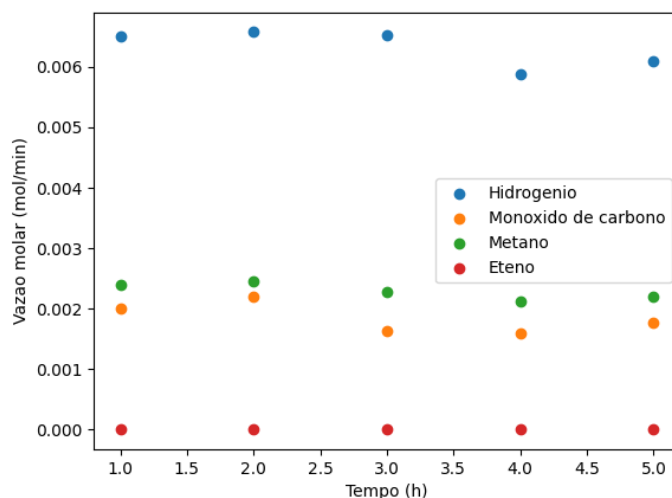
Fonte: autoria própria.

Gráfico 2 - Perfil de reação da reforma a vapor do etanol para WHSV de 40 dm<sup>3</sup>/h.g<sub>cat</sub> e tempo total de 5h.



Fonte: autoria própria.

Gráfico 3 - Perfil de reação da reforma a vapor do etanol para WHSV de 50 dm<sup>3</sup>/h.g<sub>cat</sub> e tempo total de 5h.



Fonte: autoria própria.

Dos compostos identificados nas amostras, as concentrações dos produtos tendem a aumentar em função do tempo. Observa-se também que a concentração de H<sub>2</sub> aumenta com o aumento de WHSV, sendo que no tempo de 5 h foram observadas vazões de 0,0016; 0,0050 e 0,0061 para WHSV iguais a 30, 40 e 50, respectivamente.

Além disso, dos produtos formados, eteno, metano e monóxido de carbono reagem formando coque, segundo as reações apresentadas no Quadro 2. Uma vez que a produção de coque é indesejada no sistema, foi realizado o planejamento fatorial multinível para a análise da influência dos fatores na formação desses subprodutos e também na formação de H<sub>2</sub>, o produto desejado.

Quadro 2 - Reações que formam coque.

Reação	$\Delta H^{\circ}_{298}$ (kJ/mol)
Decomposição do eteno $C_2H_4(g) \rightarrow 2 C(s) + 2 H_2(g)$	-52,3
Decomposição do metano $CH_4(g) \rightarrow C(s) + 2 H_2(g)$	74,9
Reação de Boudouard $2 CO(g) \rightarrow C(s) + CO_2(g)$	-172,6

Fonte: Mattos et al., 2012, p. 4107.

As Tabelas 1 a 4 mostram os valores calculados das análises de variância realizadas para os resultados experimentais. Nos quatro casos é possível observar que o p-valor é menor que 0,05 apenas para a WHSV e, portanto, apenas este fator exerceu influência significativa na produção de hidrogênio, monóxido de carbono, metano e eteno, ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 1 - Tabela ANOVA para o H<sub>2</sub>.

Fator	Df	SumSq	MeanSq	F-valor	p-valor
Tempo	4	0,000000	0,0000001	0,333	0,849
WHSV	2	0,003467	0,0017337	7308,905	8,95e-14
Resíduo	8	0,000002	0,0000002	-	-

Fonte: autoria própria.



Tabela 2 - Tabela ANOVA para o CO.

Fator	Df	SumSq	MeanSq	F-valor	p-valor
Tempo	4	1,720e-06	4,300e-07	0,996	0,463
WHSV	2	3,092e-04	1,546e-04	357,556	1,5e-08
Resíduo	8	3,460e-06	4,300e-07	-	-

Fonte: autoria própria.

Tabela 3 - Tabela ANOVA para o CH<sub>4</sub>.

Fator	Df	SumSq	MeanSq	F-valor	p-valor
Tempo	4	0,0000001	3,000e-08	0,689	0,62
WHSV	2	0,0004832	2,416e-04	6154,451	1,78e-13
Resíduo	8	0,0000003	4,000e-08	-	-

Fonte: autoria própria.

Tabela 4 - Tabela ANOVA para o C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Fator	Df	SumSq	MeanSq	F-valor	p-valor
Tempo	4	1,916e-08	4,790e-09	1,155	0,39806
WHSV	2	1,119e-07	5,595e-08	13,486	0,00274
Resíduo	8	3,319e-08	4,150e-09	-	-

Fonte: autoria própria.

A Tabela 5 apresenta o teste de Shapiro-Wilk para a verificação de normalidade dos resíduos. Uma vez que todos os p-valores são maiores que 0,05, então é possível afirmar que a análise de variância realizada é válida.

Tabela 5 - Teste de normalidade dos resíduos.

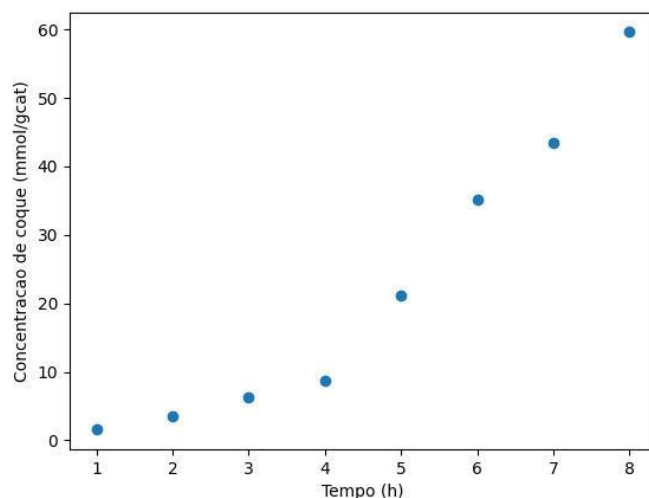
Produto	p-valor
H <sub>2</sub>	0,2711
CO	0,9969
CH <sub>4</sub>	0,6514
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,03739

Fonte: autoria própria.

## 4.2 ANOVA de um fator com concentração de coque como variável de saída

O Gráfico 4 apresenta o perfil de concentração de coque depositado em função do tempo de reação. Esses valores foram utilizados para o cálculo da tabela ANOVA de um fator, considerando o tempo como fator de influência na formação de coque, apresentada na Tabela 6. Dado que o p-valor é menor que 0,05, então o tempo apresentou influência significativa no resultado, sendo que a concentração de coque depositado no leito catalítico aumenta em função do tempo.

Gráfico 4 - Concentração de coque em função do tempo.



Fonte: autoria própria

Tabela 6 - Tabela ANOVA para a produção de coque.

Fator	Df	SumSq	MeanSq	F-valor	p-valor
Tempo	1	2957,1	2957,1	65,99	0,000187
Resíduo	6	268,9	44,8	-	-

Fonte: autoria própria.

O valor calculado do p-valor pelo teste de Shapiro-Wilk para os resíduos foi igual a 0,7826 e, portanto, a análise de variância para a formação de coque é válida.

A deposição de coque no leito catalítico pode causar o entupimento da estrutura porosa do catalisador, bem como pode ser adsorvido nos seus sítios ativos, diminuindo a sua atividade. Por outro lado, no tempo analisado no planejamento fatorial multinível, o fator não foi relevante para a alteração na vazão de hidrogênio, sendo possível que o reator opere com 5 h sem prejuízo na produção de H<sub>2</sub>. Dancini-Pontes et al (2015, p. 73) observou para o catalisador de CuNi/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na, o coque formado é filamentos, o qual retira o cristalito da interface com o suporte e o desloca para a ponta. Embora, neste caso, não haja desativação, os filamentos podem ser arrastados com o cristalito pela mistura reacional, podendo ocasionar a perda da fase ativa do catalisador.

No entanto, o aumento da concentração de coque acarreta também o aumento da resistência à passagem da mistura reacional no interior do próprio reator, como foram observados experimentalmente ocasionais vazamentos no sistema reacional, o que também foi observado no trabalho de Dancini-Pontes et al (2015, p. 73). Isso posto, este é um outro fator que pode ser estudado como um obstáculo a ser contornado para a produção de hidrogênio.

## 5 CONCLUSÃO

Análises estatísticas são importantes ferramentas para a determinação de como as variáveis de um processo influenciam na formação de produtos desejados. Com a análise fatorial multinível, conclui-se que o tempo não teve influência significativa a nível de 5% de

probabilidade na formação de hidrogênio, eteno, metano e monóxido de carbono, enquanto o WHSV sim.

Por outro lado, com os resultados da ANOVA de uma via, verificou-se que a deposição de coque é influenciada significativamente pelo tempo, mas não houve desativação catalítica, sugerindo que coque do tipo filamentososo foi formado. O problema do coque filamentososo é que ele pode ser arrastado pela mistura reacional, carregando junto a fase ativa do catalisador.

Isso sugere que um outro fator que pode ser estudado neste sistema é a perda catalítica por arraste do coque filamentososo. Além disso, uma vez que o coque também é responsável pelo entupimento do sistema reacional, trabalhos futuros podem incluir o estudo da influência da concentração de coque, bem como de outros fatores, no entupimento do reator.

## 6 AGRADECIMENTO

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo amparo financeiro a esta pesquisa.

## 7 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

DANCINI-PONTES, I.; DESOUZA, M.; SILVA, F. A.; SCALIANTE, M. H. N. O.; ALONSO, C. G.; BIANCHI, G. S.; MEDINA NETO, A.; PEREIRA, G. M.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Influence of the CeO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supports and the inert gas in ethanol steam reforming for H<sub>2</sub> production. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 66-74, ago. 2015. Elsevier BV.

Energy.gov., 2021. Fuel Cells: Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office. Energy Efficiency & Renewable Energy, Washington, DC 20585. Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>. Acesso em: 9 set. 2023.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. Current Status of Hydrogen Production Techniques By Steam Reforming of Ethanol: A Review. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 2098-2106, 2005.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 850-866, 2016.

HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J. C. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 19, p. 4915-4935, 2008.

MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA, F. B. Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, p. 4094-4123, 2012.

NEJAT, T.; JALALINEZHAD, P.; HOMORZI, F.; BAHRAMI, Z. Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni-Co bimetallic catalysts and MCM-41 as support. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, v. 97, p. 216-226, 2019.

OGO, S.; SEKINE, Y. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 199, 2020.

ONU, Nações Unidas Brasil. Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/91863-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustent%C3%A1vel>. Acesso em: 1 set. 2023.

RFA. Renewable Fuels Association. World Fuel Ethanol Production by Region. RFA, 2021. Disponível em: <https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>. Acesso em: 1 set. 2023.

SHARMA, Y. C.; KUMAR, A.; PRASAD, R.; UPADHYAY, S. N. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 89-103, 2017.

THE R FOUNDATION. The R Project For Statistical Computing, 2023. Disponível em: <https://www.r-project.org/>. Acesso em: 1 set. 2023.

VEZIROGLU, T. N.; BARBIR, F. Hydrogen Energy Technologies. Viena: United Nations Industrial Development Organization, 1998.

ZHOU, H.; DAI, J.; CHEN, X.; HU, B.; WEI, H.; CAI, H. H. Understanding innovation of new energy industry: Observing development trend and evolution of hydrogen fuel cell based on patent mining. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1-13, 2023.