

Produção de H₂ para células de combustível do tipo PEM via corrosão alcalina

RESUMO

O H₂ é um vetor energético que apresenta combustão limpa e é uma das soluções com grande potencial para enfrentamento futuro da escassez de recursos energéticos de base fóssil, para maior diversificação e segurança das matrizes energéticas dos países e, também, para minimização das emissões de gases de efeito estufa. O H₂ não é uma fonte primária de energia, porém, pode ser produzido a partir de diversos recursos energéticos e processos químicos. O objetivo deste trabalho é avaliar a produção de H₂ de elevada pureza a partir da reação do Al com as bases fortes NaOH e KOH. O Al utilizado é proveniente de latas de bebidas recicláveis. Estudou-se a influência da temperatura e concentração das soluções alcalinas sobre as taxas das reações. Verificou-se que, nas temperaturas estudadas, a reação do Al com KOH tende a ser mais lenta do que com NaOH e quanto maior a concentração da solução, maior é a taxa de produção de H₂, conforme esperado pela teoria. Foi verificado também que o método pode ser utilizado para produção de H₂ in situ podendo ser utilizado em aplicações móveis e estacionárias.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrogênio, Latas de Alumínio Recicláveis, Célula de Combustível, Influência da Temperatura e da Concentração, Carro elétrico.

Marina Corcetti Melo
marina.corcetti@ufabc.edu.br
Universidade Federal do ABC.
Mestrado em Energia.
Santo André/SP

Conrado Augustus de Melo
conrado.melo@ufabc.edu.br
Universidade Federal do ABC
Professor e Doutor no Programa
de Pós Graduação em Energia.
Santo André/SP

Sabrina Neves da Silva
sabrinasilva@unipampa.edu.br
Universidade Federal do Pampa.
Professora e Doutora de
Engenharia de Energia. Bagé/RS

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento socioeconômico mundial que ocorre a partir do início do século XX foi e continua sendo fundamentalmente baseado no consumo de combustíveis fósseis, que são recursos finitos, como o carvão mineral, o petróleo e o gás natural (KANDPAL & BROMAN, 2014; OCAL & ASLAN, 2013). A participação desses combustíveis na oferta total mundial de energia superou 94% nas décadas de 1960 e 1970 e, atualmente, essa participação é de cerca de 80% (OECD/IEA, 2014). A chegada do chamado “pico do petróleo”, ponto no qual a produção global alcança seu máximo e começa a decrescer já ocorreu ou ocorrerá nos próximos anos conforme indica Chapman (2013). Neste contexto, a sustentabilidade do uso recursos energéticos no longo prazo depende da leva a busca por novas formas de obtenção de energia. Dentre as opções o H₂ tem sido considerado por alguns pesquisadores como o combustível do futuro (DOW *et. al.*, 1997; CALISKAN *et. al.*, 2013). As principais vantagens do H₂ são seu elevado poder calorífico, o que significa elevada capacidade de geração de energia por unidade de volume, o qual é 3 vezes superior ao do petróleo e, também, a sua combustão limpa, que tem como principal produto a água. Quando queimado com ar também são produzidos óxidos de nitrogênio (NO_x). Nas células a combustível (CaC) o H₂ é utilizado para geração de energia elétrica e somente água é produzida no processo.

Contudo, o H₂ é um gás que não aparece na sua forma livre na natureza, sendo necessário ser extraído de alguma fonte que o contenha (KRAVCHENKO *et. al.*, 2005). As principais fontes de hidrogênio são o gás natural, o etanol, o metanol, a água, a biomassa, o metano, algumas algas e bactérias e a gasolina e o Diesel. A maior parte do H₂ produzido atualmente é pela reforma a vapor do gás natural, reforma em fase líquida de carboidratos e etanol, processos biológicos, gaseificação de carvão e eletrólise da H₂O (BELGIORNO *et al.*, 2003). Neste último exemplo, gasta-se mais energia na reação de decomposição da H₂O do que se pode gerar com o H₂ produzido.

Além das dificuldades inerentes a produção do H₂, os processos de armazenamento e de transporte do gás possuem custos elevados (MASON, 2007), pois, como o H₂ tem uma estrutura molecular reduzida, materiais especiais são necessários para contê-lo de forma segura. Entretanto, embora realmente haja o risco, quando o local de confinamento é bem arquitetado, principalmente tendo boa ventilação, as chances são bem reduzidas (NETO, 2005). Algumas características do hidrogênio também geram uma boa perspectiva sobre o mesmo, entre elas a não toxicidade e nem o poder de corrosão, assim em caso de um vazamento, não haveria uma catástrofe como ocorre em vazamentos de navios petroleiros. Além disso, o hidrogênio pode ser gerado a partir da energia elétrica e usado com um “vetor energético”, ou seja, armazenar a energia e transportá-la até o seu uso final como energia útil em forma de energia mecânica, térmica e elétrica (NETO, 2005).

A fim de minimizar estes inconvenientes, pesquisadores têm estudado métodos para gerar o H₂ no local de uso (*in situ*) (HOLLADAY *et al.*, 2009).

Uma alternativa proposta é a corrosão em meio alcalino de metais. Alguns metais como o Al, reage com bases fortes gerando H₂ e o hidróxido metálico correspondente. Quando se utiliza hidróxido de sódio (NaOH), como base forte, a sequência de reações proposta para o fenômeno é a seguinte (GROSJEAN *et. al.*, 2005):

1. Formação do NaAl(OH)_4 :

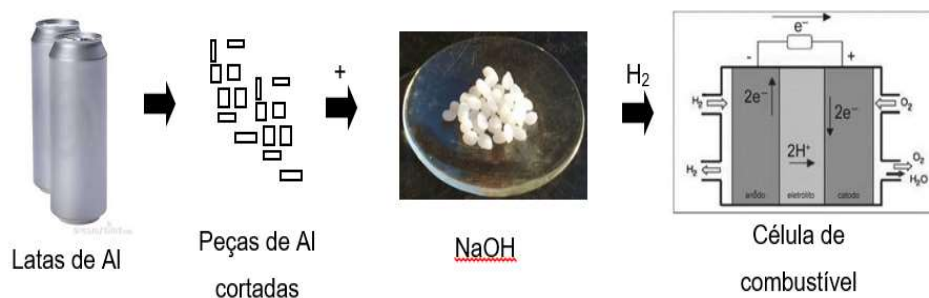
$$2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaAl(OH)}_4 + 3\text{H}_2 \uparrow$$
2. Decomposição de intermediário:

$$2\text{NaAl(OH)}_4 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{Al(OH)}_3 \downarrow$$
3. Reação principal:

$$2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Al(OH)}_3 \downarrow + 3\text{H}_2 \uparrow$$

Uma crítica a esta metodologia é que a obtenção do Al é um processo energeticamente elevado o que não compensaria produzir H_2 (MARTINEZ *et. al.*, 2007). Porém aqui propõe-se a utilização de latas de bebidas vazias, Figura 1, tornado a extração do metal dispensável e criando mais uma alternativa de reutilização das latas de bebidas. Outro impedimento ao método é a facilidade com que ocorre a passivação do Al. Contudo, a passivação do Al pode ser minimizada controlando-se alguns parâmetros de reação, como, por exemplo, a temperatura e a concentração da solução alcalina.

Figura 1: Aparato experimental das medidas do volume de H_2

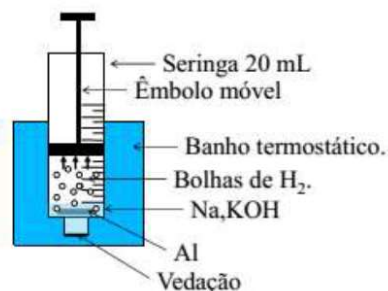


Fonte: Autores

METODOLOGIA

Os ensaios foram realizados colocando-se quantidades conhecidas de folhas de Al, das quais foram removidos o revestimento interno e a pintura externa por lixamento. Em seguida, as amostras foram cortadas e pesadas, com aproximadamente 5 mg, e então imersas para reagir com 5 mL de solução de cada base forte (KOH ou NaOH) nas concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5 mol⁻¹ em seringas invertidas de 20 mL, dispostas verticalmente em um banho termostático nas temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45°C. A Figura 2 apresenta como o aparato foi montado.

Figura 2: Aparato experimental



Fonte: Autores

O sistema funcionava de maneira que conforme o H_2 era produzido, a pressão do gás “empurrava” o êmbolo da seringa para cima. O volume de H_2 produzido era, então, correspondente ao deslocamento do êmbolo e, para cada volume medido, tinha-se um tempo de reação. Como a massa de amostra não foi exatamente 5 mg, os dados reais de volume obtidos foram corrigidos dividindo-se o volume medido pela massa real de amostra.

Por fim, para fins de comparação, plotou-se gráficos [(volume/massa) x tempo] e a taxa de reação [(volume/tempo) x tempo] para cada uma das bases sob efeito da concentração e temperatura, respectivamente.

DESENVOLVIMENTO (RESULTADOS E DISCUSSÕES)

Antes de dar início as atividades práticas, foi necessário compreender o princípio básico do hidrogênio, bem como o funcionamento de uma célula de combustível. O segundo conceito se tornou de suma importância, uma vez que decidiu-se utilizar um modelo de célula para uma possível aplicação do combustível (H_2).

De maneira resumida, uma célula de combustível é uma tecnologia que faz uso da combinação química entre o oxigênio (O_2) e o hidrogênio (H_2) para gerar energia elétrica, térmica (calor) e água (NETO, 2005), e começou a ser aprimorada, principalmente a partir dos anos 30, quando Francis Thomas Bacon desenvolveu a primeira célula de eletrólito alcalino. Depois disso, muitos outros modelos de células começaram a ser produzidas, como por exemplo, as PEMFC (Membrana de Troca de Próton), DMFC (Célula a Combustível de Metanol Direto), PAFC (Célula a Combustível de Ácido Fosfórico), SOFC (Célula a Combustível de Óxido de Sólido), AFC (Célula a Combustível Alcalino), DEFC (Célula a Combustível de Etanol Direto).

A escolha da célula utilizada na pesquisa se deu devido a três fatores: melhores características obtidas entre os fatores determinantes para produção de hidrogênio em meio alcalino, características da célula que melhor se adaptam ao modelo de pesquisa e recursos disponibilizados para execução. Para o primeiro fator, dedicou-se a influência da concentração da solução alcalina e a temperatura no qual o sistema estava inserido.

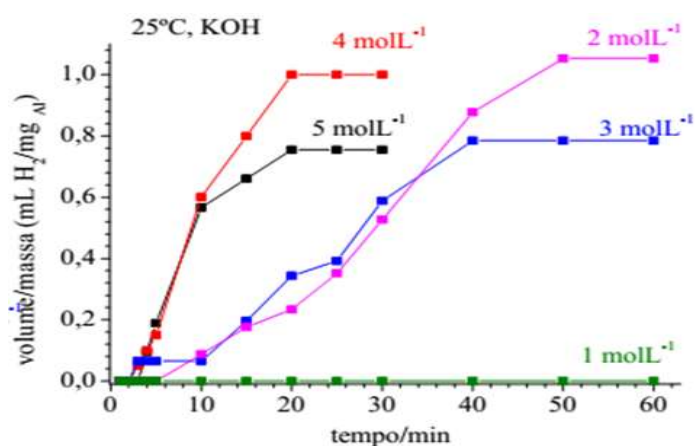
Efeito da concentração

A concentração de uma solução interfere diretamente na taxa de desenvolvimento de uma reação, podendo aumentar ou retardar a velocidade em que ocorre a reação química. Isso ocorre devido a “teoria das colisões”, que diz que para eu haja uma reação, é necessário que as partículas colidam entre si. Sendo assim, quanto maior o número de partículas (maior concentração), mais rápido tende a ocorrer a reação. (RAGGAZZI, 2009)

Visando a influência da concentração sob a reação, utilizou-se diferentes unidades para averiguar qual seria a mais adequada para ser aplicada na célula de combustível. É importante frisar que não só a velocidade da reação deve ser levada em conta, mas sim a taxa de produção, analisando então o pico, o volume e o tempo.

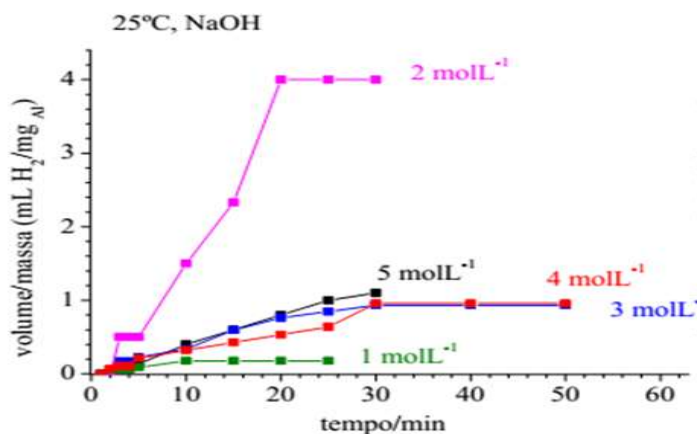
Na Figura 3 e 4 são mostrados os resultados de volume de H₂, em mL e a taxa de geração, em mL/min, em função do tempo, em minutos, para as diferentes concentrações de NaOH e KOH na temperatura de 25°C.

Gráfico 1: Volume de H₂ produzido para diferentes concentrações de NaOH medidos a 25°C



Fonte: Autores

Gráfico 2: Volume de H₂ produzido para diferentes concentrações de KOH medidos a 25°C



Fonte: Autores

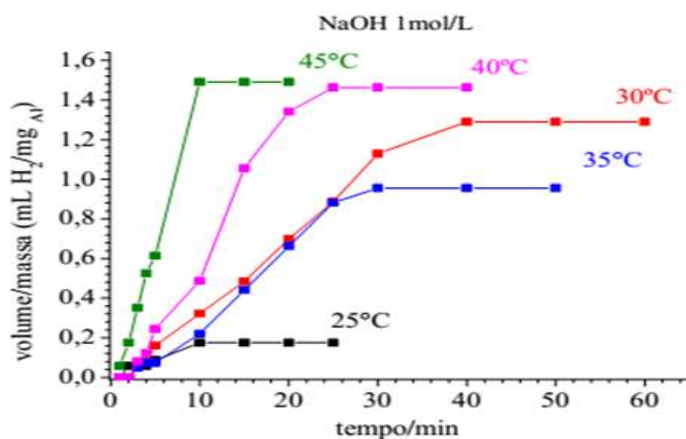
Efeito da temperatura

Assim como a concentração, a temperatura também alto poder de influência sob uma reação química. Isso ocorre devido ao aumento da energia cinética no sistema, ou seja, quando há o aumento da temperatura do sistema, aumenta-se, consecutivamente, a agitação das moléculas e, por isso, maior número de colisões e com mais energia (RAGGAZZI, 2009).

Para averiguar tal teoria e analisar o efeito da temperatura na produção de hidrogênio em meio a solução alcalina, vedou-se o sistema (seringa) e imergiu-o em meio aquoso em banho termostático. Após isso, verificou-se a taxa e o pico de produção e o comportamento da reação em um período de tempo.

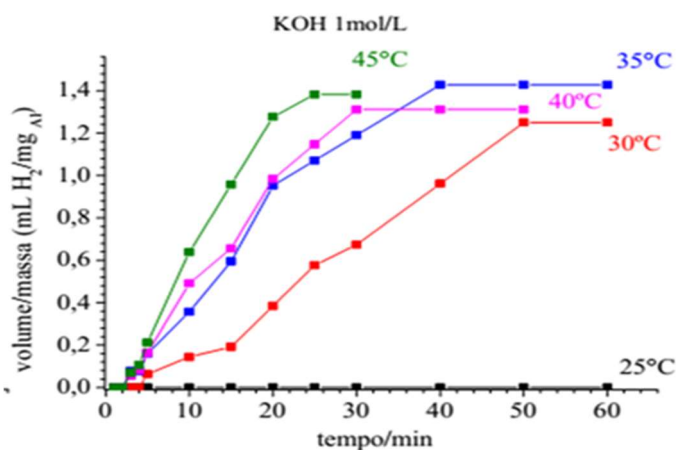
Na Figura 5 e 6 são mostrados os resultados de volume de H₂, em mL e a taxa de geração, em mL/min, em função do tempo, em minutos, para as soluções contendo 2 molL⁻¹ de NaOH e KOH em diferentes temperaturas.

Gráfico 3: Volume de H₂ produzido para concentração de 1 mol/L de NaOH em diferentes temperaturas



Fonte: Autores

Gráfico 4: Volume de H₂ produzido para concentração de 1 mol/L de KOH em diferentes temperaturas



Fonte: Autores

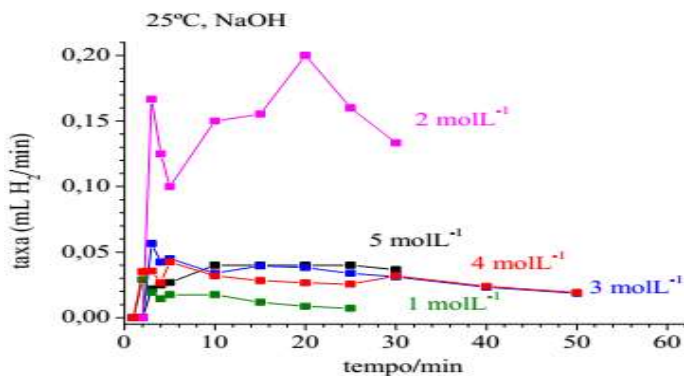
Análise dos resultados obtidos

De acordo com as Figuras 3 a 6, verifica-se que a reação com KOH é mais lenta do que na presença de NaOH. Também se observa a presença de um pico na taxa de reação que avança à medida que a concentração de álcali diminui. Após este pico, as reações ficam mais lentas e pode-se afirmar que o sistema começa a ser controlado por processos de transferência de massa, além do próprio consumo do metal (ver Figura 7 e 8).

Quanto ao efeito da temperatura, é possível verificar o aumento da taxa máxima de reação à medida que se aumenta a temperatura, sendo este aumento mais pronunciado para o NaOH.

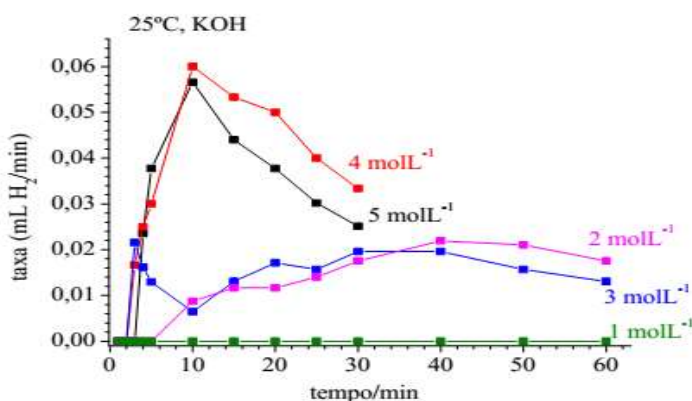
O meio contendo 2 mol/L de NaOH na temperatura de 25°C foi o que teve maior taxa de produção de H₂, portando foi escolhido para testar em um veículo movido à célula de combustível.

Gráfico 5: Taxa de formação de H₂ para temperatura de 25°C para as soluções de NaOH



Fonte: Autores

Gráfico 6: Taxa de formação de H₂ para temperatura de 25°C para as soluções de KOH



Fonte: Autores

Os valores das taxas foram calculados pela relação $\Delta V/\Delta t$ obtidos dos experimentos.

Aplicação

Para finalizar, utilizou-se o H₂ gerado via corrosão alcalina em uma Célula a Combustível de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Esse modelo de célula, quando comparado com os demais, apresenta as seguintes características.

Tabela 1: Modelos e características de Células de Combustível

Célula a Combustível	Eficiência Elétrica [%]	Densidade de Potência [kW/m ²]	Reforma de Combustível	Combustível
PEMFC	35-55	3,8-13,5	Externo	Hidrogênio
AFC	45-65	0,7-8,1	Externo	Hidrogênio puro
PAFC	40-50	0,8-1,9	Externo	Gás Natural, biogás
SOFC	50-65	1,5-5	Externo ou interno	Gás Natural, biogás, etanol...
MCFC	50-65	0,1-1,5	Externo ou interno	Gás Natural, biogás, etanol...
DMFC	40-50	1-6	Não requer	Metanol diluído em água

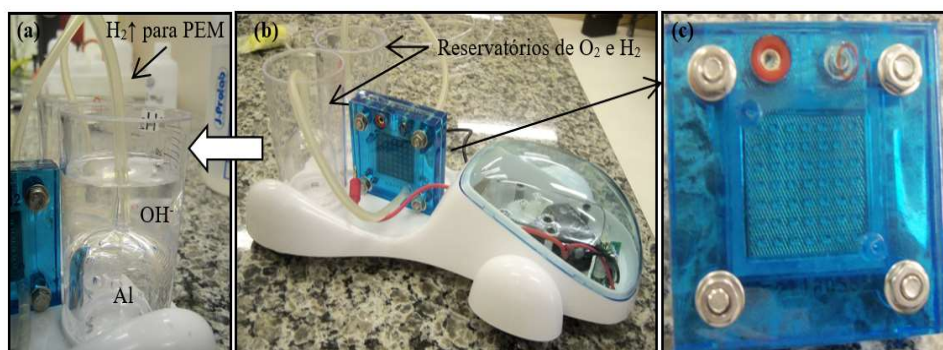
Fonte: Neto, 2005

A tecnologia das PEMFC foi inventada, por volta dos anos 50, pela General Electric, e é a mais utilizada em aplicações em automóveis, equipamentos portáteis e na geração de energia elétrica em residências (NETO, 2005). É também uma célula que atua em baixas temperaturas, possibilitando a utilização da mesma no projeto desenvolvido. A desvantagem mais evidente do uso dessa tecnologia é a necessidade de um controle, desde a entrada dos gases (H₂ e O₂) até o controle de temperatura e da água.

Uma vez determinado os melhores parâmetros (concentração e temperatura) e o modelo de célula utilizado, preparou-se o minicarro elétrico com a célula de combustível PEMFC, conforme mostrado na Figura 9.

O H₂ produzido foi suficiente para alimentar a célula e movimentar o minicarro. A desvantagem, no entanto, foi a necessidade de uma propulsão inicial, o que em termos energéticos diminui a eficiência do sistema. No entanto, deve-se considerar o baixo custo do material e a solução para redução de alumínio no meio ambiente. Portanto o método pode ser uma alternativa de baixo custo de geração de H₂ in situ para aplicações portáteis e móveis. Foi possível manter o veículo em movimento por 1,29 minutos.

Figura 3: Aparato experimental para teste da metodologia (a) reservatórios de O₂ e H₂ (b) veículo movido a H₂ e (c) Célula a Combustível PEM.



Fonte: Autores

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados demonstraram que é possível gerar H₂ por meio da corrosão do Al em meio alcalino.

De acordo com os objetivos propostos pode-se concluir que a produção de H₂ via corrosão alcalina de Al é viável e a taxa de produção do H₂ pode ser controlada pela concentração da solução alcalina e pela temperatura. O processo é vantajoso economicamente, porque não é necessário catalisador, o que de modo geral aumenta o custo de modo significativo, uma vez que os principais catalisadores são o níquel e platina, materiais nobres e, e por isso, de alto valor no mercado. Ainda em termos econômicos, a técnica é vantajosa, pois o alumínio é oriundo de reciclagem.

No quesito ambiental, pode-se analisar que as vantagens da produção de hidrogênio são inúmeras. São exemplos dos benefícios os seguintes pontos:

- Há a redução de emissão de poluentes no ar, aumentando qualidade do ar e de vida, uma vez que a poluição interfere no sistema (respiratório) de saúde;
- Redução dos gases causadores do efeito estufa;
- Crescimento econômico, desenvolvimento e geração de empregos em diversas áreas;
- Redução da sobrecarga na rede de transmissão, uma vez que o sistema pode ser produzido *in situ*;
- Aumento da segurança nacional de energia, já que se diminui a dependência do petróleo e demais fontes intermitentes;
- Redução do lixo tóxico gerados por pilhas e baterias;
- Redução da poluição sonora dado ao fato de que veículos com tecnologia de células de combustível operam silenciosamente;
- Diminuição da contaminação do solo dado ao uso de óleos e combustíveis utilizados em automóveis;
- Redução da emissão de partículas na atmosfera;
- Redução do risco de vazamento tóxico e danos ao meio ambiente.

Por fim, a técnica permite que o H₂ seja gerado no local de utilização conforme a quantidade desejada/demandada.

H₂ production for PEM type fuel cells via alkaline corrosion

ABSTRACT

H₂ is an energy vector that presents clean combustion and is one of the solutions with great potential for the future of the scarcity of fossil-based energy resources, for greater diversification and security of the energy matrixes of the countries and also for the minimization of emissions of greenhouse gases. H₂O is a primary source of energy, however, it can be produced from many energy resources and chemical processes. The objective of this work is to obtain a high purity production from the reaction of Al as strong bases NaOH and KOH. Al used comes from recyclable beverage cans. The temperature and concentration of alkaline solutions on reaction rates were studied. The testing is not low in the analysis of high level resolve to aquatic level, over the resolution of H₂O, there are expected to theory. It was also released that the method can be used for H₂ production in situ and can be used in mobile and stationary applications.

PALAVRAS-CHAVE: Hydrogen, Recyclable aluminum cans, Fuel cell; Temperature and Concentration influence, Electric car.

REFERÊNCIAS

BELGIORNO, V.; FEO, G.; ROCCA, C.; NAPOLI, R.M.A. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, v.23, p.1-15, 2003.

Chapman, I. The end of Peak Oil? Why this topic is still relevant despite recent denials. **Energy Policy**, Volume 64, January 2014, Pages 93-101

DOW, E.G.; BESSETTE, R.R.; SEEBACK, G.L.; ORNDORFF, C.M.; MEUNIER, H.; VANZEE, J.; MEDEIROS, M.G. Enhanced electrochemical performance in the development of the aluminum/hydrogen peroxide semi-fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.65, p.207-212, 1997.

GROSJEAN, M.H.; ZIDOUNE, M.; ROUÉ, L. Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 404-406, p.712-715, 2005.

HOLLADAY, J.D.; HU, J.; KING, D.L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v.139, p.244-260, 2009.

KRAVCHENKO, O.V.; SEMENENKO, K.N.; BULYCHEV, B.M.; KALMYKOV, K.B. Activation of aluminum metal and its reaction with water. **Jornal of Alloys and Compounds**, v.397, p.58-62, 2005.

MARTÍNEZ, S.S.; SÁNCHEZ, L.A.; GALLEGOS, A.A.A.; SEBASTIAN, P.J. Coupling a PEM fuel cell and the hydrogen generation from aluminum waste cans. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.32, p.3159 -3162, 2007.

CALINSKAN, C. *et. al.*. Exergoeconomic and environmental impact analyses of a renewable energy based hydrogen production system.

KANDPAL, C. K. AND BROMAN, L.. Renewable energy education: A global status review. **J. of Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2014.

OCAL, O. and ASLAN, A. . Renewable energy consumption–economic growth nexus in Turkey. **J. of Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2013

MASON, James. World energy analysis: H₂ now or later?. **Energy Policy**. Volume 35 p. 1315–1329, 2007.

NETO, Emilio H. G. Hidrogênio, Evoluir sem Poluir. **Brasil H₂ Fuel Cell Energy**, 2005

RAGGAZZI, Marcos. Princípios Termoquímicos. **Sinapse**. Editora Bernoulli. Volume 4. Frente B. p. 59-70

Recebido: 10 mar 2019.
Aprovado: 13 mai 2019
DOI: 10.3895/rts.v16n39.9792

Como citar: MELO, M. C.; MELO, C. A. ; SILVA, S. N. Produção de H₂ para células de combustível do tipo PEM via corrosão alcalina. **R. Technol. Soc.**, Curitiba, v. 16, n. 39, p. 199-210, jan/mar. 2020. Disponível em: <https://periodicos.utfpr.edu.br/rts/article/view/9792>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

