

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DO RIO GRANDE DO SUL
CAMPUS FELIZ

Cíntia Quissini Salib

PROJETO DE SISTEMA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO REUTILIZANDO
RESÍDUOS VISANDO GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

Feliz

2021

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DO RIO GRANDE DO SUL
CAMPUS FELIZ

Cíntia Quissini Salib

PROJETO DE SISTEMA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO REUTILIZANDO
RESÍDUOS VISANDO GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de bacharelado
em Engenharia Química.

Área da Engenharia Química: Operações Industriais e Equipamentos
para Engenharia Química

Sub-área: Reatores Químicos

Orientadora: Prof.^a Dra. Daiane Romanzini

Feliz

2021

CÍNTIA QUISSINI SALIB

**PROJETO DE SISTEMA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO REUTILIZANDO
RESÍDUOS VISANDO GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de bacharelado em Engenharia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Niceia Chies da Fré

Prof.^a Dra. Janete Werle de Camargo Liberatori

ORIENTADORA

Prof.^a Dra. Daiane Romanzini

Feliz, 31 de agosto de 2021.

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido Marcelo, por sempre me apoiar em todas as decisões e estar sempre disposto a me ajudar em qualquer desafio.

À minha família e amigos, por me acompanharem nesta jornada.

À Prof.^a Dra. Daiane Romanzini, por me orientar, oferecer todo o suporte necessário durante o desenvolvimento do trabalho e me ajudar nas dificuldades que foram aparecendo.

Ao Prof. Dr. André Zimmer, que esteve sempre disponível para esclarecer dúvidas e fazer o que estivesse ao seu alcance para me ajudar.

À empresa Nona Ana Sabor Caseiro, que forneceu as cascas de ovos, e sem elas não seria possível realizar este trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul pela realização da análise termogravimétrica e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela análise de difração de raios-X.

A todos que contribuíram de alguma forma para esse trabalho.

RESUMO

O consumo mundial de energia apresenta uma taxa de crescimento global de cerca de 2% ao ano e grande parte dessa energia é produzida através da queima de combustíveis fósseis, promovendo emissões de dióxido de carbono, e outros gases para a atmosfera. A fim de reduzir a poluição ambiental, novas formas de energia renovável são estudadas, tais como energia solar, eólica, geotérmica, hidrelétrica, entre outras. Energia elétrica também pode ser gerada através da conversão de energia química resultante da reação de formação de água, utilizando hidrogênio e oxigênio. O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, porém não é encontrado em sua forma molecular na natureza, necessitando de processos de obtenção. Ele pode ser gerado através da corrosão alcalina de metais, utilizando água, uma base forte como catalisadora ou ativadora da reação e um metal mais reativo, como alumínio, estanho, chumbo ou zinco. Assim, este trabalho visa gerar energia limpa, a partir da corrosão do alumínio, o qual é oriundo de latas de alumínio, e como catalisador utilizar o hidróxido de cálcio, resultante da calcinação e posterior hidratação da casca de ovo, obtida da indústria alimentícia. Parâmetros cinéticos, tais como ordem de reação, constantes de velocidade aparente e energia de ativação foram determinados experimentalmente. O valor obtido para ordem de reação foi igual a 1,0, sendo condizente com os valores encontrados na literatura. Já as constantes de velocidade aparente foram determinadas para as concentrações de Ca(OH)_2 de 0,75 M, 1,0 M, 1,25 M e 1,50 M, na temperatura de 338 K. Esse mesmo parâmetro foi obtido nas temperaturas de 323 K e 353 K, sendo a concentração da base fixada em 1,0 M. O valor resultante da energia de ativação foi igual a $17,80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a concentração de 1,0 M de Ca(OH)_2 e amostras de alumínio de 5 mm de aresta. Para conversão de energia química em energia elétrica, uma célula combustível do tipo polimérica foi projetada, com o intuito de gerar energia suficiente para manter uma residência durante um mês. A partir dos parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente e da demanda de hidrogênio resultante da célula combustível, o volume de um reator químico foi estimado, sendo ele de 373 L.

Palavras-chave: Hidrogênio, casca de ovo, alumínio, célula combustível.

ABSTRACT

The world energy consumption shows a global growth rate of about 2% per year and most of this energy is produced by burning fossil fuels, promoting carbon dioxide emission, and other gases, into the atmosphere. In order to reduce the environmental pollution, new forms of renewable energy are studied, such as solar energy, wind energy, geothermal, hydroelectric, etc. Electricity can be generated through conversion of chemical energy resultant of the water formation reaction, using hydrogen and oxygen. Hydrogen is the most abundant element of the universe, but it's not found in its molecular form in nature, requiring processes to obtain it. This element can be generated from the alkaline corrosion of metals, using water, an alkali as catalyst or activator of the reaction and a reactive metal, like aluminum, tin, lead or zinc. Thus, this work aims to generate renewable energy, by aluminum corrosion, obtained from aluminum cans, and calcium hydroxide as a catalyst, produced by eggshell calcination and subsequent hydration, obtained from the food industry. Kinetic parameters, such as reaction order, apparent velocity and activation energy were experimentally determined. The value obtained for reaction order was equal to 1,0, being consistent with the values found in the literature. The apparent velocity was determined for alkali concentrations of 0,75 M, 1,0 M, 1,25 M and 1,50 M, at a temperature of 338 K. This same parameter was obtained at temperatures of 323 K and 353 K, for Ca(OH)₂ concentration being set at 1,0 M. The resulting value of activation energy was equal 17,80 kJ.mol⁻¹ for the alkali concentration of 1,0 M and aluminum samples with 5 mm edge. For the conversion of chemical energy into electrical energy, a polymeric fuel cell was designed, based on the amount of energy necessary to support a residence. This creates a hydrogen demand, and along with the kinetic parameters, it was possible to design a chemical reactor, which its volume is 373 L.

Key-words: Hydrogen, eggshell, aluminum, fuel cell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas de Produção de Hidrogênio e Fontes Primárias. Adaptado de CGEE, 2010.	5
Figura 2 - Modelo de corrosão do alumínio em solução de hidróxido de cálcio. Adaptado de KANEHIRA <i>et al</i> (2013).	11
Figura 3 - Esquema de Célula Combustível. Adaptado de PERRY (2008).	20
Figura 4 - Conjunto MEA. Adaptado de Hoogers (2003).	22
Figura 5 - molécula de tetrafluoretileno polimerizado. Adaptado de HOOGERS (2003).	24
Figura 6 - Opções de Pratos Bipolares. Adaptado de HOOGERS (2003).	26
Figura 7 - Prato Bipolar de material compósito. Fonte: Lee <i>et al</i> (2017)	26
Figura 8 - Mudanças na Performance da PEFC – (a) H ₂ /O ₂ , (b) H ₂ / Ar, (c) Combustível Reformado/Ar e (d) H ₂ /composto desconhecido. Adaptado de Appleby (1989).	28
Figura 9 - Cascas de ovos no forno mufla.	30
Figura 10 - Óxido de cálcio resultante do moinho de bolas.	30
Figura 11 - Latas de alumínio empregadas.	31
Figura 12 - Quadrados obtidos das latas de alumínio.	31
Figura 13 - Esquema utilizado durante os procedimentos experimentais.	32
Figura 14 - Canais de Fluxo escolhidos para o projeto	34
Figura 15 - TGA e DTG da casca de ovo.	37
Figura 16 – Difratoograma para a amostra do óxido de cálcio obtido da calcinação das cascas de ovos.	38
Figura 17 - Hidróxido de cálcio obtido da hidratação do óxido de cálcio	39
Figura 18 - (a) Antes da titulação utilizando Hidróxido de cálcio 1 M e (b) Depois da titulação.	40
Figura 19 - Reação de formação de hidrogênio.	40
Figura 20 - Corrosão do alumínio ao longo do tempo, sendo (a) 30 min, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 3 h, (e) 4 h, (f) 5 h, (g) 6 h, (h) 7 h e (i) 8 h.	41
Figura 21 - Formação de camada (a) 3 h de reação, (b) 4 h de reação, (c) 8 h de reação, com agitação.	41
Figura 22 - Volume de Hidrogênio Normalizado versus Tempo (min) e Conversão (x) versus Tempo (min) para 0,75 M.	45
Figura 23 - Volume de Hidrogênio Normalizado versus Tempo (min) e Conversão (x) versus Tempo (min) para 1,0 M.	45
Figura 24 - Volume de Hidrogênio Normalizado versus Tempo (min) e Conversão (x) versus Tempo (min) para 1,25 M.	46
Figura 25 - Volume de Hidrogênio Normalizado versus Tempo (min) e Conversão (x) versus Tempo (min) para 1,50 M.	46
Figura 26 - log <i>k_{exp}</i> versus log Concentração de Ca(OH) ₂	47
Figura 27 - Tempo (min) versus taxas (mL.min ⁻¹) variando a concentração da base.	48
Figura 28 – Volume de hidrogênio normalizado versus o tempo (min) e Conversão versus tempo (min) para T = 50 °C.	50
Figura 29 – Volume de hidrogênio normalizado versus tempo (min) e Conversão versus tempo (min) para T = 80 °C.	50
Figura 30 - ln <i>k_{exp}</i> versus 1000/T (K ⁻¹)	51
Figura 31 - Diagrama de blocos do processo.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Metais em potencial para produção de hidrogênio através da reação com água.....	8
Tabela 2 - Tipo de célula combustível, eletrólitos, e outras informações importantes para seleção.....	21
Tabela 3 - Quantidade média e desvio padrão de alumínio utilizado para determinar a ordem da reação na temperatura de 338 K	33
Tabela 4 - Quantidade média e desvio padrão de alumínio utilizada para determinar a constante de velocidade intrínseca e energia de ativação da reação	33
Tabela 5 - Soluções de Hidróxido de cálcio em diferentes concentrações.....	39
Tabela 6 - Titulação do Hidróxido de Cálcio 1 M	39
Tabela 7 - Dados obtidos para 0,75 M a 65 °C.	42
Tabela 8 - Dados obtidos para 1 M a 65 °C.	43
Tabela 9 - Dados obtidos para 1,25 M a 65 °C.	43
Tabela 10 - Dados obtidos para 1,5 M a 65 °C.	44
Tabela 11- Valores de constante de velocidade experimental e R^2	46
Tabela 12 - Dados obtidos para $T = 50$ °C.....	49
Tabela 13 - Dados obtidos para $T = 80$ °C.....	49
Tabela 14 - Valores de k_{exp} , ktm em min^{-1} e R^2 em diferentes temperaturas	51
Tabela 15 - Dados utilizados para determinação da energia de ativação.	51
Tabela 16 - Valores de Energia de Ativação aparente de diversos autores.	52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo Geral:.....	3
1.1.2 Objetivos Específicos:.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 O Hidrogênio.....	4
2.2 Formas de Produção de Hidrogênio	5
2.3 O Armazenamento de Hidrogênio.....	6
2.4 A Reação	8
2.5 A Casca de Ovo.....	11
2.6 O Reator	14
2.7 Equações para Reação.....	15
2.8 A Célula Combustível.....	20
2.9 Célula Combustível Polimérica.....	22
2.10 Cálculos de Dimensionamento da Célula Combustível	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Preparo da Casca de Ovo	29
3.2 Preparo do Alumínio	31
3.3 Determinação dos Parâmetros Cinéticos.....	32
3.4 A Célula Combustível	33
3.5 O Reator	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 Resultados da Casca de Ovo	36
4.1.1 Análise Termogravimétrica.....	36
4.1.2 Análise de Difração de Raios-X.....	37
4.1.3 Hidróxido de Cálcio	39
4.2 Análise da Corrosão do Alumínio.....	40
4.3 Parâmetros Cinéticos da Reação	42
4.3.1 Ordem de Reação	42
4.3.2 Energia de Ativação	48
4.4 Projeto da Célula Combustível.....	52
4.4.1 Correntes de Alimentação	52

4.4.2 Dimensionamento da Célula Combustível Polimérica.....	53
4.6 Projeto do Reator Químico.....	54
5 CONCLUSÕES	55
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1 INTRODUÇÃO

O consumo mundial de energia tem aumentado progressivamente a cada ano desde a Revolução Industrial, sendo intensificado durante a Segunda Guerra Mundial, e atualmente apresenta uma taxa de crescimento anual global de cerca de 2%. Entretanto, esse aumento não é relacionado apenas ao crescimento da população, mas também depende de fatores como a geografia, o clima e o custo de energia (BAIRD, 2011).

Grande parte desta energia é produzida pela queima de combustíveis fósseis, processo que resulta em emissões de dióxido de carbono (CO_2) e outros gases para a atmosfera, contribuindo para o efeito estufa, para produção de chuva ácida, e diversos impactos ambientais (BARBOSA, 2014). Visando a redução da poluição ambiental, são estudadas novas formas de produção de energias renováveis, como a energia solar, a energia eólica, geotérmica, hidrelétrica, etc. Assim, representam cerca de 13,61% do total de fontes de energia, sendo 18% destinados à geração de energia elétrica (BAIRD, 2011).

Uma fonte de energia que vem se destacando nos últimos anos é o hidrogênio, sendo este o elemento mais abundante do Universo. Apresenta-se como um gás inodoro, incolor, insípido, insolúvel em água e inflamável. Entretanto, este elemento não é encontrado na natureza de forma livre (H^+), e assim, deve ser produzido a partir de outras fontes energéticas. As principais vias de produção de hidrogênio são a reforma a vapor e a eletrólise da água (HINRICHS, KLEINBACH, REIS, 2014). Rabenstein e Hacker (2008) ressaltam que esse gás também pode ser produzido via reforma a vapor do metanol, glicerol e etanol, porém neste último método se faz necessária a purificação do produto, devido à formação de coque. Segundo Das e Veziroglu (2001) são estudadas também formas de produção biológicas, tais como a biofotólise, fotodecomposição, fermentação de compostos entre outros métodos.

Outra forma de geração de hidrogênio é através da corrosão alcalina de metais, utilizando água, uma base forte como catalisadora ou ativadora da reação e um metal mais reativo, como alumínio, estanho, chumbo ou zinco. Rosenband e Gany (2010), realizaram a reação de corrosão do pó de alumínio utilizando hidróxido de sódio como ativador. Jung *et al* (2008) utilizaram uma combinação de CaO e NaOH em solução, sendo o NaOH o catalisador e o CaO inserido com a finalidade de recuperar o alumínio ao final da reação. Já em Dudoladov *et al* (2016), foram utilizadas outras soluções aquosas além de NaOH , como hidróxido de potássio (KOH), cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de zinco (CaCl_2) com o

objetivo de comparar a eficiência de cada catalisador, em temperaturas entre $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$. O hidróxido de potássio apresentou as melhores propriedades de oxidação, alcançando uma eficiência de 67% em temperatura igual a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, ultrapassando a eficiência de 36% do hidróxido de sódio a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

No trabalho de Liu *et al* (2018) foram adicionados $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Li}/\text{Li}_2\text{O}$ na solução de água com alumínio para que reagissem com água produzindo calor, acelerando a reação $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$. Diferenciando sua pesquisa, a equipe misturou primeiro o CaO e o $\text{Li}/\text{Li}_2\text{O}$ com água, objetivando a melhor homogeneização da solução. Ao atingir a temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ duas soluções foram separadas, sendo que em uma foi adicionado $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ e em outra, LiOH . Ao acrescentar CaO em excesso na água, uma suspensão é formada de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ em função do limite de solubilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Assim, obteve-se uma reação continuada entre CaO e H_2O reproduzindo mais íons OH^- e a decomposição do íon aluminato formado com a reação de corrosão. Kanehira *et al* (2013) também utilizou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para reação de corrosão do alumínio com água, obtendo resultados favoráveis.

A geração de energia limpa, livre de agentes poluentes, é de extrema importância, tendo em vista a sustentabilidade do planeta. Desta forma, esta monografia tem como objetivo gerar energia limpa, a partir da corrosão do alumínio, o qual é oriundo de latas de alumínio, e como catalisador utilizar o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resultante da calcinação e posterior hidratação da casca de ovo, obtida da indústria alimentícia. Parâmetros cinéticos da reação foram determinados experimentalmente, tais como ordem de reação, constante de velocidade aparente e energia de ativação. Uma célula combustível do tipo polimérica (PEMFC) também é projetada para conversão da energia química em energia elétrica, resultado da reação de formação de água do hidrogênio com o oxigênio, com o propósito de gerar energia elétrica suficiente para manter uma residência, a qual segundo o Ministério de Minas e Energia (2019), utilizou em setembro cerca de 151 kWh/mês . A partir dos dados experimentais e da quantidade de hidrogênio requerida pela célula combustível, um reator químico é projetado e inserido em um diagrama de blocos que representa todo o processo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral:

Propor uma rota tecnológica para reaproveitar a casca de ovo, um subproduto da indústria alimentícia, assim como latas de alumínio recicladas, para produzir hidrogênio e gerar energia renovável através da utilização de uma célula combustível.

1.1.2 Objetivos Específicos:

- Caracterizar o óxido de cálcio obtido da casca de ovo via análise termogravimétrica e difração de raios X;
- Obter hidróxido de cálcio através da hidratação do óxido de cálcio;
- Determinar experimentalmente os parâmetros cinéticos da reação (ordem de reação, constante de velocidade aparente e energia de ativação);
- Projetar uma célula combustível do tipo polimérica;
- Dimensionar um reator a fim de obter seu volume;
- Projetar o sistema de geração de hidrogênio conectado à célula combustível.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante do Universo, compondo cerca de 76% da massa do Universo e presente em 93% de suas moléculas, e constituindo aproximadamente 70% da superfície terrestre. É representado pelo símbolo H, composto por um próton e um elétron, se estabilizando quando recebe um elétron. Devido a essa particularidade, não se encaixa em nenhum outro grupo da tabela periódica. Sua fórmula molecular (H_2) só é possível através de ligação covalente, partilhando seus dois únicos elétrons. Em temperatura e pressão normais (0 °C e 1 atm), esse elemento apresenta-se como um gás inodoro, incolor, insípido, insolúvel em água e inflamável. Em estado líquido é necessário seu armazenamento em temperatura igual a -253 °C. Este é o mais leve dos elementos, possuindo uma densidade de $0,07 \text{ g.cm}^{-3}$, sendo menor que a densidade da água (aproximadamente $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$), e a da gasolina ($0,75 \text{ g.cm}^{-3}$) (HINRICHS, KLEINBACH, REIS, 2014).

O Hidrogênio não é encontrado na natureza de forma livre (H^+), portanto deve ser produzido a partir de outras fontes energéticas. Atualmente, são estudadas diversas formas de obtenção deste elemento, as quais serão abordadas no tópico a seguir (HINRICHS, KLEINBACH, REIS, 2014).

Ao se combinar com o gás oxigênio para formar água, conforme a reação abaixo, é liberada uma alta quantidade de energia (BAIRD, 2011). Um quilograma de hidrogênio produz a mesma quantidade de energia que 3,8 L de gasolina comum. Entretanto, por estar na forma de gás, ocupa um volume quatro vezes maior que a gasolina em seu estado líquido (HINRICHS, KLEINBACH, REIS, 2014).



Apesar de apresentar problemas como armazenamento e transporte, a transmissão de hidrogênio em longas distâncias por tubulações consome menor quantidade de energia do que a transmissão de energia através de fios, como a eletricidade, além de possuir diversas fontes

de geração deste gás as quais podem ser mais bem exploradas a fim de melhorar a viabilidade econômica de produção e utilização (BAIRD, 2011).

2.2 Formas de Produção de Hidrogênio

Existem inúmeras rotas de produção de hidrogênio e suas respectivas fontes, como mostra a Figura 1. Segundo Hinrichs, Kleinbach, Reis (2014) as principais vias de produção deste gás são a reforma a vapor do metano e a eletrólise da água. Visto que o metano (gás natural) é encontrado em grandes quantidades a baixo custo, este se torna o processo mais econômico. Já por eletrólise, necessita do uso de eletricidade para a separação da água, não apresentando vantagens econômicas com relação aos combustíveis fósseis.

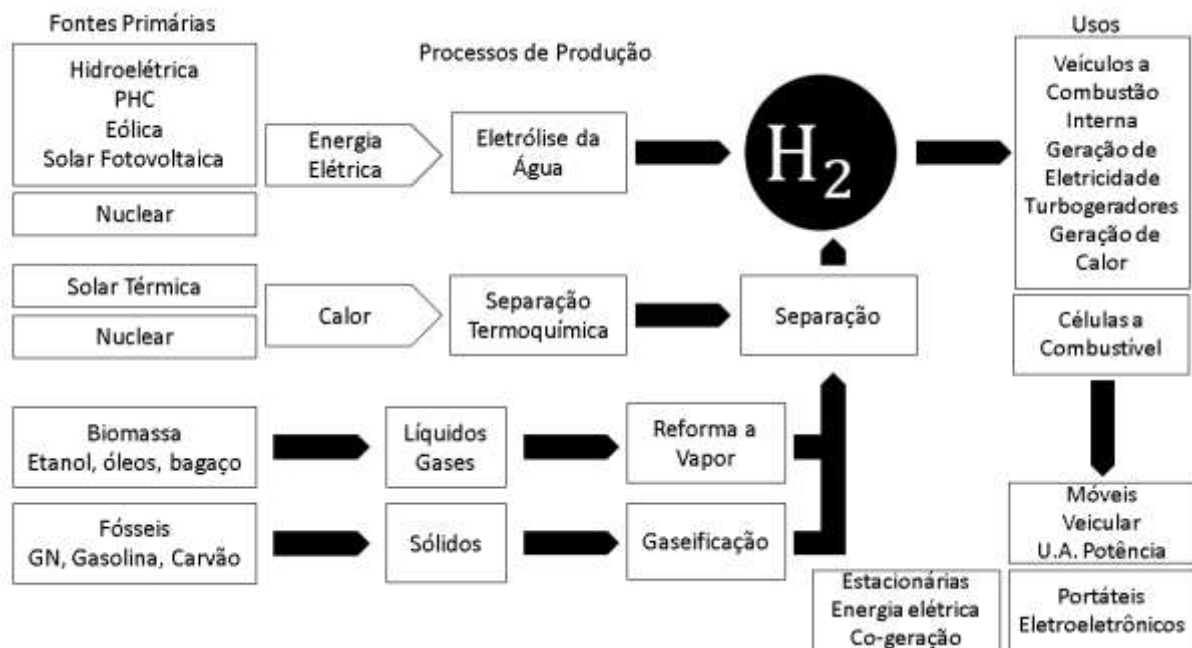


Figura 1 - Rotas de Produção de Hidrogênio e Fontes Primárias. Adaptado de CGEE, 2010.

Outros métodos incluem a reforma a vapor do metanol, etanol e glicerol (biomassa), sendo que a reforma a vapor do etanol apresenta a formação de coque e outros gases indesejáveis, se fazendo necessária a purificação do hidrogênio (RABENSTEIN, HACKER, 2008). Além da reforma a vapor do glicerol, também pode ser realizada a reforma eletroquímica desta fonte primária, utilizando uma célula com membrana trocadora de prótons, sendo que a reação

ocorre de forma semelhante à eletrólise da água, porém com uma redução de 66% na energia elétrica utilizada para que o processo aconteça (MARSHALL, A.T.; HAVERKAMP, R.G., 2008).

Hidrogênio também pode ser produzido de forma biológica, adquirindo a nomenclatura de biohidrogênio, e segundo Das e Veziroglu (2001) os principais processos são através da biofotólise da água utilizando alga e cianobactérias, fotodecomposição de compostos orgânicos por bactérias fotossintéticas, por meio da fermentação de compostos orgânicos e utilizando sistemas híbridos na presença de bactérias fotossintéticas e fermentativas.

Mais uma forma de produção de hidrogênio é a corrosão alcalina de metais. Metais como alumínio, chumbo, estanho e zinco podem sofrer corrosão em meios em que o pH é muito elevado. Esses metais não reagem diretamente com água devido a uma camada passivadora de óxido sobre sua superfície que interrompe a reação. Assim, utilizando uma base forte, essa camada passivadora é destruída, e tem por consequência a corrosão do metal (GENTIL, 2011).

2.3 O Armazenamento de Hidrogênio

Um dos grandes problemas da utilização do gás hidrogênio é o seu armazenamento. A dificuldade está na infraestrutura do ambiente em que ele está sendo produzido e a segurança desse meio. Se em estado líquido, o hidrogênio deve ser armazenado em tanques criogênicos, em temperaturas em torno de $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$, e assim, necessitando de pouco espaço físico (CABRAL *et al*, 2014). Entretanto, ao armazená-lo nesse estado pode acarretar em perdas energéticas exatamente pela temperatura na qual ele se liquefaz, ocorrendo perdas por evaporação, tendo de ser empregado um elevado grau de isolamento térmico, ocasionando o aumento de custo do sistema (PÉREZ, 2009). Se em estado gasoso, é indispensável o uso de grandes volume e pressão, podendo ser utilizados reservatórios de gás comprimido e cilindros de alta pressão, com a preocupação de minimizar o espaço físico e aumentar o volume de hidrogênio armazenado (CABRAL *et al*, 2014).

Hidrogênio também pode ser armazenado em hidretos metálicos, sendo este método extremamente seguro, pois se o compartimento em que o composto estiver armazenado for rompido, o hidreto não libera hidrogênio, a não ser se aquecido (MCALISTER, 1999). Ao

liberar hidrogênio, há também uma queda de temperatura no recipiente, impossibilitando a liberação do mesmo (SANTOS, SANTOS, 2001). Além disso, esta forma de armazenamento pode alcançar os níveis de armazenamento de hidrogênio em estado líquido (MCALISTER, 1999).

Outro método variante dos hidretos metálicos é o armazenamento em hidretos alcalinos, que compreende na utilização de hidróxidos de sódio, potássio, cálcio ou componentes de lítio, os quais reagem com água e liberam hidrogênio, apresentando a vantagem de não necessitar de adição externa de calor. Os hidróxidos utilizados são convertidos para hidretos petrificados pela separação do oxigênio com o acréscimo de calor e, para a produção de hidrogênio, são cortadas pedras conforme o tamanho requisitado e imersas em água. Assim, a reação forma hidrogênio e o hidróxido original, possibilitando a repetição do processo (SANTOS, SANTOS, 2001).

Compostos contendo hidrogênio, como a amônia (NH_3) e o metanol (CH_3OH), também são opções para armazenar hidrogênio, com capacidades de 15,1% e 8,9% de armazenamento. Pode-se citar como vantagem o fato destes compostos serem líquidos em temperatura ambiente, facilitando o transporte e infraestrutura. Entretanto, ao produzir hidrogênio a partir destes compostos, têm-se uma reação irreversível, não sendo possível retornar aos compostos originais, necessitando de uma destinação ou reciclagem apropriada para os novos compostos formados (PÉREZ, 2009).

Hidrocarbonetos, como a gasolina, a nafta e outros combustíveis de origem fóssil, são outra forma de armazenamento por possuírem este gás em sua constituição, já disporem de infraestrutura e formas de transporte característico. Muitas petrolíferas estão preocupadas com o futuro do meio ambiente e têm investido muito nesta área, apesar de que, a partir destas fontes de armazenamento, sejam produzidos também compostos nitrogenados (NO_x), monóxido de carbono (CO) e outros poluentes (SANTOS, SANTOS, 2001).

Mais recentemente, nanotubos de carbono têm sido investigados para o armazenamento de hidrogênio. O potencial de absorção de hidrogênio nestes materiais tem sido muito estudado, variando o diâmetro dos nanotubos, assim como os espaços entre os tubos, alcançando uma capacidade de 5 a 10% de absorção (BLACKMAN, 2005).

Atualmente, grande parte do hidrogênio produzido é consumido no local, como em refinarias de petróleo e indústrias químicas, sendo apenas 5% da produção total deste gás distribuída e comercializada em outros lugares. O aprimoramento da forma de armazenar

hidrogênio pode mudar esta realidade, viabilizando seu consumo em células combustíveis em veículos automotivos, entre outras finalidades (DUNN, 2002).

2.4 A Reação

Um dos métodos mais estudados para produção de hidrogênio é a corrosão metálica, com enfoque na reação entre alumínio e água. A escolha do alumínio se dá por este ser um metal mais facilmente encontrado e reciclado, como por exemplo, de latinhas de bebidas, alcançando rendimento elevado com uma quantidade média de calor liberado em comparação a outros metais, como apresentado na Tabela 1 (OLIVEIRA, PIGNATA E DANTAS, 2015).

Tabela 1 - Metais em potencial para produção de hidrogênio através da reação com água

Reação	Calor liberado por massa de metal, kJ.g ⁻¹	Hidrogênio liberado por massa de metal, cm ³ .g ⁻¹
$Li + H_2O \leftrightarrow LiOH + \frac{1}{2} H_2$	28,77	1600
$Na + H_2O \leftrightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2$	6,08	487
$K + H_2O \leftrightarrow KOH + \frac{1}{2} H_2$	3,58	286
$Mg + 2H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2 + H_2$	14,71	933
$Ca + 2H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2 + H_2$	10,35	559
$Al + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + \frac{3}{2} H_2$	16,95	1244

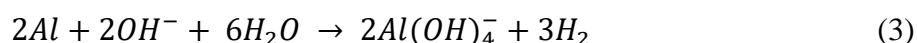
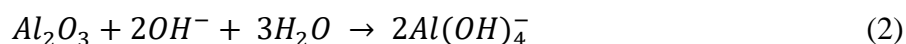
Fonte: Tabela adaptada de ROSENBAND, GANY (2010).

Na superfície do alumínio é encontrada uma camada passivadora de óxido de alumínio, a qual é formada quando o metal entra em contato com o ar ou quando é submetido ao processo de anodização. Essa camada é responsável pela resistência à corrosão atmosférica, e interrompe a reação de corrosão. Ao utilizar uma base forte, a camada passivadora é destruída e a reação de corrosão do alumínio ocorre (GENTIL, 2011). A base forte utilizada é recuperada ao final da reação, atuando como catalisador, como no trabalho de Porciúncula (2013), o qual variou concentrações de NaOH e KOH na reação de corrosão alcalina do alumínio. A base também é chamada de catalisador, ou ativador, pois, mesmo possuindo relação estequiométrica com os outros reagentes, ela é recuperada ao final da reação. Diversos compostos podem ser empregados como catalisador, desde que com pH suficientes para que a camada passivadora da alumina seja corrompida (GENTIL, 2011).

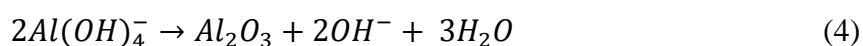
Elitzur, Rosenband e Gany (2014) investigaram a reação entre alumínio e água, porém ativaram o alumínio utilizando a difusão de lítio para dentro da estrutura do alumínio, produzindo hidrogênio *in situ* de forma segura e compacta. A influência da temperatura de

entrada da água foi avaliada nos valores de 23, 35, 55, 70 °C, bem como o tipo de água utilizado, sendo ela do mar mediterrâneo, água de torneira e água destilada. O formato do alumínio também foi considerado, sendo testadas partículas de alumínio com 9 µm de diâmetro, flocos de 20 µm de largura e 0,2 µm de espessura. A quantidade de ativador analisada foi variada entre 1 a 2,5% da massa de alumínio utilizada. Assim, alcançou-se elevados níveis de produção de hidrogênio, entre 200-600 mL.min⁻¹.g⁻¹ de Al, com uma eficiência de aproximadamente 90%.

A pesquisa de Liu *et al* (2018) direcionou seus estudos focando na adição de CaO/Ca(OH)₂ e Li/Li₂O na solução de água com alumínio para que reagissem com água produzindo calor, acelerando a reação Al-H₂O. Sendo o comportamento catalítico dos íons OH⁻ o fator principal que afeta a velocidade da reação. Ao contrário das pesquisas apresentadas anteriormente, nesta o CaO e o Li/Li₂O foram misturados primeiro com água, a fim de obter melhor homogeneização da solução. Ao atingir a temperatura de 25 °C duas soluções foram separadas, sendo que em uma CaO/Ca(OH)₂ foi adicionado e LiOH adicionado em outra. Ambas as soluções alcançaram pH próximo de 13, removendo rapidamente a camada passivadora de óxido de alumínio. Nestes dois casos a reação se deu da seguinte forma:

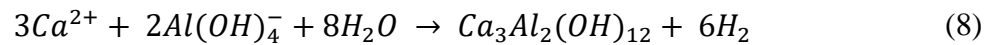
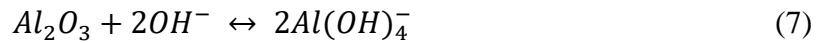


Ao adicionar CaO em excesso na água, uma suspensão é formada de CaO/Ca(OH)₂ em função do limite de solubilidade do Ca(OH)₂. Assim, têm-se uma reação continuada entre CaO e H₂O reproduzindo mais íons OH⁻ e a decomposição de 2Al(OH)₄⁻ como demonstrado na reação abaixo:



Constatou-se que a alumina formada possuía alta porosidade facilitando a difusão de da água e dos íons OH⁻, sendo esta camada passivadora formada logo após a geração rápida de hidrogênio. Além disso, a adição de CaO e o Li/Li₂O na solução antes de iniciar o processo melhorou a alcalinidade da água utilizada.

Kanehira *et al* (2013) também utilizou Ca(OH)_2 para reação de corrosão do alumínio com água, desenvolvendo um modelo de quatro estágios a fim de explicar a reação (Figura 2). Os autores propuseram o seguinte equilíbrio para descrever os estágios 1 e 2:



No processo de beneficiamento da bauxita, ao sair do alto forno, o alumínio reage com oxigênio, formando uma camada de óxido de alumínio, ou alumina, em sua superfície. Essa camada impede que a reação de corrosão ocorra diretamente com água, sendo necessário o emprego de um catalisador, ou ativador da reação, que irá remove-la, e assim, a molécula de água tende a atacar o alumínio através dos pites. Então, a hidratação se propaga formando hidróxido de alumínio, que é termodinamicamente mais estável que alumina em temperatura ambiente e água quente. A fase amorfa de hidróxido de alumínio tende a se dissolver em íon aluminato em soluções básicas fortes resultando na formação de sementes e no crescimento de katoite, seguindo a equação (7), representando a camada de cinzas.

No terceiro estágio, a hidratação do pó de alumínio progrediu com a liberação de gás hidrogênio através das rupturas localizadas representadas pelos círculos vermelhos como demonstrado na Figura 2. Com o progresso da reação, o alumínio foi convertido em hidróxido de alumínio, e o tamanho do alumínio diminuiu, como mostrado no estágio 4.

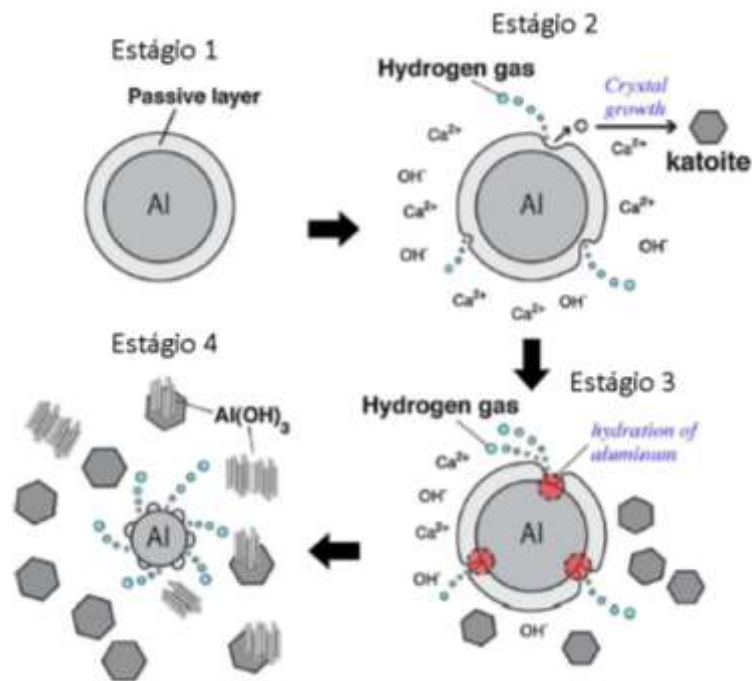


Figura 2 - Modelo de corrosão do alumínio em solução de hidróxido de cálcio. Adaptado de KANEHIRA *et al* (2013).

Para a obtenção de alumínio a partir de seu processo de extração e purificação, este se torna energeticamente elevado, devido ao uso de temperaturas em torno de 1000 °C para calcinação e a utilização de eletrólise em seu processo de purificação (AGUIRRE, 2015). Assim, como uma alternativa de redução de custos e sustentabilidade, é proposto o emprego de latas de bebidas recicláveis, como explicitado no trabalho de Quadros *et al* (2014), o qual obteve resultados economicamente vantajosos em função desta alternativa. Oliveira, Pignata e Dantas (2015) também utilizaram alumínio reciclado de latas de bebidas em diferentes geometrias, tais como tiras, placas e quadrados, testando qual superfície de contato resultaria em maior rendimento na reação.

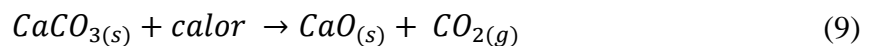
2.5 A Casca de Ovo

O calcário é uma rocha com ampla variedade de utilização, podendo ser empregado na obtenção de blocos para a indústria de construção, cimento, cal, material para agregados, entre outros. Sendo extraída de pedreiras ou depósitos em todo o mundo, essa rocha é constituída principalmente de calcita (CaCO_3), encontrando também dolomita e aragonita em sua composição, sendo que estas duas possuem a mesma fórmula química que a calcita, porém estruturas diferentes (LUZ, 2008).

Desta forma, o calcário dá origem a produtos como a calcita de alta pureza, ao óxido de cálcio (CaO) e outros produtos de maior valor agregado, os quais são utilizados em diversos processos industriais, como a produção de cimento, tintas à base de CaO, processo de branqueamento do papel, correção do pH dos solos, tratamento de águas, aditivos para asfalto, etc. Portanto, justamente pela forma de obtenção do calcário, busca-se por novas fontes de CaCO_3 que sejam ambientalmente amigáveis e economicamente viáveis (MORAES, 2015).

Uma nova fonte de CaCO_3 que vem sendo estudada recentemente, é a casca do ovo de galinha. Através do trabalho de Rodrigues e Ávila (2017) têm-se a caracterização físico-química da casca de ovo, sendo esta composta de substâncias inorgânicas e orgânicas. A fração inorgânica da casca do ovo é composta por CaCO_3 , MgCO_3 e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sendo que seu papel é conferir resistência mecânica à casca, enquanto que a película interna que reveste a casca é formada por colágeno, glicoproteínas, mucoproteínas e mucopolissacarídeos.

Para obter óxido de cálcio a partir da calcita, é necessária a decomposição do composto original por aquecimento, processo também chamado de calcinação. Para carbonatos com alto teor de pureza, a calcinação deve ocorrer em uma faixa de temperatura em torno de 900 °C. Durante esse processo, o material apresenta uma retração de volume, tornando-se sensível a um aumento de porosidade e área específica. Para o carbonato de cálcio, a reação ocorre da seguinte maneira (ALVES *et al*, 2016):



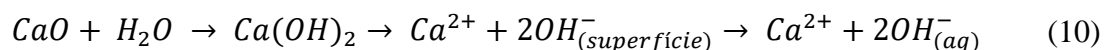
Ainda no trabalho de Rodrigues e Ávila (2017), como resultado da calcinação da casca de ovo branca e marrom, realizada em forno mufla em temperatura de 800 °C durante 4 h, têm-se uma perda de massa devido à saída da umidade presente na estrutura da casca, assim como a decomposição da matéria orgânica que compõe a película, e por último a liberação de dióxido de carbono (CO_2) para formação de CaO. Por fim, os pesquisadores constataram, utilizando análises de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG), com medidas a partir da eliminação de CO_2 , que aproximadamente 90% da massa de casca de ovo marrom era composta de CaCO_3 e 79% da casca de ovo branco era composta de CaCO_3 . Na casca de ovo marrom também foram detectados traços de ferro, elemento que dá coloração à superfície da casca. Já como resultado da calcinação, têm-se aproximadamente 100% de CaO formado para a casca de ovo branca, enquanto que para a casca de ovo marrom, obteve-se

uma eficiência de 103%, entretanto, parte da massa obtido era proveniente do ferro presente nas amostras.

Cascas de ovos também foram utilizadas no trabalho de Pachapur *et al* (2016), devido às suas propriedades neutralizadoras e como suporte imobilizador para produção de biohidrogênio utilizando glicerol como substrato. Co-culturas de bactérias do gênero *Enterobacter aerogenes* e *Clostridium butyricum* foram testadas, assim como tamanho das cascas de ovos e variações de concentração das mesmas, sendo a produção de hidrogênio mais elevada com tamanhos menores de cascas de ovos. Em menor escala, obteve-se aproximadamente 32 mmol de $H_2.L^{-1}$ de hidrogênio, enquanto que ao aumentar a escala para um reator de 7,5 L, a produção de hidrogênio aumentou para 312,12 mmol de $H_2.L^{-1}$.

A hidratação do óxido de cálcio (cal) é conhecido como caldeamento, produzindo cal hidratada ($Ca(OH)_2$), sendo este também um material com diversas aplicações industriais (ALVES *et al*, 2016). A cal hidratada, também chamada de hidróxido de cálcio, é encontrada como um pó branco, classificado como alcalino devido ao seu pH em torno de 12,8, pouco solúvel em água, com solubilidade igual a 1,2 $g.L^{-1}$ de água, na temperatura de 25 °C, apresentando propriedades antissépticas e de inibição enzimática microbiana, é utilizado como agente floculante em tratamento de águas e efluentes, participa do processo de refino do açúcar, podendo ser utilizado na correção de pH do solos, e diversas outras aplicações (LOPES E SIQUEIRA JR, 2011).

A reação de hidratação da cal é exotérmica, sendo favorecida quando a água entra a uma temperatura de 74 °C e com pequenos tamanhos de partícula de cal, aumentando a área de contato entre as fases. Assim, a reação pode ser descrita em três etapas, sendo a primeira a conversão de óxido de cálcio em hidróxido de cálcio, a segunda etapa a produção de íons de cálcio e íons hidróxido em solução através da dissolução do hidróxido de cálcio, e a última etapa é a difusão dos íons de cálcio e íons hidróxido na solução (ALVES *et al*, 2016). Desta forma, a reação de hidratação da cal pode ser descrita da seguinte forma (CUNHA *et al*, 2016):



Ao utilizar casca de ovos de galinha é possível obter diversos produtos com aplicações industriais de forma sustentável e sem interferir no meio ambiente, apresentando a vantagem econômica de não necessitar dos processos de extração e refino.

2.6 O Reator

De acordo com Levenspiel (2000) muitas variáveis podem influenciar na velocidade de reação química, tais como temperatura, pressão e composição para sistemas homogêneos, e para sistemas heterogêneos, têm-se mais de uma fase envolvida tornando o equacionamento mais complexo. Devem ser consideradas as taxas de transferência de massa em função de determinada reação ocorrer em mais de uma etapa, avaliando os deslocamentos dos componentes por difusão e no interior do reator. A transferência de calor também é uma variável de extrema importância, tendo em vista que se o calor liberado pela reação não for removido, pode criar uma distribuição de temperatura não uniforme no interior do catalisador, causando diversos pontos com diferentes velocidades de reação. Assim, a velocidade de reação é um dos principais fatores a serem levados em conta nos cálculos de projeto de reatores.

Schmal (2017) expõe que reações heterogêneas podem ser catalisadas ou não. Assim, as reações heterogêneas ocorrem em reatores sendo o sólido um catalisador ou um reagente, acompanhado de uma fase líquida, gasosa, ou ambas as fases, e desta forma, o sistema varia com o processo. Se a intenção é promover uma reação química catalisada, a condição ideal é que a etapa controladora seja a cinética química. Entretanto, durante o processo, ocorrem diversos outros fenômenos, os quais envolvem transferência de massa, difusão intra e/ou extra partícula, adsorção e dessorção do reagente na partícula de catalisador, resultando na possibilidade de qualquer uma dessas etapas ser limitante. Deste modo diversos modelos foram desenvolvidos com a finalidade de determinar a etapa limitante do processo.

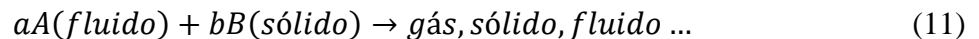
No trabalho de Rosenband e Gany (2010), a reação de corrosão do pó de alumínio utilizando água ocorreu em um reator de vidro. Por decisão dos autores, o pó de alumínio ativado com hidróxido de sódio foi inserido primeiro no reator e em seguida a água foi adicionada. A temperatura do processo foi medida com um termopar e o controle da geração de hidrogênio foi feita através da medição do volume de água deslocado, pois o hidrogênio é pouco solúvel em água. O processo foi estudado em condições não isotérmicas e isotérmicas, no qual o reator de vidro foi colocado em um tanque preenchido com água pré-aquecida na temperatura desejada. Assim, parâmetros foram observados, tais como quantidade de ativador utilizada no pó de alumínio, tamanho de partículas de alumínio, temperatura, variação de massa do sistema alumínio/água, tipo de água, entre outros. A cinética da reação, assim como a energia de ativação e a dependência da temperatura, foi desenvolvida a partir dos resultados

dos experimentos isotérmicos. Realizando o processo de forma não isotérmica em temperatura inicial ambiente verificou-se o aumento de produção de hidrogênio com o aumento de temperatura.

Dudoladov *et al* (2016) testaram tanto pó quanto grânulo de alumínio ativados em soluções aquosas com baixas temperaturas de congelamento. Também utilizaram um reator de vidro possuindo uma camisa de resfriamento com correntes de entrada e saída conectadas a um crioterostato para que a reação ocorresse de forma isotérmica. A quantidade de hidrogênio gerada foi medida com um medidor de vazão, e esses dados e os dados de temperatura foram transferidos para um computador para melhorar o controle do processo, e assim avaliaram a taxa da reação.

2.7 Equações para Reação

Porciúncula (2013) utilizou o modelo de reação que ocorre em mais de uma fase com diminuição do núcleo apresentado em Levenspiel (2000), adaptado para geometria plana. Para tal, utilizou a reação genérica:



O reagente A é representado pela água, B pelo alumínio, e os produtos de reação correspondem ao hidrogênio e hidróxido de alumínio, gás e sólido respectivamente. Para um modelo de geometria retangular, a equação da taxa molar é expressa por:

$$-\frac{1}{A_{Al}} \frac{dN_{Al}}{dt} = -\frac{b}{A_{Al}} \frac{dN_{H_2O}}{dt} = bk_r C_{OH}^n \quad (12)$$

Onde:

A_{Al} = área total externa, em cm² de uma placa plana com espessura desprezível

N_{Al} = número de mols de alumínio

N_{H_2O} = número de mols de água

t = tempo em minutos

b = coeficiente estequiométrico do alumínio

k_r = constante de velocidade intrínseca da reação, em $\text{mol}^{(1-n)} \cdot \text{cm}^{(3n-2)} \cdot \text{min}^{-1}$

n = ordem aparente da reação em relação à concentração da base C_{OH}

C_{OH} = concentração da base, em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

Ainda no trabalho de Porciúncula (2013), se expressa o número de mols de alumínio em função do volume:

$$N_{Al} = \rho_{Al} V_{Al} = \rho_{Al} A_{Al} z \quad (13)$$

$$dN_{Al} = \rho_{Al} A_{Al} dz \quad (14)$$

Em que:

ρ_{Al} = massa molar específica do alumínio, em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

z = espessura do metal, em cm

Substituindo a equação (14) na equação (12) têm-se:

$$-\frac{\rho_{Al} A_{Al}}{A_{Al}} \frac{dz}{dt} = -\rho_{Al} \frac{dz}{dt} = bk_r c_{OH}^n \quad (15)$$

Separando as variáveis para geometria plana e integrando de $z = L$ (espessura inicial) até z , e de $t = 0$ até t , têm-se:

$$-\rho_{Al} \int_{z=L}^z dz = \int_0^t bk_r c_{OH}^n dt$$

$$t = \frac{\rho_{Al} (L - z)}{bk_r c_{OH}^n} \quad (16)$$

$$\tau = \frac{\rho_{Al} L}{bk_r c_{OH}^n} \quad (17)$$

As equações (16) e (17) determinam o tempo de progresso da reação (t) e o tempo total da reação (τ) quando o metal foi totalmente consumido ($z = 0$). Desta forma, a conversão em termos de consumo de alumínio (X_{Al}) pode ser descrita em termos da relação entre estes dois tempos, como através da relação entre as variáveis z e L :

$$\frac{t}{\tau} = X_{Al} \quad (18)$$

$$X_{Al} = 1 - \frac{z}{L} \quad (19)$$

Dividindo a equação (16) por L em ambos os lados e isolando a conversão, têm-se:

$$X_{Al} = \frac{bk_r c_{OH}^n}{\rho_{Al} L} t = k_{exp} t$$

$$\frac{bk_r c_{OH}^n}{\rho_{Al} L} t = k_{exp} t \quad (20)$$

Onde:

k_{exp} = constante de velocidade da reação avaliada experimentalmente, em min^{-1}

Aplica-se logaritmo em ambos os lados da equação (20):

$$\log k_{exp} = \log \left(\frac{bk_r}{\rho_{Al} L} \right) + n \log C_{OH} \quad (21)$$

As equações obtidas até agora são válidas no intervalo de tempo em que a reação química é a etapa limitante do processo. Para o caso em que a transferência de massa na camada formada de hidróxido de alumínio é a etapa limitante, são realizadas adaptações à modelagem matemática. Levenspiel (2000) considera que a velocidade de diminuição da parte não reagida de material é significativamente mais lenta do que o gradiente de concentração do reagente A, e assim, a parte não reagida encontra-se estacionária. Deste modo, a velocidade de consumo da base é a velocidade de difusão desta na superfície do alumínio, obtém-se:

$$-\frac{dN_{H_2O}}{dt} = A_{Al} Q_{OH} = A_{Al} Q_{OHs} = A_{Al} Q_{OHr} = \text{constante} \quad (22)$$

Na qual:

Q_{OH} = fluxo molar da base através da superfície em qualquer espessura z, em $\text{mol.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$

Q_{OHs} = fluxo molar da base através da superfície externa, em $\text{mol.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$

Q_{OHr} = fluxo molar da base através da superfície que está reagindo, em $\text{mol.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$

Aplicando a lei de Fick da difusão para a camada de hidróxido de alumínio formado:

$$Q_{OH} = D_{OH} \frac{dC_{OH}}{dz} \quad (23)$$

Onde:

D_{OH} = difusividade mássica da base na camada de hidróxido de alumínio, em $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$

Substituindo a equação (23) na equação (22), têm-se:

$$-\frac{dN_{H_2O}}{dt} = A_{Al}D_{OH} \frac{dC_{OH}}{dz} = \text{constante} \quad (24)$$

Separando as variáveis t e z em integrando de $z = L$ a z e de $C_{OH} = C_{OHs}$ a $C_{OH} = 0$, chega-se em:

$$-\frac{dN_{H_2O}}{dt} (z - L) = -A_{Al}D_{OH}C_{OHs} \quad (25)$$

Nas equações (24) e (25), C_{OHs} pode ser considerado igual a C_{OH} , a fim de simplificar a equação. Conforme a seção não reagida de alumínio não se encontra mais em estado estacionário e começa a reduzir seu tamanho, é necessário realizar uma nova integração, com propósito de incluir este efeito, em função do aumento da espessura da camada de hidróxido de alumínio e dificultando a difusão da base. Considerando o número de mols de água consumidos em termos de números de mols de alumínio, têm-se:

$$dN_{Al} = -bdN_{H_2O} \quad (26)$$

Substituindo N_{H_2O} da equação (26) na equação (25), e substituindo o termo dN_{Al} da equação (24) na equação (25), obtém-se:

$$\frac{\rho_{Al} A_{Al}}{b} \frac{dz}{dt} (L - z) = -A_{Al}D_{OH}C_{OH} \quad (27)$$

Integrando-se de $z = L$ até z e de $t = 0$ a t , chega-se em:

$$L(z - L) - \frac{(z^2 - L^2)}{2} = -\frac{bD_{OH}C_{OH}}{\rho_{Al}} t \quad (28)$$

Isolando t e considerando $z = 0$ para o consumo final em no tempo τ , têm-se:

$$t = \frac{\rho_{Al}}{bD_{OH}C_{OH}} \left[-L(z - L) + \frac{(z^2 - L^2)}{2} \right] \quad (29)$$

$$\tau = \frac{\rho_{Al} L^2}{2bD_{OH}C_{OH}} \quad (30)$$

Para definir a conversão, dividem-se os dois lados da equação (29) por L^2 , resultando em uma equação não linear:

$$\frac{t}{\tau} = X_{Al}^2 \quad (31)$$

$$X_{Al}^2 = \frac{2bD_{OH}C_{OH}}{\rho_{Al} L^2} t = k_{tm}t \quad (32)$$

Na qual:

k_{tm} = constante experimental da região cineticamente controlada pelos efeitos de transferência de massa na interface hidróxido de alumínio – solução, em min^{-1}

Os valores da energia de ativação e velocidade específica da reação podem ser estimados a partir da lei de Arrhenius após a linearização:

$$k_{exp} = k_{exp,0} e^{-E/RT} \quad (33)$$

$$\ln(k_{exp}) = \ln(k_{exp,0}) - \frac{E}{RT} \quad (34)$$

Plotando $\ln(k_{exp})$ versus $1.T^{-1}$, K^{-1} é possível determinar os valores da energia de ativação (E), em J.mol^{-1} , e a velocidade aparente da reação, $k_{exp,0}$, em min^{-1} . Essa equação também pode ser utilizada para a estimativa de parâmetros cinéticos intrínsecos da reação, ao trocar E, k_{exp} e $k_{exp,0}$ por E_r , k_r e $k_{r,0}$ respectivamente. Os valores dos parâmetros cinéticos na equação (34) para a reação alumínio-água devem ser medidos mantendo a concentração da base constante, através do excesso de água na solução de álcali. A partir da intercepção com o eixo y, o valor de k_0 pode ser determinado.

2.8 A Célula Combustível

Células Combustíveis são equipamentos que produzem energia elétrica através de um processo químico, utilizando hidrogênio e oxigênio. Os produtos resultantes desse dispositivo são água, calor e eletricidade, alcançando eficiências entre 40 e 70% (HINRICHS, KLEINBACH, REIS, 2014). O aparelho consiste em um ânodo, um cátodo e um eletrólito. No ânodo, o combustível é eletroquimicamente oxidado se transformando em íons positivamente carregados. Já no cátodo, moléculas de oxigênio são reduzidas para íons de óxido ou íons hidróxido, e o eletrólito serve para transportar qualquer íon carregado positivamente do ânodo para o cátodo, ou qualquer íon negativamente carregado do cátodo para o ânodo, como exemplificado na Figura 3 (PERRY, 2008).

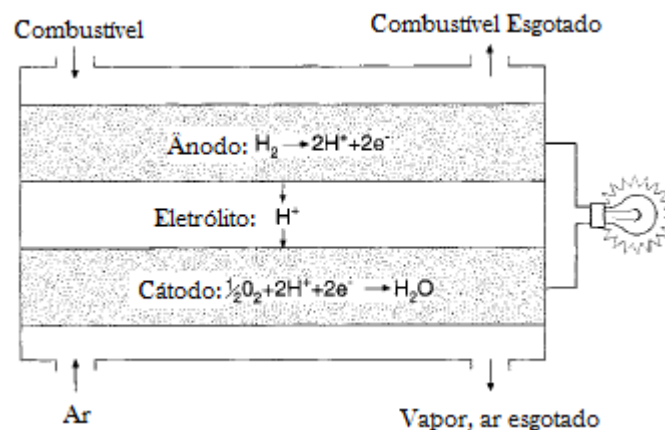


Figura 3 - Esquema de Célula Combustível. Adaptado de PERRY (2008).

Os ânodos e cátodos devem ser bons condutores elétricos e também possuir propriedades eletrocatalíticas a fim de facilitar as reações catódicas e anódicas. Além disso, devem ser porosos para permitir a difusão do combustível e gases oxidantes, assim como possuir resistência mecânica suficiente para suportar o peso das pilhas da célula combustível. Já o eletrólito deve ser quimicamente estável com hidrogênio e oxigênio e ter condutividade iônica de pelo menos $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$. A partir destes requisitos, alguns eletrólitos foram selecionados e por consequência, as células combustíveis foram desenvolvidas com base nesses eletrólitos (PERRY, 2008). Na Tabela 2 são apresentados os cinco principais tipos de células combustíveis, com seus respectivos eletrólitos, assim como informações essenciais para seleção de modelo.

Tabela 2 - Tipo de célula combustível, eletrólitos, e outras informações importantes para seleção

Tipo de célula	Eletrólito	T de operação (°C)	Reação Anódica	Reação Catódica
	Íon Condutor			
Alcalina (AFC)	KOH	65 – 220	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
	OH ⁻			
Polimérica (PEMFC)	CF ₃ (CF ₂) _n OCF ₂ SO ₃ ⁻	40 – 80	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H + 2e^- \rightarrow H_2O$
	H ⁺			
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄	205	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H + 2e^- \rightarrow H_2O$
	H ⁺			
Carbonato Fundido (MCFC)	Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	650	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
	CO ₂ ³⁻			
Óxido Sólido (SOFC)	Zr _{0,92} Y _{0,08} O _{1,96}	600 – 1000	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
	O ²⁻			

Adaptado de Porciúncula (2013) e Appleby e Foulkes (1989).

Weickgenannt *et al* (2008) modelaram e simularam uma planta integrada de geração de energia, utilizando hidrogênio proveniente da reforma a vapor do metano, sendo direcionado a uma célula combustível polimérica (PEMFC) e também empregando conceitos de controle a fim de otimizar o processo.

Da mesma forma, Hähnel *et al* (2015) trabalharam na modelagem e simulação de uma PEMFC utilizando o modelo não-linear de controle preditivo em tempo real, o qual é dividido em três otimizações não-lineares, para calcular a corrente ideal da pilha, para calcular o fornecimento de hidrogênio e oxigênio ao ânodo e ao cátodo. Considerando a aplicação em tempo real, o algoritmo de controle preditivo corresponde ao tempo de amostragem do sistema, sendo utilizada uma célula combustível de 4 kW para os ensaios.

Já Wu *et al* (2019) desenvolveram um sistema híbrido de células combustíveis utilizando a PEMFC em conjunto com uma célula combustível do tipo óxido sólido (SOFC), pois a SOFC promove a geração de energia simultaneamente com a reforma do gás natural, enquanto que uma parte do H₂ puro é inserido na PEMFC, resultando em uma resposta lenta da SOFC e rápida da PEMFC. O estudo alcançou eficiência próxima de 60%, sendo o sistema promissor para o uso em carros elétricos.

2.9 Célula Combustível Polimérica

Há um grande interesse no estudo da célula combustível do tipo polimérica (PEMFC – *proton exchange membrane fuel cell*) em função dos eletrólitos poliméricos formarem um isolante eletrônico fino e uma barreira de gás entre os dois eletrodos, o que permite o transporte rápido de prótons e altas densidades de correntes. O eletrólito sólido não evapora ou difunde, possibilitando uma operação contínua e com mudanças de carga de forma rápida (HOOGERS, 2003).

A célula combustível polimérica utiliza uma membrana como eletrólito. Combinada com os eletrodos do cátodo e ânodo da célula combustível formam um conjunto de eletrodos de membrana (MEA – *membrane electrode assembly*) o qual não é mais espesso do que alguns microns. Quando alimentada com combustível e oxigênio, é capaz de produzir energia elétrica. Uma camada fina de metal nobre recobre ambos os lados da membrana, atuando como eletrocatalisador e impulsionando a geração de energia eletroquímica do sistema. Ainda, a membrana é mantida em presença de água facilitando a condução de prótons. A Figura 4 demonstra a localização da MEA, entre dois pratos coletores com dois pratos bipolares usinados para melhor distribuição de combustível e oxidante para o ânodo e para o cátodo. A célula também pode conter uma seção de umidificação para os gases reagentes, os quais são mantidos próximos aos seus níveis de saturação com a função de prevenir a desidratação da membrana que atua como eletrólito (HOOGERS, 2003).

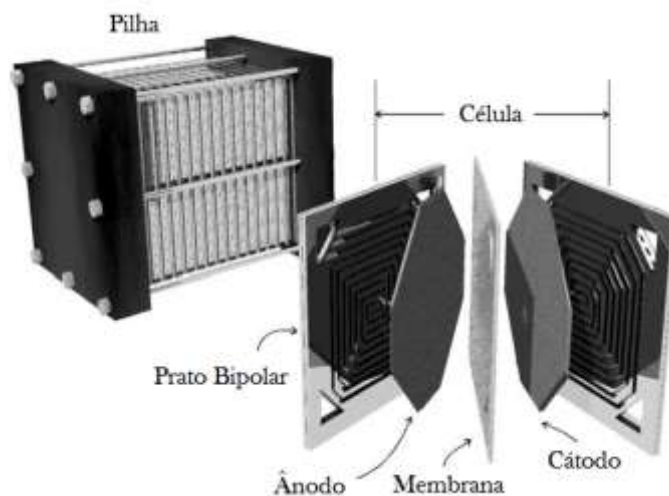
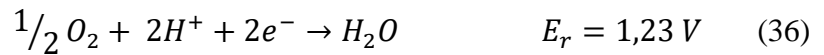
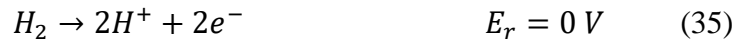


Figura 4 - Conjunto MEA. Adaptado de Hoogers (2003).

As reações eletroquímicas que ocorrem na célula, representando a camada catalisadora do ânodo e do cátodo respectivamente, podem ser descritas da seguinte forma:



Uma camada porosa do material de suporte do eletrodo (substrato) no ânodo permite que o hidrogênio alcance a zona reativa dentro do eletrodo. Após reagir, os prótons são transferidos através da membrana condutora de íons, os elétrons são conduzidos através da camada de substrato e para os terminais elétricos da pilha. Assim, o material de suporte do ânodo deve ser poroso, condutor eletrônico e, em consequência de que nem toda a energia química produzida é transformada em energia elétrica, mas sim transformada em calor, o substrato deve agir como condutor de calor removendo-o das regiões reativas do MEA.

Já no cátodo, o produto formado é a água e deve sair em estado líquido do eletrodo. Se os reagentes estiverem saturados com vapor de água, o líquido pode bloquear os poros dentro do material de suporte, impedindo o acesso do gás à zona reativa do cátodo. Assim, deve ser avaliado o uso de oxigênio puro ou ar, ressaltando que cerca de 80% do ar é composto de substâncias inertes, tornando-se obstáculo para o fluxo de oxigênio (HOOGERS, 2003). Porciúncula (2013) utilizou ar na alimentação da célula, resultando em uma baixa relação estequiométrica de oxigênio com o hidrogênio, limitando o desempenho da PEMFC.

Os eletrodos mais recentes utilizados para células combustíveis são os eletrodos de difusão de gás, os quais consistem em uma camada porosa de gás com alta superfície catalítica e uma camada de difusão de gás, sendo este último o material de suporte do eletrodo. Por fim, a membrana atua como condutor de prótons, havendo a necessidade de estar bem umidificada a fim de facilitar o transporte, sendo utilizado um fluxo de água do ânodo para o cátodo (HOOGERS, 2003).

Membranas de ácido sulfônico perfluoradas (Nafion®) foram desenvolvidas ao final da década de 1960 com a finalidade de operar em temperatura de cerca de 80 °C com uma vida útil de 60.000 horas. A Figura 5 representa a molécula de tetrafluoretileno sulfonado, presente no Nafion®. A molécula apresenta alta inércia química, sendo os grupos de ácido sulfônico nas extremidades os responsáveis pela característica hidrofílica, hidratação e mobilidade protônica na membrana (HOOGERS, 2003).

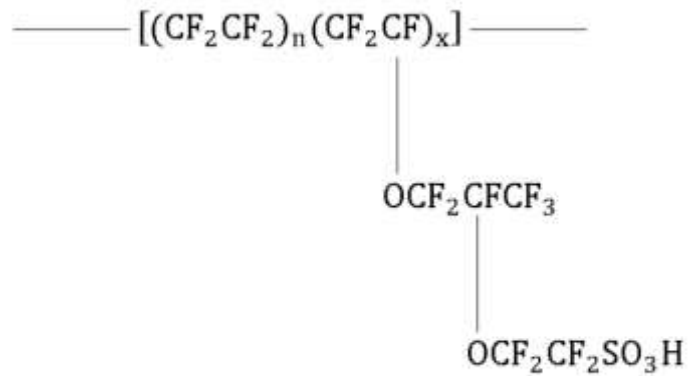


Figura 5 - molécula de tetrafluoretileno polimerizado. Adaptado de HOOGERS (2003).

A condutividade de membranas de Nafion[®] é extremamente dependente do nível de hidratação da membrana. Portanto, os reagentes devem ser umidificados com a finalidade de evitar a evaporação da água, mesmo que seja aquela produzida no cátodo, evitando também a perda de condutividade devido à desidratação (HOOGERS, 2003).

Li *et al* (2019) modelaram e simularam uma PEMFC utilizando uma membrana de 20 μm de espessura, assim como camadas finas de catalisador sobre o ânodo e o cátodo, a fim de analisar o comportamento do sistema com baixa umidade. Ao comparar o MEA mais fino com os mais espessos, o sistema mais fino é mais fácil de hidratar através da reação de formação da água no cátodo, sob condições de baixa umidade, melhorando o desempenho da célula combustível.

O suprimento de gás deve ser projetado de modo a reduzir as perdas ôhmicas que ocorrem durante o transporte de elétrons e íons e deve fornecer acesso suficiente aos reagentes. Assim, placas de campo de fluxo ou pratos bipolares são empregadas para alimentar hidrogênio ao ânodo e ar ou oxigênio ao cátodo. Estas, em geral, são feitas de grafite ou algum metal e os canais de fluxo usinados, possuindo alta capacidade eletrônica e boa condutividade térmica, sendo obrigatoriamente estáveis em ambientes químicos. Os materiais mais comuns utilizados para fabricação das placas é grafite e alguns metais, sendo estes últimos excelentes condutores térmicos e elétricos, apresentando propriedades mecânicas muito boas, porém o potencial de corrosão deve ser considerado, assim como o custo de produção (HOOGERS, 2003).

Lee *et al* (2017) desenvolveram um prato bipolar de material compósito, sendo este de resina epóxi modificada com éster de cianato com feltro de carbono não tecido, obtendo maior resistência mecânica e rigidez. O cátodo e o ânodo foram integrados a um único prato bipolar

para reduzir a espessura e peso da pilha. O compósito apresentou propriedades elétricas superiores devido às fibras de carbono expostas na superfície da placa, sendo também estáveis em condições de alta temperatura e pressão, resultando também na redução de custos quando comparada a uma placa de grafite ou metal.

Já Madadi *et al* (2019) utilizaram três diferentes revestimentos em placas bipolares de alumínio, utilizando spray térmico, sendo eles NiCr, NiCrBSi e (Co, Ni) CrAlY, os quais possuem grande resistência à corrosão. O revestimento que apresentou melhor desempenho foi de NiCrBSi, sendo empregados testes de resistência à corrosão acelerada e resistência ao contato interfacial e, ao realizar a espectroscopia de impedância eletroquímica, foi confirmado que este revestimento é mais resistente à corrosão que os demais. Além disso, testes de durabilidade em longo prazo foram realizados, resultando em um bom desempenho e sem diminuição na diferença de potencial da célula testada.

Ao construir a célula, os campos de fluxo podem ser usinados em ambos os lados da placa, formando de um lado a placa catódica e do outro lado uma placa anódica, resultando no termo placas ou pratos bipolares. Assim, os gases reagentes são passados através das seções das placas e essencialmente por toda a célula combustível. Entretanto, é um grande desafio projetar o tamanho e formato das placas, levando em consideração que o melhor condutor pode ser representado por uma placa toda aberta, a qual não permitiria que quaisquer correntes fluíssem, necessitando de uma porosidade no prato bipolar. Adicionar nervuras e canais é uma forma de melhorar o transporte das correntes.

A Figura 6 representa algumas opções. Os fatores que influenciam no projeto do prato incluem a resistividade dos materiais utilizados, o tamanho do MEA, a pressão operacional e a faixa de corrente prevista. Dessa forma, a estrutura correta pode ser obtida pela modelagem dinâmica de fluidos combinada à avaliação de diferentes projetos (HOOGERS, 2003). Ainda em Lee *et al* (2017), os canais de fluxo foram moldados durante o processamento do compósito, possibilitando o desenvolvimento de uma forma complexa, sem perdas de materiais tal qual no processo de usinagem, como apresentado na Figura 7.

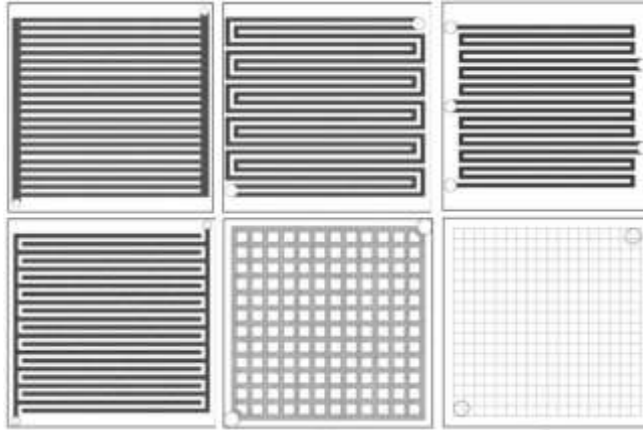


Figura 6 - Opções de Pratos Bipolares. Adaptado de HOOGERS (2003).

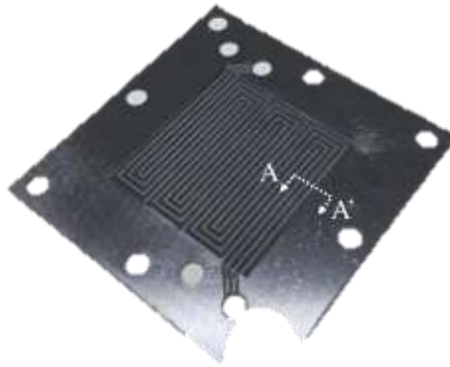


Figura 7 - Prato Bipolar de material compósito. Fonte: Lee *et al* (2017)

2.10 Cálculos de Dimensionamento da Célula Combustível

Considerando que para cada molécula de hidrogênio que reage na célula combustível, dois elétrons são liberados no ânodo da pilha. Os mols e massa de hidrogênio liberados podem ser calculados respectivamente da seguinte forma ao considerar a reação (APPLEBY, 1989):



$$n_{H_2} = \left(\frac{1 \text{ coulomb/s}}{1 \text{ A}} \right) \left(\frac{1 e^-}{96,487 \text{ coulomb}} \right) \left(\frac{1 \text{ gmol } H_2}{2 e^-} \right) = \left(\frac{\text{gmol } H_2}{s \cdot A} \right) \quad (38)$$

$$m_{H_2} = \left(\frac{gmol H_2}{s \cdot A} \right) \left(\frac{2,0158 g}{1 gmol H_2} \right) \left(\frac{1 kg}{1000 g} \right) = \left(\frac{kg H_2}{s \cdot A} \right) \quad (39)$$

Já a taxa de fluxo de combustível requerido para alimentar uma célula combustível e gerar determinada potência na célula pode ser realizada da seguinte maneira:

$$I = \frac{P}{V} \quad (40)$$

$$m_{H_2, consumida} = I m_{H_2} = \frac{kg H_2}{s} \quad (41)$$

Onde:

I = Corrente, A

P = Potência, W

V = Diferença de potencial, V

Ao considerar a eficiência de utilização de fluxo de hidrogênio, têm-se:

$$U_f = \frac{H_{2, consumido}}{H_{2, requerido}} \quad (42)$$

Na PEMFC, considerando a estequiometria da equação (41), é possível calcular o fluxo de oxigênio para a reação dentro da célula combustível:

$$n_{O_2, consumido} = m_{H_2, consumido} \times \left(\frac{1 gmol H_2}{2,0158 g H_2} \right) \left(\frac{1 gmol O_2}{2 gmol H_2} \right) = \frac{x gmol O_2}{s} \quad (43)$$

Se ar for utilizado, deve-se considerar que existem apenas 21 % de oxigênio em ar seco, logo:

$$m_{ar} = n_{O_2, consumido} \times \left(\frac{1 gmol ar}{0,21 gmol O_2} \right) \left(\frac{28,85 g ar seco}{1 gmol de ar} \right) = \frac{g ar seco}{s} \quad (44)$$

Ressalta-se que a utilização de ar não irá resultar em apenas água na saída da célula combustível, mas sim em um efluente com os compostos presentes no ar e mais água. Porém, se considerar apenas oxigênio na entrada, a quantidade de água resultante é igual a quantidade de hidrogênio consumida.

Ainda para uma célula combustível genérica, a área, a quantidade de células combustíveis e de pilhas pode ser calculada da seguinte forma:

$$\text{Área} = \frac{I}{\text{Densidade da Corrente}} \quad (45)$$

$$\text{Número de células} = \frac{\text{Área}}{\text{Área de uma célula}} \quad (46)$$

$$\text{Número de pilhas} = \frac{\text{Número de células}}{\text{Quantidade de células dentro de uma pilha}} \quad (47)$$

A densidade de corrente e a diferença de potencial da célula são obtidas de forma experimental. Porciúncula (2013) obteve em seu sistema uma diferença de potencial máxima de 150 mV e densidade de corrente máxima de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ainda cita que este resultado ficou abaixo dos valores esperados para uma célula combustível a hidrogênio, os quais são em torno de 700 mV e de 200-400 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Na Figura 8, adaptada de Appleby (1989), é relacionada a densidade de corrente com a tensão da célula, influenciando na temperatura e pressão de operação.

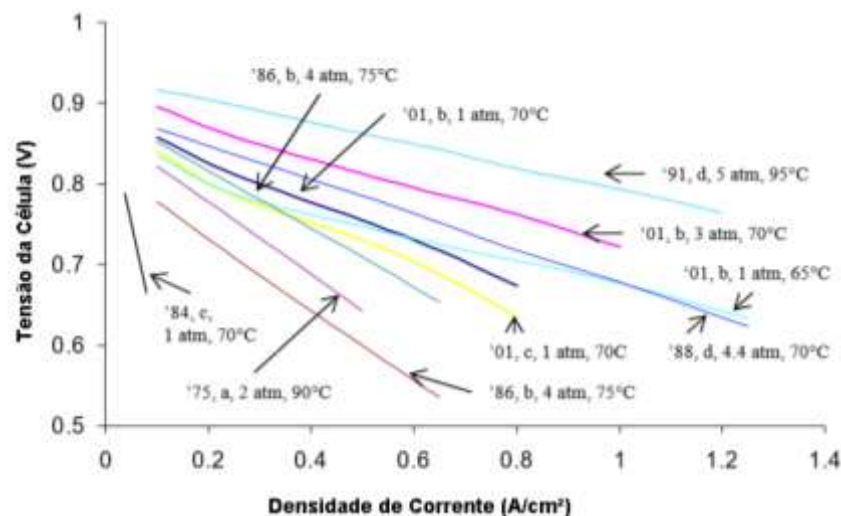


Figura 8 - Mudanças na Performance da PEFC – (a) H_2/O_2 , (b) H_2/Ar , (c) Combustível Reformado/ Ar e (d) H_2 /composto desconhecido. Adaptado de Appleby (1989).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo da Casca de Ovo

As cascas de ovos brancas foram doadas da empresa Nona Ana Sabor Caseiro. Elas foram lavadas com água da torneira e deixadas secar ao sol durante 48 h. Análises de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas pela Universidade de Caxias do Sul (UCS), a fim de identificar a temperatura de calcinação das cascas de ovos, assim como possibilitar a observação da perda de massa devido a saída da umidade e da parte orgânica da casca, e a saída de dióxido de carbono formando óxido de cálcio. Para tal, utilizou-se de 10 mg de casca de ovo previamente moída no pistilo, sendo a análise executada em uma termobalança da marca Shimadzu, na faixa de temperatura de 25 a 910 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de gás inerte de nitrogênio a 50 mL.min⁻¹, em um cadinho de platina.

Assim que a temperatura de formação de óxido de cálcio foi determinada, as cascas de ovos foram calcinadas em forno mufla da marca Jung a uma temperatura de 800 °C durante 4 h, como mostra a Figura 9. O produto foi moído em um moinho de bolas do tipo excêntrico, da marca BP Engenharia, modelo CB-2T, durante 1 min, resultando em um pó branco como indicado na Figura 10. O óxido de cálcio foi caracterizado através da análise de Difração de Raios-X (DRX), realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As condições para análise foram com ângulo de 2θ de 5 a 75°, com passo de 0,05°.s⁻¹.



Figura 9 - Cascas de ovos no forno mufla.



Figura 10 - Óxido de cálcio resultante do moinho de bolas.

Em um béquer de 500 mL, foi adicionado 102 g de óxido de cálcio e 32,8 mL de água destilada, sendo colocado no banho maria a 74 °C, formando hidróxido de cálcio, ou cal hidratada, como demonstrado na equação (10). A partir disso foram feitas soluções de hidróxido de cálcio, nas concentrações de 0,75 M, 1,0 M, 1,25 M e 1,50 M. A solução de Ca(OH)_2 1,0 M foi titulada com ácido clorídrico 1,0 M e duas gotas de fenolftaleína, com a finalidade de confirmar a molaridade da solução de hidróxido de cálcio.

3.2 Preparo do Alumínio

Latas de alumínio (Figura 11) foram utilizadas para obter o alumínio em quadrados, utilizando apenas o corpo das latas (Figura 12). Para remoção da tinta da superfície das latas, utilizou-se lixas de grão 100. Após a superfície ser lixada, quadrados foram cortados com 5 mm de aresta e espessura média de 0,15 mm.



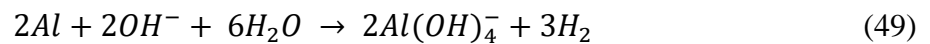
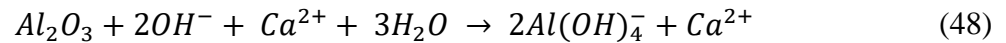
Figura 11 - Latas de alumínio empregadas.



Figura 12 - Quadrados obtidos das latas de alumínio.

3.3 Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Considera-se que a reação ocorre da seguinte forma, com a equação (48) representando a remoção da camada passivadora de alumina do alumínio e na equação (49) a corrosão do alumínio e gerando hidrogênio:



Para determinar a ordem de reação, foi utilizada a quantidade de alumínio indicada na Tabela 3, 1,0 mL de solução de $Ca(OH)_2$, variando sua concentração em 0,75, 1,0, 1,25 e 1,5 M, e 2,0 mL de água destilada. Todos os reagentes foram inseridos em uma seringa de 20 mL fechada com silicone, e essa foi colocada no banho ultratermostático da marca Solid Steel, sendo que apenas com a região em que os reagentes estavam localizados foram submersos na água, na temperatura de 338 K. O tempo de reação foi medido por cronômetros da marca TianFu, modelo PC396 e a medida de hidrogênio foi anotada a cada 5 min, e o experimento foi realizado em triplicata. O esquema do sistema utilizado é representado pela Figura 13.



Figura 13 - Esquema utilizado durante os procedimentos experimentais.

Tabela 3 - Quantidade média e desvio padrão de alumínio utilizado para determinar a ordem da reação na temperatura de 338 K

Concentração de Ca(OH)_2 (M)	Quantidade de Alumínio (g)	Desvio-Padrão
0,75	0,0095	$\pm 0,00049$
1,0	0,0081	$\pm 0,00265$
1,25	0,0093	$\pm 0,00052$
1,50	0,0096	$\pm 0,00052$

Já para a determinação da Energia de Ativação aparente, foi fixada a concentração de Ca(OH)_2 em 1 M e variando a temperatura em 323, 338, 353 K, utilizando o mesmo esquema que anteriormente e a lei de Arrhenius em sua forma linearizada, expressa pela equação (34). Na Tabela 4, é apresentada a quantidade média de alumínio utilizada com seu respectivo desvio padrão em cada temperatura.

Tabela 4 - Quantidade média e desvio padrão de alumínio utilizada para determinar a constante de velocidade intrínseca e energia de ativação da reação

Temperatura (K)	Quantidade de Alumínio (g)	Desvio-Padrão
323	0,0079	$\pm 0,000889$
338	0,0081	$\pm 0,000265$
353	0,0083	$\pm 0,000200$

3.4 A Célula Combustível

Para projetar o reator, é preciso conhecer a quantidade de hidrogênio necessário para gerar determinada quantidade de energia. A presente monografia tem como objetivo suprir a demanda energética de uma residência e, segundo o Monitoramento de Minas e Energia (2019), o consumo médio de energia nas residências brasileiras, utilizando setembro de 2019 como mês base, é 151 kWh/mês. Assim, com o valor de energia estipulado, é possível calcular quantidade de hidrogênio e oxigênio requeridos para alimentar uma célula combustível do tipo polimérica (PEMFC).

As placas bipolares são de material compósito, sendo este de grafite com resina epóxi, permitindo a moldagem dos canais de fluxo, o qual é representado pela Figura 14. Os eletrodos escolhidos para o projeto são de difusão de gás, e as membranas (eletrólitos) de ácido sulfônico perfluoradas (Nafion®) devido à sua capacidade de operar em temperatura de

cerca de 80 °C com uma vida útil de 60.000 h. Desta forma, com a equação (40) determina-se a corrente necessária, considerando a diferença de potencial igual a 700 mV como encontrado na literatura e assumindo uma capacidade 100% acima da requerida.

A partir disso, é possível calcular a taxa de hidrogênio consumida com a equação (41), assim como a quantidade de oxigênio requerida, com a equação (43). É escolhido utilizar oxigênio puro, pois o subproduto da célula combustível é água pura, não necessitando de nenhum outro processo de purificação posterior. Os mols e massa de hidrogênio liberados para gerar 1 Ampère serão calculados a partir da equação (38) e (39), e posteriormente calculados para a quantidade de corrente requerida.

Considerando uma densidade de corrente de 400 mA.cm⁻², a área, a quantidade de células e de pilhas podem ser calculadas a partir das equações (45), (46) e (47) na devida ordem, fixando a área de cada célula em 100 cm² e dispostas em paralelo dentro da pilha.

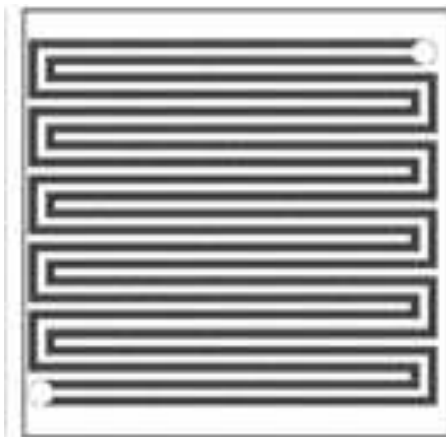


Figura 14 - Canais de Fluxo escolhidos para o projeto

3.5 O Reator

A partir do número de mols de hidrogênio requeridos, o reator de vidro é projetado. O modelo de núcleo não reagido com redução do tamanho de partícula é considerado para o cálculo da taxa com a reação química sendo a etapa limitante do processo, considerando a utilização de coordenadas cartesianas. A constante de velocidade empregada nos cálculos será referente a obtida para Ca(OH)₂, na concentração de 1,0 M, na temperatura de 65 °C. A partir da constante de velocidade é obtido o tempo de residência (τ), o qual é representado pela equação (17). São empregadas as equações (50) a (53), retiradas de Fogler (2009), sendo que a equação (51) é utilizada pois o volume reacional varia com o progresso da reação. A

concentração é dada pela densidade calculada a partir da massa e volume das amostras, dividido pela massa molar do alumínio. Para a taxa de reação são utilizados os parâmetros cinéticos definidos experimentalmente, tais como a ordem de reação e a constante de velocidade. A vazão molar inicial da espécie A é calculada a partir da quantidade de hidrogênio requerida na célula combustível. Como a quantidade de álcali pode ser estimada em função da relação estequiométrica, o volume do reator pode ser obtido a partir da equação (53).

$$C_A = C_{A0} \left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \right) \quad (50)$$

$$\varepsilon_A = \frac{y_{A0}}{a} (e + d - a - b - c) \quad (51)$$

$$(-r_A) = k_{exp} C_A^n \quad (52)$$

$$V = \frac{F_{A0} X}{(-r_A)} \quad (53)$$

Onde:

F_{A0} = vazão molar inicial da espécie A, gmol.s^{-1}

V = volume, L

r_A = taxa de reação, $\text{gmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

C_{A0} = concentração inicial da espécie A, gmol.L^{-1}

C_A = concentração final da espécie A, gmol.L^{-1}

X_A = conversão da espécie A

k_{exp} = constante de velocidade experimental, s^{-1} .

ε_A = fator de expansão

y_{A0} = fração molar da espécie A

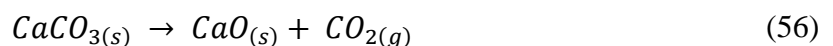
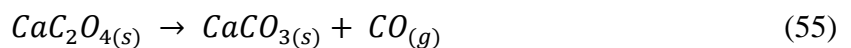
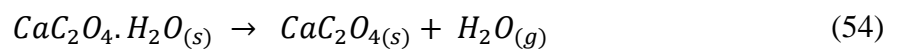
a, b, c, d e e = coeficientes estequiométricos das espécies A, B, C, D e E.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resultados da Casca de Ovo

4.1.1 Análise Termogravimétrica

As análise de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) (Figura 15) identificaram três eventos de perda de massa, ambos representando a decomposição térmica do oxalato de cálcio. O primeiro evento ocorre com temperaturas entre 25 e 100 °C, que é atribuído à perda de umidade da casca de ovo, representado pela equação (54), onde foi identificada uma variação de aproximadamente $\Delta m_1 = 0,14\%$, indicando pouca umidade na casca de ovo. O segundo evento ocorre em $T = 498$ °C, com a eliminação de CO e formação de CaCO_3 , conforme a equação (55), resultando em uma variação de massa de $\Delta m_2 = 3,22\%$. Essa variação se dá pelo método de moagem empregado, sendo perdida parte da fração orgânica. Já o terceiro evento de perda de massa ocorre em $T = 757$ °C, sendo este a decomposição térmica de CaCO_3 e resultando em CaO, como na equação (56), com uma variação de massa $\Delta m_3 = 42,98\%$. Ao final do processo, apenas 55,54% restou da quantidade inicial da amostra. E assim, foi possível determinar a temperatura de calcinação a ser utilizada, sendo ela igual a 800 °C.



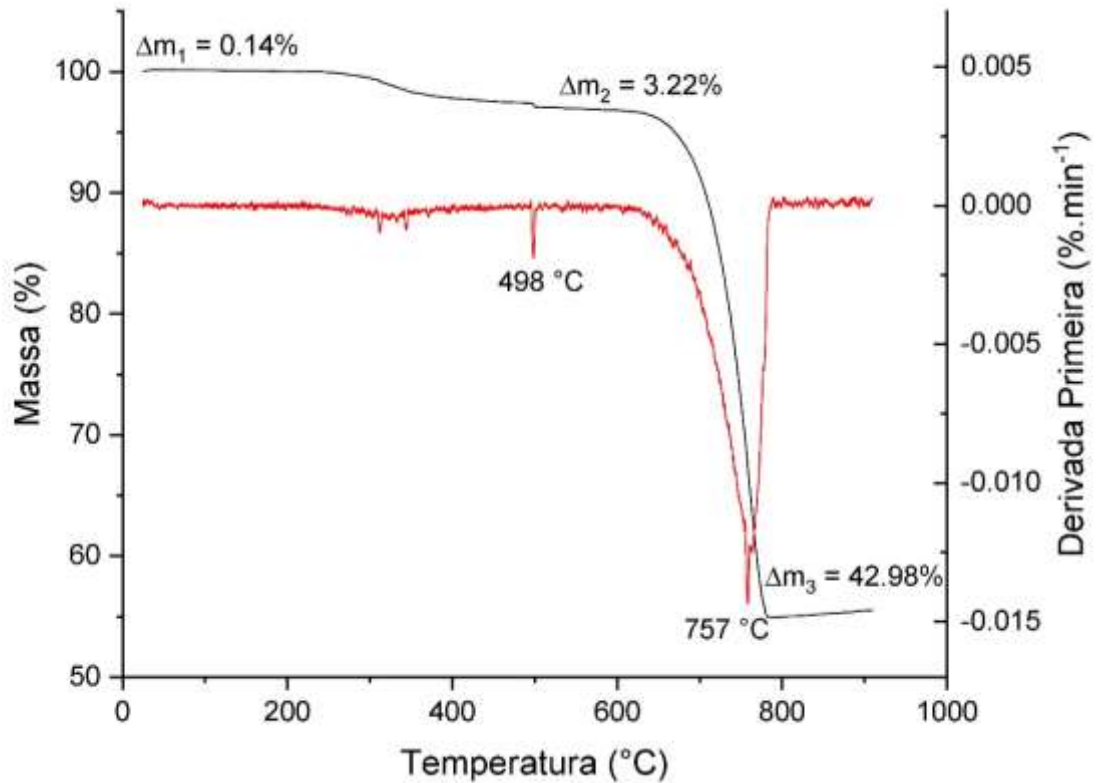


Figura 15 - TGA e DTG da casca de ovo

Rodrigues & Ávila (2017) caracterizaram cascas de ovos de galinha, encontrando também três eventos de perda de massa, sendo o primeiro também entre 25 e 100 °C, com $\Delta m_1 = 1,02\%$, o segundo, em $T = 568\text{ °C}$, com $\Delta m_2 = 7,68\%$, e o terceiro com $\Delta m_3 = 39,47\%$, entre 749 e 800 °C. Encontraram também uma variação acentuada no intervalo de temperatura 250 a 600 °C, devido a decomposição da matéria orgânica. Já Vieira *et al* (2017), ao realizar o TGA, encontrou a temperatura do terceiro evento de perda de massa próximo de 805 °C, tendo observado a mesma variação acentuada no intervalo de temperatura entre 200 a 600 °C.

4.1.2 Análise de Difração de Raios-X

A Figura 16 representa o resultado da análise de Difração de Raios-X do óxido de cálcio obtido da calcinação das cascas de ovos. Os picos encontrados para CaO incluem $2\theta = 32,1^\circ, 37,5^\circ, 54,2^\circ$ e $64,3^\circ$, sendo o principal igual em $2\theta = 37,5^\circ$. Foram encontrados os picos $2\theta = 17,9^\circ, 47,1^\circ, 50,75^\circ, 59,25^\circ, 62,7^\circ$ e $71,65^\circ$ para hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$),

causada por umidade presente na amostra, possivelmente devido ao armazenamento. A estrutura ortorrômbica foi observada para o pó de CaO.

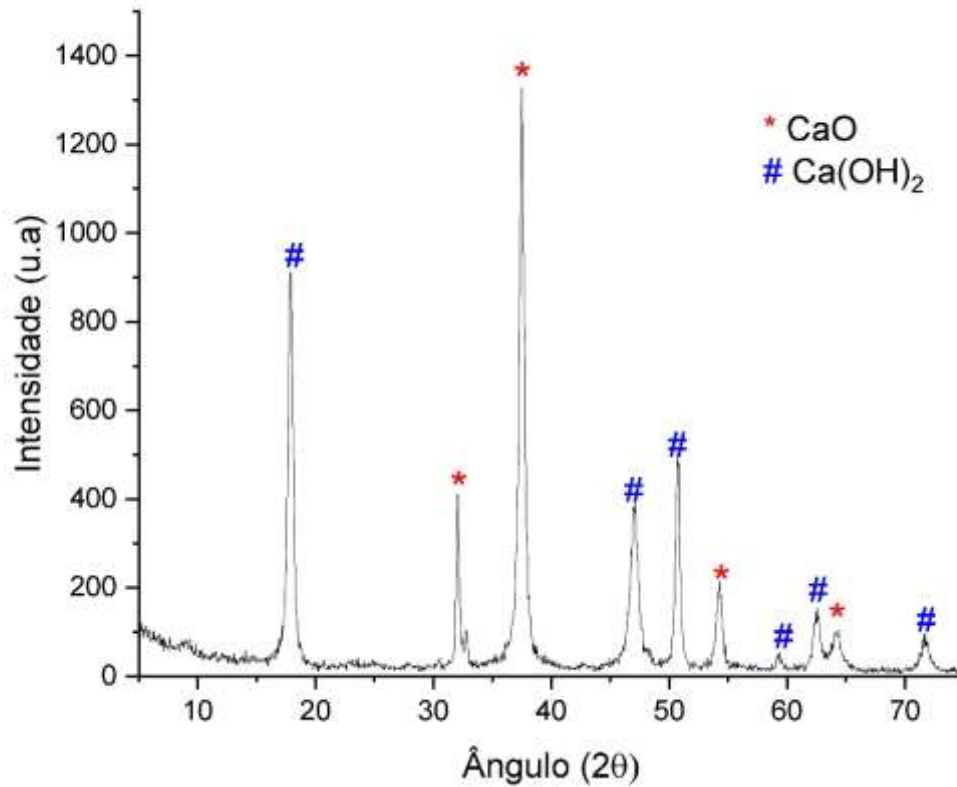


Figura 16 – Difratograma para a amostra do óxido de cálcio obtido da calcinação das cascas de ovos.

Pinto *et al* (2021) realizou a análise de Difração de Raios X (DRX) em quatro temperaturas diferentes, sendo elas 600, 700, 800 e 900 °C, com o objetivo de avaliar a presença de óxido de cálcio, carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio durante o processo de calcinação da casca de ovo. Nas temperaturas de 800 e 900 °C foi detectada apenas a presença de óxido de cálcio, sendo que o pico principal para ambos foi de $2\theta = 37,36^\circ$. Já Jalu *et al* (2021) realizou essa mesma análise em nanopartículas de CaO, também obtidas da calcinação de cascas de ovos, e seu pico principal foi de $2\theta = 37,45^\circ$. A partir do padrão de picos resultante da análise, concluiu que as nanopartículas possuíam uma boa natureza policristalina. Nadem *et al* (2021) obteve uma estrutura cristal cúbica, com o pico principal $2\theta = 37,39^\circ$, para o óxido de cálcio também obtido de cascas de ovos.

4.1.3 Hidróxido de Cálcio

Na Figura 17 é apresentado o hidróxido de cálcio obtido a partir da reação explícita na equação (10). A partir disso, foram obtidas soluções de hidróxido de cálcio em diferentes concentrações, como mostra a Tabela 5, e posteriormente utilizados como catalisador. Na Tabela 6 constam os resultados das titulações realizadas com HCl 1 M. A Figura 18 apresenta antes e depois da titulação, onde observa-se a mudança de coloração de rosa para transparente com a formação de um precipitado (CaCl_2).



Figura 17 - Hidróxido de cálcio obtido da hidratação do óxido de cálcio

Tabela 5 - Soluções de Hidróxido de cálcio em diferentes concentrações.

Concentração de Hidróxido de Cálcio (mol.L^{-1})	Quantidades de Hidróxido de Cálcio (g)	Quantidade de água (mL)
0,75	2,779	50 mL
1,00	3,705	50 mL
1,25	4,632	50 mL
1,50	5,558	50 mL

Tabela 6 - Titulação do Hidróxido de Cálcio 1 M

Volume da solução de Ca(OH)_2	Volume de HCl (mL)	Concentração da Solução (mol.L^{-1})	Fator de Correção
15	18,7	1,247	1,247
13	11,5	0,8846	0,884615
14	17,7	1,264	1,264286
	Média	1,132	



Figura 18 - (a) Antes da titulação utilizando Hidróxido de cálcio 1 M e (b) Depois da titulação

4.2 Análise da Corrosão do Alumínio

Na Figura 19 tem-se a reação de corrosão de amostras de latas de alumínio na temperatura de 12 °C, formando hidrogênio. Já a Figura 20 mostra a corrosão em 30 min (Fig. 20 (a)), 1 h (Fig. 20 (b)), 2 h (Fig. 20 (c)), 3 h (Fig. 20 (d)), 4 h (Fig. 20 (e)), 5 h Fig. 20 (f)), 6 h (Fig. 20 (g)), 7 h (Fig. 20 (h)) e 8 h (Fig. 20 (i)). Essa Figura possibilita o acompanhamento da progressão da reação com o tempo e, na Figura 21, observa-se a formação de camadas de catalisador, água e camada de cinzas incrustadas na superfície das amostras, as quais se dissipavam parcialmente com agitação das amostras.



Figura 19 - Reação de formação de hidrogênio.

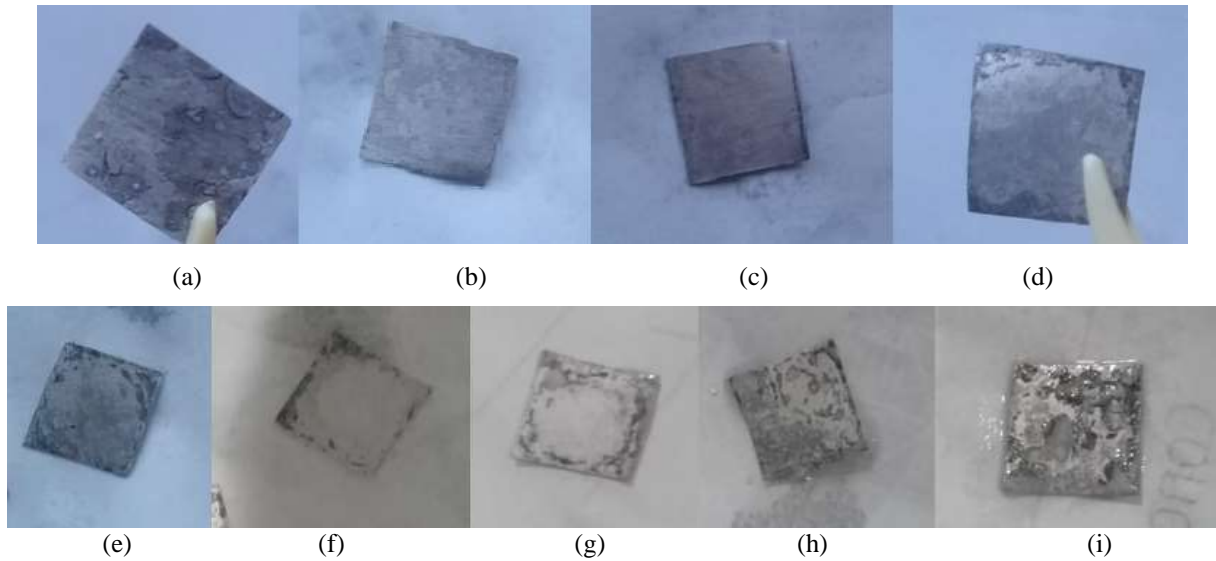


Figura 20 - Corrosão do alumínio ao longo do tempo, sendo (a) 30 min, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 3 h, (e) 4 h, (f) 5 h, (g) 6 h, (h) 7 h e (i) 8 h.

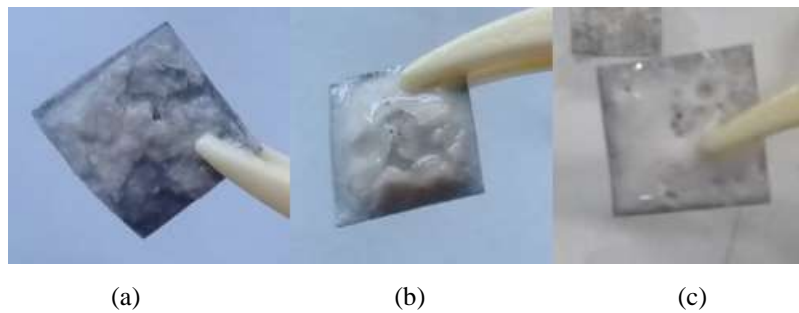


Figura 21 - Formação de camada (a) 3 h de reação, (b) 4 h de reação, (c) 8 h de reação, com agitação.

Com relação à composição das latas de alumínio, Verran *et al* (2005) utilizou o corpo de latas de alumínio de liga 3004, detectando 0,3 % Silício, 0,7 % de Ferro, 1,0 a 1,5 % de Manganês, 0,8 a 1,3 % de Magnésio, 0,25 % de Zinco, 0,15 % de outros componentes e cerca de 95,8 % de Alumínio. Já Kremser *et al* (2021), utilizou latas de alumínio com cerca de 95,6 a 98,2 % de Alumínio, 1,0 a 1,5 % de Manganês e 0,8 a 1,3% de Magnésio.

4.3 Parâmetros Cinéticos da Reação

4.3.1 Ordem de Reação

Nas Tabelas 7, 8, 9 e 10 estão contidos os dados obtidos a partir dos experimentos para determinar a ordem de reação a 65 °C, para concentrações de Ca(OH)_2 em 0,75 M, 1,0 M, 1,25 M e 1,5 M, respectivamente. As informações representadas englobam o tempo em que o processo ocorreu em minutos, a média de hidrogênio formado em mL, a taxa em $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a conversão, e os valores de velocidade experimental com reação (k_{exp}) como etapa limitante e transferência de massa (k_{tm}) como etapa limitante.

Tabela 7 - Dados obtidos para 0,75 M a 65 °C.

Tempo (min)	Média de H_2 formado (mL)	Taxa ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	x	$k_{exp}\cdot t = x$	$k_{tm}\cdot t = x^2$
5	0,933	0,1867	0,0633	0,0633	
10	1,933	0,2000	0,1312	0,1312	
15	2,533	0,1200	0,1719	0,1719	
20	3,000	0,0933	0,2035	0,2035	
25	3,600	0,1200	0,2443	0,2443	0,0597
30	4,167	0,1133	0,2827	0,2827	0,0799
35	4,700	0,1067	0,3189	0,3189	0,1017
40	5,200	0,1000	0,3528	0,3528	0,1245
45	5,533	0,0667	0,3754	0,3754	0,1409
50	5,867	0,0667	0,3980	0,3980	0,1584
55	6,000	0,0267	0,4071	0,4071	0,1657
60	6,067	0,0133	0,4116	0,4116	0,1694
65	6,100	0,0067	0,4139	0,4139	0,1713
70	6,200	0,0200	0,4207	0,4207	0,1770
75	6,200	0,0000	0,4207	0,4207	0,1770

Tabela 8 - Dados obtidos para 1 M a 65 °C.

Tempo (min)	Média de H ₂ formado (mL)	Taxa (mL.min ⁻¹)	x	$k_{exp}.t = x$	$k_{tm}.t = x^2$
5	1,000	0,2000	0,0801	0,0801	
10	1,700	0,1400	0,1362	0,1362	
15	2,300	0,1200	0,1843	0,1843	
20	2,900	0,1200	0,2324	0,2324	
25	3,600	0,1400	0,2885	0,2885	0,0832
30	4,233	0,1267	0,3392	0,3392	0,1151
35	4,600	0,0733	0,3686	0,3686	0,1359
40	4,700	0,0200	0,3766	0,3766	0,1419
45	4,900	0,0400	0,3927	0,3927	0,1542
50	4,900	0,0000	0,3927	0,3927	0,1542
60	5,000	0,0100	0,4007	0,4007	0,1605
75	5,000	0,0000	0,4007	0,4007	0,1605
80	5,000	0,0000	0,4007	0,4007	0,1605

Tabela 9 - Dados obtidos para 1,25 M a 65 °C.

Tempo (min)	Média de H ₂ formado (mL)	Taxa (mL.min ⁻¹)	x	$k_{exp}.t = x$	$k_{tm}.t = x^2$
5	0,700	0,1400	0,0489	0,0489	
10	1,700	0,2000	0,1187	0,1187	
15	2,400	0,1400	0,1675	0,1675	
20	3,200	0,1600	0,2233	0,2233	
25	3,900	0,1400	0,2722	0,2722	0,0741
30	4,500	0,1200	0,3141	0,3141	0,0986
35	4,800	0,0600	0,3350	0,3350	0,1122
40	5,000	0,0400	0,3490	0,3490	0,1218
45	5,100	0,0200	0,3560	0,3560	0,1267
50	5,200	0,0200	0,3629	0,3629	0,1317
55	5,300	0,0200	0,3699	0,3699	0,1368
60	5,400	0,0200	0,3769	0,3769	0,1420
65	5,400	0,0000	0,3769	0,3769	0,1420

Tabela 10 - Dados obtidos para 1,5 M a 65 °C.

Tempo (min)	Média de H ₂ formado (mL)	Taxa (mL.min ⁻¹)	x	$k_{exp}.t = x$	$k_{tm}.t = x^2$
5	0,750	0,1500	0,0507	0,0507	
10	2,100	0,2700	0,1420	0,1420	
15	2,950	0,1700	0,1995	0,1995	
20	3,900	0,1900	0,2637	0,2637	
25	4,250	0,0700	0,2874	0,2874	0,0826
30	4,850	0,1200	0,3279	0,3279	0,1075
35	5,150	0,0600	0,3482	0,3482	0,1212
40	5,300	0,0300	0,3584	0,3584	0,1284
45	5,500	0,0400	0,3719	0,3719	0,1383
50	5,550	0,0100	0,3753	0,3753	0,1408
55	5,550	0,0000	0,3753	0,3753	0,1408
60	5,550	0,0000	0,3753	0,3753	0,1408
65	5,550	0,0000	0,3753	0,3753	0,1408

A partir disso, foram construídos gráficos que estão representados pelas Figuras 22, 23, 24 e 25 sendo elas para 0,75 M, 1,0 M, 1,25 M e 1,5 M, respectivamente. Neles estão plotados o volume de hidrogênio normalizado versus tempo (min), e a conversão (x) versus tempo (min). Com isso, é possível obter a regressão linear da secção onde a reação é etapa limitante e da secção em que a transferência de massa é a etapa limitante, resultando em um coeficiente linear equivalente a velocidade experimental da reação. Para a linearização, foi desconsiderado o primeiro ponto, em 5 min, pois a camada de alumina ainda estava sendo removida, o que influenciou no tempo e taxa. O ponto final foi considerado como aquele em que a taxa apresenta uma queda brusca, onde a transferência de massa passa a ser limitante. Na Tabela 11 estão as constantes de velocidades obtidas graficamente e os valores de R². As eficiências para as concentrações de Ca(OH)₂ de 0,75, 1,0, 1,25 e 1,5 M foram de 42%, 40,1%, 38% e 37% respectivamente, podendo observar uma redução na eficiência com o aumento da concentração. Nota-se também que a etapa em que a reação química é limitante ocorre mais rápido com o aumento da concentração, sendo que para 0,75 M essa etapa é finalizada em 55 min, em 1,0 M, termina em 40 min, para 1,25 M, 25 min e 1,50 M, termina em 20 min. Assim é demonstrada a influência da concentração do catalisador na reação de corrosão do alumínio.

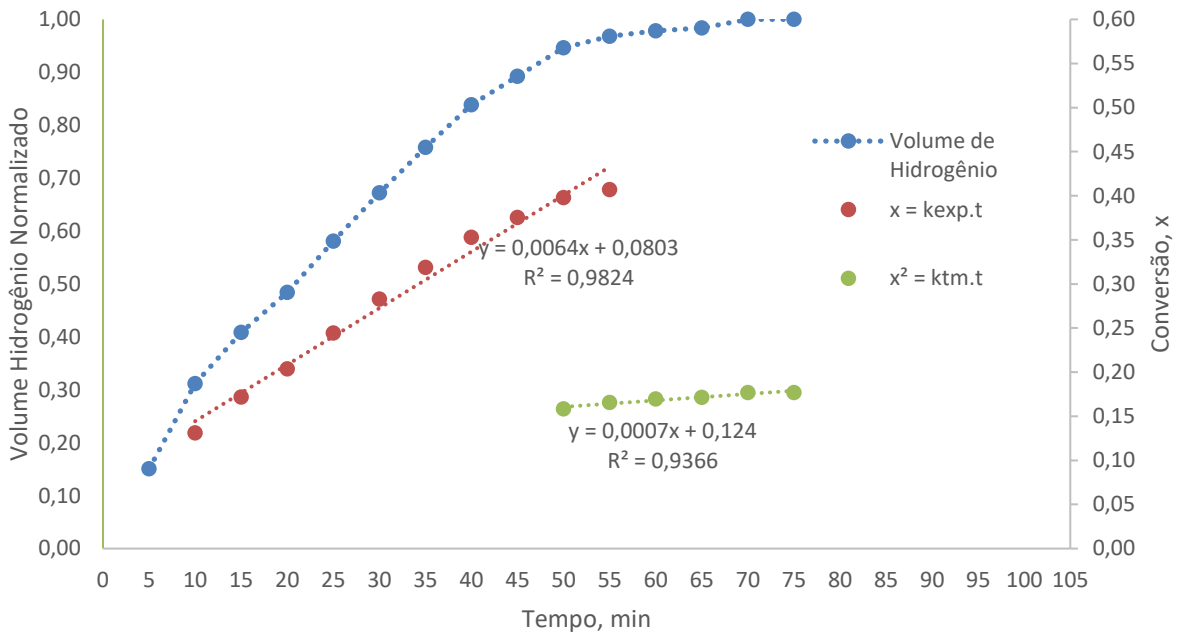


Figura 22 - Volume de Hidrogênio Normalizado versus Tempo (min) e Conversão (x) versus Tempo (min) para 0,75 M.

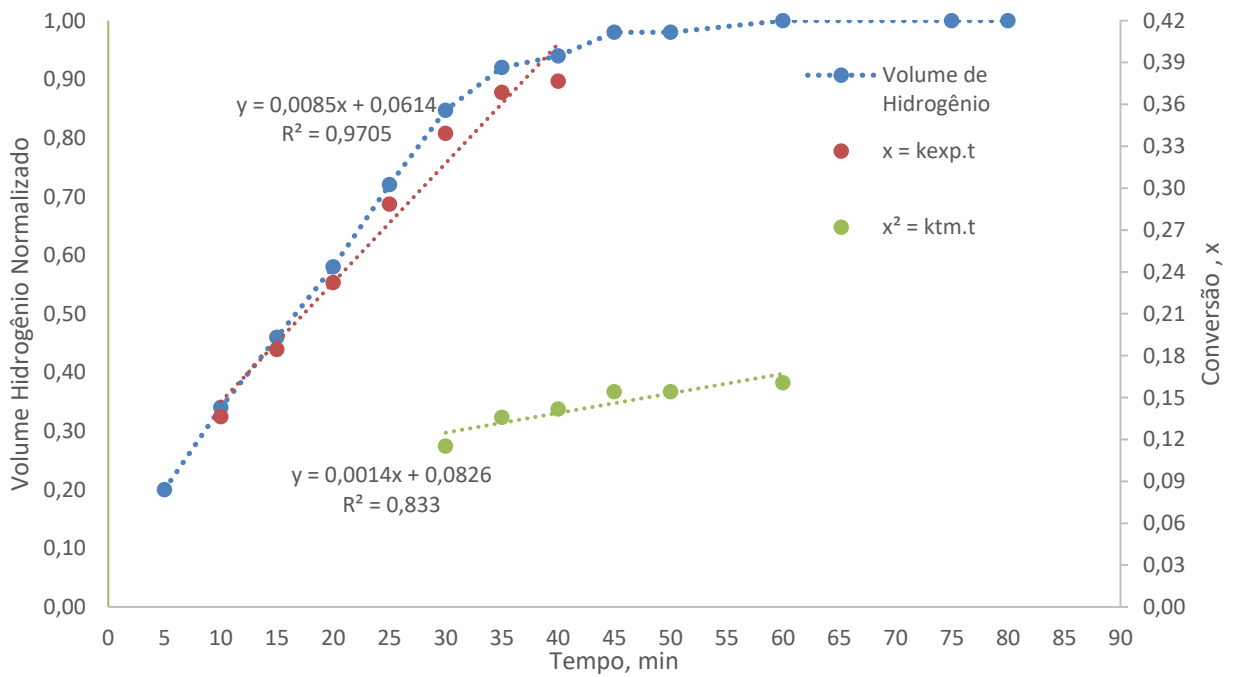


Figura 23 - Volume de Hidrogênio Normalizado versus Tempo (min) e Conversão (x) versus Tempo (min) para 1,0 M.

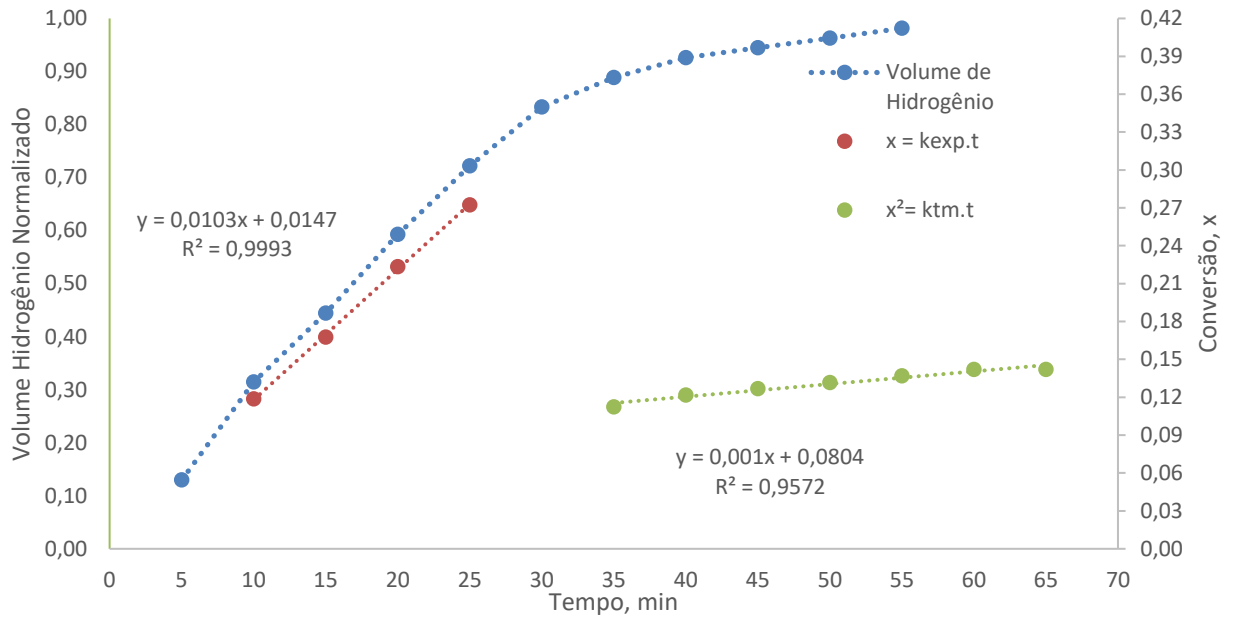


Figura 24 - Volume de Hidrogênio Normalizado versus Tempo (min) e Conversão (x) versus Tempo (min) para 1,25 M.

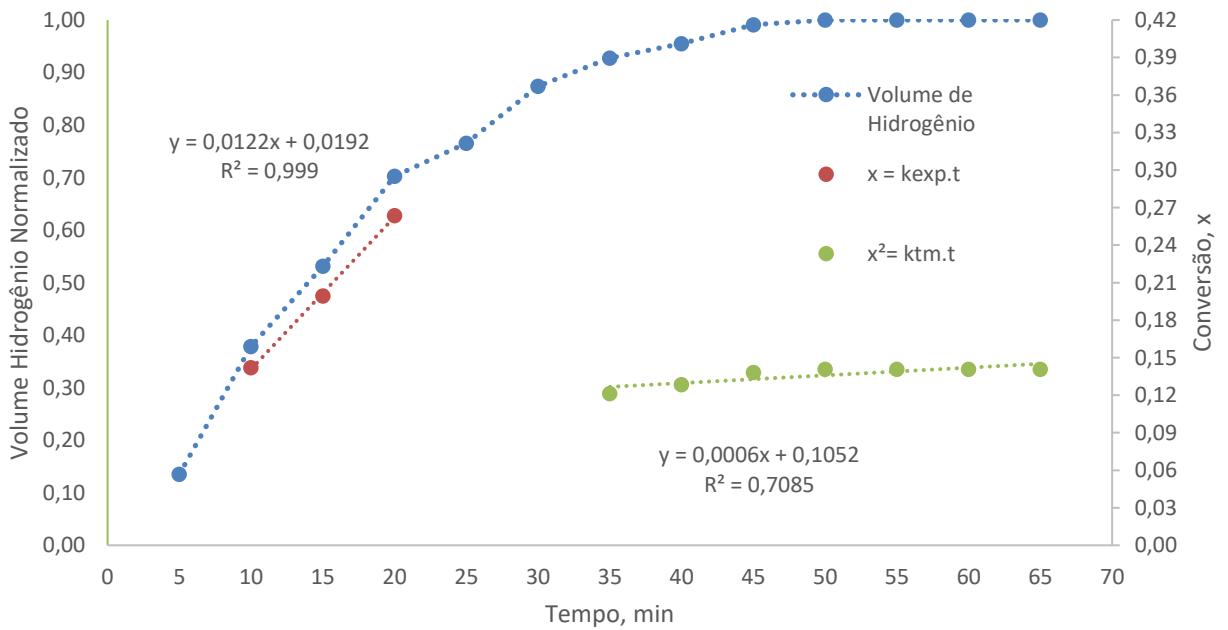


Figura 25 - Volume de Hidrogênio Normalizado versus Tempo (min) e Conversão (x) versus Tempo (min) para 1,50 M.

Tabela 11- Valores de constante de velocidade experimental e R²

Concentração Ca(OH) ₂ , M	k_{exp}	R ²	k_{tm}	R ²
0,75	0,0064	0,9824	0,0007	0,9366
1,0	0,0085	0,9705	0,0014	0,8330
1,25	0,0103	0,9993	0,0010	0,9572
1,5	0,0122	0,9990	0,0006	0,7085

Para obter a ordem de reação, foi plotada o logaritmo da constante de velocidade experimental obtida versus logaritmo das concentrações, como mostra a Figura 26. A partir de sua regressão linear, têm-se a ordem de reação igual a 0,9258, aproximadamente 1, com R^2 de 0,9992. Assim, é estabelecido que as unidades das constantes de velocidades experimentais são em min^{-1} .

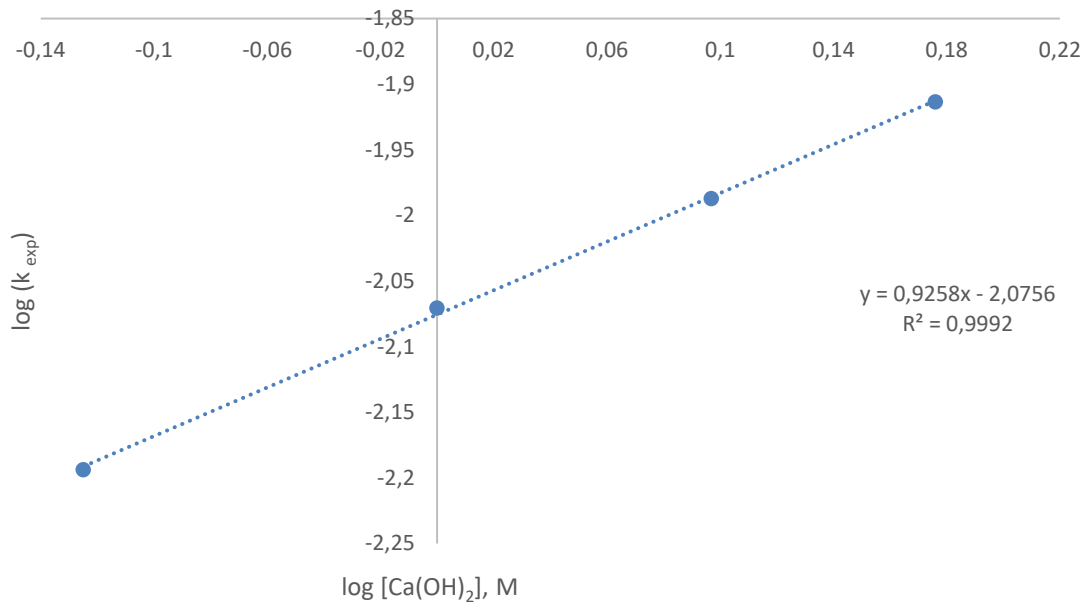


Figura 26 - $\log k_{\text{exp}}$ versus \log Concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Soler *et al* (2009) também obteve ordem de reação aproximadamente 1,0, com $R^2 = 0,98$, utilizando hidróxido de sódio como catalisador, com $T = 348 \text{ K}$. Porciúncula (2013) também obteve ordem de reação aproximadamente igual a 1, variando a concentração de hidróxido de sódio e de hidróxido de potássio, realizando os experimentos em temperaturas de 295 a 345 K.

A Figura 27 representa as taxas, em $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, versus o tempo, em min, para as concentrações de 0,75, 1,25 e 1,50 M. Para todas as concentrações, observa-se em $t = 10 \text{ min}$, uma taxa superior a taxa em $t = 5 \text{ min}$. Isso se deve à corrosão da camada passivadora de alumina ainda nos primeiros 5 min de reação. Já em $t = 10 \text{ min}$, observa-se a maior taxa de reação, sendo ela reduzida a partir de $t = 15 \text{ min}$, até que a taxa seja igual a 0.

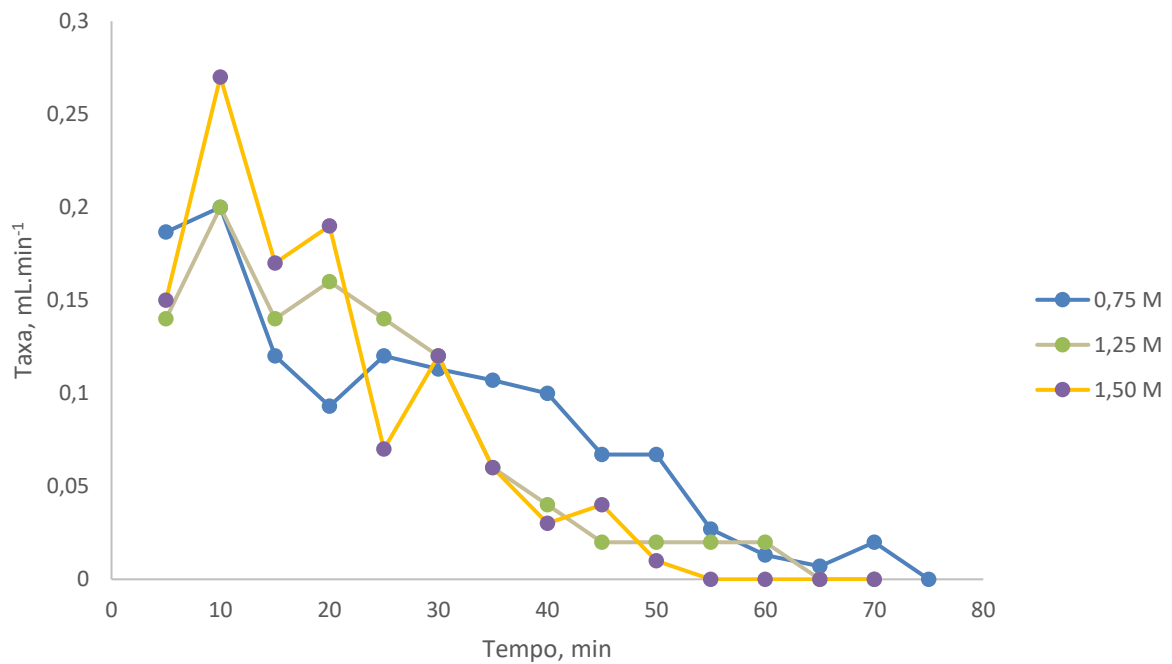


Figura 27 - Tempo (min) versus taxas (mL.min⁻¹) variando a concentração da base.

4.3.2 Energia de Ativação

As Tabelas 12 e 13 apresentam os dados obtidos experimentalmente deixando a concentração de Ca(OH)_2 constante e variando a temperatura em 50 e 80 °C. Os dados demonstrados nas Tabelas incluem tempo, em min⁻¹, a média de hidrogênio formado, em mL, a taxa de formação de hidrogênio, em mL.min⁻¹, a conversão, e a conversão para obter k_{exp} e k_{tm} graficamente. Já as Figuras 28 e 29 representam o volume de hidrogênio normalizado versus o tempo, a conversão versus o tempo para k_{exp} e a conversão versus o tempo para k_{tm} . Para a realização da regressão linear, foi empregada a mesma seleção de pontos descrita anteriormente. As eficiências das reações para as temperaturas de 50 e 85 °C foram de 49% e 37,6% respectivamente. Com exceção da temperatura de 50 °C, todas as eficiências foram entre 37 e 42%. Observa-se a influência da temperatura na etapa de reação química como limitante, sendo que em 50 °C a reação termina em 70 min, em 65 °C, a reação é finalizada em 40 min e em 85 °C, o final da reação é em 25 min.

Tabela 12 - Dados obtidos para T = 50 °C.

Tempo (min)	Média de H ₂ formado (mL)	Taxa (mL.min ⁻¹)	x	$k_{exp \cdot t} = x$	$k_{tm \cdot t} = x^2$
5	0,5000	0,1000	0,0430	0,0430	
10	1,0000	0,1000	0,0860	0,0860	
15	1,5000	0,1000	0,1290	0,1290	
20	2,4000	0,1800	0,2063	0,2063	
25	2,9000	0,1000	0,2493	0,2493	
30	3,4000	0,1000	0,2923	0,2923	0,0855
35	3,8000	0,0800	0,3267	0,3267	0,1067
40	4,4500	0,1300	0,3826	0,3826	0,1464
45	4,8333	0,0767	0,4156	0,4156	0,1727
60	5,3333	0,0333	0,4586		0,2103
70	5,4000	0,0067	0,4643		0,2156
85	5,5000	0,0067	0,4729		0,2236
90	5,6667	0,0333	0,4872		0,2374

Tabela 13 - Dados obtidos para T = 80 °C.

Tempo (min)	Média de H ₂ formado (mL)	Taxa (mL.min ⁻¹)	x	$k_{exp \cdot t} = x$	$k_{tm \cdot t} = x^2$
5	1,200	0,2400	0,0902	0,0902	
10	2,600	0,2800	0,1955	0,1955	
15	3,367	0,1533	0,2531	0,2531	
20	4,200	0,1667	0,3158	0,3158	0,0997
25	4,900	0,1400	0,3684	0,3684	0,1357
35	5,000	0,0100	0,3759		0,1413
40	5,000	0,0000	0,3759		0,1413
45	5,000	0,0000	0,3759		0,1413
50	5,000	0,0000	0,3759		0,1413

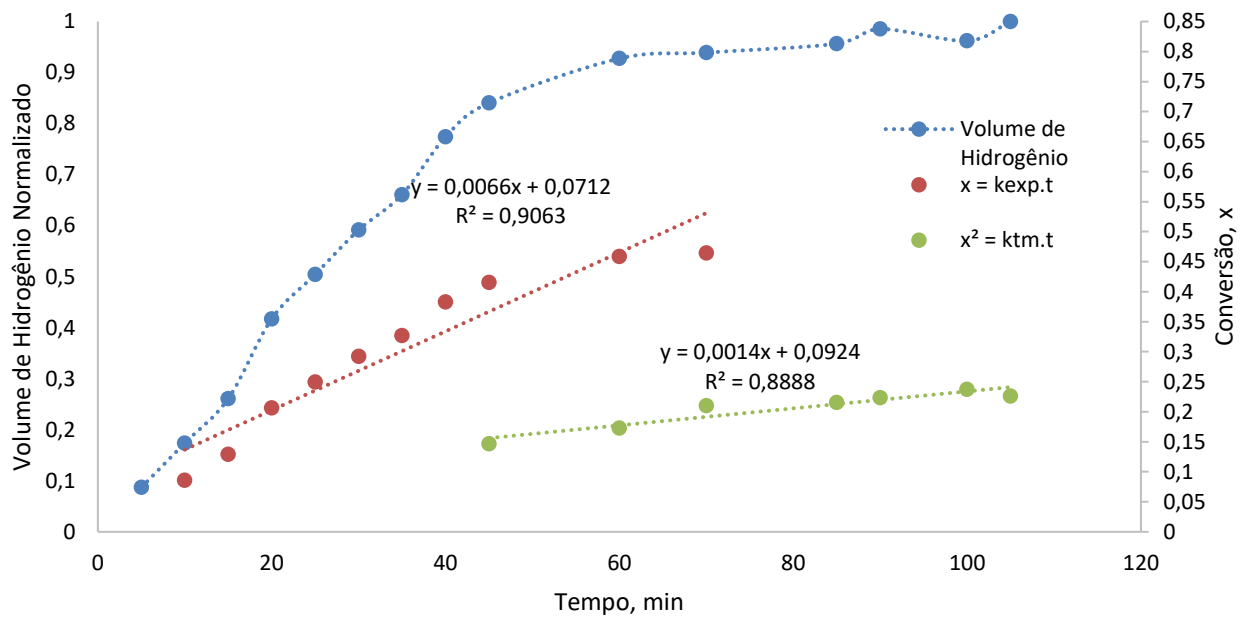


Figura 28 – Volume de hidrogênio normalizado versus o tempo (min) e Conversão versus tempo (min) para $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

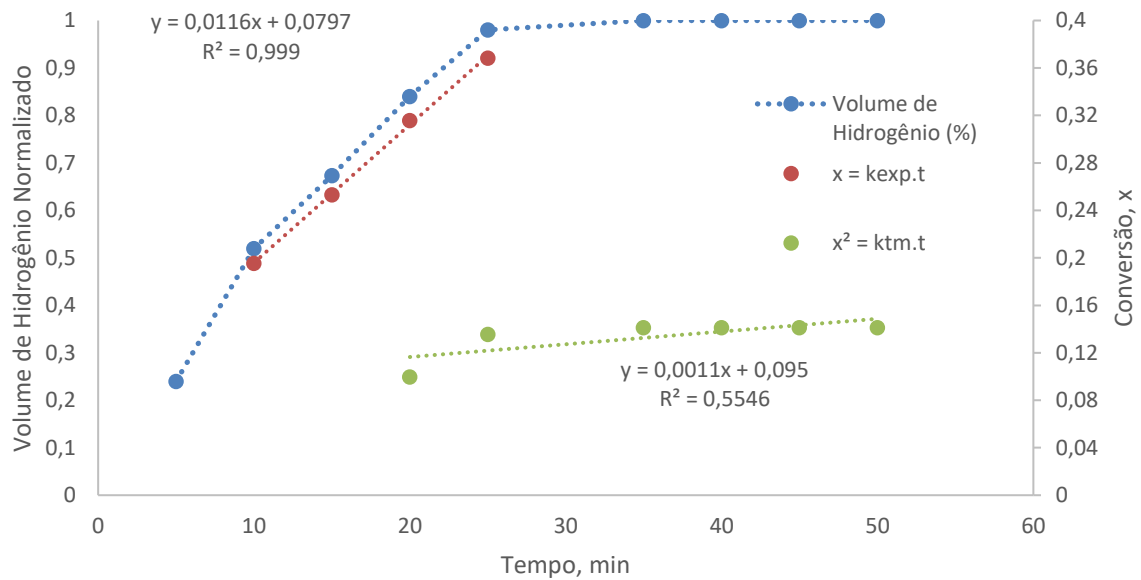


Figura 29 – Volume de hidrogênio normalizado versus tempo (min) e Conversão versus tempo (min) para $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A Tabela 14 reúne os valores de k_{exp} e k_{tm} em min^{-1} obtidos graficamente, nas temperaturas 50, 65 e 80 $^{\circ}\text{C}$, assim como os valores de R^2 . Já na Tabela 15, os valores de temperatura são convertidos para K, a fim de serem utilizados na equação de Arrhenius

linearizada, equação (34), a qual é comparada com a regressão linear obtida ao plotar $\ln k_{exp}$ versus $1000.T^{-1}$ em K^{-1} , como demonstrado na Figura 30. Assim, é possível obter a energia de ativação da reação em $J.mol^{-1}$ e a velocidade aparente da reação, em min^{-1} . Considerando a constante dos gases R igual a $8,314462 J.mol^{-1}.K^{-1}$ e comparando com a equação encontrada, a qual apresentou R^2 de 0,9928, uma energia de ativação de $17,80 kJ.mol^{-1}$ é encontrada, enquanto que o fator de frequência resultou em $4,904 min^{-1}$.

Tabela 14 - Valores de k_{exp} , k_{tm} em min^{-1} e R^2 em diferentes temperaturas

Temperatura ($^{\circ}C$)	k_{exp}	R^2	k_{tm}	R^2
50	0,0066	0,9063	0,0014	0,8888
65	0,0085	0,9705	0,0007	0,6685
80	0,0116	0,9990	0,0011	0,5546

Tabela 15 - Dados utilizados para determinação da energia de ativação.

T (K)	$\ln k_{exp}$	$1000.T^{-1}$ (K^{-1})
323,15	-5,021	3,095
338,15	-4,768	2,957
353,15	-4,457	2,832

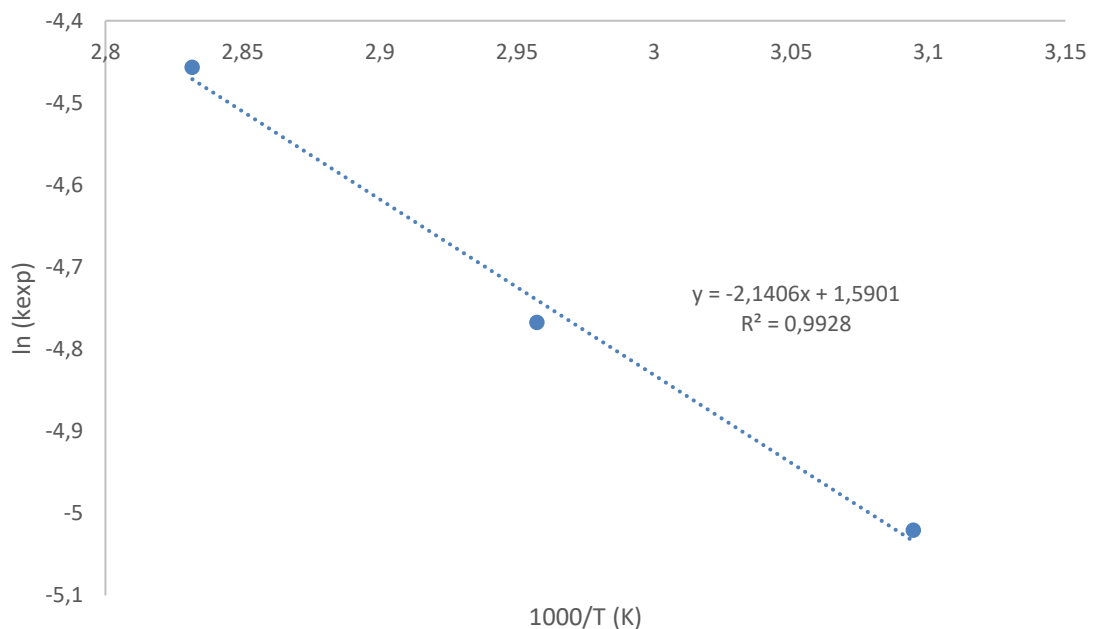


Figura 30 - $\ln k_{exp}$ versus $1000/T$ (K^{-1})

A Tabela 16 mostra os valores de Energia de Ativação obtidos por diversos autores, com diversos catalisadores e em diferentes temperaturas e concentrações. Observa-se que a

Energia de Ativação obtida é menor do que os valores encontrados na literatura, entretanto, ressalta-se que os formatos empregados por cada autor foram diferentes, assim como as concentrações da base. Ao comparar Wang *et al* (2012) e Porciúncula (2013), que utilizaram os mesmos álcalis e mesmas concentrações, mudando apenas o formato, nota-se que a energia de ativação de Porciúncula (2013) para NaOH 1,0 M é cerca de 20% maior do que de Wang *et al* (2012). Enquanto que para o KOH 1,0 M, a energia de ativação para o formato de folhas é cerca de 35% maior do que o pó. A influência do formato do alumínio para esses casos faz sentido, pois quanto maior a área de contato, maior a probabilidade de choques entre as moléculas, resultando em menor energia para que a reação seja iniciada. Percebe-se também que, com menores concentrações da base, é obtido maior resultado de energia de ativação, como por exemplo em Soler *et al* (2009), que obteve cerca de 46% superior à de Porciúncula (2013) e 57% superior que Wang *et al* (2012). Já Liu *et al* (2018) foi cerca de 5% a mais do que o autor, empregando uma concentração de álcali aproximadamente 94% menor. Isso pode ser devido à utilização de latas de alumínio recicladas, que possuem tinta em sua superfície, reduzindo a quantidade de choques entre moléculas se esta não for devidamente removida.

Tabela 16 - Valores de Energia de Ativação aparente de diversos autores.

Autor	Formato do Alumínio	Catalisador	Concentração (M)	E (kJ.mol ⁻¹)
O autor (2021)	Quadrados de 0,157 mm de espessura	Ca(OH) ₂	1,0	17,80
Porciúncula (2013)	Folhas de 1 mm de espessura	NaOH	1,0	37,91
		KOH	1,0	40,73
Liu <i>et al</i> (2018)	Pó	Ca(OH) ₂	0,063	18,7
Wang <i>et al</i> (2012)	Pó	NaOH	1,0	30,29
	Pó	KOH	1,0	26,29
Soler <i>et al</i> (2009)	Pó	NaOH	0,49	71

4.4 Projeto da Célula Combustível

4.4.1 Correntes de Alimentação

Para o projeto da célula combustível, assim como para os reatores, se faz necessário calcular a quantidade de hidrogênio requerida para a energia de 151 kWh por mês, a qual foi utilizada em média pelas residências brasileiras no mês de setembro de 2019, segundo o Ministério de Minas e Energia. Assim, empregando a equação (38) e (39), têm-se a

quantidade de hidrogênio em mols e em quilogramas, respectivamente, por segundo e por Ampère, as quais resultaram em $5,182 \times 10^{-3} \text{ gmol.s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$ e $1,045 \times 10^{-5} \text{ kg.s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$.

Ao considerar que um mês possui 720 horas, e que a Potência requerida é a energia dividida pelo tempo, têm-se:

$$P = \frac{E}{t} = \frac{151000 \text{ W} \cdot \text{h}}{720 \text{ h}} = 209,72 \text{ W}$$

Levando em conta a tensão de 700 mV, a qual é em geral determinada experimentalmente e, segundo a literatura, é a mais encontrada para células combustíveis poliméricas, é possível encontrar a corrente a partir da equação (40), resultando em 300 A. Visando a capacidade de funcionamento da célula 100% acima da requerida, multiplica-se a corrente calculada por 2, fazendo com que a corrente requerida seja igual a 600 A. Com a equação (41), encontra-se a quantidade de hidrogênio necessária, sendo igual a $6,259 \text{ g.s}^{-1}$ ou $3,105 \text{ gmol.s}^{-1}$. Já a quantidade de oxigênio é obtida a partir da equação (43) resultando em 50 g.s^{-1} ou $1,553 \text{ gmol.s}^{-1}$. Utilizando apenas oxigênio na corrente de alimentação da célula combustível, tem-se água pura como subproduto, a qual é utilizada em uma corrente de reciclo, na alimentação do reator. Segundo Appleby (1989), a quantidade de água produzida é igual a quantidade de hidrogênio consumida. Portanto, a reação gera $3,105 \text{ gmol.s}^{-1}$ de água na corrente de saída.

4.4.2 Dimensionamento da Célula Combustível Polimérica

Para o dimensionamento da célula combustível, deve-se considerar a densidade de corrente, sendo este parâmetro é determinado experimentalmente, assim como a tensão. Na literatura, este valor, em geral é igual a 400 mA.cm^{-2} para células combustíveis poliméricas. Assim, com a corrente, a densidade de corrente e a equação (45), têm-se uma área total de 1500 cm^2 .

Os pratos bipolares serão de grafite com resina epóxi, fabricados especificamente para esta célula combustível, com 10 cm de aresta e 100 cm^2 de área, resultando em um número de células igual a 15, a partir da equação (46). As células serão montadas em paralelo, em uma única pilha a fim de utilizar menos espaço.

4.6 Projeto do Reator Químico

A partir do dimensionamento da célula combustível, pode-se estabelecer que a quantidade de alumínio requerido é igual a $5,1752 \text{ gmol.s}^{-1}$. A concentração inicial do reagente limitante é igual a $38,63 \text{ gmol.L}^{-1}$, sendo esse cálculo realizado a partir da densidade média das amostras calculadas dividido pela massa molar do alumínio. Aplicando na equação (50), é obtida a concentração final do reagente, sendo essa igual a $31,98 \text{ gmol.L}^{-1}$, a qual é aplicada na equação (52), em conjunto com a constante de velocidade obtida experimentalmente para a concentração de Ca(OH)_2 1,0 M, a $65 \text{ }^\circ\text{C}$, igual a $0,000142 \text{ s}^{-1}$. Tendo definida a ordem de reação igual a 1, o valor da taxa de reação é igual a $0,004541 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. A conversão calculada é igual a 0,34, conforme a equação (20) e os dados experimentais obtidos para k_{exp} no tempo = 40 min, pois a partir desse tempo, a transferência de massa se torna a etapa limitante. Aplicando os valores resultantes na equação (53), tem-se o volume do reator igual a 373 L. O tempo de residência também é calculado, sendo igual a 7058,82 s. A Figura 31 demonstra o diagrama de blocos do processo. Um tanque de recuperação foi inserido para regenerar o catalisador, assim como o alumínio.

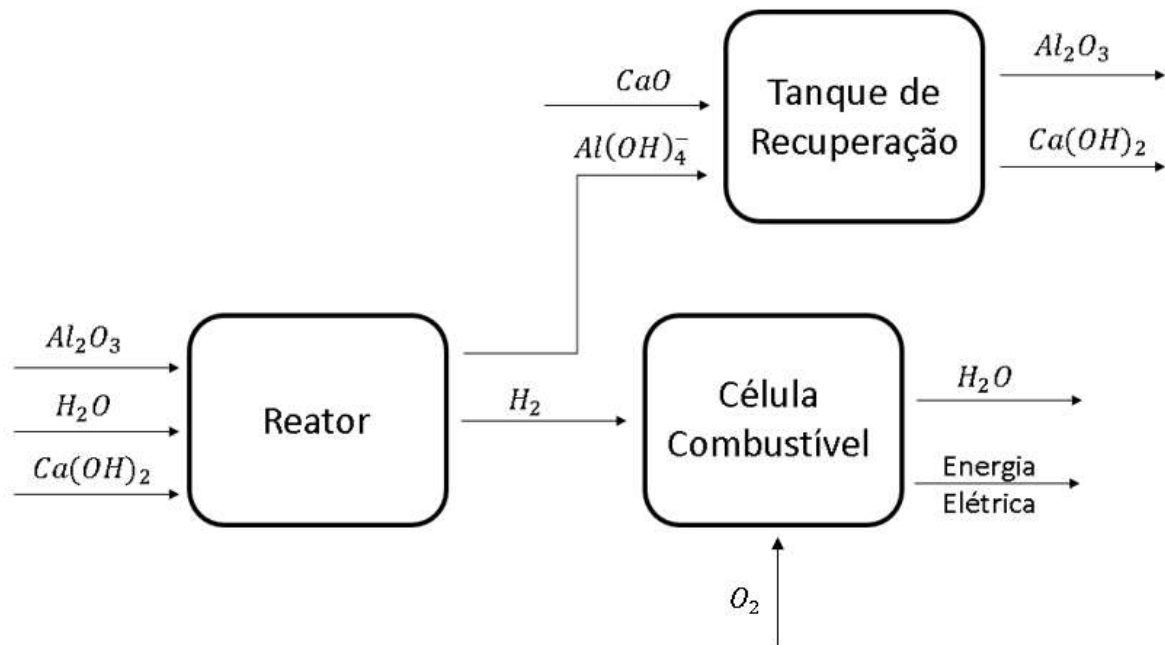


Figura 31 - Diagrama de blocos do processo.

5 CONCLUSÕES

Com este trabalho conclui-se que é possível empregar materiais recicláveis, assim como subprodutos da indústria alimentícia, para geração de hidrogênio e posterior conversão em energia elétrica. As cascas de ovos foram devidamente caracterizadas, resultando na temperatura de calcinação e na determinação tanto de óxido de cálcio como de hidróxido de cálcio na sua composição. A utilização das mesmas depois de tratadas se mostrou muito promissora como catalisador, sendo que concentrações menores devem ser avaliadas para observar a influência na energia de ativação, já que Liu *et al* (2018) atingiu uma energia de ativação 5 % maior do que a alcançada neste trabalho, porém empregando um catalisador com concentração 94 % menor.

O nível de corrosão do alumínio pôde ser acompanhado, assim como a intervenção da agitação na formação da camada de cinzas. A ordem de reação igual a 1,0 foi obtida e condizente com a literatura e as constantes de velocidade experimentais foram calculadas. A reação se mostrou dependente da concentração de álcali e da temperatura, sendo que, quanto maior a concentração da base e quanto maior a temperatura mais rápido a etapa de reação química ocorria. As eficiências de reação ficaram entre 37 e 42%, com exceção da temperatura igual a 50 °C e concentração da base em 1,0 M, que alcançou 49% de eficiência. Também pode ser observado, através de dados da literatura, a influência do tipo de catalisador e do formato do alumínio, sendo que no formato em pó se obteve o maior resultado de energia de ativação com a menor concentração da base, porém, ao comparar os resultados alcançados por outros autores, os formatos em folhas atingiram maiores energias de ativação do que os formatos em pó.

A célula combustível foi projetada com base nas necessidades energéticas divulgadas pelo Ministério de Minas e Energia (2019) com 100% da capacidade acima da requerida, possibilitando fornecer energia durante um mês para uma residência. A partir dela e dos dados experimentais, como ordem de reação e constante de velocidade aparente, um reator químico foi projetado, resultando em um volume igual a 373 L. O processo é representado em um diagrama de blocos, já com o tanque de recuperação do alumínio e do catalisador, para posterior reutilização.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos, são propostas algumas sugestões de trabalhos futuros:

- Análise granulométrica do óxido de cálcio obtido das cascas de ovos e comparação com os resultados do óxido de cálcio obtido da extração de calcário;
- Microscopia óptica para verificação da estrutura do alumínio antes e depois da reação de corrosão, assim como posterior recuperação;
- Analisar a energia de ativação em diferentes concentrações da base;
- Utilizar menores concentrações da base e observar a influência na energia de ativação;
- Utilizar uma faixa maior de temperatura e concentração de hidróxido de cálcio;
- Testar a recuperação do alumínio com óxido de cálcio, verificando a quantidade recuperada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIRRE, M. **Recuperação de metais a partir da lama vermelha**. 2015. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2015.

ALVES, T. M. E.; PRADO, A. C. A.; PINHEIRO, S. F. L.; BRASILEIRO, M. I.; SANTOS, A. M. M. **Produção de Hidróxido de Cálcio a Partir de Resíduo da Pedra Cariri**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, [S. l.], Novembro 2016.

APPLEBY, A. J.; FOULKES, F. R.; **Fuel Cell Handbook**; Ed. Van Nostrand Reinhold; New York, EUA, 1989.

BAIRD, Colin. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2002.

BARBOSA, Rildo Pereira. **Avaliação de risco e impacto ambiental**. 1. ed. São Paulo, SP: Érica, 2014.

BLACKMAN, James Michael. **High Pressure Hydrogen Storage on Carbon Materials for Mobile Applications**. Tese de Doutorado, University of Nottingham, abril 2005

CABRAL, Ana Claudia; FRIGO, Elisandro Pires; PERISSATO, Samara Moreira; AZEVEDO, Késia Damaris de; FRIGO, Jianice Pires; BONASSA, Gabriela. **Hidrogênio: uma fonte de energia para o futuro**. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 3, p. 128-135, 2014.

CGEE - CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Hidrogênio energético no Brasil - Subsídios para políticas de competitividade: 2010 – 2025**; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários, Brasília, 72p, 2010.

CUNHA, E. J. S.; SOUZA, J. A. S.; SANTOS, T. C.; COUTINHO, P. A. **Estudo da Influência dos Compostos da Cal na Estabilidade do Licor Caustico no Processo Bayer**. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, maio 2016.

DAS, Debabrata; VEZIROGLU, T. Nejat. **Hydrogen production by biological processes: a survey of literature**. International Journal of Hydrogen Energy, n. 26, p. 13–28, 2001.

DUDOLADOV, A. O.; BURYAKOVSKAYA, O. A.; VLASKIN, M. S.; ZHUK, A. Z.; SHKOLNIKOV, E. I. **Generation of hydrogen by aluminium oxidation in aqueous solutions at low temperatures**. International Journal of Hydrogen Energy, Moscou, Russian Federation, ed. 41, p. 2230-2237, 2016.

DUNN, S. **Hydrogen futures: toward a sustainable energy system.** International Journal of Hydrogen Energy, ed. 27, p. 235-264, 2002.

ELITZUR, Shani; ROSENBAND, Valery; GANY, Alon. **Study of Hydrogen Production and Storage Based on Aluminum-water Reaction.** International Journal of Hydrogen Energy, Israel, ed. 39, p. 6328-6334, 2014.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas.** 4ª ed. Rio de Janeiro, RJ:LTC, 2009.

GENTIL, Vicente. **Corrosão.** 6 ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2011.

HÄHNEL, C.; AUL, V.; HORN, J. **Power Control for Efficient Operation of a PEM Fuel Cell System by Nonlinear Model Predictive Control.** World Congress in the International Federation of Automatic Control, p. 174 – 179, 2015.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M.; REIS, L. B.; Energia e Meio Ambiente, São Paulo, 2014.

HOOGERS, G. Fuel Cell Technology Handbook. Boca Raton, Florida, EUA. CRC Press, 2003.

JALU, Reta G.; CHAMADA, Tariku A.; KASIRAJAN, Ramachandran. **Calcium oxide nanoparticles synthesis from hen eggshells for removal of lead (Pb(II)) from aqueous solutions.** Environmental Challenges, Ethiopia, n 4, 2021.

JUNG, C.R.; KUNDU, A.; KU, B.; GIL, J. H.; LEE, H. R.; JANG, J.H. **Hydrogen from aluminum in a flow reactor for fuel cell applications.** Journal of Power Sources, Republic of Korea, ed. 175, p. 490–494, 2008.

KANEHIRA, Shingo; KANAMORI, Susumu; NAGASHIMA, Kohji; SAEKI, Takashi; VISBAL, Heidy; FUKUI, Toshimi; HIRAO, Kazuyuki. **Controllable Hydrogen Release via Aluminum Powder Corrosion in Calcium Hydroxide Solutions.** Journal of Asian Ceramic Societies. Japão, ed. 1, p. 296-303, 2013.

KREMSER, Klemens; GERL, Patrick; PELLIS, Alessandro, GUEBITZ, Georg M. **A new bioleaching strategy for the selective recovery of aluminum from multi-layer beverage cans.** Waste Management. Austria, ed. 120, p. 16-24, 2021.

LEE, D.; LIM, J. W.; LEE, D. G. **Cathode/anode integrated composite bipolar plate for high-temperature PEMFC**. Composite Structures. Republic of Korea, ed. 167, p. 144-151, (2017).

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3ª ed. São Paulo, Edgard Blücher Ltda., 2000.

LI, Yubai; ZHOU, Zhifu; LIU, Xianglei; WU, Wei-Tao. **Modeling of PEM fuel cell with thin MEA under low humidity operating condition**. Applied Energy, USA, ed. 242, p. 1513-1527, 2019.

LIU, Hui; YANG, Fuli; YANG, Bochao; ZHANG, Qian; CHAI, Yujun; WANG, Ning. **Rapid hydrogen generation through aluminum-water reaction in alkali solution**. Catalysis Today, China, ed. 318, p. 52-58, 2018.

LOPES HP, SIQUEIRA JR JF. Endodontia. Biologia e Técnica. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 2011

LUZ, A.B.; LINS; F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais**, 1a. ed., CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2008.

MADADI, F.; REZAEIAN, A.; EDRIS, H.; ZHIANI, M. **Improving performance in PEMFC by applying different coatings to metallic bipolar plates**. Materials, Chemistry and Physics. Ed. 238, 2019.

MARSHALL, A. T.; HAVERKAMP, R. G. **Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol-water solutions in a PEM electrolysis cell**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 4649 – 4654, 2008.

MCALISTER, R. **Solar hydrogen: powering the new millennium**. Natural Science, p. 164-172, 1999.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Boletim Mensal de Monitoramento do Sistema Elétrico Brasileiro de Setembro de 2019. Rio de Janeiro, 2019.

MORAES, M. A. B.; AFONSO, J. C.; GOMES, L. M. B. **Análise química de carbonatos de cálcio fabricados entre 1902 e 2002**. Revista de Química Industrial 2015, 746, 27.

NADEEM, F.; BHATTI, I.A.; ASHAR, A.; YOUSAF, M.; IQBAL, M.; MOHSIN, M.; NISAR, J.; TAMAM, N.; ALWADAI, N. **Eco-benign biodiesel production from waste cooking oil using eggshell derived MM-CaO catalyst and condition optimization using RSM approach.** Arabian Journal of Chemistry, Pakistan, n 14, 2021.

OLIVEIRA, L. C. C. B.; PIGNATA, R. M.; DANTAS, S. C. **Corrosão Alcalina do Alumínio para Produção de Hidrogênio Considerando Diferentes Geometrias, Temperaturas e Concentrações.** XI Congresso brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas, SP. 2015.

PACHAPUR, Vinayak Laxman; DAS, Ratul Kumar; BRAR, Satinder Kaur; BIHAN, Yann Le; BUELNA, Gerardo. **Valorization of crude glycerol and eggshell biowaste as media components for hydrogen production: A scale-up study using co-culture system.** Bioresource Technology, Canadá, 2016, p. 386–394.

PÉREZ, Patrícia Fernández. **Estudo do Desempenho de uma Célula de Combustível de Membrana de Permuta Iônica com Eléctrodos de Cobre - Grafite.** Dissertação (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Porto, 2009.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W. **Perry's chemical engineer's handbook.** 8.ed. New York. Mc Graw Hill, 2008.

PINTO, Rennê Ribeiro; ARAÚJO, Sarah Renally Almeida Pontes; DANTAS, Joelda. **Preparação e caracterização de catalisador heterogêneo sintetizado a partir da casca do ovo para produção de biodiesel.** IV Congresso Nacional de Engenharia do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2021.

PORCIÚNCULA, Cleiton Bittencourt da. **Simulação e operação de célula combustível com geração *in situ* de hidrogênio através da corrosão alcalina do alumínio.** 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2013.

QUADROS, G. P.; MELO, M. C.; CAVALCANTI, G. G.; RODRIGUES, L. M.; SILVA, S. N. **Produção de Hidrogênio via Corrosão Alcalina de Latas de Alumínio Recicláveis.** Blucher Chemical Engineering Proceedings, Vassouras, RJ, ano 1, v. 4, Dezembro 2014.

RABENSTEIN, Gerd; HACKER, Viktor. **Hydrogen for Fuel Cells from Ethanol by Steam-Reforming, Partial Oxidation and Combined Auto-Thermal Reforming: A Thermodynamic Analysis.** Journal of Power Sources. 2008. 1293-1304.

RODRIGUES, Aleff S.; ÁVILA, Simone G. de. **Caracterização Físico-Química da Casca de Ovo de Galinha e Utilização como Fonte para Produção Compostos de Cálcio**. Revista Virtual de Química, São Paulo, ano 2, v. 9, Março/Abril 2017.

ROSENBAND, Valery; GANY, Alon. **Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water**. International Journal of Hydrogen Energy. n 35. p. 10898-10904. 2010.

SANTOS, Fernando Miguel Soares Mamede dos; SANTOS, Fernando António Castilho Mamede dos. **O Combustível Hidrogênio**. RE - Educação, Ciência e Tecnologia, n. 31, p. 252-270, maio 2005.

SCHMAL, Martin. **Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química**. 3. ed. rev. e aum. Rio de Janeiro: Synergia, 2017. 676 p.

SOLER, L.; CANDELA, A. M.; MACANÁS, J.; MUÑOZ, M.; CASADO, J. **In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate**. Journal of Power Sources. v. 192, p. 21-26. 2009.

SOLER, L.; MACANÁS, J.; MUÑOZ, M.; CASADO, J. **Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications**. Journal of Power Sources. v. 169, p. 144-149. 2007.

VERRAN, G. O.; KURZAWA, U.; PESCADOR, W. A. **Reciclagem de latas de alumínio visando melhor rendimento e qualidade metalúrgica no alumínio obtido**. Revista Matéria. Joinville, SC, Brasil, v. 10, n. 1, p. 72 – 79, 2005.

VIEIRA, L. A. F.; PINHO, M. D.; DA SILVA, S. N.; PINHEIRO, I. P. **Obtenção de óxido de cálcio a partir da casca de ovo de galinha**. The Journal of Engineering and Exact Sciences. Minas Gerais, vol. 3, n. 08, p. 1159 – 1166, 2017.

WANG, Cheng-Chuan; CHOU, Ya-Ching; YEN, Chia-Ying. **Hydrogen generation from aluminum and aluminum alloys powder**. Procedia Engineering. Taiwan, ed. 36, p. 105 – 113, 2012.

WEICKGENANT, Martin; KHARITONOV, Alexander; GEPERT, Vanessa; SAWODNY, Oliver. **Modelling, simulation, identification, and model-based control of integrated fuel-cell-based power plants**. 17th World Congress in the International Federation of Automatic Control. Seol, Korea, p. 7016 – 7021, 2008.

WU, Zhen; TAN, Pen; CHEN, Bin; CAI, Weizi; CHEN Meina; XU, Xiaoming; ZHANG, Zaoxiao; NI, Meng. **Dynamic modeling and operation strategy of an NG-fueled SOFC-WGS-TSA-PEMFC hybrid energy conversion system for fuel cell vehicle by using MATLAB/SIMULINK.** Energy, ed. 175, p. 567-579, 2019.