

MODELAGEM TERMODINÂMICA DA REAÇÃO QUÍMICA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ALUMÍNIO RECICLADO

Beatriz Jacob Furlan, beatrizfurlan@ufpr.br¹

¹Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química; Núcleo de Desenvolvimento em Energia Autossustentável – NPDEAS, Laboratório de Células de Combustível – LaCelC
Cx P. 19011 – 81531-990 – Curitiba, PR, Brasil.

Rafael da Silva Ribeiro Gonçalves, rafael.silva@ufpr.br²

²Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Mecânica; Núcleo de Desenvolvimento em Energia Autossustentável – NPDEAS, Laboratório de Células de Combustível – LaCelC
Cx P. 19011- 81351-990 – Curitiba, PR, Brasil.

Ana Paula Reinert, anareinert@ufpr.br³

³Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Mecânica; Núcleo de Desenvolvimento em Energia Autossustentável – NPDEAS, Laboratório de Células de Combustível – LaCelC
Cx P. 19011- 81351-990 – Curitiba, PR, Brasil.

Lauber de Souza Martins, lauber@ufpr.br⁴

⁴Universidade Federal do Paraná, Departamento de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE
Cx P. 19011- 81351-990 – Curitiba, PR, Brasil.

José Viriato Coelho Vargas, viriato@ufpr.br⁵

⁵Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Mecânica; Núcleo de Desenvolvimento em Energia Autossustentável – NPDEAS
Cx P. 19011- 81351-990 – Curitiba, PR, Brasil.

André Bellin Mariano, andrebmariano@ufpr.br⁶

⁶Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Elétrica; Núcleo de Desenvolvimento em Energia Autossustentável – NPDEAS
Cx P. 19011- 81351-990 – Curitiba, PR, Brasil.

Resumo. *O uso de energias renováveis tem sido cada vez mais procurado recentemente, visto que faz parte da Agenda 2030 da ONU. Sendo assim, pesquisas sobre a produção de combustíveis de fontes limpas e sustentáveis são um dos grandes desafios enfrentados pela comunidade científica. Sendo combustíveis fósseis finitos e grandes poluentes ambientais, a escolha pelo uso de combustíveis oriundos de recursos renováveis tende a ser cada vez mais atrativa. O hidrogênio é um combustível de alto poder calorífico, e está presente em cerca de 70% da superfície terrestre, tornando-o o elemento gasoso mais simples e abundante. Com o progresso científico envolvendo células de combustível unitárias, confere-se maior atenção à produção e armazenamento de hidrogênio, bem como a configuração-ótima de pilhas de células de combustível. Logo, o presente trabalho objetiva-se no estudo termodinâmico de uma reação química geradora de hidrogênio. O domínio dos parâmetros termodinâmicos desta reação são fundamentais para o dimensionamento ótimo de um sistema gerador de hidrogênio-pilha de células de combustível.*

Palavras chave: *Hidrogênio; Energias Renováveis; Sustentabilidade; Células de Combustível; Modelagem Matemática.*

Abstract. *The use of renewable energy has increasingly gained attention recently, as it is part of the UN 2030 Agenda. Therefore, research on the generation of fuels from clean and sustainable sources is one of the greatest challenges faced by the scientific community. Since fossil fuels are finite and major environmental pollutants, the choice of using fuels from renewable resources is becoming increasingly attractive. Hydrogen is a fuel with high heating value and is present in about 70% of the Earth's surface, making it the simplest and most abundant gas. Along with the scientific progress involving unit fuel cells, more attention is given to the generation and storage of hydrogen, as well as the optimal configuration of fuel cell cells. The present work aims to study the thermodynamics of a chemical reaction that generates hydrogen. The knowledge of the thermodynamic parameters of this reaction is paramount for the optimal design of a hydrogen generator -fuel cell system.*

Keywords: *Hydrogen; Renewable Energy; Sustainability; Fuel Cell; Mathematical Model.*

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são usados amplamente desde a primeira revolução industrial, tendo em vista a sua fácil obtenção e a vasta diversidade em aplicações. O uso do carvão seguido do petróleo, proporcionaram um crescimento industrial nunca antes visto, o que acabou gerando uma forte dependência desses tipos de combustíveis. Após a primeira crise petrolífera na década de 70, iniciou-se a discussão sobre diferentes maneiras de se obter energia, haja vista que os combustíveis fósseis são finitos e também muito poluentes ao meio ambiente (LORENZI e ANDRADE, 2014).

O uso de hidrogênio como combustível surgiu como uma alternativa de produzir energia de maneira mais limpa. O hidrogênio é o elemento mais simples e mais abundante no planeta, o que representa quase 70% da superfície terrestre (OLIVEIRA, 2020). Além disso, em sua forma gasosa, seu poder calorífico é extremamente superior quando comparado a outros combustíveis, tornando o seu uso muito mais rentável nesse quesito, já que menores quantidades de combustível seriam necessárias para gerar os mesmos valores energéticos (WANGHON, 2018). Somado a isso, existe o fato de que a queima do gás hidrogênio produz apenas vapor de água, não emitindo nenhum gás de efeito estufa, logo o caracteriza como um gás totalmente amigável ao meio ambiente.

Apesar dos diversos benefícios que o uso de hidrogênio como combustível proporciona, ele apresenta algumas dificuldades quanto a sua produção e armazenamento. Algumas das principais maneiras de se produzir esse combustível é por meio da eletrólise ou da reforma de hidrocarbonetos, processos que demandam um alto gasto de energia e no caso da reforma de hidrocarbonetos, existe também a emissão de gases de efeito estufa. Além disso, a questão do armazenamento e distribuição desse tipo de combustível está entre um dos grandes desafios, tendo em vista que o hidrogênio é pouco denso e possui baixa temperatura de ebulição, o que dificulta o seu armazenamento (DA SILVA, 2020). Para armazená-lo então, é necessário alta pressão e também monitoramento contínuo, já que se trata de um gás altamente reativo.

O processo de conversão energética de células de combustível não implica na geração de poluentes derivados de queima a alta temperatura. O gás O_2 entra pela célula como agente de oxidação, e reage com o H_2 que entra pelo lado oposto ao oxigênio, de forma que o produto da reação é água, e corrente elétrica (devido ao escoamento de elétrons). O que torna essa forma de geração de energia sustentável uma das mais ecológicas, pois não emite gases poluentes para a atmosfera (JÚNIOR, 2019).

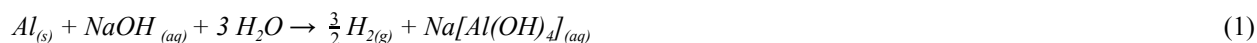
Neste cenário, o hidrogênio se apresenta como uma alternativa muito promissora nas discussões sobre mudanças em matrizes energéticas. Apesar das dificuldades científicas e tecnológicas, modos diferentes de produção de hidrogênio de forma limpa e sustentável podem ser explorados, e a modelagem matemática de tais métodos complementarão modelos de células de combustível já existentes (DOS SANTOS, 2019). Doravante, visando a geração de hidrogênio de modo contínuo para alimentar células de combustível, a presente pesquisa tem por objetivo o estudo da reação química de alumínio (vindo de latinhas de bebidas industrializadas) reagindo com solução alcalina de hidróxido de sódio. Dentro do reator, o alumínio sofre uma reação de oxirredução com a solução alcalina, e a partir disso, gera como produto reacional um complexo denominado aluminato e gás hidrogênio puro. O hidrogênio gerado alimenta diretamente uma célula de combustível que gera potencial elétrico. Ter o domínio da reação de geração do hidrogênio é um grande desafio, principalmente por ser uma reação de caráter exotérmico, portanto um dos principais desafios tecnológicos a serem superados é quantificar o hidrogênio gerado e controlar a temperatura da reação em função das concentrações da solução alcalina e da quantidade de alumínio.

Dessa forma, objetiva-se por meio deste trabalho a execução de uma modelagem matemática com enfoque na termodinâmica do processo químico da reação de produção de hidrogênio a partir das vias metálicas por uso de alumínio reciclado.

2. REAÇÃO QUÍMICA E MODELAGEM TERMODINÂMICA

2.1. Reação química para geração de hidrogênio

Diversas reações químicas têm o hidrogênio gasoso como produto final, mas visando desenvolver um projeto de um sistema sustentável, escolheu-se uma reação que possuía o alumínio como reagente. O alumínio reagente, pode ser oriundo de latinhas de bebidas industrializadas, permitindo que o projeto possa ser considerado parte do processo de sua reciclagem. Há na literatura resultados experimentais em que o alumínio foi recortado em pequenas tiras com dimensões de cerca de 2x2 cm², a fim de manter uma boa superfície de contato conveniente para que a reação ocorresse (DA SILVA, 2020). A reação de geração de hidrogênio a partir de alumínio e a solução de hidróxido de sódio é apresentada mediante Eq. (1) abaixo:



Visando manter a reação bem controlada para geração contínua de combustível para células de combustível, deve-se dominar também, o comportamento termodinâmico da reação de oxirredução que acontece dentro da célula, Eqs. (1) - (4) entre o O₂ e o H₂. Para esta análise usamos o modelo volumes de controle. (VARGAS, 2004).



A reação que ocorre dentro da célula é uma reação de oxirredução do oxigênio com o hidrogênio. A célula adotada para este estudo é uma célula de membrana alcalina (alkaline membrane fuel cell - AMFC). Uma membrana à base de celulose é imersa em uma solução aquosa e alcalina de hidróxido de potássio o que age como eletrólito líquido permitindo o transporte de íons (OH⁻). Sendo assim, precisa-se de concentrações já conhecidas de 20% a 40% de KOH a fim de garantir a passagens de íons do ânodo para o cátodo (SOMMER, 2009).

Desse modo, apresenta-se a modelagem termodinâmica do comportamento apenas das Eqs. (2)-(4), a fim de averiguar a eficiência de uma célula de combustível sob distintas temperaturas, e a modelagem para o comportamento das propriedades termodinâmicas da Eq. (1).

2.2. Propriedades Termodinâmicas das Reações Químicas (Eq. 1 - 4).

As propriedades termodinâmicas consideradas nesse contexto são ΔG (energia livre de Gibbs), ΔS (variação de entropia), ΔH (variação de entalpia), e T (temperatura, K). A tabela abaixo apresenta os valores termodinâmicos considerados para cada componente das Eqs. (1), (2) e (3), que fazem parte da modelagem matemática demonstrada pela Figura 1.

Tabela 1. Lista com propriedades termodinâmicas no estado padrão (modificada): (CHEN, et al, 1991; LIDE, 2004)

Nome do composto	Fórmula molecular	ΔH ⁰ (kJ/mol)	ΔG ⁰ (kJ/mol)	S ⁰ (J/mol · K)	Cp (J/mol · K)
Alumínio	Al _(s)	0	0	28,30	24,4
Hidróxido de Alumínio	Al(OH) _{3(s)}	-1284	-1306	71	93,1
Aluminato de Sódio	Na[Al(OH) ₄] _(aq)	-1742,84	-1567,18	161,35	-
Hidróxido de Sódio	NaOH _(aq)	-469,15	-419,20	48,1	-102,1
Oxigênio gasoso	O _{2(g)}	0	0	205,14	29,33
Hidrogênio gasoso	H _{2(g)}	0	0	130,680	28,84
Hidroxila	OH _(aq)	-229,99	-157,24	-10,75	-148,5
Água	H _{2O} _(l)	-285,83	-237,14	69,95	75,35

2.3. Equações Termodinâmicas

As equações utilizadas para descrever o comportamento termodinâmico de cada componente reacional, foram as seguintes (Moran, Shapiro, 1993; Atkins, De Paula, 2006):

Para entalpia

$$\Delta H_{(total)} = \sum \Delta H_{(reag.)} - \sum \Delta H_{(prod.)} \quad (5)$$

Para entropia

$$\Delta S_{(total)} = \sum \Delta S_{(reag.)} - \sum \Delta S_{(prod.)} \quad (6)$$

Para energia livre de Gibbs

$$\Delta G_{(total)} = \sum \Delta G_{(reag.)} - \sum \Delta G_{(prod.)} \quad (7)$$

Para a variação da energia livre de Gibbs, ΔG , temos:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

E para a variação de entalpia temos:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT, \quad (9)$$

Em que R é a constante universal dos gases e Δn_g que representa a variação de elétrons em estado gasoso.

Para o cálculo da eficiência da reação da Eq. (4), utiliza-se a Eq. 10, haja visto que a eficiência de uma reação química dentro de uma célula de combustível é diferente da eficiência de Carnot, portanto ela é calculada da seguinte forma:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (10)$$

Para o potencial reversível gerado pela célula de combustível, temos:

$$E_r = \frac{-\Delta G}{n_e F} \quad (11)$$

2.4. Modelagem por *Interactive Thermodynamics* - (IT)

O software *Interactive Thermodynamics* foi desenvolvido para servir de apoio aos estudantes e cientistas a fim de promover a elaboração de modelos matemáticos para sistemas termodinâmicos, contando com tabelas termodinâmicas de vários materiais como de gases refrigerantes e elementos gasosos até mesmo em seus estados padrões, como por exemplo, H_2 , e CO_2 . A facilidade de determinação de parâmetros a serem avaliados proporcionando análises paramétricas, é uma das grandes vantagens do software, que permite a observação da resposta do sistema à hipótese elaborada pelo operador.

O software possui interface amigável assemelhando seu funcionamento ao Sistema Operacional do Windows, permitindo que algumas de suas funções possam ser importadas ao Excel, e vice e versa. Também possui um sistema gráfico, aumentando a capacidade de análise do operador. O programa é informativo quanto a taxa de tolerância de cálculos, em casos que essa taxa ultrapassa a tolerância, e se torna alta, o software de antemão oferece respostas com avisos de cuidado, proporcionando segurança na parte matemática das modelagens executadas através de si. Inicialmente o sistema trabalha com 1000 iterações, mas pode ser ajustado para uma determinação maior, o que tomará um maior tempo para convergir as respostas.

Utilizando portanto, o IT, por sua fácil programação e adequação visual, a modelagem feita é conforme os dados da Tabela 1, em função das propriedades termodinâmicas previamente calculadas, conforme Eqs. (5)-(11), seguindo então, o modelo como demonstra o fluxograma abaixo:

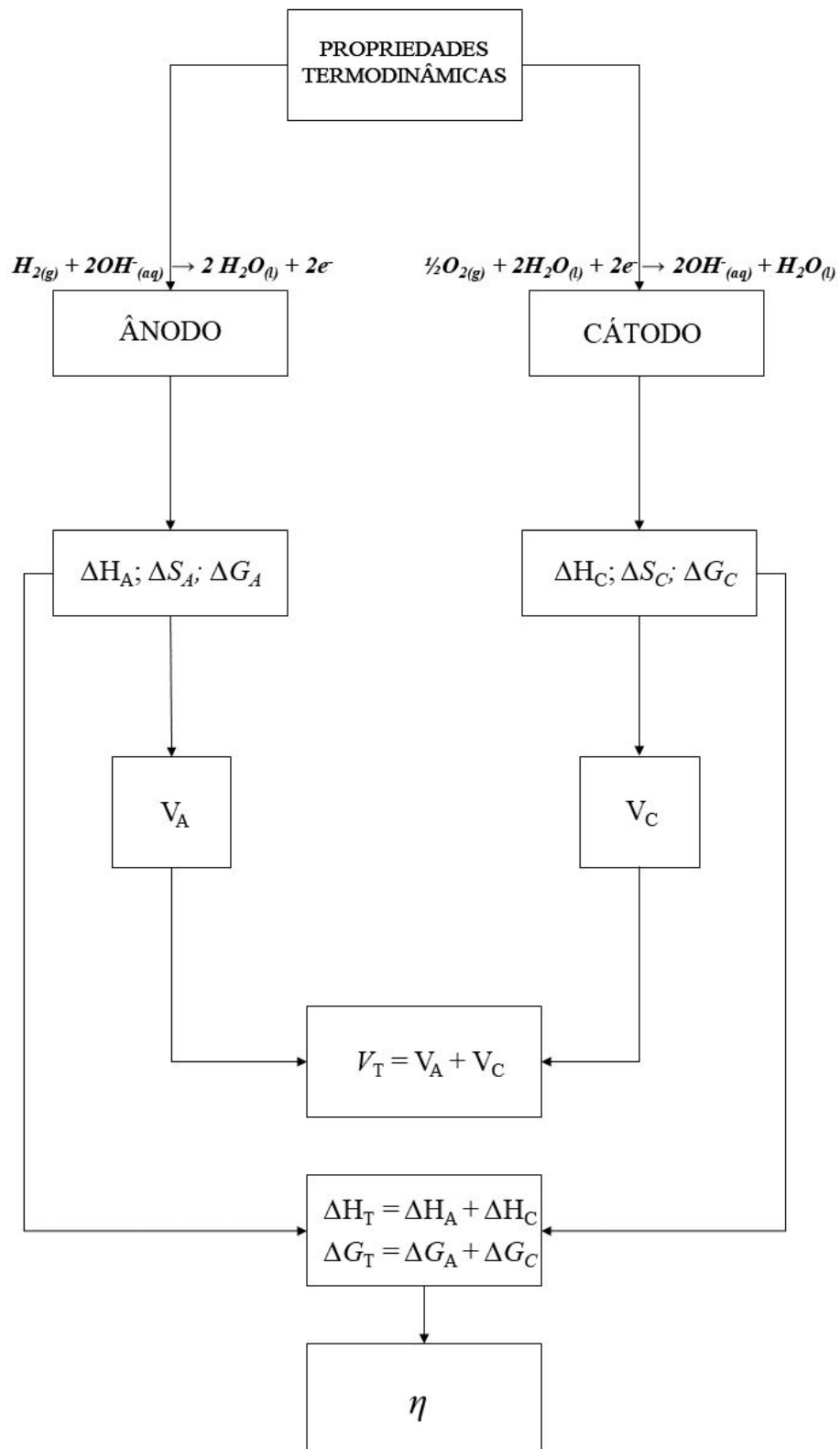


Figura 1. Fluxograma do processo utilizado para geração do código no software IT. V_A e V_C são os potenciais reversíveis do ânodo e cátodo respectivamente, V_T é o potencial reversível total. Os subscritos A e C representam ânodo e cátodo, respectivamente. (O autor, 2021).

A programação foi executada conforme demonstra o fluxograma acima (Figura 1), a fim de gerar propriedades termodinâmicas e a eficiência do sistema da célula de combustível. Portanto, quando relacionado temperaturas variando de 298,15 K até a temperatura de 373,15 K, sob as Eq. (2 - 4), temos os seguintes resultados conforme tabela 2:

Tabela 2. Variação de entalpia (ΔH), Variação da energia livre de Gibbs (ΔG), e eficiência máxima (η) vs Temperatura (K) conforme a Eq. (2) e Eq. (3): (O autor, 2020)

T (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	η ($\Delta G/\Delta H$)
298,15	-285,8	-237,1	0,8296
323,15	-285,8	-237,9	0,8323
348,15	-285,8	-238,7	0,8350
373,15	-285,8	-239,4	0,8377

Levando em consideração medidas reais, podemos analisar os valores de temperatura à 298,15 K até 373,15 K, sendo uma margem de valores consideráveis para análise, visto que a membrana alcalina está embebida da solução aquosa. Haja vista que o ponto de ebulição da água é de 100°C, se nos aproximamos ou mesmo passamos dessa temperatura, a membrana fica seca impossibilitando a passagem dos íons OH^- para o ânodo. Sendo assim, vemos que a eficiência é 0,8377, demonstrando que o sistema é promissor, visto que sua eficiência está moderadamente alta.

Para a análise da Eq. (1) (geração de hidrogênio por vias metálicas) desenvolveu-se a partir do mesmo princípio representado pelo fluxograma apresentado para a modelagem da Eq. (4) (reação oxirredução da água), ou seja, uma modelagem em que os dados de saída são os valores das seguintes propriedades termodinâmicas, ΔH , ΔS , ΔG , de forma que os resultados atingidos são mostrados na Tabela 3, conforme abaixo:

Tabela 3. Variação de entalpia (ΔH), Variação da energia livre de Gibbs (ΔG) e Temperatura (K) conforme a Equação (1): (O autor, 2021)

T (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)
298,15	-416,2	-436,6
323,15	-416,2	-439,2
348,15	-416,2	-441,0
373,15	-416,2	-442,8

Sabe-se portanto, que à medida que se controla os valores de energia livre de Gibbs dentro de um sistema, é sinal que a energia livre no sistema é conhecida, portanto as chances de otimização são maiores. Para pesquisas futuras, sugere-se fazer com que o delineamento dos demais parâmetros termodinâmicos, como exergia da reação, e demais análises pertinentes, sejam realizadas.

3. CONCLUSÃO

Quando leva-se em conta o sistema para uma reação geradora, conforme Eq. (1) vemos que, uma vez que se pode controlar o comportamento exotérmico da reação, pode-se otimizar, portanto, o sistema como um gerador-célula de combustível alcalina. Isto é, a reação da Eq. (1), por ter um potencial extremamente exotérmico, libera grandes quantidades de calor, o que garante o aumento da temperatura do sistema, proporcionando assim um crescimento em escala negativa da energia livre de Gibbs. Isso é muito positivo partindo de um olhar termodinâmico, tendo em vista que o controle desses fatores se torna deveras primordial.

Mostramos que o aumento de temperatura da célula alcalina promove o aumento da eficiência. A célula alcalina é uma célula de baixa temperatura, pois altas temperaturas promovem o ressecamento da membrana reduzindo a mobilidade dos íons, tornando assim seu uso inviável. Logo, embora a eficiência aumente com a temperatura, temperaturas muito altas acabam limitando o transporte de íons, reduzindo assim a voltagem obtida e gerando um efeito não tão positivo na eficiência da célula.

Certo que, com o interesse pela sustentabilidade, a geração de combustíveis por meio de fontes renováveis é cada vez mais constante, existe portanto, uma enorme gama e incentivo para que a produção de hidrogênio ganhe mais espaço no cotidiano, e possa ser utilizada de maneira segura, e eficiente; partindo de um bom controle reacional, como por exemplo, um bom desempenho veicular nas aplicações envolvendo transporte. Dessa forma, garante-se um desenvolvimento potencial e tecnológico para esta temática usando fontes energeticamente sustentáveis.

4. AGRADECIMENTOS

A realização dessa pesquisa se deve graças ao suporte técnico do Laboratório de Células de Combustíveis - LaCelC, e ao Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento em Energia Autossustentável - NPDEAS, ambos da UFPR. Além disso, agradecemos aos Programas de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - (PIPE), e ao de Engenharia Mecânica - PGMEC, ao Departamento de Química da UFPR e ao Programa de Recursos Humanos da ANP - PRH 12.1, gestão FINEP. Agradecimentos também ao CNPq pelo financiamento das bolsas de Iniciação Científica e ao Projeto de Pesquisa 308460/2020-0.

5. REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.; DE PAULA, J. Atkins, Physical Chemistry. New York: Oxford, 2006. v. 1. 8th. ISBN 978-01-98-7007-22
- CHEN, Q.; XU, Y.; HEPLER, L. G. Calorimetric study of the digestion of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{cr})$, and thermodynamics of aqueous aluminate ion, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aq). Canadian Journal of Chemistry, v.69(11), p.1685, 1991. <https://doi.org/10.1139/v91-247>
- DA SILVA, Fabrício Carneiro. Desenvolvimento e modelagem de reator de geração de hidrogênio a partir da oxidação do alumínio. Dissertação de Mestrado de Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.
- DOS SANTOS, Paulo Venicius Messias. Modelagem e simulação de um reator a membrana para produção de hidrogênio. Dissertação de Mestrado de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.
- J.V.C. Vargas, A. Bejan, Thermodynamic optimization of internal structure in a fuel cell, International Journal of Energy Research 28 (2004) 319-339.
- JÚNIOR, Neclito Pansera. A produção de energia elétrica com células de gás hidrogênio: perspectiva para o ensino na física. Dissertação de Mestrado de Ciências e Matemática - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2019.
- LIDE, David R., “Handbook of Chemistry and Physics” 84th Edition, David R. LIDE. Editor in Chief, CRC Press, 2004
- LORENZI, Bruno Rossi; ANDRADE, Thales Novaes. Política energética e agentes científicos: o caso das pesquisas em células a combustível no Brasil. Revista Sociedade e Estado, São Carlos, volume 30, número 3, setembro, 2015.
- M. J. MORAN, R. Shapiro, Fundamentals of Engineering Thermodynamics (3rd ed), 1993. Wiley: New York.
- MARTINS, L. S. MODELING, SIMULATION AND EXPERIMENTAL VALIDATION OF POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELLS AND ALKALINE MEMBRANE FUEL CELLS. Department of Mechanical Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy at Florida State University (FSU). FAMU-FSU COLLEGE OF ENGINEERING. Tallahassee, USA, 2012.

Beatriz Jacob Furlan, Rafael da Silva Ribeiro Gonçalves, Ana Paula Reinert, Lauber de Souza Martins, José Viriato Coelho Vargas, André Bellin Mariano. Modelagem termodinâmica da reação química de produção de hidrogênio a partir de alumínio reciclado.

OLIVEIRA, Igor Bernardino. Desenvolvimento de Kit Didático Multidisciplinar de Célula de Combustível de Membrana Alcalina Sustentável. Monografia apresentada ao curso de Engenharia Mecânica para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

SOMMER, E. M. Development and experimental validation of a mathematical model for alkaline membrane fuel cells (AMFC). Masters Degree Dissertation. Mechanical Engineering Graduate Program (PGMEC) at University of Paraná. 2009

WANGHON, Alexandre José Lobato. Energia do hidrogênio. Trabalho de conclusão de curso de Engenharia Civil - Universidade do Sul de Santa Catarina, Palhoça, 2018.

6. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.