



PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL VIA CORROSÃO ALCALINA DE ALUMÍNIO

Cleiton Bittencourt da Porciúncula¹, Nilson Romeu Marcilio¹, Isabel Cristina Tessaro²

¹ Laboratório de Simulação (Lasim)

² Laboratório de Separação por Membranas (Lasem)

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: {cleiton, nilson, isabel}@enq.ufrgs.br

Resumo: A pesquisa por fontes alternativas de energia tem aumentado devido a preocupações com os recursos ambientais e a escassez futura de combustíveis baseados no petróleo e carvão. Dentre as fontes estudadas, o hidrogênio é uma alternativa promissora. O objetivo deste trabalho é a produção de hidrogênio para células de combustível de baixa temperatura. A geração ocorre com a corrosão alcalina de alumínio. Foi realizada a estimação dos parâmetros cinéticos em diferentes temperaturas e concentrações (1, 1,5, 2, 2,5 e 3 molL⁻¹) de bases fortes: NaOH e KOH. As amostras usadas foram na forma de folhas (papel alumínio), e placas com espessura de 0,5 e 1 mm nas temperaturas de 295, 305, 315 e 325 K para folhas e placas de 0,5 mm; e 315, 325, 335 e 345 K para placas de 1 mm. Verificou-se que a temperatura e a concentração da base influenciam fortemente a velocidade das reações conforme esperado pela teoria, e que em temperaturas menores a reação com NaOH tende a ser mais rápida do que com KOH. Também se verifica que a decomposição do metal é limitada pela transferência de massa a partir de determinado tempo de reação, devido à formação de hidróxido de alumínio sobre a superfície.

Palavras-chave: hidrogênio; célula de combustível; alumínio

1. Introdução

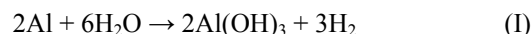
A preocupação mundial em torno de possíveis mudanças climáticas devido ao uso excessivo de combustíveis fósseis fez crescerem o interesse por energias alternativas. Dentre estas, destacam-se a energia eólica, solar, e gaseificação de biomassa (PORCIÚNCULA, *et al.*, 2009).

O hidrogênio é um grande promissor para geração de energia, pois possui elevado poder calorífico de combustão e o subproduto desta é apenas a água. Todavia, é um gás que não aparece de forma livre na natureza sendo necessária energia para produzi-lo. A maior parte do hidrogênio produzido atualmente é oriundo da reforma a vapor de hidrocarbonetos, reforma em fase líquida de carboidratos e etanol, e eletrólise da água usando energia solar (HOLLADAY *et al.*, 2009) além da própria gaseificação (BELGIORNO *et al.*, 2003).

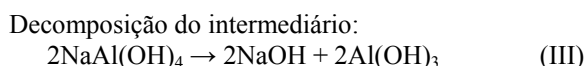
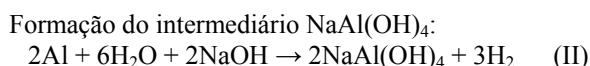
Outra dificuldade em trabalhar-se com hidrogênio é a energia necessária para liquefazer o gás devido ao seu baixo ponto de ebulição (-253°C), o que cria elevados custos para a armazenagem segura de cilindros deste gás. Dificuldade semelhante ocorre no transporte em tubulações, pois como o hidrogênio é uma molécula pequena, materiais especiais são necessários para contê-lo de forma segura e evitar vazamentos, conforme citado por

TZIMAS *et al.*, (2003).

Para contornar estes obstáculos, nos últimos anos têm-se estudado métodos para gerar o hidrogênio no local de uso (*in situ* ou *on demand*). Dentre as alternativas propostas, o estudo da corrosão alcalina de metais cresceu fortemente nos últimos anos. Os metais alcalinos e alcalino-terrosos reagem fortemente com a água gerando hidrogênio e o hidróxido metálico correspondente. O alumínio reage apenas na presença de metais ou semi-metais com características de dopagem especiais, como o gálio e índio, de acordo com PARMUZINA e KRAVCHENKO, (2008), KRAVCHENKO *et al.*, (2005) e DOW *et al.*, (1997) ou na presença de bases fortes. A reação do metal puro com a água não ocorre devido à presença de uma película superficial de óxido de alumínio que protege o metal (GROSJEAN *et al.*, 2005 e WANG *et al.*, 2009). A reação principal é dada por:



A presença de uma base forte ou de um material de liga age no sentido de destruir esta camada de passivação e promover a reação com a água, conforme SOLER *et al.*, (2007) e SOLER *et al.*, (2009). A sequência de reações proposta para o fenômeno é a seguinte:



Assim, a soma das reações (II) e (III) resulta na reação (I), verificando-se que a base é completamente regenerada ao final, atuando como catalisador, que é uma vantagem nesta técnica. Entretanto, existe uma grande crítica quanto a este método devido ao fato do processo de obtenção de alumínio ser energeticamente elevado, e que não compensaria produzir hidrogênio para gerar energia a partir do metal puro. Porém, a grande vantagem do alumínio está na sua capacidade de reciclagem quase infinita. Ao invés de descartarem-se os resíduos desse metal, eles podem ser reprocessados e o metal pode ser obtido novamente, tornando a extração de mais alumínio puro, desnecessária. Um exemplo é o uso de alumínio das latas de refrigerante, que foi estudado por MARTÍNEZ *et al.*, 2007, onde uma célula de combustível foi acoplada a um recipiente com hidróxido de sódio e alumínio gerando continuamente hidrogênio, e a um eletrolisador alimentado a energia solar para a obtenção de oxigênio puro a partir da água. Os resultados obtidos foram muito promissores, demonstrando-se que é possível usar diversos materiais disponíveis à base de alumínio. Além disso, o subproduto da reação, o hidróxido de alumínio, pode ser usado no tratamento da água potável, na indústria farmacêutica, ou mesmo para reobter o metal.

O objetivo deste trabalho é a produção de hidrogênio a partir do processo de corrosão alcalina do alumínio, bem como a estimação dos parâmetros cinéticos da reação (energia de ativação e velocidade específica de reação). Este hidrogênio obtido será futuramente empregado para geração de energia em uma célula de combustível denominada PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*).

2. Materiais e Métodos

As reações foram realizadas inserindo-se as diferentes amostras de alumínio com 5 mL da solução de cada base forte (NaOH e KOH) em diferentes concentrações (1, 1,5, 2, 2,5 e 3 mol·L⁻¹) dentro de uma seringa de 60 mL, invertida e inserida em um banho termostatizado, em diferentes temperaturas (295, 305, 315 e 325 K para folhas de alumínio e placas de 0,5 mm e 315, 325, 335 e 345 K para placas de 1 mm). A justificativa para a escolha de uma faixa de temperaturas mais alta no caso das placas de 1 mm de espessura deve-se ao fato de que, em temperatura ambiente a reação é extremamente lenta, o que traz dificuldades para a medição da velocidade da reação. A Figura 1 abaixo ilustra o aparato experimental

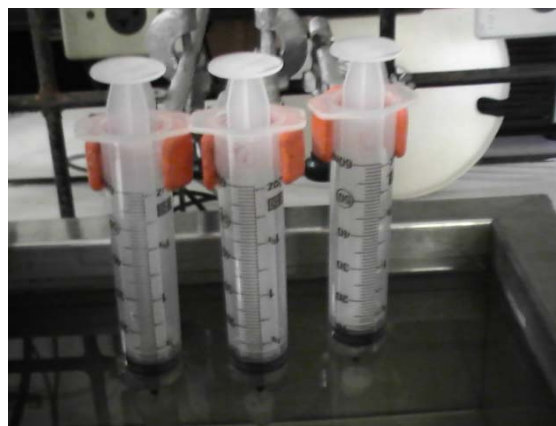
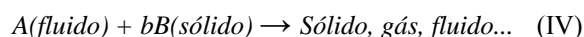


Figura 1. Aparato experimental para avaliação da cinética de corrosão do alumínio.

O sistema ilustrado acima funciona da seguinte maneira: à medida que o hidrogênio é produzido, a pressão do gás empurra o êmbolo para cima. Conforme o balanço de massa, todo o hidrogênio acumulado é igual ao produzido, de forma que a cada volume medido pode-se relacionar com o respectivo tempo de reação. As seringas possuem agulhas inseridas em rolhas de silicone para impedir vazamento de solução e gás, e o banho térmico cobre todo o nível de solução. As massas de alumínio pesadas variaram de 0,034 a 0,037 g, dependendo da temperatura, de forma a obter-se uma produção teórica de hidrogênio igual a 50 mL. Como apenas uma parte da seringa estava imersa no banho, os dados reais de volume obtidos foram multiplicados por um fator de correção de temperatura a partir da equação dos gases ideais ($T_{\text{banho}}/T_{\text{ambiente}}$), pois a temperatura de formação do hidrogênio imerso no banho não é a mesma na qual ele expande o êmbolo da seringa, já que a maior parte desta se encontra exposta ao ambiente. As seringas não foram completamente imersas no banho devido à grande dificuldade de visualização dos volumes dentro da água. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada concentração.

3. Modelo Matemático

Para a estimação dos parâmetros cinéticos, foi usado o modelo matemático detalhadamente descrito por LEVENSPIEL, (1974), que consiste em uma descrição matemática de uma reação genérica sólido-fluido (modelo do núcleo em retração), conforme reação genérica (IV):



Para este trabalho, o reagente A é representado pela água, B é o alumínio, e os produtos de reação correspondem ao hidrogênio (gás) e hidróxido de alumínio (sólido). O coeficiente estequiométrico b considerado é igual a 1, conforme reação (I), após dividir-se os termos estequiométricos por 2. Foi utilizado o modelo para geometria retangular, onde a equação da taxa é primeiramente expressa por:

$$-\frac{1}{wy} \frac{dN_{\text{Al}}}{dt} = -\frac{b}{wy} \frac{dN_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = bk_r C_{\text{OH}}^n \quad (1)$$

Na equação acima, w e y representam a largura e o comprimento, em cm, de uma placa plana de área wy , respectivamente, N_{Al} é o número de moles de alumínio, N_{H_2O} é o número de moles de água, t é o tempo, em minutos, k_r é a constante de velocidade intrínseca da reação, em $\text{mol}^{(1-n)}\text{cm}^{(3n-2)}\text{min}^{-1}$, n é a ordem da reação em relação à concentração da base C_{OH} , em $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$. Expressando-se o número de moles de alumínio em função do volume, tem-se:

$$N_{Al} = \rho_{Al} V_{Al} = \rho_{Al} wyz \quad (2)$$

$$dN_{Al} = \rho_{Al} wydz \quad (3)$$

Na equação 2, ρ_{Al} é a massa específica do alumínio, em $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ e z é a espessura do metal, em cm. A equação 3 é a diferencial da equação 2 em termos de z . Substituindo-se a equação 3 no primeiro termo da equação 1, obtém-se:

$$-\frac{\rho_{Al} wy}{wy} \frac{dz}{dt} = -\rho_{Al} \frac{dz}{dt} = bk_r C_{OH}^n \quad (4)$$

A equação 4 expressa a variação da espessura do metal com o tempo. Separando-se as variáveis e integrando-se desde $z = L$ (espessura inicial) até z , e de $t = 0$ até t , chega-se a:

$$-\rho_{Al} \int_{z=L}^z dz = \int_0^t bk_r C_{OH}^n dt \quad (5)$$

$$t = \frac{\rho_{Al}(L-z)}{bk_r C_{OH}^n} \quad (6)$$

$$\tau = \frac{\rho_{Al} L}{bk_s C_{OH}^n} \quad (7)$$

As equações 6 e 7 expressam o tempo de progresso da reação (t) e o tempo total da reação (τ) quando o metal foi completamente consumido ($z = 0$). Assim, a conversão em termos de consumo de alumínio (X_{Al}) pode ser expressa tanto em termos da relação entre estes tempos ao dividir-se a equação 6 pela 7, como em termos das variáveis z e L :

$$\frac{t}{\tau} = X_{Al} \quad (8)$$

$$X_{Al} = 1 - \frac{z}{L} \quad (9)$$

Dividindo-se ambos os lados da equação 6 por L , e isolando-se a conversão, chega-se a:

$$X_{Al} = \frac{bk_r C_{OH}^n}{\rho_{Al} L} t = k_{exp} t \quad (10)$$

onde k_{exp} é a constante de velocidade da reação avaliada experimentalmente, expressa em min^{-1} . Aplicando-se logaritmo em ambos os lados da equação 10, obtém-se:

$$\log k_{exp} = \log \left(\frac{bk_s}{\rho_{Al} L} \right) + n \log C_{OH} \quad (11)$$

Com base na equação 11, é possível determinar a ordem aparente da reação em uma faixa de concentrações de NaOH ou KOH, para cada valor de k_{exp} determinado na equação 10. Porém, a equação 11 só é válida no intervalo de tempo em que o processo é controlado pela reação (dissolução do metal mais lenta do que a transferência de massa entre produtos e reagentes na superfície do mesmo).

Para a estimação de parâmetros na região onde a transferência de massa na camada formada de hidróxido de alumínio torna-se a etapa limitante, uma pequena mudança na modelagem matemática é realizada. Ainda de acordo com LEVENSPIEL, (1974), se considerar-se que a contração do núcleo não reagido é significativamente mais lenta do que o gradiente de concentração do reagente A (conforme reação (IV), ou água, conforme reação (I)), pode-se considerar que a parte não reagida é estacionária. Assim, a velocidade de consumo de base é a velocidade de difusão desta na superfície do alumínio, dada por:

$$-\frac{dN_{H_2O}}{dt} = wyQ_{OH} = wyQ_{OHs} = wyQ_{OHr} = cte \quad (12)$$

Na equação acima, Q_{OH} é o fluxo de base através da superfície em qualquer espessura z , Q_{OHs} é o fluxo de base através da superfície externa e Q_{OHr} é o fluxo de base através da superfície que está reagindo, todos expressos em $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. Aplicando-se a lei de Fick da difusão para a camada de hidróxido de alumínio formado:

$$Q_{OH} = D_{OH} \frac{dC_{OH}}{dz} \quad (13)$$

onde D_{OH} é a difusividade da base forte na camada de hidróxido de alumínio, em $\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$. Substituindo-se a equação (13) na equação (12), chega-se a:

$$-\frac{dN_{H_2O}}{dt} = wyD_{OH} \frac{dC_{OH}}{dz} = cte \quad (14)$$

Como a taxa é constante, separando-se as variáveis t e z e integrando-se de $z=L$ a z e de $C_{OH} = C_{OHs}$ a $C_{OH} = 0$:

$$-\frac{dN_{H_2O}}{dt} \int_{z=L}^z dz = \int_{C_{OH}=C_{OHs}}^{C_{OH}=0} wyD_{OH} dC_{OH} \quad (15)$$

$$-\frac{dN_{H_2O}}{dt} (z-L) = wyD_{H_2O} C_{OHs} \quad (16)$$

onde C_{OHs} pode ser considerado, para simplificação, como C_{OH} . À medida que o núcleo deixa de ser estacionário e começa a diminuir de tamanho, é necessário realizar uma nova integração para contabilizar este efeito, pois a camada de hidróxido de alumínio aumenta em espessura, dificultando a difusão da base. Expressando o número de moles de água consumidos em termos do número de moles de alumínio (conforme equação 1):

$$dN_{Al} = bdN_{H_2O} \quad (17)$$

Substituindo-se dN_{H_2O} da equação 17 na equação 16, e após substituindo-se o termo dN_{Al} da equação 3 na equação 16, chega-se a:

$$\frac{\rho_{Al}wy}{b} \frac{dz}{dt} (L-z) = -wyD_{OH}C_{OH} \quad (18)$$

onde, integrando-se de $z=L$ até z e de $t=0$ a t :

$$-\rho_{Al} \int_{z=L}^z (L-z) dz = \int_0^t bD_{OH}C_{OH} dt \quad (19)$$

Isolando-se o tempo t e após fazendo-se $z=0$ para consumo final no tempo τ , chega-se a:

$$t = \frac{\rho_{Al}}{bC_{OH}D_{OH}} \left[-L(z-L) + \frac{1}{2}(z^2 - L^2) \right] \quad (20)$$

$$\tau = \frac{\rho_{Al}L^2}{2bC_{OH}D_{OH}} \quad (21)$$

Dividindo-se a equação 20 pela equação 21, verifica-se que a conversão agora não é linear com o tempo:

$$\frac{t}{\tau} = X_{Al}^2 \quad (22)$$

A equação (9) ainda é válida para o cálculo da conversão. Dividindo-se os dois membros da equação (20) por L^2 , chega-se a:

$$2X_{Al} - \frac{X_{Al}^2}{2} = \frac{bD_{OH}C_{OH}^n}{\rho_{Al}L^2} t = k_{tm}t \quad (23)$$

Na equação 23, k_{tm} é a constante experimental a partir de cujo valor é possível estimar o coeficiente de difusão do catalisador alcalino através da camada de hidróxido de alumínio.

4. Resultados e Discussão

4.1. Volume de hidrogênio e taxa de reação

Nas figuras 2 e 3 abaixo estão expressos os resultados de volume de hidrogênio em mL e taxa de geração, em $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, em função do tempo, em minutos, para cada folha de alumínio. Os valores das taxas são valores discretos, calculados pela relação $\Delta V/\Delta t$ obtidos do experimento.

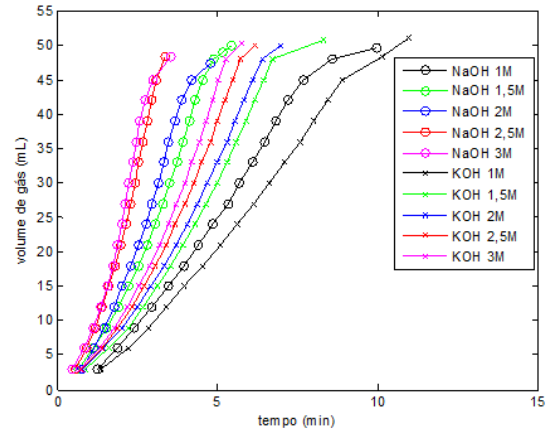


Figura 2. Volume de hidrogênio na temperatura de 305K com NaOH e KOH na reação com folha de alumínio.

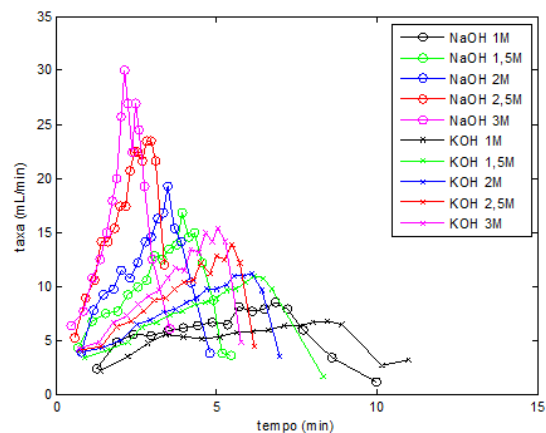


Figura 3. Taxa de formação de hidrogênio na temperatura de 305K com NaOH e KOH na reação com folha de alumínio.

De acordo com as figuras 2 e 3, verifica-se que a reação com KOH é mais lenta do que na presença de NaOH. Também se observa a presença de um pico na taxa de reação que avança à medida que a concentração de álcali diminui. Após este pico, as reações ficam mais lentas e pode-se afirmar que o sistema começa a ser controlado por processos de transferência de massa, além do próprio consumo do metal. As figuras 4 e 5 abaixo ilustram alguns resultados obtidos para placas de 0,5 mm e 1 mm de espessura, respectivamente.

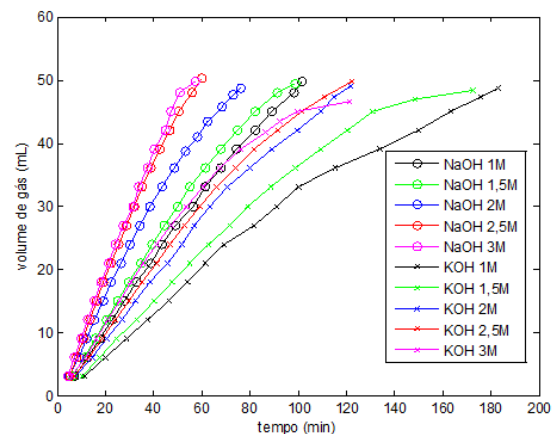


Figura 4. Volume de hidrogênio na temperatura de 315K com NaOH e KOH na reação com placa de alumínio com 0,5 mm de

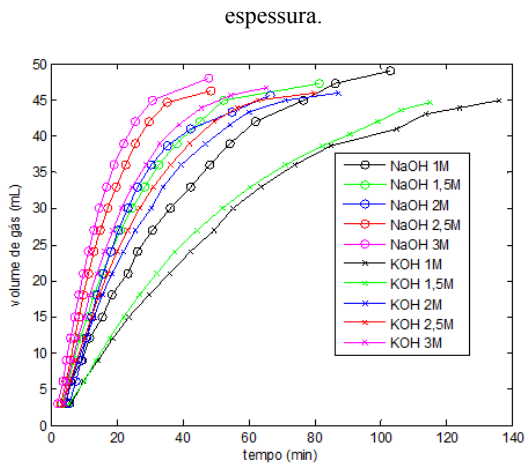


Figura 5. Volume de hidrogênio na temperatura de 335K com NaOH e KOH na reação com placa de alumínio com 1 mm de espessura.

Nas figuras 4 e 5 acima, verifica-se que o aumento na espessura da amostra dá origem a curvas menos suaves. A razão mais provável para isto é o aumento da não homogeneidade geométrica do material durante o corte das amostras, ou seja, a espessura não é exatamente a mesma ao longo de todo o metal. O efeito da temperatura em cada concentração é ilustrado nas figuras 6 e 7 a seguir, para o exemplo da amostra de folha de alumínio.

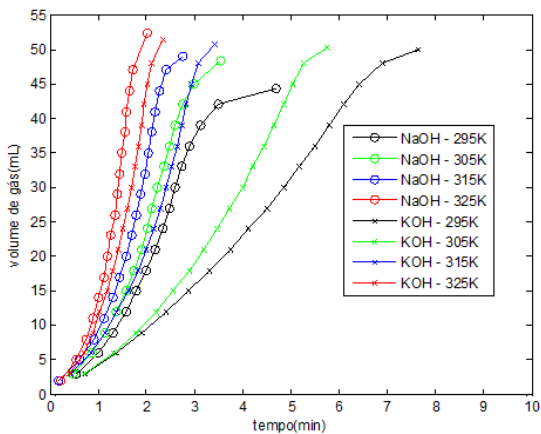


Figura 6. Volume de hidrogênio para a concentração de 3 molL⁻¹ com NaOH e KOH em diferentes temperaturas, na reação com folha de alumínio.

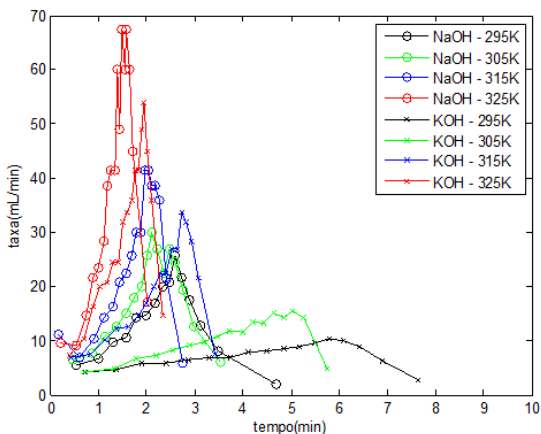


Figura 7. Taxa de formação de hidrogênio para a concentração de 3 molL⁻¹ com NaOH e KOH em diferentes temperaturas, na reação com folha de alumínio.

Nas figuras 6 e 7 é possível verificar o aumento da taxa máxima de reação à medida que aumenta-se a temperatura, sendo este aumento mais pronunciado para o NaOH.

4.2. Regressão linear para o modelo proposto.

A seguir serão apresentados os resultados de ordem da reação obtidos pela aplicação dos dados experimentais ao modelo representado pela equação 11. Nas tabelas 1, 2 e 3 estão os resultados para amostras na forma de folhas ($L=0,002$ cm) e placas ($L=0,05$ cm e $L=0,1$ cm), respectivamente.

Tabela 1. Ordem da reação para NaOH e KOH – Folhas de alumínio

Temperatura (K)	<i>n</i> NaOH	R ²	<i>n</i> KOH	R ²
295	1,20	0,952	1,25	0,966
305	0,99	0,988	0,93	0,936
315	0,88	0,998	0,97	0,965
325	0,97	0,928	0,96	0,937

Tabela 2. Ordem da reação para NaOH e KOH – Placas de 0,5 mm

Temperatura (K)	<i>n</i> NaOH	R ²	<i>n</i> KOH	R ²
295	1,16	0,944	1,16	0,970
305	1,30	0,939	1,34	0,973
315	1,14	0,970	0,93	0,970
325	0,91	0,940	0,90	0,939

Tabela 3. Ordem da reação para NaOH e KOH – Placas de 1 mm

Temperatura (K)	<i>n</i> NaOH	R ²	<i>n</i> KOH	R ²
315	1,34	0,978	1,23	0,978
325	1,17	0,942	1,39	0,936
335	1,03	0,932	1,26	0,965
345	0,86	0,983	0,98	0,937

Nas tabelas acima, verifica-se que a ordem da reação obtida encontra-se próxima da unidade, para ambos os catalisadores. A mesma conclusão de ordem unitária foi obtida por SOLER *et al.*, (2009), que a denomina de ordem aparente de reação, e também por HU *et al.*, (2003).

As figuras 8, 9 e 10 a seguir mostram os resultados do modelo linearizado *versus* os dados experimentais aplicados ao modelo descrito pelas equações 10 (controle pela reação) e 23 (controle por difusão), para as amostras de folhas de alumínio, placas de 0,5 mm e de 1 mm de espessura, respectivamente, na presença de NaOH:

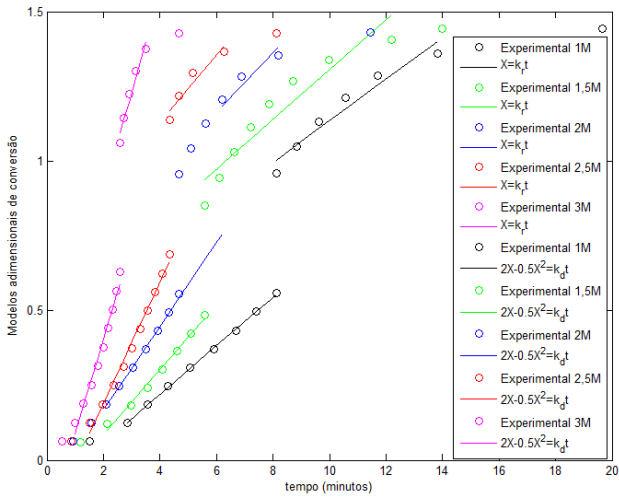


Figura 8. Modelos linearizados aplicados aos dados experimentais para NaOH, na temperatura de 295 K com amostras de folhas de alumínio.

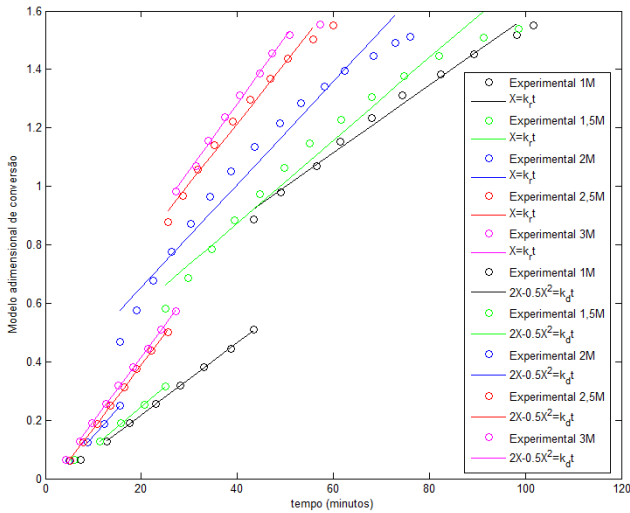


Figura 9. Modelos linearizados aplicados aos dados experimentais para NaOH, na temperatura de 315 K com amostras de placas de alumínio com 0,5 mm de espessura.

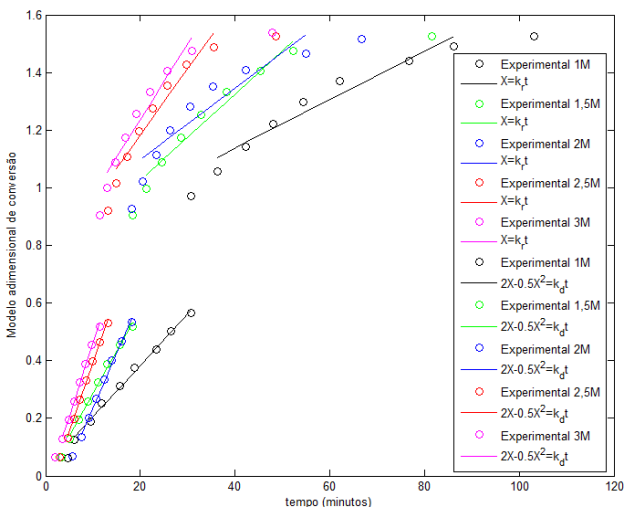


Figura 10. Modelos linearizados aplicados aos dados experimentais para NaOH, na temperatura de 325 K com amostras de placas de alumínio com 1 mm de espessura.

Nas figuras 8, 9 e 10 acima, verifica-se a mudança de inflexão dos pontos experimentais, representando a transição entre a etapa controlada pela reação (do tempo

inicial até aproximadamente a taxa de reação máxima) para a etapa controlada pela transferência de massa. O mesmo comportamento é verificado com KOH, conforme ilustrado nas figuras 11, 12 e 13 a seguir:

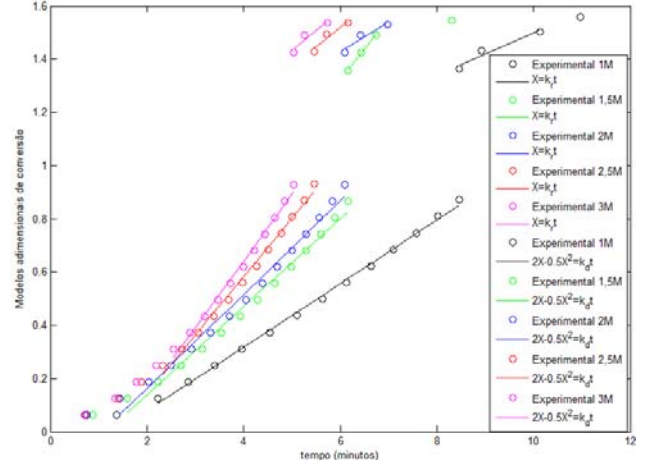


Figura 11. Modelos linearizados aplicados aos dados experimentais para KOH, na temperatura de 305 K com amostras de folhas de alumínio.

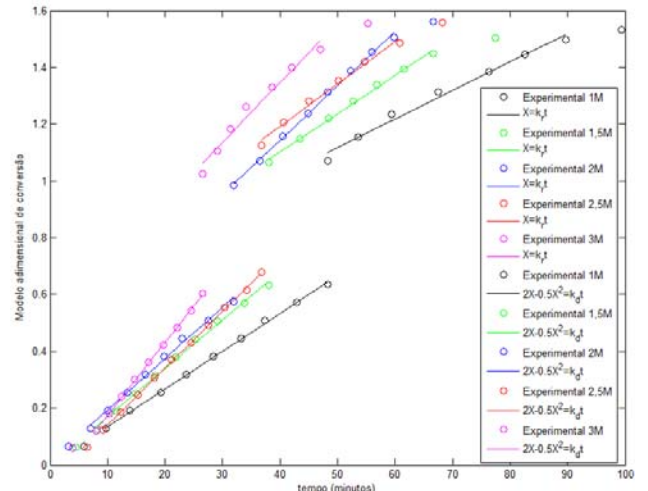


Figura 12. Modelos linearizados aplicados aos dados experimentais para KOH, na temperatura de 325 K com amostras de placas de alumínio com 0,5 mm de espessura.

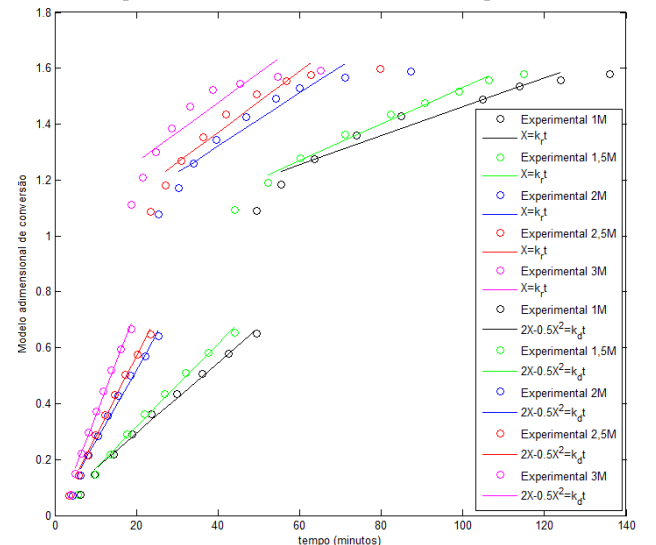


Figura 13. Modelos linearizados aplicados aos dados experimentais para KOH, na temperatura de 335 K com amostras de placas de alumínio com 1 mm de espessura.

A partir destes resultados, foi calculado o valor de

k_{exp} na região controlada pela reação, em cada temperatura, e então estimados os parâmetros cinéticos da lei de Arrhenius linearizada:

$$\ln k_{exp} = \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (24)$$

onde k_0 é a velocidade específica de reação, em min^{-1} , R é a constante dos gases ideais, igual a $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e T é a temperatura absoluta, em K. Os resultados dos parâmetros cinéticos estão expressos nas tabelas 4, 5 e 6 para NaOH:

Tabela 4. Resultados de parâmetros cinéticos para NaOH - folhas de alumínio.

Concentração (mol L^{-1})	k_0 (min^{-1})	E_a (J mol^{-1})	R^2
1,0	$4,02 \cdot 10^5$	37749	0,982
1,5	$2,78 \cdot 10^5$	35930	0,942
2,0	$1,17 \cdot 10^5$	33193	0,929
2,5	$9,50 \cdot 10^4$	31814	0,962
3,0	$8,7 \cdot 10^4$	30932	0,974

Tabela 5. Resultados de parâmetros cinéticos para NaOH - placas 0,5 mm.

Concentração (mol L^{-1})	k_0 (min^{-1})	E_a (J mol^{-1})	R^2
1,0	$2,53 \cdot 10^7$	55967	0,997
1,5	$2,28 \cdot 10^7$	55556	0,989
2,0	$1,82 \cdot 10^7$	54288	0,998
2,5	$1,27 \cdot 10^7$	52979	0,994
3,0	$1,0 \cdot 10^7$	52027	0,996

Tabela 6. Resultados de parâmetros cinéticos para NaOH - placas 1 mm.

Concentração (mol L^{-1})	k_r (min^{-1})	E_a (J mol^{-1})	R^2
1,0	$4,63 \cdot 10^8$	66757	0,999
1,5	$7,44 \cdot 10^7$	60340	0,967
2,0	$1,79 \cdot 10^7$	55661	0,996
2,5	$1,26 \cdot 10^7$	54443	0,990
3,0	$1,36 \cdot 10^7$	54215	0,998

A partir dos resultados das tabelas 4, 5 e 6, verifica-se que a energia de ativação diminui com o aumento da concentração da base forte. Este comportamento está coerente com a teoria, pois o catalisador diminui a energia de ativação do complexo ativado, aumentando a velocidade das reações. Quando são comparadas folhas com placas de 0,5 mm, verifica-se que a energia de ativação aumenta. Isto explica porque a velocidade da reação torna-se mais lenta para amostras mais espessas, quando se mantêm a concentração de NaOH constante, pois estas possuem uma superfície específica menor, e portanto menor área útil para reação. A mesma comparação não pode ser feita com as placas de 1 mm de espessura, pois nestas a faixa de

temperatura empregada foi maior.

As tabelas 7, 8 e 9 a seguir apresentam os resultados dos parâmetros cinéticos na reação com KOH:

Tabela 7. Resultados de parâmetros cinéticos para KOH - folhas de alumínio.

Concentração (mol L^{-1})	k_{r0} (cm min^{-1})	E_a (J mol^{-1})	R^2
1,0	$7,70 \cdot 10^5$	39715	0,996
1,5	$4,58 \cdot 10^5$	37742	0,984
2,0	$4,50 \cdot 10^5$	37406	0,998
2,5	$3,65 \cdot 10^5$	36372	0,997
3,0	$1,95 \cdot 10^5$	34131	0,976

Tabela 8. Resultados de parâmetros cinéticos para KOH - placas 0,5 mm.

Concentração (mol L^{-1})	k_0 (cm min^{-1})	E_a (J mol^{-1})	R^2
1,0	$2,14 \cdot 10^8$	62889	0,997
1,5	$1,64 \cdot 10^8$	61563	0,996
2,0	$1,49 \cdot 10^8$	61089	0,998
2,5	$5,36 \cdot 10^7$	58067	0,994
3,0	$5,12 \cdot 10^7$	57276	0,995

Tabela 9. Resultados de parâmetros cinéticos para KOH - placas 1 mm.

Concentração (mol L^{-1})	k_0 (cm min^{-1})	E_a (J mol^{-1})	R^2
1,0	$4,00 \cdot 10^8$	67168	0,997
1,5	$3,86 \cdot 10^8$	66021	0,997
2,0	$2,78 \cdot 10^8$	64334	0,999
2,5	$9,68 \cdot 10^7$	60907	0,984
3,0	$9,61 \cdot 10^7$	59723	0,988

Na presença de KOH, as mesmas conclusões obtidas com os dados das tabelas 4, 5 e 6 se aplicam às tabelas 7, 8 e 9. Quando se comparam os diferentes catalisadores para um mesmo tipo de amostra, verifica-se que a energia de ativação é ligeiramente maior com KOH, o que confirma a observação experimental da decomposição do alumínio ser normalmente mais lenta na presença desta base.

4.3. Rendimentos

Foram comparados os rendimentos em hidrogênio obtido. O rendimento foi calculado dividindo-se o número de moles de hidrogênio (obtidos experimentalmente com base nos volumes medidos) pelo número de moles de amostra de alumínio inicial. As figuras 14, 15 e 16 abaixo ilustram estes resultados para NaOH.

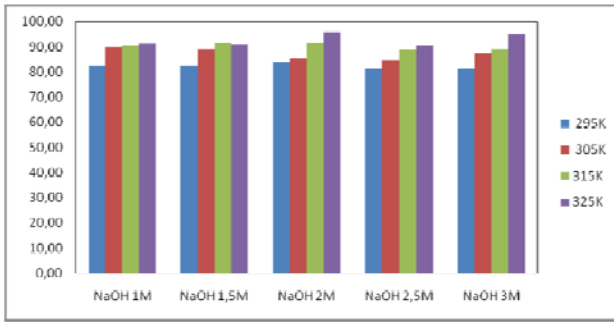


Figura 14. Rendimentos obtidos com folhas de alumínio em diferentes concentrações de NaOH para cada temperatura.

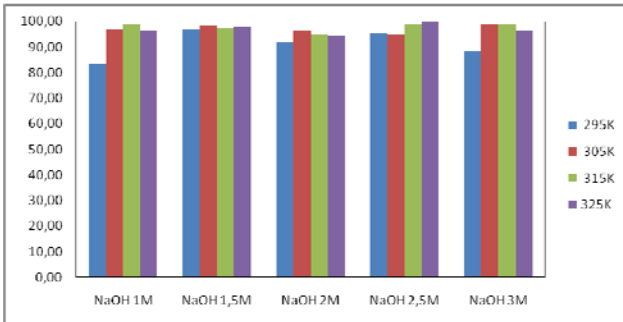


Figura 15. Rendimentos obtidos com placas de alumínio de 0,5 mm de espessura em diferentes concentrações de NaOH para cada temperatura.

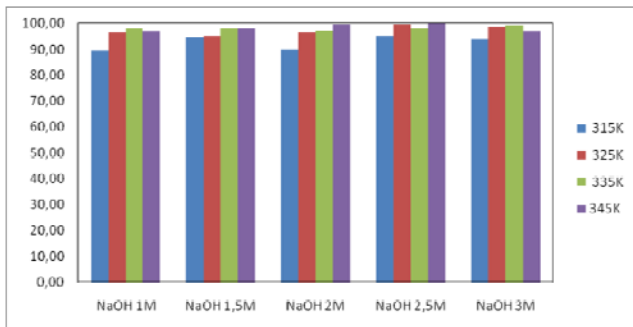


Figura 16. Rendimentos obtidos com placas de alumínio de 1 mm de espessura em diferentes concentrações de NaOH para cada temperatura.

De acordo com as figuras acima, verifica-se que o rendimento em hidrogênio apresenta uma leve tendência em aumentar com o aumento da temperatura. Quando se comparam as concentrações, não são observadas grandes diferenças significativas. Os resultados de rendimento para KOH estão ilustrados nas figuras 17, 18 e 19 a seguir:

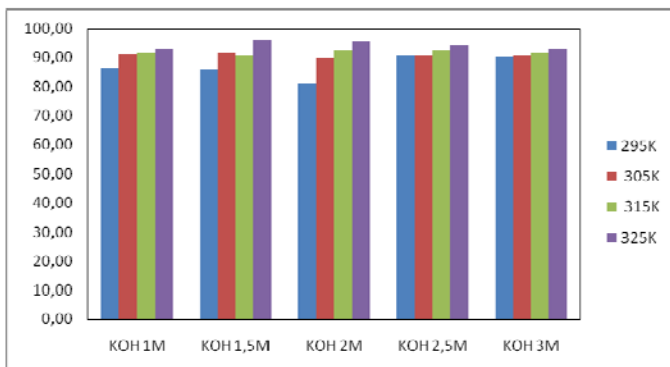


Figura 17. Rendimentos obtidos com folhas de alumínio em diferentes concentrações de KOH para cada temperatura.

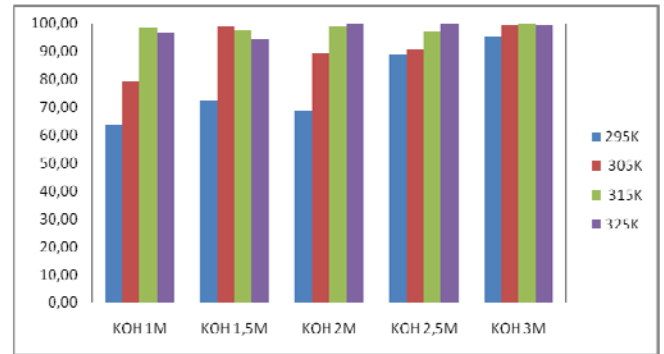


Figura 18. Rendimentos obtidos com placas de alumínio de 0,5 mm de espessura em diferentes concentrações de KOH para cada temperatura.

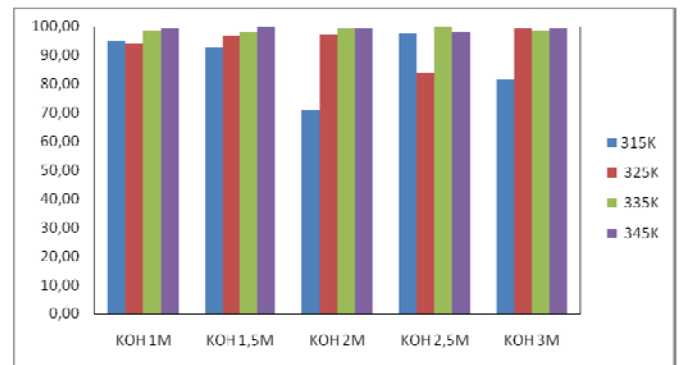
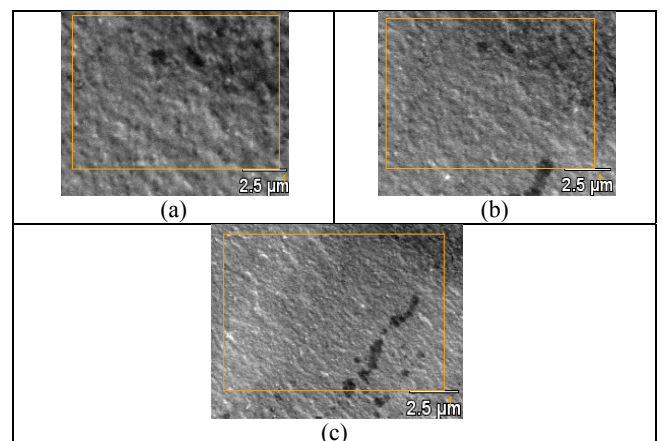


Figura 19. Rendimentos obtidos com placas de alumínio de 1 mm de espessura em diferentes concentrações de KOH para cada temperatura.

Na reação com KOH, observa-se uma tendência de obterem-se maiores rendimentos em hidrogênio do que quando comparados com NaOH, principalmente quando são comparadas folhas e placas de 1 mm. Posteriormente, um teste estatístico (teste de hipóteses) ainda será realizado para verificar se existe diferença significativa nos rendimentos entre os diferentes álcalis.

4.4. Análises Físicas – MEV/EDS

Um estudo de microscopia eletrônica de varredura juntamente com espectroscopia dispersiva de raios-x foi realizada para as amostras de alumínio, de forma a verificar as imperfeições da superfície e quantificar a presença de materiais contaminantes. Os resultados estão ilustrados nas figuras 20, 21 e 22 abaixo:



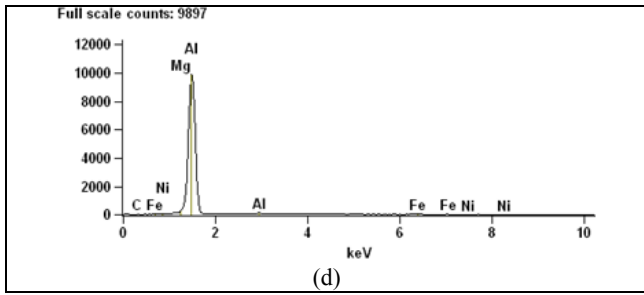


Figura 20. Fotografias MEV para folha de alumínio nas seguintes ampliações: (a)1500X, (b) 1000X, (c) 500X. Resultados de EDS em (d) para ampliação de 500X.

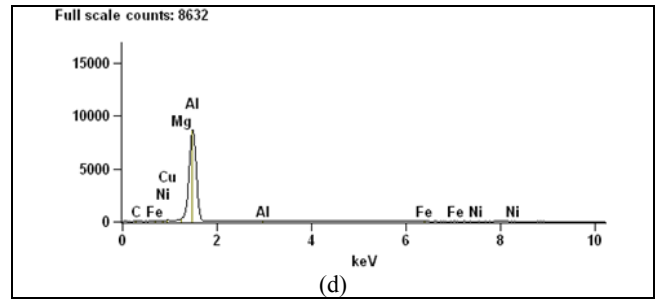


Figura 22. Fotografias MEV para placa de alumínio de 1 mm nas seguintes ampliações: (a)1500X, (b) 1000X, (c) 500X. Resultados de EDS em (d) para ampliação de 500X.

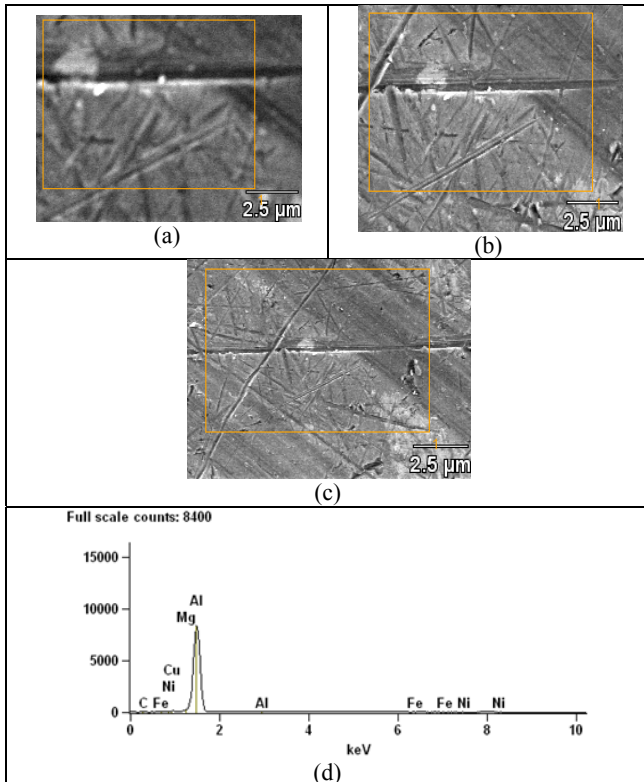
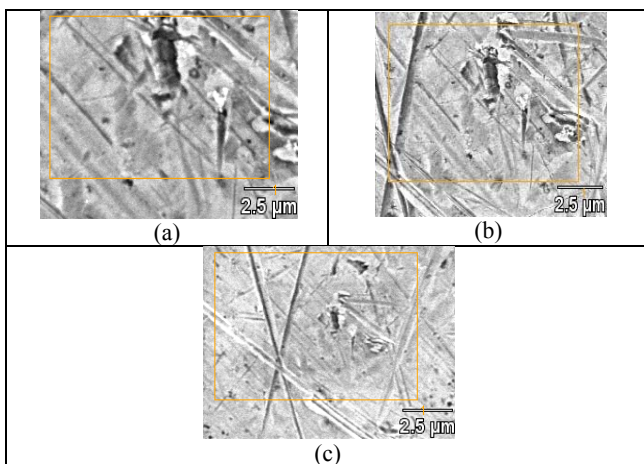


Figura 21. Fotografias MEV para placa de alumínio de 0,5 mm nas seguintes ampliações: (a)1500X, (b) 1000X, (c) 500X. Resultados de EDS em (d) para ampliação de 500X.



Analisando-se as fotografias das figuras 20 a 22, verifica-se que as amostras de folhas de alumínio são visualmente mais porosas do que as placas, o que claramente facilita a reação do metal com a água. Os picos obtidos com o EDS são apresentados apenas para a ampliação de 500X, pois eles apresentam praticamente o mesmo comportamento nas outras ampliações. Além disso, são também semelhantes entre as diferentes amostras de alumínio, com a presença de traços de elementos contaminantes, como ferro, níquel e carbono, e um teor um pouco maior de cobre. O segundo elemento mais abundante na superfície é o magnésio, porém sua concentração não é elevada, conforme apresentado na Tabela 10 abaixo:

Tabela 10. Porcentagem de óxidos de alumínio e magnésio para cada amostra em diferentes ampliações obtidas na análise de EDS.

Amostra/Ampliação	1500X	1000X	500X
Folhas	Al ₂ O ₃ :98,61	Al ₂ O ₃ :98,59	Al ₂ O ₃ :98,77
	MgO:1,39	MgO:1,41	MgO:1,23
Placas 0,5 mm	Al ₂ O ₃ :97,19	Al ₂ O ₃ :97,11	Al ₂ O ₃ :97,05
	MgO:2,27	MgO:1,76	MgO:1,75
Placas 1 mm	Al ₂ O ₃ :97,26	Al ₂ O ₃ :97,73	Al ₂ O ₃ :97,42
	MgO:1,6	MgO:1,42	MgO:1,53

Os resultados de EDS apresentados na Tabela 10 mostram que a quase totalidade da superfície das amostras é composta por óxido de alumínio, que age como camada de proteção do metal. Apesar de esta análise avaliar um número de pontos discreto na amostra, é possível ter-se uma boa idéia da composição da superfície e da pureza do material. Além disso, um experimento de medição da superfície específica (massa por unidade de área) do metal foi realizado. O objetivo deste experimento é demonstrar que quanto mais espesso o metal, menor a área disponível para reação devido à diminuição da porosidade superficial. O procedimento consistiu em cortar pedaços quadrados (no caso das folhas) e retangulares (para as placas), medir a massa de cada amostra e dividir este valor pela área lateral total. A Tabela 11 a seguir apresenta os valores de superfície específica obtidos com cada amostra:

Tabela 11. Valores de superfície específica para cada amostra de alumínio.

Amostra	Folhas	Placas 0,5 mm	Placas 1 mm
S (m ² ·g ⁻¹)	0,0756	1,5611·10 ⁻³	7,3683·10 ⁻⁴
S (cm ² ·mol ⁻¹)	755746,1	15611,1	7368,3

Os valores da Tabela 11 indicam que as amostras possuem pequenos valores de superfície específica quando expressos em m^2g^{-1} . Isto difere de muitos materiais, que possuem elevados valores de superfície específica, e que devido a isso são usados como catalisadores em diversas reações. Para estes materiais, é necessário outro método para medição da área superficial, baseado nas isotermas de adsorção do modelo de Langmuir (FOGLER, 2002). Os valores da Tabela 11 também indicam que o aumento da espessura do metal é acompanhado de uma diminuição da superfície específica e portanto, menos área disponível para reações superficiais, o que explica o fato da reação (I) ser mais lenta para amostras de espessura maior mas com a mesma massa de amostras com espessuras menores.

5. Conclusões

Os resultados demonstram que é viável a geração de hidrogênio por meio da corrosão alcalina de alumínio comercial nas mais diferentes formas. A taxa de geração de hidrogênio pode ser facilmente controlada tanto pela concentração da base forte quanto pela temperatura. A vantagem deste processo reside em dois fatores principais: o fato de que a base atua como catalisador, não sendo, portanto, consumido, e a grande flexibilidade do uso do alumínio nas mais diversas formas, apresentando rendimentos elevados em hidrogênio.

Em termos econômicos, esta técnica de obtenção de hidrogênio puro para células de combustível torna-se vantajosa se o alumínio usado for oriundo da reciclagem e se a base forte usada for o hidróxido de sódio, pois esta é mais barata que o hidróxido de potássio e possibilita taxas de formação de hidrogênio geralmente maiores.

Juntamente com estes fatores, esta técnica é bastante segura, pois permite que o hidrogênio seja gerado no local de uso nas quantidades desejadas, podendo ser oxidado e ter esta energia aproveitada na medida em que é obtida.

6. Referências

- BELGIORNO, V.; FEO, G.; ROCCA, C.; NAPOLI, R.M.A. Energy from gasification of solid wastes. *Waste Management*, v.23, p.1-15, 2003.
- DOW, E.G.; BESSETTE, R.R.; SEEBACK, G.L.; ORNDORFF, C.M.; MEUNIER, H.; VANZEE, J.; MEDEIROS, M.G. Enhanced electrochemical performance in the development of the aluminum/hydrogen peroxide semi-fuel cell. *Journal of Power Sources*, v.65, p.207-212, 1997.
- FOGLER, H.S.; *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3ª Ed., LTC Editora, 2002.
- GROSJEAN, M.H.; ZIDOUNE, M.; ROUÉ, L. Hydrogen production from highly corroding Mg-based materials elaborated by ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 404-406, p.712-715, 2005.
- HOLLADAY, J.D.; HU, J.; KING, D.L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, v.139, p.244-260, 2009.
- HU, H.; QIAO, M.; PEI, Y.; FAN, K.; LI, H.; ZONG, B.; ZHANG, X. Kinetics of hydrogen evolution in alkali leaching of rapidly quenched Ni-Al alloy. *Applied Catalysis A*, v.252, p.173-183, 2003.
- KRAVCHENKO, O.V.; SEMENENKO, K.N.; BULYCHEV, B.M.; KALMYKOV, K.B. Activation of aluminum metal and its reaction with water. *Journal of Alloys and Compounds*, v.397, p.58-62, 2005.
- LEVENSPIEL, O.; *Engenharia das Reações Químicas*. 1ª ed., Volume 1, Edgard Blücher, 1974.
- MARTÍNEZ, S.S.; SÁNCHEZ, L.A.; GALLEGOS, A.A.A.; SEBASTIAN, P.J. Coupling a PEM fuel cell and the hydrogen generation from aluminum waste cans. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.32, p.3159-3162.
- PARMUZINA, A.V.; KRAVCHENKO, O.V. Activation of aluminum metal to evolve hydrogen from water. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.33, p.3073-3076, 2008.
- PORCIÚNCULA, C.B.; MARCILIO, N.R.; GODINHO, M.; SECCHI, A.R. Fluid dynamics simulation for design of a biomassa gasifier. *Computer Aided Chemical Engineering*, v.27, p.1071-1076, 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.
- 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.
- TZIMAS, E.; FILIOU, C.; PETEVES, S.D.; VEYRET, J.B. *Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective*. European Comission – Joint Research Centre, 2003.
- WANG, H.Z.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H.; NI, M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.13, p.845-853, 2009.