

Produção de hidrogênio a partir de glicerina em eletrodos de Ni-Zn

Hydrogen production from glycerine in Ni-Zn electrodes

Camila dos Santos Torres¹

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
camilator@gmail.com

Célia de Fraga Malfatti¹

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
celia.malfatti@ufrgs.br

Resumo. O interesse associado ao uso do hidrogênio não está apenas relacionado com o fato de ser um combustível alternativo, e dependendo do processo renovável, mas também está relacionado com o emprego do mesmo como uma importante matéria-prima em processos industriais, como, por exemplo, refino do petróleo e produção de amônia. A eletrólise da água apresenta-se como uma excelente alternativa para a produção de hidrogênio, pois é um método tecnicamente testado, de fácil transferência tecnológica e boa eficiência. Este trabalho propõe o desenvolvimento de eletrodos de Ni-Zn lixiviados eficientes, estáveis e baratos para produção de hidrogênio a partir do processo de eletrólise em meio aquoso, prevendo o desenvolvimento do sistema para uso de resíduos oriundos do processo de produção do biodiesel (glicerina). Avaliou-se a composição química, a morfologia e o comportamento eletroquímico dos eletrodos. Os resultados obtidos mostraram que os eletrodos desenvolvidos apresentaram um comportamento mais eficiente para a HER quando comparados ao eletrodo de Ni. A alta atividade eletrocatalítica foi atribuída principalmente à alta área superficial dos eletrodos desenvolvidos que aumentaram o número de sítios ativos para o H_{ads} .

Palavras chave: glicerina, hidrogênio, eletrodos, Ni-Zn.

Abstract. The interest associated with the use of hydrogen is not only related to the fact that it is an alternative fuel and renewable, depending on the process, but it is also related to the use of it as an important raw material in industrial processes, for example refining oil and ammonia production. The water electrolysis presents itself as an excellent alternative for hydrogen production, because it is a technically tested method of easy technological transfer and good efficiency. This paper proposes the development of Ni-Zn leached electrodes efficient, stable and cheap for hydrogen production from electrolysis process in aqueous medium, providing system development for the use of waste from the production of biodiesel (glycerol) process. We evaluated the chemical composition, morphology and the electrochemical behavior of the electrodes. The results showed that the developed electrodes showed a more efficient behavior for HER in comparison to the Ni electrode. The high electrocatalytic activity was mainly attributed to the high surface area of the electrodes that increased the number of active sites for H_{ads} .

Keywords: glycerol, hydrogen electrodes, Ni-Zn.

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Laboratório de Pesquisa em Corrosão – Departamento de Metalurgia. Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

Introdução

No Brasil, o etanol é uma das mais importantes matérias-primas para a produção de hidrogênio, devido ao fácil transporte, infraestrutura já existente no país, armazenamento, distribuição e a riqueza de hidrogênio na sua composição (Linardi, 2008). Porém, as formas de produção de hidrogênio por etanol podem liberar gás carbônico, o que não ocorre no processo de produção do hidrogênio por eletrólise da água.

A produção de hidrogênio a partir da água em escala tem hoje grande importância no desenvolvimento de energia limpa e armazenável (Forsberg, 2005). O uso do método eletrolítico em larga escala demanda grande consumo de energia elétrica; portanto, o desenvolvimento de um método eletrolítico de alta eficiência é um grande passo para se atingir a escala produtiva dentro do contexto de desenvolvimento sustentável. Recentemente, a biomassa vem sendo prospectada como o elemento potencial capaz de acelerar a produção de hidrogênio como combustível alternativo moderno, ecológico e eficiente prioritariamente aplicável à geração de energia descentralizada. Com o crescimento da produção de biodiesel no Brasil, grandes volumes de glicerol também são produzidos, resultantes do processo de transesterificação do óleo vegetal, tornando-se um grande desafio para pesquisas relacionadas à área da química do glicerol (Gonçalves *et al.*, 2009; Ferreira, 2010).

Para produzir hidrogênio por reforma eletroquímica a uma taxa viável, é necessário ter uma cinética de reação rápida. Porque a reação de oxidação de glicerol é complexa (Calegaro *et al.*, 2006), pode ser necessário um grande sobrepotencial para que a reação ocorra a uma taxa razoável. Portanto, a escolha de um eletrodo adequado para minimizar esse sobrepotencial é fundamental. As propriedades que um eletrodo deve apresentar para a eletrólise da água são: grande área superficial ativa, estabilidade eletroquímica, boa condutividade elétrica, baixo sobrepotencial, baixo custo e facilidade de uso. Além disso, o eletrodo de escolha deve ter uma boa atividade eletrocatalítica e alta resistência à corrosão (Solmaz e Kardas, 2009). Foram desenvolvidos eletrodos de Ni-Zn lixiviados para estudar a produção de hidrogênio por eletrólise alcalina contendo glicerina.

Materiais e métodos

Os eletrodos de Ni foram elaborados a partir de uma solução de níquel tipo Watts

($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 284g.L⁻¹, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50g.L⁻¹, H_3BO_3 40g.L⁻¹, Na_2SO_4 0,1g.L⁻¹). Para produzir os eletrodos de Ni-Zn, 20g.L⁻¹ de ZnCl_2 foram adicionados ao banho de níquel Watts. Os revestimentos foram obtidos à temperatura de 50°C – 55°C, sob agitação magnética e densidade de corrente de 0,04 A.cm⁻² em substrato de aço. Após a eletrodeposição, os eletrodos foram tratados em NaOH 1M durante 24h e 48h.

A morfologia dos eletrodos foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizada a técnica de Espectrometria Dispersiva de Energia (EDS – *Energy Dispersive Spectrometer*), para a realização de análises químicas semiquantitativas nos eletrodos, e a rugosidade superficial foi caracterizada por análise de perfilometria.

O comportamento eletroquímico foi analisado através de curvas de polarização potenciodinâmicas a partir de potenciais catódicos, com uma velocidade de varredura de 5mV.s⁻¹, utilizando um postenciostato EG&G PAR 273. Todas as medidas foram realizadas à temperatura de 25°C em solução KOH 1M com 1mol.L⁻¹ de glicerina. As medidas eletroquímicas foram realizadas em célula convencional de três eletrodos, empregando-se como contraeletrodo um fio de platina e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS).

Resultados e discussão

Morfologia dos eletrodos

A reação de redução de hidrogênio tem grande influência sobre o processo de deposição, aspecto, composição, estrutura e morfologia dos eletrodos. A Figura 1 mostra as micrografias da superfície dos eletrodos.

A partir da Figura 1(a) pode-se observar que o eletrodo de Ni apresenta uma superfície bastante homogênea. O eletrodo de Ni-Zn antes do processo de lixiviação (Figura 1(b)) apresenta uma superfície com glóbulos grosseiros. O eletrodo de Ni-Zn após 24 horas de lixiviação (Figura 1(c)) apresentou uma superfície com glóbulos esféricos incorporados a uma camada mais interna. Após 48 horas de lixiviação, o eletrodo de Ni-Zn (Figura 1(d)) apresentou superfície mais porosa e com uma diminuição dos glóbulos esféricos. Uma superfície irregular é favorável na utilização de eletrodos, já que a irregularidade da superfície, quando preenchidas com o eletrólito, aumenta a superfície interna. A lixiviação gera superfícies porosas e com fissuras que levam

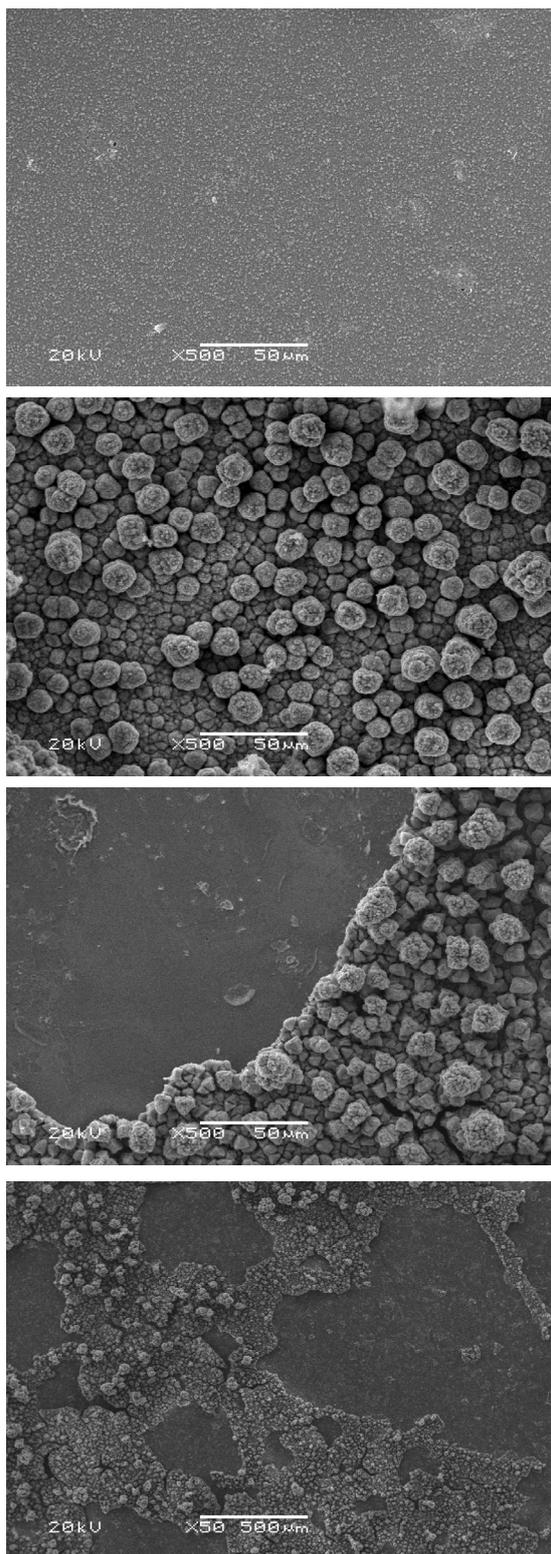


Figura 1. Micrografia da superfície dos eletrodos de (a) Ni, (b) Ni-Zn antes da lixiviação (c) Ni-Zn após 24h de lixiviação e (d) Ni-Zn após 48h de lixiviação.

Figure 1. SEM images of electrodes surface (a) Ni, (b) Ni-Zn before leaching, (c) Ni-Zn after 24h leaching and (d) Ni-Zn after 48h leaching.

a caminhos de difusão mais curtos de hidrogênio dissolvido, para a liberação mais rápida do gás, evitando a acumulação de excesso de gás nos microporos (Borucinski *et al.*, 1992).

A caracterização da topografia dos eletrodos foi realizada através de perfilometria. A Tabela 1 apresenta os valores de rugosidade.

O revestimento de Ni é menos rugoso do que os eletrodos de Ni-Zn lixiviados. Os eletrodos de Ni-Zn lixiviados apresentaram valores de rugosidade elevados, principalmente devido à formação de fissuras e porosidades resultantes do processo de lixiviação.

A partir da análise do eletrodo de Ni por EDS (Figura 2), pode-se observar que somente o elemento Ni está presente. A Figura 3 mostra o EDS do eletrodo de Ni-Zn antes da lixiviação, onde observa-se os picos dos elementos Ni e Zn. A Figura 4 mostra o EDS do eletrodo de Ni-Zn após 24h de lixiviação, na qual observa-se os picos de Ni e Zn; além disso, essa análise revelou a presença de Fe, que corresponde, provavelmente, ao substrato que ficou em evidência após a lixiviação. A análise por EDS do eletrodo de Ni-Zn após 48h de lixiviação (Figura 5) identificaram Ni e Zn, além da presença de Fe.

Comportamento eletroquímico

Curvas de polarização catódicas foram utilizadas para caracterizar eletroquimicamente os eletrodos. A Figura 6 mostra o comportamento eletroquímico dos eletrodos em estudo com relação à sua aplicação na eletrólise.

De acordo com a Figura 6, o eletrodo de Ni tem menor HER do que os eletrodos de Ni-Zn lixiviados. É conhecido que uma melhoria das propriedades eletrocatalíticas pode ser conseguida através da mudança da composição

Tabela 1. Medidas de rugosidade dos eletrodos.
Table 1. Electrodes roughness measurements.

Eletrodo	Rugosidade (μm)		
	Ra	Rms	Ry
Ni	$0,05 \pm 0,003$	$0,07 \pm 0,005$	$0,54 \pm 0,069$
Ni-Zn 24h	$1,85 \pm 1,36$	$2,86 \pm 1,62$	$25,16 \pm 5,98$
Ni-Zn 48h	$3,36 \pm 1,42$	$4,66 \pm 1,74$	$38,53 \pm 6,10$

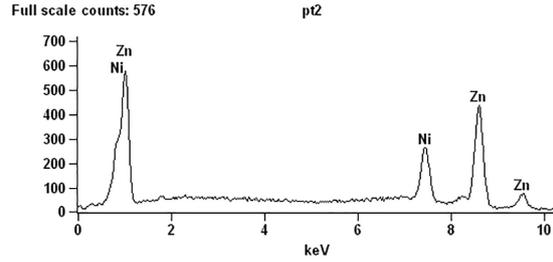
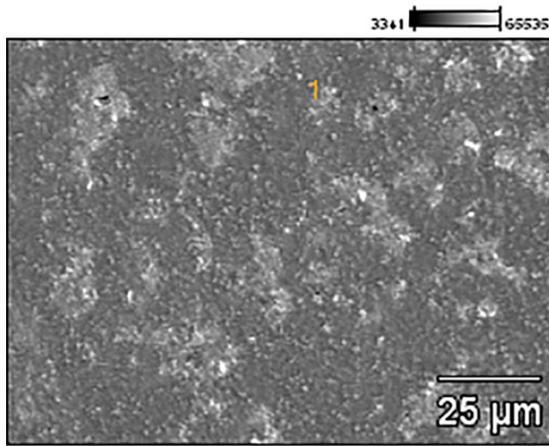


Figura 3. Superfície da camada do eletrodo de Ni-Zn antes da lixiviação (a) Imagem por MEV, (b) análise por EDS do ponto 1 e (c) análise por EDS do ponto 2.

Figure 3. Ni-Zn electrode surface before leaching (a) SEM image and (b) EDX analysis of point 1 and (c) EDX analysis of point 2.

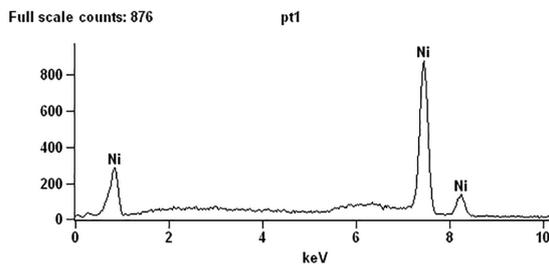


Figura 2. Superfície da camada do eletrodo de Ni (a) Imagem por MEV e (b) análise por EDS do ponto 1.

Figure 2. Ni electrode surface (a) SEM image and (b) EDX analysis of point 1.

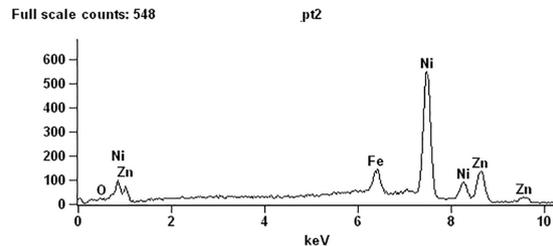
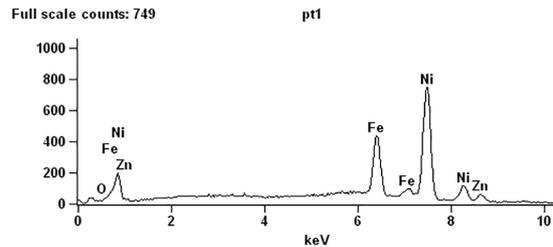
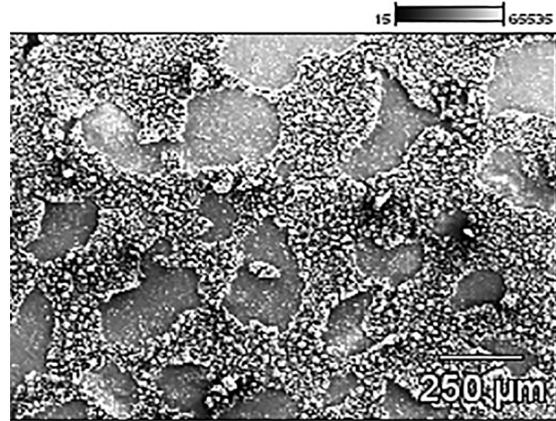
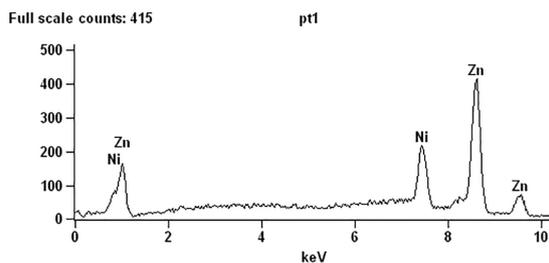
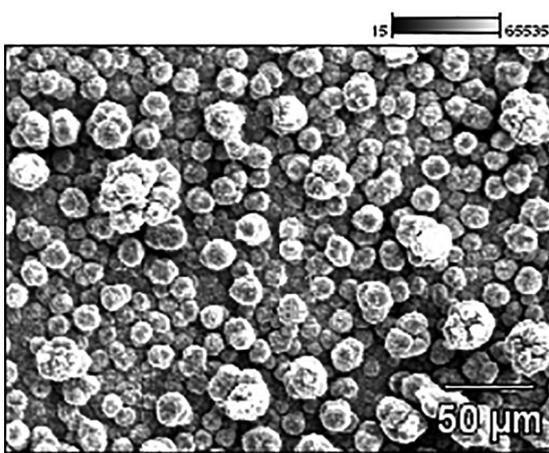


Figura 4. Superfície da camada eletrodepositada de Ni-Zn após 24h de lixiviação (a) Imagem por MEV, (b) análise por EDS do ponto 1 e (c) análise por EDS do ponto 2.

Figure 4. Ni-Zn after 24h leaching electrode surface (a) SEM image and (b) EDX analysis of point 1 and (c) EDX analysis of point 2.



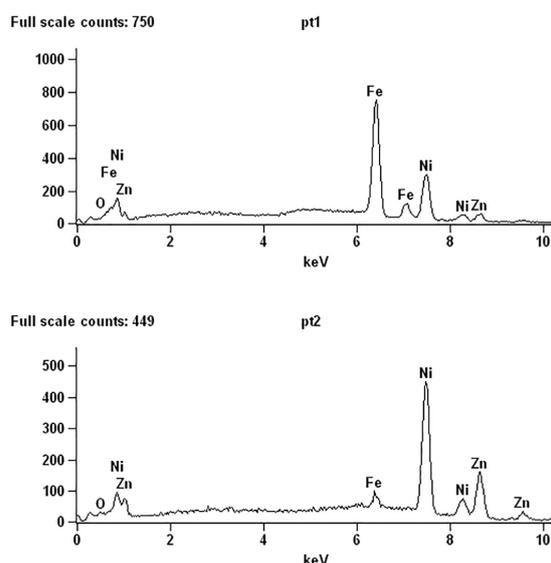
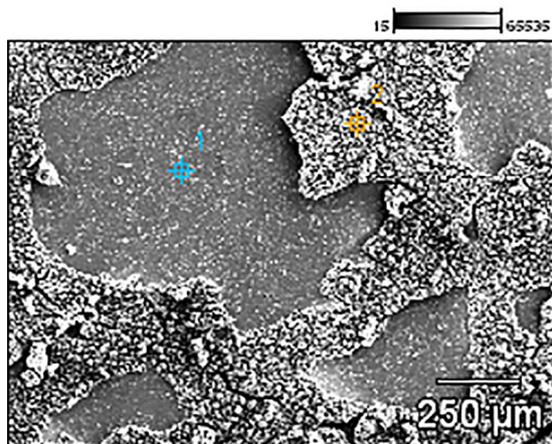


Figura 5. Superfície da camada eletrodepositada de Ni-Zn após 48h de lixiviação (a) Imagem por MEV, (b) análise por EDS do ponto 1 e (c) análise por EDS do ponto 2.

Figure 5. Ni-Zn after 48h leaching electrode surface (a) SEM image and (b) EDX analysis of point 1 and (c) EDX analysis of point 2.

da superfície e da sua microestrutura (Petrii e Tsirlina, 1994; Lasia, 2003). Os maiores valores de rugosidade e a morfologia apresentados pelos eletrodos de Ni-Zn indicam uma alta área superficial que favorece a HER. As curvas de polarização revelaram que, com a adição de glicerina, é possível realizar eletrólise para produção de hidrogênio com sobrepotenciais relativamente baixos.

A fim de comparar a atividade eletrocatalítica dos eletrodos na HER, fixou-se o sobrepotencial e então comparou-se as densidades de corrente resultantes, ou seja, a quantidade de

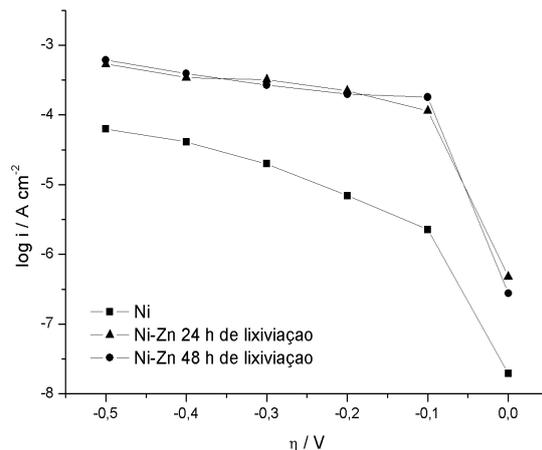


Figura 6. Curvas de polarização dos eletrodos em KOH 1M com 1mol.L⁻¹ de glicerina. Velocidade de varredura de 5mV.s⁻¹.

Figure 6. Polarization curves of electrodes in 1 M KOH with 1mol L⁻¹ glycerol. Scan rate of 5mV s⁻¹.

hidrogênio que seria produzida por cada eletrodo. Os resultados para o sobrepotencial de -150mV (que está na faixa esperada para um eletrolisador) são apresentados na Tabela 2.

A quantidade de hidrogênio que pode ser produzido utilizando-se os eletrodos de Ni-Zn lixiviados são maiores do que se o eletrodo de Ni fosse utilizado. Deve-se considerar que parte dessa atividade dos eletrodos de Ni-Zn lixiviados pode ser atribuída à dezincificação. O zinco se dissolve simultaneamente com o surgimento de uma estrutura porosa, estruturalmente mais fraca (Sohn e Kang, 2002). O aumento da área superficial resultou em menores valores de sobrepotencial para HER, comportamento esse que é descrito em muitos trabalhos (Solmaz e Kardas, 2009; Sheela *et al.*, 2002; Cardona *et al.*, 2011).

Tabela 2. Características eletroquímicas dos eletrodos testados em KOH 1 M com 1 mol L⁻¹ de glicerina.

Table 2. Electrochemical characteristics of electrodes in 1 M KOH with 1 mol L⁻¹ glycerol.

Eletrodo	j_{-150} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
Ni	6,97
Ni-Zn 24h	221,31
Ni-Zn 48h	198,38

Conclusões

Os eletrodos de Ni-Zn lixiviados foram preparados por meio da técnica de eletrodeposição em substratos de aço. A oxidação eletrocatalítica da glicerina nos eletrodos de Ni e Ni-Zn apresentou uma melhor atividade catalítica dos eletrodos de Ni-Zn. O reaproveitamento da glicerina na produção de hidrogênio por eletrólise mostrou-se como um meio promissor para gerar hidrogênio com a utilização de resíduos.

Referências

- BORUCINSKI, T.; RAUSCH, S.; WENDT, H. 1992. Smooth Raney nickel coatings for cathodic hydrogen evolution by chemical gas phase reaction of nickel electrode surfaces. *Journal Applied Electrochemistry*, **22**:762-773.
- CALEGARO, M.; SUFFREDINI, H.; MACHADO, S.; AVACA, L. 2006. Preparation, characterization and utilization of a new electrocatalyst for ethanol oxidation obtained by the sol-gel method. *Journal of Power Sources*, **156**(2):300-305.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.06.015>
- CARDONA, I.H.; ORTEGA, E.; GÓMEZ L.V.; HER-RANZ, V.P. 2011. Electrochemical Characterization of a NiCo/Zn Cathode for Hydrogen Generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(18):11578-11587.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.067>
- FERREIRA, H.C. 2010. *Estudo da produção de hidrogênio através da reforma auto-térmica do glicerol em um reator poroso não convencional*. Fortaleza, CE. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará, 71 p.
- FORSBERG, C. 2005. Futures for hydrogen produced using nuclear energy. *Progress in Nuclear Energy*, **47**(1-4):484-495.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pnucene.2005.05.049>
- GONÇALVES, B.R.L.; PEREZ, L.; ÂNGELO A.C.D. 2009. Glicerol: Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel. In: 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo, 2009.
- LASIA, A. 2003. Hydrogen evolution. In: W. VIELSTICH; A. LAMM; H.A. GASTEIGER (eds.), *Handbook of fuel cell technology*. John Wiley and Sons Ltd., p. 416-440.
- LINARDI, M. 2008. Hidrogênio e Células a Combustível. *Economia e Energia*, **12**(66):15-32.
- PETRII, O.A.; TSIRLINA, G.A. 1994. Electrocatalytic activity prediction for hydrogen electrode reaction: intuition, art, science. *Electrochimica Acta*, **39**(11-12):1739-1747.
[http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85159-X](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(94)85159-X)
- SHEELA, G.; PUSHPAVANAM, M.; PUSHPAVANAM, S. 2002. Zinc-nickel alloy electrodeposits for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**(6):627-633.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00170-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00170-7)
- SOHN, S.; KANG, T. 2002. The effects of tin and nickel on the corrosion behavior of 60Cu-40Zn alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **335**(1-2):281-289.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01839-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01839-4)
- SOLMAZ, R.; KARDAS, G. 2009. Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, **54**(14):3726-3734.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.064>

Submetido: 14/09/2014

Aceito: 08/04/2015