



Desenvolvimento de eletrodos de Ni e Ni-Zn para conversão de energia a partir de resíduos

Camila dos Santos Torres¹, Tiago Falcade², Célia de Fraga Malfatti³

¹LAPEC/PPGE3M/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (camila.torres@ufrgs.br)

²LAPEC/PPGE3M/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (tiago.falcade@ufrgs.br)

³LAPEC/PPGE3M/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (celia.malfatti@ufrgs.br)

Resumo

Com o aumento da produção de biodiesel, é esperado que grandes quantidades de glicerina estejam disponíveis no mercado. No entanto, o emprego desse resíduo (glicerina), como matéria-prima, ainda representa um percentual muito discreto comparado com a quantidade total gerada. Um método alternativo, que tem sido proposto para reaproveitamento da glicerina é a produção de hidrogênio a partir da eletrólise alcalina da glicerina. Contudo, os processos de eletrólise precisam ser otimizados e o desenvolvimento de eletrodos tem recebido muita atenção visando melhorar a eficiência do processo. No presente trabalho, estudou-se a reação de desprendimento de hidrogênio (HER) empregando-se eletrodos de Ni e Ni-Zn. A caracterização morfológica dos eletrodos foi realizada através de MEV e perfilometria e o comportamento eletroquímico foi avaliado a partir de curvas de polarização catódicas. Os resultados mostraram que a adição de Zn promove um aumento na atividade eletrocatalítica da HER, em comparação com eletrodo de níquel.

Palavras-chave: Produção de hidrogênio. Eletrólise. Glicerina.

Área Temática: Tecnologias Limpas.

Abstract

It is expected that large amounts of glycerol will be produced due to the increased of biodiesel production. However, the use of this residue (glycerin) as a raw material represents a very low percentage compared to the total amount produced. An alternative method, which has been proposed to reuse the glycerin is the production of hydrogen by alkaline glycerin electrolysis. However, it is necessary to optimize the electrolysis and the development of electrodes aiming to improve the process efficiency has been studied. In this work, the hydrogen evolution reaction (HER) employing electrodes of Ni-Zn and Ni was investigated. Morphological characterization of the electrodes was performed using SEM and profilometry and electrochemical behavior was evaluated by cathodic polarization curves. The results showed that the addition of Zn promotes the increase the electrocatalytic activity of HER compared to nickel electrode.

Key words: Hydrogen production. Electrolysis. Glycerol. Nickel alloy electrodes.

Theme Area: Clean Technology.



1 Introdução

O biodiesel tornou-se um combustível alternativo atraente por causa dos benefícios ambientais, como a redução das emissões de monóxido de carbono e dióxido de carbono em relação ao diesel comum (BIODIESEL, 2012). Sob o aspecto ambiental, a utilização do biodiesel reduz significativamente as emissões de poluentes na atmosfera, quando comparado ao óleo diesel, atingindo cerca 98% de redução de enxofre, 30% de aromáticos, 50% de material particulado e, no mínimo 78% de gases do efeito estufa (ROSA, 2003).

Com o crescimento da produção de biodiesel no Brasil, grandes volumes de glicerina também serão produzidos, resultantes do processo de transesterificação do óleo vegetal, tornando-se um grande desafio para pesquisas relacionadas à área da química do glicerina. Desse modo, mesmo a glicerina possuindo larga utilização como matéria-prima em diversos ramos da indústria, a oferta do produto seria muito superior à sua utilização (GONÇALVES et al, 2008).

Uma forma sustentável para gerar hidrogênio que tem sido proposta e estudada é a produção a partir da biomassa. Este método de produção tem sido sugerido como um processo de transição entre a atual produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis (que representa 97% da produção (KORONEOS et al, 2004) e a produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água (NAVARRO et al, 2007). A geração de hidrogênio a partir da biomassa pode ser considerada como renovável, pois o CO₂ liberado pode ser capturado por plantas vivas para gerar a biomassa necessária ao processo.

O hidrogênio é considerado uma fonte de energia futura ideal. Um dos métodos mais promissores para a geração de hidrogênio é a eletrólise da água, usando uma variedade de fontes de energia como a energia solar, geotérmica, hidrelétrica, nuclear ou fusão (HU, 2000; FLORES e OMANOVIC, 2005). No entanto, esta técnica é muito cara devido ao seu alto consumo de energia. Para tornar esta técnica mais econômica e eficiente é necessária a diminuição do sobrepotencial nas reações do eletrodo, bem como a seleção de materiais de eletrodo baratos com boa atividade eletrocatalítica (SOLMAZ et al, 2009).

Cátodos de ligas de níquel são pesquisados extensivamente e provaram ser muito eficazes para a evolução de hidrogênio em soluções alcalinas (SIMPRAGA et al 1995). Eletrodos de níquel-zinco co-depositados apresentaram atividades eletrocatalíticas eficientes para a HER (reação de desprendimento de hidrogênio) (SOLMAZ e KARDAS, 2007). Em trabalhos publicados na literatura foi também observada que a adição de partículas poliméricas em matriz de níquel promove o aumento da área superficial ativa que melhora consideravelmente a atividade catalítica em solução ácida (DALLA CORTE et al, 2012) ou em meio alcalino (TORRES et al, 2011) quando comparando com o eletrodo de níquel.

Neste contexto, o presente trabalho tem com objetivo avaliar as propriedades de eletrodos de Ni e Ni-Zn obtidos por eletrodeposição, visando a produção de hidrogênio por eletrólise da água contendo glicerina em meio alcalino.

2 Metodologia

Os revestimentos foram depositados em discos de aço AISI 1020 com uma área livre de 0,78 cm². O substrato de aço foi lixado com lixa de papel até a granulometria 2000 seguido de polimento com pasta de diamante de 1 μm.

Os revestimentos de Ni foram elaborados a partir de uma solução de níquel tipo Watts (NiSO₄.6H₂O 284g.L⁻¹, NiCl₂.H₂O 50g.L⁻¹, H₃BO₃ 40g.L⁻¹, Na₂SO₄ 0,1 g.L⁻¹). Para produzir os eletrodos de Ni-Zn, 20 g.L⁻¹ de ZnCl₂ foram adicionados ao banho de níquel Watts. Os



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

revestimentos foram obtidos à temperatura de 50 °C – 55 °C, sob agitação magnética e densidade de corrente de 0,04 A.cm⁻². O tempo de eletrodeposição foi de 20 minutos.

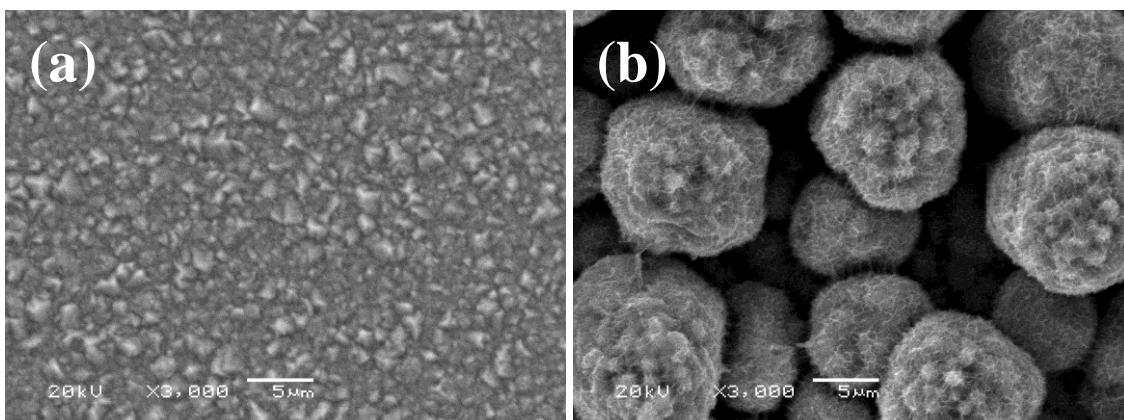
Os revestimentos de Ni e Ni-Zn foram caracterizados quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de perfilometria. O software Imagetools foi utilizado para determinar a espessura de revestimentos.

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

3 Resultados

A morfologia dos depósitos foi analisada utilizando microscopia eletrônica de varredura. A Figura 1 mostra as micrografias superficiais das camadas eletrodepositadas.

Figura 1 - Micrografia da superfície das camadas eletrodepositadas de (a) Níquel e (b) Ni-Zn.



As micrografias obtidas mostram que a camada de níquel (Figura 1(a)) apresentou uma boa uniformidade. A Figura 1(b) mostra a micrografia da camada de Ni-Zn, a mesma apresenta uma superfície com glóbulos esféricos.

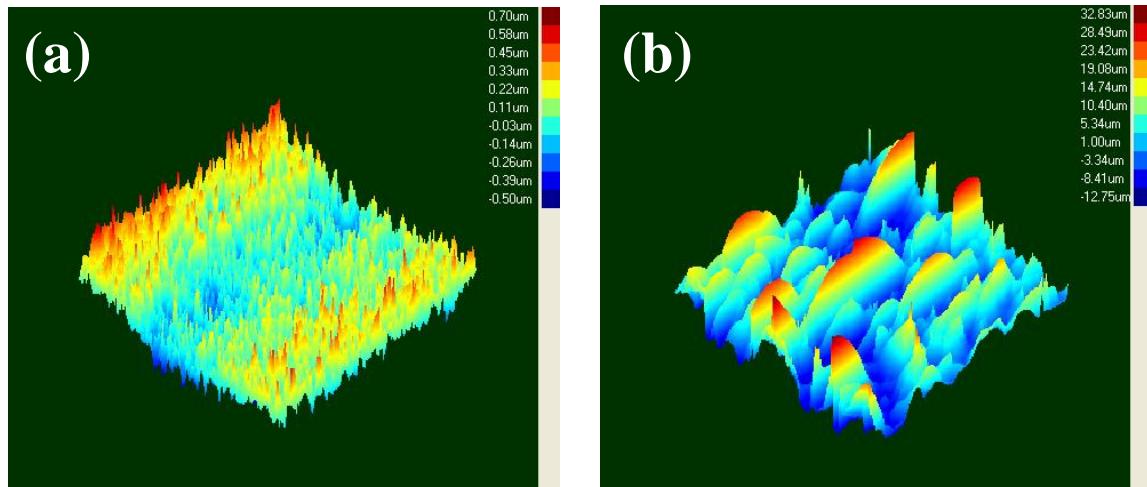
A Figura 2 mostra as imagens tridimensionais obtidas no perfilômetro das camadas eletrodepositadas de Ni e Ni-Zn. A Tabela 1 apresenta os valores de rugosidade.



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Figura 2 - Imagem tridimensional obtida no perfilômetro das camadas eletrodepositadas de (a) Níquel e (b) Ni-Zn.



A caracterização permite quantificar Ra (média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição), Rms (rugosidade quadrática média) e Ry (distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação).

Tabela 1 - Medidas de rugosidade das superfícies das amostras de Ni e Ni-Zn.

Rugosidade (μm)	Ni	Ni-Zn
Ra	$0,05 \pm 0,006$	$3,57 \pm 1,24$
Rms	$0,07 \pm 0,01$	$4,55 \pm 1,57$
Ry	$0,54 \pm 0,20$	$22,79 \pm 5,48$

Observa-se (Tabela 1) que o revestimento de Ni apresenta menores valores de rugosidade (Figura 2(a)) comparativamente ao revestimento de Ni-Zn, o que já indicavam as micrografias obtidas no MEV (Figura 2). Os nódulos do revestimento de Ni-Zn contribuíram para o aumento do valor de rugosidade.

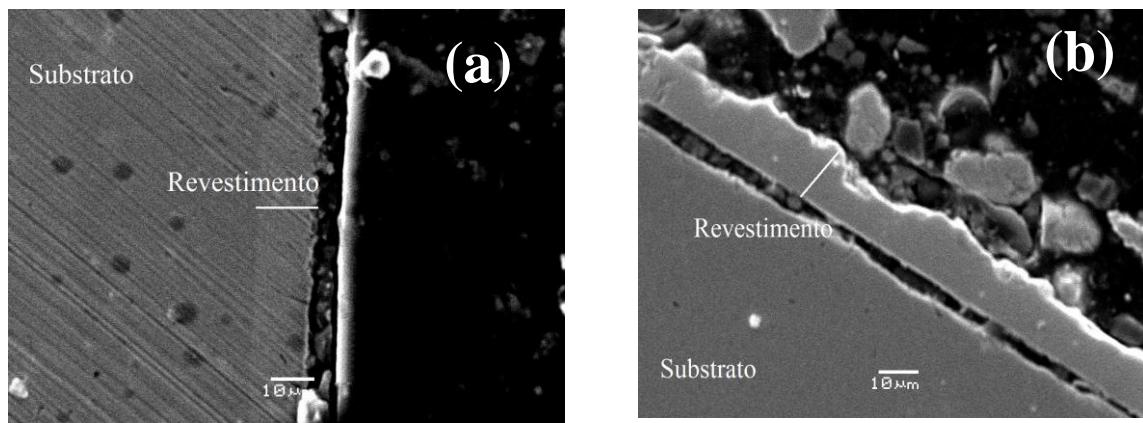
A partir das imagens mostradas na Figura 3 é possível observar a espessura da camada dos revestimentos obtidos.



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

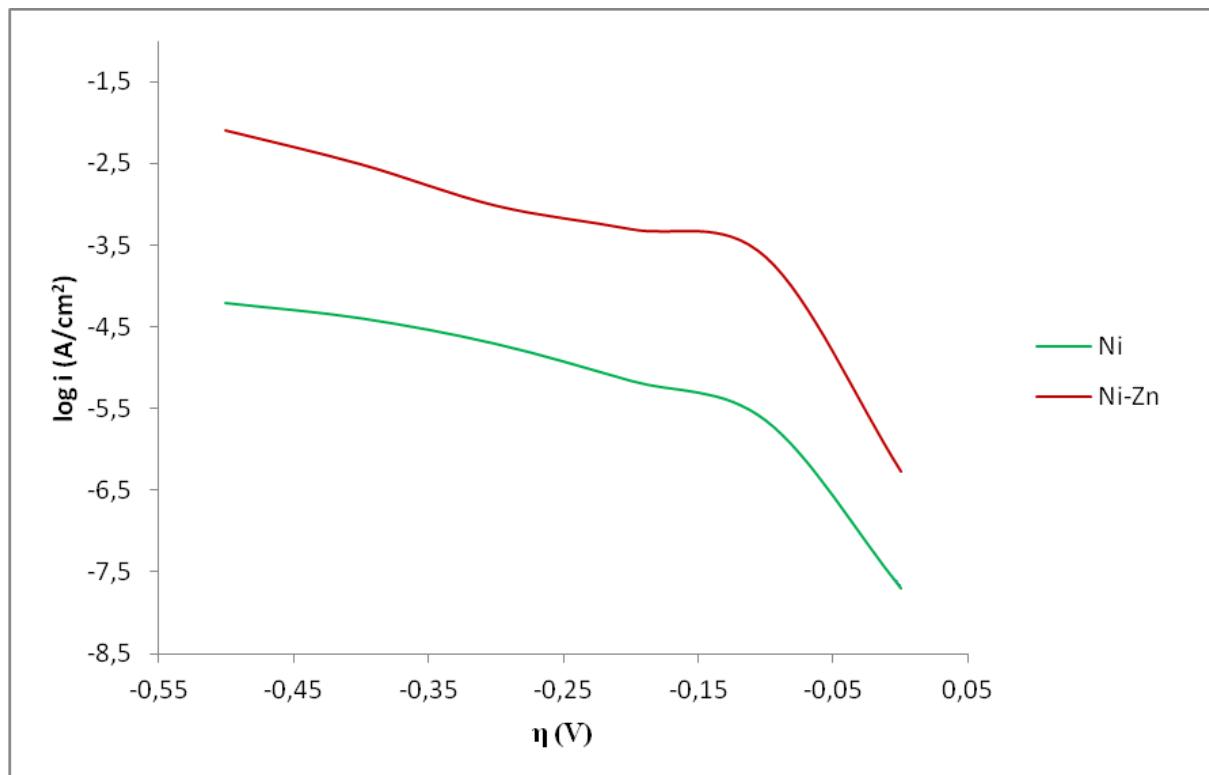
Figura 3 - Micrografia do corte transversal das camadas eletrodepositadas de (a) Níquel e (b) Ni-Zn.



É possível observar que a camada eletrodepositada de Ni, apresentou uma espessura de $13,0 \pm 0,90 \mu\text{m}$ (Figura 3(a)). A camada eletrodepositada de Ni-Zn é mostrada na Figura 3(b) com uma espessura de $13,4 \pm 1,47 \mu\text{m}$.

A Figura 4 mostra o comportamento eletroquímico dos eletrodos com relação à sua aplicação na eletrólise em meio alcalino com adição de glicerina.

Figura 4 - Curvas de polarização dos eletrodos Ni e Ni-Zn em KOH 1 M com 1 mol.L^{-1} de glicerina. Velocidade de varredura de 5 mV.s^{-1} .



As análises eletroquímicas a partir das curvas de polarização (Figura 4) mostram que é possível realizar eletrólise da água com adição de glicerina para produção de hidrogênio



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

com sobrepotenciais relativamente baixos, empregando-se para isso eletrodos de Ni e –Ni-Zn. De acordo com a Figura 4, o eletrodo de Ni-Zn desenvolveu maiores valores de densidade de corrente, indicando maior eficiência para a reação de redução do hidrogênio (HER), comparativamente ao eletrodo de Ni. O aumento da atividade eletrocatalítica do revestimento de Ni-Zn pode estar associado ao aumento da área superficial, pois como foi mostrado anteriormente (Tabela 1), esse revestimento apresentou maior valor de rugosidade (R_a , R_z , R_{rms}) que o revestimento de níquel. Além da interação sinérgica dos metais, é conhecido que a mudança da composição e microestrutura da superfície, pode melhorar as propriedades eletrocatalíticas (HU, 2000; SOLMAZ e KARDAS, 2007; CARDONA et al, 2000). Em estudos apresentados na literatura (SHEELA et al 2002) foi verificado a melhoria da atividade eletrocatalítica na HER para um catalisador de Ni-Zn. Nesse caso, esse comportamento foi atribuído principalmente à maior área superficial obtida pela dissolução do Zn do eletrodo de Ni-Zn.

4 Conclusões

A técnica de eletrodeposição se mostrou uma técnica simples e barata para a produção de eletrodos. Os eletrodos de Ni-Zn apresentaram uma alta área superficial ativa o que levou a uma diminuição dos valores de e maior eficiência para a reação de redução do hidrogênio (HER) quando comparado com o eletrodo de Ni. O reaproveitamento da glicerina na produção de hidrogênio por eletrólise mostrou-se como um meio promissor para gerar hidrogênio com a utilização de resíduos oriundos do processo de obtenção do biodiesel.

Referências

- BIODIESEL Emissions [http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/emissions.pdf] Acesso em: 05 jan. 2012.
- CARDONA, I.C.; ORTEGA, E.; HERRANZ, V.P. “*Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits*”. **Electrochimica Acta**, v. 56, 2000, pg. 1308-1315.
- DALLA CORTE, D.A.; TORRES, C.S.; CORREA, P.S.; RIEDER, E.S.; MALFATTI, C.F. “*The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes*”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, 2012, pg. 3025 – 3032.
- FLORES, E.N.; OMANOVIC, S. “*Hydrogen evolution on nickel incorporated in three-dimensional conducting polymer layers*”. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 242, 2005, pg.182-194.
- GONÇALVES, V. L. C ; PINTO, B. P.; SILVA, J. C.; MOTA, C. J. A. “*Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids*”. **Catalysis Today**, v. 133, 2008, pg. 673-677.
- HU, W. “*Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis*”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, 2000, pg.111-118.
- KORONEOS, C.; DOMPROS, A.; ROUMBAS, G.; MOUSSIOPoulos, N. “*Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes*”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, 2004, pg. 1443–1450.



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

NAVARRO, R.; PEÑNA, M.; FIERRO, J. “*Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass*”. **Chemical Reviews**, v. 107, 2007, pg. 3952–3991.

ROSA, L.P. et al. Geração de Energia a partir de Resíduos Sólidos Urbanos e Óleos Vegetais. In: *Fontes Alternativas de Energia no Brasil*, Editora Interciência, 515 p., 2003.

SHEELA, G.; PUSHPAVANAM, M.; PUSHPAVANAM, S. “*Zinc-nickel alloy electrodeposits for water electrolysis*”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, 2002, pg. 627-633.

SIMPRAGA, R.; BAI, L.; CONWAY, B.E. “*Real area and electrocatalysis factors in hydrogen evolution kinetics at electrodeposited Ni-Mo and Ni-Mo-Cd composites - effect of Cd content and nature of substrate*”. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.25, 1995, pg. 628-641.

SOLMAZ, R.; DÖNER, A., SAHIN, I.; YÜCE, A.O.; KARDAS, G.; YAZICI, B.; ERBIL, M. “*The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long-term electrolysis*”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, 2009, pg.7910-7918.

TORRES, C.S.; FALCADE, T.; MALFATTI, C.F. Nickel-Polyaniline Composite Electrodes for electrocatalytic reduction of hydrogen in alkaline media. Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011, Florianópolis.