



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102013028237-5 A2

(22) Data do Depósito: 01/11/2013

(43) Data da Publicação: 22/09/2015
(RPI 2333)



* B R 1 0 2 0 1 3 0 2 8 2 3 7 A

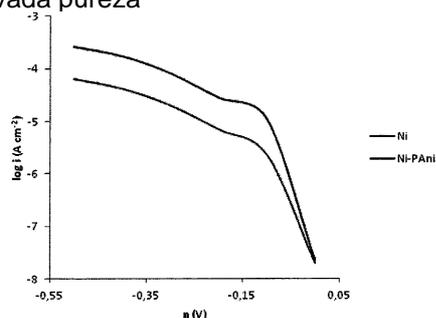
(54) **Título:** PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS EMPREGANDO ELETRODO COMPÓSITO DE NÍQUEL

(51) **Int. Cl.:** C01B 3/22; C25B 1/02

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

(72) **Inventor(es):** CÉLIA DE FRAGA MALFATTI, CAMILA DOS SANTOS TORRES

(57) **Resumo:** PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS EMPREGANDO ELETRODO COMPÓSITO DE NÍQUEL. A presente invenção descreve o processo de produção de hidrogênio de elevada pureza, utilizando o processo de eletrólise em meio aquoso com eletrodos compostos de níquel-polianilina (Ni-PAni). O processo de produção de hidrogênio, objeto deste pedido de privilégio de invenção, utiliza resíduos oriundos do processo de produção do biodiesel (glicerina e outros compostos orgânicos), e/ou glicerina comercial para a obtenção de hidrogênio com elevada pureza



**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS EMPREGANDO
ELETRODO COMPÓSITO DE NÍQUEL**

Campo da Invenção

A presente invenção descreve o processo de produção de hidrogênio de elevada pureza, utilizando o processo de eletrólise em meio aquoso com eletrodos compósitos de níquel-polianilina (Ni-PAni). O processo de produção de hidrogênio, objeto deste pedido de privilégio de invenção, utiliza resíduos oriundos do processo de produção do biodiesel (glicerina e outros compostos orgânicos), e/ou glicerina comercial para a obtenção de hidrogênio com elevada pureza.

Antecedentes da Invenção

A produção de hidrogênio utilizando resíduos da fabricação de biodiesel tem hoje grande importância no desenvolvimento de energia limpa e armazenável. Recentemente, a biomassa vem sendo prospectada como o elemento potencial para produção de hidrogênio. O hidrogênio obtido pode ser empregado como combustível alternativo moderno, ecológico e eficiente prioritariamente aplicável à geração de energia descentralizada, bem como em processos industriais.

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. 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 e 50% de material particulado e, no mínimo 78% de gases do efeito estufa.

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 da glicerina. Para cada 90 m³ de biodiesel produzido por transesterificação são gerados aproximadamente 10 m³ de glicerina, este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel

depende do consumo do resíduo gerado, ou seja, do volume de glicerina gerado na produção do biodiesel. 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.

5 No estado da técnica foram encontrados alguns documentos que tratam da produção de hidrogênio e elaboração do eletrodo e estão descritos a seguir:

A patente TW201250063 “Hydrogen/oxygen decomposition device for generating electrolyzed water”, descreve um dispositivo para decomposição de hidrogênio e oxigênio para gerar água eletrolisada que inclui uma unidade de
10 eletrólise com dois eletrodos.

A patente CN103042217 “Preparation method for water electrolysis hydrogen production electrode material” descreve um método de produção de hidrogênio por eletrólise d’água e fabricação de um eletrodo a partir da mistura de pós de Ni e Al. Obtendo produção de hidrogênio por eletrólise da água
15 com este material de eletrodo.

O documento GR1007830 “Method and device for water electrolysis and production of hydrogen to be used as combustible upon utilisation of combined frequencies” divulga um método e um dispositivo destinado para a eletrólise da água e produção de hidrogênio pela combinação de altas frequências
20 produzidas por osciladores *semitonic*, a frequência utilizada quebra as moléculas da água em hidrogênio e oxigênio.

O documento MD200800043 “Hydrogen obtaining plant” descreve uma instalação para a obtenção de hidrogênio por eletrólise da água. A usina, de acordo com a invenção, inclui as células eletrolíticas de geração de
25 hidrogênio.

A patente MD200500321 “Process for hydrogen obtaining by electrolysis”, refere-se a obtenção de hidrogênio por eletrólise. O ânodo da célula eletrolítica é feito de metal, este eletrodo é consumido durante o processo de obtenção de hidrogênio. O processo de eletrólise é realizado
30 aplicando uma tensão menor que a tensão necessário para a decomposição da água na célula.

A patente MD200500319 “Process for water electrolysis” refere-se à obtenção de hidrogênio e oxigênio por eletrólise, que requer um mínimo consumo de energia elétrica. A célula eletrolítica é formada quimicamente por eletrodos neutros em solução alcalina. A tensão aplicado aos eletrodos é
5 menor do que o valor de decomposição teórico da água.

O documento US20040238353 “Bonded membrane-electrode assembly for electrolysis of water and water electrolyzer using the same” descreve um eletrodo-membrana para a eletrólise da água, o que permite que a geração de hidrogênio possa ser usada como combustível em uma
10 célula combustível.

O documento DE10306342 “Electrolysis arrangement for obtaining hydrogen and oxygen from water comprises an electrolysis cell having a current connection, electrolyte supplies, gas compartments, and a housing with a current feed and a gas outlets”, descreve uma célula para eletrólise que possui
15 conexão de corrente, fonte de eletrólito, compartimento e conexões de saída de gás.

O documento PI 0014994-2 A2 – 23/10/2000, “Vidro metálico para uso em processos eletroquímicos, eletrodo para uso em uma célula eletroquímica, e, processo para a produção eletroquímica de oxigênio e hidrogênio a partir de
20 uma solução aquosa em uma célula eletroquímica”, refere-se à fabricação de eletrodos metálicos amorfos produzidos por solidificação rápida. Estes eletrodos são utilizados na eletrólise de soluções aquosas de eletrólitos tais como misturas de cáusticos e água na produção de oxigênio e hidrogênio.

A patente PI 1002970-2 A2 - 18/08/2010 “Processo para a produção de
25 hidrogênio a partir do etanol”, trata da produção de hidrogênio e gás de síntese a partir de biomassa, de maneira estável por longos períodos sem perda de desempenho dos catalisadores.

A patente PI0703296- 0 A2 – 19/07/2007, “Catalisadores para a produção de hidrogênio para células a combustível de baixa temperatura a
30 partir da reforma a vapor e da reforma autotérmica de álcoois”, foram elaborados catalisadores para a produção de hidrogênio a fim de utilizar em

células a combustível de baixa temperatura. A proposta da presente invenção é a elaboração de eletrodos com estrutura do tipo perovskita para atuar como catodo em células a combustível.

O documento PI8203296-3 – 04/06/1982, “Processo para aproveitamento de resíduos orgânicos e hidrogênio proveniente de eletrólise d'água com produção de gases de composição e poder calorífico controlados”, a invenção se refere a um processo para aproveitamento de resíduos orgânicos, os quais são transformados, por pirólise, em gases compostos basicamente de H₂ e CO, e que são misturados a H₂ gerado preferencialmente em unidade eletrolítica.

Para produzir hidrogênio por reforma eletroquímica a uma taxa viável, é necessário ter uma cinética de reação rápida. Porque a reação de oxidação de compostos orgânicos é complexa, pode ser necessário um grande sobrepotencial para que a reação ocorra a uma taxa razoável. Portanto, a escolha de um eletrodo adequado para minimizar este sobrepotencial é fundamental.

O presente invento propõe outra opção para converter resíduos oriundos de processos de conversão da energia, a partir da biomassa, em hidrogênio, utilizando o processo de eletrólise em meio aquoso. Neste processo, a conversão do composto orgânico para o hidrogênio é promovida pela aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos.

Para aperfeiçoar o sistema de eletrólise, vários trabalhos têm sido realizados com a finalidade de melhorar o desempenho do sistema e diminuir seu custo ao utilizar materiais alternativos. Atualmente, os materiais empregados para elaboração de eletrodos com baixo custo tem sido a base de níquel e suas ligas ou ainda a partir de compósitos à matriz metálica de níquel.

Tem sido relatada a eletrodeposição de metais nobres sobre filmes de polianilina, polipirrol, politiofeno e seus derivados, os quais têm se mostrado uma atrativa matriz para a incorporação de metais eletrocalíticos como a platina, por exemplo. No entanto, o emprego de metais nobres aumenta o custo dos dispositivos empregados para eletrolise.

A eletrólise da água é uma técnica promissora de produção de hidrogênio, no entanto, a aplicação em grande escala é limitada atualmente por seu elevado sobrepotencial na reação de desprendimento de hidrogênio.

Polímeros condutores oferecem uma variedade de materiais com potencial para eletrodos, devido à combinação de propriedades mecânicas, elétricas, óticas e de membrana. O níquel é um material catalisador com atividade intrínseca elevada na reação de desprendimento de hidrogênio e baixo custo em comparação com os metais nobres usados atualmente na construção de geradores de hidrogênio, ou mesmo em relação à eletrodos de níquel puro.

A aplicação destes eletrodos na produção de hidrogênio através do reaproveitamento de resíduos da fabricação de biodiesel é de grande importância, já que para cada 90 m³ de biodiesel produzido por transesterificação são gerados aproximadamente 10 m³ de glicerina, este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel depende do consumo do resíduo gerado, ou seja, do volume de glicerina gerado na produção do biodiesel.

Dessa forma, deposição de metais catalíticos menos nobres, como o níquel em polímeros condutores, também tem sido estudada, pois os sistemas obtidos têm constituído sistemas estáveis com atrativa atividade catalítica.

Contudo, os processos já existentes para a obtenção dos eletrodos compósitos de polímeros condutores em matriz de níquel constituem a eletrodeposição de camadas, primeiro uma camada de níquel e posteriormente uma camada de polímero, tendo assim a necessidade de duas ou mais etapas no processo de fabricação do eletrodo.

A presente invenção propõe a produção de um eletrodo compósito com adição de partículas de polianilina pelo método de eletrodeposição.

O invento proposto permite a fabricação de eletrodos em uma única etapa de eletrodeposição, diminuindo tempo e custo de processo. Além disso, os eletrodos compósitos Ni-PAni obtidos por esse método apresentam melhor atividade catalítica.

Sumário da Invenção

A presente invenção descreve um processo para a obtenção de hidrogênio com elevada pureza a partir do processo de eletrólise em meio aquoso, empregando-se para isso eletrodos compósitos níquel-polianilina (Ni-PAni) e utilizando resíduos oriundos do processo de produção do biodiesel (glicerina e outros compostos orgânicos).

O eletrodo compósito de Ni-PAni, proposto para o processo de eletrólise é produzido por eletrodeposição em um substrato de aço AISI 1020, a partir de uma suspensão contendo partículas de Ni-PAni. Este método produz uma superfície que favorece a reação de desprendimento de hidrogênio, comparativamente aos eletrodos de níquel puro, por exemplo.

Uma das vantagens da presente invenção é a geração de hidrogênio de alta pureza a partir de resíduos oriundos do processo de produção do biodiesel (glicerina e outros compostos orgânicos), empregando-se para isso eletrodos compósitos Ni-PAni, os quais favorecem a reação de desprendimento de hidrogênio, comparativamente aos eletrodos de níquel puro, por exemplo.

Esses eletrodos compósitos de Ni-PAni apresentaram uma eficiência superior aos eletrodos de níquel convencionais

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção propõe o uso de resíduos oriundos do processo de produção do biodiesel e glicerina comercial, para a obtenção de hidrogênio com elevada pureza a partir do processo de eletrólise em meio aquoso, empregando-se para isso eletrodos compósitos Ni-PAni, os quais favorecem a reação de desprendimento de hidrogênio, comparativamente aos eletrodos de níquel puro, por exemplo.

O eletrodo de Ni-PAni foi elaborado a partir de uma solução com a seguinte formulação:

- Sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 284g L^{-1}
- Cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$): 50g L^{-1}
- Ácido Bórico (H_3BO_3): 40g L^{-1}
- Lauril sulfato de sódio (Na_2SO_4): $0,1\text{ g L}^{-1}$

- 100 g L⁻¹ de polianilina

A obtenção de eletrodos a partir de uma suspensão estável de níquel contendo partículas de PANi foi discutida por Dalla Corte *et al.* (The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes, 2012). As modificações das matrizes de níquel com PANi mostraram que a presença de PANi sobre a superfície do eletrodo afetam a HER aumentando a atividade catalítica.

A eletrodeposição foi realizada por 20 minutos, na temperatura de 50°C – 55°C, sob agitação magnética e densidade de corrente de 0,04 A cm⁻², uma barra de níquel foi utilizada como ânodo. Para a eletrodeposição da camada de Ni-Pani, 100 g L⁻¹ de polianilina foram adicionadas ao banho de níquel Watts em seguida a solução foi submetida a ultrassom por 30 minutos para desaglomeração das partículas de PANi.

A eletrólise para utilização de resíduos da produção de biodiesel na produção de hidrogênio foi realizada a partir de uma solução de KOH 1M com 1 mol/L de glicerina (pH 13,8), preferencialmente em temperaturas próximas à temperatura ambiente, empregando-se para isso eletrodos compósitos Ni-PANi.

Para a elaboração dos eletrodos foram realizados diversos ajustes de parâmetros para a utilização da técnica de eletrodeposição de compósitos, por exemplo: a temperatura da solução, velocidade de agitação da solução, densidade de corrente, tempo de deposição e concentração de partículas no eletrólito.

Dos eletrodos de Ni-PANi obtidos com diferentes concentrações de polianilina, os eletrodos obtidos com a concentração de 100 g L⁻¹ apresentou melhor desempenho.

Para a produção de hidrogênio a partir de eletrólise em meio aquoso com utilização de resíduos oriundos da produção do biodiesel foram realizados ajustes de parâmetros, como: velocidade de varredura e potencial aplicado.

Foram realizados ensaios em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 M (pH = 0)), meio alcalino (KOH 1M (pH = 13,87) e em meio alcalino contendo glicerina (KOH 1M

com 1 mol/L de glicerina (pH = 13,83)). Os testes em meio alcalino apresentaram melhores resultados.

O comportamento eletroquímico foi analisado através de curvas de polarização potenciodinâmicas a partir de potenciais catódicos, com uma
5 velocidade de varredura de 5 mV.s^{-1} , utilizando-se um potenciostato PAR 273. Todas as medidas foram realizadas a temperatura de 25°C em solução H_2SO_4 0,5 M (pH = 0), KOH 1M (pH = 13,87) e KOH 1M com 1 mol/L de glicerina (pH = 13,83). As medidas eletroquímicas foram realizadas em célula convencional de três eletrodos, sendo estes: eletrodo de trabalho (amostras de Ni, Ni-PAni e
10 Ni-Zn), contra-eletrodo (fio de platina) e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

Para comparar a atividade eletrocatalítica de eletrodos na HER fixou-se o sobrepotencial e então foram determinadas as densidades de corrente resultantes, o que está relacionado com a quantidade de hidrogênio que foi
15 produzida pelo eletrodo. O sobrepotencial de -150 mV (que está na faixa esperada para um eletrolisador) foi utilizado e os eletrodos Ni-PAni apresentaram um desempenho superior ao eletrodo de níquel.

Os eletrodos também foram comparados quanto à resistência à corrosão, e os eletrodos Ni-PAni apresentaram potencial de corrosão menos
20 ativo comparados ao eletrodo de níquel convencional.

Exemplos

A fim de se comprovar a eficácia na utilização do eletrodo de Ni-PAni para a produção de hidrogênio através da utilização da glicerina foram realizados estudos comparativos com um eletrodo de Ni (sem adição de
25 polianilina).

As propriedades eletrocatalíticas do eletrodo de Ni-Pani para a produção de hidrogênio por oxidação da glicerina foram avaliadas através de curvas de polarização em meio alcalino com adição de glicerina.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em célula convencional de
30 três eletrodos, sendo estes: eletrodo de trabalho (amostras de Ni e Ni-PAni), contra-eletrodo (fio de platina) e eletrodo de referência de calomelano saturado

(ECS), sendo que este foi conectado ao sistema através de uma ponte salina associada a um capilar de Lugin.

A Figura 1 mostra o comportamento eletroquímico do eletrodo em questão com relação à sua aplicação na eletrólise em meio alcalino com adição
5 de glicerina.

De acordo com a Figura 1, o eletrodo de Ni tem menor reação de desprendimento de hidrogênio do que o eletrodo de Ni-PAni. É conhecido que uma melhoria das propriedades eletrocatalíticas pode ser conseguida através da mudança da composição da superfície e da sua microestrutura.

10 As curvas de polarização mostram que a reação de desprendimento de hidrogênio é mais favorável para o eletrodo de Ni-PAni, devido aos menores valores de sobrepotencial encontrados.

Também para comparar a atividade eletrocatalítica dos eletrodos na reação de desprendimento de hidrogênio fixou-se o sobrepotencial e então
15 comparou-se as densidades de corrente resultantes, ou seja, a quantidade de hidrogênio que seria produzida por cada eletrodo. Os resultados para o sobrepotencial de -150 mV (que está na faixa esperada para um eletrolisador) são apresentados na Tabela 1.

20 Tabela 1: Características eletroquímicas dos eletrodos de Ni e Ni-PAni em KOH 1 M com 1 mol L⁻¹ de glicerina.

Eletrodo	j₋₁₅₀ (μA cm⁻²)
Ni	6,97
Ni-PAni	27,82

A quantidade de hidrogênio que pode ser produzida utilizando o eletrodo de Ni-Pani é maior do que se o eletrodo de Ni for utilizado.

O reaproveitamento da glicerina na produção de hidrogênio por eletrólise mostra-se como um meio promissor para gerar hidrogênio com a utilização de
25 resíduos.

Descrição detalhada da figura

Figura 1: Curvas de polarização dos eletrodos de Ni e Ni-PAni em KOH 1 M com 1 mol L⁻¹ de glicerina, pH 13,83. Velocidade de varredura de 5 mV.s⁻¹.

Reivindicações

- 5 1) PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS EMPREGANDO ELETRODO COMPÓSITO DE NÍQUEL, **caracterizado por** utilizar eletrodos compósitos de Ni-PAni em uma solução de hidróxido de potássio com glicerina.
- 2) PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS EMPREGANDO ELETRODO COMPÓSITO DE NÍQUEL de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** solução a ser utilizada preferencialmente em temperatura ambiente.

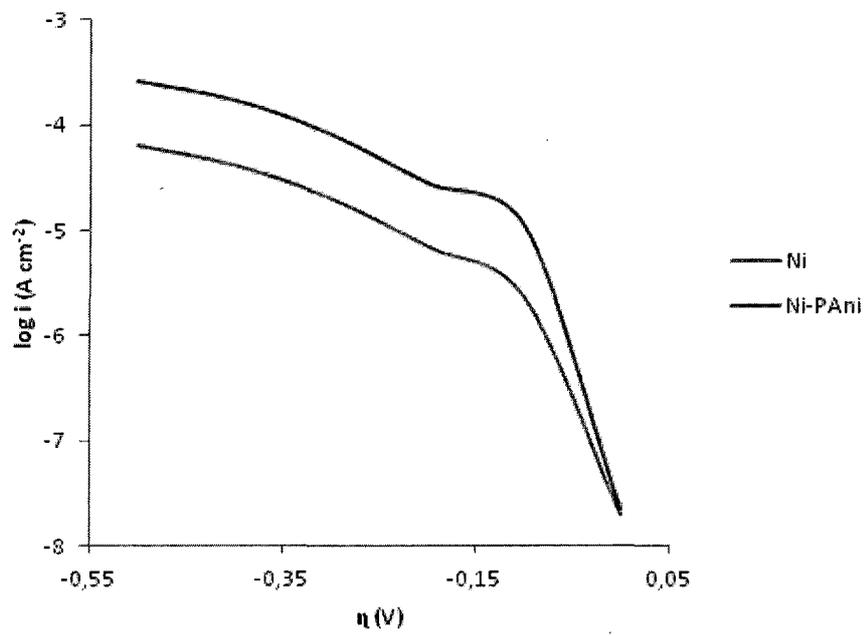
Figura

Figura 1

Resumo**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE RESÍDUOS ORGÂNICOS EMPREGANDO
ELETRODO COMPÓSITO DE NÍQUEL**

A presente invenção descreve o processo de produção de hidrogênio de
5 elevada pureza, utilizando o processo de eletrólise em meio aquoso com
eletrodos compósitos de níquel-polianilina (Ni-PAni). O processo de produção
de hidrogênio, objeto deste pedido de privilégio de invenção, utiliza resíduos
oriundos do processo de produção do biodiesel (glicerina e outros compostos
orgânicos), e/ou glicerina comercial para a obtenção de hidrogênio com
10 elevada pureza.