

Hidrogênio: Combustível do Futuro

Hydrogen: Future Fuel

Inara Amoroso da Silva**

^aFaculdade Anhanguera de Ribeirão Preto.

*E-mail: inara.amoroso@anhanguera.com

Resumo

A poluição atmosférica e o aquecimento global vêm alavancando a busca por combustíveis limpos e renováveis. Neste sentido, pesquisas vêm sendo desenvolvidas utilizando o hidrogênio gasoso como combustível para automóveis, já que sua combustão libera mais energia/massa que qualquer outro combustível, produzindo água como subproduto. O hidrogênio pode ser produzido de três formas distintas, duas delas inviáveis do ponto de vista ambiental, e uma terceira, considerada metodologia limpa. A primeira é por meio da reforma do gás natural, procedimento dependente do petróleo. A segunda, menos poluente, por eletrólise da água, necessitando, no entanto, de uma grande quantidade de energia, sendo viável apenas por energia solar ou eólica. A terceira, a produção biológica de hidrogênio pela fermentação anaeróbica (ausência de oxigênio) do consumo de carboidratos adquiridos de resíduos e efluentes, considerados disfunções ambientais e econômicas. Assim, tem-se a combinação da produção de um combustível limpo com o tratamento de resíduos e efluentes.

Palavras-chave: Produção de Hidrogênio. Energia Limpa. Fermentação Anaeróbica.

Abstract

Air pollution and global warming have leveraging the search for clean and renewable fuels. In this sense, researches has been developed using gaseous hydrogen as a fuel for cars, whereas its combustion liberates more energy/mass than any other fuel, producing water as a by-product. Hydrogen can be produced from three different ways, two of them unfeasible from an environmental standpoint, and a third, considered a clean methodology. The first is by reforming natural gas, a procedure that depends on oil. The second, less polluting, by water electrolysis, requiring, however, a large amount of energy and being feasible only by wind or solar energy. The third, the biological hydrogen production, made by anaerobic fermentation (without oxygen) based on consumption of carbohydrates acquired from waste and effluent, both considered as environmental and economic dysfunctions. Thereby, there is a combination of a clean fuel production with the treatment of waste and effluent.

Keywords: *Hydrogen Production. Clear Energy. Anaerobic Fermentation.*

1 Introdução

A produção de energia tem sido um dos aspectos cruciais da sociedade moderna. Os combustíveis usados, atualmente, como gasolina, diesel, etanol e biodiesel têm causado grandes discussões sobre os aspectos ambientais.

Nas últimas décadas, o uso crescente de combustíveis fósseis (derivados do petróleo) como gasolina, diesel e metano trouxeram consequências como o aquecimento global, a chuva ácida e a destruição da camada de ozônio (DAS; VEZIROGLU, 2001). Além do que, o petróleo é uma reserva não renovável de energia, ou seja, consome-se mais petróleo do que ele é encontrado (SANTOS; PINTO, 2009).

Em meio a tal cenário global, a atual busca por fontes de energias renováveis e limpas é extremamente importante para que se alcance um desenvolvimento sustentável (DAS; VEZIROGLU, 2001). Neste contexto, iniciou-se a busca por biocombustíveis (qualquer material que não tenha origem fóssil) como etanol e biodiesel.

O etanol ou álcool etílico cuja fórmula é C_2H_5OH é produzido por meio das moléculas de açúcares encontradas

em vegetais, como cana-de-açúcar, milho, beterraba, trigo e mandioca; sendo a cana-de-açúcar o vegetal mais utilizado para a produção de etanol. A metodologia usada é a fermentação que consiste em adicionar ao caldo de cana-de-açúcar microrganismos que quebram moléculas de açúcar e produzem duas moléculas de etanol e duas moléculas de gás carbônico (MACHADO; ABREU, 2006).

O biodiesel é um biocombustível que foi definido pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa (NATIONAL BIODIESEL BOARD, 1998). O biodiesel é produzido com base em gorduras animais e óleos vegetais como óleo de girassol, soja, além de óleos de cozinha usados, fazendo o acoplamento da energia renovável e utilizando óleos que seriam resíduos considerados problemas ambientais para a produção do biodiesel. Esse biocombustível é utilizado em motores de ignição por compressão substituindo o óleo diesel (derivado do petróleo).

Apesar de serem fontes de energias renováveis, o etanol e o biodiesel produzem gás carbônico (CO_2) durante a sua

combustão, o principal causador do efeito estufa. Segundo uma pesquisa da Embrapa (2012) com a utilização de etanol combustível em substituição da gasolina ocorre uma redução de 73% das emissões de CO₂ da atmosfera. Estudos semelhantes feitos pelas empresas Abiove, Ubrabio e Aprosoja indicam que o biodiesel brasileiro pode diminuir a poluição em mais de 65% (ZAFALON, 2013). Apesar da grande melhora em termos da diminuição da emissão de CO₂ na atmosfera, ainda é preocupante utilizar qualquer combustível que emita gás carbônico, pois contribui com o aquecimento global.

2 Desenvolvimento

2.1 O Hidrogênio combustível

Sabe-se que o interesse pelo hidrogênio começou no início na década de 90 quando a poluição atmosférica e as mudanças climáticas tornaram-se aparentes (BENEMANN, 1996).

O hidrogênio é o combustível dos “sonhos” para o futuro por proporcionar benefícios sociais, econômicos e ambientais. Possibilitando a eliminação da dependência do petróleo e a eliminação das emissões de carbono no setor dos transportes. Assim, o hidrogênio contribuiria para a redução dos impactos ambientais causados pela queima de combustíveis (KOTAY; DAS, 2008).

O hidrogênio se tornará “A escolha da energia limpa” do futuro, junto com a eletricidade serão a principal fonte de energia e fornecerão a base para uma sociedade sustentável (BENEMANN, 1996).

Como fonte de energia elétrica, o hidrogênio é utilizado em células a combustível, e como combustível para os meios de transporte, o hidrogênio é usado em células a combustível ou motores de combustão interna (DE SÁ; CAMAROTAN; FERREIRA-LEITÃO, 2014).

O hidrogênio é o átomo mais simples que existe, formado por apenas um próton e um elétron. Encontra-se, frequentemente, na forma gasosa compondo o gás H₂, o qual é incolor e inodoro, densidade (0 °C e 0,1013 MPa): 0,0899 kg/N m³, ponto de Ebulição: -252,8 °C (na pressão de 0,1013 MPa), inflamável entre as concentrações 4% a 75% de H₂ por volume, e 1 g de hidrogênio ocupa o espaço de aproximadamente 11 L sob pressão atmosférica. Atualmente, pesquisas sobre o hidrogênio estão concentradas na geração de energia elétrica e térmica (GOMES NETO, 2005). O hidrogênio é um gás muito leve quando comparado aos combustíveis comumente usados, que é vantajoso para o uso em jatos e foguetes já que estes precisam de um combustível leve.

Nesse contexto, o hidrogênio tem sido considerado a energia limpa do futuro, pois a sua combustão resulta somente em água, ao invés do monóxido e dióxido de carbono, gases emitidos pela queima do petróleo e um dos responsáveis pelo efeito estufa (WANG; WAN; WANG, 2009).

O hidrogênio não ocorre naturalmente como gás na Terra, mas sim combinado com outros elementos como oxigênio, nitrogênio e carbono. Para que o hidrogênio possa

ser usado como fonte energética, ele tem que ser separado desses elementos e ser usado na sua forma molecular, H₂ (hidrogênio gasoso), ou seja, ele deve passar por um processo de manufatura da mesma forma que para a produção da gasolina precisa-se de um processo de manufatura com base no petróleo. Existem vários processos de obtenção de hidrogênio, como a eletrólise da água, a reforma catalítica de compostos orgânicos e os processos biológicos. Ao se analisar os ganhos ambientais efetivos devem se considerar a matéria-prima utilizada para a produção de H₂, uma vez que diferentes fontes, renováveis ou não renováveis, podem ser utilizadas (DE SÁ; CAMAROTAN; FERREIRA-LEITÃO, 2014).

A grande parte do hidrogênio produzido, atualmente, provém de reações do gás natural ou de frações de óleo com vapor a elevadas temperaturas (reforma a vapor), ou seja, a tecnologia convencional de produção industrial de hidrogênio requer consumo imediato ou indireto de combustíveis fósseis, resultando em emissão de dióxido de carbono (CO₂) e exaustão de fontes de combustíveis (LEVIN; PITT; LOVE, 2004).

O Brasil se destaca pela diversidade de recursos naturais renováveis. Atualmente, possui uma matriz energética de 45% de energia renovável, sendo que nos outros países esse percentual é de cerca de 14% (DOS SANTOS *et al.*, 2012). Todos esses recursos disponíveis tornam favorável a introdução gradual do gás hidrogênio como uma possível fonte de energia, possibilitando uma importante participação mundial desse país sobre as energias renováveis. Por isso, esse biocombustível é altamente estratégico para a economia, a tecnologia e para o meio ambiente (DOS SANTOS *et al.*, 2012).

2.2 Energia liberada pela combustão do hidrogênio

O combustível quando sofre a reação de combustão libera energia que será utilizada para a movimentação de um automóvel, um avião, ou como eletricidade de uma residência.

A reação de queima (combustão) dos combustíveis que apresentam carbono em sua constituição, como é o caso dos combustíveis fósseis, é mostrada de modo simplificado na equação 1.



Já na equação 2 é mostrada a reação de combustão do hidrogênio (H₂).



Quanto maior a quantidade de energia liberada por um combustível pela mesma massa, mais eficiente ele é considerado, pois oferece mais energia para ser convertida em energia mecânica, no caso do carro, para sua locomoção e funcionamento da parte elétrica.

O Quadro 1 compara o calor liberado durante a combustão de diferentes combustíveis.

Quadro 1: Comparação do calor liberado durante a combustão de diversos combustíveis

Combustível	Calor liberado* (kJ g ⁻¹)
Hidrogênio	141,9
Metano	55,5
Propano	50,4
Gasolina	40,5
Diesel	44,8
Metanol	20,0

*Indica o máximo de calor que pode ser liberado por um determinado combustível

Fonte: Santos (2005).

O calor liberado pela combustão do hidrogênio por unidade de massa é maior que o de qualquer outro combustível (141,9 kJ g⁻¹), ou seja, um carro movido a hidrogênio tem uma maior potência do que os carros movidos a combustíveis fósseis.

Hoje, estão em andamento diversas pesquisas sobre a produção de hidrogênio (principalmente por meio biológico) e várias abordagens têm sido propostas para se maximizar a produção de hidrogênio (HALLENCECK; GHOSH, 2009), possibilitando o uso deste como um combustível renovável alternativo.

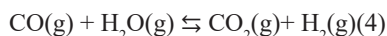
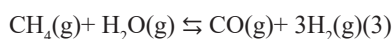
Assim, este trabalho tem como objetivo descrever os métodos utilizados para a produção do gás hidrogênio visando seu uso como combustível de automóvel.

2.3 Metodologias de produção de hidrogênio

A seguir serão descritas as metodologias mais usadas na literatura para fins de produção do hidrogênio.

2.3.1 Reforma do gás natural

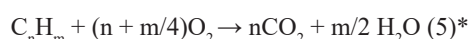
O processo de reforma a vapor contribui com cerca de 40% (DE SÁ; CAMAROTAN; FERREIRA-LEITÃO, 2014) na produção do hidrogênio e envolve uma reação do gás natural (CH₄) com vapor de água a altas temperaturas usando uma superfície de platina como catalisador. Ou seja, utiliza altas temperaturas para separar os átomos de hidrogênios presentes no metano (CH₄) tendo como subproduto o CO (monóxido de carbono) e o CO₂ (dióxido de carbono). As equações básicas referentes à reforma do metano são mostradas em 3 e 4.



A produção de hidrogênio pela reforma do gás natural tem um rendimento de 75% e 120 L min⁻¹ (SANTOS; SANTOS, 2005), porém continua a dependência de uma fonte não-renovável de energia e, como se pode observar na reação 4, ocorre a produção do CO₂, o maior causador do efeito estufa e, conseqüentemente, do aquecimento global.

2.3.2 Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados

A oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados é ainda muito usada para fins de produção de hidrogênio cerca de 30% (DE SÁ; CAMAROTAN; FERREIRA-LEITÃO, 2014). Nesse processo, o combustível reage com uma quantidade limitada de oxigênio, parte dele sofre total combustão, como mostrado na reação 5, liberando uma grande quantidade de energia capaz de elevar a temperatura para 1300-1500 °C e após todo o consumo do oxigênio, a energia liberada pela primeira reação é usada para a segunda etapa de reações para que o hidrocarboneto que não foi consumido reaja com os produtos da primeira etapa (H₂O e CO₂) formando CO e H₂, como mostrado na reação 6 e 7.



*n e m são números que caracterizam o tipo de hidrocarboneto usado.

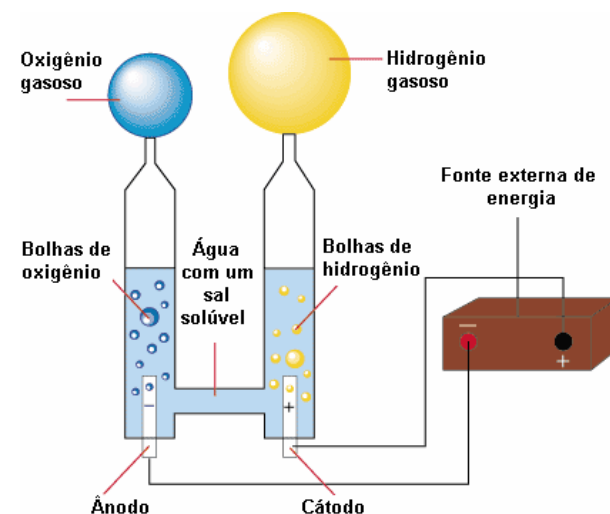
Como pode ser observado nas reações de 5-7, a produção de H₂ por oxidação parcial de hidrocarbonetos ocorre à produção de CO₂, principal causador do efeito estufa, e a produção de CO que é tóxico.

2.3.3 Eletrólise da água

A eletrólise da água contribui com cerca de 5% da produção de hidrogênio (DE SÁ *et al.*, 2014), esta consiste na quebra da molécula de H₂O em H₂ e O₂ com a passagem de eletricidade como mostrado na equação 8 e na figura 1. Apresenta um rendimento de 95% (SANTOS; SANTOS, 2005).

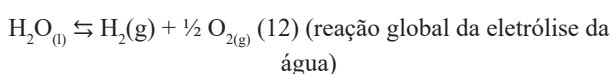
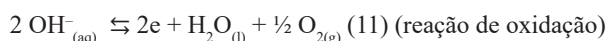
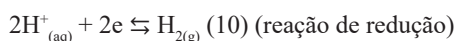
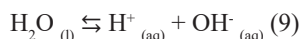


Figura 1: Eletrólise da água



Fonte: Longo *et al.* (2008).

A passagem de uma corrente elétrica contínua na água quebra as ligações covalentes entre os átomos de hidrogênio e oxigênio formando íons H^+ e OH^- (hidroxila). O H^+ é descarregado no cátodo (pólo negativo) formando H_2 por uma reação de redução, e o OH^- é descarregado no ânodo (pólo positivo) por uma reação de oxidação produzindo O_2 . Assim, o H_2 se concentra no cátodo e o O_2 produzido se concentra no ânodo. As reações da eletrólise da água são mostradas nas equações 9-12.



O processo de produção de hidrogênio pela eletrólise da água é um processo simples e rápido, mas apresenta alto custo quando comparado com as outras metodologias de produção de H_2 , já que necessita de grande quantidade de energia para ocorrer (BOTTON, 2007).

Para tornar esse processo renovável e viável, atualmente, aproveita-se a energia eólica (dos ventos) e solar para a geração de eletricidade para a posterior eletrólise da água.

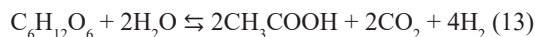
2.3.4 Produção biológica de hidrogênio

Existem dois tipos de metodologias produtoras de H_2 por meio biológico: os mecanismos fotossintéticos (algas) e os mecanismos fermentativos (bactérias fermentativas). Somente os mecanismos fermentativos foram abordados neste tópico.

Fermentação é qualquer reação que se baseia na quebra de açúcares. A produção biológica de hidrogênio por fermentação se baseia na oxidação de matéria orgânica por bactérias fermentativas anaeróbias (ausência de oxigênio) ou anaeróbias facultativas (fermentam na presença ou ausência de oxigênio) que utilizam a matéria orgânica como fonte de carbono e nutrientes para sua reprodução e crescimento, ou seja, sua sobrevivência.

Entre os sistemas biológicos de produção de H_2 , a fermentação anaeróbica tem se destacado por ter uma maior produção de H_2 quando comparada aos demais processos biológicos e a possibilidade de utilização de diferentes materiais residuais como substrato (DE SÁ; CAMAROTAN; FERREIRA-LEITÃO, 2014).

Os carboidratos (glicose, principalmente) são os mais utilizados como fonte de carbono para as bactérias fermentativas, mas pode-se usar também amido, celulose e resíduos de matéria orgânica (VARDAR-SCHARA; MAEDA; WOOD, 2008). Durante uma fermentação anaeróbia 1 mol de glicose produz 4 mols de H_2 como mostrado na equação 13.



No processo de fermentação anaeróbica pode-se utilizar materiais residuais ou efluentes como fonte de carbono e nutrientes para a produção biológica de H_2 . Os resíduos e efluentes comumente usados são o bagaço de cana-de-açúcar, a vinhaça, o melaço, efluentes de indústrias de refrigerantes e de indústria de papel e celulose que são considerados um problema ambiental e econômico, já que devem passar por um tratamento para posterior descarte. Esses efluentes e resíduos são produzidos constantemente, sendo considerados fontes renováveis de energia para a produção de H_2 . O H_2 é considerado um combustível limpo e a produção deste com base em um resíduo é uma grande vantagem, pois une o tratamento de resíduo com a produção de um combustível não poluente e renovável.

Neste sentido, tem se destacado a produção biológica de H_2 com base em resíduos ou de efluentes de industriais ricos em açúcares.

A vinhaça é um resíduo malcheiroso que é gerado após a destilação fracionada do caldo da cana-de-açúcar, fermentado, para a obtenção de etanol. Para cada 1 L de álcool produzido, 12 L de vinhaça é produzido como resíduo (CARDOSO; DO NASCIMENTO, 2012). A vinhaça é um resíduo rico em açúcares podendo, assim, ser utilizado como substrato para a produção biológica de H_2 .

Barros, Reis e Silva (2011) utilizou vinhaça para a produção biológica de hidrogênio por fermentação anaeróbia. Este procedimento uniu a necessidade da redução/tratamento de resíduos e a recuperação de subprodutos. A vinhaça apresenta grande quantidade de carboidratos, e pode ser uma excelente fonte de carbono para a produção de H_2 .

Agnelli, Peixoto, Zaiat (2011) produziram hidrogênio com base no glicerol. O glicerol é um resíduo do processamento do biodiesel e foi utilizado como substrato para a produção biológica de H_2 .

Pattra *et al.* (2008) produziu bio-hidrogênio por meio da fermentação do bagaço de cana-de-açúcar após uma etapa de hidrólise com 0,5% (v/v) H_2SO_4 (ácido sulfúrico).

Muitas agroindústrias e indústrias de alimentos têm resíduos com celulose (carboidrato). A celulose passa por um processo chamado de hidrólise que pode ser feita em meio ácido ou por enzimas que convertem a celulose (polissacarídeo) em um carboidrato de cadeia menor (monossacarídeo) glicose e maltose. A glicose e a maltose são utilizadas pelas bactérias fermentativas como fonte de carbono para a produção do gás hidrogênio (KAPDAN; KARGI, 2006).

A produção biológica de H_2 com base em resíduos é adequada para a produção descentralizada de energia em instalações de pequena escala em que a biomassa ou resíduo estão disponíveis, evitando assim os custos com transporte do biogás (KOTAY; DAS, 2008). Assim, o desenvolvimento de metodologias para a produção de H_2 com base na biomassa constitui uma área muito promissora, pois não produz gases

causadores do efeito estufa e trata os resíduos e efluentes.

3 Conclusão

Em meio a tal cenário global de aquecimento e poluição atmosférica buscam-se novos combustíveis que eliminem a dependência do petróleo e não poluam o meio ambiente. Assim, hidrogênio é considerado o combustível do futuro por produzir apenas água em sua combustão. As principais metodologias usadas para fins de produção do gás hidrogênio são: reforma do gás natural, eletrólise da água e a produção biológica. Dentre estas, a produção biológica por meio da fermentação anaeróbica une duas grandes vantagens que são o tratamento de efluentes e resíduos e a produção de H₂ que é um combustível não poluente, mas isso só é viável se a produção for descentralizada de energia na qual a biomassa ou resíduos estão disponíveis constantemente.

Referências

- AGNELLI, J.A.B.; PEIXOTO, G.; ZAIAT, M. *Avaliação da produção de hidrogênio a partir de glicerol em reatores em batelada*. In: PRODUÇÃO DE BIOENERGIA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS E ADEQUAÇÃO AMBIENTAL DOS EFLUENTES E RESÍDUOS GERADOS, 2011.
- BARROS, A.R.; DOS REIS, C.M.; SILVA, E.L. *Aplicação da vinhaça para a produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fluidificado*. In: PRODUÇÃO DE BIOENERGIA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS E ADEQUAÇÃO AMBIENTAL DOS EFLUENTES E RESÍDUOS GERADOS, 2011.
- BENEMANN JR. Hydrogen biotechnology: progress and prospects. *Nat. Biotechnol.*, v.14, p.1101-1103, 1996.
- BOTTON, J.P. *Líquidos iônicos como eletrólitos para reações eletroquímicas*. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- CARDOSO, B.M.; DO NASCIMENTO, J.M. Uso da biomassa como alternativa energética. Monografia (Curso de Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, 2012.
- DAS, D.; VEZIROGLU, N. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *Int. J. Hydrogen Energy*, v.26, p.13-28, 2001.
- DE SÁ, V.; CAMAROTAN, M.C.; FERREIRA-LEITÃO, V.S. Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbica: aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros. *Química Nova*, v.37, p.857-867, 2014.
- DOS SANTOS, K.G. *et al.* Fermentação anaeróbica: uma alternativa para a produção de hidrogênio. *Rev. Bras. Energias Renováveis*, v.1, p.1-12, 2012.
- GOMES NETO, E.H. *Hidrogênio, evoluir sem poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível*. BrasilH2 Fuel Cell Energy, 2005.
- HALLENBECK, P.C.; GHOSH, D. Advances in fermentative biohydrogen production: the way forward? *Trends in Biotechnol.*, v.27, n.8, p.287-297, 2009.
- KAPDAN, I.K.; KARGI, F. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microbial Technol.*, v.38, n.5, p.569-582, 2006.
- KOTAY, S.M.; DAS, D. Biohydrogen as a renewable energy resource: prospects and potentials. *Int. J. Hydrogen Energy*, v.33, p.258-263, 2008.
- LEVIN, D.B.; PITT, L.; LOVE, M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *Int. J. Hydrogen Energy* v.29, p.173-185, 2004.
- LONGO, V.A.M. *Produção biológica de hidrogênio*. Florianópolis: UFSC, 2008.
- MACHADO, C.M.M.; ABREU, F.R. Produção de álcool combustível a partir de carboidratos. *Rev. Política Agrícola*, 2006. Disponível em: http://www.ubradio.com.br/1891/noticias/palestradaabiovenaembrapadiscuteperspectivasdosoleos_189124/. Acesso em: 5 nov. 2014.
- NATIONAL BIODIESEL BOARD. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS; INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ; SECRETARIA DE ESTADO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR. Curitiba. 1998. *Anais...* Curitiba, 1998.
- PATTRA, S. *et al.* Bio-hydrogen production from the fermentation of sugarcane bagasse hydrolysate by *Clostridium butyricum*. *Int. J. Hydrogen Energy*, v.33, n.19, p.5256-5265, 2008.
- SANTOS, A.P.B.; PINTO, A.C. Biodiesel: uma alternativa de combustíveis limpos. *Química Nova na Escola*, v.31, n.1, 2009.
- SANTOS, F.M., SANTOS, F.A. O combustível "hidrogênio". *Rev. Educ., Ciênc. Tecnol.*, n.31, 2005.
- VARDAR-SCHARA, G.; MAEDA T.; WOOD, T.K. Metabolically engineered bacteria for producing hydrogen via fermentation. *Microbial Biotechnol.*, v.1, 2, p.107-125, 2008.
- WANG, B.; WAN, W.; WANG, J. Effect of ammonia concentration on fermentative hydrogen production by mixed cultures. *Biores. Technol.*, v.100, p.1211-1213, 2009.
- ZAFALON, M. Biodiesel de soja polui 70% menos do que o diesel. *Folha de São Paulo*, Coluna Vaivém das Commodities. 2013. Disponível em: <http://www.fertibom.com.br/fertibom/pt/noticia/visualizar/codnoticia/3/biodiesel-de-soja-polui-70-menos-do-que-diesel.html>. Acesso em: 5 nov. 2014.