



## AVALIAÇÃO DA CASCA DE OVO COMO CATALISADOR PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA REAÇÃO DE CORROSÃO ENTRE ALUMÍNIO E ÁGUA UTILIZANDO LATAS DE ALUMÍNIO RECICLADAS

Cíntia Q. Salib<sup>1</sup>, Daiane Romanzini<sup>1\*</sup>

*1 – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS). Rua Princesa Isabel, Feliz, CEP 95770-000, RS.  
daiane.romanzini@feliz.ifrs.edu.br*

### RESUMO

*A fim de reduzir impactos ambientais, novas formas de energia renovável são estudadas, tais como energia solar, eólica, geotérmica, hidrelétrica, entre outras, como o hidrogênio, o qual é o elemento mais abundante do universo, porém não é encontrado em sua forma molecular na natureza. Ele pode ser gerado através da corrosão alcalina de metais, utilizando água, uma base forte como catalisadora ou ativadora da reação e um metal mais reativo, como alumínio. Assim, este trabalho visa gerar energia a partir da corrosão do alumínio, oriundo de latas de alumínio, e como catalisador utilizar o hidróxido de cálcio, resultante da calcinação e posterior hidratação da casca de ovo, obtida da indústria alimentícia. As cascas de ovos foram calcinadas em forno mufla a 1073 K durante 4 h e o produto foi moído em um moinho de bolas. Em seguida, o óxido de cálcio obtido foi hidratado a 347 K, formando hidróxido de cálcio, e dele, uma solução de 1,0 M foi feita. Latas de alumínio foram utilizadas para obter o alumínio com 5 mm de aresta. Para todos os experimentos, foram utilizados 2,0 mL de água destilada e 1,0 mL de solução de hidróxido de cálcio, e para determinar a energia de ativação, variou-se a temperatura, de 323 K, 338 K e 353 K. O valor resultante da energia de ativação foi igual a 17,80 kJ.mol<sup>-1</sup>. Desta forma, é possível utilizar materiais reciclados e subprodutos da indústria alimentícia para a produção de hidrogênio.*

**Palavras-chave:** *Hidrogênio, casca de ovo, latas de alumínio.*

### INTRODUÇÃO

Com o objetivo de reduzir impacto ambiental, novas formas de produção de energia são estudadas, tais como energia solar, energia eólica, geotérmica, hidrelétrica, etc, as quais representam aproximadamente 13% do total de energia produzida <sup>(1)</sup>. Outra fonte de energia renovável é o gás hidrogênio, porém, ele não é encontrado em sua forma livre na natureza e deve ser produzido através de outras fontes energéticas, como a reforma a vapor do metanol, eletrólise da água, fotodecomposição de compostos orgânicos, entre outros <sup>(2-7)</sup>.

Outro meio de produzir hidrogênio é através da reação de corrosão de metais, como alumínio, utilizando água <sup>(2,8-10)</sup>. Em função de uma camada passivadora de alumina na superfície do metal, a reação de corrosão não ocorre diretamente, sendo necessário empregar um ativador ou catalisador, o qual é recuperado ao final da reação <sup>(8)</sup>. Inicialmente, o ativador entra em contato com a superfície, reagindo com a camada de óxido sobre o metal e removendo-

a, formando um pite, o qual faz com que seja possível que moléculas água entrem em contato com o alumínio, reagindo e formando hidrogênio<sup>(9)</sup>.

Latas de alumínio recicladas podem ser utilizadas como fonte de metal, se fazendo necessário remover a camada de tinta da superfície mecanicamente, através de lixamento e polimento, e o gás obtido foi de alta pureza<sup>(10-12)</sup>. Hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de cálcio podem ser empregados como catalisador, sendo a ordem de reação igual a 1,0, ou também pode ser realizado um pré-tratamento na superfície do alumínio empregando esses mesmos álcalis, a fim de aumentar a eficiência da reação<sup>(13-17)</sup>. Uma fonte de hidróxido de cálcio é a casca de ovo de galinha, a qual é formada por carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e uma película orgânica que dá estrutura à casca de ovo, e quando tratada termicamente, forma óxido de cálcio (CaO)<sup>(11-13)</sup>.

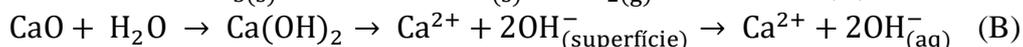
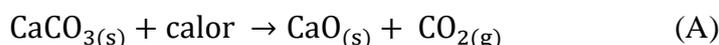
Assim, o objetivo desse trabalho é avaliar o uso da casca de ovo de galinha como catalisador na reação de corrosão do alumínio obtido de latas de bebidas recicladas. Também, caracterizar a casca de ovo através de uma análise termogravimétrica (TGA), assim como por difração de raios-X (DRX) a fim de identificar a presença de óxido de cálcio nas amostras. Hidróxido de cálcio foi obtido através da hidratação do óxido de cálcio, e as constantes de velocidade aparente e a energia de ativação foram determinadas experimentalmente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### O catalisador e as amostras de alumínio

Após serem coletadas da empresa Nona Ana Sabor Caseiro ME, as cascas de ovos foram lavadas com água da torneira e secadas ao sol durante 48 h. Para determinar a temperatura de calcinação, uma análise termogravimétrica foi realizada (TGA – Shimadzu TGA-50) com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, fluxo de nitrogênio de 50 mL.min<sup>-1</sup>, em uma faixa de temperatura de 298 a 1183 K. Para essa análise, foi utilizada uma amostra de 10 mg de casca de ovos, moídas em um moedor da marca Mallory. De acordo com os resultados dessa análise, a temperatura de calcinação das cascas foi de 1073 K. Assim, as cascas foram colocadas em um forno mufla, marca Jung, em 1073 K durante 4 h<sup>(21)</sup>. O produto, representado pela Equação (A), foi moído em um moinho de bolas, da marca BP Engenharia, modelo CB-2T, por 1 min, resultando em um pó branco. Para identificar o óxido de cálcio, foi realizada uma análise difração de raios-X, com ângulo de 2θ, passo de 0,05°.s<sup>-1</sup>, e na faixa de 5° a 75°.

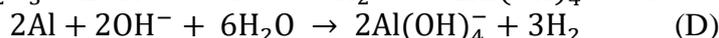
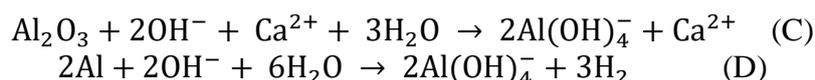
Em um béquer de 500 mL, 102 g de óxido de cálcio e 32,8 mL de água destilada foram adicionadas, e o recipiente foi inserido em um banho ultra-termostático a 347 K, resultando em hidróxido de cálcio, conforme representado na Equação (B)<sup>(20)</sup>. A partir disso, uma solução de hidróxido de cálcio 1,0 M foi produzida.



Latas de bebidas recicladas foram utilizadas para produzir as amostras de alumínio. Primeiro, a superfície foi lixada para remover a camada de tinta da superfície com lixas grão 100, e então quadrados de 5,0 mm de aresta e 0,15 mm de espessura foram cortados.

### Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Foi considerado que a reação ocorre conforme as Equações (C) e (D), as quais representam a remoção da camada passivadora de óxido da superfície das amostras e, posteriormente, a corrosão com água.



Para todos os experimentos, foi utilizado 2,0 mL de água destilada e 1,0 mL de solução e hidróxido de cálcio. Para determinar a energia de ativação, 0,0081 g ± 0,00020 de alumínio foram utilizadas, a concentração de álcali foi mantida em 1,0 M e a temperatura foi variada em 323 K, 338 K e 353 K. Todos os reagentes foram inseridos em uma seringa de 20 mL, selada com silicone, e a seringa foi colocada em um banho ultra-termostático, da marca Solid Steel. O volume de hidrogênio gerado foi medido a cada 5 min, usando cronômetros da marca TianFu, e os experimentos foram realizados em triplicata.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### A casca de ovo

Na análise termogravimétrica, foram identificados três eventos de perda de massa (Figura 1). O primeiro evento ocorre entre 298 e 373 K, o qual é atribuído à perda de umidade da casca de ovo, representada pela Equação (E). Uma variação de massa  $\Delta m_1 = 0,14\%$  foi observada, indicando uma pequena quantidade de umidade na amostra. O segundo evento de perda de massa ocorreu em  $T = 771 \text{ K}$ , com a eliminação da fração orgânica, representada pela saída de monóxido de carbono e formação de carbonato de cálcio, como se dá na Equação (F). Esse evento resultou em uma variação de massa de  $\Delta m_2 = 3,22\%$ . Na literatura é possível observar uma maior e mais acentuada variação de massa, em função da decomposição da matéria orgânica em uma faixa de temperatura de 523 a 873 K<sup>(20-24)</sup>. Isso não foi observado pelos autores, em função do método de moagem da casca, em que parte da fração orgânica foi perdida. O terceiro evento de perda de massa ocorreu em  $T = 1030 \text{ K}$ , como mostrado na Equação (G), e representa a decomposição térmica do carbonato de cálcio, resultando em óxido de cálcio, com uma variação de massa de  $\Delta m_3 = 42,98\%$ . Em função desse resultado, a temperatura de calcinação das cascas de ovo no forno mufla foi de 1073 K.

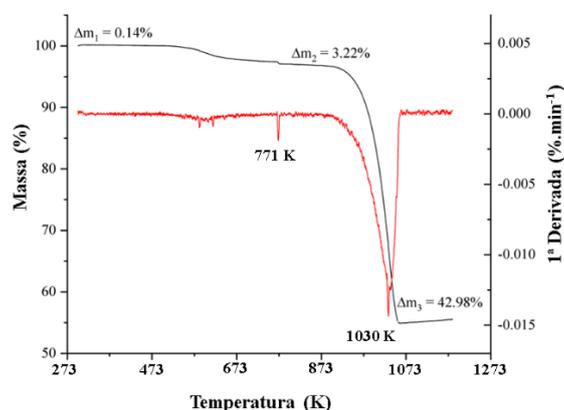
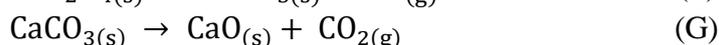
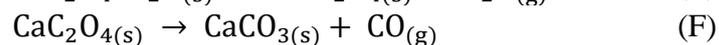
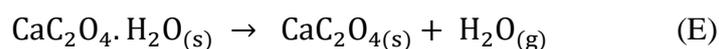


Figura 1: Análise termogravimétrica da casca de ovo.

Na difração de raios-X do óxido de cálcio obtido (Figura 2), foi possível observar picos característicos do óxido de cálcio em  $2\theta = 32,1^\circ$ ,  $37,5^\circ$ ,  $54,2^\circ$  e  $64,3^\circ$ , sendo o pico principal em  $37,5^\circ$ . Picos em  $2\theta = 17,9^\circ$ ,  $47,1^\circ$ ,  $50,75^\circ$ ,  $59,25^\circ$ ,  $62,7^\circ$  e  $71,65^\circ$  foram encontrados e

identificados como hidróxido de cálcio. Isso pode ser justificado pelo óxido de cálcio ser muito reativo e, em presença de umidade, pode formar hidróxido de cálcio. Picos entre  $2\theta = 37,36^\circ$  e  $37,46^\circ$  são encontrados na literatura para cascas de ovos de galinhas calcinados, resultando em óxido de cálcio<sup>(24,25)</sup>.

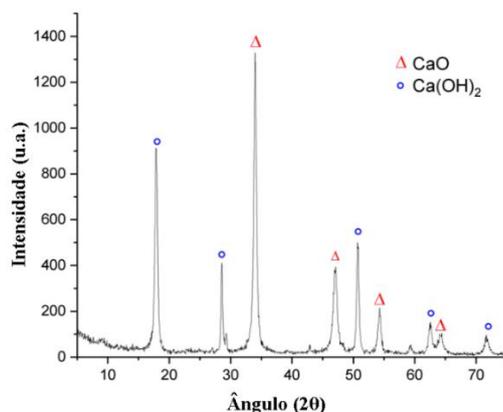


Figura 2: Análise de Difração de Raios-X da Casca de Ovo

### Energia de Ativação

Os valores de constante de velocidade aparente obtidos quando a transferência de massa e a reação são etapas limitantes foram obtidos para as temperaturas de 323 K, 338 K e 353 K, utilizando o modelo de núcleo não reagido e estão representados na Tabela 2 com seus respectivos valores de  $R^2$ <sup>(26)</sup>. A partir disso, o logaritmo natural de  $k_{exp}$  foi plotado versus  $1000.T^{-1}$  (K), e foi realizada uma regressão linear, a qual foi comparada com a equação de Arrhenius linearizada. Assim, foi possível determinar a energia de ativação da reação, sendo ela igual a  $17,80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , com  $R^2=0,9928$ . Foi observado uma redução na eficiência de produção de hidrogênio e no tempo total de reação com o aumento de temperatura, sendo que para 323 K a eficiência foi de 49%, para 338 K, caiu para 40,1% e para 353 K, a eficiência foi de 37,6%. Isso ocorre, pois, a reação é exotérmica, e a formação de produtos não é favorecida pelo aumento de temperatura. Também nota-se um valor de energia de ativação cerca de 5% menor do que o encontrado na literatura, utilizando o mesmo álcali, porém foi adicionado uma concentração 94% menor e pó de alumínio<sup>(17)</sup>. Essa diferença na energia de ativação pode ter ocorrido em função do formato do alumínio, da concentração da base e, se a tinta das latas de alumínio não foi bem removida, reduzindo a superfície de contato entre os reagentes.

Tabela 2: Constantes de velocidade e  $R^2$  em diferentes temperaturas

Temperatura, K	$k_{exp}$	$R^2$	$k_{tm}$	$R^2$
323	0,0066	0,9063	0,0014	0,8888
338	0,0085	0,9705	0,0007	0,6685
353	0,0116	0,9990	0,0011	0,5546

## CONCLUSÕES

É possível empregar materiais recicláveis, assim como subprodutos da indústria alimentícia na reação de geração de hidrogênio, representando uma fonte de energia renovável. A temperatura de calcinação das cascas de ovos foi determinada, assim como a presença de óxido de cálcio e hidróxido de cálcio em sua composição depois do tratamento térmico. O uso desse produto como catalisador se mostrou muito promissor quando comparado à literatura com energia de ativação igual a  $17,80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Uma redução na produção de hidrogênio foi

observada com o aumento da temperatura, assim como a influência da concentração de álcali e do formato do alumínio na energia de ativação.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a empresa Nona Ana Sabor Caseiro ME, por fornecer as cascas de ovos e ao IFRS que apoiou este estudo.

## REFERÊNCIAS

1. BARBOSA, Rildo Pereira. Avaliação de risco e impacto ambiental. 1. ed. São Paulo, SP: Érica, 2014.
2. HINRICHES, R. A.; KLEINBACH, M.; REIS, L. B.; Energia e Meio Ambiente, São Paulo, 2014.
3. ANWAR, Shams; KHAN, Faisal; ZHANG, Yahui; DJIRE, Abdoulaye. Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis. Int. J. of Hydrog. Canada, 2021.
4. CAGALITAN, D.D.T. Ferraren-De; ABUNDO, M.L.S. A review of biohydrogen production technology for application towards hydrogen fuel cells. Renew.Sust. Energ. Rev. Philippines, 2021.
5. SCHROPP, Elke; NAUMANN, Gabriel; GARDERER, Matthias. Prospective life cycle assessment: a case study of hydrogen production with water electrolysis. In: 29<sup>th</sup> CIRP Life Engineering Conference. Germany, 2022.
6. NNABUIFE, Somtochukwu Godfrey; UGBEH-JOHNSON, Judith; OKEKE, Nonso Evaristus; OGBONNAYA, Chukwuma. Present and projected developments in hydrogen production: a technological review. CCST. United Kingdom, 2022.
7. CHEN, Zhijie; WEI, Wei; SONG, Lan; NI, Bing-Jie. Hybrid water electrolysis: a new sustainable avenue for energy-saving hydrogen production. Sustainable Horizons. Australia, 2022.
8. GENTIL, Vicente. Corrosão. 6 ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2011.
9. KANEHIRA, Shingo; KANAMORI, Susumu; NAGASHIMA, Kohji; SAEKI, Takashi; VISBAL, Heidy; FUKUI, Toshimi; HIRAO, Kazuyuki. Controllable Hydrogen Release via Aluminum Powder Corrosion in Calcium Hydroxide Solutions. J. Asian Ceram. Japan, 2013, 1, 296-303.
10. CORONEL-GARCÍA, M.A.; SALAZAR-BARRERA, J.G.; MALPICA-MALDONADO, J.J.; MARTÍNEZ-SALAZAR, A.L.; MELO-BANDA, J.A. Hydrogen production by aluminum corrosion in aqueous hydrochloric acid solution promoted by sodium molybdate dihydrate. Int. J. Hydrog. Mexico, 2020.
11. QUADROS, G. P.; MELO, M. C.; CAVALCANTI, G. G.; RODRIGUES, L. M.; SILVA, S. N. Produção de Hidrogênio via Corrosão Alcalina de Latas de Alumínio Recicláveis. IN: CBEQ, Vassouras, RJ, 2014.
12. OLIVEIRA, L. C. C. B.; PIGNATA, R. M.; DANTAS, S. C. Corrosão Alcalina do Alumínio para Produção de Hidrogênio Considerando Diferentes Geometrias, Temperaturas e Concentrações. In: XI Congresso brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas, SP. 2015.
13. KATSOUFIS, Petros; DOUKAS, Elias; POLITIS, Constantin; AVGOUROPOULOS, Georges; LIANOS, Panagiotis. Enhanced rate of hydrogen production by corrosion of commercial aluminum. Int. J. Hydrog. Greece, 2020.
14. PORCIÚNCULA, Cleiton Bittencourt da. Simulação e operação de célula combustível com geração *in situ* de hidrogênio através da corrosão alcalina do alumínio. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2013.
15. WANG, N.; XU, T.T.; DU, Y.H.; LI, L.; CHAI, Y.J. Hydrogen generation from the reaction of Al pretreated in acid or alkaline solution and water. Int. J. Hydrog. China, 2020.
16. NOLAND, Brian M.J.; ERICKSON, Paul A. Apparent kinetics of hydrogen production with water-slurried aluminum delivery in aqueous sodium hydroxide solutions. Int.J. Hydrog. United States of America, 2020.
17. LIU, Hui; YANG, Fuli; YANG, Bochao; ZHANG, Qian; CHAI, Yujun; WANG, Ning. Rapid hydrogen generation through aluminum-water reaction in alkali solution. Catal. Today, China, 2018, 318, 52-58.

18. SREE, G. Vanthana; NAGARAAJ, P.; KALANIDHI, K.; ASWATHY, C.A.; RAJASEKARAN, P. Calcium oxide as sustainable photocatalyst derived from eggshell for efficient photodegradation of organic pollutants. *J. Clean. India*, 2020.
19. PAVLOVIĆ, Stefan M.; MARINKOVIĆ, Dalibor M.; KOSTIĆ, Milan D.; LONČAREVIĆ, Davor R.; MOJOVIĆ, Ljiljana V.; STANKOVIĆ, Miroslav V.; VELJKOVIĆ, Vlada B. The chicken eggshell calcium oxide ultrasonically dispersed over lignite coal fly ash-based cancrinite zeolite support as a catalyst for biodiesel production. *Fuel*. Serbia, 2021.
20. ALVES, T. M. E.; PRADO, A. C. A.; PINHEIRO, S. F. L.; BRASILEIRO, M. I.; SANTOS, A. M. M. Produção de Hidróxido de Cálcio a Partir de Resíduo da Pedra Cariri. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Novembro, 2016.
21. RODRIGUES, Aleff S.; ÁVILA, Simone G. de. Caracterização Físico-Química da Casca de Ovo de Galinha e Utilização como Fonte para Produção Compostos de Cálcio. *Rev. Virtual de Química*, São Paulo, 2017, 9.
22. VERRAN, G. O.; KURZAWA, U.; PESCADOR, W. A. Reciclagem de latas de alumínio visando melhor rendimento e qualidade metalúrgica no alumínio obtido. *Rev. Mater. Joinville, SC, Brasil*, 2005, 10, 72-79.
23. KREMSER, Klemens; GERL, Patrick; PELLIS, Alessandro, GUEBITZ, Georg M. A new bioleaching strategy for the selective recovery of aluminum from multi-layer beverage cans. *Waste Manage. Austria*, 2021, 120, 16-24.
24. VIEIRA, L. A. F.; PINHO, M. D.; DA SILVA, S. N.; PINHEIRO, I. P. Obtenção de óxido de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. *JCEC. Minas Gerais*, 2017, 3, 1159-1166.
25. PINTO, Rennê Ribeiro; ARAÚJO, Sarah Renally Almeida Pontes; DANTAS, Joelda. Preparação e caracterização de catalisador heterogêneo sintetizado a partir da casca do ovo para produção de biodiesel. In: IV Congresso Nacional de Engenharia do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2021.
26. LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. 3ª ed. São Paulo, Edgard Blücher Ltda., 2000.

## **EVALUATION OF EGGSHELL AS A CATALYST FOR HYDROGEN GENERATION THROUGH CORROSION REACTION BETWEEN ALUMINUM AND WATER USING RECYCLED ALUMINUM CANS**

### **ABSTRACT**

*In order to reduce environmental impacts, new forms of renewable energy are studied, such as solar, wind, geothermal, hydroelectric, among others, such as hydrogen, which is the most abundant element of the universe, but it is not found in its molecular form in nature. It can be generated through alkaline corrosion of metals, using water, a strong base as a catalyst or reaction activator and a more reactive metal such as aluminum. Thus, this work aims to generate energy from the corrosion of aluminum, from aluminum cans, and as a catalyst to use calcium hydroxide, resulting from calcination and subsequent hydration of the eggshell, obtained from the food industry. The eggshells were calcined in a muffle oven at 1073 K for 4 h and the product was ground in a ball mill. Then, the calcium oxide obtained was hydrated at 347 K, forming calcium hydroxide, and from it, a solution of 1.0 M was made. Aluminum cans were used to obtain edge of 5 mm samples. For all experiments, 2.0 mL of distilled water and 1.0 mL of calcium hydroxide solution were used for the activation energy and the temperature of 323 K, 338 K and 353 K was varied. The resulting value of the activation energy was equal to 17.80 kJ.mol<sup>-1</sup>. Thus, it is possible to use recycled materials and by-products of the food industry for the production of hydrogen.*

**Keywords:** *Hydrogen, eggshell, aluminum cans.*