

## AMÔNIA COMO FONTE DE HIDROGÊNIO PARA UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Nayara dos Santos Egute<sup>1\*</sup>, Alcídio Abrão<sup>1</sup>, João Coutinho Ferreira<sup>1</sup>, Beatriz Galvão Tavares<sup>1</sup>, Vanderlei Sérgio Bergamashi<sup>1</sup>, Fátima Maria Sequeira de Carvalho<sup>1</sup>.

\* Bióloga, mestranda do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN [nayara.egute@usp.br](mailto:nayara.egute@usp.br)

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

### Resumo

O hidrogênio, utilizado em células a combustível, pode ser produzido de uma variedade de químicos intermediários, entre eles a amônia. O gás amônia como matéria prima para produção de H<sub>2</sub> tem sido utilizado devido ao seu alto conteúdo energético e de hidrogênio, pela sua facilidade de decomposição, elevada disponibilidade, baixo custo, pelas baixas pressões de armazenamento e pelos subprodutos do processamento serem ecologicamente corretos. A decomposição da amônia sintética pode ocorrer em temperaturas inferiores a 350°C na presença de catalisadores. Uma das fontes emissoras de amônia são os sistemas produtivos de frango de corte. Nesses sistemas a amônia é formada a partir da decomposição microbiana do ácido úrico eliminado pelas aves. A volatilização da amônia pode ser incrementada através da manipulação de alguns parâmetros, tais como temperatura, pH e umidade. A incorporação das técnicas que aumentam a volatilização da amônia com a tecnologia utilizada para adsorver a amônia da atmosfera poderá viabilizar a obtenção de hidrogênio através da reforma do hidróxido de amônio para uso em células a combustível. Este trabalho tem como finalidade apresentar alguns estudos relacionados à decomposição da amônia e a sua possível obtenção em laboratório.

Palavras-chave: Amônia. Célula a Combustível. Hidrogênio. Sistemas Produtivos de Frango de Corte.

### Abstract

#### *AMMONIA AS HYDROGEN SOURCE FOR USE IN FUEL CELLS*

The hydrogen, utilized in fuel cells, can be produced from a variety of intermediate chemicals, between them, the ammonia. The ammonia gas as a raw material for the hydrogen production has been used due to its high energetic content, facility of decomposition, high availability, low prices, low storage pressure and its by-products are ecologically correct. The decomposition of synthetic ammonia occurs at temperatures below 350°C in the presence of catalysts. One of the sources of ammonia is the Poultry-rearing farms. In these systems the ammonia is produced from the microbial decomposition of uric acid eliminated by the birds. The ammonia volatilization can be enhanced by manipulating of some parameters such as temperature, pH and moisture. The incorporation of techniques which increase the ammonia volatilization with the technology used for adsorbing the ammonia from the atmosphere could make practical the hydrogen obtainment through ammonia decomposition for use in fuel cells. The aim of this work is present some of the studies related to ammonia decomposition and its possible obtainment at laboratory.

Key words: Ammonia. Fuel cell. Hydrogen. Poultry-rearing farms.

## INTRODUÇÃO

Células a combustível (ou pilhas a combustível ou ainda células de energia) são sistemas eletroquímicos capazes de transformar a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e calor, possuindo, entretanto, uma operação contínua, graças à alimentação externa constante de um combustível. Esta conversão ocorre por meio de duas semi-reações eletroquímicas em dois eletrodos, separados por um eletrólito apropriado, ou seja, a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo. Escolhendo-se, por exemplo, hidrogênio como combustível e oxigênio como oxidante, tem-se na denominada célula ácida, a formação de água e produção de calor, além da liberação de elétrons livres, que podem gerar trabalho elétrico. Os prótons produzidos na reação anódica são conduzidos pelo eletrólito até o cátodo, onde se ligam ao oxigênio e aos elétrons, formando água (LINARDI, 2010).

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes fontes, divididas em três classes principais: combustíveis fósseis, fontes renováveis e eletrólise da água. Entre as fontes renováveis, tem-se dado grande destaque à biomassa. Quando se fala em biomassa, pode-se estar referindo a produtos agrícolas e seus derivados, como etanol, ácidos graxos e glicerol ou a rejeitos orgânicos constituídos de material em decomposição (SOUZA, 2009).

A produção e a armazenagem do hidrogênio de maneira conveniente, eficiente e segura são desafios para a economia do hidrogênio.

A amônia pode ser considerada um ótimo armazenador de hidrogênio, já que é: produzida ao mesmo custo do hidrogênio; está disponível em grandes quantidades e é distribuída em todo o mundo através de uma infra-estrutura já existente (CHRISTENSEN et al., 2006). A densidade de energia de 8,9 kWh kg<sup>-1</sup> da amônia pura é maior do que a do metanol (6,2 kWh kg<sup>-1</sup>) e menor do que a do diesel ou JP-8 (13,2 kWh kg<sup>-1</sup>) (VYJAYANTHI, et al., 2010).

A amônia é um meio químico de armazenamento de hidrogênio como os hidrocarbonetos (gasolina ou diesel) ou álcoois (ex. metanol). Sua decomposição é consideravelmente mais fácil do que a dos hidrocarbonetos e dos álcoois, ocorre em um único passo reacional (VYJAYANTHI, et al., 2010) e apresenta somente o nitrogênio como subproduto, ou seja, não há monóxido de carbono no gás produzido (CHRISTENSEN et al., 2005).

Em princípio, a amônia pura poderia ser utilizada como um meio de armazenamento de hidrogênio – pode ser condensada em líquido com pressão de 8 bar em temperatura ambiente, no entanto as emissões para o meio ambiente devem ser evitadas (CHRISTENSEN et al., 2005) por serem capazes de provocar irritação em concentrações maiores do que 20 ppm (ABNT, 1978).

A toxicidade da amônia tem dificultado o seu uso como combustível em motores de combustão e em células a combustível. Essa dificuldade é contornada com o uso de aminas metálicas para o armazenamento de hidrogênio (CHRISTENSEN et al., 2006).

A utilização de complexos de aminas metálicas para o armazenamento de hidrogênio envolve a amônia como um vetor energético intermediário. Christensen e colaboradores (2005) investigaram a possibilidade do uso do complexo de Mg(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, por possuir a propriedade de ter a mesma densidade de volume da amônia líquida. Complexos de aminas metálicas na forma M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>X<sub>m</sub> onde M é o cátion metal como por exemplo Mg, Ca, Cr, Ni e Zn e X é o ânion como por exemplo Cl ou SO<sub>4</sub>, são conhecidos há mais de um século (CHRISTENSEN et al., 2005).

Segundo o autor, o complexo de Mg(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> armazenou 9,1% de peso de hidrogênio em forma de amônia. O armazenamento foi completamente reversível, o complexo foi considerado de fácil manuseio e combinando-o com a decomposição catalítica da amônia, o hidrogênio pôde ser obtido em temperaturas abaixo de 350 °C. A decomposição do complexo iniciou-se em torno de 80 °C e em cerca de 230°C, 2/3 da amônia havia sido liberada, sendo o restante liberado abaixo de 350°C (CHRISTENSEN et al., 2005).

Comparado com os hidretos metálicos, o sistema de amina metálica é caracterizado pela cinética de absorção e desorção mais simples. Uma das razões é que, enquanto o H<sub>2</sub> precisa dissociar-se antes da absorção para formar o hidreto, o NH<sub>3</sub> absorve molecularmente. As pastilhas têm taxas de desorção tão baixas que não é possível sentir o cheiro de amônia em temperatura ambiente mesmo que a pastilha seja segurada embaixo do nariz (CHRISTENSEN et al., 2005).

A decomposição de amônia para a obtenção de hidrogênio foi apresentada por Sørensen, R. Z. e colaboradores (2005) através de uma unidade simples e minutuarizada de reforma de amônia que pode ser utilizada em telefones celulares.

Utilizando-se catalisadores suportados em rutênio promovidos com bário, pôde ser produzido hidrogênio suficiente para uma célula a combustível de 1 W (correspondente ao consumo máximo de telefones celulares comuns) em um reator de apenas 20µL a 365 °C. A decomposição da amônia em sistemas

minituarizados é possível, pois apresenta a vantagem, em relação aos compostos de armazenagem que contêm carbono, de não formar monóxido de carbono durante a produção de hidrogênio, portanto não são requeridas unidades de purificação para a remoção deste gás (SØRENSEN, et al., 2005).

Inicialmente, a amônia, em sua maior parte, é decomposta cataliticamente. Em seguida a amônia residual é removida por adsorção. O hidrogênio resultante do craqueamento da amônia, que vem acompanhado por nitrogênio, não é consumido totalmente na célula a combustível. Uma vantagem do sistema proposto é que o hidrogênio residual é cataliticamente queimado em outra câmara, em um micro reator, provendo o calor necessário para a reação de decomposição endotérmica da amônia (SØRENSEN, et al., 2005).

Obviamente, traços de amônia podem envenenar a membrana de células a combustível tipo PEM, mas esse envenenamento não é um problema prático já que a amônia pode ser removida através de uma simples adsorção. Alternativamente, algumas células a combustível toleram impurezas da amônia, como a célula a combustível alcalina. Neste caso, um adsorvedor de amônia não é requerido e o calor necessário para a decomposição da amônia pode ser fornecido diretamente pela célula a combustível (SØRENSEN, et al., 2005).

O recente trabalho publicado por Vyjayanthi e colaboradores (2010) mostrou que uma taxa de fluxo de  $0,0009 \text{ mol.s}^{-1}$  de amônia foi requerida em associação com uma série de 20 células a combustível para produzir 142 W de energia, dos quais 42 W foram utilizados para aquecer o reator e os outros 100 W disponíveis para uso externo. Indicando uma eficiência de 70%. Existe um custo de energia associado à produção de amônia, que não foi considerado neste cálculo. Este projeto não é considerado apropriado para aplicações em usinas de grande porte. Com a necessidade de se utilizar 30% da energia gerada para a produção de hidrogênio, esta aplicação é mais adequada em usinas pequenas e em áreas remotas, como as comunidades rurais, as quais não são conectadas a uma rede de distribuição elétrica, mas tem diversas fontes de amônia ao alcance.

Uma das fontes emissoras de amônia são os Sistemas Produtivos de Frango de Corte. Nesses sistemas a amônia é formada a partir da decomposição microbiana do ácido úrico (composto nitrogenado) eliminado pelas aves. As aves são criadas em confinamento durante aproximadamente 45 dias sobre um material utilizado como piso, ou cama.

Entende-se por cama de frango o produto resultante da acumulação do esterco avícola, penas e alimento desperdiçado sobre um material usado como piso (cascas de arroz ou amendoim, sabugo de milho, maravalha de madeira, papel etc.). A produção anual da cama de frango no Brasil pode ser estimada em 3 milhões de toneladas, considerando que um frango de corte produza 1,5 kg de esterco durante o período de criação, adicionando-se ainda o peso do material utilizado como piso (MELOTTI, et al., 1998).

A expansão da criação de frangos no Brasil e no mundo acarretou um aumento da geração de resíduos como também da emissão de amônia para a atmosfera.

No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN, no Laboratório do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio (CCCH), o aproveitamento desses resíduos e da amônia gerada pelas bactérias presentes na cama de frango vem sendo estudado. Este estudo tem como finalidade a remoção da amônia produzida pela cama de frango de granjas avícolas.

A tecnologia para adsorver a amônia volatilizada da atmosfera de granjas avícolas, estabelecida por Ferreira (2010), aliada a técnicas que aumentam a volatilização de amônia através de parâmetros estudados por Egute e colaboradores (2009), possibilitarão, além da melhoria da qualidade de vida dos animais e dos tratadores de granjas avícolas durante o período de criação, a obtenção de uma concentração maior de amônia, após esse período. Esses processos poderão viabilizar a obtenção de hidrogênio para uso em células a combustível e a geração de energia elétrica.

## EXPOSIÇÃO DO PROBLEMA E DISCUSSÃO

Uma criação típica de frangos aloja de 16 a 20 frangos por metro quadrado, visando um rendimento produtivo superior a 30 kg de carne por metro quadrado, o que possibilita uma melhor relação custo/benefício para o produtor. Na Figura 1 apresenta-se um típico galpão fechado para criação de frangos, nas primeiras semanas de vida do animal e já próximo ao abate.



(a)



(b)

Figura 1 – Galpão fechado para a criação de frangos  
(a) Primeiras semanas de vida das aves; (b) Aves próximo ao abate

Figure 1 – Closed Broiler House  
(a) First weeks of life, (b) Birds around slaughter

A alta quantidade de aves eleva a temperatura ambiente gerando estresse calórico caso a instalação não seja corretamente aclimatizada. Para tanto mecanismos auxiliares, como sistema de ventilação tipo “túnel”, como mostrado na Figura 2, são comumente utilizados levando os gases gerados nos galpões ao meio ambiente, comprometendo a qualidade do ar próximo a estas instalações, pela interação dos efeitos dos diversos poluentes presentes (gases, poeiras, endotoxinas), sendo a amônia encontrada freqüentemente em altas concentrações (MIRAGLIOTTA et al., 2002)



Figura 2 – Ventiladores tipo “túnel” instalados em granjas avícolas  
Figure 2 – Tunnel ventilations installed in poultry farms

A remediação ambiental do local torna-se, portanto, um procedimento necessário e urgente. Esta remediação é realizada pela retenção da amônia por meio de um material sólido, inerte e atóxico e que pode ser reutilizado. Após saturação com o gás, a amônia é removida através de um tratamento químico, na forma de hidróxido de amônio.

A reforma a vapor deste hidróxido de amônio já foi realizada em nossos laboratórios, obtendo-se apenas como produtos hidrogênio e nitrogênio, porém a quantidade de hidrogênio foi baixa.

Em estudos já realizados anteriormente provou-se que a adição de carbonato de sódio na cama de frango, com conseqüente elevação do pH, promove o aumento na volatilização de amônia. O volume de amônia fixada cresce com o aumento das concentrações de carbonato de sódio evidenciando ser sua volatilização uma função dessa concentração e, conseqüentemente, do pH da cama de frango (EGUTE, 2009).

Valendo-se deste processo de elevação do teor de amônia da cama de frango esta pode, também, ser retida nos materiais sólidos ou ser absorvida em água para sua remoção como hidróxido de amônio.

A incorporação dos processos de retenção de amônia nos galpões durante a criação dos frangos de corte e após esse período através do incremento do gás gerado pela cama de frango possibilitará a obtenção de uma concentração maior de hidróxido de amônio que quando submetido ao processo de reforma a vapor acarretará em uma maior quantidade de hidrogênio.

O hidrogênio produzido seria capaz de auto sustentar o sistema de criação de frangos de corte energeticamente, utilizando-se um sistema de células a combustível.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

As células a combustível, quando utilizam hidrogênio proveniente de fontes renováveis, produzem eletricidade de maneira mais ecológica e eficiente. O hidrogênio utilizado como combustível pode ser obtido através da decomposição da amônia, cujo subproduto é o nitrogênio.

A amônia apresenta vantagens sobre outros compostos intermediários que armazenam hidrogênio, como por exemplo, a de não produzir monóxido de carbono, que atua como um potente veneno do catalisador das células a combustível.

O desenvolvimento da tecnologia do uso da amônia sintética para a obtenção de hidrogênio abre caminhos para novas pesquisas utilizando amônia proveniente de outras fontes, como por exemplo, a resultante da decomposição microbiana da cama de frango.

A manipulação adequada dos parâmetros que influenciam a volatilização da amônia proveniente da cama de frango permitiu a sua obtenção em laboratório. O armazenamento da amônia volatilizada pode ser realizado em um material sólido e que, por meio de um tratamento químico simples, transforma esta amônia armazenada em hidróxido de amônio.

Desta forma, os estudos realizados no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN demonstram a remoção da amônia da atmosfera de galpões fechados de granjas avícolas, promovendo a mitigação dos impactos ambientais do local e também a possibilidade de obtenção de hidrogênio através da reforma a vapor do hidróxido de amônio, o que agrega valor ao processo, pois o hidrogênio utilizado como combustível em células a combustível produzirá energia elétrica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT: NR15 Atividades e Operações Insalubres. **Agentes químicos cuja insalubridade é caracterizada por limite de tolerância e inspeção no local de trabalho.** Rio de Janeiro, 1978.

CHRISTENSEN, C. H.; JOHANNESSEN, T.; SØRENSEN, R. Z.; NØRSKOV, J. K. **Towards an ammonia-mediated hydrogen economy?** *Catalysis Today* 111 (2006) 140-144.

CHRISTENSEN, C. H.; SØRENSEN, R. Z.; JOHANNESSEN, T.; QUADE, U.; HONKALA, K.; ELMØE, T. D.; KØHLER, R.; NØRSKOV, J. **Metal ammine complexes for hydrogen storage.** *Journal of Materials Chemistry*, 25, 4106-4108. 2005.

EGUTE, N. S.; ABRÃO, A.; CARVALHO, F. M. S; OLIVEIRA, F. S.; FERREIRA, J. C.; BUSTILLO, J. O. W. **Estudo da Obtenção de Hidrogênio a Partir de Amônia Gerada em Sistemas Produtivos de Frango de Corte.** THE 8th LATIN-AMERICAN CONGRESS ON ELECTRICITY GENERATION AND TRANSMISSION - CLAGTEE 2009

FERREIRA, J. C. **Remoção de amônia gerada em granjas avícolas e sua utilização em células a combustível e uso como fertilizante.** 2010. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

LINARDI, M. **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível.** São Paulo: Artliber Editora. p.63, 2010

MELOTTI, L., LUCCI, C.S., MORGULLIS, S.C.F., *et al.* **Degrabilidade ruminal de camas de frangos pela técnica dos sacos de náilon *in situ* com bovinos.** *Braz. J. Vet. Res. Anim. Sci.* v.35, 1998.

MIRAGLIOTTA, M.Y.; NAAS, I.A.; BARACHO, M.S, ARADAS, M.E.C. **Qualidade do Ar de Dois Sistemas Produtivos de Frangos de Corte com Ventilação e Densidade Diferenciadas – Estudo de Caso.** *Eng. Agríc. Jaboticabal*, v.22, p.1-10, 2002.

SØRENSEN, R. Z.; NIELSEN, L. J. E.; JENSEN, S.; HANSEN, O.; JOHANNESSEN, T.; QUADE, U.; CHRISTENSEN, C. H. **Catalytic ammonia decomposition: miniaturized production of Co<sub>x</sub>-free hydrogen for fuel cells.** Catalysis Communications 6 (2005) 229-232.

SOUZA, M. M. V. M. Tecnologia do Hidrogênio. Rio de Janeiro: Synergia Editora. 2009.

VYJAYANTHI, A.; PALANKI, S.; WEST, K. N. **Analysis of ammonia decomposition reactor to generate hydrogen for fuel cell applications.** Journal of Power Sources, 195 (2010) 829-833.