

**Alberto Arnaldo Boane**

**Geração de Bio Hidrogénio a Partir de Resíduos Pecuários**

**Mestrado em Energia e Meio Ambiente**

**Universidade Pedagógica**

**Maputo**

**2017**

**Alberto Arnaldo Boane**

**Geração de Bio Hidrogénio a Partir de Resíduos Pecuários**

Dissertação de Mestrado a ser Apresentada à  
Coordenação do Mestrado em EMA da Faculdade  
de Ciências Naturais e Matemática como  
Requisito Complementar para Aquisição do Grau  
Académico de Mestre em Energia e Meio  
Ambiente, sob Orientação do Prof. Doutor António  
Armindo Rúben Monjane.

**Universidade Pedagógica**

**Maputo**

**2017**

## INDICE

### CONTEÚDO

<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>1</b>
1.0.INTRODUÇÃO .....	1
1.1.PROBLEMATIZAÇÃO .....	3
1.2. OBJECTIVOS.....	3
1.2.0.GERAL .....	6
1.2.1.ESPECÍFICOS .....	6
1.3.QUESTÕES CIENTÍFICAS .....	7
1.4.HIPÓTESES.....	7
1.5.CONTEXTUALIZAÇÃO, JUSTIFICATIVA E RELAVÂNCIA DO ESTUDO.....	7
<b>CAPITULO II</b> .....	<b>12</b>
2.0. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
2.1. Breve Historial do Hidrogénio.....	12
2.2.0. MÉTODOS NÃO TERMO-ELECTROQUÍMICOS .....	14
2.2.1.Biodigestão Anaeróbica.....	14
2.2.2. Biofotólise.....	16
2.2.3. Fermentação .....	16
2.2.4. Produção de Hidrogénio com aglomerados de Alumínio e Água .....	17
2.3. MÉTODOS ELECTRO-TERMOQUÍMICOS .....	18
2.3.0.Hidrólise .....	18
2.3.1.Gaseificação.....	19
2.3.2. Pirólise.....	19
2.3.3. Reforma Catalítica do Gás Natural e Biogás (Reforming).....	19
2.3.4.OBTENÇÃO DE HIDROGÉNIO POR ELECTRÓLISE .....	20
2.3.5. Formas de Electrólise.....	21

2.3.6. Tipos de eléctrodos usados na Electrólise .....	23
2.4. ELECTRÓLISE DA ÁGUA.....	23
2.4.0. Principais métodos de electrólise da água .....	26
2.4.1. Electrólise da Urina: da Ureia (NH <sub>2</sub> -CO-NH <sub>2</sub> ) ao Hidrogénio (H <sub>2</sub> ) .....	27
2.4.2. Factores que Condicionam o Rendimento da Electrólise .....	29
2.5. ANÁLISE COMPARATIVA DOS MÉTODOS ELECTRO-TERMOQUIMICOS E NÃO ELECTRO-TERMOQUIMICOS .....	29
2.6. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL E APLICAÇÕES DO HIDROGÉNIO .....	30
2.6.0. As Células a Combustível (CaC).....	31
2.6.1. História, componentes e princípio de funcionamento de uma célula a combustível .....	31
2.6.2. Componentes e funcionamento de uma CaC.....	32
2.6.3. Tipos de Células a Combustível.....	34
2.6.4. Especificidades e aplicação dos diferentes tipos de CaC .....	35
2.6.5. Impacto ambiental das Células a Combustível.....	37
2.6.6. Vantagens e Desvantagens do uso das Células a Combustível (CaC).....	38
2.6.7. Desafios da Tecnologia deCaC.....	39
2.7. MÉTODOS DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO.....	40
2.7.0. Aspectos Ambientais e de Saúde Pública na Produção e uso de Bio Hidrogénio .....	42
2.8. PRODUÇÃO DE FRANGOS E SUÍNOS EM MOÇAMBIQUE.....	44
2.8.0. Características do sistema de produção de aves e suínos em Moçambique .....	45
2.8.1. Composição química dos excrementos suíno e avícola.....	46
2.8.2. Aspectos ambientais e de saúde pública e animal durante a criação de suínos e aves.....	46
2.8.3. Riscos humanos de exposição à Amónia em Aviários e Pocilgas.....	48
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>50</b>
3.0. METODOLOGIA.....	50

3.1. Descrição do local de colecta de amostras e critérios de amostragem.....	51
3.2. Procedimentos de colecta e conservação das Amostra .....	51
3.3. Organização de dados.....	52
3.4. Trabalho Experimental.....	53
3.4.1. Desenho Experimental.....	53
3.4.2. Descrição do trabalho Experimental .....	53
3.4.3. Experiência 1: Preparação das soluções para electrólise .....	57
3.4.4. Experiência 2: Preparação das soluções para electrólise .....	57
3.4.5. Experiência 3: Determinação da Acidez e pH dos resíduos e soluções.....	59
3.4.6. Experiência 4: Análise qualitativa das soluções .....	61
3.4.7. Experiência 5: Electrólise das Soluções e medição do Volume .....	62
3.4.8. Experiência 6: Testes de propriedades físico-químicas do Bio Hidrogénio .....	63
3.5. Determinação do Rendimento do Bio Hidrogénio nos pcessos .....	64
3.6. Resumo dos métodos utilizados na parte experimental .....	66
3.7. Grandezas medidas, Conversão de unidades e Especificações do Material usado nas experiências .....	66
<b>CAPITULO IV.....</b>	<b>69</b>
4.0. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	69
4.1. RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA MINERAL, ACIDEZ, CONCENTRAÇÃO, COMPOSIÇÃO (IÕES) DAS AMOSTRAS E SOLUÇÕES.....	69
4.1.1. Resultados da determinação do Teor de Matéria Mineral .....	69
4.1.2. Resultados do teste de Acidez dos excrementos e das soluções .....	71
4.1.3. Resultados da Análise qualitativa das Soluções .....	73
4.2.0. ELECTRÓLISE DAS SOLUÇÕES E PRODUÇÃO DO BIO HIDROGÉNIO .....	74
4.2.1. Obtenção do Bio Hidrogénio por Electrólise das Soluções .....	74
4.2.2. Variação do volume de Bio Hidrogénio em função do tempo e tipo de resíduo durante a electrólise .....	76

4.2.3. Resultados do teste de Hipóteses.....	78
4.3. Teste das Propriedades Físico-Químicas.....	79
<b>CAPÍTULO V: .....</b>	<b>80</b>
5.0. CONCLUSÕES .....	80
5.1. PROPOSTAS.....	80
5.2. BIBLIOGRAFIA .....	82
5.3. APÊNDICES.....	87

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estimativas de consumo mundial de energia até 2030 .....	4
Figura 2 : Gráfico das estimativas de produção animal em Moçambique .....	5
Figura 3: Gráfico da Matriz Energética Moçambicana.....	10
Figura 4: Comparação dos custos de diferentes tecnologias de produção de Hidrogénio .....	25
Figura 5: Electrólise da Ureia em uma CaC Alcalina.....	28
Figura 6: Esquema de uma Célula a Combustível .....	32
Figura 7: Resumo dos procedimentos do método LOI .....	56
Figura 8: Determinação do Teor de MM.....	56
Figura 9: Sistema Biodigestor utilizado no trabalho .....	58
Figura 10: Preparação das soluções para electrólise.....	59
Figura 11: Testes quali-quantitativos de acidez .....	60
Figura 12: Electrólise e recolha de Bio Hidrogénio.....	63
Figura 13: Teste de Combustibilidade do Bio Hidrogénio .....	64
Figura 14: Resumo dos métodos usados no trabalho experimental.....	66
Figura 15: Variação do Volume de Bio Hidrogénio nos três resíduos em função de tempo .....	76
Figura 16: Variação do volume de Bio Hidrogénio em função do tempo do resíduo.....	76
Figura 17: Variação do Rendimento de Bio Hidrogénio em função dos resíduos .....	77
Figura 18: Resultado do teste de Hipóteses .....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação dos níveis de poluição de diferentes combustíveis .....	10
Tabela 2: Reacções que ocorrem durante a biodegração anaeróbica .....	15
Tabela 3: Série electroquímica de Bekettov .....	22
Tabela 4: Reacções electródicas numa CaC .....	33
Tabela 5: Tipos de Células a Combustível .....	35
Tabela 6: Especificações técnicas das CaC.....	35
Tabela 7: Aspectos positivos e negativos de geração de electricidade na base de CaC .....	38
Tabela 8 : Estimativas do custo de instalação de uma Central Eléctrica na base de CaC .....	40
Tabela 9: Tecnologias de Armazenamento de Hidrogénio.....	41
Tabela 10: Características do Sistema de produção animal comum em Moçambique .	45
Tabela 11: Determinação dos teores de MM.....	56
Tabela 12: Dados técnicos dos materiais usados na electrólise .....	62
Tabela 13: Dados operacionais medidos durante a electrólise .....	66
Tabela 14: Especificações técnicas dos materiais usados nas experiências .....	67
Tabela 15: Estmativa dos Custos dos materiais usados .....	68
Tabela 16: Resultados da determinação de teores de MM .....	69
Tabela 17: Resultados do teste de acidez .....	71
Tabela 18: Resultados de identificação de lões .....	73
Tabela 19: Reacções electródicas .....	74

## **LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

<b>AIE</b> -	Agência Internacional de Energia
<b>ARP</b> -	Acetogénicas Redutoras de Protões
<b>CaC</b> -	Células a Combustível
<b>DEE</b> -	Direcção de Eficicência Energética
<b>DNE</b> -	Direcção Nacional de Energia
<b>EDENR</b> -	Estratégia de Desenvolvimento de Energias Novas e Renováveis
<b>EDM</b> -	Electricidade de Moçambique
<b>FCNM</b> -	Faculdadede Ciências Naturais e Matemática
<b>FEM</b> -	Força Electromotriz
<b>FUNAE</b>	Fundo Nacional de Energia
<b>GEE's</b> -	Gases do Efeito Estufa
<b>GLP</b> -	Gás Liquefeito de Petróleo
<b>GW</b> -	Giga-Watt
<b>H<sub>1</sub></b>	Hipótese verdadeira

<b>H<sub>0</sub></b> -	Hipótese Nula
<b>INE</b> -	Instituto Nacional de Energia
<b>INP</b> -	Instituto Nacional de Petróleos
<b>IOF</b> -	Inquérito sobre Orçamento Familiar
<b>MDL</b> -	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
<b>MWh</b> -	Mega Watt-Hora
<b>NOX</b> -	Número de Oxidação
<b>ODM</b> -	Objectivos de Desenvolvimento do Milénio
<b>ONU</b> -	Organização das Nações Unidas
<b>PARP</b>	Plano de Acção para a Redução da Pobreza
<b>PDENR</b> -	Plano Director de Energias Novas e Renováveis
<b>PHN</b> -	Parque Hidroeléctrico Nacional
<b>RSU</b> -	Resíduos Sólidos Urbanos
<b>S/A</b> -	Mistura de Suínos e Aves
<b>SADC</b> -	South African Development Community
<b>SAPP</b> -	South Africa Power Pool
<b>SF</b> -	Sólidos Fixos
<b>ST</b> -	Sólidos Totais

### **Declaração de Honra**

Eu, Alberto Arnaldo Boane, declaro por minha honra que, a presente dissertação resultou de uma pesquisa profunda levada a cabo na Universidade Pedagógica (Faculdade de Ciências Naturais e Matemática) por mim, em coordenação com o meu supervisor. Juro que a mesma nunca foi defendida ou publicada dentro da Universidade Pedagógica nem em nenhuma outra instituição, tanto de ensino como de pesquisa.

Ela corresponde à sistematização do processo investigativo desta pesquisa desde a identificação do problema, a fundamentação até aos resultados do estudo, estando suportado num referencial teórico específico da área cujas obras consultadas estão devidamente apresentadas na Bibliografia deste trabalho.

**Maputo, Novembro de 2017**

.....

**(Alberto A. Boane)**

### **Dedicatória**

Dedico este trabalho em primeiro lugar aos meus falecidos pais, Arnaldo Mungone Boane, Virgínia Bunzucana Xirindza e Cristina João Mulima, pela educação primária que me deram, para na base dela saber ser, saber estar e saber conviver com outros diferentes ou iguais a mim. Infelizmente, não puderam viver até conseguir ver esta fase do filho que nasceram e criaram com tanto sacrifício no meio de várias dificuldades.

Quero também alastrar minha dedicatória às minhas filhas: Yumna de Helgina Arnaldo Boane e Anayka Mímona Alberto Boane, para as quais não poupo esforços de batalhar com vista a garantir-lhes uma vida e futuro melhor.

Dedicatória mais especial e calorosa vai para a minha amada esposa Sheila Selemangy Momad, uma mulher de garra, uma mulher paciente que conseguiu abrir mão dos meus carinhos, passeios familiares, para que eu possa escrever e defender dentro do prazo estipulado.

## **Agradecimentos**

Quero aproveitar esta oportunidade para agradecer em primeiro lugar à Deus, quem me deu sabedoria e capacidade de raciocínio lógicos a partir dos quais consigo escrever e analisar diferentes situações com criatividade e conhecimento.

Este agradecimento alastra-se para toda a minha família que directa ou indirectamente deu seu contributo moral, material e psicológico para que hoje eu possa ter em minhas mãos este documento que resultou de tanto trabalho sempre apoiando em ideias e dando força e um ambiente amigável.

Não poderia deixar de agradecer à todos os meus amigos e estudantes que desde os primeiros momentos de apresentação das ideias preliminares na sala de aula de mestrado deram seu contributo, visando a melhoria do mesmo, falo de toda a turma do MEMA, em especial aos colegas: Francisco Pinto, Mário Chacanza, Bonifácio Guambe, Arsénio Mindú, Nassone Guambe, Damasco Chelenga, Zito Muandua, confusos focados numa perspectiva de ajudar a melhorar, o meu muito obrigado colegas.

Pelo relevo e reconhecimento deixo para este parágrafo o meu especial e caloroso obrigado ao meu supervisor, que já se transformou em pai, Prof. Doutor António Armindo Rúben Monjane, pela paciência e dedicação para o alcance dos objectivos deste estudo. Alguém com vasta paciência para aturar uma pessoa cheia de ideias como eu e que muitas das vezes perde o foco, mas mesmo assim conseguiu colocar-me numa linha única de forma sábia e amigável, meu muito obrigado, Prof, e creia, hoje me sinto seu futuro substituto académico, tendo bebido e aprendido tudo o que me ensinou. Agradecimento alastrado ao Prof. Doutor José de Barros, pela leitura, análise crítica, paciência, construtiva e sugestiva dada para uma melhoria cada vez eficiente do trabalho, o meu muito obrigado Professor, e creia que aprendi consigo.

Ficando para o fim, mas não menos relevante, o meu reservado obrigado estende-se ao Professor Doutor Cristiano Pires, um génio, um sagaz, um intelectual sem igual para meu ver, justo pela sua forma eloquente de ensinar e guiar o curso. Ele soube dentro de várias contradições trazer consensos para que o curso terminasse dentro

dos prazos previstos. Muito obrigado Professor. A terminar, ao estudante Nilson Jossias e ao técnico do Laboratório, meu amigo e ex-colega de Licenciatura, dr Vitorino Chume, ao Felício Simbine e ao Mestre Castelo Vilanculos, pelo apoio incondicional e incansável que deram durante a minha estadia no Laboratório de Pesquisa e a todos outros docentes do meu curso de mestrado vai o meu obrigado pela ajuda e ensinamentos dados durante as aulas e na preparação dos materiais de pesquisa. Muito, muito, obrigado.

## Resumo

O presente estudo surgiu da necessidade de procurar alternativas de geração de energia limpa e renovável em particular o Hidrogénio em Moçambique. O estudo fundamentou-se no facto de que actualmente a produção do Hidrogénio está baseada em tecnologias caras, complexas e poluentes para além do uso de matéria-prima esgotável no geral, assim como da necessidade de reaproveitar integralmente os resíduos suínos e avícolas produzidos excessivamente e descartados incorrectamente pelos praticantes da actividade pecuária, colocando em perigo a saúde pública e ambiental. A pesquisa objectivou avaliar as possibilidades e limitantes de produção de Bio Hidrogénio na base de excrementos suíno e avícola aplicando eléctrodos de Cobre (Cu) como alternativa de tratamento destes resíduos. Para a efectivação dos objectivos desta pesquisa foi traçada uma metodologia com abordagem quantitativa, fundamentada na combinação dos métodos experimental e estatístico. A amostra constituída por excremento suíno e avícola foi colhida na base de uma amostragem não probabilística nos bairros da Liberdade e Bagamoio, ambos na Cidade de Maputo. As variáveis medidas foram: Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV), Sólidos Fixos (SF), rendimento Faradaico e pH. Os dados obtidos foram processados nos pacotes estatísticos SPSS (versão 20) e Excell (2010). A comparação das médias de variação do volume de Bio Hidrogénio e dos rendimentos dos processos foi feita na base do Teste Anova, admitindo-se um nível de confiança de 5% ( $\alpha = 0,05$ ). A determinação dos parâmetros ST, SF e SV foi feita numa *mufla (calcinação)* e *estufa (secagem)* na base do método *Loss-of-Ignition (LOI)*, usando temperaturas entre 80°C a 550+/-50°C. Os resultados desta análise mostraram que o excremento avícola é rico em ST (4,43g) quando comparado com o suíno e mistura (3,61g e 4,030g) respectivamente. O teste ácido-base foi feito com ajuda de papéis indicadores (rosa e roxa) e de pH-Metro (HI 1270). No primeiro caso o teste foi qualitativo (feito nos resíduos) e no segundo caso, quantitativo (feito nas soluções). Foi observado que o rendimento é influenciado significativamente pelo teor de matéria mineral e acidez dos resíduos e soluções. O Bio Hidrogénio foi produzido por electrólise das soluções obtidas na biodegradação anaeróbica dos resíduos avícolas e suínos e foi recolhido em seringas de gases. Foram testadas propriedades físico-químicas como combustibilidade e densidade. Concluiu-se que o gás produzido era combustível e tinha densidade igual a 0,09g/L, o que confirma tratar-se efectivamente de Hidrogénio gasoso. Os resultados do teste de Anova para a comparação das médias do volume e Rendimento de Bio Hidrogénio obtido mostraram que existem diferenças significativas entre as médias destes factores. Os rendimentos dos processos cresceram na ordem: suíno-mistura-aves, assumindo os seguintes valores: 62,03%, 87,52% e 97,1%, respectivamente.

**Palavras-Chave:** *Excrementos, Bio Hidrogénio, Energias Renováveis.*

## Abstract

The present study emerged as a proposal to reduce the gaps and shortage of research in the field of renewable energies, in particular Hydrogen in the context of Mozambique. The study was based on the fact that hydrogen production is now based on expensive, complex and polluting technologies in addition to the use of depleting raw materials in general as well as the waste of poultry and pork residues as well as the danger to public health f excessive generation and incorrect disposal of excrement of these in the environment in almost all the national territory. The objective of this research was to evaluate the potential of Bio Hydrogen production in the swine and poultry excrement base by applying Copper (Cu) electrodes as an alternative for the treatment of these residues. For the accomplishment of the objectives of this research was drawn a methodology with quantitative approach, based on the combination of experimental and statistical methods.

The sample consisting of swine and poultry excrement was collected on the basis of a non probabilistic sampling. The variables measured were: Total Solids (ST), Volatile Solids (SV), Fixed Solids (SF), type of residue, Bio Hydrogen volume, Faradaic yield and acidity character and content. The data were processed in the statistical packages SPSS (version 20) and Excell(2010). The comparison of the means of variation of the volume of Bio Hydrogen and the yields of the processes was made on the basis of the Anova, assuming a confidence level of 5% ( $\alpha = 0.05$ ) . The determination of the ST, SF and SV parameters was done in a greenhouse (drying) and mufle (calcination) at the base of the Loss-of-Ignition (LOI) method, using temperatures between 80°C to 550 +/- 50°C. The results of this analysis showed that the poultry excrement is richer in ST (4.43 g) when compared to the swine and mixture (3.61 g and 4.030 g) respectively. The acid-base test was performed using pink and purple indicator papers and pH-meter (HI 1270). In the first case the test was qualitative (done in the residues) and in the second case, quantitative (made in the solutions).

The qualitative test revealed that all residues including the mixture were alkaline, although the respective solutions were acid (swine and mixture) and alkaline (poultry) (pH = 6.30, 7.90, 6.90) for swine, poultry and mixtures respectively. It was also observed that the volume of Bio Hydrogen and the yield are influenced significantly by the mineral content, acidity and concentration of the solutions. Hydrogen was produced by electrolysis of the solutions obtained by anaerobic biodegradation of the residues and collected in gas syringes. The physicochemical properties tested were odor, combustibility and density. The results of the physical-chemical tests proved the combustibility, the low relative density of the gas and the lack of odor, confirming that the physicochemical properties of Hydrogen. The results of the Anova test for the comparison of the volume averages and Bio Hydrogen Yield obtained showed that there are significant differences between the averages of these factors. The yields of the processes grew in the order: swine-mixture-poultry, assuming the following values: 62.03%, 87.52% and 97.1% respectively.

**Keywords:** *Excrements, Bio Hydrogen, Renewable Energies*

## CAPÍTULO I

### 1.0. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios do surgimento da humanidade, a energia provindo da lenha e carvão oriundas do desbravamento de florestas, sempre ocupou um lugar de destaque na vida do Homem, servindo para a confecção de alimentos, aquecimento do Homem e produção de materiais para agricultura e caça, (GOLDEMBERG *et al.*, 2007 *apud* ROTTAVA, 2013:10).

Com a Revolução Industrial cresceu a demanda e uso de energia proveniente de fontes fósseis, poluentes e esgotáveis, tais como *carvão, gás natural e petróleo*. Esta demanda crescente no consumo da energia alterou significativamente o estilo de vida das sociedades, tornando-as mais consumidoras de fontes energéticas da época.

Actualmente, estima-se que o consumo mundial global e *per capita* de energia seja de  $16,830 \cdot 10^9$  kWh/ano e 297kWh/ano respectivamente, sendo que mais de 70% desta energia provém de fontes fósseis poluentes (petróleo, gás natural e carvão mineral), o que contribuiu no aumento da concentração dos Gases do Efeito Estufa (GEE's) e na explosão da primeira crise de petróleo verificada nos anos 70, (SANTOS & SANTOS, S/d: 1).

Desta forma, tornou-se necessário o recurso às energias alternativas como a hidráulica, solar, eólica, geotérmica e biomassa, visando reforçar o potencial das fósseis, mitigar a crise do petróleo e reduzir a emissão dos GEE's. Embora, nessa época, a tecnologia para a sua transformação e uso fosse menos conhecida, cara e complexa, (SANTOS & SANTOS, S/d: 1 & ROTTAVA, 2013:63).

Após a tentativa de transformação e uso de energias renováveis, cresceu a necessidade de realizar estudos para a exploração e uso racional das fontes destas, vendo-se nelas um futuro promissor pelas suas vantagens, como a renovabilidade, o relativo baixo custo e poluição. Esta necessidade foi oficialmente definida na primeira conferência mundial sobre mudanças climáticas e estado do meio ambiente (Conferência de Brundtland) em 1987, na qual foi definido um desenvolvimento

socioeconómico menos egoísta, o Desenvolvimento Sustentável (DS), considerando-se o meio ambiente, um futuro comum e assumindo-se o Homem como o principal causador dos problemas ambientais globais da época e actuais.

Chama-se DS “aquele que responde aos anseios da sociedade actual sem comprometer os das futuras gerações”, (MONJANE, 2006:12).

Dos tipos de energias renováveis destacadas nesta conferência, se evidencia o Hidrogénio, pelo facto de ser um combustível com o maior valor calorífico (poder calorífico superior HHV = 141,86 KJ/g e poder calorífico inferior – LHV = 119,93 KJ/g), não poluente e com matéria-prima renovável (água e biomassa), quando comparado com qualquer outro combustível, (SANTOS & SANTOS, S/d:1).

Conhecem-se actualmente três (03) métodos para a produção do Hidrogénio limpo, os electroquímicos (Electrólise) que usam energia eléctrica, os térmicos (pirólise, gaseificação, etc) que usam a energia térmica e os não electro-termoquímicos (Biológicos/Biodegradação anaeróbica, fermentação e reacções de deslocamento), os que não utilizam calor nem energia eléctrica. Todos estes métodos baseiam-se geralmente no uso da: biomassa, água e fontes fósseis.

Devido ao crescimento tecnológico e dos níveis de poluição, aposta-se actualmente em tecnologias cada vez mais limpas e no uso de matéria-prima inesgotável para a geração de Hidrogénio. Na actualidade, estudos de diferentes partes do mundo (EUA, Nigéria, Suécia, Inglaterra, etc) desenvolveram a electrólise de Ureia/Urina e Amónia ( $\text{NH}_3$ ) usando pequenos electrolisadores, com vista a mitigar o impacto ambiental deste gás, através da produção de Hidrogénio, um combustível limpo e sustentável, usando-se baixa quantidade de energia eléctrica/térmica no processo.

Otrossim, a electrólise é um processo que requer energia eléctrica para o início do processo, para além de se ter o inconveniente da corrosão dos eléctrodos durante o processo, requerendo-se o uso de eléctrodos inertes e caros, tais como Ouro (Au), Platina (Pt), Prata (Ag), Cobre (Cu) entre outros.

Apesar disso, actualmente o método mais utilizado para a produção do Hidrogénio é a electrólise da água, que consiste em fazer passar pela água uma corrente eléctrica fixa aplicando uma tensão de 1,24V, quebrando-se assim a água e produzindo os seus elementos constituintes, (Hidrogénio e Oxigénio).

O Hidrogénio assim produzido é o mais puro (98% de pureza) e destina-se à geração de energia eléctrica em estações com Células a Combustível, veículos a motor, assim como na indústria de óleos e gorduras, na aeronáutica e na refinaria de petróleo.

Por seu turno, estima-se que em Moçambique em cada 5 famílias, 2 dedicam-se à criação de animais de pequeno porte (suinocultura, avicultura e outras), assim como à agricultura, o que contribui na geração massiva de resíduos agropecuários.

Estes resíduos são geralmente descartados no meio ambiente sem prévio tratamento, libertando por degradação aeróbica, GEE's (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc) e outros Ureia [(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO] e Amónia (NH<sub>3</sub>), colocando em perigo a vida dos ecossistemas, a saúde pública e animal, e causam irritações das fossas nasais e cegueira, tanto dos animais, como dos humanos.

Estes resíduos podem ser aproveitados para a produção de energia limpa, como é o caso do Biogás (por Biodegradação anaeróbica), para uso doméstico, Bio Hidrogénio (por electrólise) para uso em Células a Combustível (CaC) para veículos a motor, assim como na produção de Biofertilizante útil para a agricultura, (BARROS *et al.*, 2009:1 & SDIYAMA *et al.*, 2008 & VANESSA *et al.*, 2008:1).

Salientar que a aposta actual pela produção e uso de Hidrogénio deve-se ao facto de ser um combustível limpo (sua combustão não gera poluentes ( $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ ) e sustentável (pode ser produzido por vários métodos menos complexos e na base de matéria-prima renovável).

### 1.1. PROBLEMATIZAÇÃO

Desde o surgimento da humanidade, nunca se assistiu a um consumo de energia proveniente da transformação do meio ambiente e seus recursos como nos dias de hoje, (BUCUSSI, 2006:7).

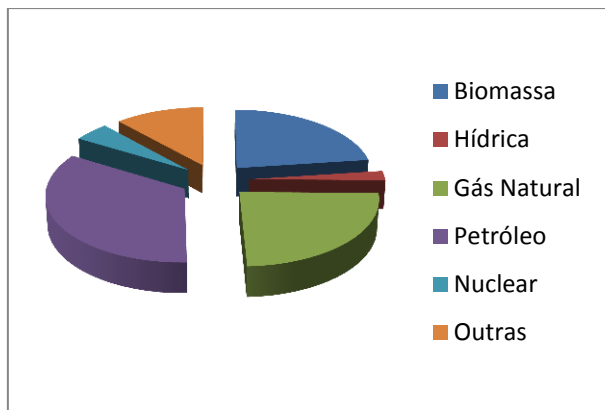
Precisamos sempre de energia em tudo que fazemos, sendo por isso indispensável à nossa vida. De acordo com Rottava (2011:13), “em tempos primórdios a energia, provinha basicamente da biomassa e servia apenas para a confecção de alimentos e aquecimento do corpo do Homem nómada”

Actualmente, usamos a energia em quase tudo o que fazemos, desde a iluminação, produção agrícola, industrial entre outras actividades.

Estima-se que desde o Século XIX à actualidade maior parte da energia (+ de 70%) provém de fontes fósseis, esgotáveis e poluentes (carvão mineral, gás natural e petróleo) e destina-se à agricultura tecnológica, produção de alimentos, transporte, etc, (DOZENA, 2000:11, *apud* BORGES, 2009:19 & DUTRA, 2014:23).

Prevê-se que a dependência pelas fontes fósseis de energia, continuará crescente nas próximas 2 décadas, (ver figura 1), podendo contribuir no incremento da pegada ecológica e intensificação do aquecimento global, os conflitos político-militares inter-regionais, entre outros problemas globais, (DOZENA, 2012:11 & ROTTAVA, 2013:36).

**Figura 1:** Estimativas de consumo mundial de energia até 2030



**FONTE:** [www//consumo.mundial.de.energia](http://www//consumo.mundial.de.energia)

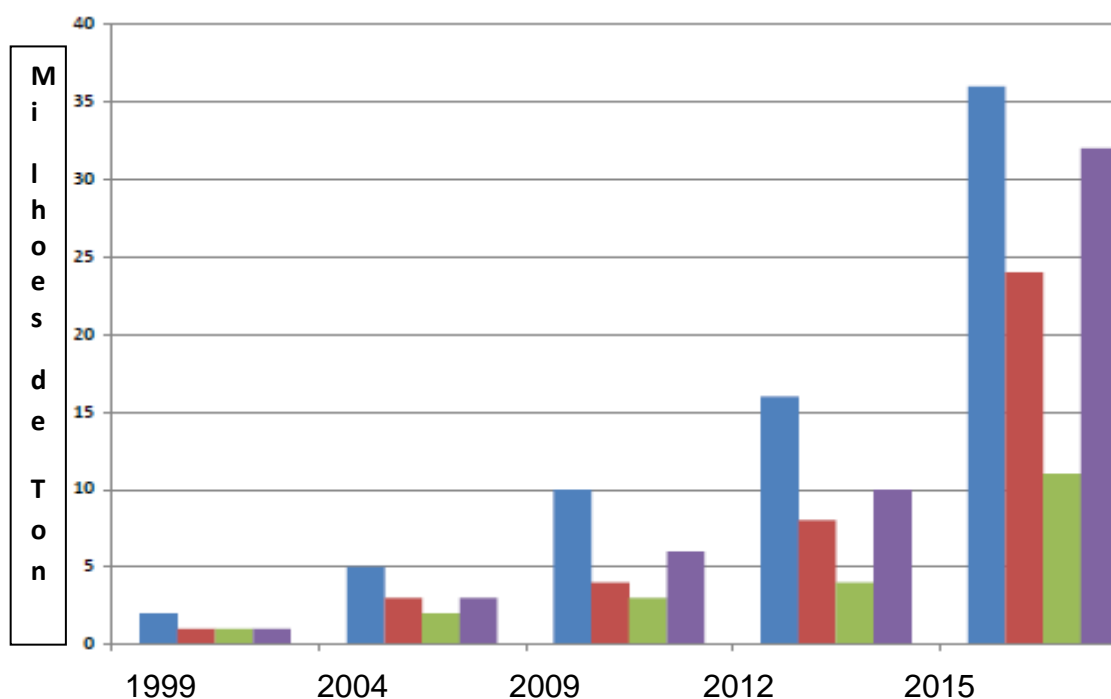
Esta problemática obriga o desenvolvimento de tecnologias limpas e sustentáveis para a geração de energias menos poluentes na base de matéria-prima inesgotável.

Destas energias se destaca o Hidrogénio, um combustível limpo, muito energético e inesgotável. Actualmente o Hidrogénio é produzido na base da electrólise da água, reforma de Hidrocarbonetos, gaseificação e separação termoquímica do Carvão, sendo a reforma de hidrocarbonetos o método mais utilizado, embora tenha a limitação de usar matéria-prima esgotável e ser cara e complexa, (ROTTAVA, 2013:6).

Os dados do relatório da CIA (2005) citado por Drake, (2005:4) mostram que actualmente a avicultura e suinocultura ocupam posições de extrema importância no mercado internacional de carnes, sendo que os EUA ocupam o 1º lugar a nível mundial na produção e exportação deste produto, com uma produção anual de cerca de 16,5 milhões de toneladas/ano, (RODRIGUES, *et al.*, 2014:2).

Por outro lado, estudos realizados por Machel & Massingue (2012:3) mostram que em Moçambique a actividade pecuária representa cerca de 10% da actividade agrícola, destacando-se a criação de ruminantes (suínos, caprinos, ovinos) (33%) e galinhas (54%), tornando este sector, um dos principais geradores de resíduos agro-pecuários a nível nacional. Veja a figura 2:

**Figura 2:** Gráfico das estimativas de produção animal em Moçambique (em Toneladas)



**FONTE:** (MASSINGUE & MACHEL, 2013:8)

**Legenda:** Azul (Bovinos), Vermelha (Caprinos), Verde (Suínos) e Roxa (Galinhas).  
Considere-se o eixo vertical em milhões de toneladas de carne por período.

Salienta-se que os esterços destes animais são eficientes como adubos pois são ricos em Ureia e Amónia (fontes de Nitrogénio) gerados durante a sua volatilização, um dos principais poluentes na actividade pecuária e responsável por intoxicação dos animais e dos trabalhadores desta área (SDIYAMA *et al.*, 2008:16; HANSEN & NOGUEIRA, 1992:15 & CASTRILLON, *et al.*, (2002:5).

Esta afirmação é secundada por Ferreira, (2010:18), afirmando que “os excrementos destes animais, quando descartados no meio ambiente sem prévio tratamento, empobrecem os solos e em contacto com seres Humanos transmitem viroses, irritações nasais, danos na vista, cegueira temporária, acção corrosiva na boca esófago e estômago, reduzem o rendimento zootécnico dos lotes avícolas e suínas, prejudicando o sistema produtivo e afectando a qualidade da carne produzida”.

Por seu turno estudos realizados por Ferreira (2010:15), Dias *et al.*, (2009:23) & Duro-Aina *et al.*, (2012:1) & Boggs (2009:76) e outros mostraram que os excrementos de aves e suínos são ricos em Ureia e Amónia. Estas substâncias podem ser usadas como matéria-prima para a geração de Hidrogénio, reduzindo assim a pressão sobre as fontes fósseis de energia e mitigando o Efeito Estufa, intoxicação animal e humana para além de aumentar a produtividade agrícola dos solos como adubos.

De acordo com Dozena (2000:11), “uma das estratégias de reaproveitar os resíduos animais e reduzir o seu impacto ambiental e de saúde pública e animal, é reaproveitá-los não só para a agricultura, como também para a geração de energia limpa e renovável, bastando apenas a identificação e desenvolvimento de métodos e alternativas exequíveis e sustentáveis para o efeito.”

Assim, considerando esta problemática, coloca-se a seguinte questão de pesquisa:

***Quais as possibilidades e limitantes do reaproveitamento de resíduos pecuários para a geração de energia limpa?***

## **1.2. OBJECTIVOS**

### **1.2.0. GERAL**

Produzir Bio Hidrogénio a partir de resíduos pecuários como alternativa energética sustentável e renovável.

### **1.2.1. ESPECÍFICOS**

- Determinar o rendimento do Bio Hidrogénio obtido na base dos excrementos suíno, avícola e da mistura de ambos;
- Analisar a influência do tipo de resíduo no rendimento de Bio Hidrogénio;

- Relacionar a composição química, teor de MM e o pH dos resíduos e das respectivas soluções com o rendimento de Bio Hidrogénio.

### **1.3. QUESTÕES CIENTÍFICAS**

1. Qual é o rendimento de Bio Hidrogénio em cada tipo de resíduo?
2. Como varia o rendimento de Bio Hidrogénio nos resíduos suínos, aves e mistura de ambos?
3. Que relação existe entre o teor de Matéria Mineral, composição química e pH dos resíduos e soluções com o rendimento do Bio Hidrogénio?

### **1.4. HIPÓTESES**

1.  $H_0$ : O rendimento de Bio Hidrogénio depende do tipo de resíduo;

$H_1$ : O rendimento de Bio Hidrogénio é independente do tipo de resíduo;

2.  $H_0$ : O rendimento de Bio Hidrogénio cresce na ordem suíno-mistura-aves;

$H_1$ : O rendimento de Bio Hidrogénio cresce na ordem suíno-mistura-aves;

3.  $H_0$ : Não existe relação significativa entre O teor de MM, pH e composição química dos resíduos com o rendimento de Bio Hidrogénio.

$H_1$ : Existe relação significativa entre o teor de MM, pH e composição química dos resíduos com o rendimento de Bio Hidrogénio.

### **1.5. CONTEXTUALIZAÇÃO, JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO ESTUDO**

A presente pesquisa enquadra-se na linha de pesquisa em Energias Renováveis e surge no âmbito de busca de alternativas energéticas limpas e acessíveis para a população. Ela é uma proposta de soluções tecnológicas de geração de energia limpa através do reaproveitamento de resíduos descartados incorrectamente no meio ambiente. A escolha destes resíduos baseou-se no facto de que uma parte significativa da população moçambicana dedica-se à criação e venda de frango, assim como na criação de suínos em zonas rurais e suburbanas, o que contribui na geração massiva de excremento destes animais. Para além disso, o estudo

realizado por Rottava (2013:13) mostrou que dentre vários tipos de resíduos pecuários, o excremento avícola mostra bons rendimentos para a geração de energia e funciona muito bem como fertilizante de solos para a agricultura, embora suas atenções não foram para processos electrolíticos, mas sim, fermentação anaeróbica destes resíduos e produção do Bio Metano. A mesma motivação serviu para o excremento suíno, que para além destas vantagens o seu abandono incorrecto no ambiente cria problemas variados de saúde pública, como é o caso de cegueira, tosse, irritação nasal etc, (VANESSA *et al.*, (2008:1).

Por seu turno, a Declaração de Estocolmo (Junho de 1972) proclama que:

1. O Homem é ao mesmo tempo obra e construtor do meio ambiente que o cerca, o qual dá-lhe sustento material e oferece-lhe oportunidades para o desenvolvimento intelectual, moral, social e espiritual;
2. A protecção e o melhoramento do meio ambiente humano é uma questão fundamental que afecta o bem-estar dos povos e o desenvolvimento económico do mundo inteiro;
3. Em nosso redor vemos multiplicarem-se as provas de danos causados ao meio ambiente pelo Homem em muitas regiões da terra, como é o caso dos níveis altos de poluição do ar, águas, terra, e dos seres vivos; grandes transtornos de equilíbrio ecológico da biosfera, destruição e esgotamento de recursos não renováveis, etc. Por isso, o crescimento natural da população coloca continuamente problemas relativos à preservação do meio ambiente e devem-se adoptar medidas e normas apropriadas para enfrentar tais problemas.

Para além destas razões, o presente estudo é motivado pelos seguintes ideais:

[...] “o século XIX foi o século do Carvão, o século XX foi o século do Petróleo...Terá que surgir uma alternativa para sustentar a economia do século XXI”[...], sendo que “precisamos de explorar a energia para a sustentabilidade do ambiente; proteger o ambiente para a sustentabilidade da energia e usar a energia e o Ambiente para o Desenvolvimento Integral e Sustentável do Homem” (ROTTAVA, 2011:6).

Assim fica evidente a necessidade de desenvolver estudos que visam explorar as fontes de Energias Renováveis e limpas com vista a garantir a sustentabilidade do Homem e do meio ambiente.

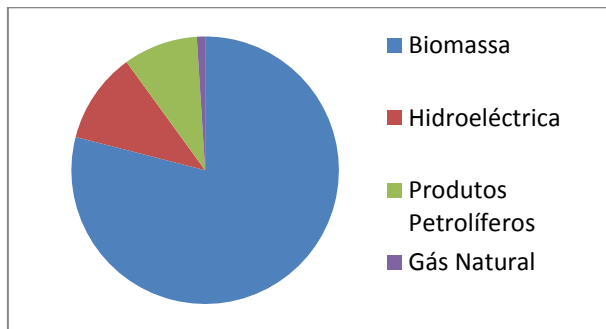
Por seu turno, maior parte dos problemas ambientais globais, são motivados pela falta de literacia ambiental por parte da população sobre a importância do meio ambiente, uso insustentável e irracional de recursos naturais, fraco/não conhecimento e domínio da tecnologia das energias renováveis, resistência às mudanças, pobreza absoluta e acesso limitado à energia convencional, (MATAVEIA, 2013:11).

Em todo o mundo há necessidade de desenvolver estudos na área de geração, uso e conservação de Energias Renováveis, não apenas para a iluminação e confecção de alimentos, como também para o sector de transporte e produção industrial.

Apesar de o uso de biocombustíveis não estar ainda muito bem estudado e divulgado para os sectores familiar, de transporte e de indústria transformadora, é necessário apostar na busca de soluções energéticas com dimensão nacional, regional e mundial.

Sabe-se que, as Energias Renováveis têm dentre várias vantagens, a baixa poluição, a acessibilidade, (menos caros) e estudos feitos por Barros *et al.*, (2009:1) & Sdiyama *et al.*, (2008:11), mostram que o uso de Bioenergias não só reduz os problemas de gestão de resíduos, como também permite o desenvolvimento tecnológico contínuo das partes interessadas na busca de alternativas energéticas económica e ambientalmente sustentáveis.

A figura 3, mostra as perspectivas do consumo de combustíveis fósseis em Moçambique até o ano de 2030, sendo visível a contradição entre os objectivos do desenvolvimento do milénio (ODM's) e as perspectivas do uso de energias renováveis e redução de índices de poluição no mesmo período.

**Figura 3:** Gráfico da Matriz energética Moçambicana

FONTE: FUNAE/ATLAS:2011:9

Estes dados são preocupantes, pois indicam que no contexto Moçambicano ainda continuar-se-á com o uso massivo da biomassa tradicional (lenha e carvão), o que contribuirá no crescimento dos níveis de emissão de CO<sub>2</sub> e outros e intoxicação humana assim como desflorestamento. A tabela 1 apresenta dados comparativos dos níveis de poluição de diferentes tipos de combustíveis.

**Tabela 1:** Comparação dos níveis de poluição na combustão de diferentes combustíveis

TIPO DE ENERGIA	POLUENTES						
	CO	HC's e COV's	M'Pesados	SOx	Nox	M.P	Outros
<b>FÓSSIL</b>							
Carvão mineral	>>30	36	>29	>16	n.e	n.e	n.e
Gás Natural	6	0.7	<0.9	00	1.1	n.e	n.e
Diesel	18.8	10.9	>11	2.7	1.3	n.e	n.e
Gasolina	27.7	2.7	<0.5	0.22	1.2	00	n.e
<b>RENOVÁVEIS</b>							
Lenha	23	6	12	3	1.0	21	n.e
Biogás	<<0.01	00	00	<0.1	<<0.1	00	n.e
Biodiesel	>16	>9	n.e	00	00	00	n.e
Bioetanol	<16.7	1.9	00	00	1.2	00	n.e
Bio Hidrogénio	00	00	00	00	00	00	00

FONTE: Adaptada de DA SILVA (2016:11)

Os dados da tabela 1, mostram que, as Energias Renováveis são menos poluentes quando comparadas com as fósseis, sendo que, dentre as renováveis o Bio Hidrogénio é o recurso mais limpo (zero poluição) seguido do Biogás (Bio Metano), Biodiesel, Bioetanol, respectivamente.

No mesmo contexto, estudos feitos por Giz (S/d:11), Rottava (2013:5) e outros, mostram que, dentre vários tipos de combustíveis, o Hidrogénio é o mais importante, pois: sua combustão não polui o meio ambiente, possui maior valor calorífico e é aplicado em diversas indústrias como matéria-prima na produção de diferentes compostos (Álcoois, Gorduras, Hidretos, Amoníaco, etc). Actualmente a produção de Hidrogénio depende fundamentalmente de fontes fósseis (gás natural), para além de ser ainda cara e complexa a tecnologia para a sua produção e armazenamento. No contexto moçambicano não são conhecidos estudos nesta área. Assim, é indispensável desenvolver o presente estudo com vista a enriquecer o cenário energético nacional explorando novas tecnologias para a sua produção, usos e armazenamento, assim como identificar as limitantes e possibilidades da sua produção.

## CAPITULO II

Neste capítulo são apresentados e discutidos estudos realizados na área de produção de Hidrogénio na base de diferentes métodos, dando-se mais ênfase à electrólise.

### 2.0. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1. Breve Historial do Hidrogénio

De acordo com Furigo (2007), citado por Dias (2009:3), o Hidrogénio é o mais simples e mais comum elemento do universo. Possui a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido, cerca de - 52.000 BTU-*British Thermal Units* (Unidades Térmicas Britânicas) por libra (ou 120,7 kJ por grama). Além disso, quando resfriado ao estado líquido, este combustível de baixo peso molecular ocupa um espaço equivalente a 1/700 daquele que ocuparia no estado gasoso. Esta é uma das razões pelas quais o Hidrogénio é utilizado como combustível para propulsão de foguetes e cápsulas espaciais, que requerem combustíveis de baixo peso, compactos e com grande capacidade de armazenamento de energia.

De Almeida & Moura, (S/d:1), afirmam que “embora seja o elemento mais abundante no universo, na terra, o Hidrogénio não existe no seu estado puro, podendo ser gerado através de uma grande diversidade de processos e fontes de energia”

A mesma opinião é partilhada por Medeiros & Button, (S/d:1) ao afirmar que “o processo de geração de Hidrogénio é bastante flexível, sendo que actualmente a sua fonte principal são os combustíveis fósseis, lutando-se pelo uso de fontes renováveis tais como: Biomassa, Água, Álcool, Lixo orgânico, e restos agrícolas para a sua geração”.

Alguns cientistas já haviam produzido Hidrogénio antes de este ser conhecido como elemento químico, sendo que há registos de que foi Robert Boyle que o produziu pela primeira vez em 1671 a partir da reacção entre Ácido e Ferro, embora só foi caracterizado e reconhecido por Henry Cavendish em 1766, (DA CRUZ, 2010:26).

Já em 1781, Cavendish descobriu que ao queimar Hidrogénio produzia-se água e por causa desta propriedade deu ao elemento o nome de ar inflamável. Em 1783 Lavoisier e Pierre Simon Laplace reproduziram o experimento de Cavendish e Lavoisier atribuiu o nome Hidrogénio ao elemento por união das palavras: *Hidro (água) genes (gerar)*, subscreve o autor.

Portanto, para Lins (2013:26) & Cnonga, (2012:11), a palavra Hidrogénio deriva das palavras que juntas exprimem a ideia da origem da água, sendo que na sua forma mais estável possui um protão e um electrão, estimando-se que cerca de 90% do universo seja composto por Hidrogénio.

## 2.2. MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO

Existem vários métodos de produção de Hidrogénio, pois ele só é encontrado combinado a outras moléculas, e esses métodos vêm a cada dia se aperfeiçoando em todas as partes do mundo.

De acordo com Dias (2009:1), a partir do início do século XIX os cientistas viram no Hidrogénio um grande potencial eléctrico e ambiental. Actualmente este é utilizado em processos industriais, combustível para foguetes e propulsão para cápsulas e naves espaciais.

Recentemente, com as pesquisas e desenvolvimento mais avançados, vem-se utilizando Hidrogénio para a geração de calor, energia eléctrica e combustível para automóveis. Apesar disso, continua necessária a realização de pesquisas de fontes e tecnologias renováveis e limpas para a sua geração.

Os métodos disponíveis para a produção de Hidrogénio a partir da biomassa podem ser divididos em três (3) categorias principais: Termoquímicos (Reforming, Gaseificação, Pirólise), Electroquímicos (Electrólise) e os não electro-termoquímicos. (TANKSALE, 2010 *apud* OLIVEIRA, *et al.*, 2011:4).

## 2.2.0. MÉTODOS NÃO TERMO-ELECTROQUÍMICOS

Os métodos não termo-electroquímicos são aqueles que não utilizam electricidade nem calor para a geração de Hidrogénio. Nestes métodos, o Hidrogénio é gerado naturalmente por decomposição (aeróbica e/ou anaeróbica) da matéria orgânica

Fazem parte destes métodos a *biodigestão anaeróbica*, a *fermentação*, a *biofotólise*, a *fotólise* e outros.

De acordo com Alves & Abreu (S/d:1),” a produção biológica do Hidrogénio é uma alternativa viável a outros métodos. O Hidrogénio produzido na base da biomassa e da biodigestão é chamado de Bio Hidrogénio. Estudos efectuados por Caglar, (2002:11); Balat, (2008:36) & Yan, (2006:3) revelam que os métodos não termo-electroquímicos são mais vantajosos pois não emitem poluentes secundários, não necessitam de electricidade nem calor primário e por isso são mais baratos e limpos.

### 2.2.1. Biodigestão Anaeróbica

A Biodigestão anaeróbica é um processo bioquímico que se baseia no uso de bactérias anaeróbicas para a degradação de matéria-orgânica e geração de Bioenergia (Biogás).

O processo de Biodegradação dá-se em 4 principais estágios, durante os quais ocorre a formação de diferentes produtos em cada um deles.

#### *a) Primeiro estágio: Hidrólise/Liquefacção*

Envolve bactérias fermentativas (psicrófilas), compreendendo microrganismos anaeróbicos e facultativos. Neste estágio, os materiais orgânicos complexos (Carboidratos, Proteínas e Lipídios) são degradadas em substâncias simples.

#### *b) Segundo estágio: Acidogénese e Acetogénese*

As bactérias acetogénicas participam do segundo estágio, consumindo os produtos primários e produzindo hidrolisados e fermentados em Ácidos graxos, álcool, Dióxido de Carbono, Hidrogénio, Amónia e Sulfetos. Neste estágio participam Bactérias do tipo B.

c) *Terceiro estágio: Metanogénese*

Dois grupos distintos de bactérias metanogénicas participam do terceiro estágio, o primeiro grupo reduz o Dióxido de Carbono a Metano e o segundo descarboxiliza o Ácido Acético produzindo Metano e Dióxido de Carbono.

Apesar de parecer complexo, este processo de fermentação ocorre naturalmente e continuamente dentro do biodigestor, desde que o sistema seja manejado correctamente.

Na tabela 2 apresentam-se as reacções dos processos envolvidos nas diferentes fases/etapas da biodigestão anaeróbica.

**Tabela 2:** Reacções que ocorrem durante a biodegração anaeróbica

Transformação	Equações do Processo	$\Delta G_0$ (Kj/mol)
<b>Acidogénese</b>		
Glicose → Acetato	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+$	-206,0
Glicose → Propionato	$+4H_2$	-358,0
Glicose → Butirato	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3-CH_2-COO^- + 2H_2O + 2H^+$	-255,0
	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3(CH_2)_2COO^- + 2H_2 + 2CO_2 + H^+$	
<b>Acetogénese</b>		
Bicarbonato → Acetato	$2HCO_3^- + 4H_2 \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O$	-104,6
Propionato → Acetato	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + HCO_3^- + 3H_2$	+76,1
Propionato → Acetato	$CH_3CH_2COO^- + 2HCO_3^- \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 3HCOO^-$	+72,2
Butirato → Acetato	$CH_3(CH_2)_2-COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	+48,1
Etanol → Acetato	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + H_2$	+9,6
Lactato → Acetato	$CH_3CH(OH)-COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + HCO_3^- + 2H_2$	-4,2
<b>Metanogénese</b>		

Acetato → Metano	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{CH}_4$	-31,0
Hidrogénio a Metano	$\text{H}_2 + 1/4\text{HCO}_3^- + 1/4\text{H}^+ \rightarrow 1/4\text{CH}_4 + 3/4\text{H}_2\text{O}$	-33,9
Formiato → Metano	$\text{HCOO}^- + 1/4\text{H}_2\text{O} + 1/4\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 1/4\text{HCO}_3^-$	-32,6
Bicarbonato → Metano	$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135,6
<b>Sulfetogénese</b>		
Sulfato → Sulfeto	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	-151,9
<b>Ureia → Amónia → Amónio</b>	<b>1º: <math>\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2</math></b> <b>2º: <math>\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} ; \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-</math></b>	<b>n.e</b>

FONTE: (FORESTI, ANDRADE & CHARNICHARO, 1994 *apud* DE ABREU, 2007:24)

Tal como pode ser visto na tabela anterior, a reacção de decomposição enzimática da Ureia durante a fermentação produz Amoníaco e posteriormente Amónia. São estas últimas substâncias que foram recolhidas em solução de Água destilada e formando soluções amoniacais que posteriormente foram usadas para a realização da electrólise para a obtenção do Bio Hidrogénio.

### 2.2.2. Biofotólise

Consiste na acção da luz sobre um sistema biológico que resulta na dissociação de um substrato, geralmente água, para produzir Hidrogénio (DIAS *et al.*, 2008).

O processo é semelhante a uma fotossíntese inversa. Ocorre nas plantas verdes, que somente reduzem Dióxido de Carbono à fotossíntese feita por microalgas, em decorrência da presença de enzimas como hidrogenase e nitrogenase, produzindo sob certas condições, Bio Hidrogénio (SACRAMENTO, 2007:56).

### 2.2.3. Fermentação

Os Carboidratos (principalmente glicose) são os principais substratos para a produção de Bio Hidrogénio. Entretanto, o amido, a celulose e os resíduos orgânicos

também podem ser utilizados no processo de geração orgânica de Bio Hidrogénio, (VARDAR-SCHARA *et al.*, 2008:86).

Industrialmente, a selecção do melhor substrato leva em conta a sua disponibilidade, o custo e a biodegradabilidade.

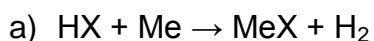
A fermentação anaeróbica ou fermentação escura (*dark fermentation*) é realizada por diversos microorganismos como os anaeróbios obrigatórios da espécie *Clostridium*, bactérias do rúmen, os anaeróbios facultativos da espécie *Enterobacter*, *Escherichiacoli*, *Citrobactersp.*, ou culturas mistas (VARDAR-SCHARA *et al.*, 2008:55).

De acordo com o autor, “os produtos finais da fermentação e conseqüentemente o rendimento da reacção para a produção de Bio Hidrogénio variam devido às condições climáticas e aos tipos de microorganismos utilizados no processo”.

#### 2.2.4. Produção de Hidrogénio com aglomerados de Alumínio e Água

Este método é conhecido desde a Química clássica e baseia-se no uso de metais activos para a redução do Hidrogénio constituinte de ácidos e água sem precisar de electricidade ou calor inciais.

Os benefícios desta reacção foram aproveitados pelos investigadores das Universidades de Penn State e Virgínia, nos Estados Unidos que descobriram que era possível produzir Hidrogénio mergulhando aglomerados de átomos de Alumínio em água. Os aglomerados quebram as moléculas de água, produzindo Hidrogénio e Oxigénio. O Hidrogénio também pode ser obtido no laboratório, por reacção de um metal activo com água e/ou com ácidos. Veja as equações das reacções químicas abaixo:



**Onde:HX-** É o Ácido, **Me**-Metal

Os pesquisadores apontaram as propriedades electrónicas do Alumínio como responsáveis pela capacidade de geração de Hidrogénio.

Embora estudos feitos posteriormente comprovaram que não são apenas as propriedades electrónicas deste elemento que possibilitam este acontecimento, mas

também o arranjo dos átomos no interior dos aglomerados é que faz com que eles quebrem as moléculas de água, explica o investigador-chave do estudo, *A. Welford Castleman Jr.*

De acordo com os investigadores, esta descoberta é revolucionária pois é muito limpa, de fácil execução e barata e permite a obtenção natural do Hidrogénio, embora o grande desafio seja na aplicação do Alumínio puro para este processo. Desta forma, estes estão conduzindo estudos para o reaproveitamento e reciclagem dos aglomerados do Alumínio puro para maximizar os rendimentos deste processo.

Para além deste estudo cientistas Ingleses, das Universidades de Heriot-Watt (Edimburgo) e de St. Andrews (Escócia), liderados por Shanwen Tao, estudaram eléctrodos reactivos que convertem espontaneamente Ureia em Hidrogénio sem usar electricidade. Este estudo mostrou-se mais rentável, sustentável e barato pelo facto de que segundo a revista "*New Scientis*" citando as palavras do coordenador do projecto, "a urina é um dos resíduos mais abundantes na terra sendo que, os quase sete mil milhões de habitantes do planeta produzem dez mil milhões de litros por dia e esta quantia pode ser crescente se adicionarmos a produção dos animais criados pela indústria pecuária".

### 2.3. MÉTODOS ELECTRO-TERMOQUÍMICOS

Dentre os métodos termo-electroquímicos usados para a produção de Hidrogénio, destacam-se os seguintes:

#### **2.3.0. Hidrólise**

A quantidade de energia necessária para o processo de hidrólise é maior do que a que é produzida pela célula de combustível. No entanto, se as fontes de energia renovável (solar, eólica, biomassa, etc) forem utilizadas para o processo de hidrólise, esta é uma maneira de converter a energia disponível a partir dessas fontes (luz solar, vento, etc) em um combustível (Hidrogénio) que pode ser armazenada para uso posterior.

### **2.3.1. Gaseificação**

Neste processo, a biomassa é convertida em uma mistura gasosa de Hidrogénio, Monóxido de Carbono, Dióxido de Carbono, e outros componentes a partir da aplicação do calor sob pressão na presença de vapor de água e de uma quantidade controlada de Oxigénio.

A biomassa é quebrada quimicamente pela temperatura do gás, vapor de água e Oxigénio, criando uma reacção química que produz esse gás.

Depois disso, o Monóxido de Carbono (CO) reage com a água para formar o Dióxido de Carbono e Hidrogénio, (SERVAN, S/d:2 & OLIVEIRA *et al.*, 2011:4 citando BAIN, 2004).

### **2.3.2. Pirólise**

A pirólise da biomassa é um caminho promissor para a produção de sólidos, líquidos (alcatrão e outros produtos orgânicos), e produtos gasosos como possíveis fontes alternativas de energia, consistindo no aquecimento da biomassa a altas temperaturas em caldeiras, (DEMIRBAS, 2009:11; BALAT, 2010:11, *apud* SERVAN, *et al.*, S/d:2).

### **2.3.3. Reforma Catalítica do Gás Natural e Biogás (Reforming)**

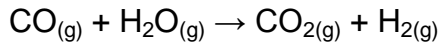
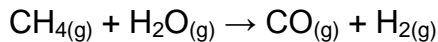
A técnica consiste em expor o gás natural ou outros Hidrocarbonetos a vapor a altas temperaturas para produzir o Hidrogénio, Monóxido de Carbono e Dióxido de Carbono. Esta tecnologia é usada pela indústria, sendo a maioria do Hidrogénio obtido pelo processamento do vapor de gás natural (Metano).

O rendimento do processo na base desta tecnologia situa-se entre dos 70 a 90%.

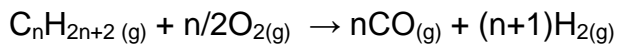
Segundo Borges, (2009:37), a reforma catalítica ou processo de obtenção industrial de Hidrogénio a partir de gás natural ocorre em três etapas principais: *1. Pré-tratamento, 2. Secção de reformação, 3. Continuação.*

As reacções de geração de Hidrogénio neste processo podem ser apresentadas da seguinte forma:

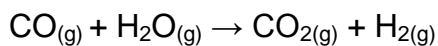
a) *Reforma a Vapor de Gás*



c) *Oxidação Parcial*



d) *Reacção de Deslocamento*



Este método apesar de trazer muitos benefícios não é económico, tal como afirma Borges (2009:38), citando Abadie (2001), “este método apesar de fornecer um rendimento satisfatório e produzir Hidrogénio puro, tem o inconveniente de usar quantia significativamente elevada de energia eléctrica, transformando o processo dispendioso”.

Em relação ao método de reforma de gás natural, há que salientar que é o mais rentável apesar da sua complexidade, pois permite um rendimento de cerca de 70 a 80%, afirma Medeiros & Botton, (S/d:1) citando, (LONGO *et al.*, 2008).

### 2.3.4. OBTENÇÃO DE HIDROGÉNIO POR ELECTRÓLISE

#### a) Aspectos gerais da Electrólise

Existem várias definições para o processo da electrólise, mas para o presente trabalho, é adoptada a definição dada por Cocho, *et al.*; (2004:162) & Pereira (1973:175), que segundo eles “a electrólise é um processo de inversão da reacção espontânea de uma pilha, à custa da introdução no circuito de uma ddp superior ao seu ddp com sinal contrário”.

A electrólise faz parte das reacções redox não espontâneas, sendo por isso necessário o uso da corrente eléctrica, eléctrodos e calor para a sua realização. Geralmente os eléctrodos usados neste processo são inertes e os dispositivos usados durante a electrólise designam-se *células electroquímicas*. As células electroquímicas são geralmente constituídas por 2 eléctrodos mergulhados num sal

fundido ou numa solução de electrólito, uma bateria ou uma outra fonte de tensão ligada aos eléctrodos. Note-se que apesar de numa célula electrolítica o Cátodo ser negativo e o Ânodo positivo enquanto nas pilhas ocorre o inverso, os processos de oxidação e redução continuam ocorrendo no ânodo e cátodo, respectivamente.

### 2.3.5. Formas de Electrólise

#### a) Electrólise de soluções aquosas

A electrólise de sais fundidos é realizada sem presença de  $H_2O$ , pois na presença desta, outras reacções poderão ocorrer preferencialmente. Sendo assim, é necessário considerar também a reacção de oxi-redução envolvendo moléculas de  $H_2O$ , ou seja, a redução de  $H^+$  e a oxidação de  $OH^-$  para formar Hidrogénio e Oxigénio respectivamente. Este fenómeno deve-se ao facto de que as moléculas da água são capazes de sofrer uma auto-ionização, gerando os iões ( $H^+ / H_3O^+$ ) e  $OH^-$  que oxidam e reduzem-se no cátodo e ânodo respectivamente. Apesar disto, a água é um electrólito muito fraco e, apesar de possuir esses iões ela não consegue conduzir corrente eléctrica, a sua electrólise é complicada. Assim, para realizar a sua electrólise, é necessário acrescentar um electrólito, um soluto iónico que pode ser um sal, uma base ou um ácido. Neste processo, acontecem dois fenómenos: ionização da água e ionização dos electrólitos. Veja as equações abaixo:

*Auto-ionização da água:*  $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$  ou  $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$

*Dissociação do electrólito ( $Na_2SO_4$ ):*  $Na_2SO_4 \rightarrow 2 Na^+ + SO_4^{2-}$

Desta forma, ao analisar a solução do electrólito, serão encontrados não somente iões da água, mas também os do electrólito adicionado. Apesar disso na electrólise somente um catião e um anião sofrem descarga no eléctrodo, ou seja, é uma descarga selectiva que segue uma ordem de prioridade.

Assim, para que o cátodo e o ânodo que sofrerão a descarga sejam os da água, e não os da substância dissolvida, é preciso escolher um ácido, uma base ou um sal cujos iões tenham menos facilidade para sofrer descarga nos eléctrodos do que os iões da água. Na tabela 3, apresenta-se a ordem de descarga de iões.

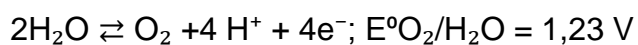
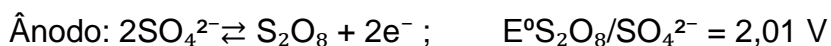
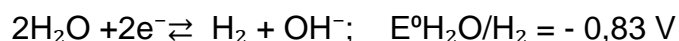
**Tabela 3:** Série electroquímica de metais (Bekettov)

ANTES		DEPOIS
<b>Aniões não Oxigenados e Bissulfato</b>	<b>Referência</b>	<b>Aniões Oxigenados e Fluoreto</b>
Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	<b>OH<sup>-</sup></b>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> .
<b>Metais não Activos</b>	<b>Referência</b>	<b>Metais Activos</b>
Au <sup>+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> .	<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> / H<sup>+</sup></b>	Al <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> .

**FONTE:** <http://brasilecola.uol.com.br/quimica/eletrolise-agua.htm>:20/05/2017

Observe que os catiões listados abaixo do **H<sup>+</sup>/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>** possuem menos facilidade de descarga do que ele, o que significa que são menos inertes e por isso não funcionam como eléctrodos na electrólise.

Tomando como exemplo prático a electrólise de uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as reacções possíveis são:



### b) Electrólise de soluções fundidas

O processo da electrólise é geralmente usado para obter Hidrogénio puro e metais de alta reactividade, tais como, Sódio (Na), Magnésio (Mg), Cálcio e outros.

Na solução dum sal fundido só se encontram iões do sal e só será possível a redução e oxidação dessas duas (2) espécies químicas (catião e anião do sal).

Ex: electrólise de  $\text{MgCl}_2$  fundido.

As reacções possíveis são:

Cátodo:  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}^0$

Ânodo:  $2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

Neste caso, não precisamos de analisar a série de descarga de iões, pois a água não participa do processo. Deste modo, obtêm-se como produtos da electrólise apenas o metal e um gás. Estes electrólitos são reagidos à elevada temperatura e o processo permite obter produtos de alta pureza, (PEREIRA, 1973:22).

### 2.3.6. Tipos de eléctrodos usados na Electrólise

Devido ao efeito corrosivo das soluções electrolíticas e o uso da corrente eléctrica, preferem-se metais inertes (não participativos) para a realização da electrólise. Os eléctrodos mais usados são os metais Platina (Pt), Prata (Ag), Au (Au), ametal, Grafite (C) e outros elementos inertes, (PEREIRA, 1973:32 & NEGRO, 2004:35). Devido ao custo dos metais (Ag, Pt e Au), recentes pesquisas, como a desenvolvida por Dos Santos (2014:11) mostram que “é possível rentabilizar o processo da electrólise da água usando eléctrodos de Níquel, suas ligas e seus compostos, para além do Aço Inox”. Para além deste metal, outros metais não inertes podem ser protegidos contra a corrosão por galvanostegia de modo a reduzir sua reactividade para posterior aplicação na electrólise. De acordo com Negro (2004:36) “a corrosão dos eléctrodos durante a electrólise reduz o rendimento do processo, sendo actualmente estudadas substâncias (electrólitos) que reduzem a viscosidade da água e ajudam na protecção dos eléctrodos.”

## 2.4. ELECTRÓLISE DA ÁGUA

A electrólise da água ocorre quando se faz passar uma corrente contínua por ela, desde que a tornemos condutora, pois a água pura não conduz corrente eléctrica. Desta forma, a adição de um electrólito torna o meio, condutor e possibilita a realização do processo, o que acarreta custos adicionais ao processo, tornando-o

caro em comparação com outros métodos não electroquímicos (biodegradação, fermentação etc), (MEDEIROS & BOTTON: S/d:1).

Durante a electrólise da água a corrente eléctrica atravessa dois eléctrodos, permitindo a dissociação da água em Oxigénio (O<sub>2</sub>) e Hidrogénio (H<sub>2</sub>), convertendo-se assim a energia eléctrica em energia química sob a forma de Hidrogénio, podendo atingir-se um rendimento na ordem de 95%, (HOLLADAY *et al.*, 2009 *apud* GUERRA, 2015:45 & SANTOS, 2005:4).

Para aumentar o rendimento do processo e reduzir a corrosão dos eléctrodos, utilizam-se electrólitos de modo a tornar a água condutora de electricidade. De acordo os autores, o electrólito convencional utilizado na produção de Hidrogénio é uma solução de KOH-30 num sistema que opera na temperatura entre 28 e 77°C, porém o NaOH a 0,5 mol L<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente também é utilizado. Sendo que para além dos electrólitos alcalinos, existem outros meios que já foram testados: o sólido, o de membrana polimérica e o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1 mol L<sup>-1</sup>, sustentam (GUERRA, 2015:45 & SANTOS, 2005:4 citando BOTTON, 2007; SALIBA-SILVA & LINARDI, 2009).

A energia eléctrica utilizada neste método poderá vir de fontes renováveis, como a energia solar, eólica, hídrica, maremotriz, geotérmica, etc. Com este tipo de fontes renováveis o uso da electrólise tem como vantagem ser uma forma de produzir Hidrogénio perfeitamente limpa, sendo que, o único aspecto negativo seria o uso de grandes quantidades de energia.

De acordo com Kassatki; (1984:29) e Dias *et al.*, (2009:37), neste processo produz-se Hidrogénio (H<sub>2</sub>) com pureza 99,9%, sendo a reacção mais importante, a que ocorre no cátodo da célula:  $\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$

Para a electrólise da água é necessária uma voltagem de 1,24V a 25°C a uma pressão de 1,03kg/cm<sup>2</sup>. Esta tensão varia conforme a alteração da pressão ou a temperatura. De acordo com Tamagninin (S/d:11), “a menor quantidade de electricidade necessária pra electrolisar 1mol de água é de 65,3W/h (a 25°C). A produção de 1m<sup>3</sup> de Hidrogénio requer 0,14kWh de energia eléctrica, o equivalente a 4,8kWh/m<sup>3</sup>, uma quantia de energia muito elevada, sendo que o uso de fontes renováveis poderá ser mais económico e sustentável.

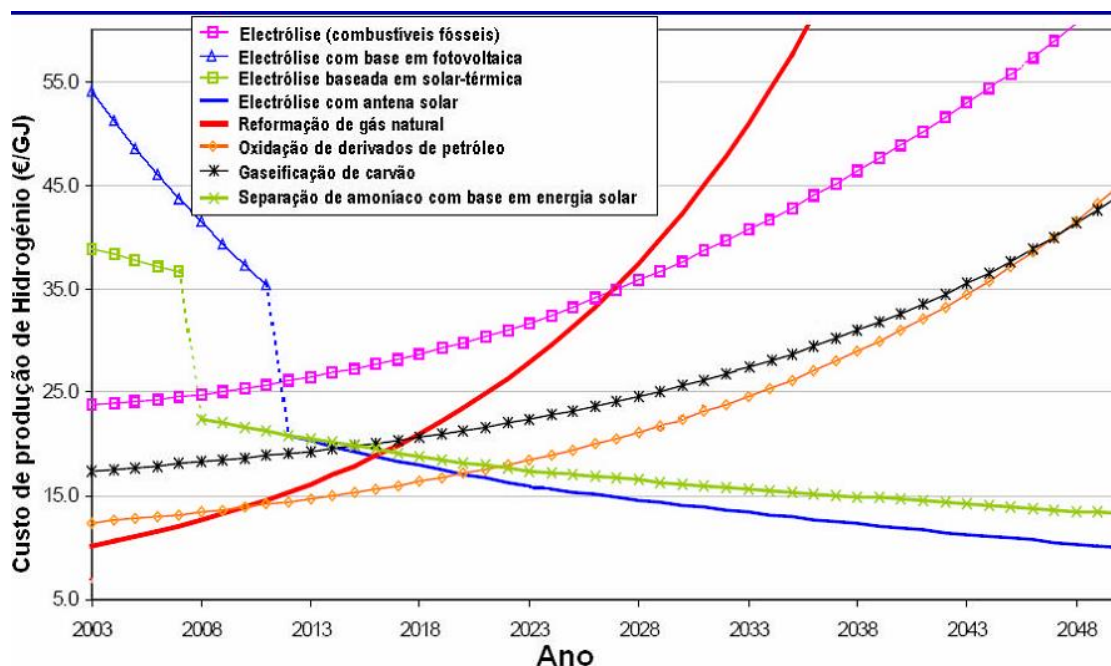
Devido a altos custos de energia e o impacto ambiental da tecnologia, estudos recentes orientam o recurso à electrólise sustentável, aquela realizada com recurso à energia proveniente das fontes renováveis: a) gaseificação da biomassa; b) centrais térmicas a (carvão, fuel, Biogás, nuclear, etc); c) energias renováveis (eólica, solar fotovoltaica, energia solar térmica, ondas, etc); d) ciclos termoquímicos de alta temperatura; e) solar térmicas; f) Nuclear; g) produção biológica, sendo usados também como matéria-prima matéria orgânica, (DE ALMEIDA & MOURA, S/d:2).

Assim, pode-se afirmar que um processo de electrólise que utiliza electricidade de fontes renováveis é sustentável, limpa e eficiente (em torno de 75%), para além de que não esgota recursos naturais, sendo que a pequena quantidade de água necessária no processo de electrólise (2,0L de H<sub>2</sub>O) produz quantidade de Hidrogénio com conteúdo energético equivalente a 1 litro de gasolina e retorna à natureza quando o Hidrogénio é usado na célula de combustível, (DE ALMEIDA & MOURA, S/d:2).

Até à actualidade as tecnologias de produção de Hidrogénio, para além de caras, são poluentes e usam matéria-prima esgotável, por isso estas características tornam-nas menos sustentáveis.

O gráfico 4, mostra os custos de produção de Hidrogénio por electrólise.

**Figura 4:** Gráfico dos custos de produção de Hidrogénio com diferentes métodos



FONTE: <http://brasilecola.uol.com.br/quimica/eletroliseagua.htm>, 20/05/2017

O gráfico anterior mostra que a produção de Hidrogénio na base do Amoníaco obtido por separação com radiação solar é menos cara em comparação com a reforma de gás natural e petróleo, que para além de cara, é muito poluente, levando a reflectir sobre a importância do recurso ao excremento animal para a produção deste combustível limpo (Hidrogénio).

#### 2.4.0. Principais métodos de electrólise da água

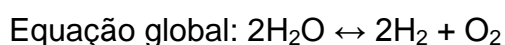
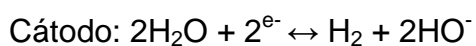
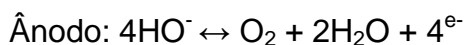
A classificação dos métodos de electrólise da água, baseia-se no tipo de electrólito contido no electrolisador. Neste contexto, Guerra (2015:45), aponta actualmente três principais tecnologias para realizar a electrólise da água: electrólise Alcalina (EA), electrólise *PEM* (*Proton Exchange Membrane*) e electrólise *SOEC* (*Solid Oxide Electrolysis Cells*).

##### a) Electrólise alcalina

As primeiras ideias sobre este tipo de electrólise foram desenvolvidas pelos investigadores, *Yuvaraj* e *Santhanaraj* em 2013, que obtiveram Hidrogénio a partir da electrólise alcalina da água, utilizando diversos tipos de eléctrodos, entre os quais, Aço inoxidável 316, Grafite e Carbono.

Nesta electrólise utiliza-se um electrolisador alcalino, composto por eléctrodos, uma membrana microporosa e um electrólito alcalino, normalmente Hidróxido de sódio (*NaOH*) ou Hidróxido de Potássio (*KOH*), (HOLLADAY *et al.*, 2009 *apud* NEGRO, 2015:45).

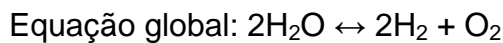
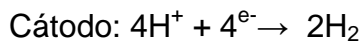
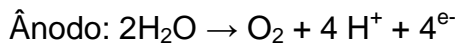
As reacções que ocorrem no ânodo e no cátodo para a produção de Oxigénio e Hidrogénio, respectivamente, levam à reacção global de dissociação da água, tal como mostram as equações abaixo:



### b) Electrólise baseada em Proton Exchange Membrane (PEM)

Neste tipo de electrólise, usa-se o mesmo tipo de electrólito da electrólise alcalina. Neste caso a água é introduzida no ânodo, onde ocorre a sua dissociação em protões e Oxigénio. Seguidamente, os protões atravessam a membrana até ao cátodo, onde são combinados, ocorrendo a formação de Hidrogénio. O Oxigénio não atravessa a membrana, permitindo assim uma separação eficaz dos gases, afirma (GUERRA, 2015:96).

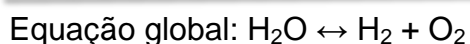
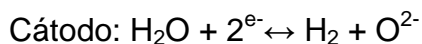
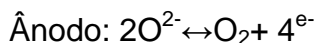
As reacções electródicas do processo são:



### c) Electrólise baseada em Solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC)

Nesta electrólise utiliza-se um electrolisador constituído por um electrólito normalmente de cerâmica, evitando assim os problemas na distribuição do electrólito. Parte da energia eléctrica necessária para a dissociação da água é substituída por energia térmica. Assim, além dos custos associados ao electrólito, ainda é requerida uma fonte de calor (HOLLADAY *et. al.*, 2009, *apud* NEGRO, 2015:47 & ZENG & ZHANG, 2010 & LAGUNA-BERCERO, 2012).

Os processos electródicos neste caso, consistem na redução do Hidrogénio no cátodo e Oxigénio no ânodo, como mostram as equações abaixo:



#### 2.4.1. Electrólise da Urina: da Ureia (NH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>) ao Hidrogénio (H<sub>2</sub>)

Devido ao alto custo actual da tecnologia, altos níveis de poluição, uso de matéria-prima não renovável, utilização da água para consumo, complexidade da tecnologia de geração do Hidrogénio, concentração massiva de Amónia em locais de produção

animal e nos esgotos, pesquisadores de todo o mundo viraram as atenções para a produção sustentável deste gás a partir da electrólise simples da Ureia (Urina).

Dentre vários estudos desenvolvidos, destaca-se o que foi realizado pelos Americanos (da Universidade de Ohio) e Nigerianos a partir da Urina animal para alimentar a indústria eléctrica e das Células a Combustível.

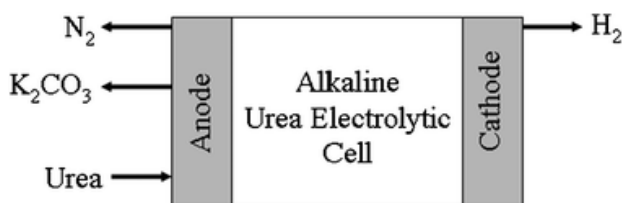
A tecnologia utiliza a Urina, partindo do princípio de que os principais compostos da Urina são o Ácido Úrico ( $C_5H_4N_4O_3$ ), a Ureia [ $CO(NH_2)_2$ ] e Amónia ( $NH_3$ ), sendo a Ureia o componente maioritário. A Amónia resulta da decomposição/hidrólise da Ureia e esta do Ácido Úrico, todos ricos em átomos de Hidrogénio que podem ser separados por acção da corrente eléctrica. A tecnologia consiste na “colecção da urina e posterior electrólise gerando-se Dióxido de Carbono ( $CO_2$ ), Hidrogénio ( $H_2$ ), Nitrogénio ( $N_2$ ) e Água ( $H_2O$ ).

A grande vantagem desta tecnologia é que utiliza matéria-prima renovável, é silenciosa e menos poluente. Para além disso, utiliza pequenas quantidades de electricidade, cerca de 0,37V e utiliza eléctrodos de Níquel comparativamente com a electrólise da água (1,24V) que é quase 4 vezes mais cara, afirma, (BOTTHE, 2009:3).

Segundo o autor, “durante a electrólise, a Ureia é absorvida pela superfície de Níquel do eléctrodo, o qual passa os electrões necessários para quebrar a molécula produzindo diversos produtos”. O Hidrogénio puro é recolhido no cátodo e o Nitrogénio mais alguns traços de Oxigénio é recolhido no ânodo da célula. Para além desses produtos gera-se Dióxido de Carbono que reage com Hidróxido de Potássio para resultar em Carbonato de Potássio.

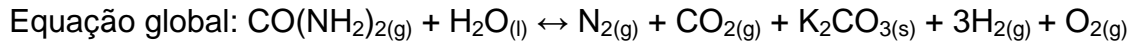
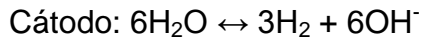
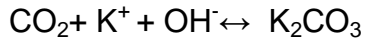
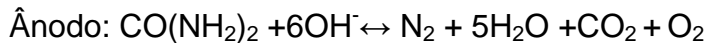
Veja o esquema abaixo:

**Figura 3:** Electrólise da Ureia em uma CaC Alcalina



FONTE: <http://www.emsintese.com.br/2009/urina-como-fonte-de-hidrogenio/>

O processo descrito, pode ser resumido pelas equações abaixo:



Analisando a estequiometria da reacção fica evidente que o processo electroquímico aqui descrito é cíclico, precisando-se da água e energia para iniciar a reacção.

#### 2.4.2. Factores que Condicionam o Rendimento da Electrólise

Visando aumentar o rendimento da electrólise e reduzir os custos de produção do Hidrogénio na base deste método, foram desenvolvidos vários estudos, onde foi verificado que, com o aumento da concentração do electrólito, a produção de Hidrogénio aumenta até à sua estabilização. Sendo que contrariamente, o desgaste dos eléctrodos de grafite diminui com o aumento da concentração do electrólito o que aumenta o rendimento do processo, (NEGRO, 2015:46).

Por seu turno o aumento da temperatura e da tensão aplicada leva a um aumento da produção de Hidrogénio. Para além destes factores, os resultados dos pesquisadores revelaram que ao longo do tempo, a produção de Hidrogénio sofre um aumento nos primeiros 10 min, seguido de um decréscimo até à sua estabilização.

#### 2.5. ANÁLISE COMPARATIVA DOS MÉTODOS ELECTRO-TERMOQUIMICOS E NÃO ELECTRO-TERMOQUIMICOS

Nos métodos termo-electroquímicos tem-se a desvantagem do uso de excessivas quantias de electricidade geralmente provindas de fontes fósseis, para além de que a maior parte da matéria-prima usada também provém de fontes fósseis.

A tecnologia usada é cara e ainda menos divulgada em particular para países em vias de desenvolvimento como é o caso de Moçambique. No caso da electrólise da

Água, apesar de usar menor quantia de Água, também utiliza quantidades elevadas de energia embora gere uma quantia significativa de Hidrogénio e com elevado grau de pureza. Para além dos custos com a energia, é preciso desenvolver electrólitos puros e usar eléctrodos inertes, o que torna estas tecnologias insustentáveis em comparação com os métodos não termo-electroquímicos.

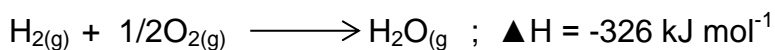
Em contrapartida, os métodos tradicionais/não electro-termoquímicos têm a maior vantagem de serem simples, embora haja a dificuldade de controlar com eficiência o processo de biodegradação anaeróbica e fermentação devido ao uso de bactérias, seres muito sensíveis, a tecnologia depende muito do clima e outros factores ambientais, o manuseamento de matéria-prima na base da biomassa pode contaminar o homem e provocar danos a saúde pública, embora tem a vantagem de usar fontes renováveis e ser limpa.

## 2.6. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL E APLICAÇÕES DO HIDROGÉNIO

O Hidrogénio é usado em larga escala em reacções de hidrogenação de compostos insaturados nas quais este se adiciona a duplas ligações de compostos orgânicos, na obtenção de gorduras a partir de óleos vegetais.

Tem grande importância económica como um combustível alternativo ao carvão e ao petróleo (apenas 10%);

O  $H_2$  é usado como combustível de foguetes e tem movimentado veículos com motores de combustão interna e é usado para a solda ou corte de metais: a reacção com Oxigénio é muito exotérmica chegando até  $2800^\circ\text{C}$ , como mostra a equação a baixo:



No maçarico de arco voltaico, (onde as temperaturas chegam a  $5000^\circ\text{C}$ ) é usado para a solda de materiais refractários como W e Nb, de alto ponto de fusão, veja a equação a seguir:  $2H_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} ; \Delta H = -435 \text{ kJ.mol}^{-1}$

### **2.6.0. As Células a Combustível (CaC)**

Uma Célula a Combustível (CaC) - é um dispositivo electroquímico que converte a energia química de um combustível em electricidade, sendo um dos combustíveis mais comum, o Hidrogénio ou outra mistura rica em Hidrogénio.

De acordo com Negro, (2004:12), “as células a combustível são células galvânicas, ou seja, dispositivos electroquímicos que convertem energia química directamente em energia eléctrica e calor, nas quais os reagentes, geralmente gasosos, são fornecidos de forma contínua aos eléctrodos.

#### **2.6.1. História, componentes e princípio de funcionamento de uma célula a combustível**

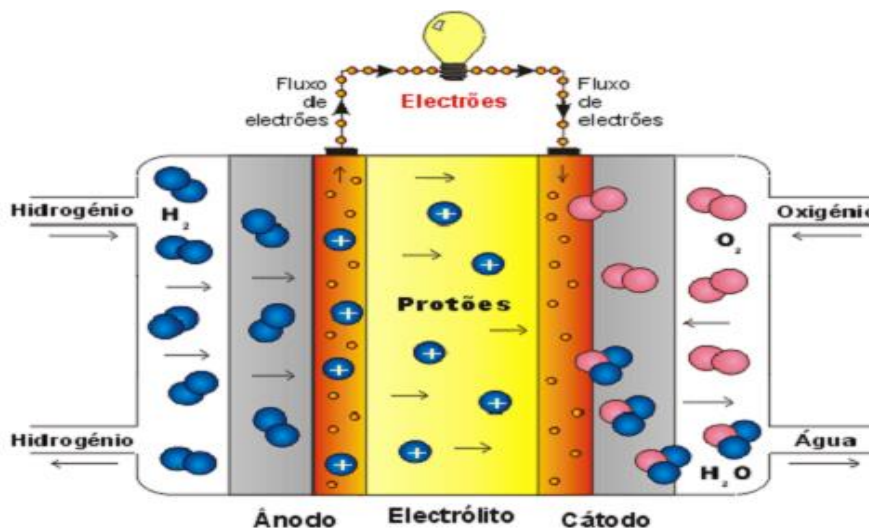
De acordo com Salazar & Diaz (2003), “a tecnologia das CaC foi inventada por volta dos anos 40, antes da invenção do motor de combustão interna. A primeira descoberta é atribuída à William Grove (1811-1896), o qual ao realizar experiências de electrólise pensou que poderia ser possível reverter o processo e gerar electricidade pondo em reacção o Hidrogénio com o Oxigénio, como estratégia de sustentabilizar o processo electrolítico. É assim que, numa experiência clássica realizada em 1839, Grove constrói aquilo que é considerado o primeiro *fuel cell* (Célula a Combustível).

Dias *et al.*, (2009:18), afirma que, “este momento marcou a revolução científica para o ramo da electroquímica.” Embora, sustente que o outro momento importante na história das CaC teve lugar nos anos 1960 quando a NASA descobriu que estas poderiam ser fontes de energia adequadas para voos espaciais que vão para além de 14 dias, acopladas a baterias e painéis solares. Todavia a maior inconveniência do uso de baterias não-recarregáveis é que elas duram pouco e os painéis fotoeléctricos requerem luz solar que não se consegue obter quando a nave se localiza na sombra da Terra. Estas limitações desafiaram aos pesquisadores da NASA a otimizar o funcionamento desta tecnologia, abrindo-se espaço e caminhos para a renovação do interesse no desenvolvimento desta tecnologia que teve lugar nos anos 1990.

### 2.6.2. Componentes e funcionamento de uma CaC

As CaC são basicamente constituídas por: i) Ânodo - eléctrodo onde se dá a oxidação do combustível e que conduz electrões ao circuito externo; ii) Cátodo - eléctrodo onde se dá a redução do oxidante e que recebe electrões do circuito externo e iii) Electrólito - elemento de ligação dos eléctrodos que transporta uma das espécies iónicas envolvidas nas reacções electrónicas e previne a condução de electrões entre os eléctrodos. Salientar que os eléctrodos usados nas CaC são chamados de eléctrodos de difusão gasosa (EDG), pois possuem características porosas que são adaptados para trabalhar com gases nos dispositivos em causa. Na figura 6, apresenta-se o esquema de uma célula a combustível.

**Figura 4:** Esquema de uma Célula a Combustível



FONTE: DIAS (2009:18)

A reacção-base, responsável pela geração de energia numa CaC, apresentada na equação a seguir:



De acordo com De Almeida & Moura, (S/d:2), uma célula a combustível tem inúmeras vantagens pelo facto de ser: silenciosa, limpa, modular e durável, não produz nenhuma poluição em qualquer estágio do seu processo de funcionamento. Os únicos subprodutos gerados são a água e o calor, que pode ser utilizado para aquecimento de ambientes e de água. A água resultante do processo é pura a ponto de poder ser ingerida. Estas características tornam a célula de combustível possível

de ser usada para a produção de energia mesmo em áreas urbanas densamente povoadas, nas quais as emissões devem ser reduzidas. Ela opera com uma eficiência de 40 a 50%, significativamente maior que um grupo gerador Diesel, por exemplo, que tem um rendimento na ordem de 25%.

Para Oliveira *et al.*, (2011:3) citando Gomes, (2005), “a célula a combustível (CaC) – é uma tecnologia que utiliza a combinação química entre os gases Oxigénio (O<sub>2</sub>) e Hidrogénio (H<sub>2</sub>) para gerar energia eléctrica (electrões livres), energia térmica (calor) e Água (H<sub>2</sub>O).

As pilhas a combustível são dispositivos que promovem a reacção de Hidrogénio (H<sub>2</sub>) com Oxigénio (O<sub>2</sub>), convertendo energia química em energia eléctrica e gerando como únicos subprodutos água e calor. Como não há passagem pelo ciclo de calor, sua eficiência é superior à eficiência dos motores de combustão interna, sendo por isso uma tecnologia promissora para o futuro dos automóveis, (BLOMEM, 1993 *apud* OLIVEIRA *et al.*, 2011:3).

O funcionamento de uma pilha a combustível é bastante semelhante ao de uma pilha comum de lítio ou Níquel-Cádmio, diferenciando-se apenas pelo facto de possuírem uma vida útil teórica infinita, ou seja, enquanto uma pilha comum consome seus eléctrodos durante o seu funcionamento isso não acontece com as CaC.

A tabela 4, mostra de forma resumida as principais reacções que acontecem durante a combustão do combustível no interior de uma CaC.

**Tabela 4:** Reacções electródicas numa CaC

Ânodo	Cátodo
$H_2 + 2OH^- \leftrightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2OH^- + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$
$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$	
$H_2 + O_2 \leftrightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \leftrightarrow O_2$
$H_2 + CO_3^{2-} \leftrightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \leftrightarrow CO_3^{2-}$
$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O$

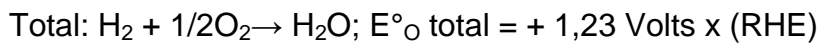
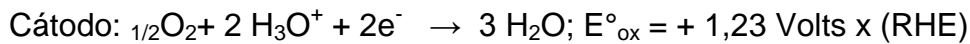
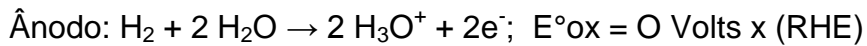
FONTE:ROTTAVA (2013:29), & WENDT *et al.*, (2000) & NEGRO (2004:15)

Assim, uma célula a combustível é similar a uma bateria, no sentido de que ambas convertem *energia química directamente em energia eléctrica (electricidade)*. Note-se que enquanto o combustível e o ar estiverem sendo fornecidos, a CaC manterá a

produção de energia eléctrica. O Hidrogénio usado como combustível é um gás incolor, inodoro e não-tóxico. Ele pode ser obtido de fontes renováveis (urina animal e humana, água e matéria orgânica, pelo processo de electrólise embora o grande desafio na tecnologia das CaC centra-se na geração de baixas tensões.

De acordo com Negro, (2004:14), em operação, cada célula unitária fornece aproximadamente entre 0,6V e 0,7V, o que é muito pouco para accionar aparelhos de grande potência. Sendo que a solução técnica encontrada para se obter potenciais úteis de 110 ou 220V é o empilhamento (stack) de células, isto é, conexão em série de várias células unitárias. Com isto somam-se os potenciais fornecidos por cada célula até se conseguir o potencial necessário.

Veja as equações abaixo:



Onde:  $E^\circ_{\text{O}}$  é o potencial termodinâmico de equilíbrio nas condições padrão e RHE indica o Eléctrodo de Referência de Hidrogénio.

### 2.6.3. Tipos de Células a Combustível

Segundo Negro, (2004:17), “o parâmetro mais usado para a classificação das células a combustível é o *tipo de electrólito* e conseqüentemente a *temperatura de operação*”.

Os vários tipos de célula a combustível envolvem materiais constituintes distintos e, portanto, técnicas de construção diversas, implicando em tecnologias diferentes de fabricação dos eléctrodos bem como de operação e manutenção dos sistemas.

As diferentes tecnologias de célula a combustível são usualmente designadas pelas abreviaturas de seus nomes em inglês.

**Tabela 5:** Tipos de Células a Combustível

Designação	Abreviatura	Tipo de Combustível/Electrólito
Alkaline Fuel Cell	AFC	Alcalino – KOH
Solidoxid Fuel Cell	SOFC	Óxidos Sólidos
Phosforicacid Fuel Cell	PAFC	Ácido Fosfórico
Proton Exchange Membrane Fuel Cell	PEMFC	Membrana Trocador de Protões
Molten Carbonate Fuel Cell	MCFC	Carbonatos Fundidos

FONTE: Adaptado de NEGRO (2004:23)

#### 2.6.4. Especificidades e aplicação dos diferentes tipos de CaC

A tabela 6, mostra as especificações técnicas das diferentes Células a combustível assim como algumas aplicações técnicas destes dispositivos.

**Tabela 6:** Especificações técnicas das CaC

Tipo	Electrólito	T <sup>ra</sup> ideal	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
AFC	KOH(OH <sup>-</sup> )	80-90 <sup>oC</sup>	Alta Eficiência 83% teórica	Sensível a CO <sub>2</sub> Gases ultrapuros e sem reforma de combustível	Naves espaciais Aplicações militares
SOFC	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>2-</sup> )	800-1000 <sup>oC</sup>	Alta eficiência A reforma do combustível pode ser feita na célula	Problemas de materiais Expansão térmica Necessidade de pré-reforma	Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW Cogeração
PAFC	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	160-200 <sup>oC</sup>	Maior desenvolvimento	Controlo da porosidade do eléctrodo	Unidades Estacionárias de 100Kw

			o tecnológico	Sensível a CO Eficiência limitada pela corrosão	a alguns MW Cogeração
PEMFC	Polímero: Naflon (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	70-90 <sup>oC</sup>	Altas densidades de potência e eficiência Operação flexível Fácil mobilidade	Alto custo da membrana e do catalisador Contaminação do catalisador com CO	Veículos automotores Naves espaciais Unidades estacionárias de 1MW
MCFC	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	650-700 <sup>oC</sup>	Tolerância a CO/CO <sub>2</sub> , electrodos de Ni	Problemas de materiais Necessidade de reciclagem de CO <sub>2</sub> Interface trifásica de difícil controlo	Unidades estacionárias de Centenas de kW a algumas centenas de kW Cogeração

FONTE: Adaptada de (NEGRO, 2004:29)

A tabela acima mostra os diferentes tipos de células a combustível assim como as vantagens e desvantagens de cada uma. É visível que não existe uma mais eficiente que todas, pois cada uma tem suas especificidades e processo de funcionamento distinto e específico. Embora possa se considerar as que toleram quantidades de CO e CO<sub>2</sub> e que funcionam à temperaturas médias e que geram alta quantidade de energia, como são os casos de: SOFC e MCFC, descritos na tabela acima.

### **2.6.5. Impacto ambiental das Células a Combustível**

Estima-se que entre 2002 e 2006, os EUA e a União Europeia tenham investido cerca de 1,8 biliões de Dólares para pesquisas com células a combustível de Hidrogénio. Isto porque os EUA e outros países do mundo acreditam que o Hidrogénio irá substituir o petróleo como combustível automotor e reduzirá o impacto ambiental da queima de combustíveis fósseis, assim como diminuirá significativamente a concentração dos GEE's na atmosfera, na medida em que na combustão de Hidrogénio em CaC apenas produz-se calor radiante e água como subprodutos. Entretanto, o grande desafio prende-se no facto de que na actualidade cerca de 90% de Hidrogénio usado nas experiências e para outras aplicações provém basicamente de fontes fósseis, o que significa que a produção actual de Hidrogénio contribui com a poluição atmosférica.

Para além disso as células a combustível são dispositivos silenciosos não produzindo efeitos sonoros que possam causar perturbações aos seres vivos, em comparação com geradores eléctricos instalados em usinas nucleares, a gás natural e termeléctricas de carvão mineral.

### 2.6.6. Vantagens e Desvantagens do uso das Células a Combustível (CaC)

As vantagens e desvantagens das tecnologias das Células a Combustível são resumidas pela tabela 7.

**Tabela 7:** Aspectos positivos e negativos de geração de electricidade na base de CaC

<b>VANTAGENS</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <math>\eta</math> electroquímico teórica máxima ~ <math>\Delta Gr/AHr</math></li> <li>▪ <math>\eta</math> electroquímico teórica máxima- eficiência teórica máxima da célula (<math>\Delta Gr =</math> Variação de energia livre da reacção, que corresponde ao trabalho eléctrico máximo que a célula pode produzir, <math>\Delta Hr =</math> Variação total de entalpia da reacção).</li> <li>▪ Levando-se em conta a lei da termodinâmica: <math>\Delta H = \Delta G + T \Delta S</math></li> <li>▪ Admite-se que o termo <math>T \Delta S</math> é o responsável pela geração de calor irreversível no processo. Teoricamente todo restante (<math>\Delta G</math>) pode ser transformado em trabalho eléctrico. A eficiência total real das células a combustível está hoje em torno de 80 %, enquanto as máquinas de Carnot têm eficiência em torno de 40 %.</li> <li>▪ Além da maior eficiência, as células a combustível têm outras vantagens sobre os energéticos convencionais, como apresentado a seguir: alta confiabilidade; baixo ou nenhum nível de emissão, isto é, pouco ou nada poluente; muito baixo impacto ambiental; versatilidade de potências podendo variar de alguns kW até MW; possibilidade de utilizar reagentes renováveis;</li> <li>▪ Possibilidade de geração descentralizada, isto é, microgeração; dependendo do tipo de célula a combustível, há possibilidade de co-geração; possibilidade de construção modular conferindo grande flexibilidade e são bastante mais silenciosas que os motores a combustão interna.</li> </ul>
<b>DESVANTAGENS</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Alto custo do equipamento</li> <li>▪ Dificuldade de geração de alta potência</li> <li>▪ Necessidade de reforma de alguns combustíveis primários para a obtenção de Hidrogénio.</li> </ul>

FONTE: (NEGRO, 2004:11)

### 2.6.7. Desafios da Tecnologia deCaC

Negro, (2004:32), aponta para diversos desafios para o uso definitivo desta tecnologia, e enfatiza que, actualmente existem alguns campos onde há possibilidade de melhorias para todos os tipos de células a combustível. Alguns exemplos são a redução de sua relação *peso por kW*, o desenvolvimento de materiais alternativos, a melhoria de seu desempenho e estabilidade ao longo do tempo, a simplificação de periféricos, a produção em série e o aumento da confiabilidade.

Para além destes desafios, no contexto de Moçambique há que considerar: a falta de pesquisas nesta área; a falta de planos estratégicos claros para a produção e uso deste tipo de tecnologia; o custo de aquisição do material continua sendo uma barreira; a tecnologia é desconhecida e conseqüentemente menos explorada, para além de o uso de gás natural e carvão mineral para a geração de energia eléctrica para integração na REN ser recente e ainda em estudos ainda por desenvolver.

A tabela a seguir, ilustra os processos de conservação de Hidrogénio assim como a eficiência de cada um deles.

Apesar disso, esta tecnologia tem vários benefícios, pois têm um potencial de mercado bastante grande e em condições de exploração.

Este fato está demonstrado em vários estudos onde se destacam: a sua alta eficiência energética, a construção modular, a resposta de carga rápida, a baixa emissão e a capacidade de cogeração. Todavia a extensão da penetração de mercado pelos sistemas de células a combustível depende muito de seu custo.

Dado que a tecnologia de células a combustível ainda é objecto de intensa pesquisa e desenvolvimento, os custos iniciais ainda são altos.

A tabela 8, mostra as estimativas do custo de instalação de uma central eléctrica para a geração de energia eléctrica na base de células a combustível.

**Tabela 8:** Estimativas do custo de instalação de uma Central Eléctrica na base de CaC

TIPO	CAPACIDADE (Kw)	PU	PS	PPV	PGV	PR
PEMFC	25	-	1800	100	600	250
	100	-	1500	800	400	---
PAFC	25	-	1000	500	350	200
	250	-	750	350	250	---
SOFC	5	-	2500	1800	1000	420
	250	3600	2800	1700	900	---
MCFC	25	-	900	400	250	150
	250	-	650	250	150	----
	1000	350	150	100	---	---

FONTE: (NEGRO, 2004:36)

Onde: PU-Primeira Unidade; PS-Primeiras produções em Série; PPV-Produção de Pequeno Volume; PGV- Produção de Grande Volume e PR- Produção Robotizada.

## 2.7. MÉTODOS DE ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO

Segundo Bonadiman (2007:15), o Hidrogénio tem muitas vantagens durante o seu uso como combustível limpo produzido por fontes renováveis, podendo ser usado em veículos movidos a células de combustível de Hidrogénio. Todavia, ainda permanecem problemas e desafios na sua armazenagem e transporte. Sendo actualmente armazenado em tanques especiais sob alta pressão ou na forma liquefeita em temperaturas criogénicas e altas pressões. Embora essas alternativas são economicamente inviáveis do ponto de vista de segurança.

Uma possível solução é a armazenagem por via de adsorventes de Carbono, como carvão activado, negro de fumo e nanotubos de Carbono. Para além destas técnicas de conservação, outros autores referem o uso de outros materiais, baseados em

estruturas de Carbono, metais e ligas metálicas, (BONADIMAN, 2007:15, citando DAVID, 2005).

De acordo com, De Almeida & Moura, (S/d:3), o Hidrogénio pode ser compactado por liquefacção. Durante este processo há consumo de cerca de 30 a 50% de energia contida no Hidrogénio.

De acordo com Dogan, (2006), citado por Oliveira *et al.*, (2011:3), “o Hidrogénio pode ser armazenado também recorrendo às seguintes técnicas: (i) gás pressurizado, (ii) líquido criogénico, (iii) combustível sólido como combinação de materiais físicos tais como: hidretos metálicos, hidretos complexos e materiais de Carbono, ou produzidos a bordo do veículo por reforma do Metanol sendo que cada uma dessas opções possui atributos atractivos e negativos, (OGDEN, 1999:3).

As diferenças, semelhanças, vantagens e desvantagens das diferentes tecnologias de armazenamento de Hidrogénio são descritas de forma resumida na tabela 9:

**Tabela 9:** Tecnologias de Armazenamento de Hidrogénio

Portador de Energia	Formas de Armazenamento	Densidade Energética por massa (kWh/kg)	Densidade energética por Volume (KWh/L)
Hidrogénio	Gás (200atm)	33,3	0,53
	Gás (300atm)	33,3	0,75
	Gás (800atm)	33,3	2,92
	Líquido (-253°C)	33,3	2,36
	Hidretosmetálicos	0,58	3,18
Gás natural	Gás (200atm)	13,9	2,58
	Gás (300atm)	13,9	3,38
	Líquido (-162° C)	13,9	5,8
GPL	Líquido	12,9	7,5
Metanol	Líquido	5,6	4,42
Gasolina	Líquido	12,7	8,76
Gasóleo	Líquido	11,6	9,7

FONTE: ROTTAVA (2013:29), & WENDT *et al.*, (2000)

### 2.7.0. Aspectos Ambientais e de Saúde Pública na Produção e uso de Bio Hidrogénio

Apesar de a tecnologia de CaC e uso de Hidrogénio gerado na base de resíduos, ser uma tecnologia limpa na medida em que constitui uma forma de reciclagem de resíduos agropecuários perigosos à saúde pública assim como poluentes do solo quando quentes, esta tecnologia não é a 100% vantajosa. A seguir apresentam-se alguns aspectos positivos e negativos das diferentes tecnologias de geração de Hidrogénio como combustível.

#### Vantagens

As vantagens do uso de uma fonte energética podem estar aliadas ao tratamento de resíduos, eficiência energética, potencial energético, nível de poluição, custo de aquisição e instalação. Assim, Moço (S/d:37) & Weber (2006:26), consideram como principais vantagens do uso do Bio Hidrogénio, as seguintes:

##### *a) Tratamento de Resíduos e Saúde Pública*

- Contribui no tratamento de resíduos orgânicos poluidores de solos e da estética das cidades, pois reduz o volume de resíduos a ser descartados ao ambiente através do seu reaproveitamento e produção de electricidade.
- Contribui na prevenção de doenças pois reduz a quantia de organismos patogénicos presentes nos resíduos fermentados perigosos à saúde pública, pelo processo de biodegração anaeróbica.

##### *b) Potencial Energético, Renovabilidade e Sanidade Ambiental*

- É uma fonte de energia renovável, e contribui na redução da concentração do Metano na atmosfera;
- O Bio Hidrogénio não polui a atmosfera ajudando na desaceleração do aquecimento global e seu uso em substituição da lenha pode minimizar o desflorestamento, contribuindo para um ar atmosférico limpo e saudável, através da preservação da biomassa (colónia de bactérias anaeróbicas);
- Não requer tecnologia de ponta para a extracção matéria-prima.

*c) Potencial Económico*

- Reduz gastos com electricidade, na medida em que a fermentação ocorre no escuro sem precisar de fonte de energia convencional e pode ser uma alternativa energética cujo investimento pode ser compensado em curto espaço de tempo;
- Usa baixa demanda de espaço (menor custo de instalação);
- Usa tecnologia simples e barata;
- A matéria-prima é de fácil aquisição.

*d) Potencial Agrícola*

Segundo Royo *et al.*, (2011:3) o Bio Hidrogénio apresenta variadas vantagens que vão desde a substituição dos derivados de combustíveis de petróleo tanto para as máquinas agrícolas na prática da agricultura mecanizada para além de que os resíduos do processo de produção de Bio Hidrogénio são usados como biofertilizantes em substituição dos agro-tóxicos que empobrecem os solos e poluem lençóis freáticos para além de contaminar os que os manuseiam,

**Desvantagens**

- As bactérias são muito sensíveis o que dificulta seu controlo e eficiência para além de serem perigosos para a saúde dos que manuseiam os excrementos,
- Libertação de odores desagradáveis durante a biodigestão e purificação obrigatória;
- Ainda não foram encontrados filtros que trabalhem por um longo período, o que acarreta ainda estudos para o desenvolvimento de estratégias de produção e qualificação do biogás e separação do Bio Hidrogénio;
- Quando não bem filtrado exala maus odores que podem perigar a saúde dos que usam.

## 2.8. PRODUÇÃO DE FRANGOS E SUÍNOS EM MOÇAMBIQUE

Maior parte (70%) da população rural e suburbana Moçambicana, dedica-se à agricultura, pesca e criação de animais de grande e pequeno porte, (IOF, 2015).

A criação de animais é uma actividade datada de longos anos e a experiência é transmitida de geração para geração.

Destaca-se em Moçambique a criação de aves e suínos destinados basicamente para alimentação e comércio.

No caso particular do frango, o relatório de estudo realizado pelo Instituto de Investigação Agrária de Moçambique (IAM) em 2012 mostra que, em Moçambique existem duas (2) espécies de frango de corte (*broilers*) e a galinha *landim* (raça local) que correspondem à principal fonte de carne a nível mundial, por possuir baixa conversão alimentar, ganham peso rapidamente (1,6-2,1kg), possuem curto ciclo de produção (35 dias) e têm um crescimento uniforme, (AMARAL & MLAY, 2012:10).

Em relação ao frango local são necessárias cerca de 6 a 9 semanas, sendo que as fêmeas neste período têm um peso que pode atingir 0,7kg a 2,1kg e os machos 1,2kg a 3,2kg, afirma (IIAM, 2012:7, citando GUÉYE, 2000).

Esta é uma actividade que contribui massivamente para a economia do país, visto que para além do seu contributo como fonte de rendimento contribui na melhoria da segurança alimentar da população rural e urbana.

Dados da Techno-Serve-Moçambique (2005) e FAO (2007) citados pelo Instituto de Investigação Agrária de Moçambique, IIAM (2012:8) apontam que, “entre 2011 e 2015 dos 49 milhões de frangos consumidos em Moçambique, cerca de 19 milhões provinham do sector familiar, 12,2 milhões do sector comercial e 16,8 milhões das importações. Neste mesmo período o crescimento da produção nacional de frango foi de 19,8% e estima-se que até 2020 o crescimento será de 52,7%, (MINAGSA, 2008:11).

Este crescimento no entanto, trará seus benefícios à economia nacional, mas gerará muita quantidade de resíduos e caso estes não sejam integralmente aproveitados poderão causar danos ambientais e de saúde pública e animal. Tal como afirma,

*Schaffer et al.*, (2014:2) afirma que um (01) frango adulto em cativeiro gera cerca de 0.18kg/dia de excremento, o equivalente a 0,24m<sup>3</sup>/dia de Bio Hidrogénio e o suíno gera 2,4kg/dia o que produz 0.29m<sup>3</sup>/dia de Bio Hidrogénio o que pode contribuir no aumento da concentração local de gases poluentes prejudiando os criadores e os animais.

### **2.8.0. Características do sistema de produção de aves e suínos em Moçambique**

O sistema de produção de frango e suíno mais comum em Moçambique varia de sector para sector. Sendo que para o sector comercial é intensivo e os aviários e pocilgas usam chão cimentado e em confinamento. As pocilgas têm dimensões entre 20m<sup>2</sup> habitados por 4 a 6 indivíduos para o sector familiar e 100m<sup>2</sup> para o sector comercial habitado por 12 a 18 indivíduos encasalados. Para os aviários, o sector comercial usa dimensões entre 200m<sup>2</sup> a 200m<sup>2</sup> habitados por 100 a 120 indivíduos e o sector familiar utiliza dimensões entre 40m<sup>2</sup> a 60m<sup>2</sup> habitados por cerca de 20 a 30 indivíduos, respectivamente. Estas dimensões referem-se aos criadores urbanos, sendo que os criadores rurais, no caso do frango cafre este são criados num modelo independente.

**Tabela 10:** Características do Sistema de produção animal comum em Moçambique

<b>ITEM</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>
Áreado pavilhão (pocilga/aviário)	Variável (depende do sector e do tipo de animal)
Sistema de alojamento	Em piso cimentado
Tipo de pavilhão	Melhorado (rede metálica ou blocos)
Maneio do Pavilhão	Tudo dentro-tudo fora
Forma de produção	Manual
No de fases d e produção	2 Fases (inicial e de engorda)
Forma de aquecimento	Lâmpadas fluorescentes e gás natural
Maneiosanitário	Profilático/preventive
Maneioalimetar	<i>Ad libitum</i> (água, ração e restos vegetais)

FONTE: IIAM (2012:8)

### **2.8.1. Composição química do excremento suíno e avícola**

De acordo com Bratti, (2013:19), a cama de frango de suínos mostra-se muito importante na agricultura pois estes excrementos são ricos em minerais e outros compostos essenciais para a vida das plantas. Por exemplo, segundo o autor citando Scherer, 1995; Zárate *et al.*, (1997) & Blum *et al.*, (1999), a cama aviária possui compostos ricos em Nitrogénio, que auxiliam no aumento da produção de algumas culturas e na redução de fitopatógenos que sobrevivem no solo. Sendo que para além de Nitrogénio (2,6-3,0% de N), a cama aviária possui Fósforo (3,9-4,5% de P), Potássio (1,0-3,0% de K), Ureia e Amónia, em níveis elevados. Para além destes constituintes, a cama de frango possui matéria orgânica volátil, Sulfeto de Hidrogénio, humidade entre outros componentes em quantidade-traço. Esta composição varia em função da composição da ração, natureza e quantidade do material de cobertura do piso do aviário, período de permanência das aves sobre o material, número de aves por área, condições e período de estocagem.

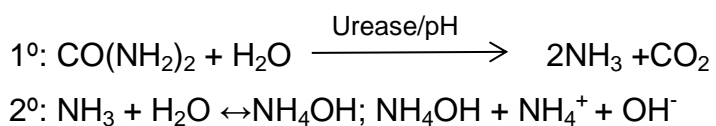
Entretanto, apesar de durante a biodegradação anaeróbica da cama de frango serem libertos, para além da Amónia e Ureia, serem produzidos, Água ( $H_2O$ ) e Sulfeto de Hidrogénio ( $H_2S$ ), matéria-prima também de obtenção do Hidrogénio por electrólise, salienta-se que pelo facto de a  $H_2O$  e  $H_2S_{(aq)}$  estarem em quantidade-traço, foram ignorados, como fontes de proveniência do Hidrogénio neste estudo.

### **2.8.2. Aspectos ambientais e de saúde pública e animal durante a criação de suínos e aves**

Durante a decomposição do excremento avícola são libertos para o meio ambiente a Ureia e Amónia. Aliado a isto, Sedyama *et al.*, (2008:7), afirma que durante a actividade da suinocultura deve-se considerar que o descarte destes resíduos no ambiente pode gerar muitos problemas, desde a poluição dos solos e a contaminação da atmosfera, pois são ricos em humidade, Urina, bactérias e outros que durante a sua decomposição originam gases como Amónia e Sulfeto de Hidrogénio que prejudicam os produtores e afectam o rendimento da produção por intoxicação dos animais. Segundo o mesmo autor, os esterco destes animais quando frescos e quentes inibem a germinação das sementes e destroem as raízes.

Por outro lado, Ndegwa *et al.*, (2008:1) afirma que, “vários são os estudos desenvolvidos com vista a minimizar a emissão e os problemas de Amónia gerada em locais de criação de animais (suínos e aves) como forma de reduzir o seu impacto ambiental e humano”. Para tal, são actualmente desenvolvidos métodos de redução do pH do meio de criação para transformar o Amoníaco (NH<sub>3</sub>) em Amónio (NH<sub>4</sub>OH), menos perigoso. Estes métodos baseiam-se no uso de aditivos químicos (Ácido Sulfúrico) e biológicos capazes de converter Amónio em Cianatos e outros compostos não voláteis. Segundo o autor, o desprendimento do Amoníaco não só causa problemas aos animais e aos criadores, como também afecta a qualidade do meio ambiente no geral.

Estudos realizados por Vanessa *et al.*, (2008:1) mostraram que, durante a excreção de suínos e aves, é liberta uma grande quantidade de Urina, convertido por acção bacteriana e enzimática em Ureia. Este último em contacto com água e catalisada com Urease produz Amónia, um composto perigoso para os criadores e para os animais, tal como mostra o mecanismo abaixo:



Desta forma, o Amónio gerado pode ser recolhido em água como forma de reduzir seu impacto ambiental e humano aplicando tecnologias específicas, ou pode ser utilizado em CaC de Hidrogénio para a geração de energia eléctrica para as próprias pocilgas e aviários.

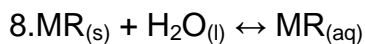
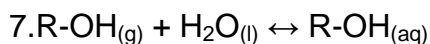
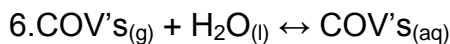
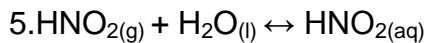
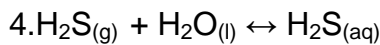
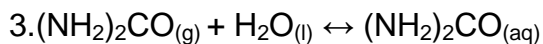
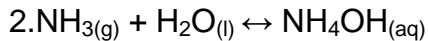
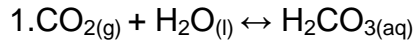
Sendo que a base e o fundamento do presente estudo, centra-se na recolha do Amoníaco e Ureia libertos na biodegradação para preparar soluções amoniais para posterior obtenção do Bio Hidrogénio por electrólise da solução formada.

Na decomposição da Ureia é também gerado CO<sub>2</sub> um dos principais GEE's e formador de chuvas ácidas em contacto com vapores de água, veja a equação, que no processo é neutralizado por dissolução em água destilada, como mostra equação: CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ↔ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ↔ 2H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Para além disso, embora seja liberto o CO<sub>2</sub> que seria responsável pela acidificação do meio, tal facto não se faz sentir pois a estequiometria da equação de geração de

Amónio mostra uma produção duplicada deste gás, o que torna o meio alcalino, neutralizando assim a acção do CO<sub>2</sub>, (VANESSA, *et al.*, 2008:4).

Dependendo da composição da cama de frango ou de suínos, do tipo de alimentação, do tempo de permanência dos animais, é possível obter soluções acidificadas, podendo ocorrer as seguintes reacções em meio aquoso:



### 2.8.3. Riscos humanos de exposição à Amónia em Aviários e Pocilgas

As aves e suínos libertam durante a excreção Ácido Úrico, Ureia, Dióxido de Carbono, Amónia, entre outros gases. O Ácido Úrico, provém da degradação de Ácidos Nucléicos e a exposição a seus vapores pode provocar problemas nas cartilagens e articulações causando uma doença chamada *Gota*. A Amónia presente nos excrementos destes animais pode provir da degradação directa de aminoácidos não assimilados ou em excesso no organismo, assim como da degradação da Ureia e do Ácido Úrico. Neste contexto, pode verificar-se a formação de Ácido Úrico e Ureia a partir da Amónia ou de Amónia a partir da Ureia.

Assim, estando os trabalhadores de aviários e pocilgas expostos à inalação da Amónia estes correm diversos riscos, desde doenças virais, e ataque com vermes, roedores e insectos. As doenças mais comuns para eles são: a tosse, fleuma, irritação ocular, dispnéia, fadiga, dificuldade respiratória, descarga nasal, congestão, febre, irritação na garganta e dor de cabeça, queimaduras na pele (em solução), cegueira, corrosão na boca, sendo mundialmente estabelecido que a máxima

exposição a Amónia deve ser de 8h/dia e não superior ao intervalo entre 10-35 ppm. Para além dos trabalhadores, a Amónia pode causar lesões nos tecidos respiratórios dos animais abrindo portas de entrada para várias outras infecções.

Os danos mais conhecidos são: a irritação das mucosas dos olhos do animal e das vias respiratórias, a febre, a diarreia, a fraca produção de ovos, a tosse, etc, reduzindo o nível de produção na ordem de 15%.

Em relação ao meio ambiente já foi discutido no Protocolo de Kyoto e na Eco 92 que os países devem reduzir o uso de adubos que emitem Amónia e que a actividade de criação de aves (principais responsáveis) pode ser responsável pela formação de Nitratos e Sulfatos responsáveis pelo processo de Amonificação e Eutrofização dos solos. Assim, este deve ser aproveitado para o sector da agricultura e energia.

## CAPITULO III

Neste capítulo são apresentados e discutidos os métodos, materiais usados assim como os procedimentos experimentais seguidos para a realização do trabalho.

### 2.0. METODOLOGIA

Para a realização da presente pesquisa recorreu-se à combinação dos métodos experimental e estatístico baseados numa abordagem quantitativa.

De acordo com Prodanov & De Freitas, (2013:37), “o método experimental é um conjunto de procedimentos explicativos que consiste em submeter os objectos de estudo à influência de certas variáveis, em condições controladas e conhecidas pelo investigador, para observar os resultados que a variável produz no objecto em estudo”.

Este método foi escolhido pelo facto de apresentar maior exactidão e ser específico para pesquisas quantitativas em ciências naturais, permitindo sistematizar a influência e interacção entre variáveis em estudo (Rendimento de Bio Hidrogénio e tipo de resíduo). Sendo que no caso do presente estudo, foi possível determinar o rendimento de Bio hidrogenio produzido a partir de esterco avícola e suíno.

A abordagem quantitativa permite representar e sistematizar a influência de um conjunto de factores sobre uma determinada variável na base de números o que facilita a sua análise e interpretação.

O método experimental tem a vantagem de possibilitar a análise mais clara e sistematizada sobre a influência e interacção das variáveis estudadas numa determinada hipótese permitindo formular leis gerais sobre um dado fenómeno.

Apesar de este método apresentar a desvantagem de ignorar os aspectos éticos e apenas depender das condições nas quais a variável é estudada, assim como das condições do laboratório e equipamentos, da concentração do investigador, para além de ignorar aspectos sociais e comportamentais dos intervenientes e do ambiente, num todo em estudo, tal como fundamentam, Barbosa & Sousa, (S/d:1), foi possível realizar o estudo e determinar todas as variáveis (teor de matéria mineral e rendimento) definidas recorrendo às técnicas e procedimentos deste método.

### 3.1. Descrição do local de colecta de amostras e critérios de amostragem

As amostras foram colhidas num (01) aviário e numa (01) pocilga, ambos familiares, na cidade de Maputo, na base de uma amostragem não probabilística por conveniência. A amostra de aves foi colhida no Bairro da Liberdade e a de Suínos no Bairro de Bagamoio, ambas no mesmo dia.

O aviário onde foi colhida a amostra de aves que tinha uma área de 150m<sup>2</sup>, com um lote de 60 frangos de corte, destinados ao consumo caseiro e ao comércio. A pocilga tinha uma área de 25m<sup>2</sup>, com um lote de 6 porcos adultos destinados também ao consumo caseiro e comércio. Tanto as pocilgas como os aviários são feitos de blocos de concreto, possuem uma cobertura de chapas e o sistema de produção/maneio (alimentação, medicação, aquecimento e limpeza) é manual.

A limpeza dos aviários e pocilgas é feita semanalmente usando-se água morna e sabão líquido, sendo que durante a jornada de limpeza transferem-se os animais para um aviário ou pocilga vazios, usando-se luvas, botas e máscaras como equipamento de protecção contra a intoxicação e contacto com vírus e bactérias dos excrementos.

### 3.2. Procedimentos de colecta e conservação das Amostras

Para amostra foram colhidos no total 3,0kg de excrementos de cada tipo de animal (suínos e aves), totalizando uma amostra de 6kg. A amostra foi colhida em três fases, separadas de dois em dois dias num intervalo de tempo de 6 dias. Em cada fase foi colhido 1kg do excremento de cada animal no período da manhã e no fim os excrementos (amostras) de cada animal foram posteriormente misturados e homogenizados. O material de colceta usado foram garrafas plásticas (PET 5,0L) e pás. O material de protecção individual usado durante a colecta das amostras foram luvas, botas e máscaras.

Para a colecta das amostras foram considerados os seguintes critérios: *tempo de produção do excremento (3 dias no máximo); uso de pesticidas, tipo de chão do aviário e pocilga e período do dia.*

De acordo com as normas da ANTB, (2005:05), “as amostras para fins de biodegradação anaeróbica e determinação de Matéria Mineral deve usar-se

excrementos gerados num período entre 2 a 5 dias, pois são ainda frescos e ricos em Matéria Mineral e MOS e Humidade.

Para conseguir amostra “pura e representativa”, em cada fase de colecta, os animais (suínos e aves) eram transferidos para um aviário/pocilga vazios e efectuava-se a limpeza dos locais e posterior reintegração.

As amostras colhidas foram conservadas à temperatura ambiente nos mesmos equipamentos de colecta e guardadas no terraço do Edifício dos Laboratórios da Faculdade de Ciências Naturais e Matemática durante 4 dias, considerando-se as recomendações das Normas da Escola Técnica da Universidade de São Paulo, segundo as quais “as amostras sólidas destinadas à determinação de Matéria Mineral, Nitrogénio total e Biodegradação, devem ser conservadas em temperaturas não superiores a 40°C durante um tempo máximo de 8 dias.”

Note-se que, condições ambientais tais como: variação da temperatura, pressão atmosférica, humidade do meio durante a colecta, transporte e conservação das amostras não foram tomados em consideração, pois a sua variação não afecta as grandezas (ST, SV e SF) definidas para o estudo.

A parte experimental, consistiu na determinação de Matéria Mineral, determinação da acidez dos excrementos, preparação das soluções, electrólise (obtenção do Bio Hidrogénio) e teste das propriedades físico-químicas do Bio Hidrogénio obtido.

Para tal as amostras colhidas foram separadas em 3 partes, uma (1) para a preparação de soluções, mediante a pesagem de resíduos frescos e solubilização em água destilada, outra para o teste de acidez, mediante a solubilização de (5,0g) de cada amostra em água destilada e uso de indicador ácido-base, rosa e roxa (PIR e PIRx) e a terceira parte, foi usada para a determinação de MM por calcinação e secagem em mufla e estufa, respectivamente.

### **3.3. Organização de dados**

Foram considerados como dados da pesquisa: o teor de Sólidos Totais, Sólidos Voláteis, Sólidos Fixos, acidez/alcalinidade, variação do pH dos excrementos e soluções, volume e rendimento de Bio Hidrogénio, presença de iões ( $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  e  $NH_4^+$ ). Estes dados foram determinados recorrendo aos métodos: termogravimétrico (ST, SV e SF), análise qualitativa/marcha analítica (iões  $S^{2-}$ ,  $NH_4^+$  e  $CO_3^{2-}$ ),

volumétrico (volume de Bio Hidrogénio em mL), tendo sido posteriormente organizados em tabelas de Excel (V'2010) e SPSS (V'20).

As ferramentas usadas para a análise de dados do estudo foram os pacotes estatísticos *Excel na sua última versão (2010)* e o *Statistical Program for Social Sciences (SPSS) na sua versão 20*.

Para aferir a significância das diferenças dos resultados (Volume e rendimento), foi efectuado um teste de hipóteses, na base do Teste t, que permite comparar as médias dos valores em variáveis que tenham mais de 3 níveis no factor.

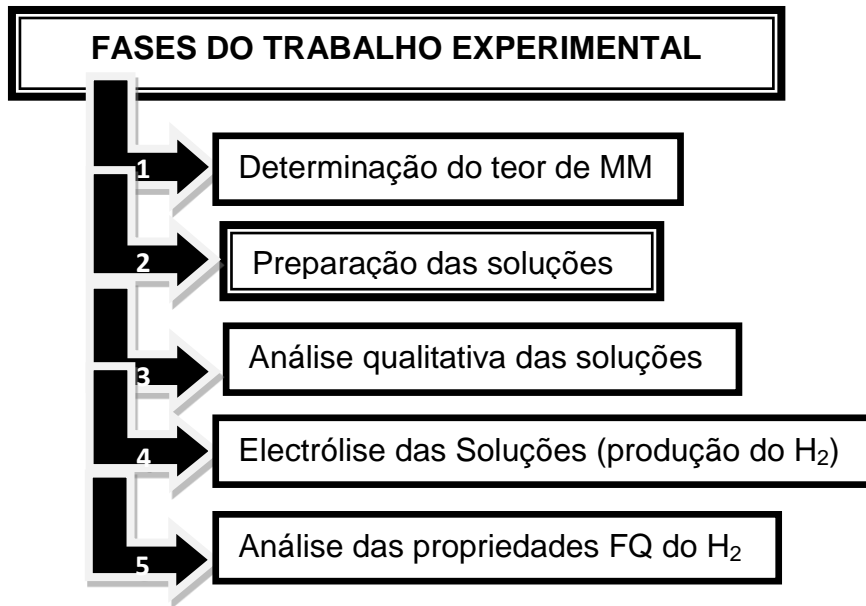
Para o teste de Hipóteses, foi definido como nível de significância 5% ( $\alpha = 0,05$ ) por ser mais usado e mostrar menor desvio dos valores em relação à média, o que permitiu dar confiança aos resultados, lembrando que uma hipótese nula é rejeitada caso a sua probabilidade de teste seja menor que o nível de significância definido para o teste.

Foi feito o teste de Anova para aferir a influência de cada resíduo no rendimento do Bio Hidrogénio. Para a realização dos testes de Anova foi concebida uma *base de dados* no programa SPSS (V'20), considerando-se como variáveis dependentes o Rendimento e o Volume de Bio Hidrogénio, e o tipo de resíduo como variável independente.

### **3.4. Trabalho Experimental**

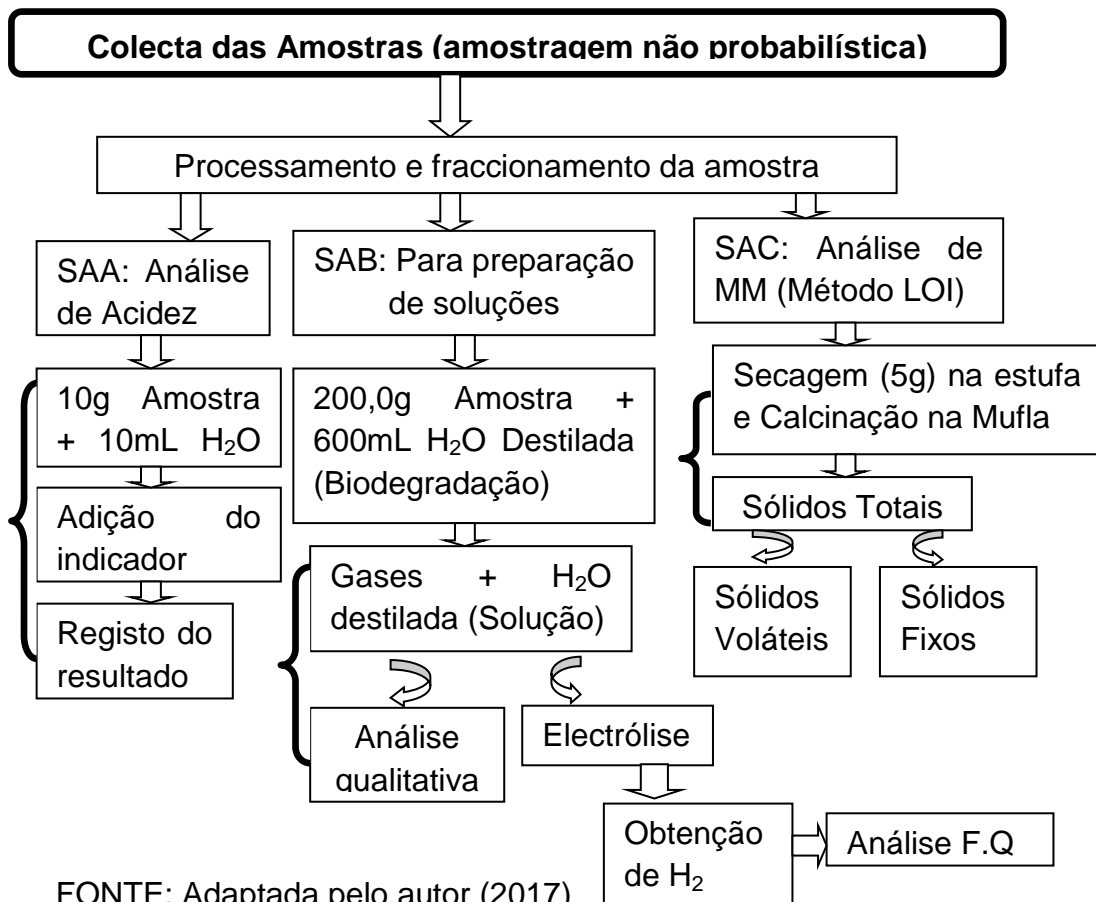
O trabalho experimental consistiu em cinco (5) fases: a primeira destinada à preparação e fraccionamento dos resíduos, determinação de matéria mineral e teste de ou pH dos resíduos, a segunda destinada à preparação das soluções (por biodigestão anaeróbica), a terceira corresponde à determinação da acidez das soluções e análise qualitativa (identificação de iões:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{S}^{2-}$ ), a quarta corresponde à electrólise das soluções (produção do Bio Hidrogénio) e a quinta fase reservou-se à análise das propriedades físico-químicas (densidade, odor, combustibilidade/teste de gás fulminante) do Bio Hidrogénio obtido. Ver o diagrama abaixo:

Diagrama 1: Fases do trabalho experimental



### 3.4.1. Desenho experimental do trabalho

O diagrama 2, resume o trabalho experimental realizado durante a pesquisa.



FONTE: Adaptada pelo autor (2017)

O esquema 2, resume o processo analítico levado a cabo para cada tipo de amostra (aves, suíno e mistura).

Neste caso, a mistura foi constituída por 50% de cada um dos dois tipos de excrementos em todas as análises. No digrama 2, as siglas (SAA, SAB, SAC), significam, *Sub-amostra A*, *Sub-amostra B*, e *Sub-amostra C*, respectivamente.

### **3.4.2. Descrição do Trabalho experimental**

A seguir, descreve-se com detalhes as actividades desenvolvidas em cada fase experimental do trabalho.

#### **Fase 1**

Nesta fase constam as experiências (1 e 2) de determinação da matéria mineral e acidez dos resíduos.

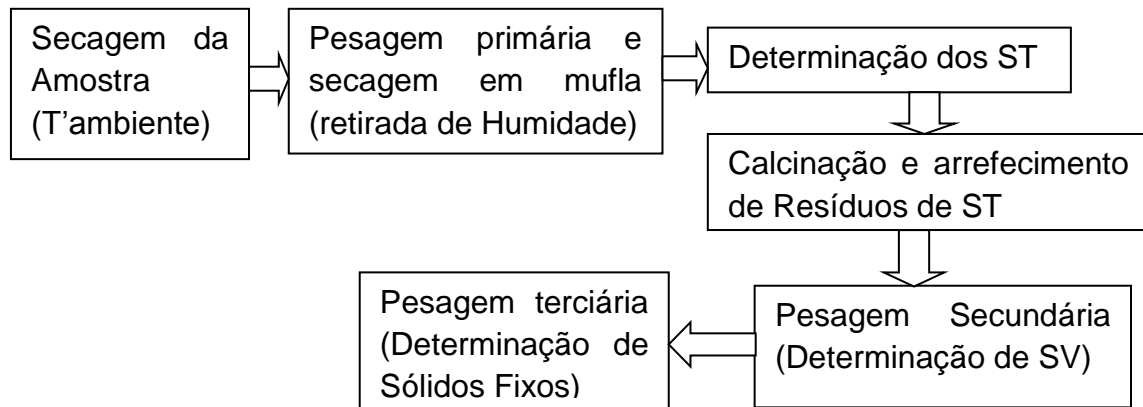
### **3.4.3. Experiência 1: Determinação do Teor de Matéria Mineral (ST, SV e SF) nos excrementos**

Para comparar os excrementos e aferir o rendimento em função do tipo de resíduo foi determinado o parâmetro *teor de matéria mineral (MM)*, tendo sido determinados: Sólidos Totais, Sólidos Fixos e Sólidos Voláteis, os quais foram determinados na base do *método termogravimétrico Loss-of-Ignition (LOI)* usando temperaturas entre 80°C +/- 550°C em mufla e estufa através da secagem e calcinação de 5,0g de amostra em cada caso. Lebrando que para o caso da mistura, foram usados 2,50g de aves e 2,50g de suínos.

Para o efeito, foram pesados numa balança analítica, secos numa estufa eléctrica, calcinados na mufla eléctrica, e arrefecidos no dessecador de vidro, 5,00g de cada amostra fresca (resíduos) de aves, suínos e da mistura respectivamente. As amostras foram primeiramente pesadas e homogeneizadas por trituração em um cadinho de porcelana.

Os procedimentos da análise são resumidos no diagrama 3:

**Figura 5:** Resumo dos procedimentos do método LOI



A figura 8 mostra de forma resumida os procedimentos experimentais de determinação de MM nos diferentes excrementos pelo método LOI.

**Figura 6:** Determinação do Teor de MM



**Legenda:** 1-Secagem dos resíduos, 2-Maceração, 3-Calcinação, 4-MM.

A tabela 11 apresenta as equações usadas na determinação dos teores de matéria mineral (ST, SF e SV).

**Tabela 11:** Determinação dos teores de MM

Parâmetro	Abrev.	Fórmula de Cálculo	Condições de análise
Sólidos Totais	ST	$(P_{i_a} - TH)$	80°C/30' e 550°C /6H
Sólidos Fixos	SF	$(Pa - 2*ST)/Pa$	80°C/30' e 550°C/6H:20'
Sólidos Voláteis	SV	ST-SF	80°C/30' e 550°C/6H:20'

FONTE: Adaptada de ESTB (2005:31)

**Legenda:** Pia-Peso Inicial da amostra, TH-Teor de Humidade, ST-Sólidos Totais, SF-Sólidos Fixos, SV-Sólidos Voláteis.

A Matéria Mineral (MM) corresponde ao conjunto de Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos (SF), Matéria Orgânica Seca (MOS), Sólidos Voláteis (SV) e Teor de Humidade (TH). Note ( $MM = ST + TH$ ).

*a) Determinação dos Sólidos Totais (ST)*

Os Sólidos Totais correspondem ao conteúdo de matéria mineral, que resulta da calcinação da amostra sob as condições da tabela acima. Para tal foram pesados 5,0g de cada amostra, secos em uma estufa e calcinados numa mufla, tendo em consideração as condições da tabela 11.

*b) Determinação dos Sólidos Voláteis (SV)*

Os Sólidos Voláteis correspondem aos compostos voláteis libertos por biodegradação anaeróbica dos resíduos ou por calcinação de resíduos de sólidos totais, sem incluir humidade, considerando as condições da tabela 11. Para tal, foram calcinados em Mufla os resíduos de Sólidos Totais obtidos no primeiro procedimento e anotadas as diferenças de massas

*c) Determinação dos Sólidos Fixos*

Correspondem aos resíduos resultantes da eliminação total de Sólidos Voláteis por calcinação de Sólidos Totais. Neste caso, para obter o teor de Sólidos Fixos, fez-se apenas a diferença entre Sólidos Totais e Sólidos Voláteis, tal como mostra a tabela 11.

#### **3.4.4. Experiência 2: Preparação das soluções para electrólise**

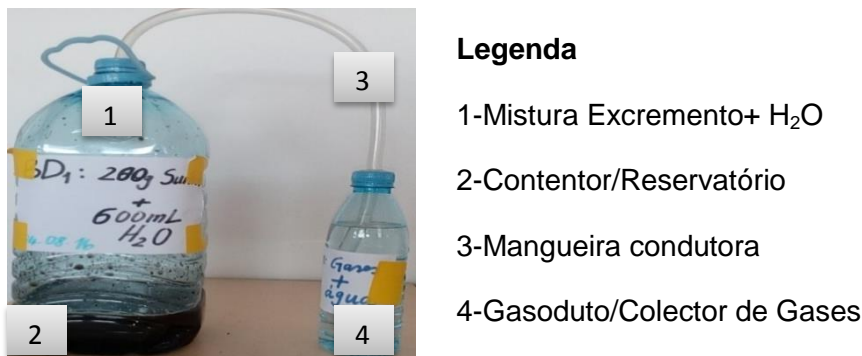
Para a produção do Bio Hidrogénio, foram preparadas três (3) soluções, sendo uma (01) para cada amostra.

Para preparar as soluções, primeiro foram concebidos três (03) pequenos Biodigestores, que consistiram numa câmara de fermentação na base de uma vasilha de garrafa PET, um colectador de gases contendo 250,0mL de água destilada e

uma (01) mangueira condutora de gases (PVC), todos reaproveitados. O sistema biodigestor foi montado perfurando a tampa da vasilha de 5,0L e acoplando uma mangueira de 3,0mm de diâmetro na parte superior (tampa) a qual desembocava noutra garrafa (vasilha PET) contendo 250,0mL de água destilada, completamente fechada.

Cada Biodigestores, continha, o seguinte conteúdo, respectivamente: Água + esterco suíno, água + esterco avícola e água + mistura do esterco suíno e avícola. Ver a figura 9.

**Figura 7:** Sistema Biodigestor utilizado no trabalho



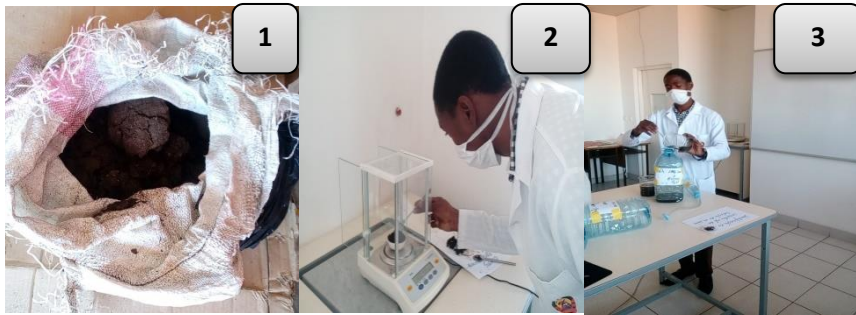
FONTE: Adaptada pelo Autor (2017)

O conteúdo por biodegradar foi preparado pesando-se (com balança analítica), 200,0g de cada excremento fresco (suíno e avícola) e dissolvendo-se em 600,0mL de água destilada (uma proporção 1g:3mL), de acordo com a (ANBT, 2011:6). Sendo que no caso da mistura, foram usados 100,0g de excremento de aves e 100,0g de excremento de suínos.

Os gases (Amónia, Sulfeto de Hidrogénio, Dióxido de Carbono) e a Ureia, libertos durante a biodegradação dos resíduos, foram conduzidos pela mangueira condutora e recolhidos nas garrafas contendo água destilada, formando as respectivas soluções. A biodegradação anaeróbica durou 10 dias para todos os resíduos. Após terminar a biodegradação as soluções foram transferidas para balões volumétricos de 500,0mL.

Na figura abaixo, apresenta-se de forma resumida os procedimentos para a preparação das soluções para electrólise:

**Figura 8:** Preparação das soluções para electrólise



**Legenda:** 1 -Excremento Suíno, 2-Pesagem e 3-Solubilização.

## Fase 2

Nesta fase descreve-se o processo de análise de acidez dos resíduos/amostras e das soluções preparadas na fase 1.

### 3.4.5. Experiência 3: Determinação do pH dos resíduos e soluções

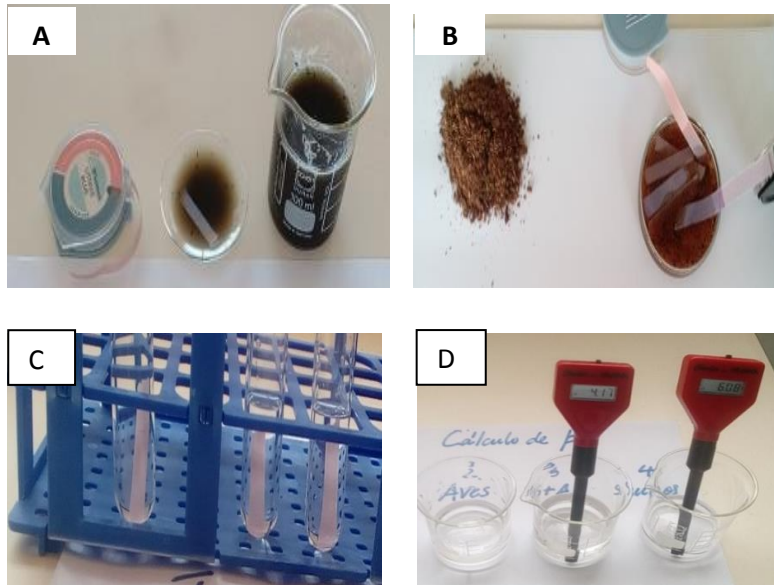
O teste de acidez e alcalinidade foi efectuado em duas fases: a primeira consistiu num teste qualitativo antes da fermentação (feito nos excrementos). Para este teste foram usados os papéis indicadores Rosa e Roxa (PIR e PIRx).

Para a preparação das misturas foi solubilizado cerca de uma (5,00g) de cada excremento (avícola e suíno) e 5 gramas da mistura de ambos em três (03) copos de Bécker (50,0mL) contendo 20,0mL de água destilada. O conjunto foi agitado e deixado repousar por 3 minutos. Posteriormente, introduziu-se pedaços de papéis indicadores de cor rosa e roxa nos copos.

Em relação às soluções, o teste foi feito quali-quantitativamente usando os mesmos indicadores (PIR e PIRx) e um pH Metro (HI-1270). O teste qualitativo foi feito transferindo-se cerca de 5,0mL de cada solução para tubos de ensaio e posterior introdução de papel indicador Rosa/Roxa em cada um dos tubos. A medição de pH foi feita, transferindo-se cerca de 10,0mL das soluções para três (3) copos de Bécker (100,0mL) e introduzindo-se o equipamento (pH-Metro HI 1270) em copos de Bécker contendo as soluções. A figura abaixo, mostra o resumo dos procedimentos para esta experiência, cujos detalhes constam do apêndice (3).

### a) Testes qualitativos nos excrementos

**Figura 9:** Determinação do pH



Este teste tinha como objectivo aferir o carácter ácido-base das soluções. Tendo em conta que o procedimento visava a preparação de soluções amoniacais para a produção de Bio Hidrogénio, visto que o Amónio é bem solúvel em água formando as respectivas soluções amoniacais, as quais constituíram a base para a produção do Bio Hidrogénio neste estudo.

### Fase 3

Nesta fase descreve-se o processo de análise qualitativa das soluções preparadas, visando a identificação da composição das mesmas. Para tal, foi analisada a presença de iões Sulfeto ( $S^{2-}$ ), Amónia ( $NH_4^+$ ) e Carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), tal como se descreve a seguir. A presença destes iões foi testada com vista a confirmar a solubilidade do do Dioxido de Carbono, Sulfeto de Hidrogenio e Amoniacos em agua. Visto que estes gases são libertos na decomposicao anaerobica dos excrementos dos animais aqui referidos. Salientar que o estudo focou-se mais na Amónia, pelo facto de este ser mais solúvel em água ( $S = 1176g/L$ ) em relação ao Sulfeto de Hidrogénio ( $S = 6.72g/L$ ) e Dioxido de Carbono ( $S = 3.3g/L$ ) dando menor possibilidade de sua existência em quantias significativas na solução.

### 3.4.6. Experiência 4: Análise qualitativa das soluções

De acordo com Negro (2013:19), na electrólise da Urina, o Hidrogénio provém da decomposição eléctrica da Ureia e Amoníaco. Por isso foi feita a análise das soluções preparadas, para aferir a presença destes compostos nas soluções. Para o efeito, foi analisada a presença do Amoníaco sob forma de Amónia ( $\text{NH}_4^+$ ), Sulfureto de Hidrogénio sob forma de ( $\text{S}^{2-}$ ) e Dióxido de Carbono, sob forma de Carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), baseando-se no método gravimétrico (análise qualitativa-marcha analítica).

Como reagentes específicos para esta análise foram preparadas e usadas as soluções de, Nitrato de Chumbo II  $\{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\}$  a 0,01M para iões Sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) e Hidróxido de Bário  $\{\text{Ba}(\text{OH})_2\}_{\text{sat}}$  para iões Carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). No caso do ião Amónio ( $\text{NH}_4^+$ ), o teste foi feito com uma solução concentrada de Ácido Clorídrico (HCl a 6M), baseando-se em procedimentos propostos por (MONJANE, 2005:32 & CAMUENDO, 2008:63).

Os reagentes específicos foram preparados pela pesagem e dissolução directa dos seus sais em água destilada.

O processo de análise de iões, foi feito em triplicada e consistiu na transferência de 5,0mL de cada solução (suíno, aves e mistura) para 3 tubos de ensaio e posteriormente introduziu-se 5 a 6 gotas da solução padrão (precipitante) para cada tubo.

Repetiu-se este procedimento para todas as soluções considerando-se o ião por identificar. Ver (apêndice 05).

Salientar que, apesar de se esperar a presença de iões Sulfeto e Carbonato, o estudo priorizou o ião Amónio, considerando-se como base de estudo a electrólise da solução de Ureia e Amónia.

#### Fase 4

Nesta fase realizou-se a electrólise das soluções preparadas e produziu-se o Bio Hidrogénio. Posteriormente efectuou-se a determinação teórica do rendimento, como se descreve mais adiante.

### 3.4.7. Experiência 5: Electrólise das Soluções e medição do Volume

Para efectuar a electrólise foram montadas três (3) células electrolíticas, que consistiram em: 2 eléctrodos de Cobre (contendo o conjunto eléctrodo-electrólito), um copo de Bécker (500,0mL), uma pilha seca recarregável da marca Tudor (fonte de energia), 1 multímetro *LM-1121* (para a medição da intensidade da corrente eléctrica), uma (01) bureta de 50,0mL e uma (01) seringa de gases (medição do volume).

Para efectuar a electrólise fez-se a montagem do equipamento descrito acima, e iniciou-se a contagem do tempo e o registo do volume de gás (através da seringa) por unidade de tempo. Para electrólise foram usados em cada caso 250,0mL da solução preparada. A variação do volume era lido de 10 em 10 min (por conveniência). Foram efectuadas 9 electrólises, sendo 3 vezes para cada combinação Resíduo-Eléctrodo. O processo da electrólise durou em cada caso 2h'16min, tempo em que já não eram observadas variações significativas de volume do gás.

As medições do volume do gás foram feitas apenas no Cátodo (eléctrodo negativo), tomando-se como base, as leis qualitativas de Faraday, que defendem a libertação de Hidrogénio no cátodo da célula.

A tabela 12, mostra os dados de tensão em Volt, intensidade em (mA) e tempo em segundos.

**Tabela 12:** Dados técnicos dos materiais usados na electrólise

Solução	Tensão da Pilha (V)	Intensidade da corrente ( $10^{-3}A$ )	Tempo (s)
Suínos	+/-8,34	1,4mA	8160
Aves	+/-8,34	1,4mA	8160
Mistura	+/-8,34	1,4mA	8160

Na figura 12, mostra-se o esquema montado para a electrólise.

**Figura 10:** Electrólise e recolha de Bio Hidrogénio



**Onde A** -representa as células electrolíticas e **B** representa o sistema colector do gás produzido.

A média do volume obtido em cada caso foi obtida pela expressão matemática:

$$V_{H_2\text{Toal do processo}} = (V_{H_2EPX1} + V_{H_2EPX2} + V_{H_2EPX3}) / 3$$

Onde:  $V_{H_2}$ - Volume do Bio Hidrogénio, Exp-experiência.

Os detalhes do processo de electrólise podem ser vistos no guião experimental, apêndice 05.

### Fase 5

Nesta fase foram determinadas as propriedades físico-químicas (densidade, odor e combustibilidade) do gás produzido.

#### 3.4.8. Experiência 6: Testes de propriedades físico-químicas do Bio Hidrogénio

Para testar o gás obtido recorreu-se às propriedades físico-químicas (densidade, odor e combustibilidade). O teste de densidade consistiu na introdução de uma das extremidades da mangueira num tubo de ensaio totalmente preenchido com água dentro de uma tina hidropneumática.

Em relação à combustibilidade, foi aproximado um palito aceso na extremidade superior (saída) da bureta, no caso, o cátodo da célula e abriu-se a torneira deixando-se escapar parte do gás recolhido.

O teste de odor consistiu na sucção do gás concentrado na seringa de gases abrindo totalmente este equipamento.

Na figura 13, apresenta-se o esquema do processo de testagem das propriedades físico-químicas do Bio Hidrogénio.

**Figura 11:** Teste de Combustibilidade do Bio Hidrogénio



Os detalhes deste procedimento constam do apêndice 10 do trabalho.

### 3.5. Determinação do Rendimento do Bio Hidrogénio nos processos

Para avaliar a eficiência dos processos electrolíticos e identificar o melhor resíduo entre (suíno, aves ou mistura), foram determinados os rendimentos Faradaicos do Bio Hidrogénio obtido em cada processo. O rendimento foi determinado seguindo métodos teórico-matemáticos, recomendados por Rottava (2013:65), seguindo-se os procedimentos abaixo:

1º: Mediu-se o Volume de Bio Hidrogénio obtido em cada processo electrolítico

2º: Determinou-se o número de moles de Bio Hidrogénio existente no volume medido em CNTP

$$n = 1 \text{ mol H}_2 \times V_{\text{H}_2} \text{ obtido} : 22,4 \text{ L}$$

3º: Desta relação calculou-se o **V<sub>m</sub>** do Bio Hidrogénio no processo

**V<sub>m</sub> = V/n** – onde **V<sub>m</sub>**-volume molar e **n**-número de moles de Bio Hidrogénio obtido

Considerando-se que o Volume molar usado aqui obtido é expresso em função das CNTP, era preciso corrigir o volume em função das condições de trabalho ( $T^{\text{ra}}$  experimental).

A correcção foi feita usando a seguinte expressão:

$$V_m = T_{\text{ambiente}} * V_{m' \text{Corr}} / T_{\text{exp}}$$

Onde  $T_{\text{exp}}$ -Temperatura experimental e corresponde ao somatório:  $T_{\text{amb.}} + T_{\text{Exp}}$  (em Kelvin - K)

**$V_{m' \text{Corr}}$ - Volume molar Corrigido.**

5º: Após corrigir o Volume molar, calculou-se a Carga molar ( $Q_m$ ) que é dada pela expressão:

$Q_m = Q/n$ , sendo que  $Q = I.t/n$  e  $n = V_{H_2}/V_m$ , tem-se então que  $Q_m = (I*t*V_m)/V_{H_2}$ , onde:  $V_m$ - Volume molar ( $\text{Cm}^3$ ),  $V_{H_2}$ -Volume de Bio Hidrogénio ( $\text{Cm}^3$ ),  $I$ - intensidade da corrente (A),  $t$ - tempo (s).

A partir deste passo, já é possível determinar o Rendimento Faradaico do processo

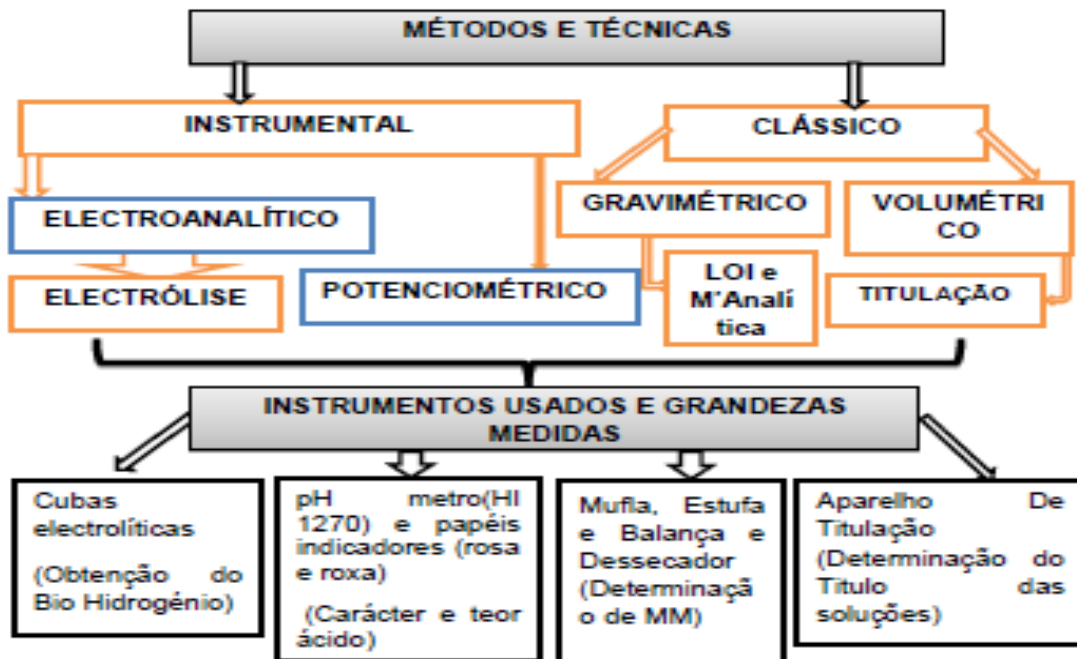
$$\eta_F = V_{O_{\text{ex}}}/V_{H_2} * 100\%$$

Onde:  $\eta_F$ – Rendimento Faradaico.

### 3.6. Resumo dos métodos utilizados na parte experimental.

Afigura 14, mostra de forma resumida a descrição dos métodos usados durante a experimentação.

**Figura 12:** Diagrama dos métodos usados no trabalho experimental



FONTE: Adaptada pelo Autor/2017

### 3.7. Grandezas medidas, Conversão de unidades e Especificações do Material usado nas experiências

Na Tabela 13, apresentam-se os variáveis ambientais e experimentais medidas durante a actividade laboratorial.

**Tabela 13:** Dados operacionais medidos durante a electrólise

Grandeza	Valor Experimental	Unidades SI e CGS		Base de Conversão
Pressão	764.6mmHg	atm	Pa	1mmHg = 133.3Pa = 0.0013atm
		1.006	101938.3	

<i>Temperatura</i>	23,9°C	°C	°K	$T_K = 273 + C$ (C- T <sup>ra</sup> em Celsius e T <sub>K</sub> – Temperatura em Kelvin)
		23.90	296,9	
<i>Volume</i>	mL	<b>Cm<sup>3</sup>(mL)</b>	<b>dm<sup>3</sup>(L)</b>	$V_{dm^3} = v_{cm^3} * 10^{-3}$ (v <sub>cm<sup>3</sup></sub> - volume em cm=mL e V <sub>dm<sup>3</sup></sub> - volume em Litros/dm <sup>3</sup> )
		variável	variável	
<i>Intensidade</i>	1,4mA	<b>mA</b>	<b>A</b>	iA = imA*10 <sup>-3</sup> (imA- Intensidade em miliampere e iA-intensidade em Ampere)
		1.4	1.4*10 <sup>-3</sup>	
<i>Tempo</i>	2H16'	Min (')	Seg.('')	1H=60' = 3600'' e 1min=60seg
		136'	8160''	

A tabela 14, apresenta as especificações técnicas dos equipamentos usados na pesquisa.

**Tabela 14:** Especificações técnicas dos materiais usados nas experiências

<b>Material</b>	<b>Especificações</b>		<b>Localização</b>
	<b>Margem de Erros</b>	<b>Classificação</b>	
Pipetas Graduadas	+/-0.1mL	Volumétrico	Lab da FCNM
Buretas	+/- 0.1mL	Volumétricas	Lab da FCNM
Balões de Erlenmayer	+/-,0,5mL	-----	Lab da FCNM
Eléctrodos	n.e	Cu	Lab da FCNM
Multímetro	n.e	Eléctrico	Lab da FCNM
Termómetro	n.e	Térmico	Lab da FCNM
Seringa de Gases	+/-0.01mL	Volumétrico	Lab da FCNM

Cadinhos	n.e	Térmico	Lab da FCNM
Estufa	n.e	Térmico	Lab da FCNM
Mufla	n.e	Térmico	Lab da FCNM
Balança	+ - 0.01mg	Gravimétrica	Lab da FCNM
Provetas Grad.	+0.1mL	Volumétrico	Lab de FCNM
pH Metro HI 1270	n.e	-----	Lab da FCNM

## CAPITULO IV

### 4.0. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das experiências realizadas para a produção do Bio Hidrogénio a partir de estérico avícola, suíno e da mistura de ambos.

Os resultados experimentais do estudo estão organizados em três (03) partes. A primeira parte corresponde aos resultados da determinação do teor de matéria mineral (Sólidos Totais, Sólidos Fixos e Sólidos Voláteis), análise qualitativa de iões, Acidez e pH dos resíduos e das soluções.

A 2ª parte refere-se aos resultados da electrólise volume/rendimento e a 3ª parte refere-se aos resultados do teste das propriedades físico-químicas do gás produzido.

#### 4.1. RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA MINERAL, COMPOSIÇÃO (IÕES) DAS AMOSTRAS E SOLUÇÕES

##### 4.1.1. Resultados da determinação do Teor de Matéria Mineral

Os resultados da determinação da MM: Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV) e Sólidos Fixos (SF), são apresentados na tabela 16.

**Tabela 15:** Resultados da determinação de teores de MM

Parâmetro	Abrev.	Massa em gramas (g)		
		Suínos	Aves	S/AV
Sólidos Totais	ST	3,6100	4,3000	4,0300
Sólidos Voláteis	SV	2,5100	3,0500	2,9100
Sólidos Fixos	SF	1,1000	1,2500	1,1200

Os dados da tabela acima, mostram que o excremento suíno apresenta menor teor de MM (3,61g, 1,10g, 2,51g) para Sólidos Totais, Fixos e Voláteis respectivamente.

O excremento avícola, apresenta maior teor de MM (4,30g, 1,25g e 3,05g) respectivamente e a mistura apresenta (4,030g, 1,12g e 2,91g) respectivamente.

Estes resultados mostram que os teores de MM crescem na ordem *Suíno-Mistura-Aves em relação a todos os parâmetros, ST e SF e SV*. Para além disso, é evidente que o teor de Sólidos Voláteis (SV) das aves é maior em comparação com outros excrementos (suíno e mistura). Esta diferença deve-se ao facto de, a alimentação da galinha ser muito variada e os seus excrementos apresentarem uma composição também rica em compostos orgânicos e inorgânicos voláteis, como é o caso de Ureia, Amónio, Sulfeto de Hidrogénio entre outros. Este resultado é também verificado em relação aos Sólidos Totais, onde a tabela mostra que as aves apresentam maior teor destes sólidos, o que se relaciona também com o tipo de alimentação e a forma de excreção destes animais. Tal como afirma Bratti, (2013:35), *o teor de Sólidos Totais, Fixos, Matéria Orgânica e Sólidos Voláteis dos animais varia em função do tipo de alimentação, e isso afecta também a composição química dos resíduos de excreção destes animais*. A maior parte dos resíduos animais, em particular de aves e suínos, é constituída por substâncias de difícil evaporação mesmo em altas temperaturas, destacando-se os metais, (Mn, K, Na, Mg, SiO<sub>2</sub>, C, etc).

Por seu turno, a alimentação das aves do estudo era baseada em leguminosas e grãos (milho, feijão, etc), alimentos ricos em proteínas e aminoácidos, que na sua biodegradação originam maioritariamente compostos voláteis (Ureia, Amónio, Sulfeto de Hidrogénio) em contrapartida, os suínos alimentavam-se na base compostos celulósicos (ramos de plantas, repolho, etc) compostos ricos em celulose e carboidratos, cuja biodegradação origina maioritariamente Dióxido de Carbono e Álcool. No primeiro caso, os compostos mencionados são a matéria-prima fundamental para a produção do Bio Hidrogénio no estudo, quando comparados com o segundo caso. Embora o estudo tenha apenas focalizado a discussão para a Ureia e Amónio e não para outros compostos também capazes de produzir o Bio Hidrogénio, como é o caso de Sulfeto de Hidrogénio, que aparece em quantidade-traco, pelo facto de ser menos solúvel em água quando comparada com Amónia e por isso não teve influência significativa no rendimento obtido no estudo.

#### 4.1.2. Resultados do teste do pH dos excrementos e das soluções

A tabela 17, mostra resumidamente os resultados do teste de acidez das amostras (excrementos) e das soluções produzidas antes e depois da fermentação

**Tabela 16:** Resultados do teste de pH

Resíduo	Variação da cor do papel indicador			
	Rocha		Rosa	
	Resíduo	Solução	Resíduo	Solução
<b>Suíños</b>	Rocha	Rosa	Rocha	Rosa
<b>Aves</b>	Rocha	Rocha	Rocha	Rocha
<b>Mistura</b>	Rocha	Rosa	Rocha	Rosa

Os resultados dos testes qualitativos de acidez realizados antes e depois da fermentação dos resíduos, apresentados na tabela acima mostraram que, todos os resíduos incluindo a mistura de ambos eram alcalinos embora as respectivas soluções fossem ácidas (para suínos e mistura) e alcalinas (para aves).

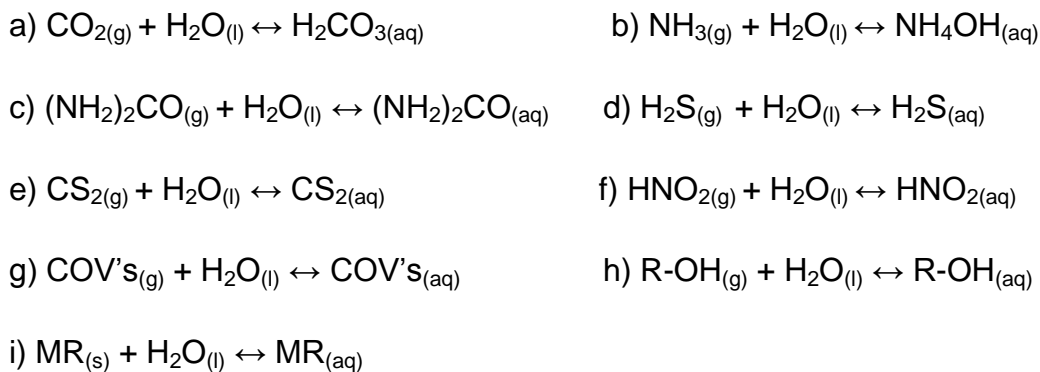
Em relação ao teste quantitativo do teor de acidez, os resultados encontrados para suínos, aves e mistura, foram, pH = 6,30, 7,90 e 6,90, respectivamente. Estes valores, em particular o das aves, coincide com o intervalo proposto por Afonso (2012:36), em que soluções de Amoníaco possuem o pH situado entre 7.3 a 11,6, o que nos confirmou que a solução preparada com este excremento era fortemente alcalina em comparação com as de suínos e mistura.

Estes resultados mostram que a alcalinidade decresce na ordem Aves-Mistura-Suíños. Sendo que este decrescimento está relacionado com a composição química (MM) dos excrementos, onde o excremento avícola para além de possuir na sua composição Metais (Mg, Zn, K, Mn e outros), possui também Ureia ( $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$ ) e Amónia ( $\text{NH}_3$ ), que são libertos para o meio ambiente durante a excreção. Por isso esses gases quando recolhidos em água, as suas soluções são alcalinas, alterando o pH da água para alcalino. Aliás, Diesel (2002:7) citando Pedromo (1999) & Lucas *et al.*, (1999) & Ferreira (2010:42), afirmam que “para além da parte mineral que compõe o excremento suíno e avícola, há que destacar que durante a

biodegradação destes são libertos para o ambiente substâncias como: Amónia, Metano (CH<sub>4</sub>), Ácidos graxos voláteis (AGV's), N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, HNO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, Etanol (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), Propanol (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), Dimetil Sulfido [(CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S] e Carbono Sulfido (CS<sub>2</sub>), sendo maior parte delas bem solúveis em água, com formação de soluções acidificadas”.

Para além disso, a solução de aves apresentou uma alcalinidade maior em comparação com as outras (suínos e mistura). Este resultado é defendido por Ferreira (2010:42), ao afirmar que “na calcinação de resíduos pecuários há que considerar que as aves possuem maior quantidade de Ureia (NH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>) e Amónia (NH<sub>3</sub>) devido à sua dieta e tipo de excreção, sendo que os excrementos ruminantes, com alimentação na base de celulose e lactose libertam maioritariamente substâncias orgânicas ácidas. Desta forma, o teor de alcalinidade intermédia da mistura, deveu-se à combinação da Matéria orgânica e Sólidos Voláteis provenientes de cada um dos excrementos, culminando com a redução da alcalinidade deste resíduo, (PAULINO, 2012:19).”

Abaixo, apresentam-se algumas reacções prováveis durante a solubilização dos gases libertos na biodegradação anaeróbica em água considerando a composição dos excrementos no geral:



**Onde:** MR-representa um sal, R-radical alquil do álcool.

Estas reacções comprovam a acidez e alcalinidade encontradas nas soluções preparadas por biodegradação dos resíduos suínos e avícola, considerando-se os estudos feito por Bratti (2013:5), por Ferreira (2010:42) e Diesel (2002:7) citando Pedromo (1999) & Lucas *et al.*, (1999) & Ferreira (2010:42), que consideram a libertação destes gases na fermentação ou biodegradação anaeróbica destes

resíduos. Por seu turno, há que destacar que, a baixa alcalinidade do excremento suíno deve-se à libertação excessiva de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  na biodegradação dos seus excrementos, visto que a sua alimentação é baseada na celulose e amido. Já no caso da mistura, apesar de ter resultado da combinação dos dois excrementos (avícola e suíno), o baixo pH pode ter sido motivado pelo surgimento de compostos ácidos durante a fermentação que reduziram/anularam parcialmente o teor de Amónia liberta pelas aves.

#### 4.1.3. Resultados da Análise qualitativa das Soluções

Visando saber quais são os iões responsáveis pela acidez ou alcalinidade das soluções e considerando os produtos da biodegradação anaeróbica dos excrementos, foi feita uma análise qualitativa de alguns iões constituintes das soluções. Apesar dos testes não terem sido quantitativos, os resultados qualitativos ajudaram a interpretar e prever o teor de Amónia em cada uma das soluções, considerando o teor de fumagãs libertas na identificação do Amoníaco, a intensidade e velocidade de precipitação, para os casos de Dióxido de Carbono e Ácido Sulfídrico.

Os resultados desta análise constam na tabela 18:

**Tabela 17:** Resultados de identificação de iões

Ião identificado	Reagente	Equação	Resultado	Interpretação
Sulfureto	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$ $\leftrightarrow \text{PbS}_{(\text{s})}$	ppCinzento	A amostra contém Ácido Sulfídrico
Amónio	HCl	$\text{NH}^+_{4(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ $\leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{g})}$	Vapores esbranquiçados	A amostra contém iões Amónio/Amoníaco
Carbonato	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})}$ $\leftrightarrow \text{BaCO}_3_{(\text{s})}$	Solução turva/ppbranco	A amostra contém iões carbonatos

Os resultados acima apresentados mostram claramente que todas as soluções preparadas na base do excremento suíno, avícola e da mistura de ambos, apresentam íões Carbonato, Sulfeto e Amónio, sendo o último o mais importante no estudo, por se apresentar em quantidade relativamente maior em relação aos outros. Embora a velocidade e quantidade de precipitados formados em cada caso variasse, na ordem suíno-mistura-aves, para o caso do íão Amónio, aves-suíno-mistura para o caso dos íões Sulfeto e Carbonato, comprovando-se que o excremento suíno é rico em Dióxido de Carbono e Sulfeto de Hidrogénio, ao passo que o excremento avícola é rico em Amónia, por isso é o mais eficiente na produção do Bio Hidrogénio. No caso de suínos e mistura, formou-se Carbonato de Bário ( $\text{BaCO}_3$ ) e Sulfeto de Chumbo II ( $\text{PbS}$ ) mais rápido em relação às aves. Este resultado encontra seu fundamento em, Diesel (2002:7) citando Pedromo (1999) & Lucas *et al.*, (1999), que afirma que, “os gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$ , libertos na biodegradação anaeróbica dos excrementos animais, são os principais responsáveis pela alcalinidade dos meios de criação destes animais e principais responsáveis pela intoxicação e redução da produtividade e qualidade da carne produzida em aviários e/ou pocilgas, para além de serem libertos também substâncias com contribuição para o efeito estufa local”.

#### 4.2.0. ELECTRÓLISE DAS SOLUÇÕES E PRODUÇÃO DO BIO HIDROGÉNIO

##### 4.2.1. Obtenção do Bio Hidrogénio por Electrólise das Soluções

Para a obtenção do Bio Hidrogénio foi feita a electrólise das soluções preparadas por biodegradação anaeróbica.

Na tabela abaixo apresentam-se as reacções electródicas dos processos em função das combinações eléctrodo-resíduo/solução.

**Tabela 18:** Reacções electródicas

Eléctrodo	Tipo de Solução	Reacções electródicas prováveis	
		Cátodo (-)	Ânodo (+)
Cu	$\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2^0$	$4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Cu	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{H}_2 + 6\text{OH}^-$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 6\text{OH}^- \leftrightarrow \text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
Cu	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{outros}$ $6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{H}_2 + 6\text{OH}^-$	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{outros}$

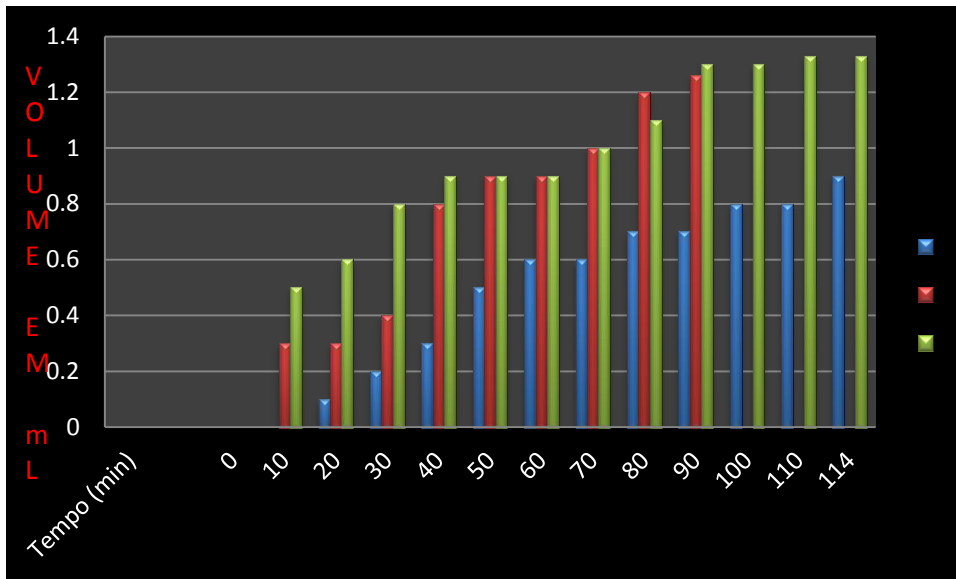
As equações das reacções electródicas apresentadas na tabela acima, mostram que no cátodo da célula (interior da bureta) forma-se Bio Hidrogénio. Este gás provém da decomposição eléctrica da Ureia não dissociada e/ou Amónia. Neste processo, a molécula da Ureia  $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$  funciona como ácido de Lewis, apesar de possuir pares de electrões livres (base de Lewis) os efeitos indutivos que se fazem sentir na molécula, transformam partes desta molécula em ácidos de Lewis, fazendo com que os Hidrogénios da molécula estejam fortemente acidificados. Por seu turno o Cobre (eléctrodo) rico em electrões provenientes da corrente eléctrica da pilha transfere os electrões para a molécula da Ureia, sendo estes imediatamente recebidos pelos átomos de Hidrogénio que facilmente soltam-se da molécula e forma-se 1mol de Hidrogénio ( $\text{H}_2$ ) e possibilitam também a formação de 1mol de Nitrogénio ( $\text{N}_2$ ) e 1 mol de Água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). O interesse desta reacção é que a água que se reduz no cátodo não é adicional mas sim, resulta da decomposição eléctrica da molécula da Ureia e também é electrolisada produzindo Hidrogénio, tornando assim o processo mais económico. O mesmo mecanismo é observado para a molécula da Amónia.

Salientar que, apesar de durante a biodegração anaeróbica dos excrementos destes animais, serem produzidos outros compostos capazes de produzir Hidrogénio, não foram considerados no estudo, pelo facto de não serem encontrados em quantidade significativa e pelo facto de o Ácido Carbónico ser muito fraco e instável (quase inexistente) em solução aquosa, o que não seria possível usá-lo para a electrólise, nas condições deste trabalho.

#### 4.2.2. Variação do volume de Bio Hidrogénio em função do tempo e tipo de resíduo durante a electrólise

A variação do volume de Bio Hidrogénio em função do tempo, é apresentado na figura 13.

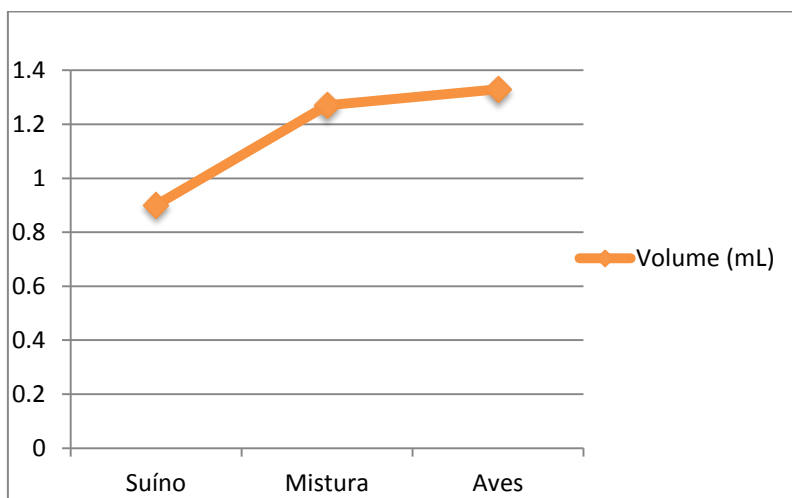
**Figura 13:** Variação do Volume de Bio Hidrogénio nos três resíduos em função de tempo



**Legenda:** Azul (Suínos), Vermelha (Mistura) e Verde (avícola)

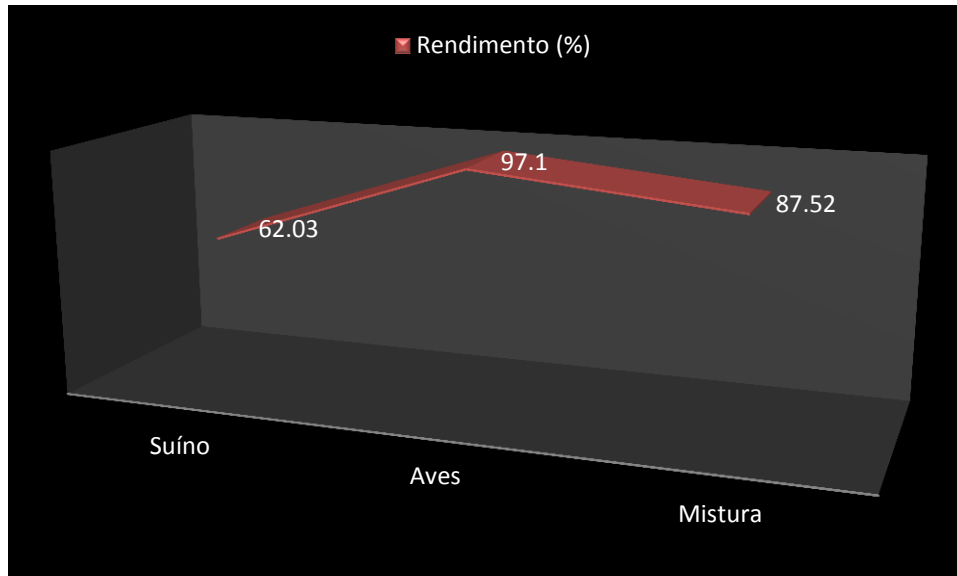
Na figura 14, apresentam-se os valores do volume médio final em cada processo, considerando os três resíduos.

**Figura 14:** Variação do volume de Bio Hidrogénio em função do tipo de resíduo

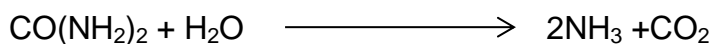


A figura 15 apresenta os resultados da variação do rendimento em função do tipo de resíduo

**Figura 15:** Variação do Rendimento de Bio Hidrogénio em função dos resíduos



As figuras 15,16 e 17, mostram que, o rendimento de Bio Hidrogénio em cada caso, crescem na ordem Suínos-Mistura-Aves. Esta variação é também observada em relação aos teores de acidez e Sólidos Voláteis determinados nas soluções e resíduos. Tal como foi discutido na alínea **a)** dos resultados da determinação dos teores de matéria mineral, a alcalinidade das soluções depende fundamentalmente do teor de Sólidos Voláteis, pois são esses que se misturam com a água destilada formando soluções ácidas ou básicas dependendo da sua natureza. Por exemplo em aves, o principal poluente ambiental liberto é a Amónia, principal fonte de Hidrogénio na electrólise, derivada da decomposição/hidrólise da Ureia tal como mostram as equações:



$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH}$  ;  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ , apresentadas e descritas por Vanessa *et al.*, (2008:1). Portanto, segundo a autora, os teores de Sólidos Voláteis ditam o comportamento do meio de criação dos animais em termos de poluição, rendimento e qualidade da carne, pois para além de Amónia geram-se outros gases, tais como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , COV's e outros responsáveis pela acidificação ou alcalinização do meio.

### 4.2.3. Resultados do teste de Hipóteses

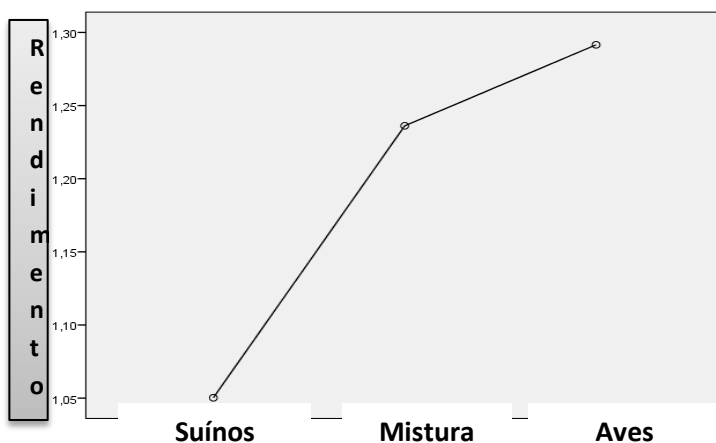
Para medir o nível de influência individual e mútua do resíduo e eléctrodo foi efectuado o teste de hipóteses. O teste realizado foi de comparação de médias da mesma variável e entre variáveis dependentes (Anova). Os resultados destes testes são apresentados a seguir. Os detalhes dos testes podem ser vistos no apêndice 08.

#### a) *Influência do tipo de resíduo no rendimento*

O Teste de Levene para esta hipótese mostra que o sig é  $0,877 > 0,05$ , logo aceita-se a homogeneidade (igualdade) de médias (variâncias) entre os grupos do factor e assume-se variâncias iguais não assumidas. Então assume-se a  $H_0$  e rejeita-se a  $H_1$ , o que significa que não existem diferenças significativas entre as médias do volume de Hidrogénio e o tipo de resíduo. Isto significa que o factor tipo de resíduo não tem influência significativa sobre o volume de Bio Hidrogénio e o rendimento da electrólise.

Apesar disso, a observação do Diagrama de Médias (ver Anexo IA) e o gráfico abaixo mostram que o tipo de resíduo influencia significativamente o rendimento e o volume de Bio Hidrogénio na electrólise, ( $\alpha = 0,01=10\%$ ), isto é, quando é alterada a solução altera também o volume e rendimento.

**Figura 16:** Resultado do teste de Hipóteses



#### 2. *Correlação/Interacção entre factores: Tipo de resíduo*

No caso da interacção entre os dois factores, o resultado do teste mostrou que, a probabilidade do teste para a interacção dos factores tipo de resíduo e eléctrodo é

$sig. = 0,258 > 0,05$ , assim aceita-se  $H_0$ , logo não existe interacção significativa entre os factores. Apesar disso, a Potência do Teste é  $P.T = 0,936 > 0,05$ , assim, a probabilidade de se rejeitar  $H_0$  sendo ela falsa é maior, o que significa que há sim uma interacção significativa entre os factores tipo de eléctrodo e tipo de resíduo e esta interacção influencia significativamente o rendimento de Bio Hidrogénio.

#### 4.3. Teste das Propriedades Físico-Químicas

Para apurar as propriedades do gás produzido foi testada a sua densidade, o odor e a combustibilidade. Os resultados destes ensaios indicaram que, em relação á densidade e odor, foi verificado que à medida que o Bio Hidrogénio entrava no tubo de ensaio preenchido com água na tina hidropneumática, a água neste contido cedia espaço (saía do tubo para a tina) e a parte superior do tubo continha gás, comprovando-se assim que o gás produzido era menos denso do que a Água e pela sucção do gás percebeu-se que este era inodoro.

Em relação ao teste de combustibilidade, foi observado que, aproximando-se o palito de fósforo aceso na extremidade superior da bureta, a chama do palito azulava e ouviu-se uma pequena explosão durante a combustão, comprovando-se a combustibilidade do Bio Hidrogénio obtido. A intensidade da chama e o ruído do estampido cresciam na ordem suíno-mistura-aves, na mesma ordem do crescimento da intensidade da fumaça verificada na análise do ião Amónio, de acidez e de pH dos resíduos e das soluções, do teor de Sólidos Voláteis, levando a crer que as aves produziam mais Bio Hidrogénio, seguidos da mistura e por fim suínos.

## **CAPÍTULO V: CONCLUSÕES, PROPOSTAS, APÊNDICES E BIBLIOGRAFIA**

### **5.0. CONCLUSÕES**

Do trabalho realizado, concluímos que:

Os excrementos suínos, avícolas e a mistura destes eram alcalinos, e as respectivas soluções (suínos e mistura), ácidas e das (aves), básica.

O teor de matéria mineral e pH cresceram na ordem suína- mistura-aves

As soluções dos excrementos apresentam iões Sulfeto, Carbonato e Amónia.

O Bio Hidrogénio obtido resulta da electrólise da Ureia e Amónia e depende do tipo de resíduo usado.

O rendimento de Bio Hidrogénio, depende do teor de matéria mineral (em particular Sólidos Voláteis), acidez, pH dos excrementos/soluções,

O rendimento de Bio Hidrogénio é significativamente influenciado pela interacção entre os resíduos com o eléctrodo.

O Bio Hidrogénio obtido é inodoro, menos denso que água e combustível.

O excremento de aves é mais eficiente na geração do Bio Hidrogénio em relação ao de suínos e a mistura de ambos.

### **5.1. PROPOSTAS**

Para futuras pesquisas, propõe-se que:

Seja testado o Hidrogénio produzido na Célula a Combustível de modo a aferir a sua pureza.

Faça-se um estudo com outros metais inertes ou de fácil acesso de modo a tornar o processo menos dispendioso.

Crie-se na UP um centro de Bioenergias para pesquisas contínuas nesta área com vista a maximizar os conhecimentos na mesma.

Desenvolvam-se outros métodos de geração de Bio Hidrogénio que sejam mais rápidos, fáceis, baratos e limpos com vista a minimizar o gasto da corrente eléctrica.

Realizem-se estudos com resíduos de outros animais criados com abundância em Moçambique como alternativa de reaproveitamento de resíduos pecuários.

Criem-se parcerias inter-institucionais para a criação de uma Rede de Bioenergias Nacional, visando massificar pesquisas na área de Energias Renováveis.

Utilize-se para electrólise, directamente os excrementos dos animais e não os gases resultantes da sua fermentação com vista a comparar a eficiência dos resíduos e das respectivas soluções.

## 5.2. BIBLIOGRAFIA

1. ALVES, Madalena; ABREU, Ângela; *Produção de Hidrogénio a Partir de Resíduos*, São Paulo, S/d.
2. ANASTÁCIO, M.C. De F., *Produção de Energias na Forma de Biogás a Partir de Resíduos Animais Para Desenvolvimento Rural*, Porto, 2010.
3. BARBOZA, Alex, *Estratégias de Digestão Ambiental*, São Paulo, 2010.
4. BARROS Regina M. et al, *Estudo da Produção do Biogás da Digestão Anaeróbica de Esterco Bovino em Biodigestor*, Minas Gerais (MG), 2009,
5. BARTHOLOMEU, Marcelo B. et al., *Formulação do modelo de optimização da qualidade do Biogás em um biodigestor de modelo tubular: um estudo de caso no Município de Conchas – SP*, São Paulo, 2007.
6. BONADIMAN, Renato; *Nanotubos de Carbono Como Adsorvente de Hidrogénio: Produção e Caracterização Comparativa Com outros Materiais Carbonosos Adsorventes*, Porto Alegre, 2007.
7. BORGES, Joane L. *Diagrama de Fontes de Hidrogénio*, Rio de Janeiro, 2009.
8. BRATI, F.,C., *Uso da cama de aviário como fertilizante orgânico na Produção de aveia preta e milho*, São Paulo, 2013.
9. DA COSTA, Laura Vanessa C., *Produção do Biogás Utilizando Cama de Frango Diluída em Água e em Biofertilizante de Dejectos de Suínos*, São Paulo, 2012.
10. DA CRUZ, Flávio E., *Produção de Hidrogénio em Refinarias de Petróleo: Avaliação Energética e Custo de Produção*, São Paulo, 2010.
11. DE ABREU, Érika, F., *Estudo da Diversidade Microbiana Metanogénica em Reactores UASB Tratamento de Esgoto*, Belo Horizonte, 2007.
12. DE ALMEIDA, Aníbal T., MOURA, Pedro S., *Hidrogénio e Células de Combustível*, Coimbra, S/d.
13. DE MOURA, Jhonson P., *Estudo de Caso das Rotas Tecnológicas Para a Produção de Biogás e da Influência da Composição Química de Dejectos de matrizes Suínas na Qualidade do Biogás Gerado do Biodigestor*, São Paulo, S/d.
14. DE NOBILE, Fábio O., *Produção Qualitativa e Quantitativa de Biogás Oriundo de Esterco de Aves*, São Paulo, S/d.
15. DIAS, J., C.; DE LIMA, W. N. *Revista Científica da UFPA: Comparação De Métodos Para A Determinação De Matéria Orgânica Em Amostras Ambientais*, Vol 4,Paraná, 2004.

16. DIONYSIO, Renata, B.; MEIRELLES, Fátima Ventura P., *Combustíveis: Química Que Move o Mundo*, São Paulo, S/d.
17. DUTRA, A.S.; MARQUES, Fabiana V.N. S., *O Uso de Energias Renováveis Como Mecanismo Para a Sustentabilidade*, São Paul, 2014.
18. FILHO, José Aníbal C., *Independência Energética do Pantanal Mato Grosso*, Mato Grosso, 1981.
19. FORMOSINHO, Sebastião J, *Fundamentos de Cinética Química*, Editora Fundação Calouste Guldbenkian, Lisboa, 1982.
20. GIACOBBO, Giovana, *Influência da Variabilidade da Temperatura Ambiente na Co-digestão Anaeróbica de Dejectos de Bovino Cultura de Leite e da Cama de Aviário*, Palotina, 2013.
21. GONÇALVES, C., Silva, *Avaliação do Potencial de Geração do Biogás a Partir de Resíduos de Boninocultura na Área Metropolitanado Porto*, Porto, 2010.
22. GUERRA, L., F., *Electrólise da água para Produção de gás de Síntese*, Lisboa, 2015.
23. HANKINS, Mark, *Plano de Energias Renováveis para Moçambique*, Maputo, 2009.
24. HOPPE, Leticia, *Geração de Energia Limpa e Diversificação da Matriz Energética: A Viabilidade da Produção de Gás Natural a Partir do Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub> na Jazida de Carvão de Charquadas*, São Paulo, 2008.
25. JONATANE, Matias, *Introdução à Teoria das Probabilidades e Distribuições*, Maputo, S/d.
26. KASSATKIN, A, S, *Fundamentos da Electrotecnia*, 2ª Edição, Editora MIR, URSS (Moscovo), 1984.
27. KHODAKOV, V, et. al, *Química Inorgânica 2*, Editora Mir, Moscovo, 1986.
28. LINS, Pedro Henrique, C., *Análise Multidimensional de Riscos em Gasodutos de Hidrogénio*, São Paulo, S/d.
29. LOPES, A., R., et al., *Investimentos em Créditos de Carbono: Uma possibilidade de incidência Tributária*, São Paulo, S/d.
30. MATAVEIA, Marcelina, *Políticas de Desenvolvimento de Energias Novas e Renováveis em Moçambique-Biomassa*, Maputo, 2011.
31. MEDEIROS, Wiliam & BOTTON, Janine P., *Métodos e Electrólitos Usados na Produção de Hidrogénio*, São Paulo, S/d.

32. Ministério de Agricultura e Segurança Alimentar (MINAGSA), *Plano Director para o Desenvolvimento Agrário do Corredor de Nacala em Moçambique*, Maputo, 2015.
33. Ministério de Agricultura e Segurança Alimentar (MINAGSA), *Plano Estratégico Para o Desenvolvimento do Sector Agrário (PEDSA) - 2009-2010*, Maputo, 2010.
34. Ministério dos Recursos Minerais e Energia, *Estratégia de Desenvolvimento de Energias Novas e Renováveis (EDENR)*, Maputo, 2012.
35. Ministério dos Recursos Minerais e Energia, *Regulamento de Biocombustíveis e suas Misturas*, Maputo, 2014.
- 36., *Estratégia de Desenvolvimento de Energias Novas e Renováveis, para o Período 2011-2025*, Maputo, S/d.
37. Ministério dos Recursos Minerais e Energia, *Plano Director do Gás Natural*, Maputo, 2014.
38. MONJANE, A., *Manual de Química Ambiental*, Maputo, 2006.
39. MONJANE, António, Armindo R, *et al*, *Química no contexto, 11<sup>a</sup> classe*, Editora Diname, 2004.
40. NEGRO, Miguel, L.,M; *Impactos da Introdução da Tecnologia de Células a Combustível na Matriz Energética Brasileira visando a geração de Energia Eléctrica distribuída*, São Paulo, 2004.
41. NICE, Nice de, *Reforma a Vapor do Metano em Catalisadores à Base de Níquel Promovidos com Nióbio*, Niteroi, 2006.
42. PEIXOTO, Luciana, *et al.*; *Células de Combustível Microbianas: Um Processo para a Produção de Energia e Tratamento de Águas Residuais em Sistemas Descentralizados*, Rio de Janeiro, S/d.
43. PEREIRA, Ema D.B., *Passado, Presente e Futuro da Produção Industrial do Amoníaco: uma investigação documental*, Porto, 2009.
44. PRATI, Lisandro; *Geração de Energia Eléctrica a Partir de Biogás Gerado por Biodigestores*, Curitiba, 2010.
45. República de Moçambique, *Plano de Acção Para a Redução da Pobreza 2014-2014*, Maputo, 2014.
46. Revista Portuguesa de Energia Renovável (RPER), *Veículos Movidos a Gás Natural*, Porto, 2011.
47. RIVERA, A., R., *Estudo da Fermentação Ruminal por Bovinos Consumindo Feno de Tifton 85 e Concentrado Com Aditivos*, São Paulo, 2006.

48. RODRIGUES, Andréa dos Santos, *Estudo para viabilidade do desenvolvimento de um Biossensor Microbiano para Metano e Metanol em Combustíveis*, Rio de Janeiro, 2013.
49. ROTTAVA, Willian, *Estimativa de Produção de Hidrogênio para Aplicação em Células a Combustível-Estudo de Caso: Granja Colombari*, Paraná, 2013.
50. ROYA BRUNO, et al., *Biogás: Uma energia Limpa*, Rio de Janeiro, 2011.
51. SCHAFFER, J. V., et al., *Potencial de Produção de Hidrogênio na Região Oeste do Paraná a partir da Reforma Catalítica do Biogás*, Paraná, 2014.
52. SHULTZ et al., *Reforma do Biogás*, Brasília, 2014.
53. SIQUEIRA, Luciana Maria P. *Viabilidade da Microgeração de Energia Elétrica em Uma Residência por um Sistema Composto Por Painéis Fotovoltaicos Conectados*, Rio de Janeiro, 2013.
54. SITOE, Tomás A. *Agricultura Familiar em Moçambique: Estratégias de Desenvolvimento Sustentável*, Maputo, 2005.
55. TAMAGNINI, Paula et al., *Biohidrogênio: Produção de H<sub>2</sub> Utilizando Cianobactérias*, Porto, S/d.
56. TESTON, Daniela Cristiane, *A produção de energia a partir de esterco bovino como solução ambiental para impactos gerados por sistemas intensivos de produção animal*, São Paulo, 2010.
57. TESTON, Daniela Cristiane, *A Produção de Energias a Partir de Esterco Bovino Como Solução Ambiental Para Impactos Gerados por Sistemas Intensivos de Produção Animal*, São Paulo, 2010.
58. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), *Fontes de Energia*, São Paulo, S/d.
59. WWF, *Além de Grandes Hidrelétricas: Políticas para Fontes Renováveis de Energia no Brasil*, Rio de Janeiro, 2012.

### **Links/Sites**

1. [www.significados.com.br/energia](http://www.significados.com.br/energia), *Conceitos de Energia*, consultado em Junho de 2015.
2. <http://energiainteligenteufff.com/enquetes-e-discursos/energias-renovaveis>, Consultado em Agosto de 2016.
3. [www.graficos+do+consumo+mundial+de+energia](http://www.graficos+do+consumo+mundial+de+energia)

4. <http://search?q=consumo+de+energia/moz>
5. <http://brasilecola.uol.com.br/quimica/eletrolise-agua.htm:20/05/2017>
6. <http://brasilecola.uol.com.br/quimica/eletroliseagua.htm.,20/05/2017>
7. <http://www.emsintese.com.br/2009/urina-como-fonte-de-hidrogenio/20117.>

### 5.3. APÊNDICES

#### APÊNDICE 1: Guião de Determinação de parâmetros SV, ST, SF

##### Introdução

Existem vários métodos que podem ajudar na determinação da qualidade de produtos. O mais usado no caso da determinação da qualidade da água é o gravimétrico e visa conhecer a quantidade de matéria sólida (coliformes) que possa estar presente na água de consumo humano. Os resultados, pode ajudar a decidir se a água consumida é ou não potável.

##### Procedimento 1: Determinação de Sólidos Totais

1. Calcinou-se a cápsula de porcelana na mufla a 550°C por 1 Hora
2. Deixou-se resfriar em dessecador
3. Tarou-se e anotou-se o peso  $P_0$
4. Medu-se cerca de 5.00 gramas da amostra e secar na Mufla durante 30min a 80°C
5. Retirar a capsula e deixar resfriar em dessecador e pesar na balança
6. Transportar (usando luvas) a capsula para a estufa
7. Deixar na estufa a 550°C durante 6 horas até o peso constante
8. Retirar a capsula da estufa e deixar arrefecer em dessecador e medir novamente o peso.
9. Anotar o resultado final ( $P_1$ )

##### Procedimento 2: Determinação de Sólidos Fixos e Voláteis

1. Acondicionar os resíduos procedimento anterior na Mufla a 550°C;
  2. Manter a essa temperatura por aproximadamente 20 minutos;
  3. Retirar, com auxílio de uma pinça de Mohr, e deixar esfriar em dessecador;
  4. Pesar e anotar o  $P_2$ .
4. Medir cerca de 5.00 gramas da amostra e secar na Mufla durante 30min a 80°C

5. Fazer as diferenças e encontrar o valor de cada uma das grandezas (SF E SV)

### APÊNDICE 2: Fermentação das Amostras/preparação das soluções

MATERIAL	REAGENTES/SUBSTÂNCIAS
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Vidros de relógio</li> <li>▪ Copos de Bécker de 50mL</li> <li>▪ Copos de Bécker de 500mL</li> <li>▪ Conta-gotas</li> <li>▪ Varetas de vidro/madeira</li> <li>▪ Recipientes vazios de água mineral de:5 e 1.5 litros</li> <li>▪ Balança analítica</li> <li>▪ Espátulas</li> <li>▪ Cadinhos de porcelana</li> <li>▪ Papel de filtro</li> </ul>	<p>Água destilada/desionizada e excrementos suínos e avícola</p>
PROCEDIMENTOS	
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Mede-se 200g de excremento suíno/avícola/mistura de ambos</li> <li>▪ Transfe-se o conteúdo para dois copos de Bécker e adicione Água destilada para solubilizar</li> <li>▪ Transfire-se a mistura para o pequeno BD pré-concebido</li> <li>▪ Fecha-se completamente o BD.</li> <li>▪ No gasómetro do BD ponha cerca de 400mL de água desionizada e introduza um pedaço de papel indicador a sua escolha.</li> <li>▪ Fecha-se o gasómetro com a tampa que sai do BD</li> <li>▪ Isole as bocas do gasómetro e BD usando um material colante.</li> <li>▪ Leva-se o conjunto para uma zona protegida de animais e pessoas estranhas, mas insolado.</li> <li>▪ Monitora-se o processo e anote todas as alterações</li> <li>▪ Para facilitar a solubilização dos gases libertos, abra com cuidado um pouco o gasómetro e verás o gás a borbulhar.</li> <li>▪ Volte a fechar e isolar completamente o recipiente.</li> <li>▪ Interrompa o processo 10 dias depois.</li> <li>▪ Transfira as soluções dos gasómetros para os balões volumétricos previamente</li> </ul>	

preparados.

**Cuidado:** Evite inalar os odores libertos na fermentação.

**Note:** Repita os procedimentos para os outros excrementos. Lembre que para a mistura de excrementos deve pesar: 100g de cada um deles de modo a garantir que a concentração de suínos e aves seja igual nos dois casos.

### APÊNDICE 3: Teste de Acidez dos Excrementos e Soluções

MATERIAL	REAGENTES
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Vidros de relógio</li> <li>▪ Tubos de ensaio</li> <li>▪ Suportes de tubos</li> <li>▪ Conta-gotas</li> </ul>	Indicadores ácido-base
PROCEDIMENTOS	
<p><b>ANTES</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Solubiliza-se cerca (5,0g) de excremento em água destilada</li> <li>▪ Coloca-se a 5 a 10 gotas da solução preparada em um vidro de relógio</li> <li>▪ Coloca-se papel indicador</li> <li>▪ Anota-se o que observou</li> </ul> <p><b>DEPOIS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Rotula-se 3 tubos de ensaio e coloque-os no suporte</li> <li>▪ Coloque 5mL de cada uma das soluções em cada um deles</li> <li>▪ Introduz-se 1-3 gotas do indicador em cada tubo</li> <li>▪ Anota-se as observações e discuta comparativamente com as observações tiradas antes</li> </ul>	

### APÊNDICE 4: Titulação da Soluções

MATERIAL	REAGENTES
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Aparelho de titulação</li> <li>▪ Conta-gotas</li> <li>▪ Provetas graduadas</li> <li>▪ Pipetas volumétricas/graduadas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Soluções dos excrementos</li> <li>▪ Indicador ácido-base</li> </ul>
PROCEDIMENTOS	

- Introduce-se cerca de 20mL de uma das soluções (suíno, aves, mistura) num balão de Erlenmayer
- Introduce-se 3 gotas de Fenolftaleína ou outro indicador ácido-base
- Afere-se a bureta com solução padrão de NaHO a 0.1M
- Titula-se a solução e registre o volume gasto em cada caso
- Determina-se as concentrações e compare os resultados
- Discute-se os resultados obtidos
- Repita o procedimento 3 vezes

### APÊNDICE 5: Identificação de Iões

MATERIAL	REAGENTES
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Tubos De ensaio</li> <li>▪ Suportes para tubos</li> <li>▪ Conta-gotas</li> <li>▪ Pipetas gradadas/volumétricas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Soluções de excrementos</li> <li>▪ <math>\text{Pb}(\text{NO}_3)_2</math> a 0.01M, a 0.01M, <math>\text{Ba}(\text{OH})_2</math> sat e HCl A 6m.</li> </ul>
PROCEDIMENTOS	
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Prepara-se e rotula-se 12 tubos de ensaio</li> <li>▪ Introduce-SE em cada um deles cerca de 15 gotas das soluções preparadas (4 tubos para cada solução)</li> <li>▪ Introduce-SE cerca de 10 gotas da solução do reagente específico previamente preparada</li> <li>▪ Anota-se as observações e compare com o que a literatura recomenda</li> <li>▪ Discute-se a concordância ou discordância do que observou e o que a literatura recomenda.</li> </ul>	

### APÊNDICE 6: Electrólise de Soluções

MATERIAIS	REAGENTES
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Eléctrodos de Cobre</li> <li>▪ Eléctrodos de Alumínio</li> <li>▪ Eléctrodos de Zinco</li> <li>▪ Cronómetro</li> <li>▪ Tinas Hidropneumáticas</li> </ul>	

<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Copios de Bécker 500mL</li> <li>▪ Aparelho de Hoffmann/2 buretas</li> <li>▪ Conta-gotas/seringas</li> <li>▪ Provetas graduadas</li> <li>▪ Caixa com palitos de fosforo</li> <li>▪ Pilha de 9V</li> <li>▪ Termómetros</li> <li>▪ Fios condutores</li> <li>▪ Barómetro</li> <li>▪ Multímetro/Amperímetro/Voltímetro</li> </ul>	<p>Soluções de: Suínos, Aves e Mistura de suínos e Aves</p>
<b>PROCEDIMENTOS</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Faça a montagem de uma aparelhagem para electrólise ou use o aparelho de Hoffman</li> <li>▪ Conecte as terminais de recolha do Hidrogénio do aparelho às terminais da célula de Combustível</li> <li>▪ Apos certificar que esta tudo pronto, registre a temperatura da solução e feche o circuito e inicie a electrólise e accione o cronómetro para registar o tempo.</li> <li>▪ Registe a Intensidade da corrente que atravessa a solução (usando multímetro) a cada 2 minutos.</li> <li>▪ Observe o que acontece com a ventoinha da Célula e anote</li> <li>▪ A experiência termina quando a coluna da solução no aparelho/buretas atingir cerca de 10Cm ou a ventoinha da célula para de girar.</li> <li>▪ Depois de repousar por cerca de 10 minutos, meça as seguintes variáveis: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ a) Temperatura da solução</li> <li>▪ b) Altura da coluna da solução na bureta ou aparelho</li> <li>▪ c) Pressão barométrica no interior ou fora do laboratório.</li> </ul> </li> <li>▪ Repita este procedimento usando: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 1. Pilha convencional e eléctrodos: Cu (para todas as soluções)</li> <li>▪ 2. Painel solar (fora da sala) usando: Cu (para todas as soluções)</li> </ul> </li> <li>▪ Meça o volume do Gás Hidrogénio produzido em cada caso usando procedimentos apropriados</li> <li>▪ Compare os resultados em todos os casos (18 experimentos) e calcule os Rendimentos Farádicos (FR) para cada caso usando artifícios matemáticos</li> </ul>	

apropriados.

## APÊNDICE 7: RESULTADOS DOS TESTES ESTATÍSTICOS

### a) Testes de efeitos entre assuntos

Variável dependente: Rendimento

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
Modelo corrigido	23.581 <sup>a</sup>	2	11.791	13.067	.000
Interceptação	166.422	1	166.422	184.437	.000
Eléctrodo	23.581	2	11.791	13.067	.000
Erro	102.865	114	.902		
Total	292.869	117			
Total corrigido	126.447	116			

a. R Quadrado = .186 (R Quadrado Ajustado = .172)

### b) Análise univariada para tipo de resíduo

#### Factores entre assuntos

		Rótulo de valor	N
Tipo de solução	1	Suínos	39
	2	Aves	39
	3	Mistura	39

### Testes de igualdade de Variâncias (Levene<sup>a</sup>)

Variável dependente:

Rendimento

Z	df1	df2	Sig.
.131	2	114	.877

Testa a hipótese nula de que a variância de erro da variável dependente é igual entre grupos.

a. Design: Interceptação + Solução

### c) Testes de efeitos entre assuntos

Variável dependente: Rendimento

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
Modelo corrigido	1.246 <sup>a</sup>	2	.623	.567	.569
Interceptação	166.422	1	166.422	151.534	.000
Solução	1.246	2	.623	.567	.569
Erro	125.201	114	1.098		
Total	292.869	117			
Total corrigido	126.447	116			

a. R Quadrado = .010 (R Quadrado Ajustado = -.008)

### d) Comparações múltiplas

Variável dependente: Rendimento

	(I) Tipo de solução	(J) Tipo de solução	Diferença média (I-J)	Erro Padrão	Sig.	Intervalo de Confiança 95%	
						Limite inferior	Limite superior
Bonferroni	Suínos	Aves	-.1859	.23732	1.000	-.7625	.3907
		Mistura	-.2413	.23732	.934	-.8179	.3354
	Aves	Suínos	.1859	.23732	1.000	-.3907	.7625
		Mistura	-.0554	.23732	1.000	-.6320	.5213
	Mistura	Suínos	.2413	.23732	.934	-.3354	.8179
		Aves	.0554	.23732	1.000	-.5213	.6320

Com base em médias observadas.

O termo de erro é Quadrado Médio (Erro) = 1.098.

### Rendimento

	Tipo de solução	N	Subconjunto
			1
Duncan <sup>a</sup> <sup>b</sup>	Suínos	39	1.0503
	Aves	39	1.2362
	Mistura	39	1.2915
	Sig.		.343

São exibidas as médias para os grupos em subconjuntos homogêneos.

Com base em médias observadas.

O termo de erro é Quadrado Médio (Erro) = 1.098.

a. Usa o Tamanho de Amostra de Média Harmônica = 39.000.

b. Alfa = ,05.

### e) Análise univariada para Interação entre factores

#### Factores entre assuntos

		Rótulo de valor	N
		Cobre	39
Tipo de solução	1	Suínos	39
	2	Aves	39
	3	Mistura	39

### f) Comparações de pares para tipo de resíduo

Variável dependente: Rendimento

(I) Tipo de solução	(J) Tipo de solução	Diferença média (I-J)	Erro Padrão	Sig. <sup>a</sup>	95% Intervalo de Confiança para Diferença <sup>a</sup>	
					Limite inferior	Limite superior
Suínos	Aves	-.186	.219	1.000	-.719	.347
	Mistura	-.241	.219	.819	-.774	.291
Aves	Suínos	.186	.219	1.000	-.347	.719
	Mistura	-.055	.219	1.000	-.588	.477
Mistura	Suínos	.241	.219	.819	-.291	.774

Aves	.055	.219	1.000	-.477	.588
------	------	------	-------	-------	------

Baseado em médias marginais estimadas

a. Ajuste para diversas comparações: Bonferroni.

### g) Interação Eléctrodo \* Tipo de solução

Variável dependente: Rendimento

Tipo de Eléctrodo	Tipo de solução	Média	Erro Padrão	Intervalo de Confiança 95%	
				Limite inferior	Limite superior
Cobre	Suínos	.477	.268	-.055	1.009
	Aves	.836	.268	.304	1.368
	Mistura	.920	.268	.388	1.452

#### g.1) Correlações entre excrementos

		Suínos	Aves	Misturas
rô de Spearman	Coeficiente de Correlação	1.000	.906**	.938**
	Suínos Sig. (2 extremidades)	.	.000	.000
	N	39	39	39
	Coeficiente de Correlação	.906**	1.000	.981**
	Aves Sig. (2 extremidades)	.000	.	.000
	N	39	39	39
Misturas	Coeficiente de Correlação	.938**	.981**	1.000
	Suínos Sig. (2 extremidades)	.000	.000	.
	N	39	39	39

\*\* . A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).