
CURSO DE MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISCIPLINA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS II
2º Ciclo de estudos

Tema: *Hidrogénio: Produção e Armazenamento*
Capítulo: *Hidretos químicos*

Sessão laboratorial

PRODUÇÃO E ARMAZENAMENTO DE HIDROGÉNIO MOLECULAR
A PARTIR DA HIDRÓLISE CATALISADA
DE BORO-HIDRETO DE SÓDIO:
ALIMENTAÇÃO DO GÁS PRODUZIDO COMO COMBUSTÍVEL AO *MICROBORO BUS* -
PROTÓTIPO DIDÁCTICO DEMONSTRATIVO COM PILHA DE COMBUSTÍVEL *PEM*

Maria Josefina Figueira Ferreira
(Assistente Convidada)

Alexandra Maria Pinheiro da Silva Ferreira Rodrigues Pinto
(Professora Associada)

Ano lectivo 2012/2013

1. Objectivos

Com esta sessão laboratorial pretende-se realizar ensaios, à temperatura controlada de 45°C, de produção local (com simultâneo armazenamento) de hidrogénio molecular (H₂) a partir da reacção de hidrólise catalisada de borohidreto de sódio (NaBH₄).

Pretende-se determinar a taxa de produção de hidrogénio, rendimento da reacção e tempos de indução. Os resultados obtidos deverão ser comparados, sempre que possível, com os publicados na literatura da especialidade.

O hidrogénio produzido, como combustível, será alimentado a uma pilha de combustível do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*), inserida num protótipo demonstrativo com fins didáticos: o *MicroBoro Bus*.

2. Introdução

O hidrogénio (H) é o elemento mais abundante do Universo. Sendo um átomo muito reactivo, encontra-se sempre associado a outros elementos. Quando ligado entre si, H-H, ou seja, na sua forma molecular (H₂), tem elevadíssimo potencial energético (12,24×10⁴ kJ/kg, valor superior ao carvão, petróleo bruto e gás natural^[1]).

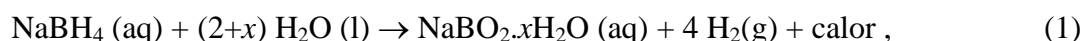
Nos nossos dias, as questões ambientais, associadas a novos desafios em termos energéticos (que se traduz por uma transição para fontes de energia renováveis e menos poluentes), impõem ao H₂ o papel de alternativa a utilização desmedida do petróleo e gás natural. Fala-se, pois, da *economia* do hidrogénio^[2,3].

O hidrogénio molecular é um *vector* energético, e, tal como a electricidade, não é uma *fonte* de energia. Assim sendo, o H₂ armazena e dispõe energia (potencial química) para ser usada, e como não se encontra directamente disponível na natureza, tem de ser produzido a partir de compostos que contenham hidrogénio na sua constituição química. O H₂ pode ser produzido recorrendo a diversas fontes, incluindo os combustíveis fósseis, tais como o carvão e o gás natural; nuclear; biomassa e também por recurso a outras tecnologias de produção de hidrogénio a partir de outras fontes de energia renováveis tais como a eólica, solar, geotérmica, marés e hídrica. Especial importância deve ser dada à produção de H₂ a partir da água por processos ditos “não-biológicos” tais como os térmicos, termoquímicos, electrólise ou fotoelectrólise, dada a abundância deste recurso natural no nosso planeta (rios e oceanos). A produção biológica de H₂ encontra-se actualmente em franco desenvolvimento. Por este processo último, o H₂ é gerado através da fermentação de compostos orgânicos ou através de fotoprodução por microorganismos^[4]. Em suma, ambiciona-se produzir H₂ *renovável* criando um ciclo de produção de energia totalmente limpo e capaz de satisfazer as crescentes necessidades energéticas do Homem.

O grande desafio actual, para implementar o hidrogénio molecular como primeira opção de vector energético limpo, reside sobretudo no seu armazenamento. De facto a baixa densidade volumétrica do H₂ em relação à da gasolina e outros combustíveis líquidos, representa um grande desafio à investigação. Procura-se novos conceitos de armazenamento de H₂ que possam ultrapassar as barreiras técnicas dos métodos actualmente consagrados, mas despendiosos, tais como a compressão e a liquefação^[3]. Neste sentido, os hidretos metálicos e químicos apresentam-se como uma boa alternativa^[3].

Os hidretos químicos, nomeadamente os borohidretos, são muito estudados como meio de produção e armazenamento de hidrogénio. Particular destaque é dado ao borohidreto do

sódio ou tetrahidroborato de sódio, NaBH_4 . Este composto, rico em hidrogénio, é reconhecido como vector energético desde o trabalho pioneiro de Schlesinger e co-autores no início da década de 50 do século passado^[5]. Na última década, o NaBH_4 tem atraído o interesse dos investigadores devido ao facto de poder ser usado como vector de hidrogénio (isto é, como fonte de hidrogénio) e também como vector de energia (oxidação directa, com produção de 8 electrões) nas células de combustível^[6]. O seu potencial de contentorização de hidrogénio, aquando em estado sólido, é de 10.8 wt.% (designado por densidade gravimétrica de hidrogénio). No entanto, a hidrólise deste composto permite gerar uma quantidade de H_2 superior à contida no hidreto, de acordo com a seguinte equação química:



em que x representa um factor de hidratação.

À temperatura ambiente, apenas uma pequena percentagem da quantidade teórica de hidrogénio disponível é libertada de acordo com a reacção (1). Contudo, a eficiência da reacção de hidrólise entre o NaBH_4 e a água (em termos de rendimento, velocidade de produção de H_2 e tempos de indução), pode ser significativamente aumentada pela utilização de catalisadores. Estes, normalmente contendo metais de transição, nobres (Pt, Ru, Rh, etc) ou não (Co, Ni, etc), quando em contacto com o NaBH_4 sólido ou em solução aquosa (estabilizada pela dissolução de uma base, por exemplo NaOH, que inibe a geração espontânea de hidrogénio molecular), permitem gerar H_2 a uma velocidade controlada^[7].

A reacção (1) depende da temperatura e do pH da solução; quando realizada a partir de soluções aquosas de NaBH_4 estabilizadas, a quantidade de inibidor a adicionar vai depender da quantidade de borohidreto a estabilizar (tendo em conta o tempo de vida médio da solução, para as condições requeridas^[8]).

Na presente sessão laboratorial será testado um catalisador bimetálico de níquel-rutênio (Ni-Ru, $\rho_{\text{cat}} = 3.17 \text{ g/cm}^3$), não suportado, em forma de pó, novo e reusado 9 vezes, e com elevada actividade para a produção de H_2 a partir da hidrólise do borohidreto de sódio (sintetizado no LNEG, novembro 2012);

Alguns estudos já efetuados com o catalisador de níquel-rutênio^[9-13] referem a possibilidade de produção de H_2 seguida de contentorização no próprio reactor. Seguindo a mesma linha de estudo, o catalisador Ni-Ru selecionado para o presente estudo, será integrado em reactor laboratorial metálico (de aço inox) e serão exploradas vias de produção de H_2 , a partir do borohidreto de sódio, passíveis de aplicação directa em pilhas ou células de combustível do tipo PEM (dispositivo onde a energia potencial química do H_2 – extraída pela reacção de oxi-redução do H_2 e do O_2 , respectivamente, que ocorre junto da *MEA* ou *membrane electrode assembly* – é directamente convertida em energia eléctrica, formando-se apenas vapor de água como subproduto^[14]). Este tipo de células de combustível requer hidrogénio molecular de alta pureza e humidificado. Crê-se, pois, que este tipo de solução poderá ter interesse em aplicações portáteis. Contudo, valerá a pena referir que será necessário ultrapassar ainda algumas barreiras tecnológicas importantes, com sejam: novos processos de síntese de NaBH_4 menos custosos energeticamente e que por tal possibilitem reduzirem o preço/kg deste hidreto químico; reutilização e durabilidade de catalisadores adequados e altamente eficientes; e que seja igualmente possível reciclar, também eficientemente, o produto reacional ($\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e outros óxidos de boro).

3. Procedimento experimental

A Figura 1 representa uma fotografia da instalação experimental, situada no Laboratório E206 “CEFT – Energia e Reologia”, do DEQ-FEUP.

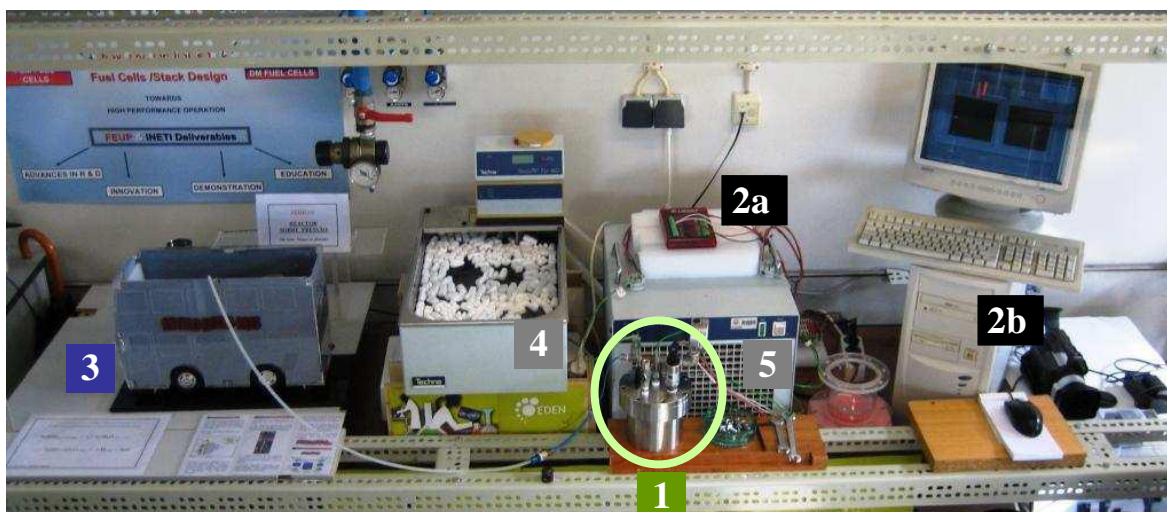


Figura 1. Fotografia da instalação experimental.

1 – reactor ‘batch’; 2a e 2b – sistema de aquisição de dados por computador; 3 – ‘Micro-boro bus’; 4 – banho termostático e 5 – unidade de refrigeração.

O reator, de funcionamento por partidas (ou *batch*, do inglês), foi construído em aço inox 316L, sem soldaduras, com sistema de vedação axial (por esmagamento do o-ring após aperto com oito parafusos posicionados na tampa do reator e equidistantes) e com uma espessura de parede de 10 mm (para evitar a fragilização do metal por difusão do H_2 , do inglês *hydrogen embrittlement*). A tampa do reator alberga dois medidores de pressão relativa (um manómetro de Bourdon e uma sonda de pressão, que permitem medir a pressão do gás no interior do reator), dois termopares do tipo k (que permitem monitorizar a temperatura no interior do reator a duas cotas distintas, uma junto do topo e outra mais próxima do *core* da reacção, portanto junto da base), uma válvula de esfera para injeção da solução e uma válvula de agulha de passo fino para saída do gás (H_2). Esta última válvula encontra-se ligada, por meio de um tubo, a uma célula de combustível do tipo PEM, posicionada no interior do *MicroBoro Bus* (vide nº3 da Fig.1).

Foram também fabricadas duas peças adicionais, em aço inox 316L, designadas por *peças de enchimento*, que permitem variar o volume interno do reator, disponível para o H_2 – vide Figura 2. As peças, maciças, uma com fundo plano e outra com fundo cónico, foram construídas com acabamento polido e ajustamento com folga (isto é, o corpo do reservatório funciona como FURO e a peça de enchimento cilíndrica como VEIO). Assim, as peças de enchimento podem entrar/sair do contentor *mãe* com relativa facilidade (isto se for respeitada a tolerância de ajustamento aquando do fabrico das peças) e, com isso, ter-se disponíveis diferentes reactores *batch*, em termos de volume interno e geometria de base. Esta facilidade de projecto permite pois estudar a influência da pressão na reacção de hidrólise do $NaBH_4$, traduzida pela eq. (1).



Figura 2. Fotografia do reactor *mãe* com duas peças de enchimento, usadas para variar o volume interno disponível para o gás e a geometria de base (cónica ou plana) nos estudos da hidrólise catalítica de borohidreto de sódio sólido ou em solução estabilizada.

A Figura 3 representa um esquema, em corte longitudinal, do reactor *mãe* RG (Fig3. a) e de outros dois reactores adicionais, RM e RP (Fig3. b e c, respectivamente), conseguidos por duas das combinações possíveis das peças de enchimento (trata-se das combinações mais usadas em estudos recentes^[10-13]). O volume disponível em cada um dos reactores apresentados, RG, RM e RP, é, respectivamente, 646 mL, 369 mL e 229 mL.

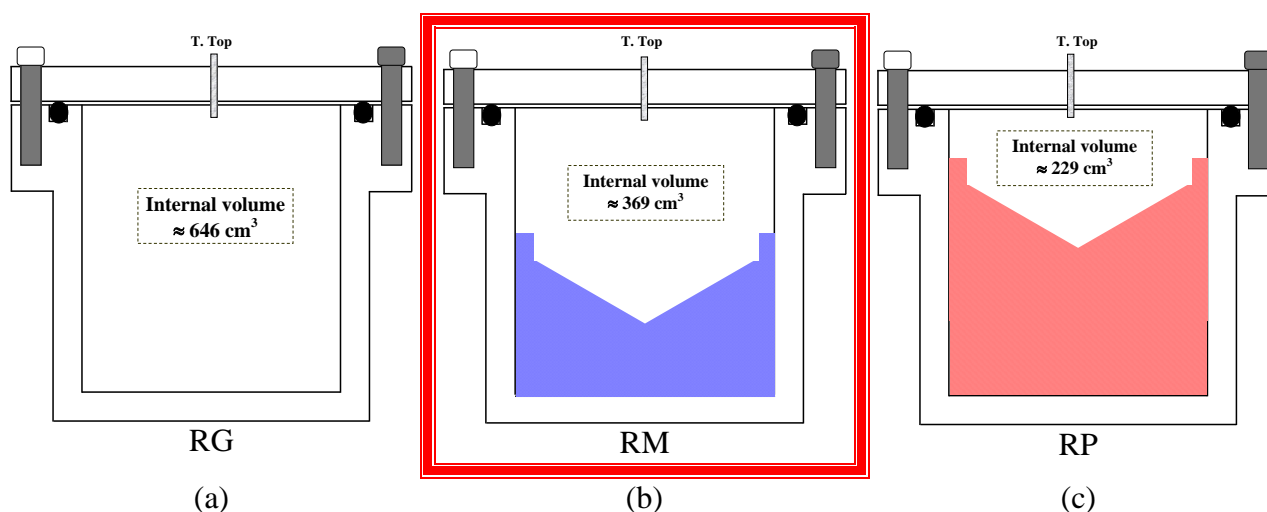


Figura 3. Vista esquemática (em corte) do interior dos reactores: (a) RG/0.646 L com fundo plano, (b) RM/0.369 L e (c) RP/0.229 L, ambos de fundo cónico.

Na presente sessão laboratorial será usado apenas o reactor RM, com volume interno de 369 mL e com fundo cónico (vide Fig3. b, assinalada com caixilho a vermelho).

O H₂ gerado no decurso das experiências e, após produção, armazenado no próprio reactor, pode ser usado sob demanda. Nesse sentido, após cada experiência, é sugerido aos alunos alimentarem a célula de combustível que se encontra no interior do protótipo didático

MicroBoro Bus ^[15], pousado sobre uma plataforma – vide Figura 4 (o H₂ alimentado ao ânodo da pilha e o oxigénio do ar alimentado ao cátodo, este último por convecção natural, geram energia suficiente para fazer rodar as rodas do veículo).

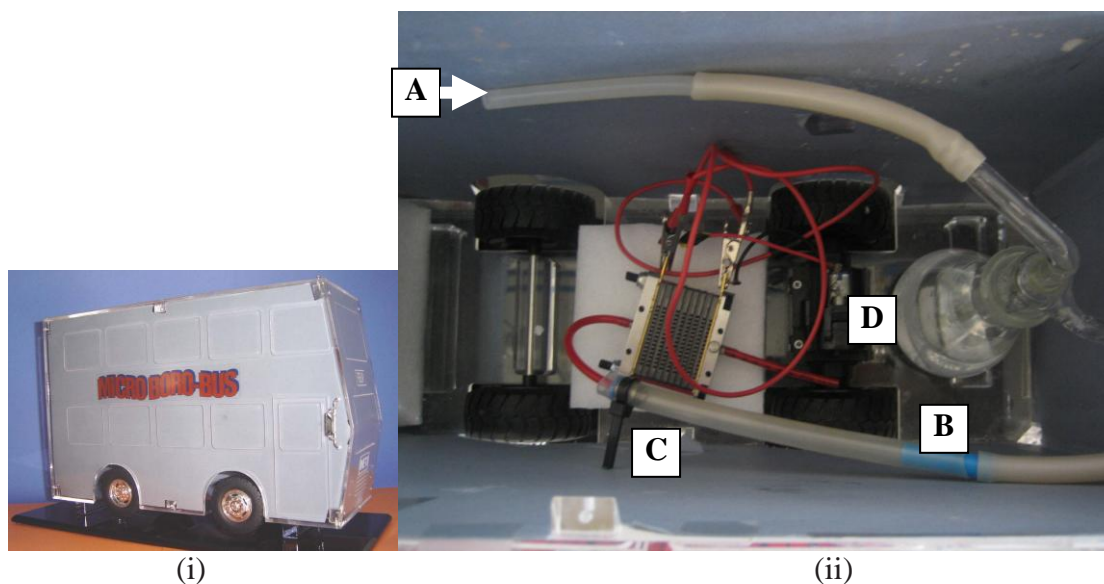


Figura 4. (i) Fotografia do autocarro *MicroBoro Bus* em acrílico contendo o sistema (ii) de alimentação de H₂ à célula de combustível: A - ligação por tudo vinda do reactor *batch*, B - frasco lavador (humidifica o H₂), C – pilha de combustível tipo PEM e D – motor eléctrico.

3.1. Série de experiências A - *alkaline NaBH₄ hydrolysis*

“Hidrólise de NaBH₄ em solução estabilizada com a presença de inibidor: concentração 10 wt% NaBH₄ e 7wt% NaOH, com alimentação singular de *fuel*, para três diferentes concentrações de catalisador (mNi-Ru/mNaBH₄=0,10; 0,20 e 0,40 g/g)”

[Turno 1, 13:30-14:30 - Grupos 1, 2 e 3]

Na realização desta série de experiências irá usar-se o borohidreto de sódio (MERCK, No. 1.06371.0100, com 96% de pureza e anidro, em pó) em solução estabilizada por um inibidor: o hidróxido de sódio (EKA, No. 1310.73.2, com 98% de pureza, em *pellets*). Assim, a reacção de hidrólise dar-se-á com excesso de água, na presença do catalisador bimetálico de Ni-Ru, 9 vezes reusado. Pretende-se estudar apenas uma alimentação singular, à temperatura controlada de 45 °C, para cada relação mNi-Ru/mNaBH₄.

a) Preparar 100 g de uma solução aquosa com 10% NaBH₄ e 7% NaOH (percentagens mássicas). Efectuar a medição das massas de NaBH₄ e NaOH numa balança analítica, com a ajuda de um vidro de relógio e uma espátula.

b) Determinar a massa volúmica da solução final por recurso à picnometria para líquidos (à temperatura ambiente). Posteriormente, calcular a massa de NaBH₄ que se encontra presente em 5 mL de solução.

c) Medir, numa balança analítica, com a ajuda de um vidro de relógio e uma espátula, uma quantidade de catalisador de Ni-Ru correspondente à relação: massa de catalisador/ massa de $\text{NaBH}_4 = 0,1; 0,2$ e $0,4$ g/g (a massa de NaBH_4 é a correspondente a 5 mL de solução).

d) Depositar no interior/base do reactor *batch* RM (369 cm^3) o catalisador e, em seguida, fechar o reactor, esmagando o o-ring (vedação) por aperto, em cruz, dos parafusos. Depois, colocar o reator no banho termostático para controlo da temperatura da reacção.

e) Ligar o computador e o programa “aquihidro” escrito em LabVIEW (ver Apendice A).

f) Com a ajuda de uma seringa, medir o volume de 5 mL de solução.

(Nota: Sugere-se medir a massa de solução correspondente a injectar. Para isso, numa balança analítica, medir a massa do conjunto seringa+agulha+solução, antes e após a injeção da solução no reactor. Com este procedimento, é conhecido, com rigor, a quantidade de solução efectivamente injectada, e portanto, a massa de NaBH_4 .)

g) Efectuar a injeção de solução no reactor por meio da válvula de esfera (entrada); fechar de imediato a válvula e activar o programa de aquisição de dados, gravando os dados em ficheiro próprio (ver Apendice A).

h) Após o término da reacção (quando se atingir o “plateau”), desligar o sistema de aquisição de dados. Em seguida, alimentar o H_2 produzido (e simultaneamente contentorizado) à pilha de combustível do *MicroBoro Bus*.

3.2. Série de experiências B - *alkaline NaBH₄ hydrolysis*

“Hidrólise de NaBH_4 para três diferentes soluções estabilizadas de *fuel* (5wt%, 10wt% e 15wt% de NaBH_4) com a presença de inibidor (7wt% NaOH), em alimentação singular, para a relação $m_{\text{Ni-Ru}}/m_{\text{NaBH}_4} = 0,20$ g/g”

[Turno 2, 15:00-16:00 - Grupos 4, 5 e 6]

Na realização desta série de experiências irá usar-se o borohidreto de sódio (MERCK, No. 1.06371.0100, com 96% de pureza e anidro, em pó) em solução estabilizada por um inibidor: o hidróxido de sódio (EKA, No. 1310.73.2, com 98% de pureza, em *pellets*). Assim, a reacção de hidrólise dar-se-á com excesso de água, na presença do catalisador bimetálico de Ni-Ru novo. Pretende-se estudar apenas uma alimentação singular, à temperatura controlada de $45 \text{ }^\circ\text{C}$.

a) Preparar 10 g de três diferentes soluções aquosas de *fuel* com:

i) 5% NaBH_4 e 7% NaOH (percentagens mássicas);

ii) 10% NaBH_4 e 7% NaOH (percentagens mássicas);

iii) 15% NaBH_4 e 7% NaOH (percentagens mássicas);

Efetuar a medição das massas de NaBH_4 e NaOH numa balança analítica, com a ajuda de um vidro de relógio e uma espátula.

b) Determinar a massa volúmica de cada solução final, por recurso à picnometria para líquidos (à temperatura ambiente). Posteriormente, calcular a massa de NaBH_4 que se

encontra presente em 5 mL de solução reagente (portanto, em cada uma das três soluções reagentes preparadas).

c) Medir, numa balança analítica, com a ajuda de um vidro de relógio e uma espátula, uma quantidade de catalisador de Ni-Ru correspondente à relação: massa de catalisador/ massa de $\text{NaBH}_4 = 0,2 \text{ g/g}$ (a massa de NaBH_4 é a correspondente a 5 mL da solução reagente).

d) Depositar no interior/base do reator *batch* RM (369 cm^3) o catalisador e, em seguida, fechar o reator, esmagando o o-ring (vedação) por aperto, em cruz, dos parafusos. Depois, colocar o reator no banho termostático para controlo da temperatura da reação.

e) Ligar o computador e o programa “aquihidro” escrito em LabVIEW (ver Apêndice A).

f) Com a ajuda de uma seringa, medir o volume de 5 mL de solução.

(Nota: Sugere-se medir a massa de solução correspondente a injetar. Para isso, numa balança analítica, medir a massa do conjunto seringa+agulha+solução, antes e após a injeção da solução no reator. Com este procedimento, é conhecido, com rigor, a quantidade de solução efetivamente injetada, e portanto, a massa de NaBH_4 .)

g) Efetuar a injeção de solução no reator por meio da válvula de esfera (entrada); fechar de imediato a válvula e ativar o programa de aquisição de dados, gravando os dados em ficheiro próprio (ver Apêndice A).

h) Após o término da reação (quando se atingir o “plateau”), desligar o sistema de aquisição de dados. Em seguida, alimentar o H_2 produzido (e simultaneamente contendorizado) à pilha de combustível do *MicroBoro Bus*.

3.3. Série de experiências C - *alkaline NaBH₄ hydrolysis*

“Hidrólise de NaBH_4 em solução estabilizada com a presença de inibidor (10wt% de NaBH_4 e 7wt% NaOH), com alimentações sucessivas”

[Turno 3, 16:30-17:30 - Grupos 7 e 8]

Na realização desta série de experiências irá usar-se o borohidreto de sódio (MERCK, No. 1.06371.0100, com 96% de pureza e anidro, em pó) em solução estabilizada por um inibidor: o hidróxido de sódio (EKA, No. 1310.73.2, com 98% de pureza, em *pellets*). Assim, a reação de hidrólise dar-se-á com excesso de água, na presença do catalisador bimetálico Ni-Ru novos. Pretende-se estudar **duas** alimentações sucessivas, à temperatura controlada de 45 °C. Note-se que a quantidade de catalisador permanece constante, sendo a mesma para as duas cargas de *fuel*. Deve proceder-se do seguinte modo:

a) Preparar 100 g de uma solução aquosa com 10% NaBH_4 e 7% NaOH (percentagens mássicas). Efetuar a medição das massas de NaBH_4 e NaOH numa balança analítica, com a ajuda de um vidro de relógio e uma espátula.

- b) Determinar a massa volúmica da solução final por recurso à picnometria para líquidos (à temperatura ambiente). Posteriormente, calcular a massa de NaBH_4 que se encontra presente em 5 mL de solução (este será o volume a usar nas injeções sucessivas de *fuel*).
- c) Medir, numa balança analítica, com a ajuda de um vidro de relógio e uma espátula, uma quantidade de catalisador de Ni-Ru correspondente à relação: **massa de catalisador/ massa de $\text{NaBH}_4 = 0,2 \text{ g/g}$** (a massa de NaBH_4 é a correspondente a 5 mL de solução).
- d) Depositar no interior/base do reator *batch* RM (369 cm^3) o catalisador e, em seguida, fechar o reator, esmagando o o-ring (vedação) por aperto, em cruz, dos parafusos. Depois, colocar o reator no banho termostático para controlo da temperatura da reação.
- e) Ligar o computador e o programa “aquihidro” escrito em LabVIEW (ver Apêndice A).
- f) Com a ajuda de uma seringa, medir o volume de 5 mL de solução.
(Nota: Sugere-se medir a massa de solução correspondente a injetar. Para isso, numa balança analítica, medir a massa do conjunto seringa+agulha+solução, antes e após a injeção da solução no reator. Com este procedimento, é conhecido, com rigor, a quantidade de solução efetivamente injetada, e portanto, de NaBH_4 a reagir.)
- g) Efetuar a injeção de solução no reator por meio da válvula de esfera (entrada); fechar de imediato a válvula e ativar o programa de aquisição de dados, gravando os dados em ficheiro próprio (ver Apêndice A).
- h) Após o término da reação (quando se atingir o “plateau”), desligar o sistema de aquisição de dados. Em seguida, alimentar o H_2 produzido (e simultaneamente contentorizado) à pilha de combustível do *MicroBoro Bus*.
- i) Repetir os passos de f) a h) para a segunda injeção sucessiva de solução.

4. Apresentação dos resultados

4.1. Para cada ensaio experimental:

- i) Representar graficamente a pressão em função do tempo;
- ii) Recorrendo à equação dos gases ideais (válida para H_2 até 100 bar), determinar a pressão (final) teórica;
- iii) Determinar o rendimento da reação;
- iv) Estimar a taxa de produção de H_2 (pelo declive da recta na zona linear, dP/dt);
- v) Por inspeção gráfica, indicar o tempo de indução (considere como o tempo necessário para se atingir 0.5 bar de pressão);
- vi) Calcular a densidade gravimétrica de H_2 .

4.2. Comparar os resultados obtidos, nas três séries de trabalhos experimentais mencionadas anteriormente, com os publicados em revistas científicas da especialidade.

4.3. Comentar possíveis diferenças (em termos de velocidade de reação, tempo de indução e rendimento) entre o tipo de hidrólise estudada (com x em excesso) e uma equivalente que utilize quantidades estequiométricas de água (considere $x=0$ e $x=2$), para a produção/contentorização de H_2 em sistema reacional por partidas. Sugere-se a consulta de trabalhos publicados em revistas científicas da especialidade (por exemplo, referências [9] a [13]).

4.4. Comentar a aplicabilidade efetiva da hidrólise catalisada de $NaBH_4$ para a produção/contentorização de H_2 em sistema reacional por partidas. Apresentar sugestões fundamentadas.

5. Referências bibliográficas

- [1] C. M. Kaufman, B. Sen, Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of acids and transition metals and their salts, *J. Chem. Soc. Dalton* 2 (1985) 307-313.
- [2] V.A. Goltsov, T.N., Veziroglu, *Int. J. of Hydrogen Energy* 26 (2001) 909-915.
- [3] A.M.F.R. Pinto, A economia do hidrogénio: principais barreiras a ultrapassar, *Dossier Energia, Engenharia Química – Indústria, Ciência e Tecnologia*, 6 (2006) 42-47.
- [4] P.Tamagnini, E. Leitão, P. Oliveira, Biohidrogénio: produção de H_2 utilizando cianobactérias, *Boletim de Biotecnologia* (2009) 3-6.
- [5] H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt, J.R. Gilbreath, H.E. Hoeskstra, K. Hyde, Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 215-219.
- [6] U.B. Demirci, P. Miele, Sodium tetrahydroborate as energy/hydrogen carrier, its history, *C. R. Chimie* 12 (2009) 943-945.
- [7] B.H. Liu, Z.P. Li, A review: hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction, *J. Power Sources* 187 (2009) 527-534.
- [8] M. M. Kreevoy, R. W. Jacobson, The rate of decomposition of sodium borohydride in basic aqueous solutions, *Ventron Alembic* 15 (1979) 2-3.
- [9] A.M.F.R. Pinto, D.S. Falcão, R.A. Silva, C.M. Rangel, Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1341-1347.
- [10] M.J.F. Ferreira, V.R. Fernandes, C.M. Rangel, L. Gales, A.M.F.R. Pinto, Successive loadings of reactant in the hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors, *J. of New Mat for Electrochemical Systems* 12 (2009) 153-159.
- [11] M.J.F. Ferreira, L. Gales, V.R. Fernandes, C.M. Rangel, A.M.F.R. Pinto, Alkali free hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen generation under pressure, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 9869-9878.
- [12] A.M.F.R. Pinto, M.J.F. Ferreira, V.R. Fernandes, C.M. Rangel, Durability and reutilization capabilities of a Ni-Ru catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors, *Catalysis Today* 170-1 (2011) 40-49.

- [13] M.J.F. Ferreira, C.M. Rangel, A.M.F.R. Pinto, Water handling challenge on hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 6985-6994.
- [14] J.-C. Lin, H.R. Kunz, J.M. Fenton, S.S. Fenton, The fuel cell – an ideal ChE undergraduate experiment, *Chem. Engineering Education* (2004) 38-47.
- [15] C.M. Rangel, R.A. Silva, A.M.F.R. Pinto, Fuel cells and on-demand hydrogen production: didactic demonstration prototype. *Proceedings of the International Conference in Power Engineering and Electric Drives*, ISBN: 978-1-4244-0894-8, doi:10.1109/POWERENG.2007.4380191, Eds. L.S. Martins and P. Santos, Setúbal, Portugal, September 12-14, 2007, paper 237.

APÊNDICE A – Descrição e modo operatório do sistema de aquisição de dados

A unidade experimental está equipada com dois sensores de temperatura (termopares do tipo k), localizados em pontos específicos na tampa do reactor, e também de um sensor de pressão relativa:

Sensor 1 – monitoriza a temperatura no seio da reacção (para os reactores RG e RM) ou a temperatura ambiente para o reactor RP (Tbase);

Sensor 2 – monitoriza a pressão experimental (relativa) no interior do reactor (Pexp);

Sensor 3 - monitoriza a temperatura junto do topo do reactor (Ttop);

Os termopares e a sonda de pressão estão ligados a canais específicos para entradas analógicas, situados na placa terminadora. Esses canais são a porta de entrada do sinal físico proveniente dos termopares (sinal gerado pelo acoplamento galvânico de duas ligas metálicas de constituição diferente, proporcional à variação da temperatura) e da sonda de pressão. Este sinal é conduzido através de um cabo específico à placa de aquisição de dados do PC, a qual converte o sinal analógico em digital. O sinal digital é lido por intermédio de um programa elaborado em linguagem gráfica LabVIEW.

Como proceder:

- ◆ Abrir o programa “aquihidro.vi” situado no ambiente de trabalho do PC;
- ◆ Mudar o nome do ficheiro de gravação, alterando a componente C:\ ERII2013\xls;
- ◆ Premir ⇒ (RUN) para correr o programa;
- ◆ Premir para iniciar ou parar a gravação;
- ◆ Premir para parar o programa.

O ficheiro, quando gravado no formato xls, abre directamente no Excel. Uma folha de cálculo típica apresenta 4 colunas, sendo as colunas 1, 2, 3 e 4, o tempo, a temperatura no seio da reacção (Tbase), a pressão relativa no interior do reactor (Pexp) e a temperatura junto do topo do reactor (Ttop), respectivamente.

(Nota: o tempo é medido em segundos, a temperatura em graus Celsius e a pressão em bar.)