

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

VARIAÇÃO DA TAXA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELOS CATALISADORES ZnO e CuO NA ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA

AUTORES:

Leonardo dos Santos Bach, Samara Letiéle dos Santos, Tania Maria Basegio, Annelise Kopp Alves

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

VARIAÇÃO DA TAXA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELOS CATALISADORES ZnO e CuO NA ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA

Resumo

O hidrogênio é uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis e um método eficaz de armazenamento de energia devido à sua alta densidade de energia gravimétrica. Além disso, seu único subproduto é a água, tornando-o um dos combustíveis mais sustentáveis, especialmente quando a energia para sua produção vem de fontes renováveis. Atualmente, a eletrólise da água é o método predominante para a produção de hidrogênio, envolvendo a reação de evolução de hidrogênio no cátodo e a reação de evolução de oxigênio no ânodo. Um dos maiores desafios para a utilização do hidrogênio é que a sua eficiência de produção esteja de acordo a sua demanda comercial. Este trabalho analisa o impacto dos óxidos de zinco (ZnO) e cobre (CuO) como catalisadores na eletrólise alcalina da água. Os óxidos foram obtidos por síntese por combustão e caracterizados por Espectrometria de Reflectância Difusa (ERD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX). Após a deposição dos óxidos em vidros condutores FTO, utilizando o método de revestimento por imersão, a produção de hidrogênio foi realizada com um Voltâmetro de Hofmann, empregando uma solução aquosa de 10% de hidróxido de potássio (KOH) e uma tensão de 5 V. Os resultados mostram que o óxido de cobre (CuO) é mais eficiente que o óxido de zinco (ZnO), apresentando uma taxa de produção de hidrogênio 47,3% superior à do controle. O ZnO também mostrou uma melhoria significativa, com uma taxa 26,9% maior em comparação ao controle, mas o CuO foi mais eficaz na otimização da produção de hidrogênio.

Palavras-chave: hidrogênio, catalisadores, eletrólise alcalina da água, óxido de Zinco (ZnO), óxidos de Cobre (CuO), hidróxido de potássio (KOH), voltâmetro de Hofmann

Abstract

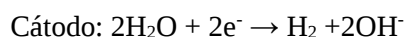
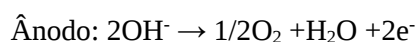
Hydrogen is a promising alternative to fossil fuels and an effective method of energy storage due to its high gravimetric energy density. Additionally, its only byproduct is water, making it one of the most sustainable fuels, especially when the energy for its production comes from renewable sources. Currently, water electrolysis is the predominant method for hydrogen production, involving the hydrogen evolution reaction at the cathode and the oxygen evolution reaction at the anode. One of the major challenges for the utilization of hydrogen is ensuring that its production efficiency aligns with commercial demand. This work analyzes the impact of zinc oxide (ZnO) and copper oxide (CuO) as catalysts in alkaline water electrolysis. The oxides were obtained via combustion synthesis and characterized by Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), Scanning Electron Microscopy (SEM), and X-ray Diffraction (XRD). After depositing the oxides onto FTO conductive glasses using the dip-coating method, hydrogen was produced using a Hofmann voltameter, employing a 10% aqueous potassium hydroxide (KOH) solution and a voltage of 5 V. The results show that copper oxide (CuO) is more efficient than zinc oxide (ZnO), demonstrating a hydrogen production rate 47.3% higher than the control. ZnO also showed significant improvement, with a rate 26.9% higher compared to the control, but CuO was more effective in optimizing hydrogen production.

Keywords: hydrogen, catalysts, alkaline water electrolysis, zinc oxide (ZnO), copper oxide (CuO), potassium hydroxide (KOH), Hofmann voltameter

Introdução

O hidrogênio é uma substância amplamente utilizada na indústria para diversas aplicações e possui um grande potencial como vetor de energia no futuro, especialmente para substituir combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural (CAVALIERE, 2023). Ele é um elemento-chave na transição energética devido à sua alta densidade de energia gravimétrica (ZOHURI, 2019; CAMARGO, 2021). Além disso, quando utilizado como combustível, o único subproduto é a água, o que o torna um dos combustíveis mais sustentáveis ambientalmente, particularmente se a energia usada para sua produção vier de fontes renováveis.

Atualmente, a eletrólise da água é um dos métodos mais comuns para a produção de hidrogênio, com a eletrólise alcalina sendo a abordagem predominante (CAVALIERE, 2023). Neste método, a água doce é combinada com o eletrólito hidróxido de potássio (KOH). O processo de eletrólise é realizado utilizando dois eletrodos condutores imersos no eletrólito (ver Fig. 1). Quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos, ocorrem reações de oxidação no ânodo e reações de redução no cátodo. O ânodo, conectado ao polo positivo da fonte, sofre a reação de oxidação, enquanto o cátodo, conectado ao polo negativo, realiza a reação de redução. No cátodo, ocorre a evolução do hidrogênio, produzindo hidrogênio em uma proporção de 2:1 em relação ao oxigênio gerado no ânodo. O processo geral da eletrólise alcalina da água pode ser descrito pelas seguintes equações (CAVALIERE, 2023):



Além do eletrólito, são usados catalisadores para aumentar a eficiência do processo, como a platina e o níquel, que são atualmente os mais utilizados (HUSSEIN, 1992). A maior parte dos custos associados à produção de hidrogênio por eletrólise está relacionada ao consumo de energia elétrica, seguida pelos custos com eletrólitos e catalisadores (CAVALIERE, 2023). O principal desafio que limita a expansão do hidrogênio na matriz energética global é a eficiência de sua produção (ZOHURI, 2019; CAMARGO, 2021). A busca por novos catalisadores é importante no intuito de substituir os metais preciosos que são utilizados, dessa forma, reduzindo os custos do processo de eletrólise. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar o impacto na taxa de produção de hidrogênio dos óxidos de zinco (ZnO) e de cobre (CuO) como catalisadores na eletrólise da água.

Metodologia

Os catalisadores foram obtidos por síntese por combustão e caracterizados através dos métodos de Espectrometria por Reflectância Difusa (ERD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX). Foram preparados vidros condutores FTO, com dimensões de 0,9 x 4 cm, e uma solução para cada tipo de catalisador contendo 1 mL de Polivinil Butiral (PVB) a 5%, 5 gotas de Triton X-100, 6 mL de álcool isopropílico e 1 g do óxido respectivo. Após a limpeza dos vidros condutores com água deionizada, álcool isopropílico e uma solução de detergente neutro (Extran, Merck) a 5%, os

vidros foram divididos da seguinte forma: 3 para a reação de controle, 3 para receber a camada de CuO e 3 para a camada de ZnO.

A camada foi depositada utilizando o método de revestimento por imersão, onde cada vidro foi imerso na solução por 1 minuto, retirado e deixado em repouso fora da solução por 5 minutos. Esse processo de imersão e repouso foi repetido três vezes para cada vidro. Após a deposição, os vidros foram aquecidos em um forno, começando a 20°C e atingindo 400°C ao longo de 120 minutos. Foram mantidos a 400°C por 30 minutos e, em seguida, resfriados até a temperatura ambiente dentro do forno. O resultado pode ser visto na figura 1.

A produção de hidrogênio foi realizada utilizando um Voltômetro de Hofmann (figura 2), com um eletrodo de platina no cátodo e o vidro condutor FTO, revestido (ou não) com o catalisador, no ânodo. A solução de eletrólito foi preparada com 10% de hidróxido de potássio (KOH). A eletrólise foi conduzida a uma diferença de potencial de 5V e monitorada três vezes para cada catalisador, além de uma reação de controle sem catalisador. Durante os experimentos, a evolução da produção de hidrogênio no cátodo foi observada pelo deslocamento do líquido a cada 1 minuto, durante um período total de 30 minutos para cada reação. Após a obtenção dos dados, foi calculada a média aritmética simples da produção de hidrogênio para cada tipo de catalisador e para o controle.

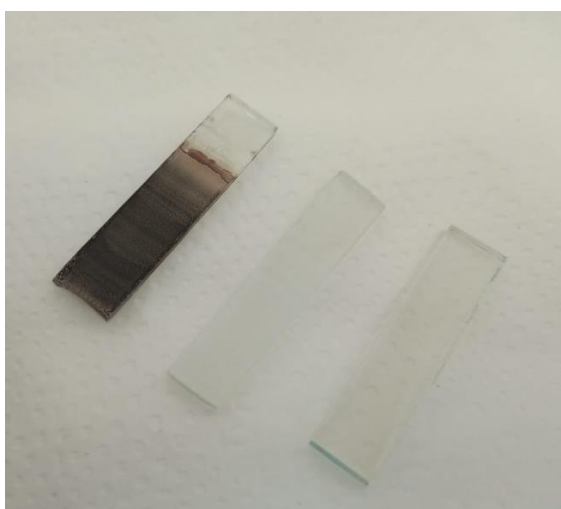


Figura 1 - Respectivamente, da esquerda para a direita, os vidros com o depósito de CuO, ZnO e o controle após o final do processo.

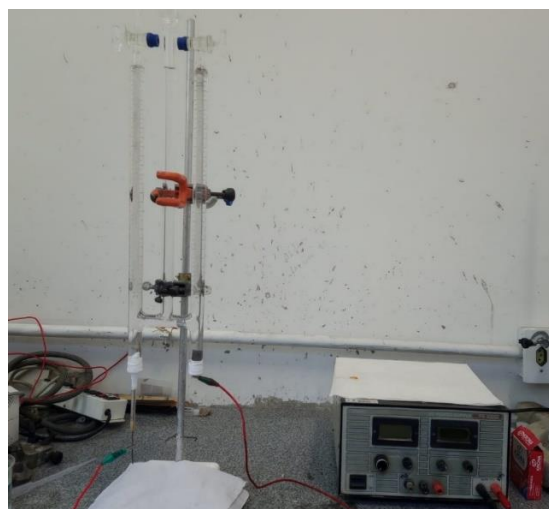


Figura 2 - Aparato experimental com o Voltômetro de Hofmann à esquerda e com fonte de tensão de corrente contínua à direita.

Resultados e Discussão

Caracterização dos óxidos

O óxido de cobre apresentou partículas com formato esponjoso e irregular (figura 3). Os aglomerados deste óxido apresentaram uma área superficial de 21,23 m²/g, e o tamanho médio dos cristaltos foi de aproximadamente 13,4 nm. Por outro lado, o óxido de zinco, apresentou partículas granulares (figura 6) e conforme ilustrado na Figura 7, revelou a formação de uma fase cristalina pura (ZnO). Os aglomerados deste óxido exibiram uma área superficial de 11,36 m²/g, e o tamanho médio dos cristaltos foi de 31,1 nm. A medida do band gap para os óxidos foi de 1,81 eV (figura 5) para o óxido de cobre e 3,34 eV (figura 8) para o óxido de zinco, valores que estão dentro das faixas reportadas na literatura: 1,21 – 2,1 eV para o óxido de cobre e 3,37 eV para o óxido de zinco (OMAYIO et al., 2013).

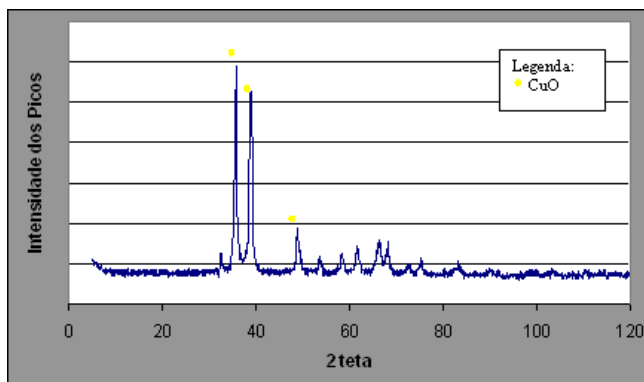
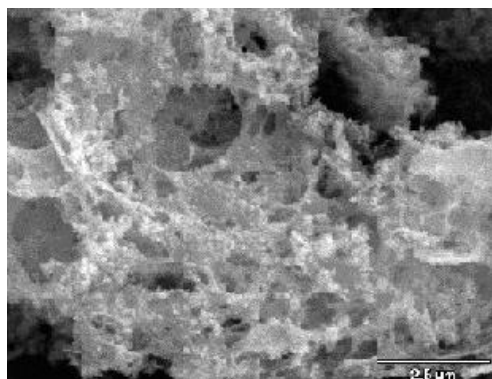


Figura 3 - Micrografia por MEV, CuO (x 10.000)

Figura 4 - Difração de raios X, CuO

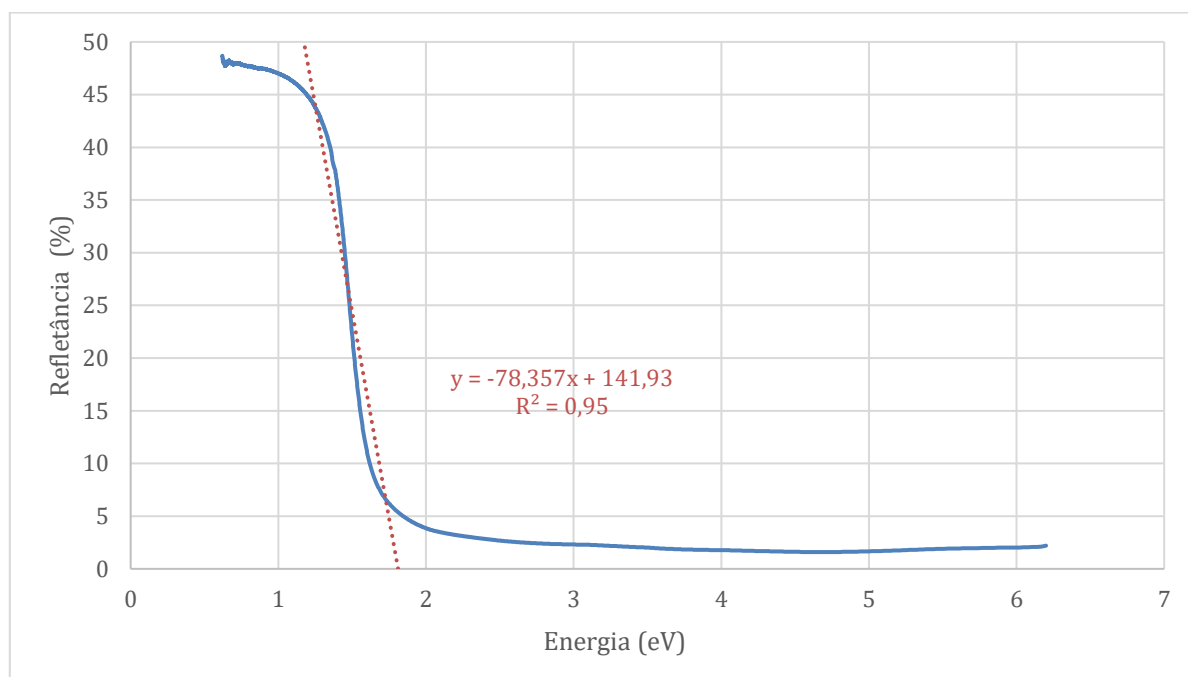


Figura 5 – Resultado do ensaio de reflectância difusa da amostra de CuO.

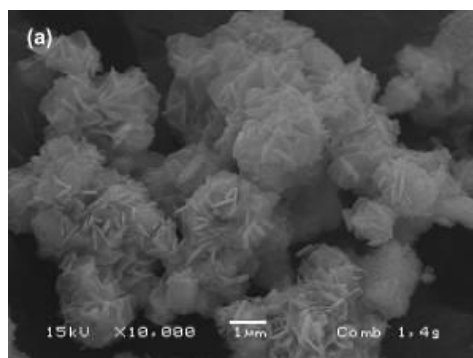


Figura 6 – Micrografia por MEV, ZnO (x 10.000)

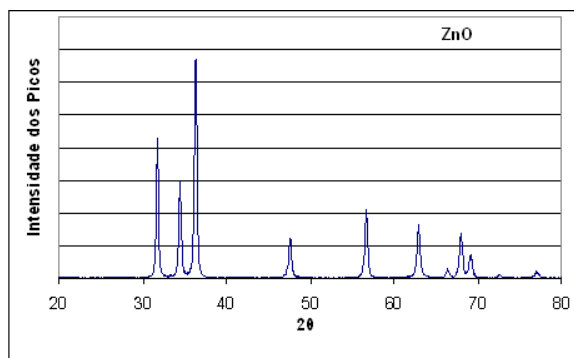


Figura 7 – Difração de raios X, ZnO

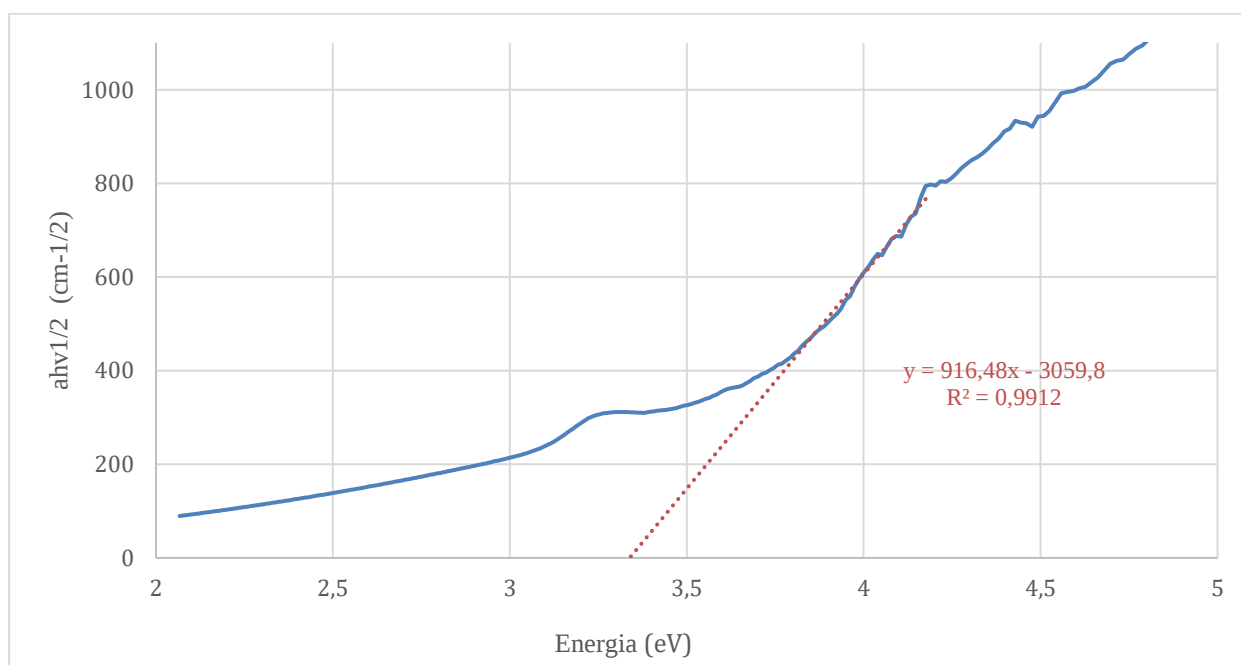


Figura 8 – Resultado do ensaio de reflectância difusa da amostra de ZnO.

Eletrólise

A partir das reações de eletrólise realizadas com os dois tipos de catalisadores e a reação de controle, observou-se que o óxido de cobre demonstrou a maior eficiência como catalisador, apresentando a maior taxa de produção de hidrogênio. Conforme mostrado na Figura 9, a taxa de produção de hidrogênio utilizando o óxido de zinco é inferior à obtida com o óxido de cobre, mas ainda assim superior à da reação de controle, que não utilizou nenhum catalisador. A reação com óxido de cobre

gerou uma taxa de produção de hidrogênio 47,3% maior em comparação com a reação de controle, enquanto a reação com óxido de zinco resultou em uma taxa de produção 26,9% superior à da reação de controle.

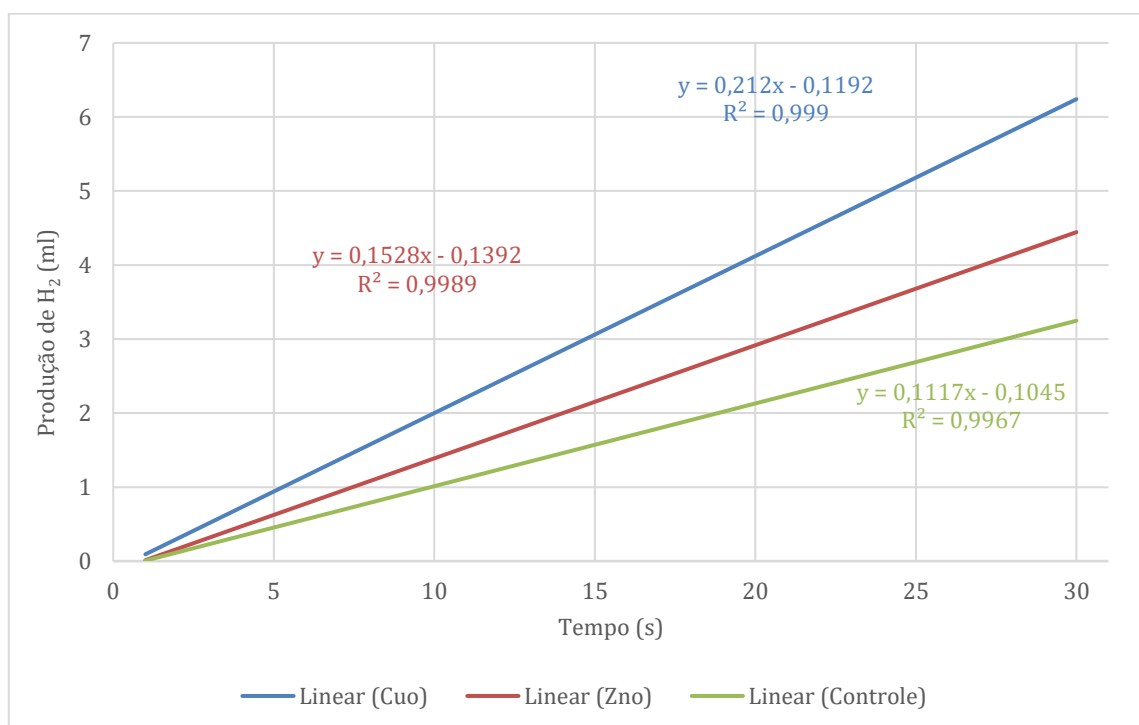


Figura 9. Produção de hidrogênio x tempo para os três tipos de eletrodos no ânodo

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o óxido de cobre (CuO) se destaca como o catalisador mais eficiente para a eletrólise da água, superando o óxido de zinco (ZnO) e a reação de controle em termos de taxa de produção de hidrogênio. A análise revelou que a utilização de CuO resultou em um aumento significativo de 47,3% na taxa de produção de hidrogênio em comparação com a reação de controle, evidenciando sua eficácia superior. Por outro lado, o ZnO também demonstrou uma melhoria considerável, com uma taxa de produção de hidrogênio 26,9% maior do que a reação de controle, embora ainda abaixo do desempenho do CuO.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer apoio financeiro ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH - ANP, projeto “Novas tecnologias ensino à eficiência energética no setor de petróleo, gás e biocombustíveis”, convênio ANP - PRH 13.1 UFRGS, processo nº 042319.

Referências Bibliográficas

CAVALIERE, P. *Water Electrolysis for Hydrogen Production*. [S.l.]: Springer Nature, 2023.

ZOHURI, B. *Hydrogen Energy*. [S.l.]: Springer Nature, 2019.

CAMARGO, C. A. D. *Catalisadores contendo metais de transição sobre estruturas de nitrogênio e carbono para produção de hidrogênio por meio da eletrólise de água salgada*. [S.l.]: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2021.

HUSSEIN, I. A. *Hydrogen Production by The Electrolysis of Saline Water*. [S.l.]: King Fahd University of Petroleum & Minerals, 1992.

OMAYIO, E. O.; KARIMI, P. M.; NJORGE, W. K.; MUGWANGA, F. K. Current-voltage characteristics of p-CuO/n-ZnO solar cell. *International Journal of Thin Films Science and Technology*, n. 1, p. 25–28, 2013.

SILVA, M. M. *Desenvolvimento de eletrocatalisadores de sulfeto de molibdênio para produção de hidrogênio via eletrólise da água*. [S.l.]: Universidade Federal de São Carlos, 2023.

ABDEL-AAL, H. K.; HUSSEIN, I. A. Parametric study for saline water electrolysis: Part I—Hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 18, n. 6, p. 485–489, 1993.