

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



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DO AUMENTO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE POR ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA UTILIZANDO ELETRODO ULTRASSÔNICO

AUTORES:

Bruno Augusto Cabral Roque^{1,4*}, Christian Matheus Barbosa de Menezes², Renan Costa Massarelli¹, Daniel de Moraes Sobral^{3,4}, Gleice Paula de Araujo^{3,4}, Leonildo Pereira Pedrosa Junior^{3,4}, Leonardo Bandeira dos Santos⁴, Valdemir Alexandre dos Santos^{2,3,4}, Mohand Benachour^{1,4}, Leonie Asfora Sarubbo^{1,2,3,4}

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, ²Escola Icam Tech, Universidade Católica de Pernambuco, ³Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO), Universidade Federal Rural de Pernambuco, ⁴Laboratório de Processos Ultrassônicos, Instituto Avançado de Tecnologia e Inovação

ESTUDO DO AUMENTO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE POR ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA UTILIZANDO ELETRODO ULTRASSÔNICO

Resumo

A necessidade urgente de enfrentar as alterações climáticas exige uma ação imediata e eficaz, com a adoção de energias renováveis como uma estratégia chave na mudança para soluções energéticas mais verdes. Em resposta, governos, acadêmicos e partes interessadas da indústria reconhecem as oportunidades associadas à aplicação do hidrogênio verde, que derivado do processo de eletrólise da água empregando fontes de energia renováveis, é percebido como um promissor vetor de energia limpa e considerado um potencial substituto dos combustíveis fósseis. A eletrólise alcalina é um processo de divisão maduro, onde soluções alcalinas fornecem os íons hidróxido (OH^-) necessários para as reações eletroquímicas nos eletrodos durante o processo de divisão da água, sendo o hidrogênio formado no cátodo e os íons OH^- transferidos para o ânodo, formando oxigênio. A maioria dos processos eletroquímicos, principalmente aqueles que envolvem água como parte do eletrólito, resultam na formação de bolhas na superfície do eletrodo, tornando-se um tema de grande interesse devido aos diversos efeitos na eficiência da reação. Assim, o ultrassom tem sido utilizado como um método potencial para remoção eficiente de bolhas durante o processo de eletrólise, maximizando a produção de hidrogênio. Portanto, o trabalho visa alcançar o aumento da produção de hidrogênio verde por eletrólise alcalina da água, através da aplicação de ultrassom diretamente no eletrodo. Os experimentos foram realizados em um protótipo de bancada à temperatura constante de 29°C, com eletrodos em aço inox 304, e uma tensão aplicada de 3,7 V. Os ensaios experimentais utilizaram como eletrólito hidróxido de sódio na concentração de 3,5 mol/L, sem e com a inserção da frequência ultrassônica de 40 kHz através de uma conexão direta com o cátodo. O hidrogênio produzido foi medido diretamente na célula eletrolítica devido à escala de graduação gravada no bloco central, inicialmente mantido no zero da escala. Os resultados indicam uma melhoria na produtividade do hidrogênio e na eficiência energética, evidenciada pelo aumento de até 28%, dentro das condições trabalhadas.

Palavras-chave: transição energética, hidrogênio verde, ultrassom, eficiência.

Abstract

The urgent need to address climate change requires immediate and effective action, with the adoption of renewable energy as a key strategy in the shift to greener energy solutions. In response, governments, academics and industry stakeholders recognize the opportunities associated with the application of green hydrogen, which derived from the water electrolysis process employing renewable energy sources, is perceived as a promising clean energy vector and considered a potential replacement for fossil fuels. Alkaline electrolysis is a mature splitting process, where alkaline solutions provide the hydroxide (OH^-) ions necessary for electrochemical reactions at the electrodes during the water splitting process, with hydrogen being formed at the cathode and OH^- ions transferred to the anode, forming oxygen. Most electrochemical processes, especially those involving water as part of the electrolyte, result in the formation of bubbles on the electrode surface, becoming a topic of great interest due to the various effects on the efficiency of the reaction. Thus, ultrasound has been used as a potential method for efficient bubble removal during the electrolysis process, maximizing hydrogen production. Therefore, the work aims to achieve an increase in the production of green hydrogen by alkaline electrolysis of water, through the application of ultrasound directly to the electrode. The experiments

were carried out on a bench prototype at a constant temperature of 29°C, with 304 stainless steel electrodes, and an applied voltage of 3.7 V. The experimental tests used sodium hydroxide at a concentration of 3.5 mol/L as the electrolyte, without and with the insertion of the ultrasonic frequency of 40 kHz through a direct connection to the cathode. The hydrogen produced was measured directly in the electrolytic cell due to the graduation scale engraved on the central block, initially kept at zero on the scale. The results indicate an improvement in hydrogen productivity and energy efficiency, evidenced by an increase of up to 28%, within the working conditions.

Keywords: energy transition, green hydrogen, ultrasound, efficiency.

Introdução

A transição energética é uma realidade em que se encontra atualmente o setor energético global. Uma das principais razões para a transição dos combustíveis fósseis para fontes de energia com baixo teor de carbono é o aquecimento global e as alterações climáticas, que tem nas emissões de gases do efeito estufa como um dos principais culpados. Apesar dos avanços no desenvolvimento das energias renováveis, os combustíveis fósseis ainda representam mais de 75% do consumo global de energia primária. Dessa forma, o hidrogênio (H₂), especialmente o classificado como verde, surge como uma das principais alternativas de energia limpa e sustentável para a descarbonização do mundo moderno com campo de poluição zero, pois, é leve, armazenável e reativo, tem uma densidade energética mais alta (142 MJ.kg⁻¹) do que os combustíveis fósseis (cerca de 50 MJ.kg⁻¹) e pode ser facilmente produzido à escala industrial (Pashchenko, 2024; Ramakrishnan et al., 2024; Norman et al., 2024).

O hidrogênio verde (H₂V) produzido através da eletrólise da água utilizando eletricidade derivada de fontes de energia renováveis, oferece um potencial sem precedentes como fonte de energia limpa e adaptável. O seu potencial estende-se à descarbonização de diversos setores, abrangendo de transportes a indústria. Uma célula de eletrólise de água é composta por um cátodo e um ânodo separados por uma membrana e submersos em um eletrólito. A eletricidade é conduzida através do eletrólito quando está ligada a uma fonte de energia de corrente contínua, resultando na reação de evolução de H₂ e a reação de evolução de oxigênio (O₂). Entre os diferentes tipos de eletrólise, a eletrólise alcalina oferece diversos benefícios, além de ter melhor nível de maturidade tecnológica e maior alcance comercial que demais técnicas (Nnabuike et al., 2024; Islam et al., 2024; Awad et al., 2024; Sharshir et al., 2024).

A eletrólise da água alcalina é um processo eletroquímico bem estabelecido. Ao aplicar uma corrente elétrica à célula de eletrólise, as moléculas do eletrólito próximas ao cátodo sofrem redução onde os íons de hidrogênio (H⁺) da água ganham elétrons e formam gás hidrogênio e íons hidróxido (OH⁻). Os íons hidróxido se movem em direção ao ânodo e sofrem oxidação enquanto liberam gás oxigênio. Este fluxo contínuo de portadores de carga é facilitado pelo movimento de íons hidróxido do cátodo para o ânodo, que depende da condutividade iônica do eletrólito (Emam et al., 2024).

A maioria dos processos eletroquímicos, principalmente aqueles que envolvem água como parte do eletrólito, resultam na formação de bolhas na superfície do eletrodo, podendo trazer prejuízos a eficiência de reação. Diante desses fatos, o ultrassom (US) tem sido utilizado como um método potencial para remoção eficiente de bolhas durante o processo de eletrólise. O ultrassom emprega ondas sonoras que possuem frequências além da faixa de percepção humana (que é de 20 kHz). Os ciclos sucessivos de descompressão e compressão criam o fenômeno conhecido como cavitação acústica. O colapso destas bolhas, numa interface líquida, origina altas temperaturas e pressões localizadas, criando por sua vez

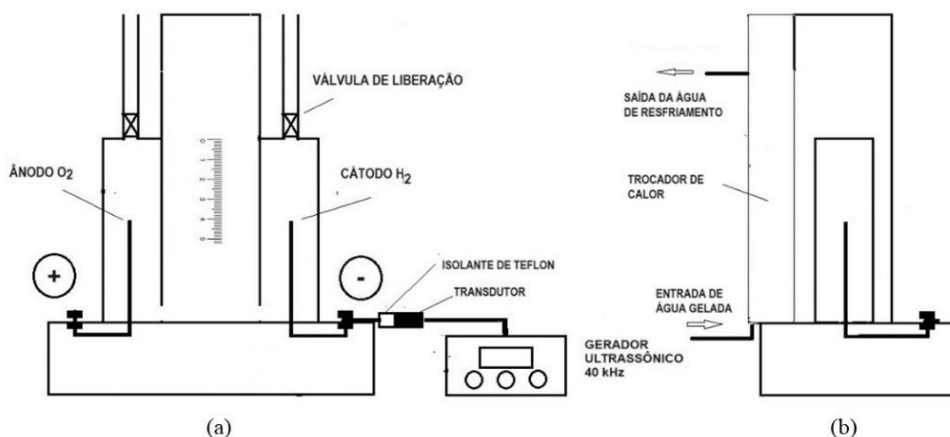
ondas de choque perto da bolha. Estas condições favorecem a separação dos gases produzidos do eletrólito líquido e contribui para a maximização da produção de hidrogênio (Wosiak et al., 2022; Su et al., 2024; Araújo; Costa Neto; Moita, 2024; Sharifishourabi; Dincer; Mohany, 2024).

Assim, diante dessas perspectivas, o presente trabalho tem como foco produzir hidrogênio verde através da eletrólise alcalina da água e com a utilização de ondas ultrassônicas favorecer a um maior colapso das bolhas na superfície do eletrodo, para que seja possível alcançar o aumento de eficiência de produção do gás.

Metodologia

A célula eletrolítica foi confeccionada em placas de acrílico incolor transparente e de alumínio, com espessura média de $0,22 \pm 0,01$ cm e $0,09 \pm 0,01$ mm, respectivamente. Três blocos de área transversal quadrada, sendo um central com lado interno de 2,6 cm e dois laterais de lado interno de 1,60 cm. Os blocos laterais, ambos com altura de 7,70 cm servem de recipientes para os eletrodos (cátodo e ânodo) da célula. O bloco central, com altura 10,70 cm permite a formação de um selo hidráulico para separação dos gases O_2 e H_2 , produzidos pela eletrólise alcalina da água. Para isto, duas aberturas inferiores com dimensão de 8,00 mm por 16,00 mm, unem os espaços internos das câmaras que contêm o eletrólito. A Figura 1 mostra um diagrama esquemático da célula eletrolítica montada para a realização dos experimentos, com e sem a inserção de um campo ultrassônico.

Figura 1 – Célula eletrolítica utilizada para produção de hidrogênio: (a) Vista frontal da célula galvânica e gerador ultrassônico; (b) Vista lateral da célula galvânica destacando o trocador de calor para controle de temperatura do eletrólito.



Fonte: O autor (2024).

O eletrólito utilizado foi o hidróxido de sódio (NaOH), da marca Synth, com pureza de 98%, em água deionizada por sistema de osmose reversa, modelo OS20 LX, marca Gehaka, na concentração de 3,5 mol/L. O material do eletrodo utilizado foi o aço inox 304 de $0,12 \pm 0,01$ cm de diâmetro e $4,05 \pm 0,01$ cm de comprimento ativo, sendo este uma liga de ferro-carbono com adição de cromo (19% p) e níquel (9% p), que conferem maior resistência à corrosão (Callister, 2018).

A eficiência foi calculada utilizando a razão entre o hidrogênio gerado e o hidrogênio teoricamente esperado para a quantidade de eletricidade fornecida de acordo com a Equação 1, onde o V_{real} é o gás hidrogênio produzido por unidade de tempo medido experimentalmente e V_{ideal} é o volume ideal de gás hidrogênio gerado, que pode ser calculado usando a equação do gás ideal nas condições dadas.

$$\eta(\%) = \frac{V_{real}}{V_{ideal}} \cdot 100 \quad (1)$$

O volume ideal foi calculado usando a Equação 2, em que S é o coeficiente estequiométrico, i é a corrente aplicada, t é o tempo de operação, n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday (96484 C.mol), T é a temperatura de operação em Kelvin, R é a constante dos gases ideais (8,314 J.(K.mol)⁻¹) e P é a pressão atmosférica em Pascal.

$$V_{\text{ideal}}(\text{cm}^3) = \frac{Sit}{nF} \cdot \frac{RT}{P} \quad (2)$$

Para o cálculo da pressão do gás, mediu-se ao final dos experimentos a altura da coluna d'água a partir do nível de água inicial. Assim, a pressão do gás pôde ser calculada pela Equação 3:

$$P_{\text{gás}} = P_{\text{atm}} + \rho_{\text{água}}gh_{\text{água}} \quad (3)$$

Onde P_{atm} é a pressão atmosférica local, $\rho_{\text{água}}$ é a massa específica da água, g é a aceleração gravitacional e $h_{\text{água}}$ é distância vertical entre a altura inicial da água e a altura remanescente na meia célula.

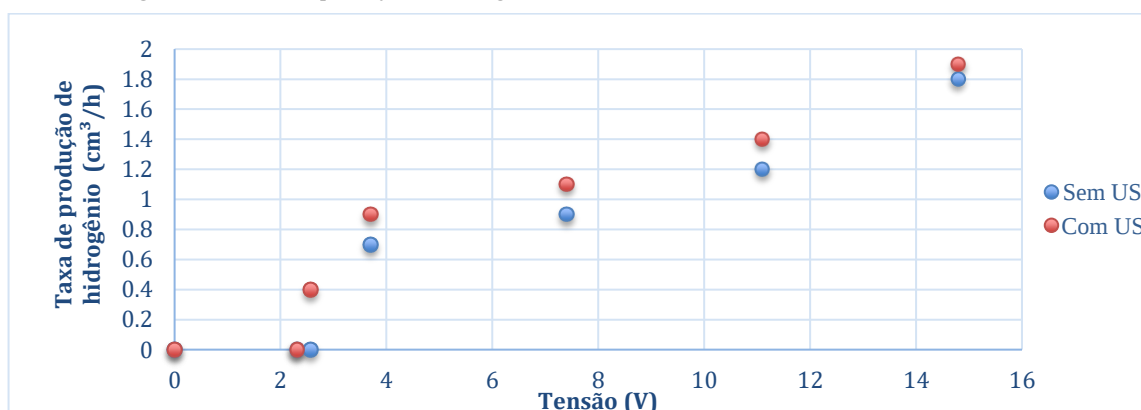
A fonte de tensão de corrente contínua utilizada para simular a alimentação da célula eletroquímica é composta por um kit com 4 baterias Sanyo Ur18650, 3,7 V, 2600 mA.h e com terminais. Com esta fonte pode-se configurar alimentações de 3,7 V a 14,8 V. A corrente elétrica foi medida com o auxílio de um multímetro conectado em série com a unidade experimental, a temperatura reacional foi medida por um termopar.

O H2V produzido foi medido diretamente na célula eletrolítica devido à escala graduação gravada no bloco central, inicialmente mantido no zero da escala. À medida que a reação química prosseguia, o hidrogênio deslocava a coluna d'água nos blocos laterais para baixo, fornecendo leituras dos volumes de O₂ e H₂ produzidos e avaliados com auxílio de um paquímetro digital marca Caliper da MTX®, com capacidade total de 150 mm, resolução de 0,01 mm. Esse procedimento foi possível já que, nas condições utilizadas, o hidrogênio possui pouca solubilidade em água (1,58 ppm a 25°C) (Ansari et al., 2022).

Resultados e Discussão

Os experimentos foram realizados à temperatura constante de 29°C, controlada pelo fluxo de água como refrigerante do eletrólito, sem e com a inserção da frequência ultrassônica de 40 kHz através de uma conexão direta com o cátodo, a uma potência de 50 W. A Figura 2 apresenta os dados obtidos das taxas de produção de hidrogênio utilizando a eletrólise alcalina sem e com a ação do cátodo ultrassônico. A referida figura mostra que, conforme Zadeh (2014), a taxa de geração de hidrogênio aumenta com a tensão entre os eletrodos.

Figura 2 – Taxas de produção de hidrogênio verde sem e com o uso do eletrodo ultrassônico.

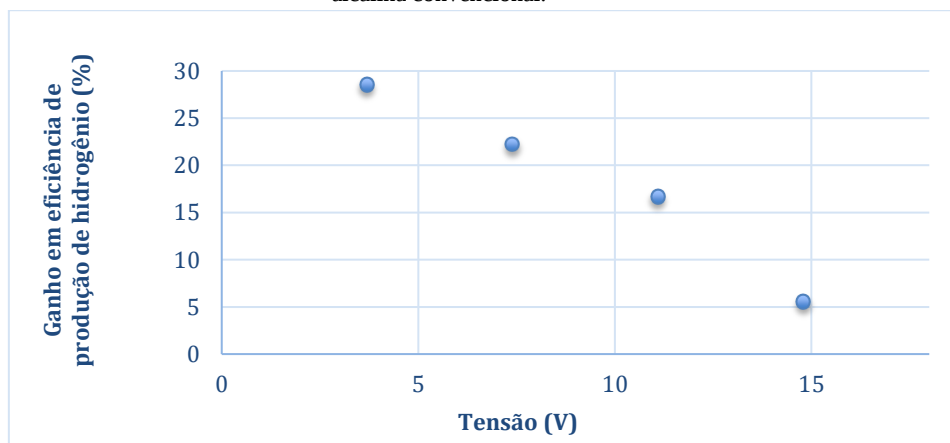


Fonte: O autor (2024).

Os comportamentos dos processos divididos pela presença ou ausência de um campo ultrassônico em cada ponto de tensão são um tanto semelhantes, como é possível observar nos resultados apresentados na Figura 2. A produção de hidrogênio efetivada na tensão próxima a 4 V melhorou de cerca de 0,7 para 0,9 cm³/h, sem e com a presença de um campo ultrassônico diretamente no cátodo, respectivamente. A utilização desta tensão em específico se sobressai perante das demais trabalhadas, pois, diante dos resultados proporcionalmente parecidos nas demais tensões, na tensão de 4 V seria possível aumentar a produção de H₂ e diminuir o consumo energético para a realização da eletrólise.

A Figura 3 exibe o comportamento da diferença percentual entre as taxas de geração de hidrogênio verde sem e com a presença de um campo ultrassônico diretamente no cátodo da célula eletrolítica. Observa-se também que as diferenças entre as taxas de produção de hidrogênio diminuem com o aumento da tensão entre os eletrodos. O ultrassom de alta intensidade e baixa frequência (20–100 kHz) baseado em cavitação acústica é um método ecológico para a produção eficiente de hidrogênio por eletrólise de água (Cho; Deshmukh; Shin, 2021). Segundo Foroughi et al. (2022), a eficiência da eletrólise da água pode ser melhorada se permitido o desprendimento de bolhas de gás dos eletrodos e das membranas seja mais eficaz, eliminando assim a cobertura de gás, promovendo a remoção mais rápida das bolhas nos eletrodos para aumentar os coeficientes locais de transferência de calor/massa.

Figura 3 – Aumento de eficiência entre processos produtivos com ultrassom em relação ao processo de eletrólise alcalina convencional.



Fonte: O autor (2024).

Neste trabalho, medidas do consumo de energia específica (kWh/m³) para o protótipo de bancada mostraram que a variação entre os dois processos (sem e com o campo ultrassônico) foi de ordem de $\pm 0,5\%$, ou seja, praticamente o mesmo valor, apesar da maior eficiência provocada pelo eletrodo modificado pelo US. Kerboua e Merabet (2023) obtiveram um ganho relativo de 2,76% na eficiência de conversão de energia ao integrar a sonicação. Como o efeito das ondas ultrassônicas é positivo, o ganho energético observado pode ser atribuído à predominância do aumento do fluxo de hidrogênio recuperado, em relação à potência consumida.

Conclusões

Este estudo demonstrou que a integração de eletrodos ultrassônicos na eletrólise alcalina da água para produção de hidrogênio verde pode apresentar um aumento significativo na eficiência do processo. Os resultados indicam uma melhoria na produtividade do hidrogênio e na eficiência energética, evidenciada pelo aumento de até 28%, em um campo ultrassônico com frequência constante

de 40 kHz aplicada ao cátodo, associado a um gerador ultrassônico com uma potência específica de 8,9 W/cm³ de volume do eletrólito NaOH 3,5 M. Em termos práticos, esta abordagem oferece um caminho promissor para tornar a produção de hidrogênio verde mais viável e econômica.

Para pesquisas futuras, sugere-se a exploração de diferentes materiais de eletrodos, diferentes concentrações e tipos de eletrólitos, a integração da tecnologia ultrassônica para sistemas distintos de fontes renováveis de energia e um aumento de escala da célula eletrolítica, para que seja possível verificar os comportamentos das variáveis estudadas em maiores dimensões, visando a aplicabilidade industrial e a sustentabilidade ambiental.

Referências Bibliográficas

ANSARI, S.; SAFAEI-FAROUJI, M.; ATASHROUZ, S.; ABEDI, A.; HEMMATI-SARAPARDEH, A.; MOHADDESPOUR, A. Prediction of hydrogen solubility in aqueous solutions: Comparison of equations of state and advanced machine learning-metaheuristic approaches. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47(89), p. 37724-37741, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.288>.

ARAÚJO, F.; COSTA NETO, R.; MOITA, A. S. Alkaline water electrolysis: Ultrasonic field and hydrogen bubble formation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 78, p. 594-603, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.263>.

AWAD, M.; SAID, A.; SAAD, M. H.; FAROUK, A.; MAHMOUD, M. M.; ALSHAMMARI, M. S.; ALGHAYTHI, M. L.; ALEEM, S. H. E. A.; ABDELAZIZ, A. Y.; OMAR, A. I. A review of water electrolysis for green hydrogen generation considering PV/wind/hybrid/hydropower/geothermal/tidal and wave/biogas energy systems, economic analysis, and its application. **Alexandria Engineering Journal**, v. 87, p. 213-239, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.12.032>.

CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

CHO, K. M.; DESHMUKH, P. R.; SHIN, W. G. Hydrodynamic behavior of bubbles at gas-evolving electrode in ultrasonic field during water electrolysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 80, p. 105796, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105796>.

DAOUDI, C.; BOUNAHMIDI, T. Overview of alkaline water electrolysis modeling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 49 (C), p. 646-667, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.345>.

EMAM, A. S.; HAMDAN, M. O.; ABU-NABAH, B. A.; ELNAJJAR, E. A review on recent trends, challenges, and innovations in alkaline water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 64, p. 599-625, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.238>.

FOROUGH, F.; BERNÄCKER, C. I.; RÖNTZSCH, L.; POLLET, B. G. Understanding the Effects of Ultrasound (408 kHz) on the Hydrogen Evolution Reaction (HER) and the Oxygen Evolution Reaction (OER) on Raney-Ni in Alkaline Media. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 84, p. 105979, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105979>.

ISLAM, A.; ISLAM, T.; MAHMUD, H.; RAIHAN, O.; ISLAM, M. S.; MARWANI, H. M.; RAHMAN, M. M.; ASIRI, A. M.; HASAN, M. M.; HASAN, M. N.; SALMAN, M. S.; KUBRA, K. T.;

SHENASHEN, M. A.; SHEIKH, M. C.; AWUAL, M. R. Accelerating the green hydrogen revolution: A comprehensive analysis of technological advancements and policy interventions. **International Journal of Hydrogen Energy**, 67, 458-486, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.142>.

KERBOUA, K.; MERABET, N. H. Sono-electrolysis performance based on indirect continuous sonication and membraneless alkaline electrolysis: Experiment, modelling and analysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 96, p. 106429, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106429>.

NnABUIFE, S. G.; HAMZAT, A. K.; WHIDBORNE, J.; KUANG, B.; JENKINS, K. W. Integration of renewable energy sources in tandem with electrolysis: A technology review for green hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.342>.

NORMAN, E. A.; MAESTRE, V. M.; ORTIZ, A.; ORTIZ, I. Steam electrolysis for green hydrogen generation. State of the art and research perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 202, p. 114725, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114725>.

PASHCHENKO, D. Green hydrogen as a power plant fuel: What is energy efficiency from production to utilization? **Renewable Energy**, v. 223, p. 120033, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120033>.

RAMAKRISHNAN, S.; DELPISHEH, M.; CONVERY, C.; NIBLETT, D.; VINOTHKANNAN, M.; MAMLOUK, M. Offshore green hydrogen production from wind energy: Critical review and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 195, p. 114320, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114320>.

SHARIFISHOURABI, M.; DINCER, I.; MOHANY, A. Implementation of experimental techniques in ultrasound-driven hydrogen production: A comprehensive review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 62, p. 1183-1204, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.013>.

SHARSHIR, S. W.; JOSEPH, A.; ELSAYAD, M. M.; TAREEMI, A. A.; KANDEAL, A. W.; ELKADEEM, M. R. A review of recent advances in alkaline electrolyzer for green hydrogen production: Performance improvement and applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 49 (C), p. 458-488, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.107>.

SU, H.; SUN, J.; WANG, C.; WANG, H. Temperature impacts on the growth of hydrogen bubbles during ultrasonic vibration-enhanced hydrogen generation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 102, p. 106734, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106734>.

WOSIAK, G.; SILVA, J.; SENA, S. S.; ANDRADE, R. N.; PEREIRA, E. CFD simulation and experimental comparison of bubble-induced convection during electrochemical water splitting. **Chemical Engineering Journal**, v. 433 (2), p. 133194, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133194>.

ZADEH, S. H. Hydrogen Production via Ultrasound-Aided Alkaline Water Electrolysis. **Journal of Automation and Control Engineering**, v. 2 (1), p. 103-109, 2014. <https://doi.org/10.12720/joace.2.1.103-109>.