

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

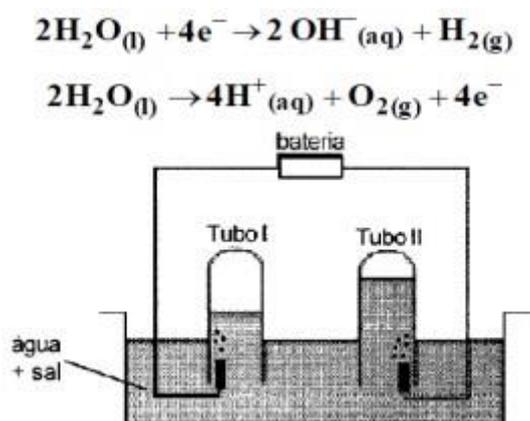
Eletrólise da Água

Prof. Dr. Sérgio A. S. Machado

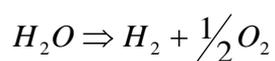
São Carlos, 2020.

1 - Introdução

A eletrólise da água é uma maneira direta de obter hidrogênio e oxigênio no estado gasoso com elevado grau de pureza. Desses elementos aquele que apresenta maior aplicação prática é o hidrogênio, pois pode ser utilizado como, por exemplo, para hidrogenação de moléculas orgânicas, fabricação de semicondutores, produção e refino de metais de alta pureza.



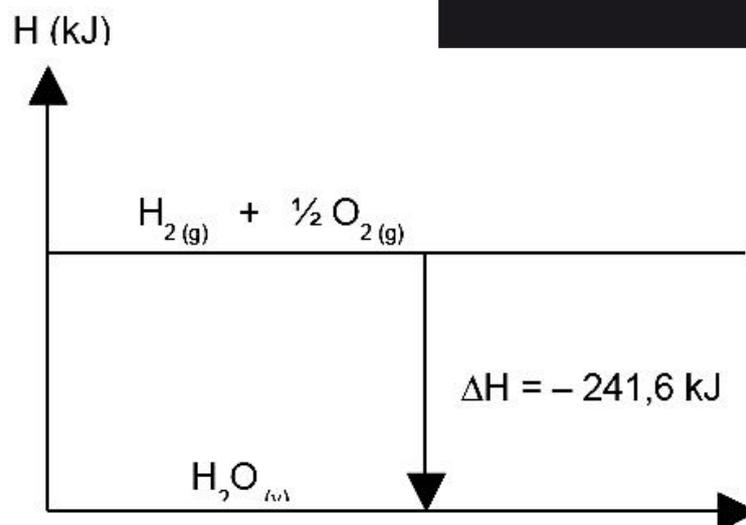
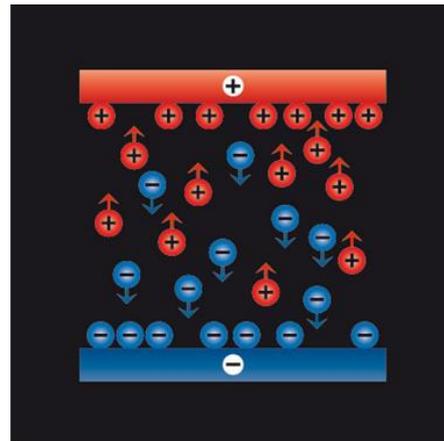
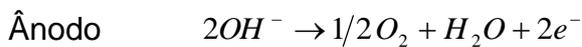
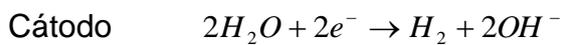
O processo de eletrólise da água consiste na quebra das ligações da molécula de água por uma corrente elétrica que circula entre os dois eletrodos inertes em uma solução eletrolítica adequada. A reação global na célula é dada como:



Termodinamicamente esta reação requer uma diferença de potencial de 1,23 V e temperatura ambiente para qualquer valor de pH. Isto se deve ao fato

de os potenciais presentes nas duas semi-reações se deslocarem 60 mV por unidade de pH na direção negativa, quando o pH aumenta.

O hidrogênio e o oxigênio são gerados quando é aplicada uma diferença de potencial maior que o potencial reversível de 1,23 V, dependendo da quantidade que se deseja obter; dos materiais eletrolíticos utilizados através de sua capacidade eletrocatalítica perante as respectivas semi-reações:



1.1 – A utilização de hidrogênio como combustível

Atualmente, os combustíveis fósseis correspondem a 88% da demanda mundial de energia, dentre esses o petróleo é cerca de 38%, o carbono 30%, e

gás natural 20%. Já a energia proveniente de combustíveis não fósseis corresponde a 12%, sendo 7% hidroeletricidade e 5% nuclear. Sabe-se também, que as reservas de petróleo e gás natural devem durar várias décadas e as de carbono, vários séculos.

Apesar dessa situação aparentemente sustentável, o desenvolvimento de novos sistemas energéticos alternativos está bastante intensificado. Os principais motivos para essa preocupação são:

- a) o aumento exagerado do consumo destas fontes convencionais de energia;
- b) a distribuição não homogênea dos recursos energéticos
- c) a produção de contaminantes pelos combustíveis fósseis (emissão de CO₂) e os problemas ambientais correlacionados como chuva ácida, efeito estufa, derramamento de petróleo.

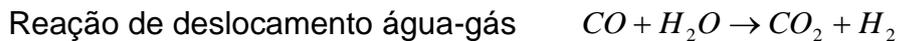
Diversas formas de energia não-convencionais e renováveis estão sendo consideradas como possíveis fontes energéticas para suprir essa demanda crescente. Dentre elas podemos destacar a energia nuclear (fissão), a termonuclear (fusão), a solar, eólica, hidráulica, geotérmica. Algumas dessas fontes energéticas apresentam algumas desvantagens como ser intermitentes (solar, eólica); estar localizadas fixas (hidráulica, geotérmica, biomassa); além disso não podem ser usadas diretamente como combustível para transporte particular ou público.

Estes pré-requisitos podem ser muito bem atendidos pelo hidrogênio, por este poder ser armazenado, transportado, não contaminar, independente de fontes primárias, renovável e pode ser utilizado de várias formas diferentes.

2 – Métodos de Produção de Hidrogênio

2.1 – Processos Químicos

É um processo de produção de grandes quantidades de hidrogênio, mas com baixo grau de pureza inicial. É realizada na indústria quase que exclusivamente pela forma catalítica de gás natural ou de outros hidrocarbonetos leves, na presença de água e altas temperaturas. Para o gás natural, a reação inicial de reforma é seguida pela reação de deslocamento água-gás.

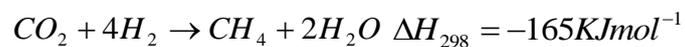


A reação inicial é fortemente endotérmica ($\Delta H_{298} = + 206 \text{ KJ mol}^{-1}$) e assim a reação para a direita é favorecida em altas temperaturas, como também em baixas pressões. Já a reação de deslocamento é exotérmica ($\Delta H_{298} = - 41 \text{ KJ mol}^{-1}$) e favorecida a baixas temperaturas e independente da pressão. Para aumentar a eficiência da conversão do hidrocarboneto em hidrogênio e dióxido de carbono, os reformadores são operados a altas temperaturas e pressão. Isto é seguido pelo processo de deslocamento e usando dois tipos diferentes de catalisadores, permite que a reação deslocamento água-gás entre em equilíbrio a uma temperatura mais baixa.



Reformador de metano

Apesar de todos os cuidados, a conversão catalítica só reage 90% do CH_4 inicial e o produto deve ser tratado novamente em um segundo reformador para alcançar 99,8% de conversão, e o gás de saída ainda contém cerca de 10% de CO_2 e CO . Como estas impurezas não são aceitáveis em várias aplicações, o produto da reforma catalítica tem de passar pelo processo de metanização:

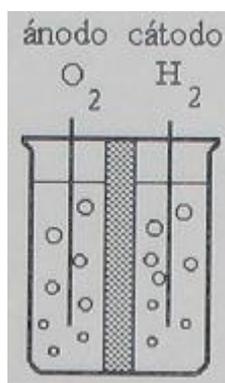


Dessa forma, as concentrações de CO_2 e CO podem ser reduzidas a 5ppm ou menos.

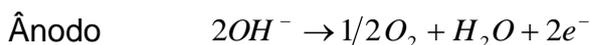
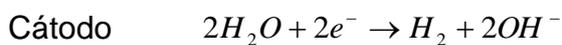
2.2 – Processos Eletrolíticos

Industrialmente existem três versões para o processo de ruptura eletrolítica da molécula de água para produção de hidrogênio com alto grau de pureza;

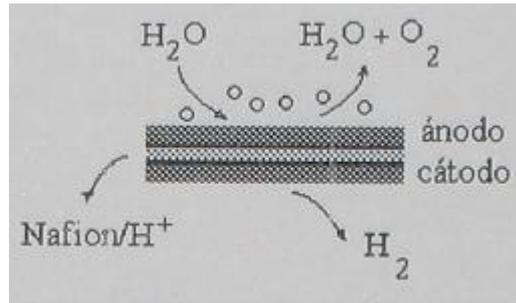
- a) Eletrólise da água com eletrólitos alcalinos usando um diafragma poroso para separar os compartimentos catódico e anódico, evitando assim a mistura do hidrogênio com o oxigênio. O esquema experimental para essa configuração é mostrado abaixo.



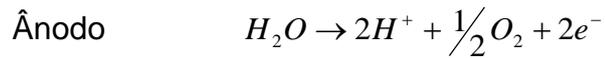
As reações que ocorrem nos eletrodos são:



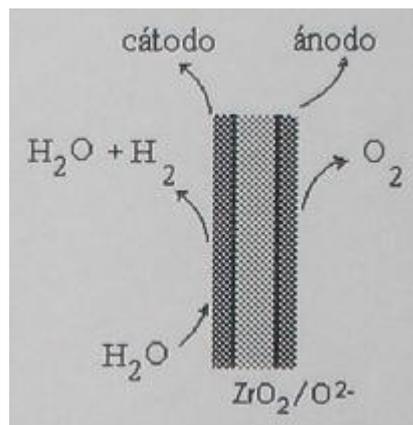
- b) Eletrólise da água com membrana ou eletrólito polimérico sólido onde se utiliza uma membrana de troca iônica, condutora de prótons que atua como eletrólito e como separador de eletrodos porosos, simultaneamente. A água a ser dissociada não precisa de um eletrólito dissolvido para aumentar sua condutividade, sendo colocada no sistema no lado anódico somente.



As reações eletrolíticas são:



- c) Eletrólise do vapor de água a alta temperatura (700 – 1000°C), utilizando uma cerâmica condutora de íons O^{2-} (tal como ZrO_2 cúbico estabilizado por Y_2O_3 , MgO ou CaO). A água que será dissociada na célula é introduzida no lado catódico, na forma de vapor. Desta forma a quebra eletrolítica da água gera uma mistura de hidrogênio com vapor de água. Os íons O^{2-} são levados através do material cerâmico em direção ao ânodo, onde são descarregados para produzir o oxigênio. Este mecanismo está ilustrado na Figura 3.



As reações neste caso são:



Este sistema ainda está em fase experimental e não está disponível no mercado.

3 – Aplicações do Hidrogênio como Combustível

A maior aplicação energética atual do Hidrogênio é o programa espacial norte-americano; em que ele é usado como combustível primário dos foguetes e fonte de energia elétrica durante as missões através de células combustíveis. Outro campo de utilização em grande escala são as centrais elétricas funcionando com células combustíveis, tendo como desvantagem a contaminação de catalisadores pelas impurezas presentes no hidrogênio obtido a partir do metano.

As pesquisas visando à utilização de hidrogênio estão voltadas para a aplicação em turbinas a vapor para produção de energia elétrica. Nesses sistemas, a tecnologia é derivada dos foguetes, em que o hidrogênio juntamente com oxigênio se combinam por combustão a altas temperaturas e pressão, gerando grande quantidade de calor. Com a adição de água no reator o vapor é gerado e este gira uma turbina e a energia elétrica é produzida de forma convencional.

O uso de hidrogênio em veículos tem alguns problemas que devem ser considerados. O primeiro é o armazenamento de H_2 que será usado como combustível. O H_2 pode ser transportado de formas diferentes:

- Como gás comprimido em cilindros
- Na forma líquida em tanques criogênicos

O hidrogênio armazenado em cilindros é muito pesado e ocupa grande volume; o líquido sofre evaporação intensa, e as células combustíveis são caras.



O hidrogênio necessário para a combustão pode ser gerado no veículo usando um reformador alimentado por um combustível líquido como a gasolina ou álcool. Esses sistemas já estão disponíveis no mercado, mas apresentam um problema de pureza do gás gerado.

O uso de células combustíveis como gerador de energia para transporte vem sendo estudado por várias empresas desde a década de 80. O primeiro automóvel movido à célula combustível foi lançado nos Estados Unidos em 1991.

4 – Eletrólise Alcalina da Água

A eletrólise da água começou com a revolução industrial, quando em 1800, Nicholson e Carlisle descobriram a possibilidade de ruptura eletrolítica da molécula de água. Em 1902, já existiam 400 eletrolisadores industriais em operação.

Na década de 60, apareceram os eletrolisadores com membranas de condução protônica (Nafion da DuPont) e começaram a desenvolver óxidos cerâmicos condutores de O^{2-} (do tipo YSZ: “Ytria Stabilized Zirconia”.) para eletrólise de vapor de água.

4.1 – Sistemas Industriais Convencionais

Os eletrolisadores industriais podem ser classificados em dois tipos diferentes, dependendo da forma de construção e operação:

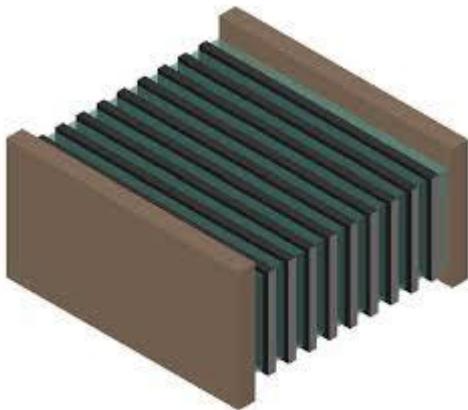
- Tipo tanque (monopolar)
- Filtro-prensa (bipolares)

No primeiro caso, um tanque grande de aço ao carvão aloja um eletrólito alcalino. Os eletrodos são lâminas planas de mesmo material e com polaridades alternadas; os ânodos são cobertos por um depósito galvânico de

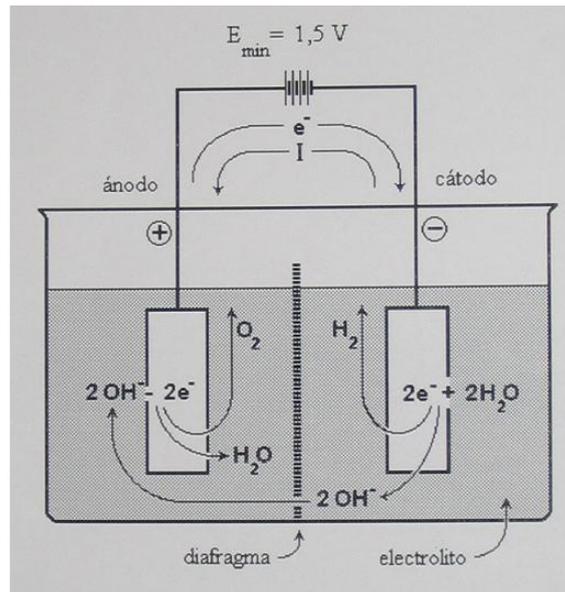
níquel e envoltos por uma bolsa para separar o oxigênio gerado do hidrogênio catódico.



Já os eletrolisadores do tipo filtro-prensa são feitos de capas alternadas de eletrodo e diafragma fracamente selado e com circulação forçada de eletrólito. Os eletrodos são geralmente de aço a carbono recoberto por níquel e operam de modo bipolar, isto é, um mesmo lado serve como cátodo em uma célula e o outro como ânodo na próxima.



O princípio da eletrólise alcalina da água ocorre de acordo com a figura abaixo:



Duas moléculas de água são reduzidas no cátodo formando uma molécula de hidrogênio e dois íons hidroxila. O hidrogênio gasoso escapa da superfície do cátodo enquanto os íons hidroxilas migram através do diafragma poroso, devido ao campo elétrico existente, e se descarregam no ânodo, gerando uma molécula de água e O_2 gasoso. Para gerar os produtos a pressões elevadas é necessário recorrer à construção bipolar fracamente adaptado.

Os eletrolisadores comerciais utilizam um eletrólito alcalino (30% KOH) e operam com densidades de corrente relativamente baixas ($0,1$ a $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$). A temperatura de operação oscila entre 70 e $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e as voltagens por célula têm valores compreendidos entre $1,8$ e $2,2 \text{ V}$. Em relação aos materiais são usados cátodos de aço ao carbono sem tratamento superficial (nos monopolares) e recobertos por Níquel (nos bipolares); o ânodo é niquelado em ambos os casos. Os diafragmas separadores são constituídos com panos ou telas grossas. Somente alguns eletrolisadores trabalham a pressões elevadas, sendo o fabricado pela Lurgi (opera a 3 MPa) o mais avançado desta categoria.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Avaca, L.A; Machado,S.A.S. La Electrólisis del água.

Wendt, H. Advanced Electrochemical Hydrogen Technologies

Kreuter, W.HofmannH. Electrolysis: The important Energy transformer in al world of sustainable energy. 1998