



PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA ELETRÓLISE DA ÁGUA DO MAR CATALISADA POR NIOBATO DE TITÂNIO DOPADO COM NANOTUBOS DE CARBONO

Samara Letiële dos Santos¹ e Annelise Kopp Alves¹

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil.

e-mail: samaraletiele@gmail.com

RESUMO

A crescente demanda energética e a preocupação ambiental tem impulsionado o desenvolvimento de fontes alternativas de energia. O hidrogênio, especialmente obtido pela eletrólise da água do mar real, surge como uma solução estratégica para uma economia renovável. Este estudo investiga a produção de hidrogênio usando eletrocatalisadores compostos por filmes de niobato de titânio dopados com nanotubos de carbono nas concentrações de 0,01%, 0,02% e 0,05%, preparados por dip-coating. A caracterização dos filmes foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de refletância difusa, enquanto o desempenho eletrolítico foi avaliado por voltametria linear. Os testes em uma célula eletrolítica com água do mar como eletrólito mostraram que os filmes foram eficazes na produção de hidrogênio. A rota de produção de hidrogênio proposta pode promover uma transição energética limpa e sustentável utilizando fontes renováveis de energia.

Palavras-chave: demanda energética, hidrogênio, água do mar real, eletrólise, fontes renováveis de energia.

INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, desde a Revolução Industrial, são as principais fontes de geração de energia, no entanto, nos últimos anos eles vêm sofrendo um declínio. Devido às mudanças climáticas, vários países estão desenvolvendo estratégias de mitigação dos gases de efeito estufa e roteiros de descarbonização para revisão de seus sistemas e infraestruturas de energia. Segundo a *International Renewable Energy Agency* (1).

O hidrogênio começa a protagonizar uma transição global para uma economia de energia renovável e é, atualmente, considerado uma fonte de energia estratégica do ponto de vista climático, social e econômico. A crescente competitividade da eletricidade a partir de fontes renováveis tem sido um dos elementos fundamentais para tornar o hidrogênio verde uma alternativa possível em estratégias de descarbonização (2).

Apesar de ser o elemento mais abundante do universo, o hidrogênio é raramente encontrado em sua forma elementar (H_2) no planeta Terra devido à sua alta reatividade e tendência a se ligar a outros elementos. Para obtê-lo, é necessário produzi-lo a partir de matérias-primas que contenham hidrogênio, como água (H_2O), biomassa, combustíveis fósseis ou resíduos. Essa produção geralmente requer a aplicação de energia, seja na forma de eletricidade ou calor, tornando possível sua utilização (3).

Como as possibilidades mais promissoras para obtenção do hidrogênio verde são a eletrólise da molécula da água pela captura e transporte da energia solar ou eólica, que são abundantes no território brasileiro, isso torna o país forte candidato à liderança na indústria dessa energia (4).

Quando comparada a outras técnicas disponíveis, a eletrólise da água possui uma vantagem significativa: a capacidade de produzir hidrogênio extremamente puro, com pureza superior a 99,9%. Essa pureza torna o hidrogênio gerado por eletrólise adequado para aplicações de alto valor agregado (5).

A eletrólise da água é uma reação eletroquímica que consiste na divisão da molécula de água em hidrogênio e oxigênio por meio do fornecimento de energia elétrica ou térmica, tornando-se ainda mais sustentável. O dispositivo no qual ocorre esse processo é conhecido como eletrolisador, e converte energia elétrica em forma de corrente direta em energia química, em forma de hidrogênio e oxigênio (6).

A corrente elétrica que percorre um sistema eletroquímico induz a reações de oxidação e redução nas espécies envolvidas. Um sistema eletroquímico é composto, no mínimo, por dois condutores eletrônicos, conhecidos como eletrodos, imersos em um condutor eletrolítico, chamado eletrólito. Eletrodos e eletrólitos são elementos fundamentais nos quais ocorrem os fenômenos eletroquímicos, podendo ou não participar das reações químicas (7-8).

Frente a isso, catalisadores eficientes para a produção de H_2 têm sido investigados, a fim de aumentar a velocidade das reações. A dopagem de metais

nobres em um catalisador aumenta a sua capacidade de gerar corrente elétrica por meio do mecanismo conhecido como junção Schottky, que contribui para a separação e transferência de cargas. Sendo assim, a dopagem de metais vem sendo relatada como uma alternativa a fim de aumentar a atividade eletrocatalítica do material (9-10).

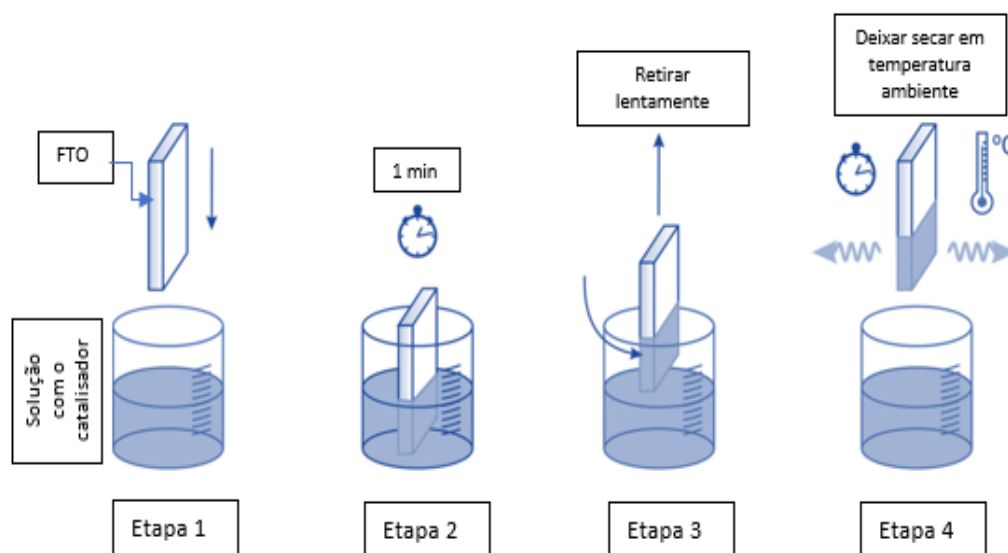
Diante deste cenário, o presente estudo tem como objetivo a obtenção de H_2 através do processo de eletrólise da água do mar (natural), utilizando como eletrocatalisador filmes de niobato de titânio dopado nanotubos de carbono (NTC). Para avaliar seu desempenho como catalisador na eletrólise da água os filmes obtidos foram ensaiados em uma célula eletrolítica, utilizando água do mar como eletrólito. O processo de eletrólise foi conduzido na célula eletrolítica conhecida como Voltâmetro de Hoffman ligada a uma fonte de tensão capaz de controlar a diferença de potencial na célula, onde o eletrodo de referência foi o de platina e o contra eletrodo foi composto pelo filme obtido. Os resultados preliminares, indicaram que os filmes eletrocatalisadores utilizados mostraram-se capazes de catalisar a eletrólise da água, para conversão em H_2 . De forma geral, a rota de produção do hidrogênio, através da eletrólise da água do mar e de fontes renováveis de energia, possibilitará uma transição energética mais limpa, segura e flexível, contribuindo para a descarbonização do setor energético.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação do catalisador foi utilizado isopropóxido de titânio (TTIP) como fonte de Ti e oxalato amoniacal de nióbio como precursor de Nb para a obtenção do niobato de titânio. O processo de obtenção do niobato de titânio se deu por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. Preparou-se uma solução de isopropóxido de titânio e ácido acético, essa solução foi guardada no escuro para completa reação de hidrólise e uso posterior. Em paralelo, pesou-se o oxalato amoniacal de nióbio e o dopante NTC comercial nas concentrações de 0,01, 0,02 e 0,05%. A essa mistura foi adicionado água e agitou-se até a solubilização completa, em seguida, adicionou-se a solução de TTIP e agitou-se a mistura até a homogeneidade. Após a solução estar completamente homogênea adicionou-se uma solução de NH_4OH 7M até atingir um valor de pH de 9 a 10. A mistura foi levada ao reator de microondas a 200 °C durante 60 min. Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água ultrapura tipo 3 (Mili-Q) e álcool etílico e secos em uma estufa à 50 °C por 8 horas.

Posteriormente, filmes finos foram obtidos por *dip-coating* utilizando os pós sintetizados para a formação dos contra eletrodos. Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é a técnica de *dip-coating*, cujo princípio de funcionamento consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro de uma solução (precursor, PVB, Triton X e álcool isopropílico) e depois retirá-lo da mesma. O processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade controlada e constante e sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, de modo a garantir a deposição de um filme homogêneo. O tempo de permanência do substrato na solução anteriormente à sua retirada também é um fator de controle importante. Os filmes foram depositados sobre uma placa de vidro recoberto com um filme condutivo a base de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) com dimensões de 1cm x 2cm. A Figura 1, elucida como foi feito o processo de *dip-coating* para a produção dos filmes finos. Os filmes são depositados em três camadas e ao final da deposição são calcinados em forno com atmosfera inerte de nitrogênio a 500 °C durante 90min.

Figura 1 – Processo de produção dos filmes por *dip-coating*.



Os filmes obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV, EVO MA10, Carl Zeiss). A técnica de reflectância difusa (Cary Scan 5000, Agilent) foi realizada para a faixa de 200 a 800 nm com uma esfera integradora (DRA 800) e o band gap foi determinado utilizando as equações de Kubelka Munk.

Para avaliar seu desempenho como catalisador na eletrólise da água os filmes obtidos foram ensaiados em uma célula eletrolítica, utilizando água do mar real como eletrólito. O processo de eletrólise foi conduzido na célula eletrolítica conhecida como Voltômetro de Hoffman ligada a uma fonte de tensão capaz de controlar a diferença de potencial na célula. Primeiramente, foi realizado um ensaio prévio utilizando um eletrodo de trabalho revestido com FTO, para o qual foram necessários 5V para o início da eletrólise. Sendo assim, esse valor foi adotado como padrão. Foi utilizado como referência para análise, a produção de 2 mL de H₂, que levou cerca de 30 min para ambas as amostras, a partir dessa produção foi retirado a alíquota de 1mL para fazer a injeção da amostra no cromatógrafo gasoso com a finalidade de confirmar a produção de hidrogênio, bem como avaliar sua concentração.

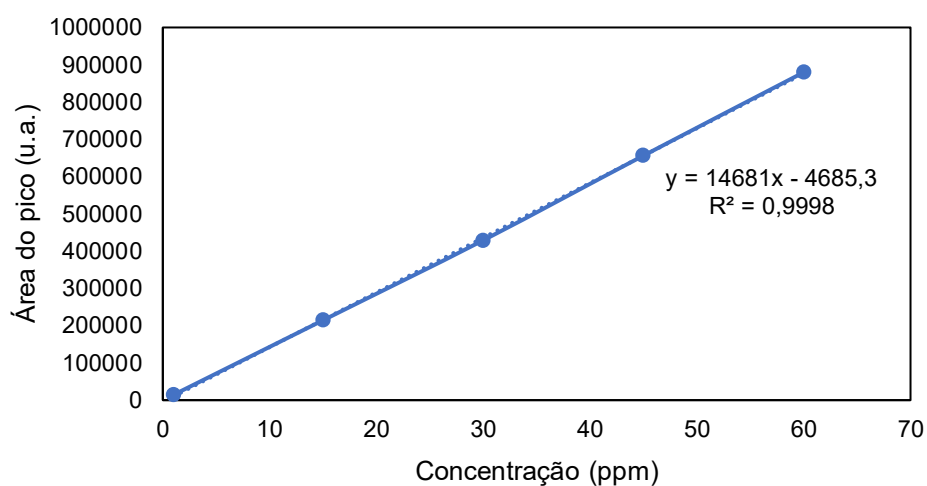
Comportamento fotoeletroquímico - Voltametria linear

O comportamento fotoeletroquímico e a densidade de fotocorrente foram avaliadas por voltametria linear (Autolab, M01, Metrohm). O eletrólito utilizado para os ensaios foi água do mar (natural), e a fotocorrente foi determinada através de um potenciostato (AUTOLAB, PGSTAT 101 N) e um simulador de luz solar (LOT Quantum Design, GmbH). Os filmes obtidos pelo processo de dip-coating foram empregados como eletrodos de trabalho, sendo que o eletrodo de referência foi o Ag/AgCl e o contraeletrodo um fio de platina. As medições foram efetuadas na região de potencial entre -1,5 a 1,5 V versus Ag/AgCl.

Cromatografia gasosa

Para comprovar a formação de H₂, foi realizado a análise de cromatografia gasosa em um cromatógrafo GC-2014 da Shimadzu acoplado com FID e TCD. Por meio da curva de calibração é possível quantificar o H₂ em ppm. A comprovação de formação de H₂, se dará por meio da retirada de uma alíquota de 1mL do gás formado no voltômetro de Hoffman. O gás será injetado no GC-2014 e será comparado o tempo de retenção, altura e área do pico do padrão de H₂ (5.0 com pureza de 99,999%), utilizado como curva de calibração. A Figura 2, traz a curva de calibração utilizada no equipamento.

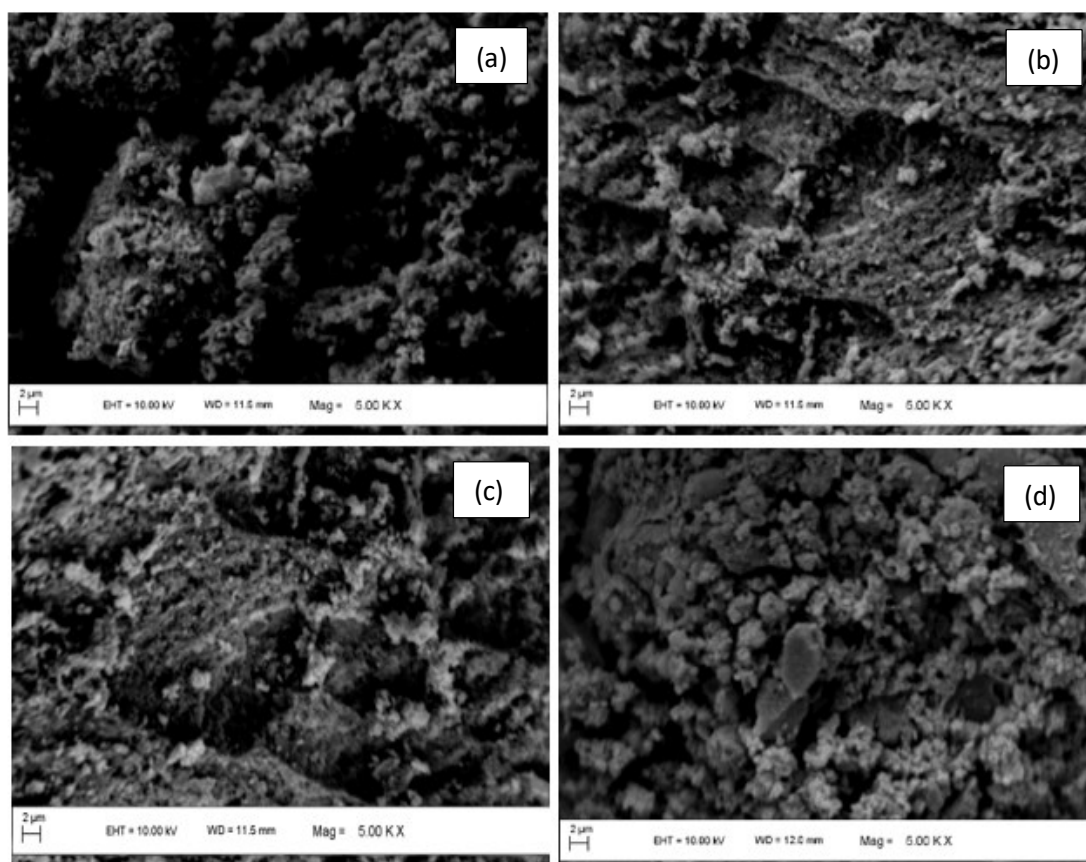
Figura 2 – Gráfico da curva de calibração padrão de H₂.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio da utilização do MEV foram analisadas as morfologias das amostras de niobato de titânio puro e dopado com NTC, conforme mostra a Figura 3.

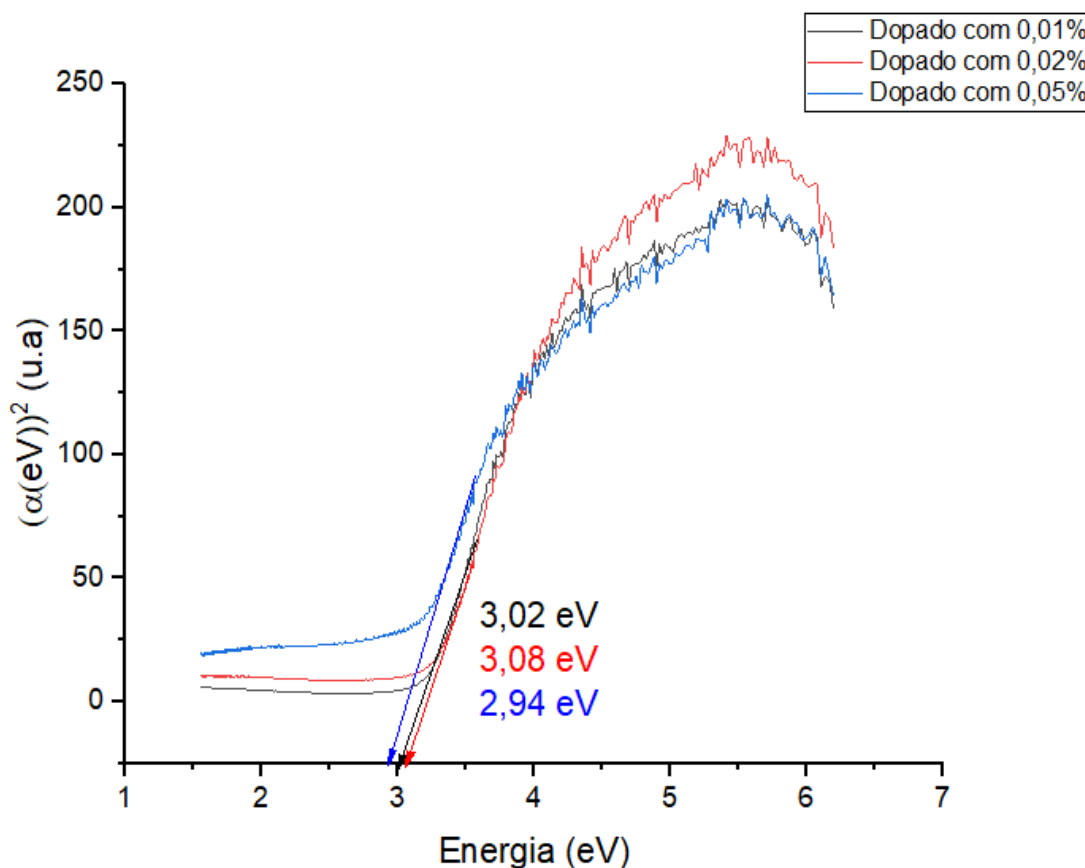
Figura 3 - Micrografia de MEV dos pós obtidos pela síntese hidrotérmal assistida por microondas. Niobato de titânio puro (a), dopado com NTC nas concentrações 0,01% (b), 0,02% (c) e 0,05%(d).



Pelas imagens obtidas pelo MEV, foi possível notar a formação de aglomerados com tamanho de partícula semelhantes principalmente entre (a, b e c). Na Figura 1(d) nota-se uma aglomeração um pouco maior entre as partículas. Também pode-se observar que não há mudança tão significativa quanto a morfologia do material puro e com a dopagem. As partículas em geral apresentaram uma morfologia irregular com um tamanho de partícula submicrométrico, como é típico para esse tipo de material, conforme descrito previamente na literatura (11).

Os resultados de band gaps encontrados são muito semelhantes, variando de 2,94 a 3,08 eV, como indica a Figura 4. Essa semelhança pode vir da estabilidade estrutural alcançada durante a síntese. Conforme descrito na literatura (12), esse tipo de material na forma pura sem dopagem possui um band gap de aproximadamente 3,23 eV. Considerando os fatos, a utilização de dopante diminuiu o band gap o que é considerado favorável para o uso desse catalisador na produção eletrolítica de H₂. Entre as dopagens de 0,01% e 0,02% não houve uma variação tão considerável entre os valores de band gap, no entanto, com 0,05% de dopante essa variação de valor foi mais perceptível inclusive se comparado com o valor que a literatura referência (12).

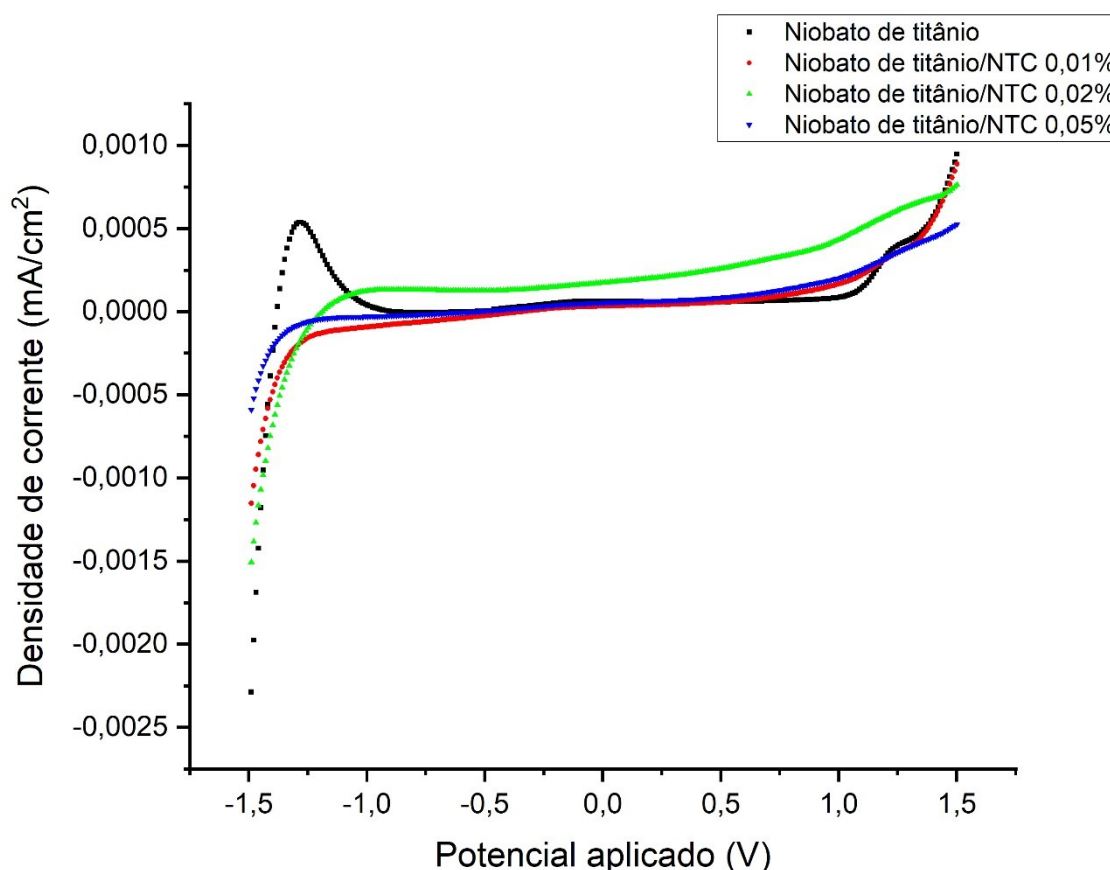
Figura 4 – Gráfico da análise de band gap dos materiais dopados.



Visando avaliar a resposta fotoeletroquímica dos filmes produzidos, foram realizados ensaios de fotocorrente. Este é um parâmetro diretamente relacionado à capacidade de geração de hidrogênio dos materiais, pois a geração do par de excitação causada pela irradiação é observada através da intensidade de corrente gerada. Sendo assim pode-se avaliar as configurações com maior potencial para geração de hidrogênio.

A fotocorrente por voltametria linear foi medida para demonstrar o efeito da dopagem com nanotubos de carbono em três diferentes concentrações (0,01%, 0,02% e 0,05%). A Figura 5 mostra os valores da fotocorrente pelo potencial aplicado em todas as amostras.

Figura 5 – Gráfico da análise de fotocorrente por voltametria linear.



A dopagem do material na nanopartícula faz com que o semiconductor gere pares elétron-buraco como consequência da exposição de fótons com comprimento de onda maior que o band gap do material puro como acontece com o material dopado com NTC 0,02%. O material dopado com NTC 0,01% apresentou comportamento

semelhante ao material puro, isso se deve potencialmente devido a dopagem ser em valor muito baixo, não interferindo significativamente no valor de fotocorrente encontrado.

Dentre os métodos modernos de análise, a cromatografia gasosa ocupa um lugar de destaque devido à facilidade com que efetua a separação, identificação e quantificação das espécies químicas (13). Por meio da curva de calibração foi possível obter os resultados da quantidade de H₂ formado em ppm das alíquotas analisadas, levando em consideração a área dos picos foi possível chegar nos resultados descritos Tabela 1.

Tabela 1 – Produção de H₂ gerado em ppm.

Catalisador	Área do pico	Concentração (ppm)
Puro	484336,9	33,3
Dopado 0,01%	539071,9	37,0
Dopado 0,02%	539860,2	37,1
Dopado 0,05%	558635,3	38,4

Através da cromatografia gasosa foi possível verificar que o produto obtido na eletrólise é de fato H₂, essa comprovação se deu pelo cromatograma gerado em comparação ao padrão de calibração. Em relação a área do pico, que foi utilizada para calcular a concentração do composto por meio da utilização da equação de calibração da reta, mostrou que ao utilizar dopante a área encontrada aumentou gradativamente com a utilização de quantidades maiores de dopante em comparação ao material puro. Ao analisar a concentração pode-se observar que o material dopado possui uma concentração significativamente maior que o material sem dopagem principalmente o dopante de 0,05%. O material dopado com 0,01% e 0,02% teve uma pequena variação em seus resultados, no entanto o material com 0,05% apresentou maior viabilidade de produção de H₂ a partir da água do mar.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos durante este estudo, indicam que os filmes eletrocatalisadores de niobato de titânio dopados com NTC mostraram-se capazes de catalisar a eletrólise da água do mar (natural). Os gases obtidos que foram avaliados em cromatógrafo gasoso com a finalidade de quantificar e comprovar a formação de hidrogênio, confirmaram que houve a produção de hidrogênio, na maior concentração

de 38,4 ppm. De forma geral, pode-se dizer que a rota de produção do hidrogênio, através da eletrólise da água do mar e de fontes renováveis de energia, se mostra uma alternativa promissora para uma transição energética mais limpa, segura e flexível, contribuindo para a descarbonização do setor energético.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES). Também agradecemos à Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS pela estrutura disponível para realização deste trabalho assim como, ao Laboratório de Materiais Cerâmicos - LACER.

REFERÊNCIAS

- (1) IRENA. Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5°C Climate Goal, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.
- (2) IRENA. Green hydrogen: a guide to policy making. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.
- (3) VON ZUBEN, T. W.; MOREIRA, D. E. B.; GERMSCHIEDT, R. L.; YOSHIMURA, R. G.; DORRETTO, D. S.; DE ARAUJO, A. B. S.; SALLES JR., A. G.; BONACIN, J. A. Is Hydrogen Indispensable for a Sustainable World? A Review of H₂ Applications and perspectives for the Next Years. *Journal of the Brazilian Chemical Society*; v. 33, n. 8, p. 824-843, 2022-06-15.
- (4) CNI - Confederação Nacional da Indústria. Hidrogênio sustentável: perspectivas e potencial para a indústria brasileira / Confederação Nacional da Indústria. – Brasília: CNI, 2022. 137 p. : il.
- (5) PLETCHER, D.; LI, X. Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 23, p. 15089–15104, 2011.
- (6) M. HASHEM NEHRIR; CAISHENG WANG. *Electric Renewable Energy Systems*. Elsevier, 2015.
- (7) PALHARES, DAYANA D'ARC DE FÁTIMA. Produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar. 2016. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2016.497>
- (8) Z. HUA ET AL., “One-step controllable fabrication of 3D structured self-standing Al₃Ni₂/Ni electrode through molten salt electrolysis for efficient water splitting,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 427, p. 131743, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.131743.

- (9) C. MONDAL, J. PAL, M. GANGULY, A. K. SINHA, J. JANA, AND T. PAL, "A one pot synthesis of Au–ZnO nanocomposites for plasmon-enhanced sunlight driven photocatalytic activity," *New Journal of Chemistry*, vol. 38, no. 7, pp. 2999–3005, 2014, doi: 10.1039/C4NJ00227J.
- (10) C. LANGHAMMER, Z. YUAN, I. ZORIĆ, AND B. KASEMO, "Plasmonic Properties of Supported Pt and Pd Nanostructures," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 833–838, Apr. 2006, doi: 10.1021/nl060219x.
- (11) KOSOVA, NV; TSYDYPYLOV, DZ, Efeito da ativação mecânica e revestimento de carbono na eletroquímica de ânodos de TiNb_2O_7 para baterias de íons de lítio. *Batteries* 2022, 8 , 52. <https://doi.org/10.3390/batteries8060052>
- (12) YU, Z. ET AL. Modificação dupla de TiNb_2O_7 com dopantes de nitrogênio e vacâncias de oxigênio para oxidação aeróbica seletiva de benzilamina para imina sob luz verde. *J. Mater. Chem. A* 5, 4607–4615 (2017).
- (13) C. H. COLLINS, G. L. BRAGA, P. S. BONATO, "Fundamentos de Cromatografia", Ed. Unicamp, 2006.

HYDROGEN PRODUCTION THROUGH SEAWATER ELECTROLYSIS CATALYZED BY TITANIUM NIOBATE DOPED WITH CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

Growing energy demand and environmental concerns have driven the development of alternative energy sources. Hydrogen, especially obtained by the electrolysis of real seawater, emerges as a strategic solution for a renewable economy. This study investigates hydrogen production using electrocatalysts composed of titanium niobate films doped with carbon nanotubes at concentrations of 0.01%, 0.02% and 0.05%, prepared by dip-coating. Characterization of the films was carried out by scanning electron microscopy (SEM) and diffuse reflectance analysis, while electrolytic performance was evaluated by linear voltammetry. Tests in an electrolytic cell with seawater as the electrolyte showed that the films were effective in producing hydrogen. The proposed hydrogen production route can promote a clean and sustainable energy transition using renewable energy sources.

Keywords: energy demand, hydrogen, seawater, electrolysis, renewable energy sources.