

## O HIDROGÉNIO COMO VETOR ENERGÉTICO DO FUTURO

Edição n.º 28, 2.º Semestre de 2021

### Resumo:

*Apesar da trágica crise da Covid-19, a situação pandémica tem impulsionado a transição energética global e o crescimento da tecnologia do Hidrogénio (H<sub>2</sub>). Vários países têm anunciado políticas para acelerar o desenvolvimento da indústria deste combustível e, ao mesmo tempo, explorado estratégias para impulsionar a sua inovação, aspeto crucial para reduzir os custos e melhorar o desempenho do eletrolisador.*

*O hidrogénio pode ser obtido de diferentes fontes de matérias-primas sendo uma das principais a água, através do uso de eletrolisadores de hidrogénio que efetuam a eletrólise. Apesar dos eletrolisadores serem conhecidos há mais de dois séculos, as atuais tendências tecnológicas têm influenciado o seu desenvolvimento e as suas aplicações na indústria. O princípio da eletrólise da água é simples, no entanto, as diferenças no eletrólito e temperatura de funcionamento orientam a construção de diferentes tecnologias que, por sua vez, conduzem à seleção de diferentes componentes e métodos de produção de H<sub>2</sub>.*

*Neste artigo é caracterizada a tecnologia de obtenção de H<sub>2</sub> pelos equipamentos atualmente comercializáveis, como é o caso dos eletrolisadores: alcalinos, de óxido de sódio e os de membrana de protões. São apresentados os seus modos de funcionamento e as suas características. É elaborada uma análise comparativa entre as diferentes tecnologias, com base em dados técnicos recolhidos e informação disponibilizada pelos agentes económicos.*

**Palavras-chave:** *Eletrólise da água; vetor energético; tecnologias de Eletrolisadores; Hidrogénio verde.*

### 1. Introdução

O Hidrogénio apresenta a particularidade de ser o elemento químico mais abundante no universo.

Apesar de não ser facilmente encontrado na sua forma pura, na sua forma combinada de hidrocarbonetos e derivados é encontrado na água, nos minerais e até nos seres vivos. Sendo assim, o H<sub>2</sub> pode ser extraído de diversas fontes, como são: gás natural, etanol, biomassa e gasolina, entre muitas outras [1]. Para obter o H<sub>2</sub> a partir dos elementos com os quais se encontra ligado na Terra, é necessário extraí-lo, com exigência energética para o processo de separação, e com os inerentes custos económicos.

Uma vez que o H<sub>2</sub> não se encontra isolado na natureza e que para a sua produção é necessário utilizar outro tipo de energia, o hidrogénio é considerado um vetor energético, e não propriamente uma fonte de energia (como é o caso da solar ou eólica) [2]. É um elemento químico muito simples (1 eletrão e um protão), de pequena massa atómica mas, com uma densidade energética superior à maioria dos combustíveis atualmente utilizados. Acresce ainda outras características como: é incolor, inodoro e não tóxico, o que atribui ao Hidrogénio um enorme potencial como vetor energético do futuro.

Contudo, a utilização do H<sub>2</sub> como vetor energético será apenas vantajoso caso exista a possibilidade da utilização e sua produção de uma forma totalmente limpa e sustentável. Só o “hidrogénio verde”, obtido mediante a sua separação da água com um processo de eletrólise alimentado por energia renovável, tem verdadeiramente impacto zero, sem emissões poluentes e sem consumo de recursos naturais preciosos [3]. Neste contexto, é o método de produção de Hidrogénio que dita se este combustível é classificado como H<sub>2</sub> verde (limpo) ou H<sub>2</sub> cinzento (poluente).

Na Figura 1, encontram-se diversos métodos de produção de hidrogénio [4]. Neste artigo apenas serão abordados os métodos de produção de hidrogénio através do processo da eletrólise da água, ou seja, através de eletrolisadores de hidrogénio, o método mais promissor no contexto atual da transição energética.

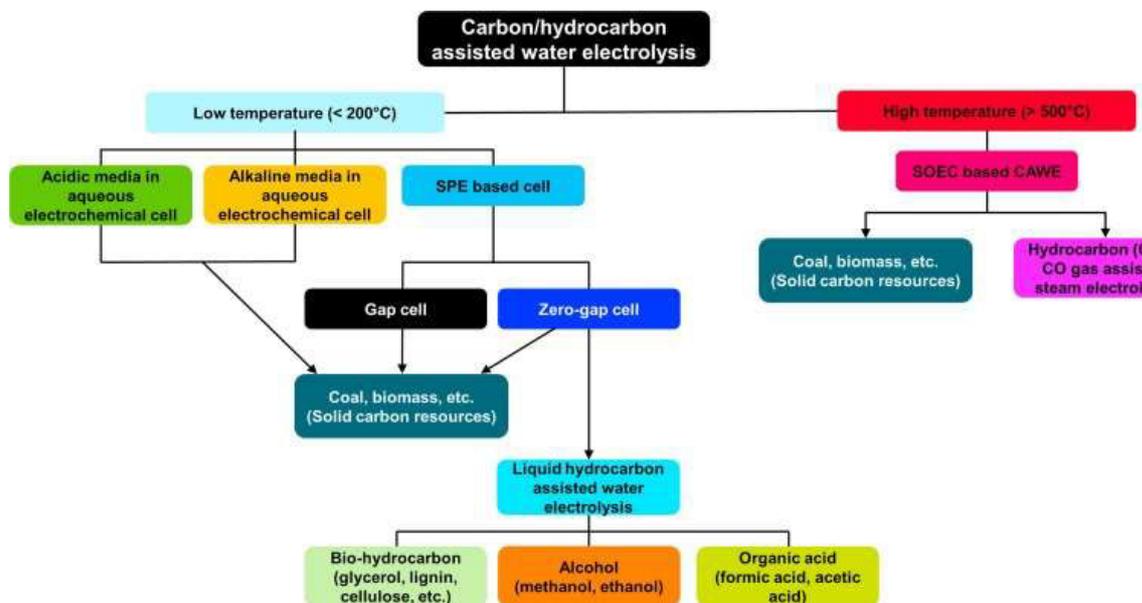


Figura 1: Métodos de produção de Hidrogénio

A eletrólise da água ou, de uma forma mais simples, a decomposição em hidrogénio e oxigénio já é um método bem explorado que começou a ser usado de uma forma comercial já desde o final do século XX. Analisando a eletrólise da água de uma forma isolada é um processo no qual uma corrente contínua a passar por dois elétrodos através de um meio aquoso levará à quebra das ligações químicas presentes na água, resultando na separação do hidrogénio e do oxigénio [1]. A produção de hidrogénio através de eletrolisadores, é um dos métodos mais capazes para a produção do  $H_2$ , do qual resulta como subproduto

apenas oxigénio puro.

Este subproduto não é poluente e pode ser utilizado inclusivamente para outros fins, tal como em meios hospitalares ou industriais. Todavia, tal como exemplifica a Figura 2, a alimentação dos eletrolisadores deverá ser efetuada através de fontes de energia 100% renováveis para assim obtermos um hidrogénio limpo, ou seja, um processo sem qualquer emissão de  $CO_2$  ao longo de toda a cadeia de valor [5]. Este é um objetivo primordial para uma produção completamente limpa e sustentável.

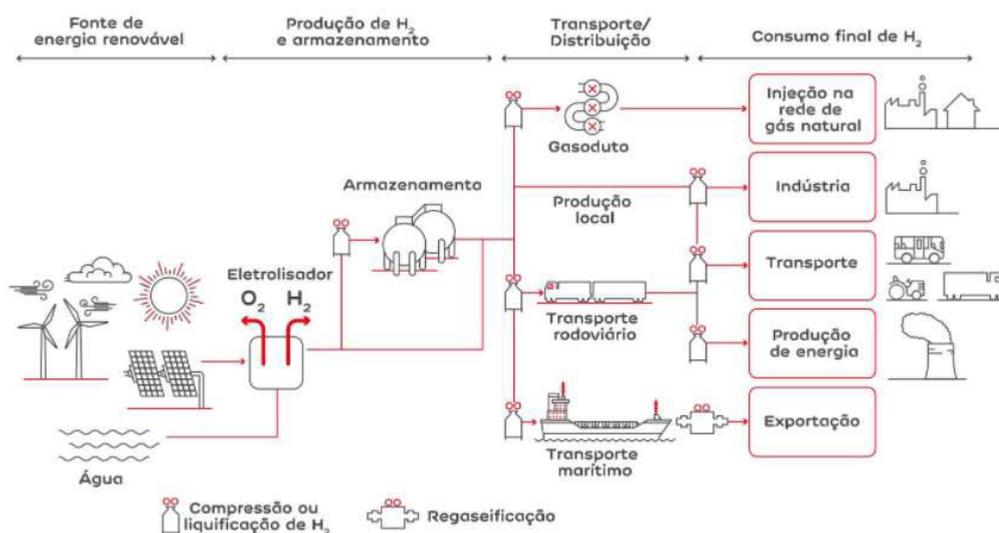


Figura 2: O ciclo de vida do Hidrogénio Verde desde a sua produção até ao seu consumo

Na próxima secção são caracterizados vários eletrolisadores comerciais para a produção de Hidrogénio, com destaque para a tecnologia, particularidades e princípio de funcionamento.

## 2. A Eletrólise e os Eletrolisadores

A reação global da eletrólise da água poderá ocorrer mediante variadas situações, quer seja num meio alcalino aquoso ou ácido aquoso, a temperaturas inferiores a 100 °C, ou usando eléctrodos sólidos sujeitos a temperaturas superiores a 700 °C. Deste modo, as células do eletrolisador podem ser classificadas em 3 categorias principais consoante a temperatura de trabalho dessas mesmas células e o tipo de eletrólito utilizado [3]:

- Eletrolisadores com membrana de protões (PEM): trabalham a uma temperatura inferior a 80°C e com eléctrodos de membrana sólida de ácido Perfluossulfônico (PFSA), comercialmente conhecidos como Nafion
- Eletrolisador alcalino (AEC): trabalham a uma temperatura inferior a 80 °C e com eletrólitos aquosos de hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH)
- Eletrolisador de óxido de sódio (SOEC): trabalham a uma temperatura superior a 700 °C e com eléctrodos de dióxido de zircônio.
- Cada sistema mencionado comporta-se de maneira diferente, ou seja, geram reações diferentes consoante o tipo de eletrólito e eléctrodo utilizado e respetivos iões presentes em cada um deles.

### 2.1 Eletrolisador com membrana de protões (PEM)

O desenvolvimento da tecnologia dos eletrolisadores de membrana de protões (PEM) iniciou-se em 1960 na *General Electric Co*, aquando do acesso comercial a polímeros condutores de protões. O primeiro a ser comercializado foi o conhecido *Nafion*, desenvolvido por DuPont de *Nemours Co* [6].

A estrutura e o princípio de operação de um eletrolisador PEM consiste numa membrana de polímeros que apenas permite a passagem dos protões, levando a que no ânodo, através de reações eletroquímicas, a água seja decomposta e forme oxigénio e no cátodo seja formado hidrogénio. De uma forma mais pormenorizada, a água em estado puro ao entrar dentro da célula do eletrolisador e a ficar em contacto com o ânodo irá desassociar o hidrogénio (H<sup>+</sup>, Protão) e o oxigénio na camada catalisadora do ânodo, ver Figura 3. Deste modo, o oxigénio ficará na parte exterior do ânodo, enquanto o hidrogénio (H<sup>+</sup>) ao atravessar a membrana de polímeros e ao entrar em contacto com a camada catalisadora do cátodo receberá electrões convertendo-se em hidrogénio em estado gasoso [7].

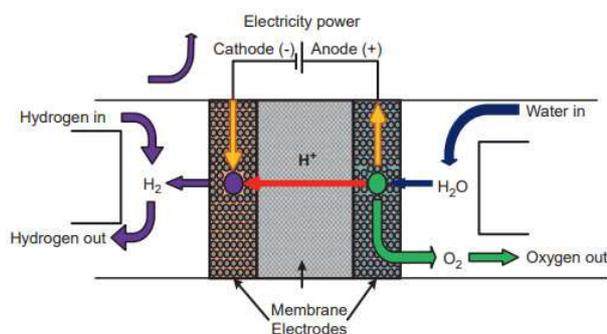
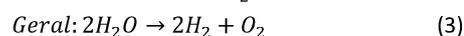


Figura 3: Princípio de funcionamento de um eletrolisador PEM

A reação química decorrente deste processo pode ser descrita pelas equações (1)-(3):



A reação irá gerar como produto oxigénio (da região do ânodo) e hidrogénio (da região do cátodo), sendo parte da energia fornecida para a eletrólise convertida em energia térmica. Isto acontece porque as perdas óhmicas, de concentração e de ativação existentes na célula levam a um aumento de temperatura. Com a existência da circulação de água no interior da célula dos eletrolisadores com membrana de protões o problema de sobreaquecimento não se coloca.

## 2.2 Eletrolisador alcalino (AEL)

Atualmente o eletrolisador alcalino é a tecnologia mais utilizada em termos industriais para a obtenção de hidrogénio. O eletrólito presente nos eletrolisadores alcalinos é uma solução aquosa de potássio ou hidróxido de sódio. Esta solução aquosa pode variar consoante as temperaturas que se encontram em jogo, normalmente entre 20 % a 30 % para um domínio de temperaturas entre os 30 °C e os 80 °C e uma variação de pressão entre 1 bar e 30 bar [8].

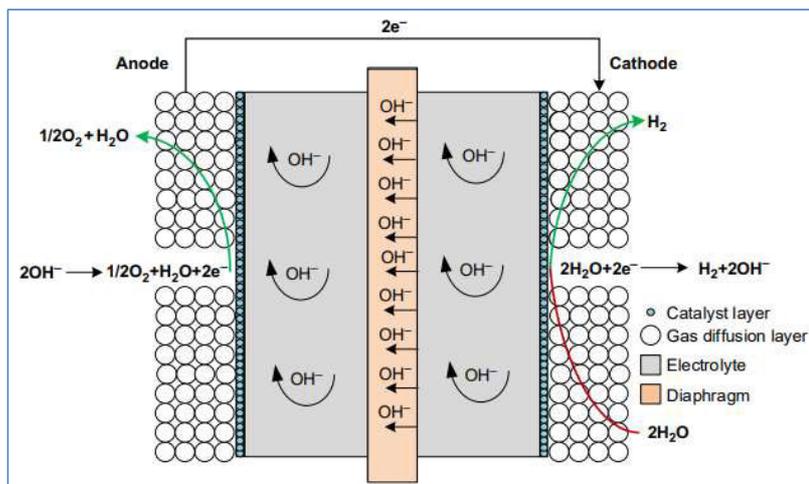


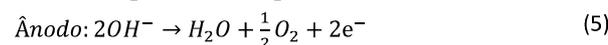
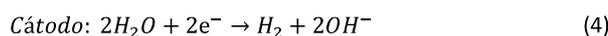
Figure 4: Princípio de funcionamento de um eletrolisador AEL

Os dois eletrólitos que se encontram a operar nesta solução aquosa (ânodo e cátodo) encontram-se separados por um diafragma onde ocorre a passagem de iões de hidróxido ( $\text{OH}^-$ ). Assim, este processo inicia-se no lado da redução eletroquímica (cátodo) onde duas moléculas da solução alcalina do eletrólito são reduzidas em hidrogénio e assim dois iões de hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) são formados. O hidrogénio produzido nesta fase é difundido da superfície do cátodo em forma gasosa, enquanto os iões de hidróxido são transferidos através dos poros do diafragma no sentido do cátodo para o ânodo devido à influência do potencial elétrico. Assim, duas moléculas de água serão oxidadas formando uma molécula diatómica de oxigénio ( $\text{O}_2$ ) e quatro átomos de hidrogénio [9].

Neste tipo de processos o diagrama é normalmente constituído por amianto e os elétrodos são de níquel. A existência deste mesmo diafragma no meio da célula permite a separação do cátodo do ânodo evitando assim a mistura dos gases produzidos pelos respetivos elétrodos [10].

Na Figura 4 encontra-se um exemplo do funcionamento de um eletrolisador alcalino [7].

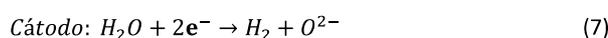
A reação química decorrente deste processo pode ser descrita nas equações (4)-(6):



## 2.3 Eletrolisador de Óxido de Sódio (SOE)

Os eletrolisadores de óxido de sódio foram introduzidos em 1980 por Donitz e Erdle [11]. Este tipo de eletrolisadores atraíram sempre a atenção da comunidade científica, dada a sua particularidade de converterem energia elétrica em energia química e com o acréscimo de produzir hidrogénio ultra puro com uma elevada eficiência. Os eletrolisadores em questão operam a uma elevada pressão bem como uma elevada temperatura (500 – 800 °C) e utilizam água em forma de vapor [8].

Os eletrolisadores alcalinos e os eletrolisadores de óxido de sódio contêm modos de operação muito semelhantes, o que resulta em pequenas alterações nas reações existentes no ânodo e no cátodo, tal como exemplificam as equações (7) e (8):



Convencionalmente usam  $O^{2-}$  como agente ionizador devido ao dióxido de zircônio. Na Figura 5 [7] encontra-se uma imagem exemplificativa do funcionamento de um eletrolisador SOEC [9].

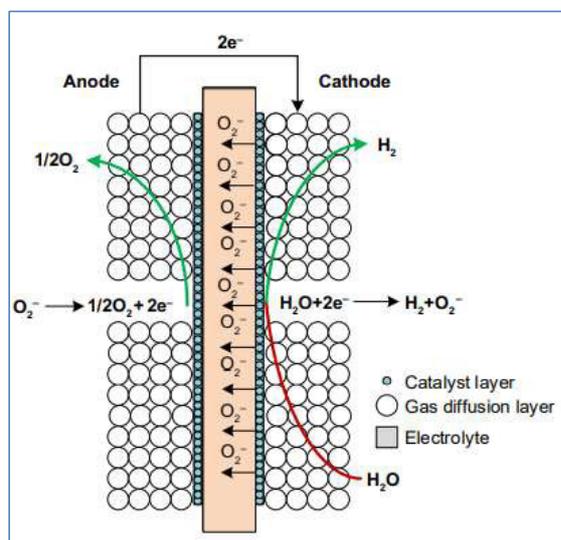


Figure 5. Princípio de funcionamento de um eletrolisador SOEC

### 3. Análise Comparativa de Eletrolisadores

Após o descrito na secção anterior, torna-se importante o estabelecimento de uma análise comparativa dos três tipos de eletrolisadores apresentados. Tendo estes três tipos de eletrolisadores modos de operação, constituição e elementos diferentes torna-se claro a existência de características técnicas e consequentemente vantagens/desvantagens diferenciadas entre eles.

Na Tabela 1 apresentam-se compiladas as características técnicas associadas a cada um dos dispositivos referidos.

Analisando as características inerentes a cada eletrolisador, acumulada a alguma experiência comprovada da sua utilização, verificamos que existe um conjunto de prós e contras associados a cada um deles. A começar pelo eletrolisador de membrana de protões, este é o que apresenta uma taxa de contaminação de hidrogénio mais baixa.

Tabela 1: Parâmetros principais dos três tipos de eletrolisadores

PARÂMETROS	AEL	PEM	SOE
TEMPERATURA DA CÉLULA ( $^{\circ}C$ )	60-90	50-80	700-1000
PRESSÃO (BAR)	10-30	20-50	1-15
DENSIDADE DE CORRENTE ( $A/cm^2$ )	0.2-0.6	1.0-2.0	0.3-1.0
FLEXIBILIDADE DE CARGA (% DA CARGA NOMINAL)	20-100	0-100	-100/+100
TEMPO DE ARRANQUE A FRIO	1-2 h	5-10 min	horas
TEMPO DE ARRANQUE A QUENTE	1-5 min	<10s	15 min
EFICIÊNCIA NOMINAL DA CÉLULA (%)	63-71%	60-68%	100%
CONSUMO DE ENERGIA ( $kWh / Nm^3$ )	4.2-4.8	4.4-5.0	3
EFICIÊNCIA NOMINAL DO SISTEMA	51-60%	46-60%	76-81%
POTÊNCIA MÁXIMA NOMINAL POR CÉLULA ( $Mw$ )	6	2	<0.01
PRODUÇÃO DE $H_2$ POR CÉLULA ( $Nm^3 / h$ )	1400	400	<10
ÁREA DA CÉLULA ( $m^2$ )	<3.6	<0.13	<0.06
TEMPO DE VIDA ( $kh$ )	55-120	60-100	8-20
DEGRADAÇÃO DA EFICIÊNCIA ( $\%/a$ )	0.25-1.5	0.5-2.5	3-50
CUSTO DO INVESTIMENTO ( $\$/KW$ )	850-1500	1500-3800	>2200
CUSTO DE MANUTENÇÃO (%DO CUSTO DE INVESTIMENTO POR ANO)	2-3	3-5	n.d

Este eletrolisador tendo um design compacto, um tempo de arranque baixo e altas densidades de correntes torna-o num excelente dispositivo de criação de hidrogénio. Acresce o facto de este dispositivo ter a capacidade de ajustar facilmente a sua potência e de ter um tempo de arranque curto, o que permite que esta tecnologia consiga extrair o máximo possível de fontes de energia intermitentes como é o caso de energias renováveis. Contudo esta tecnologia apresenta algumas desvantagens tais como: custo elevado dos componentes; existência de ácidos corrosivos, possibilidade de durabilidade baixa e alcance máximo das células na ordem dos MW [12].

Relativamente aos eletrolisadores alcalinos, são uma tecnologia com muitas vantagens, nomeadamente, é menos dispendiosa e tem um tempo de vida maior. Esta tecnologia é a mais antiga das três mencionadas neste artigo. Usada há mais de 100 anos, a sua longevidade evidencia o seu modo de operação estável e a expectativa da sua evolução no futuro. Contudo, esta tecnologia, apresenta desvantagens: incapacidade de reação rápida a mudanças de produção, manutenção complexa do fluído alcalino, por razões de segurança não podem ser operados abaixo de certos valores, demora no arranque, densidades de correntes baixas e pureza de hidrogénio inferior aos restantes eletrolisadores devido à troca de gases existentes no diafragma. Acrescenta-se o facto de a pressão de saída do hidrogénio ser menor comparativamente às outras tecnologias, o que requer uma compressão adicional para o transporte e armazenamento do mesmo.

Os eletrolisadores de óxido de sódio é a mais recente tecnologia das três mencionadas neste artigo, por essa mesma razão esta tecnologia ainda se encontra em fase de laboratório e, portanto, é raramente usada de forma comercial. Por ainda se encontrar em estudo, esta tecnologia apresenta algumas desvantagens tais como: uma temperatura de operação alta, uma baixa longevidade, dimensões elevadas e uma área de célula reduzida. Apesar de uma temperatura de operação elevada ser uma desvantagem, especialmente para a ligação a uma energia renovável, esta não apresenta um grande obstáculo quando acoplada a uma central nuclear ou de ciclo combinado [13].

Contudo, esta tecnologia apesar de ainda se encontrar em estudo, já

encontrar em estudo, já contem grandes vantagens como um baixo consumo de energia e o uso de componentes de baixo custo.

#### 4. Conclusão

Neste artigo foi realizada uma descrição geral dos tipos de eletrolisadores de hidrogénio existentes no mercado, nomeadamente o seu modo de funcionamento, a sua constituição e características técnicas.

A eletrólise da água é uma tecnologia eficaz e já bem estabelecida, com utilização comprovada há mais de um século. Atualmente esta tecnologia volta a destacar-se devido ao crescente interesse no Hidrogénio, um vetor energético para o futuro breve, dotado de características diferenciadas e apropriadas à atual conjectura da transição energética. Espera-se que, muito em breve, a eletrólise da água ocupe um lugar proeminente no setor energético. Para tal, a produção de hidrogénio verde tem que evoluir mais um pouco, nomeadamente, o seu desenvolvimento em massa, de modo a tornar-se comercialmente rentável. A sua construção intensiva de eletrolisadores só se tornará rentável se houver consumo intensivo de H<sub>2</sub>.

A comercialização intensiva do H<sub>2</sub> verde, proveniente de fontes eólicas e fotovoltaicas, pode tornar-se uma realidade próxima, bastando para isso que as FER sejam oferecidas no mercado diário a custos muito baixos.

#### Referências Bibliográficas

- [1] C. M. Kalamaras and A. M. Efstathiou, "Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments," Conf. Pap. Energy, vol. 2013, pp. 1–9, Jun. 2013, doi: 10.1155/2013/690627.

- [2] ENEL, "O hidrogênio verde: Somente verde tem impacto zero," 2021. <https://www.enelgreenpower.com/pt/learning-hub/energias-renoveveis/hidrogenio>.
- [3] C. Coutanceau, S. Baranton, and T. Audichon, "Hydrogen Production From Water Electrolysis," in Hydrogen Electrochemical Production, Elsevier, 2018, pp. 17–62.
- [4] H. Ju, S. Badwal, and S. Giddey, "A comprehensive review of carbon and hydrocarbon assisted water electrolysis for hydrogen production," Appl. Energy, vol. 231, pp. 502–533, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.09.125.
- [5] EDP, "Conheça os superpoderes do Hidrogênio." <https://www.edp.com/pt-pt/historias-edp/os-superpoderes-do-hidrogenio>.
- [6] P. Millet and S. Grigoriev, "Water Electrolysis Technologies," in Renewable Hydrogen Technologies, Elsevier, 2013, pp. 19–41.
- [7] A. Keçebaş, M. Kayfeci, and M. Bayat, "Electrochemical hydrogen generation," in Solar Hydrogen Production, Elsevier, 2019, pp. 299–317.
- [8] S. Shiva Kumar and V. Himabindu, "Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review," Mater. Sci. Energy Technol., vol. 2, no. 3, pp. 442–454, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.mset.2019.03.002.
- [9] L. Vidas and R. Castro, "Recent Developments on Hydrogen Production Technologies: State-of-the-Art Review with a Focus on Green-Electrolysis," Appl. Sci., vol. 11, no. 23, p. 11363, Dec. 2021, doi: 10.3390/app112311363.
- [10] S. Trasatti, "Water electrolysis: who first?," J. Electroanal. Chem., vol. 476, no. 1, pp. 90–91, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0022-0728(99)00364-2.
- [11] W. DONITZ, "High-temperature electrolysis of water vapor?status of development and perspectives for application," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 10, no. 5, pp. 291–295, 1985, doi: 10.1016/0360-3199(85)90181-8.
- [12] G. Calado and R. Castro, "Hydrogen Production from Offshore Wind Parks: Current Situation and Future Perspectives," Appl. Sci., vol. 11, no. 12, p. 5561, Jun. 2021, doi: 10.3390/app11125561.
- [13] J. Goldmeier, "POWER TO GAS: HYDROGEN FOR POWER GENERATION," 2019.

## DIVULGAÇÃO

