



UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO DE
PROCESSOS AMBIENTAIS

CHRISTIAN MATHEUS BARBOSA DE MENEZES

**EFEITO DE ELETRODOS ULTRASSÔNICOS NA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE**

Recife, 01 de março de 2024

CHRISTIAN MATHEUS BARBOSA DE MENEZES

**EFEITO DE ELETRODOS ULTRASSÔNICOS NA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais da Universidade Católica de Pernambuco, como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento de Processos Ambientais.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Ambientais

Linha de Pesquisa: Modelagem, Inovação e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Mohand Benachour

Recife, 01 de março de 2024

FICHA CATALOGRÁFICA

M543e Menezes, Christian Matheus Barbosa de.
Efeito de eletrodos ultrassônicos na produção de hidrogênio verde / Christian Matheus Barbosa de Menezes, 2024.
62 f.: il.

Orientador: Valdemir Alexandre dos Santo.
Coorientador: Mohand Benachour.

Mestrado (Dissertação) - Universidade Católica de Pernambuco. Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais. Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, 2024.

1. Biotecnologia. 2. Eletrólise. 3. Ultrassom.
4. Sobretensão. 5. Engenharia sustentável. I. Título.

CDU 574.6

Luciana Vidal - CRB4/1338

EFEITO DE ELETRODOS ULTRASSÔNICOS NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE

CHRISTIAN MATHEUS BARBOSA DE MENEZES

Examinadores:



Orientador

Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos

Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP

Documento assinado digitalmente



SERGIO MURILO MACIEL FERNANDES

Data: 18/03/2024 21:45:00-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Titular Interno

Prof. Dr. Sérgio Murilo Maciel Fernandes

Universidade Federal Rural de Pernambuco - UNICAP



Titular Externo

Prof. Dr. Jair de Lima Bezerra

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Defendida em: 01 março de 2024

Coordenador (a): Sérgio Mendonça de Almeida

DEDICATÓRIA

A Deus por todas bênçãos que me fizeram chegar ate aqui, aos meus pais Cristiano e Erylene por sempre minha rocha e nunca me abandonarem, às minhas irmãs e aos professores Valdemir e Benachour por sempre estarem comigo durante a maior parte de meu aprendizados.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus por todas conquistas.

À meu orientador Prof. Dr. Valdemir Alexandre do Santos, por ter me acolhido e ensinado muito ao longo desses anos.

À meu Prof. Dr. Mohand Benachour, por todo apoio e auxílio em todo momento que precisei. À Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP, na pessoa do Magnífico Reitor Prof. Dr. Pedro Rubens Ferreira Oliveira, pela excelência nas áreas de ensino, pesquisa e extensão, o que muito contribuiu para esta conquista.

Aos Professores do Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais: Dr. Raphael Dr. Marcos Lima, Dra. Juliana Luna, Dra. Raquel Diniz, Dra. Rosileide Fontenele, Dr. Sérgio Almeida e Dr. Sérgio Murilo, pelos ensinamentos.

À Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), pela concessão da bolsa para aprimorar meus conhecimentos;

A todos aqueles que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivos Gerais	15
2.2 Objetivos Específicos	15
CAPÍTULO II	16
1. REVISÃO DA LITERATURA	17
1.1 Produção de hidrogênio verde por eletrólise da água	17
1.2 Produção de Hidrogênio por Eletrólise Convencional.....	18
1.3 Campos Ultrassônicos.....	21
1.3.1 Definição e Características Básicas	21
1.3.2 Efeito das Ondas Ultrassônicas nas Reações Eletroquímicas.....	23
1.3.3 Estudo de Caso	24
2 Perspectivas Futuras	30
3 Considerações Finais	31
REFERÊNCIAS.....	32
CAPÍTULO III.....	39
ARTIGO A SER SUBMETIDO A REVISTA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS – A3.....	40
ESTUDO PRELIMINAR DA EFICIÊNCIA DA ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO ELETRODO ULTRASSÔNICO.....	40
CAPÍTULO IV.....	61
CONSIDERAÇÕES FINAIS	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: célula galvânica utilizado para produção de hidrogênio da eletrólise da água: (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.....	46
Figura 2: Valores de corrente em função da tensão para diferentes valores de comprimento ativo do eletrodo para concentração do eletrólito de 2 mg/L.....	48
Figura 3: Protótipo acompanhado de instrumentação na realização de experimentos de eletrólise alcalina sem e com a ação de eletrodo ultrassônico na produção laboratorial de hidrogênio verde.....	50
Figura 4: Diagrama de Pareto correspondente à Tabela de ANOVA (Tabela 3).	52
Figura 5: Gráfico da superfície de resposta para a produção de hidrogênio por eletrólise alcalina (NaOH) com elétrodos de AISI 314 distantes entre si de 4,80 cm.	53
Figura 6: Curvas das taxas de produção de hidrogênio verde sem e com o uso de eletrodos ultrassônicos.	54
Figura 7: Ganho em eficiência entre processos produtivos com ultrassom em relação ao processo de eletrólise alcalina convencional.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Planejamento fatorial completo 3^2 aplicado á célula de eletrolise alcalina utilizada para produção de hidrogênio sem a presença de um campo ultrassônico.....	49
Tabela 2: Matriz do planejamento fatorial completo aplicada à produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água neste trabalho	51
Tabela 3: Tabela de ANOVA resultante da análise dos dados experimentais da aplicação do planejamento fatorial completo da produção de hidrogênio por eletrólise alcalina.	52

RESUMO

Este estudo aborda a produção de hidrogênio verde através da eletrólise alcalina da água, utilizando campos ultrassônicos para aumentar a eficiência do processo. O hidrogênio verde, produzido a partir de fontes renováveis, é uma alternativa essencial para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e promover uma diversificação energética. Investigou-se os impactos do uso de eletrodo ultrassônico no processo de eletrólise alcalina, com o objetivo de identificar melhorias na eficiência da produção de hidrogênio verde. Foi construído um protótipo laboratorial para realizar testes experimentais de baixo custo e alimentado por um kit de 4 pilhas recarregáveis, simulando o efeito de uma placa fotovoltaica. O estudo utilizou um planejamento experimental fatorial completo 3^2 , testando a validade do protótipo e condições adequadas para a eletrólise. A realização de experimentos com ultrassom (US) de frequência fixa de 40 kHz e potência específica de $8,9 \text{ W/cm}^3$ diretamente no cátodo do protótipo da célula galvânica, melhorou em até 28% a dinâmica da eletrólise, incluindo a eficiência energética e a taxa de produção de hidrogênio. Inferiu-se desses resultados uma possível redução da sobretensão e das resistências entre o eletrólito e os eletrodos, tornando o processo mais eficiente e sustentável. A abordagem inovadora de aplicar campos ultrassônicos na eletrólise alcalina demonstra um potencial significativo para melhorar a eficiência e viabilidade econômica da produção de hidrogênio verde, contribuindo para soluções de energia renovável e sustentabilidade ambiental.

Palavras-chave: Eletrólise alcalina, Campo ultrassônico, Sobretensão, Planejamento fatorial, Engenharia verde, Sustentabilidade.

ABSTRACT

This study investigates green hydrogen production via alkaline water electrolysis, using ultrasonic fields to boost process efficiency. Green hydrogen, derived from renewable sources, serves as a vital alternative to lower greenhouse gas emissions and foster energy diversification. The effects of utilizing an ultrasonic electrode in alkaline electrolysis were examined to pinpoint enhancements in green hydrogen production efficiency. A laboratory prototype for low-cost experimental tests was constructed, powered by a set of 4 rechargeable batteries, mimicking a photovoltaic panel's effect. The research utilized a full factorial experimental design 3^2 , testing the prototype's validity and suitable conditions for electrolysis. Conducting experiments with ultrasound (US) at a fixed frequency of 40 kHz and a specific power of 8.9 W/cm³ directly on the cathode of the galvanic cell prototype improved the electrolysis dynamics by up to 28%, including energy efficiency and hydrogen production rate.. These results suggest a potential reduction in overpotential and resistances between the electrolyte and electrodes, making the process more efficient and sustainable. The innovative approach of applying ultrasonic fields in alkaline electrolysis shows significant potential for enhancing green hydrogen production's efficiency and economic viability, contributing to renewable energy solutions and environmental sustainability.

Keywords: Alkaline Electrolysis, Ultrasonic Field, Overvoltage, Factorial Design, Green Engineering, Sustainability.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

O hidrogênio verde, produzido a partir de fontes renováveis, é uma alternativa limpa aos combustíveis fósseis, ajudando na redução das emissões de gases de efeito estufa e combatendo as mudanças climáticas (Ayar; Akmin, 2023). Esta alternativa tecnológica promove a diversificação das fontes de energia, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis e aumentando a segurança energética das nações, incentivando o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para melhorar a eficiência e reduzir custos, tornando o hidrogênio verde uma opção viável para a matriz energética global (Kumar; Lim, 2022). A transição para uma economia de hidrogênio pode criar novos mercados e oportunidades de emprego, impulsionando o crescimento econômico. O hidrogênio verde pode ser produzido a partir de energias renováveis, como solar e eólica, maximizando o uso dessas fontes intermitentes e facilitando a transição para um sistema energético mais sustentável.

Entre os principais desafios atuais para a produção de hidrogênio verde estão os altos custos envolvidos, a eficiência energética, os desafios técnicos para melhorar a eficiência e reduzir os custos, além da infraestrutura necessária para o armazenamento, distribuição e uso do hidrogênio (SEBASTIAN; SEBASTIAN; WIJEWARDANE, 2023). A tecnologia atual para a produção de hidrogênio verde, especialmente a eletrólise da água, ainda é cara em comparação com métodos convencionais que utilizam combustíveis fósseis. Essas tecnologias nem sempre são eficientes em termos de energia, o que aumenta o custo e o impacto ambiental da produção de hidrogênio verde. Conforme os referidos autores o armazenamento e transporte de hidrogênio representam desafios técnicos significativos, devido à sua baixa densidade energética e à necessidade de armazenamento sob alta pressão ou em temperaturas extremamente baixas. A produção de hidrogênio verde também depende da disponibilidade de fontes de energia renováveis, cuja infraestrutura ainda está em desenvolvimento em muitas partes do mundo (Sarker *et al.*, 2023). Para superar barreiras técnicas, como o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e menos dispendiosos, é crucial para tornar a produção de hidrogênio verde mais viável.

O uso de campos ultrassônicos na produção de hidrogênio verde pode aumentar a eficiência da eletrólise, reduzindo a sobretensão necessária e melhorando a transferência de massa. Com a melhoria na eficiência, há potencial para redução do consumo de energia no processo de produção de hidrogênio (Ehrnst *et al.*, 2023). A formação de bolhas de cavitação pelo ultrassom pode melhorar a reação eletroquímica, auxiliando na produção de hidrogênio.

Os campos ultrassônicos podem acelerar a taxa de produção de hidrogênio, tornando o processo mais rápido, além de ajudar a limpar a superfície do eletrodo, removendo impurezas e mantendo-o eficiente por mais tempo.

Este estudo preliminar sobre a ação de eletrodos ultrassônicos em estudos acadêmicos sobre a produção de hidrogênio verde através da eletrólise alcalina da água, iniciou-se com uma revisão de trabalhos anteriores sobre eletrólise alcalina e hidrogênio verde para compreender o estado atual do conhecimento. Com os objetivos definidos construiu-se um protótipo de bancada e estabeleceu-se uma investigação das melhorias na eficiência do processo convencional. Com a aplicação de um campo ultrassônico diretamente no cátodo, produtor de hidrogênio, utilizou-se um planejamento experimental do tipo fatorial completo (Almujibah *et al.*, 2023) para definição das melhores condições do processo convencional. Adicionou-se ao cátodo do protótipo de bancada um eletrodo ultrassônico e analisou-se os dados experimentais, incluindo medidas de eficiência e taxas de produção de hidrogênio, simulando-se uma fonte de energia renovável com auxílio de um kit de bateria recarregável de 3,7 a 14,8 V, tudo dentro de protocolos de segurança relacionados à produção de hidrogênio.

O estudo explorou como a aplicação de ultrassom nos eletrodos afeta a dinâmica da eletrólise, incluindo a eficiência energética, a taxa de produção de hidrogênio e a redução de sobrepotencial e resistências. Essa abordagem inovadora tem implicações significativas para tornar a produção de hidrogênio mais eficiente e economicamente viável, contribuindo para soluções de energia renovável e sustentabilidade ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Investigar e compreender os impactos do uso de elétrodos ultrassônicos no processo de eletrólise alcalina da água para a produção de hidrogênio verde, visando identificar melhorias na eficiência do processo.

2.2 Objetivos Específicos

- Elaborar e construir um protótipo laboratorial visando estudos para verificação da influência de um campo ultrassônica na eletrólise alcalina para geração de hidrogênio verde;
Realizar testes experimentais para validar a eficácia do protótipo laboratorial para produzir hidrogênio por eletrólise alcalina convencional;
- Realizar testes experimentais para validar a eficácia do protótipo laboratorial para produzir hidrogênio por eletrólise alcalina com auxílio de um eletrodo ultrassônico;
- Analisar a eficácia do uso de eletrodo ultrassônico comparando as eficiências do processo sem e com o uso de eletrodo ultrassônico;
- Realizar um estudo comparativo entre a eletrólise assistida por ultrassom e outros métodos emergentes de produção de hidrogênio, a fim de posicionar esta tecnologia dentro do panorama atual de inovações em energia renovável de interesse.

CAPÍTULO II

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Produção de hidrogênio verde por eletrólise da água

A produção de hidrogênio por meio da eletrólise da água, um processo eletroquímico que envolve a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio, tem sido reconhecida como uma solução promissora nesse contexto (Sazali, 2020). No entanto, à medida que se explora essa abordagem, surgem desafios técnicos e operacionais que precisam ser abordados de forma eficaz. Segundo Islam, Burheim e Pollet, (2018), a produção de hidrogênio através da eletrólise da água, especialmente quando alimentada por fontes de energia renovável, apresenta uma solução promissora para a transição energética e a redução das emissões de CO₂. A produção de hidrogênio verde emerge como um tópico de crescente importância no cenário atual, onde a necessidade de transição para fontes de energia limpa e renovável tornou-se uma prioridade global (Ayar; Akmin, 2023). Este composto químico, notável por sua versatilidade e baixa pegada de carbono quando utilizado como fonte de energia, tem o potencial de desempenhar um papel fundamental na mitigação das mudanças climáticas e na busca por uma matriz energética mais sustentável (Kumar; Lim, 2022).

Neste contexto, a presente revisão bibliográfica tem como objetivo aprofundar nossa compreensão sobre a produção de hidrogênio verde por meio da eletrólise da água, focando particularmente em uma inovação recente e promissora: a ação de um campo ultrassônico sobre a eletrólise da água. Esta tecnologia, que envolve a interação de eletrodos e eletrólitos com ondas ultrassônicas, demonstra ter um potencial notável para otimizar a eficiência da eletrólise da água e superar alguns dos desafios associados a esse processo (Ehrnst *et al.*, 2023; Darband *et al.*, 2019).

São analisados trabalhos científicos sobre eletrólise da água, sob a ação de um campo ultrassônico para a produção de hidrogênio, o objetivo principal deste trabalho é entender a influência de campos ultrassônicos em importantes parâmetros no processo de eletrólise da água como (Burton *et al.*, 2021; Darband *et al.*, 2019; Vincent *et al.*, 2018): (a) A quantidade de hidrogênio produzido em comparação com as taxas de produção em sistemas sem ultrassom; (b) A avaliação da energia consumida na produção de hidrogênio; (c) As alterações na densidade de corrente; (d) A redução do sobrepotencial e da queda de tensão ôhmica, indicativos de uma operação mais eficiente; (e) A qualidade e estabilidade do eletrodo pela avaliação do impacto do ultrassom na durabilidade e na eficiência dos eletrodos ao longo do tempo; (f) Efeitos de cavitação e transferência de massa causados pelo campo ultrassônico no

eletrólito, afetando a eficiência do processo e; (g) O custo operacional e viabilidade econômica ou o custo-benefício do uso de ultrassom em comparação com os métodos tradicionais. Contudo, deve-se explorar ainda possíveis direções futuras de pesquisa e desenvolvimento que possam contribuir para maximizar os benefícios dos campos ultrassônicos e promover uma produção mais eficiente e sustentável de hidrogênio verde.

1.2 Produção de Hidrogênio por Eletrólise Convencional

Quando alimentada por eletricidade de fontes renováveis, como fotovoltaica ou eólica, a eletrólise da água torna-se uma opção de produção de hidrogênio verdadeiramente limpa, dando origem ao hidrogênio verde (Wang; Aolin; Chuan-Jian, 2021). Algumas das tecnologias eletroquímicas mais promissoras, industrial e amplamente utilizadas para a produção de hidrogênio verde são comentadas a seguir.

A eletrólise alcalina é um método tradicional e bem estabelecido, utilizando soluções alcalinas de NaOH ou KOH como eletrólito, que facilita o fluxo de eletricidade. No ânodo, a água (H_2O) sofre oxidação. Cada molécula de água perde dois elétrons. Ao perder elétrons, as moléculas de água se transformam em oxigênio gasoso (O_2), que é liberado. A oxidação da água também produz íons hidrogênio (H^+). Esses íons hidrogênio (H^+) não permanecem livres na solução. Eles reagem com os íons hidróxido (OH^-) presentes na solução alcalina, mantendo o equilíbrio químico (Silva *et al.*, 2018). A perda de elétrons no ânodo é equilibrada pelo ganho de elétrons no cátodo, onde ocorre a redução e a formação de hidrogênio gasoso. Como resultado da reação, também se formam íons hidróxido (OH^-), que permanecem na solução. Essa produção de íons hidróxido (OH^-) no cátodo ajuda a manter o equilíbrio químico na solução alcalina (Rashid *et al.*, 2015). Segundo os referidos autores, em uma célula de eletrólise alcalina industrial, um diafragma atua como uma barreira física que separa o ânodo do cátodo. Sua principal função é evitar a mistura dos gases de oxigênio e hidrogênio produzidos nos respectivos eletrodos, evitando assim o risco de explosões e mantendo a pureza dos gases. Além disso, permite a passagem de íons entre os eletrodos, mantendo a neutralidade elétrica. Geralmente, os diafragmas são feitos de materiais porosos que permitem a passagem de íons, mas não de gases. Nesta eletrólise a polarização, ou a perda adicional de voltagem além daquela teoricamente necessária para conduzir a reação resulta em menor eficiência, pois mais energia é necessária para produzir a mesma quantidade de hidrogênio (Grigoriev *et al.*, 2020). A polarização pode ser influenciada pela alta resistência devido à espessura dos diafragmas e pela baixa densidade de corrente operacional. Dessa forma, a redução da espessura do diafragma

pode ajudar a diminuir a polarização e aumentar a eficiência da célula. Como vantagem a maturidade tecnológica das células de eletrólise alcalina significa que é uma tecnologia testada e confiável para a produção de hidrogênio (Rashid *et al.*, 2015). Como desvantagens, enfrentam-se desafios como a baixa densidade de corrente operacional e a eficiência reduzida da célula, além do problema de probabilidade de mistura dos gases gerados.

A eletrólise de Membrana de Troca de Prótons (PEM) é um processo eletroquímico inovador e eficiente para a produção de hidrogênio. Diferente da eletrólise alcalina, a tecnologia PEM utiliza uma membrana sólida de polímero como eletrólito para conduzir prótons do ânodo para o cátodo, enquanto bloqueia os elétrons e gases (Wu *et al.*, 2022). Esta abordagem oferece várias vantagens em relação a outros métodos de eletrólise, incluindo a operação de uma maior densidade de corrente, pureza elevada do hidrogênio produzido e a possibilidade de operar sob maior pressão, o que pode reduzir os custos de compressão do hidrogênio para armazenamento e transporte (Stiber *et al.*, 2021). No ânodo, a água é oxidada para formar oxigênio, prótons e elétrons.

A reação anódica é semelhante à reação que ocorre na célula de eletrólise alcalina. No cátodo, os prótons que atravessam a membrana PEM são reduzidos pelos elétrons fornecidos pelo circuito externo para formar hidrogênio gasoso (Zhang *et al.*, 2020). A polarização na eletrólise PEM pode ser influenciada por vários fatores, incluindo a resistência da membrana, a atividade dos eletrocatalisadores e a gestão de calor e água na célula (Salehmin *et al.*, 2022). A otimização do design dos eletrodos e a escolha de materiais de membrana avançados são essenciais para minimizar a resistência interna e, assim, reduzir a polarização. Isso pode aumentar a eficiência global do processo, reduzindo o consumo de energia para a produção de hidrogênio. Embora a tecnologia PEM ofereça muitos benefícios, ela enfrenta desafios como o alto custo dos componentes (especialmente os eletrocatalisadores que contêm metais preciosos como platina) e questões relacionadas à durabilidade e estabilidade a longo prazo da membrana (Ayers, 2019). Pesquisas contínuas estão sendo realizadas para desenvolver eletrocatalisadores mais baratos e eficientes, bem como membranas mais duráveis e menos permeáveis aos gases, visando tornar a eletrólise PEM uma solução mais viável e econômica para a produção em larga escala de hidrogênio verde (Brauns *et al.*, 2020).

A eletrólise de Membrana de Troca de Ânions (AEM) representa uma abordagem inovadora e emergente na produção de hidrogênio, destacando-se como uma alternativa promissora às tecnologias de eletrólise alcalina e de Membrana de Troca de Prótons (PEM). A tecnologia AEM utiliza uma membrana de troca de ânions que permite a passagem íons

negativos em vez de prótons, oferecendo vantagens significativas em termos de simplificação do design do sistema e redução de custos (Vincent *et al.*, 2021).

No ânodo da eletrólise do tipo AEM, ocorre a oxidação da água, semelhante à eletrólise PEM, resultando na formação de oxigênio, prótons e elétrons. No cátodo, os íons hidróxido (OH⁻) são gerados a partir da água e movem-se através da membrana para o cátodo, onde são reduzidos com os elétrons do circuito externo para formar hidrogênio e água. A polarização na eletrólise AEM pode ser influenciada por diversos fatores, como a resistência da membrana e a atividade dos eletrocatalisadores (Zignani *et al.*, 2022). Além disso, a gestão eficiente da água e a otimização da estrutura dos eletrodos são essenciais para manter uma baixa resistência interna e minimizar a polarização, o que contribui para a eficiência energética do processo. Apesar de suas vantagens, a eletrólise AEM ainda enfrenta desafios relacionados à durabilidade e estabilidade das membranas e polímeros condutores (ionômeros), que tendem a degradar-se mais rapidamente em comparação com as membranas PEM (Pushkareva *et al.*, 2020).

O desenvolvimento de membranas AEM mais robustas e resistentes, assim como a investigação de eletrocatalisadores mais eficientes e menos custosos, são áreas de pesquisa ativa. Estes avanços são cruciais para melhorar a viabilidade econômica e a aplicação prática da tecnologia AEM em grande escala.

A eletrólise de Óxido Sólido (SOE) é um processo eletroquímico avançado e eficiente para a produção de hidrogênio verde, caracterizando-se por operar em altas temperaturas (Lei *et al.*, 2019). Essa tecnologia utiliza um eletrólito sólido, geralmente cerâmico, que conduz íons oxigênio entre os eletrodos. A operação em altas temperaturas não apenas aumenta a eficiência da eletrólise, mas também oferece a possibilidade de integrar a produção de hidrogênio com outras fontes de calor industrial, otimizando assim o uso de energia (Salari *et al.*, 2022). No ânodo, a água é oxidada para formar oxigênio, prótons e elétrons. O cátodo é um dos dois eletrodos em uma célula de eletrólise SOE, sendo o polo negativo. Ele é o local onde os íons de oxigênio (O²⁻) são reduzidos (ganham elétrons). Na SOE, o eletrólito sólido conduz íons oxigênio (O²⁻) do ânodo para o cátodo. No cátodo, estes íons oxigênio recebem elétrons do circuito externo. Os catalisadores mais utilizados para esta reação geralmente são pirovskitas de níquel estabilizadas em Y-ZrO₂(Ni-YSZ) (Nechache; Hody, 2021). Os íons de oxigênio resultantes (O²⁻) migram para o ânodo, onde são mais usados catalisadores de La_xSr_{1-x}MnO₃ + Y-ZrO₂ (LSM-YSZ). A eletrólise SOE se beneficia de uma menor polarização devido às altas temperaturas de operação, o que facilita as reações químicas e reduz a resistência do eletrólito (Fallah Vostakola *et al.*, 2023). Esta eficiência termicamente ativada permite que a SOE tenha uma das mais altas eficiências teóricas entre as tecnologias de eletrólise. Contudo, a gestão da

temperatura e a manutenção de condições operacionais estáveis são cruciais para otimizar o desempenho e a eficiência desta tecnologia (Song *et al.*, 2019).

Um dos principais desafios da eletrólise SOE é a durabilidade dos materiais, especialmente sob altas temperaturas e condições operacionais agressivas. A pesquisa está focada no desenvolvimento de materiais mais resistentes para eletrólitos e eletrodos, além de designs de células que possam suportar as condições extremas sem degradar-se rapidamente (Hauch *et al.*, 2020). Outro desafio, conforme os referidos autores, é o custo associado à fabricação e operação de sistemas de eletrólise SOE, que atualmente é superior em comparação com outras tecnologias de eletrólise.

À medida que se avança em direção a um futuro de baixo carbono, a inovação contínua e a otimização dessas tecnologias serão essenciais para aumentar a eficiência, reduzir custos (Oliveira; Beswick; Yan, 2021) e escalar a produção de hidrogênio verde, atendendo assim à crescente demanda por soluções energéticas sustentáveis (Farrell, 2023).

Uma análise cuidadosa das técnicas convencionais de produção de hidrogênio por eletrólise da água mostra que a adaptação dessas técnicas eletroquímicas, assistida por ultrassom, podem ser promissoras. O ultrassom tem o potencial de melhorar a eficiência da eletrólise ao promover a remoção eficaz de bolhas dos eletrodos, aumentando assim a área superficial ativa e melhorando a transferência de massa. Essas vantagens podem ser aplicadas à tecnologia de eletrólise alcalina. No entanto, desafios como a integração eficiente do eletrodo ultrassônico, no caso de PEM, AEM e SOE ainda necessita de estudos adicionais para adaptações visando a estabilidade dos materiais sob vibração ultrassônica.

1.3 Campos Ultrassônicos

1.3.1 Definição e Características Básicas

Quando um meio líquido, como o eletrólito de uma célula de eletrólise, se encontra em contato com um campo ultrassônico essas ondas criam microbolhas ou micro cavidades - um fenômeno conhecido como cavitação acústica (Ezzahra; Kaddami; Mikou, 2017). Essas microbolhas crescem e colapsam rapidamente, o que pode melhorar a transferência de massa e a agitação do eletrólito. A agitação causada pelas micro cavitações pode aumentar a eficiência da eletrólise ao melhorar a transferência de massa dos reagentes para a superfície dos eletrodos. Isso pode ajudar a superar as limitações causadas pela difusão lenta dos íons no eletrólito (Darband; Mahmood; Sangaraju, 2019). Portanto, a vibração ultrassônica pode ajudar a

remover as bolhas de gás que se formam na superfície dos eletrodos, reduzindo a resistência elétrica e a polarização, aumentando a superfície de contato e a eficiência do processo.

As ondas ultrassônicas desempenham um papel significativo na formação e no comportamento das microbolhas de hidrogênio e oxigênio durante o processo de eletrólise da água. Estudos recentes têm demonstrado como as propriedades das ondas ultrassônicas influenciam as características das bolhas formadas nas superfícies dos eletrodos. A cavitação acústica resulta das variações rápidas de pressão e temperatura médias da ordem de centenas de MPa e 4726,85°C, respectivamente (Nikitenko; Pflieger, 2017).

Esse colapso das microbolhas cria turbulência e microjatos líquidos, que têm um efeito de "limpeza" nas superfícies dos eletrodos, removendo as bolhas aderidas e melhorando a eficiência das reações eletroquímicas (Dehane *et al.*, 2022). Além disso, as ondas ultrassônicas podem promover a dispersão das bolhas no eletrólito, impedindo a aglomeração e a formação de camadas de bolhas nas superfícies dos eletrodos. Isso é particularmente benéfico, pois a formação de camadas de bolhas pode aumentar a sobretensão e reduzir a eficiência do processo de eletrolise (Merouani; Hamdaoui, 2016).

Diferente de banhos ultrassônicos, onde o campo ultrassônico interage com os eletrodos através de um meio líquido, um eletrodo equipado com ou acoplado a um transdutor ultrassônico pode gerar ondas sonoras de alta frequência (> 20 kHz); são os denominados eletrodos ultrassônicos ou sono eletrodos (Islam; Burheim; Pollet, 2019; Dong *et al.*, 2022). Tais eletrodos podem promover uma interação mais eficiente com a reação eletroquímica, melhorando a remoção de bolhas e potencialmente aumentando a eficiência da eletrólise (Merabeta; Kerboua, 2023). Entretanto, esse tipo de interação entre o campo ultrassônico e os componentes de uma célula de eletrólise tem gerado fenômenos complexos que demandam estudos específicos (Shen; Tsui, 2021). Dessa forma, a predominância na literatura científica, de estudos utilizando banhos ultrassônicos em vez de eletrodos ultrassônicos pode ser atribuída a vários fatores. Isso inclui a complexidade técnica e os custos mais elevados associados ao desenvolvimento de eletrodos ultrassônicos, a eficiência já comprovada dos banhos ultrassônicos para muitas aplicações, a dificuldade de interação eficiente do eletrodo ultrassônico com a maioria das técnicas convencionais de eletrólise (PEM e SOE), e as dificuldades adicionais em medir e controlar o ultrassom diretamente nos eletrodos. Além do mais, é importante destacar que a intensidade das ondas ultrassônicas deve ser controlada de forma precisa. Intensidades muito altas podem levar à cavitação excessiva, o que pode resultar em erosão das superfícies dos eletrodos e possivelmente afetar a estabilidade do processo (Kerboua; Merabet, 2023).

1.3.2 Efeito das Ondas Ultrassônicas nas Reações Eletroquímicas

A influência das ondas ultrassônicas nas reações eletroquímicas tem sido objeto de estudo recente devido ao potencial dessas ondas para melhorar a eficiência e a cinética das reações em sistemas desse tipo. Os parâmetros essenciais incluem frequência, intensidade, potência ultrassônica, e a fonte de emissão do ultrassom. A frequência, geralmente entre 20 e 800 kHz, influencia menos a intensidade da corrente de um processo redox do que a potência ultrassônica (Islam *et al.*, 2021). Altas frequências geram mais radicais hidroxila em meio aquoso, favorecendo mecanismos químicos que envolvem radicais, enquanto frequências mais baixas são eficientes para efeitos mecânicos, como remoção de gases e limpeza das superfícies dos eletrodos.

Uma das principais formas pelas quais as ondas ultrassônicas impactam as reações eletroquímicas é por meio da melhoria na transferência de massa. Ondas ultrassônicas levam a uma maior eficiência desse processo e também podem afetar a polarização das reações eletroquímicas (Kacem *et al.*, 2021; Ren *et al.*, 2021). A remoção mais eficaz das bolhas aderidas às superfícies dos eletrodos reduz a sobretensão, que é a diferença entre o potencial aplicado e o potencial real necessário para iniciar uma reação eletroquímica. Segundo Angulo e colaboradores (2020) isso resulta em um menor consumo de energia para atingir as mesmas taxas de reação. No entanto, segundo ainda Angulo *et al.* (2020), é importante considerar que a aplicação inadequada de ondas ultrassônicas pode levar a efeitos adversos. Por exemplo, intensidades ultrassônicas muito altas podem causar cavitação excessiva, que pode danificar as superfícies dos eletrodos ou levar a oscilações extremas de temperatura e pressão nas proximidades dos eletrodos.

O uso de campos ultrassônicos envolve a aplicação de ondas ultrassônicas de alta frequência no eletrólito durante a eletrólise (Burton *et al.*, 2021). Em uma cuba eletrolítica o colapso e a remoção mais eficazes das bolhas de hidrogênio e oxigênio aderidas, reduz a polarização e aumenta a área ativa disponível para as reações eletroquímicas. Segundo Abdullah e apoiadores (2019), o resultado é uma maior área ativa disponível para as reações de eletrodo e, portanto, em uma produção mais eficiente de hidrogênio. Zhang *et al.* (2021) e Liu, *et al.* (2020) também observaram o funcionamento de um eletrodo ultrassônico. As ondas acústicas provocam interações complexas entre a física das ondas ultrassônicas, as propriedades do eletrólito e as reações eletroquímicas. Wang e colaboradores (2019) também testaram eletrodos ultrassônicos e constataram que a técnica não apenas aumenta a eficiência da

produção de hidrogênio verde, mas também reduzem a polarização. Isso contribui para a redução do consumo de energia do processo de eletrólise.

No uso de campos ultrassônicos também é importante considerar algumas desvantagens associadas a essa abordagem. A formação e o colapso das bolhas podem gerar oscilações de pressão e temperatura nas proximidades dos eletrodos, o que pode levar a fenômenos de cavitação excessiva e erosão das superfícies dos eletrodos (Fang *et al.*, 2023). A introdução de ondas ultrassônicas no eletrólito pode exigir um controle cuidadoso para evitar efeitos indesejados, como interferência nas reações eletroquímicas ou alterações na composição do eletrólito.

Assim, é importante notar que a intensidade das ondas ultrassônicas deve ser controlada para evitar impactos prejudiciais, como erosão das superfícies dos eletrodos ou interferência nas reações (Dotan *et al.* 2019). A otimização dos parâmetros ultrassônicos é fundamental para garantir que os benefícios sejam alcançados sem comprometer a estabilidade e a durabilidade dos eletrodos. Por outro lado, é essencial avaliar os impactos potenciais das ondas ultrassônicas no meio ambiente, especialmente em sistemas aquáticos. A geração de cavitação e turbulência pode ter efeitos em cascata nas características químicas e físicas do eletrólito, exigindo uma análise cuidadosa dos efeitos ambientais a longo prazo (Darband; Mahmood; Sangaraju, 2019; Islam, Burheim; Pollet, 2019).

1.3.3 Estudo de Caso

Diversos estudos experimentais vêm explorando os efeitos dos campos ultrassônicos na produção de hidrogênio por meio de processos eletroquímicos, visando melhorar a eficiência e a sustentabilidade dessa importante reação (Foroughi *et al.*, 2021). Esses estudos têm abordado uma ampla gama de parâmetros, desde a intensidade e frequência das ondas ultrassônicas até a composição do eletrólito e os tipos de eletrodos utilizados, analisando o uso prático dos processos desenvolvidos. Para entender como os campos ultrassônicos podem melhorar a eficiência da eletrólise da água, reduzindo potencialmente o consumo de energia e melhorando a eficiência da produção de hidrogênio, Li, Wang e Chen (2009) investigaram a eficiência energética da eletrólise da água sob a influência de um campo ultrassônico.

O objetivo principal foi avaliar os efeitos do campo ultrassônico sobre a tensão da célula, a eficiência da geração de gás e o consumo de energia da eletrólise. O arranjo experimental consistiu em uma célula eletrolítica feita de aço inoxidável, com dois compartimentos e uma capacidade interna de cerca de 300 cm³ cada. Dois ânodos

dimensionalmente estáveis (DSA) de RuO_2 e IrO_2 revestidos com Ti foram usados como eletrodo de trabalho (WE) e eletrodo contador (CE), respectivamente. A área de superfície do eletrodo DSA é de aproximadamente $2,5 \text{ cm}^2$. Um eletrodo de referência Ag/AgCl foi utilizado, e a eletrólise da água foi realizada galvanostaticamente com densidades de corrente definidas de 20 a 400 mA/cm^2 .

O campo ultrassônico foi gerado com uma potência de 50 W e frequência de 60 Hz. Soluções alcalinas de NaOH (0,1, 0,5 e 1,0 M) foram usadas como eletrólitos. A temperatura experimental foi mantida a $29,85^\circ\text{C}$. Os resultados mostram que devido ao campo ultrassônico: A eficiência de produção de hidrogênio aumentou de 5 a 18% em alta densidade de corrente com a aplicação do campo ultrassônico. O consumo de energia para a produção de hidrogênio foi reduzido em cerca de 10 a 25% sob condições experimentais, indicando economia significativa de energia; A densidade de corrente foi avaliada em diferentes valores, mas os autores não forneceram comparação direta entre as densidades de corrente com e sem campo ultrassônico; O sobrepotencial e queda de tensão ôhmica resultou na redução da tensão da célula; Os efeitos de cavitação e de transferência de massa melhoraram devido à redução da cobertura de bolhas sobre os eletrodos, embora detalhes específicos sobre cavitação não foram comentados; os autores sugeriram que houve economia de energia, mas não abordaram diretamente o custo operacional ou a viabilidade econômica.

Cataldo (1992) investigou o efeito do ultrassom na produção de hidrogênio e cloro durante a eletrólise de soluções aquosas de NaCl ou HCl, realizando estudos sobre o impacto do ultrassom na eletrólise realizada com auxílio de um coulômetro de Hoffmann e um dispositivo preciso para medir gases, gerados eletroliticamente, imerso em um banho ultrassônico "Ney Ultrasonik 100". O eixo de cada eletrodo de carbono inserido no coulômetro era posicionado perpendicularmente à superfície de cada transdutor piezoelétrico do banho ultrassônico. Isso significava que a frente de onda ultrassônica tinha a mesma direção das bolhas de gás liberadas nos eletrodos. O experimento foi conduzido usando uma frequência constante de 30 kHz e uma intensidade acústica constante, aproximadamente estimada entre 1 a 2 W/cm^2 , em condições de cavitação estável. A eletrólise foi realizada sob potencial constante, e as medições dos volumes dos gases liberados nos eletrodos eram tomadas a partir do momento em que as buretas de gás eram zeradas ($t = 0$).

Durante a eletrólise, a temperatura dos gases e a corrente elétrica que fluía através do coulômetro eram monitoradas. Cada experimento foi realizado sob as mesmas condições gerais, com e sem sonicação. O volume de gases medido no coulômetro era corrigido para a pressão parcial da água e convertido em massa. Como eletrólitos, foram utilizados uma solução saturada

de NaCl (cerca de 6 M), uma solução acidificada de 5.0 M NaCl/1.1 M HCl, e uma solução de 6.0 M HCl. O estudo comparou os resultados de experiências com e sem sonicação. Os resultados mostraram que a eficiência da geração de hidrogênio melhorou de 5 a 18% em alta densidade de corrente com a aplicação do campo ultrassônico.

O consumo de energia para a produção de hidrogênio foi reduzido em cerca de 10 a 25% sob condições experimentais, indicando economia significativa de energia. Apesar do estudo ter avaliado a eletrólise em diferentes densidades de corrente, o autor não forneceu comparação direta entre as densidades de corrente com e sem ultrassom. A aplicação de ultrassom resultou na redução da tensão da célula, indicando uma redução no sobrepotencial e na queda de tensão ôhmica. A aplicação do campo ultrassônico também melhorou a transferência de massa e reduziu a cobertura de bolhas sobre os eletrodos, embora detalhes específicos sobre cavitação não tenham sido fornecidos. O estudo sugeriu haver uma economia de energia, mas não abordou diretamente o custo operacional ou a viabilidade econômica.

Efeitos de Cavitação e Massa Transferência: Zadeh (2014) investigou os efeitos da adição de um campo ultrassônico para otimizar a eficiência na produção de hidrogênio, visando uma melhoria na transferência de massa e economia de energia entre 10% e 25%. O arranjo experimental consistiu em uma célula de eletrólise convencional modificada para acomodar a sonicação. O autor utilizou um coulômetro de Hoffmann imerso em um banho ultrassônico "Ney Ultrasonik 100". Os eletrodos de carbono foram posicionados ortogonalmente em relação aos transdutores piezoelétricos do banho, alinhando a frente de onda ultrassônica com as bolhas de gás geradas nos eletrodos. Uma frequência constante de 30 kHz e intensidade acústica aproximada de 1-2 W/cm² foram usadas em condições de cavitação estável. As medições dos volumes de gases liberados nos eletrodos foram corrigidas para a pressão parcial de água e convertidas em massa. Diferentes soluções eletrolíticas foram testadas, incluindo NaCl saturado e HCl. O estudo demonstrou que a sonicação melhorou a eficiência da produção de hidrogênio em 4,5% e a eficiência energética em 1,3%. A aplicação do ultrassom resultou na remoção de bolhas da superfície do eletrodo e da solução eletrolítica, preparando a superfície do eletrodo para as reações eletroquímicas e, conseqüentemente, aumentando a geração de hidrogênio.

Visando desenvolver e avaliar um sistema de eletrólise ultrassônica para produção de hidrogênio, buscando eficiência e baixo consumo de energia, El-Oliemy e colaboradores (2016), desenvolveram um sistema para aplicações práticas na otimização da produção de hidrogênio. O sistema de eletrólise ultrassônica (UHES) desenvolvido consistiu em três componentes principais: uma unidade de eletrólise de água, um gerador ultrassônico e uma unidade amplificadora de potência. Os pesquisadores utilizaram um eletrólito de água com

ondas ultrassônicas para melhorar a eficiência da produção de hidrogênio. A metodologia incluiu testes com diferentes números de eletrodos, formas de onda e frequências de ondas.

Os experimentos foram realizados na Tractor and Farm Machinery Test and Research Station, em Alexandria, Egito. O sistema foi testado sob diferentes configurações, incluindo várias formas de onda ultrassônicas (sinusoidal, triangular e quadrada) e frequências (20, 25 e 30 kHz), além de um número variado de eletrodos. Os resultados mostraram que a taxa de produção de hidrogênio aumentou significativamente com a utilização do campo ultrassônico, especialmente sob a forma de onda triangular a 25 kHz de frequência do sinal que visa melhorar o efeito da onda ultrassônica. O ganho na taxa total de produção de hidrogênio foi de 0,388 Nm³/h, e o consumo específico de energia foi de 23,040 kWh/Nm³. Além disso, a produção de energia foi de 14,038 kWh/Nm³, e a eficiência do sistema alcançou 72%.

O estudo analisado realizado por Foroughi e colaboradores (2022) investigou o impacto do campo ultrassônico (408 kHz) nas reações de evolução do hidrogênio (HER) e do oxigênio (OER) em eletrodos de Raney-Ni em solução aquosa de KOH a 30%. Foram utilizadas técnicas de voltametria de varredura linear (LSV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para avaliar o comportamento eletroquímico do eletrodo de Raney-Ni. A metodologia utilizada neste estudo utilizou-se um potenciostato/galvanostato com uma célula de três eletrodos, onde o eletrodo de Raney-Ni serviu como o eletrodo de trabalho (WE), um Ni mesh como o eletrodo contador (CE), e um eletrodo de referência Hg/HgO (RE). As soluções de eletrólitos foram preparadas com KOH a 30% em peso e em água desionizada de ultra-alta pureza (Millipore, 18,2 MΩ cm em resistividade). O ultrassom foi aplicado à célula eletroquímica durante os experimentos para investigar seu impacto na reação de evolução de hidrogênio e oxigênio. Foram usadas técnicas de voltametria linear (LSV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para estudar o comportamento dos eletrodos e avaliar a eficiência das reações. Os dados foram analisados em relação ao ERHE (potencial referente ao eletrodo de hidrogênio reversível) e foram corrigidos para compensação de resistência interna.

Esta metodologia permite uma avaliação detalhada do efeito do ultrassom nas reações eletroquímicas em um ambiente controlado. Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados usando um potenciostato/galvanostato BioLogic-SP 150, em uma configuração convencional de três eletrodos, utilizando uma solução de KOH 30% m/m (Sigma-Aldrich, 99,99% de pureza) a temperaturas de 25, 40 e 60°C. Os eletrodos de liga Raney-Ni sintetizados pelo Fraunhofer IFAM, foram usados como eletrodos de trabalho (WE). Para cada experimento sonoeletroquímico, um eletrodo novo de Raney-Ni foi usado. Uma malha de Ni (40 mesh tecida

de fio de 0,13 mm de diâmetro, 99,99% de base metálica, Alfa Aesar, Alemanha) foi cortada em formato retangular ($20,67 \times 10,76$ mm) e usada como eletrodo contador (CE).

O eletrodo de referência (RE) era de mercúrio/óxido de mercúrio (Hg/HgO) preenchido com solução de KOH 30% (a mesma usada como eletrólito). Todos os potenciais neste trabalho são relatados em relação ao ERHE ($ERHE = E_{Hg/HgO} + 0,90$ V). Os experimentos foram realizados em diferentes temperaturas (25, 40 e 60°C) e aplicação de ultrassom a 408 kHz. O eletrólito foi uma solução de KOH 30% em peso e o trabalho não mencionou dados específicos de pressão ou pH. Empregaram voltametria linear e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). O campo ultrassônico alterou significativamente o sobrepotencial do HER em -300 mA/cm^2 (+34 mV a 25°C), especialmente a baixas temperaturas e principalmente devido à remoção eficaz de bolhas de gás da superfície do eletrodo. Não houve influência significativa no sobrepotencial do OER. O ultrassom não alterou significativamente a estrutura do eletrodo de Raney-Ni, mantendo sua qualidade e estabilidade. Houve um aumento na densidade de corrente sob ultrassom, indicando uma melhoria na eficiência da eletrólise. O ultrassom melhorou a transferência de massa e reduziu a resistência das bolhas, contribuindo para uma maior eficiência da eletrólise. O estudo mostrou uma economia de energia de 10-25% para a produção de hidrogênio em campo ultrassônico, comparado com condições convencionais. O ultrassom não influenciou a estabilidade da camada de revestimento do Raney-Ni. As imagens MEV mostraram que não houve delaminação da camada de Raney-Ni sob condições ultrassônicas. Isso confirma a estabilidade do revestimento de Raney-Ni após a aplicação de ultrassom, indicando que esta condição operacional pode ser usada sem prejudicar a integridade estrutural dos eletrodos. Os autores observaram que a potência do ultrassom e a temperatura afetam a reação de evolução do hidrogênio (HER) na eletrólise. Os pesquisadores descobriram que a atividade do HER no Raney-Ni sob condições ultrassônicas aumentou em baixas temperaturas (por exemplo, 25°C), enquanto o efeito do ultrassom na OER foi considerado insignificante.

Além disso, observou-se que o efeito do ultrassom em ambas as reações diminuiu com o aumento da temperatura. Os autores sugerem que o ultrassom melhora o desempenho eletrocatalítico do Raney-Ni para o HER principalmente devido à remoção eficiente de bolhas de gás da superfície do eletrodo e à dispersão das bolhas de gás no eletrólito. Esse efeito depende do comportamento das bolhas de gás de hidrogênio e oxigênio em meios alcalinos. Quanto aos desafios e limitações previstas pelo estudo alertaram para a necessidade de ajustes das condições ultrassônicas para otimizar os efeitos na produção de hidrogênio. E quanto à

viabilidade econômica do processo sugeriram melhorias na eficiência energética com a aplicação de ultrassom, mas não detalharam a análise de viabilidade comercial futura.

Devido à necessidade de eletrocatalisadores caros para compensar as perdas ôhmicas associadas ao potencial cinético de sobretensão dos sistemas convencionais de produção de hidrogênio verde Ehrnest *et al.* (2023) investigaram detalhadamente uma nova estratégia usando ondas sonoras de alta frequência (10 MHz), para aprimorar a reação de evolução do hidrogênio (HER). Os referidos autores trabalharam com eletrólitos neutros, modificando a coordenação da rede de moléculas de água, ou seja, alterando a maneira como as moléculas de água estão arranjadas e interagindo entre si. Na água, as moléculas formam uma rede complexa de ligações de hidrogênio. Ao aplicar ondas sonoras de alta frequência é possível perturbar essa rede. Essa perturbação pode levar à formação de mais moléculas de água "livres" ou menos restritas, que estão mais disponíveis para participar de reações químicas, como a reação de evolução do hidrogênio (HER). O arranjo experimental utilizado constou de um potenciostato/galvanostato em uma configuração de três eletrodos, onde os eletrodos de Raney-Ni sintetizados pelo Instituto Fraunhofer IFAM foram usados como eletrodos de trabalho. O estudo foi realizado em uma solução de KOH a 30% em diferentes temperaturas (25, 40 e 60°C). Além disso, os experimentos foram conduzidos tanto sem quanto sob a influência de ultrassom a 408 kHz. Curiosamente, o estudo mostrou que o efeito do ultrassom na reação de evolução do oxigênio (OER) é insignificante, o que pode ser atribuído à dinâmica diferenciada das bolhas de gás de oxigênio. Este estudo ofereceu uma abordagem promissora para superar alguns dos desafios enfrentados na produção de hidrogênio por métodos eletroquímicos convencionais. Os referidos autores aplicaram uma técnica inovadora para aumentar a eficiência da reação de evolução do hidrogênio (HER) em eletrólitos neutros, uma tarefa notoriamente desafiadora. A pesquisa se concentrou na utilização de ondas sonoras híbridas de alta frequência (10 MHz) para alterar a coordenação da rede de água nos eletrólitos, visando melhorar o desempenho da HER.

O arranjo experimental envolveu o uso de uma célula eletroquímica com ondas sonoras refletidas na superfície e em volume (SRBW). O eletrólito utilizado foi 0,1 M de fosfato de sódio ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$) e pH 7,2, com eletrodos de ouro policristalino. apresenta resultados significativos na eficiência da reação de evolução do hidrogênio (HER). O uso de eletrólitos neutros permitiu focos detalhados da estrutura interfacial da água via espectroscopia Raman (Wang *et al.*, 2021), com priorização da geração de íons hidrônio e na facilitação do transporte de massa, além da prevenção do acúmulo de bolhas nos eletrodos. Observou-se uma diferença significativa entre o efeito da ultrassonificação no HER e no OER.

Observou-se ainda que o efeito da ultrassonificação no HER depende da temperatura, sendo menos relevante em altas temperaturas, onde o HER já é eficiente. Aumentar a temperatura do eletrólito reduz a atividade cavitacional global do sistema, diminuindo o efeito sonoeletroquímico. A ultrassonificação não compensa a redução da atividade do HER ao diminuir a temperatura. Esses resultados indicam alguns benefícios da ultrassonificação na eletrólise da água. Foi observada uma redução de 1,4 V no potencial de sobretensão a uma densidade de corrente de -100 mA/cm^2 . A pesquisa demonstrou uma redução substancial do sobrepotencial e um aumento significativo na densidade de corrente, resultando em uma eficiência de produção de hidrogênio mais elevada. Especificamente, foi observado um aumento de aproximadamente 14 vezes na densidade de corrente com a excitação sonora, reduzindo o sobrepotencial cinético do sistema. Além disso, constatou-se uma economia de energia líquida de 27,3% com a utilização da tecnologia. Este trabalho apresenta um novo entendimento de como as ondas sonoras podem influenciar as reações eletroquímicas, potencialmente oferecendo uma abordagem inovadora e econômica para a produção de hidrogênio verde.

2 Perspectivas Futuras

Aplicação de campos ultrassônicos enfrentam desafios técnicos e operacionais, como a necessidade de um controle preciso e a seleção de materiais resistentes à erosão. As perspectivas futuras de desenvolvimento dessas técnicas são amplas, abrangendo desde o aprimoramento de materiais em função de uma resistência maior à cavitação (An *et al.*, 2021; Islam *et al.*, 2020; Theerthagiri *et al.*, 2020) até a aplicação de inteligência artificial para otimizar processos (Zhang *et al.*, 2021). À medida que a busca por tecnologias energéticas mais eficientes e sustentáveis avança, a introdução de eletrodos e banhos ultrassônicos na produção de hidrogênio verde emerge como uma inovação notável. No entanto, a adoção dessa tecnologia vai além de considerações puramente técnicas e ambientais, adentrando o domínio da viabilidade econômica.

Além dos custos diretos, é importante considerar ainda os benefícios ambientais e os custos indiretos associados à redução das emissões de carbono. Embora esses benefícios possam não se traduzir diretamente em economias monetárias imediatas, eles atendem aos objetivos globais de sustentabilidade e podem ser altamente valorizados em um contexto regulatório que favoreça tecnologias verdes. O custo dos eletrodos ultrassônicos e seu impacto

na eficiência variam significativamente com a escala da operação (Benalcazar; Komorowska, 2022).

Em grandes instalações industriais, os ganhos de eficiência podem justificar o alto custo inicial, enquanto em operações menores, o retorno sobre o investimento pode ser menos atraente (Nnabuife *et al.*, 2022). Portanto, uma análise de custos deverá considerar diferentes cenários de escala, avaliando a viabilidade econômica em pequenas, médias e grandes operações de eletrólise.

3 Considerações Finais

Este trabalho destacou o papel revolucionário dos campos ultrassônicos na produção de hidrogênio verde, mostrando seu potencial para melhorar significativamente a eficiência e sustentabilidade deste processo. Observou-se que a otimização da transferência de massa e a redução da sobretensão são benefícios chave proporcionados pelos campos ultrassônicos, levando a uma produção mais eficaz de hidrogênio. Contudo, a implementação prática dessas tecnologias ainda enfrenta desafios, incluindo a necessidade de controle preciso e a seleção de materiais resistentes à erosão.

Para o futuro, sugere-se que as pesquisas se concentrem em superar esses desafios técnicos e econômicos, explorando novos materiais e designs, bem como a integração de tecnologias avançadas, como a inteligência artificial, para otimizar o desempenho. Os resultados obtidos até agora são promissores e indicam que os campos ultrassônicos representam um avanço significativo na jornada para uma produção de hidrogênio mais limpa e sustentável. Avançar nesta direção não apenas representa um progresso técnico, mas também um passo essencial para alcançar nossos objetivos globais de sustentabilidade energética. 7.0-8.0 (Sánchez *et al.*, 2014).

REFERÊNCIAS

- Abdullah, M. I., Hameed, A., Zhang, N., and Ma, M. 2019. "Ultrasonic-Assisted Synthesis of Amorphous Polyelemental Hollow Nanoparticles as Efficient and Stable Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting." **Advanced Materials Interfaces** 6(16), 1900586. <https://doi.org/10.1002/admi.201900586>.
- An, C., Wang, T., Wang, S., Chen, X., Han, X., Wu, S., Deng, Q., Zhao, L., and Hu, N. 2023. "Ultrasonic-assisted preparation of two-dimensional materials for electrocatalysts." **Ultrason Sonochem.** 98:106503. doi: 10.1016/j.ultsonch.2023.106503.
- Angulo, A., van der Linde, P., Gardeniers, H., Modestino, M., and Rivas, D.F. 2020. "Influence of Bubbles on the Energy Conversion Efficiency of Electrochemical Reactors." **Joule** 4, 555–579, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.01.005>.
- Anwar, S., Khan, F., Zhang, Y., and Djire, A. 2021. "Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis." **International Journal of Hydrogen Energy**, 46(63) : 32284-32317. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.191>.
- Ayar, B., and Akin, M. B. 2023. Hydrogen Production and Storage Methods. **International Journal of Advanced Natural Sciences and Engineering Researches**, 7(4), 179–185. <https://doi.org/10.59287/ijanser.647>
- Ayers, K. 2019. "The potential of proton exchange membrane–based electrolysis technology." **Current Opinion in Electrochemistry** 18: 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.08.008>.
- Bernäcker, C.I., Rauscher, T., Büttner, T., Kieback, and B. Röntzsch, L., 2019. "A Powder Metallurgy Route to Produce Raney-Nickel Electrodes for Alkaline Water Electrolysis," **Journal of The Electrochemical Society** 166 (6) 357– 363.
- Brauns, J., and Turek, T. 2020. "Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review." **Processes** 8.2: 248. <https://doi.org/10.3390/pr8020248>.
- Burton, N. A., Padilla, R. V., Rose, A., and Habibullah, H. 2021. "Increasing the efficiency of hydrogen production from solar powered water electrolysis." **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 135, 110255. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110255>.

Cataldo, F. 1992. "Effects of ultrasound on the yield of hydrogen and chlorine during electrolysis of aqueous solutions of NaCl or HCl." **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 332(1-2), 325-331. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80362-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80362-8).

Cho, K.M., Deshmukh, P.R., and Weon, G.S. 2021. "Hydrodynamic behavior of bubbles at gas-evolving electrode in ultrasonic field during water electrolysis." **Ultrasonics Sonochemistry** 80: 105796. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105796>.

Darband, G. B., Mahmood, A., and Sangaraju, S. 2019. "Recent advances in methods and technologies for enhancing bubble detachment during electrochemical water splitting." **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 114: 109300. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109300>.

Dehane, A., Merouani, S., Chibani, A., and Hamdaoui, O. 2022. "Clean hydrogen production by ultrasound (sonochemistry): The effect of noble gases." **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, 5, 100288. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100288>.

Dong, Y., Li, G., Wang, Y., Song, J., Yang, S., and Yu, H. 2022. "Study on the effective discharge energy mechanism of vertical ultrasonic vibration assisted EDM processing." **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture**. 236(4): 453-461. doi:10.1177/09544054211028527.

Dotan, H., Landman, A., Sheehan, S. W., Malviya, K.D., Shter, G.E., Grave, D.A., and Grader, G.S. 2019. "Decoupled hydrogen and oxygen evolution by a two-step electrochemical–chemical cycle for efficient overall water splitting." **Nature Energy**, 4(9), 786-795. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0462-7>.

Ehrnst, Y., Sherrell, P.C., Rezk, A.R., and Yeo, L.Y. 2023. "Acoustically-Induced Water Frustration for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction in Neutral Electrolytes." **Adv. Energy Mater.** 13 : 1-8. DOI: 10.1002/aenm.202203164.

El-Oliemy, R. M., El-Metwally, A. M. H., Darwish, M.R., Hemeda, S.G. 2016. "Design and Development of an Ultrasonic Electrolyzer System for Hydrogen Production." **Sci.Int.(Lahore)** 29(6), 1265-1271, 2016 ISSN 1013-5316.

Ezzahra, C.F., Kaddami, M., and Mikou, M. 2017. "Effect of operating parameters on hydrogen production by electrolysis of water." **International Journal of Hydrogen Energy** 42.40: 25550-25557. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.015>.

Fallah Vostakola, M., Ozcan, H., El-Emam, R.S., and Amini Horri, B. 2023. "Recent Advances in High-Temperature Steam Electrolysis with Solid Oxide Electrolysers for Green Hydrogen Production." **Energies** 16, 3327. <https://doi.org/10.3390/en16083327>

Fang, Y., Li, M., Guo, X., Duan, Z., and Safikhani, A. 2023. "Pulse-reverse electrodeposition of Ni–Mo–S nanosheets for energy saving electrochemical hydrogen production assisted by urea oxidation." **International Journal of Hydrogen Energy** 48(50), 19087-19102. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.02.010>.

Farrell, N. 2023. "Policy design for green hydrogen." **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 178: 113216. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113216>.

Foroughi, F., Bernäcker, C.I., Röntzsch, L., and Pollet, B.G. 2022. "Understanding the Effects of Ultrasound (408 kHz) on the Hydrogen." **Ultrasonics Sonochemistry** 84 105979. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105979>.

Foroughi, F., Lamb, J.J., Burheim, O.S., and Pollet, B.G. 2021. "Sonochemical and Sonoelectrochemical Production of Energy Materials." **Catalysts** 11, 284. <https://doi.org/10.3390/catal11020284>.

Grigoriev, S. A., Fateev, V. N., Bessarabov, D. G., and Millet, P. 2020. "Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology." **International Journal of Hydrogen Energy** 45(49) : 26036-26058. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.109>.

Hauch, A., Küngas, R., Blennow, P., Hansen, A. B., Hansen, J. B., Mathiesen, B. V., and Mogensen, M. B. 2020. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. *Science* 370 (6513), **eaba6118**. <https://doi.org/10.1126/science.aba6118>.

Islam, M. H., Burheim, O. S., and Pollet, B. G. 2019. "Sonochemical and sonoelectrochemical production of hydrogen." **Ultrasonics sonochemistry** 51: 533-555. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.08.024>.

Islam, M.H., Mehrabi, H., Coridan, R., Burheim, O., Hihn, JY., and Pollet, B.G. 2021. "The effects of power ultrasound (24 kHz) on the electrochemical reduction of CO₂ on polycrystalline copper electrodes." **Ultrasonics Sonochemistry** 72, pp.105401. [ff10.1016/j.ultsonch.2020.105401ff](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105401).

Islam, M.H., Burheim, O.S., and Pollet, B.G. 2018. "Sonochemical and Sonoelectrochemical Production of Hydrogen - A Review." **Ultrasonics sonochemistry** 51 533-555.. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.08.024>.

Kacem, S. B., Elaoud, S. C., Asensio, A. M., Panizza, M., and Clematis, D. 2021. "Electrochemical and sonoelectrochemical degradation of Allura Red and Erythrosine B dyes with Ti-PbO₂ anode." **Journal of Electroanalytical Chemistry** 889, 115212. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115212>.

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

Kumar, S.S., and Lim, H. 2022. "An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production." **Energy Reports** 8: 13793-13813. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>.

Li, S-D., Wang, C-C., Chen, C-W. 2009. "Water electrolysis in the presence of an ultrasonic field." **Electrochimica Acta** 54: 3877–3883. doi:10.1016/j.electacta.2009.01.087.

Lei, L., Zhang, J., Yuan, Z., Liu, J., Ni, M., and Chen, F. 2019. "Progress report on proton conducting solid oxide electrolysis cells." **Advanced Functional Materials**, 29(37), 1903805. <https://doi.org/10.1002/adfm.201903805>.

Merabet, N. H., and Kerboua, K. (2023). "Green hydrogen from sono-electrolysis: A coupled numerical and experimental study of the ultrasound assisted membraneless electrolysis of water supplied by PV." **Fuel** 356, 129625. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129625>.

Merouani, S., and Hamdaoui, O. 2016. "The size of active bubbles for the production of hydrogen in sonochemical reaction field." **Ultrason Sonochem.** 32: 320-327. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.026>.

Moriguchi, N. "The effect of supersonic waves on chemical phenomena,(III). The effect on the concentration polarization." **J. Chem. Soc. Jpn** 55 (1934): 749-750.

Nechache, A., and Stéphane, H. 2021. "Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review." **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 149:111322. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111322>.

Nikitenko, I., Pflieger, R. 2017. "Toward a new paradigm for sonochemistry: Short review on nonequilibrium plasma observations by means of MBSL spectroscopy in aqueous solutions Sergey. " **Ultrason. Sonochem. Part B** 2017, 35, 623–630. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.02.003>

Nnabuiife, S.G., Ugbeh-Johnsonb, J., Okeke, N.E., and Ogbonnayac, C. 2022. "Present and Projected Developments in Hydrogen Production: A Technological Review." **Carbon Capture Science & Technology** 3, 100042. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100042>.

Oliveira, A.M., Beswick, R.R., and Yan, Y. 2021. "A green hydrogen economy for a renewable energy society." **Current Opinion in Chemical Engineering** 33: 100701. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100701>.

Pushkareva, I. V., Pushkarev, A. S., Grigoriev, S. A., Modisha, P., and Bessarabov, D. G. 2020. "Comparative study of anion exchange membranes for low-cost water electrolysis." **International Journal of Hydrogen Energy**, 45(49), 26070-26079. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.011>.

Rashid, M.M., Al Mesfer, M.K., Naseem, H., and Danish, M. 2015. "Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis." **Int J Eng Adv Technol** 3: 2249-8958.

Ren, Q., Kong, C., Chen, Z., Zhou, J., Li, W., Li, D., and Lu, Y. 2021. "Ultrasonic assisted electrochemical degradation of malachite green in wastewater." **Microchemical Journal** 164, 106059. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106059>.

Salari, A., Hakkaki-Fard, A., and Jalalidil, Aref. 2022. "Hydrogen production performance of a photovoltaic thermal system coupled with a proton exchange membrane electrolysis cell." **International Journal of Hydrogen Energy** 47: 4472-4488. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.100>

Salehmin, M. N. I., Husaini, T., Goh, J., and Sulong, A. B. 2022. "High-pressure PEM water electrolyser: A review on challenges and mitigation strategies towards green and low-cost hydrogen production." **Energy Conversion and Management**, 268, 115985. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115985>.

Sazali, Norazlianie. 2020. "Emerging technologies by hydrogen: A review." **International Journal of Hydrogen Energy** 45.38: 18753-18771. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.021>

Shen, Z.Y., and Tsui, H.P. 2021. "An Investigation of Ultrasonic-Assisted Electrochemical Machining of Micro-Hole Array." **Processes** 9, 1615. <https://doi.org/10.3390/pr9091615>.

Shiva, K.S., Ramakrishna, S.U.B., Krishna, S.V., Srilatha, K., Devi, B.R., Himabindu, V. 2018. "Synthesis of titanium (IV) oxide composite membrane for hydrogen production through alkaline water electrolysis." **South African J Chem Eng** 25: 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.12.004>.

Song, Y., Zhang, X., Xie, K., Wang, G., and Bao, X. 2019. "High-temperature CO₂ electrolysis in solid oxide electrolysis cells: developments, challenges, and prospects." **Advanced Materials** 31(50), 1902033. <https://doi.org/10.1002/adma.201902033>.

Stiber, S., Balzer, H., Wierhake, A., Wirkert, F. J., Roth, J., Rost, U., and Friedrich, K. A. 2021. "Porous transport layers for proton exchange membrane electrolysis under extreme conditions of current density, temperature, and pressure." **Advanced Energy Materials**, 11(33), 2100630. <https://doi.org/10.1002/aenm.202100630>.

Theerthagiri, J., Madhavan, J., Lee, S. J., Choi, M. Y., Ashokkumar, M., and Pollet, B. G. (2020). "Sono-electrochemistry for energy and environmental applications." **Ultrasonics Sonochemistry**, 63, 104960. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.104960>.

Vincent, I., Choi, B., Nakoji, M., Ishizuka, M., Tsutsumi, K., and Tsutsumi, A. 2018. "Pulsed current water splitting electrochemical cycle for hydrogen production." **International Journal of Hydrogen Energy**, 43(22): 10240-10248. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.087>.

Vincent, I., Eun-Chong, L., and Hyung-Man, K. 2021. "Comprehensive impedance investigation of low-cost anion exchange membrane electrolysis for large-scale hydrogen production." **Scientific reports** 11. (1): 293. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80683-6>.

Wang, S., Aolin, L., and Chuan-Jian, Z. 2021. "Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts." **Nano Convergence** 8: 1-23. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>.

Wang, YH., Zheng, S., Yang, WM., Zhou, RY., He, QF., Radjenovic, P., Dong, JC., Li, S., Zheng, J., Yang, ZL., Attard, G., Pan, F., Tian, ZQ., and Li, JF. 2021. "In situ Raman spectroscopy reveals the structure and dissociation of interfacial water." **Nature** **600**, 81–85. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04068-z>.

Wu, L., An, L., Jiao, D., Xu, Y., Zhang, G., & Jiao, K. 2022. "Enhanced oxygen discharge with structured mesh channel in proton exchange membrane electrolysis cell." **Applied Energy**, 323, 119651. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119651>.

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

Zhang, C., Sun, W., Wei, H., and Sun, C. 2021. "Application of artificial intelligence for predicting reaction results in advanced oxidation processes." **Environmental Technology & Innovation** 23, 101550. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101550>.

Zhang, Z., and Xiaohui, X. 2020 "Simulation and experiment of heat and mass transfer in a proton exchange membrane electrolysis cell." **International Journal of Hydrogen Energy** 45.39: 20184-20193. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.102>.

Zignani, S. C., Faro, M. L., Carbone, A., Italiano, C., Trocino, S., Monforte, G., and Aricò, A. S. 2022. "Performance and stability of a critical raw materials-free anion exchange membrane electrolysis cell." **Electrochimica Acta**, 413, 140078. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140078>.

CAPÍTULO III

**ARTIGO A SER SUBMETIDO A REVISTA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS
AMBIENTAIS – A3
ESTUDO PRELIMINAR DA EFICIÊNCIA DA ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA
PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO ELETRODO
ULTRASSÔNICO**

Christian Matheus Barbosa de Menezes

christianmbmenezes@hotmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-9515-3074>

Universidade Católica de Pernambuco, Recife, PE, Brasil

Mohand Benachour

mohand.benachour@ufpe.br

<https://orcid.org/0000-0003-0139-9888>

Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil

Valdemir Alexandre dos Santos

valdemir.santos@unicap.br

<https://orcid.org/0000-0003-3868-6653>

Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil

Resumo – Este trabalho apresenta uma pesquisa sobre o aumento da eficiência da eletrólise alcalina da água para produção de hidrogênio verde, utilizando eletrodo ultrassônico. O estudo evidencia que a aplicação de ultrassom diretamente no eletrodo pode melhorar significativamente a eficiência da eletrólise, reduzindo a sobretensão e as resistências, e acelerando a formação de microbolhas de hidrogênio, resultando em um aumento de até 28% na produção de hidrogênio. Destaca-se a importância de otimizar parâmetros como a frequência e intensidade ultrassônica e a concentração do eletrólito, oferecendo uma abordagem promissora para tornar a produção de hidrogênio verde mais viável e econômica. Sugere-se a exploração de diferentes materiais de eletrodos e a integração desta tecnologia em sistemas de fontes renováveis de energia para futuras pesquisas.

Palavras-chave: Célula galvânica, Sobretensão, Protótipo de bancada, Energia renovável, Cátodo ultrassônico.

Abstract – This work investigates the enhancement of alkaline water electrolysis efficiency for green hydrogen production using an ultrasonic electrode. The study reveals that applying ultrasound directly to the electrode significantly boosts electrolysis efficiency by reducing overpotentials and resistances, and by accelerating hydrogen microbubble formation, leading to up to a 28% increase in hydrogen production. It underscores the importance of optimizing parameters such as ultrasonic frequency and intensity, and electrolyte concentration, presenting a promising approach to make green hydrogen production more viable and economical. Future research directions suggest exploring different electrode materials and integrating this technology into renewable energy systems.

Keywords: Galvanic cell, Overpotential, Benchtop prototype, Renewable energy, Ultrasonic cathode.

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energia alternativas e sustentáveis se tornou uma prioridade global em face dos impactos ambientais associados ao uso de combustíveis fósseis. Nesse contexto, o hidrogênio emerge como um vetor energético promissor, capaz de substituir fontes tradicionais de geração de energia térmica devido aos benefícios ambientais relacionados à sua combustão (Nemitallah *et al.*, 2018). Uma abordagem inovadora para a produção de hidrogênio é a eletrólise da água assistida por ondas ultrassônicas, um processo que pode potencialmente transformar a maneira como acessamos energia limpa e sustentável.

A eletrólise da água é um processo eletroquímico no qual a eletricidade é usada para separar a água em seus componentes constituintes: hidrogênio e oxigênio. O processo requer a aplicação de uma corrente elétrica através de uma solução eletrolítica para quebrar as ligações H-O-H. A passagem de ondas ultrassônicas de frequência na faixa de 20 a 1000 kHz através de uma cuba contendo uma suspensão de biomassa, causa um fenômeno denominado de cavitação acústica (ultrassônica), ou seja, a formação, crescimento e colapso implosivo de microbolhas contendo gases dissolvidos e vapor d'água. Praticamente, todos os efeitos físico-químicos do ultrassom em meio líquido originam-se da cavitação. O colapso rápido (vários nanossegundos ou microssegundos) de bolhas de cavitação é quase adiabático, tornando cada bolha individual um microrreator, dentro das quais ocorrem temperaturas da ordem de 4726,85°C e pressões de centenas de atmosferas (Burton *et al.*, 2021).

A eletrólise, um método de produção de hidrogênio, é cara devido ao alto consumo de energia, geralmente entre 4,5-5 kWh/m³ de H₂, com eficiência geral abaixo de 40% (Shiva *et al.*, 2028). Para torná-la mais viável, é necessário reduzir os custos de energia ou a necessidade energética do processo. Isso pode ser feito através da diminuição de resistências no sistema, como as elétricas e eletroquímicas, e pela inovação em materiais de eletrodos e na geometria da célula (Rashid *et al.*, 2015). As perdas ôhmicas, muitas vezes causadas pela adesão de bolhas de gás nos eletrodos e na solução eletrolítica, são um grande desafio.

A eletrólise de água alcalina, que utiliza hidróxidos de sódio ou potássio para aumentar a condutividade da água, é uma técnica comum. O hidróxido de potássio é preferido pela sua resistência à corrosão, e eletrodos à base de níquel são escolhidos por seu custo-benefício e atividade (Grigoriev *et al.*, 2020). Introduzir ultrassom no processo, uma área conhecida como sono-eletroquímica, pode melhorar a eficiência energética da eletrólise. Estudos demonstraram que o ultrassom pode aumentar a eficiência de produção de hidrogênio em 5%-18% em altas densidades de corrente (Sazali, 2020; Islam; Burheim; Pollet, 2019). O hidrogênio é produzido na superfície dos eletrodos através de reações eletroquímicas, e as microbolhas de hidrogênio formadas são um aspecto crucial do processo. Este trabalho investiga a produção de hidrogênio sono eletroquímico.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

O eletrólito foi o hidróxido de sódio (NaOH). As soluções de hidróxido de sódio foram preparadas pela diluição de NaOH P.A., marca Synth, com pureza de 98%, em água deionizada por sistema de osmose reversa, modelo OS20 LX, marca Gehaka. Inicialmente, foi feito um estudo sobre a condutividade de soluções de hidróxido de sódio em temperaturas próximas a de operação da célula galvânica. Segundo Bousfield e Lowry (1905), a máxima condutividade específica nas temperaturas de 18-50°C foram nas concentrações mássicas de 15% e 19% (4,35 e 6,08 mol/L), respectivamente. Para avaliar o efeito da condutividade das soluções de hidróxido de sódio na vazão de hidrogênio, foram adotadas uma concentração intermediária à faixa fornecida por esses autores e duas concentrações inferiores a esse valor. Assim, foram analisadas soluções de hidróxido de sódio nas concentrações de 2,0, 3,5 e 5,0 mol/L.

O material dos eletrodos baseou-se no teor de níquel dos mesmos e em sua estabilidade em meio alcalino. O material escolhido 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).

2.2 Análise do processo

A eletrólise alcalina da água em uma célula galvânica envolve a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio usando corrente elétrica, com a ajuda de uma solução alcalina para aumentar a eficiência do processo (Brauns; Turek, 2020). A célula galvânica é composta por dois eletrodos (ânodo e cátodo) submersos em uma solução alcalina. Uma corrente elétrica é aplicada à célula, fazendo com que a água (H_2O) se decomponha em seus componentes elementares - hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2). No cátodo (polo negativo), ocorre a redução da água, produzindo hidrogênio gasoso (H_2) e íons hidróxido (OH^-).

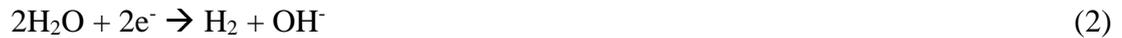
No ânodo (polo positivo), ocorre a oxidação, produzindo oxigênio gasoso (O_2) e íons hidrogênio (H^+). Os íons hidróxido (OH^-) gerados no cátodo se movem para o ânodo, enquanto os íons hidrogênio (H^+) se movem para o cátodo, mantendo a neutralidade elétrica da solução. O hidrogênio e o oxigênio são coletados em compartimentos separados para evitar mistura, já que sua combinação pode ser perigosa (Santos, Sequeira, Figueiredo, 2013). O hidrogênio é coletado no cátodo, e o oxigênio é coletado no ânodo. A solução alcalina facilita o movimento dos íons e ajuda a reduzir a sobretensão, tornando o processo mais eficiente. Os referidos autores comprovaram que a eficiência da eletrólise alcalina da água depende de vários fatores, como a concentração do eletrólito, a temperatura da solução, a pureza da água e a intensidade da corrente aplicada. No ânodo, a água (H_2O) sofre oxidação. A reação pode ser descrita pela equação química (Ursua; Sanchis, 2012):



As moléculas de água perdem elétrons (oxidação). Cada molécula de água perde dois elétrons. Ao perder elétrons, as moléculas de água se transformam em oxigênio gasoso (O_2), que é liberado. Além de oxigênio, a oxidação da água também produz íons hidrogênio (H^+). Esses íons hidrogênio (H^+) não permanecem livres na solução. Eles reagem com os íons hidróxido (OH^-) presentes na solução alcalina, mantendo o equilíbrio químico. Esta reação é importante pois é a fonte do oxigênio gasoso produzido na eletrólise da água. Dessa forma, a

perda de elétrons no ânodo é equilibrada pelo ganho de elétrons no cátodo, onde ocorre a redução e a formação de hidrogênio gasoso (H₂).

A reação principal no cátodo, o eletrodo negativo onde ocorre a redução (ganho de elétrons), a reação principal pode ser simplificada como:



Na superfície do cátodo, os íons hidrogênio (H⁺) presentes na água ganham elétrons (redução). Eles se transformam em hidrogênio gasoso (H₂), que é liberado. Como resultado da reação, também se formam íons hidróxido (OH⁻), que permanecem na solução. Essa produção de íons hidróxido (OH⁻) no cátodo ajuda a manter o equilíbrio químico na solução alcalina.

A eficiência de uma célula galvânica alcalina para a produção de hidrogênio pode ser definida como a proporção de energia elétrica efetivamente utilizada para produzir hidrogênio em relação à energia total consumida pelo processo (Sakas *et al.*, 2022). Essa eficiência é influenciada por fatores como a sobretensão nos eletrodos, resistência interna da célula, temperatura da solução eletrolítica e a concentração do eletrólito. Para quantificar experimentalmente a eficiência, mede-se a quantidade de hidrogênio produzido e a energia elétrica consumida. Isso geralmente é feito através da coleta de dados sobre a quantidade de gás produzido (medindo o volume de hidrogênio) e comparando-o com a quantidade teórica esperada baseada na quantidade de eletricidade aplicada (calculada usando a lei de Faraday). A eficiência é então calculada como a razão entre o hidrogênio gerado e o hidrogênio teoricamente esperado para a quantidade de eletricidade fornecida de acordo com a equação (de Groot; Kraakman; Garcia Barros, 2022):

$$\eta(\%) = \frac{V_{\text{real}}}{V_{\text{ideal}}} \cdot 100 \quad (3)$$

Em que a Equação 3 é a comparação do gás hidrogênio real produzido pelo valor ideal. 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. O volume ideal pode ser calculado usando a Equação 4:

$$V_{\text{ideal}}(\text{cm}^3) = \frac{S i t}{n F} \cdot \frac{R T}{P} \quad (4)$$

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) e P é a pressão atmosférica em Pascal.

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. Pela estática dos fluidos, a pressão no interior da semi-célula é igual à pressão exercida num ponto externo à mesma, se adotado um mesmo referencial. Como o sistema é aberto, pode-se afirmar que a pressão na proveta é igual à pressão atmosférica local, já que no nível adotado como referencial atua somente a pressão atmosférica (Çengel; Cimbala, 2012). Assim, a pressão do gás pode ser calculada pela Equação 5:

$$P_{\text{gás}} = P_{\text{atm}} + \rho_{\text{água}} g h_{\text{água}} \quad (5)$$

Na Equação 5, 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.

Alguns cuidados na condução dos experimentos foram observados. As soluções alcalinas são muito corrosivas, por isso era necessário o uso de roupas e luvas adequadas para a manipulação dos reagentes. As saídas do reator continham abraçadeiras para evitar que os dutos se soltassem no decorrer dos experimentos. Além disso, os experimentos foram realizados longe de fontes de ignição, devido à característica explosiva do hidrogênio (Park; Kim; Seo, 2022).

2.3 Arranjo Experimental

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. A célula 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 1,6 cm. Os blocos

laterais, ambos com altura de 7,7 cm servem de recipientes para os eletrodos (cátodo e ânodo) da célula. O bloco central, com altura 10,7 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 mm, unem os espaços internos das câmaras que contêm o eletrólito.

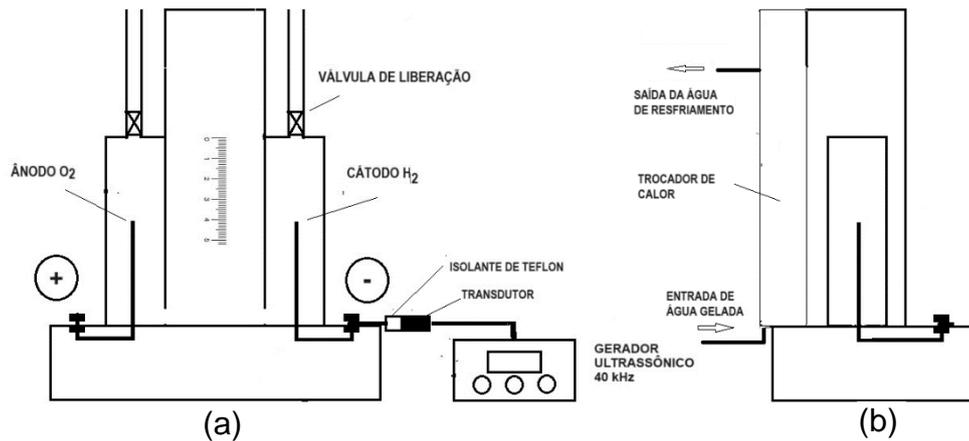


Figura 1: célula galvânica utilizado para produção de hidrogênio da eletrólise da água: (a) Vista frontal da célula galvânica e gerador ultrassônico; (b) Vista lateral da célula galvânica destacando o trocador de calor para controle de temperatura do eletrólito.

O bloco central é aberto para a atmosfera pelo seu topo e possui cerca de 6,5 cm de um de seus lados, mais especificamente da parte de trás da célula eletrolítica, confeccionado em alumínio, para permitir a troca de calor do eletrólito com água de resfriamento que circula por um quarto bloco de 2,6 cm de largura por 1,5 cm de espessura e por 10,7 cm de altura, confeccionado totalmente em alumínio. Os blocos laterais possuem em seus topos válvulas de retenção dos gases formados em cada eletrodo. Como existe uma escala na superfície frontal do bloco central, isto favorece a quantificação dos volumes de gases formados pela eletrólise em ambas as semi-células, em função do princípio de vasos comunicantes estabelecidos entre os três blocos descritos anteriormente. Os referidos volumes são quantificados com auxílio das diferenças das alturas das colunas de eletrólito entre o bloco central e os blocos laterais. Os três blocos que compõem a célula eletrolítica foram instalados sobre um bloco único horizontal, também em acrílico, que serve de estrutura base para o conjunto e permite que os eletrodos da célula sejam instalados a partir da base dos blocos laterais. Isto permite que conectores laterais fossem instalados e pudessem receber as conexões elétrica e um transdutor ultrassônico vindo de um gerador de ondas ultrassônicas. O volume total de eletrólito na célula é de $5,64 \text{ cm}^3$.

2.4 Fonte de Tensão Contínua

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.

O terminal negativo da fonte foi conectado no eletrodo para produção de hidrogênio (cátodo) e o terminal positivo no eletrodo para produção de oxigênio (ânodo). 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 e a fonte de tensão de corrente contínua favoreceu a tensão necessária para o experimento por meio de um ajuste manual. Os experimentos foram conduzidos em pressão e temperaturas ambientes.

2.5 Sistema de Coleta de Hidrogênio Produzido

O hidrogênio produzido é 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). Combinando-o com o tempo experimental, foi possível avaliar a vazão volumétrica média dos gases advindos do cátodo. O volume de oxigênio gerado foi sempre metade do de hidrogênio conforme a estequiometria da reação.

2.6 Experimentos com Fonte de Tensão de Corrente Contínuas

O potencial de decomposição refere-se à mínima tensão elétrica necessária para iniciar uma reação eletroquímica, como a eletrólise da água. Esse valor é teórico e dá uma ideia da quantidade inicial de energia, na forma de eletricidade, necessária para decompor a solução eletrolítica. O potencial de decomposição pode ser determinado usando o gráfico corrente-tensão. A quantificação do valor de potencial de decomposição de uma célula galvânica pode ser construída como mostrado na Figura 2; quando y (valor da ordenada), o valor da corrente

em mA aumenta, isso é, sai do valor nulo então x (valor da abscissa), que representa o potencial de decomposição, dá o valor do potencial de decomposição (Nefedov *et al.*, 2023).

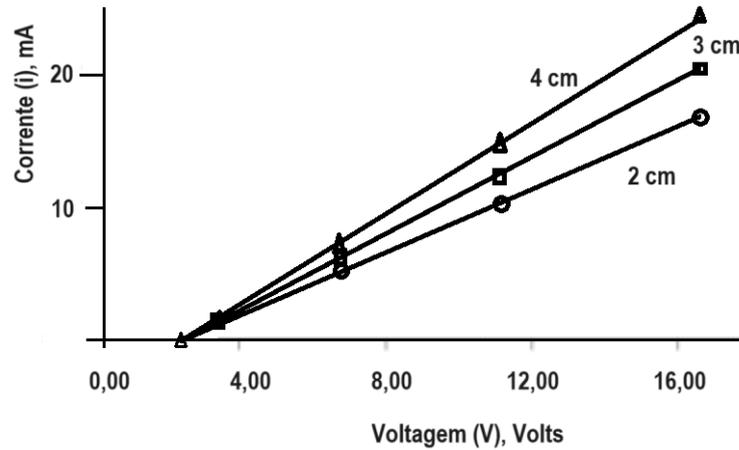


Figura 2: Valores de corrente em função da tensão para diferentes valores de comprimento ativo do eletrodo para concentração do eletrólito de 2 mg/L.

O sobrepotencial é a diferença entre o potencial de decomposição teórico e o potencial real observado durante uma reação eletroquímica. Na prática, o sobrepotencial é a tensão adicional que deve ser aplicada para superar as resistências adicionais na célula, como resistência do eletrólito, resistência de contato e fatores cinéticos nas superfícies dos eletrodos. Ele é influenciado por vários fatores, incluindo a natureza do eletrodo, a concentração do eletrólito e a temperatura. As reações eletroquímicas em um sistema podem prosseguir quando vários tipos de sobrepotenciais são superados (Niroula *et al.*, 2023).

O planejamento experimental do tipo fatorial completo é uma técnica poderosa para avaliar a influência de múltiplos fatores em uma variável resposta. Neste método, todas as possíveis combinações dos níveis de cada fator são testadas. Isso permite a identificação das interações entre os fatores e como cada um contribui individualmente para o resultado final (Victoria *et al.*, 2023). Ao analisar os resultados, é possível determinar quais combinações de fatores levam aos melhores resultados e otimizar as condições operacionais. Esta abordagem é particularmente útil em processos com aplicações científicas, industriais e de engenharia, onde a eficiência e a otimização são fundamentais. O fatorial completo oferece uma visão abrangente dos efeitos dos fatores e suas interações, facilitando a tomada de decisões baseadas em evidências para melhorar processos ou produtos.

Além disso, os dados coletados permitem uma análise estatística rigorosa, que pode revelar insights não óbvios sobre as relações entre os fatores e a variável resposta. Ao final, o planejamento experimental fatorial completo pode fornecer informações cruciais para melhorar a eficiência, reduzir custos e otimizar processos.

Nos experimentos com a fonte de tensão de corrente contínua, foram inicialmente avaliadas a tensão elétrica e a concentração de eletrólito na produção de hidrogênio para a célula galvânica confeccionada. Para isso, realizou-se um planejamento experimental fatorial completo com três níveis e duas variáveis (3^2), como apresentado na Tabela 1. A variável resposta para verificação das relações contidas na Tabela 1 foi a eficiência percentual de produção de hidrogênio (h[%]).

Tabela 1: Planejamento fatorial completo 3^2 aplicado á célula de eletrolise alcalina utilizada para produção de hidrogênio sem a presença de um campo ultrassônico

Fator/Valores codificados	-1	0	+1
(X ₁) Tensão aplicada, V	3,7	7,4	11,1
(X ₂) Concentração do eletrólito - NaOH, mol/L	2,0	3,5	5,0

Para a elaboração da matriz de planejamento, a tensão elétrica (V) foi codificada como X₁, a concentração de [NaOH] como X₂.

$$X_1 = \frac{V-7,4}{3,7} \quad (6)$$

$$X_2 = \frac{[\text{NaOH}]-3,5}{1,7} \quad (7)$$

Os experimentos no ponto central para cada tipo de eletrodo foram realizados em 3 repetições, ou seja, reprodutibilidade igual a 4. Dessa forma, o objetivo dessa etapa experimental foi escolher quais os parâmetros operacionais maximizariam a produção de hidrogênio para testes incluindo um eletrodo ultrassônico (Retova *et al.*, 2023).

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 Escolha das condições Experimentais

O protótipo de bancada construído é mostrado pela fotografia da Figura 3. No centro da unidade foi colocada a célula eletrolítica e nas laterais encontram-se, à esquerda os instrumentos de medidas dos parâmetros elétricos (tensão, corrente, frequência) e à direita as fontes de energia elétrica, gerador e transdutor, responsáveis pela alimentação de ondas ultrassônicas no cátodo. Este eletrodo foi escolhido para receber diretamente as vibrações ultrassônicas uma vez que é responsável pela geração de gás em maior quantidade, ou seja, o volume de hidrogênio é esperado ser de 2 vezes o volume de oxigênio. Na saída do cátodo, um duto pode descarregar o hidrogênio produzido para um gasômetro construído com a adaptação de uma piceta de 200 cm³. O oxigênio foi liberado para a atmosfera, pois não foi objetivo deste trabalho quantificá-lo. Dessa forma, na saída do ânodo, foi conectada uma válvula que descarrega o oxigênio acumulado por pressão da mangueira no final de cada corrida experimental. Um multímetro digital Minipa M-Scope 60 realizou medidas de corrente elétrica, tensão e frequência ultrassônica. A temperatura reacional foi medida por um termopar com display digital de temperatura marca TENMARS, modelo TM744-R. Os experimentos foram conduzidos em pressão e temperaturas ambientes.



Figura 3: Protótipo acompanhado de instrumentação na realização de experimentos de eletrólise alcalina sem e com a ação de eletrodo ultrassônico na produção laboratorial de hidrogênio verde.

A matriz de planejamento fatorial 3^2 com resultados associados é mostrada pela Tabela 2. Observa-se que o eletrólito registra eficiências variando de 50,23% a 86,12%, dependendo das condições operacionais de tensão e concentração da solução eletrolítica. A eficiência da célula aumenta ao aumentar a concentração do eletrólito, pois o aumento da concentração reduz o efeito da polarização de concentração, a maior taxa de difusão de íons para o eletrodo e o aumento da condutividade iônica (Guo *et al.*, 2023).

Contudo, após 3,7 V a mais a eficiência volta a baixar, conforme se observa na Tabela 2. Uma explicação para este fenômeno pode ser a manutenção da temperatura em um valor constante. Aumentar a temperatura maximiza a difusão dos íons e reduz a tensão da célula, ou seja, reduz os requisitos de energia do sistema, minimiza a resistência da célula, melhora a condutividade do grupo hidroxila, acelera a taxa de reação eletroquímica, resultando em uma taxa de produção de gás hidrogênio mais alta e redução do sobrepotencial de ativação (Buelvas; Jiménez, 2014).

Tabela 2: Matriz do planejamento fatorial completo aplicada à produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água neste trabalho

Experimento	X ₁ V	X ₂ mol/L	h %
1	(-1) 3,7	(-1) 2,0	80,01
2	(-1) 3,7	(0) 3,5	86,12
3	(-1) 3,7	(+1) 5,0	83,21
4	7,4	(-1) 2,0	59,65
5	7,4	3,5	60,3
6	7,4	(+1) 5,0	57,67
7	(+1) 11,1	(-1) 2,0	52,23
8	(+1) 11,1	3,5	56,56
9	(+1) 11,1	(+1) 5,0	50,23
10	7,4	3,5	61,51
11	7,4	3,5	63,45
12	7,4	3,5	59,99

A análise estatística preliminar dos dados obtidos da Tabela 2 gerou a Tabela 3, ou tabela de ANOVA. Todos os termos (linear e quadrático) das variáveis independentes tiveram suas importâncias estatísticas confirmadas pelos fatores de Fisher ou valores dos níveis de confiança ($p\text{-value} < 0,05$). A variância explicada que é responsável pela explicação do fenômeno pelos dados experimentais, foi estimado em 98,39%.

Tabela 3: Tabela de ANOVA resultante da análise dos dados experimentais da aplicação do planejamento fatorial completo da produção de hidrogênio por eletrólise alcalina.

Fator	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Fator de Fisher	Valor de p
X ₁	1592,125	2	796,0623	243,6546	0,000000
X ₂	34,028	2	17,0141	5,2076	0,035617
Erro experimental	26,137	8	3,2672		
Total da soma quadrática	1618,364	12			

R²=0,9839; R=0,9756

A Figura 4 ilustra as influências de cada fator quantificando-as em forma do diagrama de Pareto (Hamali; Loavenia; Tanly, 2023). Nesta figura ficou evidenciado que, estatisticamente, que a tensão é muito menos influente para a eficiência do processo que a concentração do eletrólito, uma vez que os sinais de ambos os efeitos são negativos.

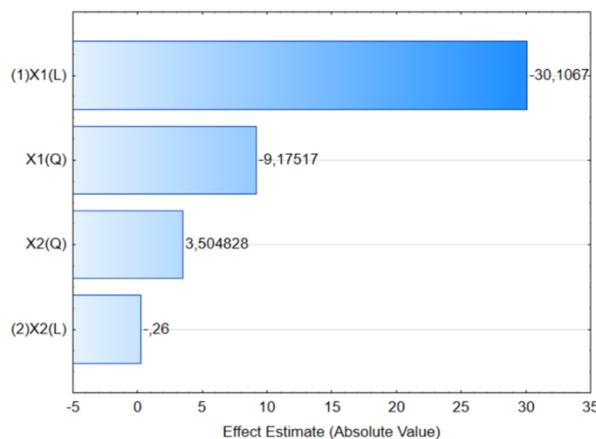


Figura 4: Diagrama de Pareto correspondente à Tabela de ANOVA (Tabela 3).

A superfície de resposta obtida para a aplicação do planejamento fatorial completo à eletrólise do protótipo utilizado neste trabalho é mostrada na Figura 5. Nesta figura a eficiência de produção de hidrogênio é plotada em função dos fatores (tensão entre eletrodos e concentração do eletrólito). Conforme discutido anteriormente, ao se manter a temperatura do eletrólito constante o gráfico mostra um crescimento médio da eficiência de produção de hidrogênio com os aumentos da concentração do eletrólito (mol/L) e da tensão entre os eletrodos (V). O valor máximo da eficiência fica localizado para uma tensão de 3,7 V e 3,5 mol/L. Dessa forma este valor foi selecionado para testes de comparação entre condições operacionais sem e com eletrodo sob influência de um campo ultrassônico.

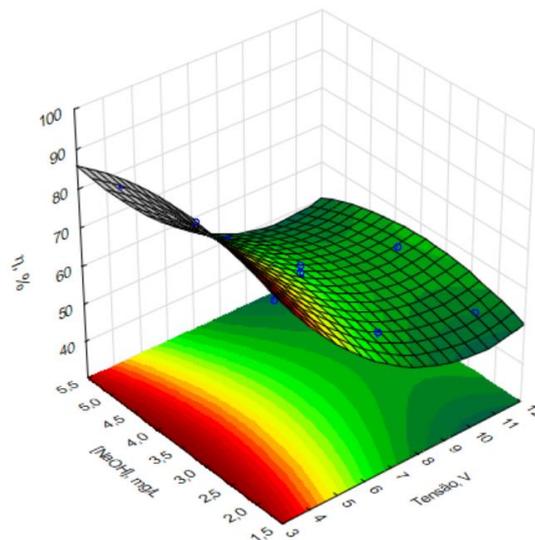


Figura 5: Gráfico da superfície de resposta para a produção de hidrogênio por eletrólise alcalina (NaOH) com elétrodos de AISI 314 distantes entre si de 4,80 cm.

4.2 Produção de Hidrogênio Verde Sem e Com o Uso de Eletrodos Ultrassônicos

Os experimentos foram realizados à temperatura constante de 29°C, controlada pelo fluxo de água como refrigerante do eletrólito. Os experimentos foram realizados para o eletrólito 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, a uma potência de 50 W (0,05 kW). A Figura 6 apresenta as curvas 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 elétrodos.

Os comportamentos dos processos, diferenciados pela presença de um campo ultrassônico, são idênticos. A produção de hidrogênio na eletrólise alcalina com hidróxido de sódio melhorou cerca de 0,7 para 0,9 cm³/h sem e com a presença de um campo ultrassônico diretamente no cátodo.

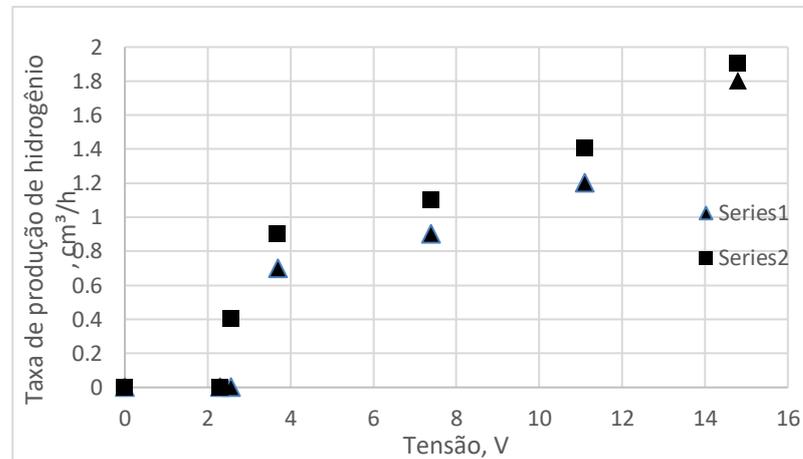


Figura 6: Curvas das taxas de produção de hidrogênio verde sem e com o uso de eletrodos ultrassônicos.

A Figura 7 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 galvânica. Observa-se também que as diferenças entre as taxas de produção de hidrogênio diminuem com o aumento da tensão entre os eletrodos. As ondas sonoras com a frequência de 40 kHz difundem mais energia em comparação com alta frequência, o que causa a formação de bolhas de cavitação. Isso é responsável pela ação de limpeza da superfície do eletrodo com ultrassom conforme Kumar e Lim (2022), preparando o eletrodo para mais reações eletroquímicas, resultando em melhor produtividade de hidrogênio.

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, apesar da maior eficiência provocada pelo eletrodo modificado pelo US. Li, Wang e Chen (2009), obtiveram variações de cerca de $\pm 3\%$. Tal diferença pode ser atribuída à utilização de eletrodo de maior concentração, ou seja 3,5 M, contra a maior concentração de NaOH utilizada por Li, Wang e Chen (2009) que foi de NaOH 1,0 M.

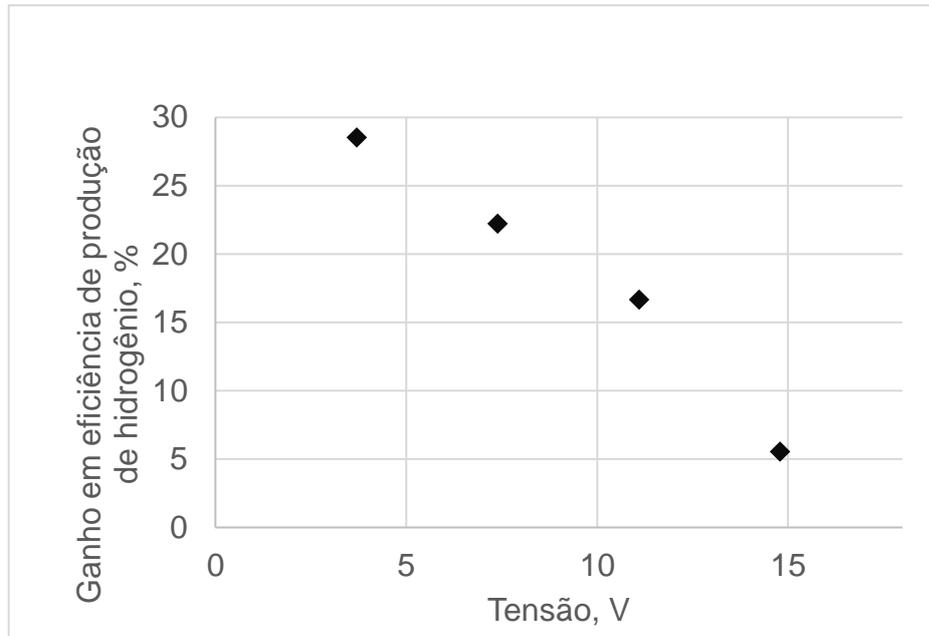


Figura 7: Ganho em eficiência entre processos produtivos com ultrassom em relação ao processo de eletrólise alcalina convencional.

5 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 $8,9 \text{ W/cm}^3$ de volume do eletrólito NaOH 3,5 M.

O papel da cavitação acústica na promoção da transferência de massa e na redução do sobrepotencial é central para esses avanços. Além disso, o estudo ressalta a importância de otimizar parâmetros como a frequência e intensidade ultrassônica e a concentração do eletrólito. 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 e a integração desta tecnologia em sistemas reais de fontes renováveis de energia e de produção de hidrogênio em larga escala, visando a aplicabilidade industrial e a sustentabilidade ambiental.

AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE) pelo auxílio financeiro. A faculdade Católica de Pernambuco (UNICAP).

REFERÊNCIAS

Ansari, S., Safaei-Farouji, M., Atashrouz, S., Abedi, A., Hemmati-Sarapardeh, A., Mohaddespour, A. 2022. “Prediction of hydrogen solubility in aqueous solutions: Comparison of equations of state and advanced machine learning-metaheuristic approaches”. **International Journal of Hydrogen Energy** 47(89), 37724-37741. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.288>.

Ayar, B., And Akin, M. B. 2023. Hydrogen Production and Storage Methods. **International Journal of Advanced Natural Sciences and Engineering Researches**, 7(4), 179–185. <https://doi.org/10.59287/ijanser.647>.

Bousfield, W. R.; Lowry, T. M. 1905. The Electrical Conductivity and Other Properties of Sodium Hydroxide in Aqueous Solution as Elucidating the Mechanism of Conduction. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, v. 204, p. 253-322.

Wilmer Licona Buelvas, K.C.P.Á., Jiménez, A.R. 2014. Temperature as a Factor Determining on WaterElectrolysis. **International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)**. 7(1).

Burton, N.A., Padilla, R.V., Rose, A., Habibullah, H. 2021. Increasing the efficiency of hydrogen production from solar powered water electrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110255-110275.

Callister, W.D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução* 9. ed. - Rio de Janeiro: LTC, 2018. BRAUNS, J., TUREK, T. Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: **A Review. Processes** **2020**, 8, 248. <https://doi.org/10.3390/pr8020248>.

Çengel, Y.A., Cimbala, J.M. *Mecânica dos fluidos: fundamentos e aplicações*. Porto Alegre: AMGH, 2012. ISBN 978.85.8055-066-5. de GROOT, M.T., KRAAKMAN, J., GARCIA BARROS, R.L. Optimal operating parameters for advanced alkaline water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.075>.

Ehrnst, Y.; Sherrell, P.C.; Rezk, A.R.; Yeo, L.Y. 2023. Acoustically-Induced Water Frustration for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction in Neutral Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* 13 : 1-8. DOI: 10.1002/aenm.202203164.

Grigoriev, S. A., Fateev, V. N., Bessarabov, D. G., And Millet, P. 2020. "Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology." **International Journal of Hydrogen Energy** 45(49) : 26036-26058. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.109>.

Guo, J.; Guo, Q.; Liu, J.; Wang, H. 2023. The Polarization and Heat Generation Characteristics of Lithium-Ion Battery with Electric–Thermal Coupled Modeling. **Batteries**, 9, 529. <https://doi.org/10.3390/batteries9110529>.

Hamali, S. ; Loavenia, C. ; Tanly, T. 2023. Reduce Machine Downtime using Reliability and Root Cause Analysis for Sustainable Industry. *E3S Web of Conferences* 426, 01037. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202342601037>.

Islam, M.H.; Burheim, O.S.; Pollet, B.G. 2019. Sonochemical and sonoelectrochemical production of hydrogen. *Ultrason. Sonochemistry*, 51, 533–555.

Khattak, H.; Alotaibi, A.; Alahmadi, S.; Elhassan, R.; Alshahri, A.; Matara, C.M. 2023. Two-Level Full Factorial Design Approach for the Analysis of Multi-Lane Highway Section under Saturated and Unsaturated Traffic Flow Conditions. **Sustainability**, 15, 9194. <https://doi.org/10.3390/su15129194>

Li, S-D.; Wang, C-C.; Chen, C-T. 2009. Water electrolysis in the presence of an ultrasonic field. **Electrochimica Acta** 54, 3877–3883. doi:10.1016/j.electacta.2009.01.087.

Kumar, S.S.; Lim, H. 2022. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy Reports** 8: 13793-13813. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.10.127>

Mortada, M. ; Youssef, Y.M. ; Hassan, I. ; Ibrahim, M.A.M. 2023. Green Hydrogen Gas Production Using an Adapted Electrolysis Method. **Egypt. J. Chem.** 66 (13), 241-254. 10.21608/EJCHEM.2023.175880.7323.

Nefedov, V., Matveev, V., Sukhyy, K., Polishchuk, Y., Bulat, A., Bluss, B., Mukhachev, A. 2023. Electrochemical production of hydrogen in reactors with reduced energy costs IOP Conf. Ser.: **Earth Environ. Sci.** 1156, 012034. doi:10.1088/1755-1315/1156/1/012034.

Nemitallah, M.A.; Rashwan, S.S.; Mansir, I.B.; Abdelhafez, A.A.; Habib, M.A. 2018. **Review of novel combustion techniques** for clean power production in gas Turbines. *Energy Fuels*, 32: 979-1004. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03607>.

Niroula, S.; Chaudhary, C.; Subedi, A., Thapa, B.S. 2023. Parametric Modelling and Optimization of Alkaline Electrolyzer for the Production of Green Hydrogen IOP Conf. Ser.: **Mater. Sci. Eng.** 1279 012005. doi:10.1088/1757-899X/1279/1/012005.

Park, S.W.; Kim, J.H.; Seo, J.K. 2022. Explosion Characteristics of Hydrogen Gas in Varying Ship Ventilation Tunnel Geometries: **An Experimental Study. J. Mar. Sci. Eng.** 10, 532. <https://doi.org/10.3390/jmse10040532>.

Rashid, M.M., Al Mesfer, M.K., Naseem, H., And Danish, M. 2015. "Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis. **Int J Eng Adv Technol** 3: 2249-8958.

Ratova, D.-M.V.; Mikheev, I.V.; Chermashentsev, G.R.; Maslakov, K.I.; Kottsov, S.Y.; Stolbov, D.N.; Maksimov, S.V.; Sozarukova, M.M.; Proskurnina, E.V.; Proskurnin, M.A. 2023. Green and Sustainable Ultrasound-Assisted Anodic Electrochemical Preparation of Graphene

Oxide Dispersions and Their Antioxidant Properties. **Molecules**, 28, 3238. <https://doi.org/10.3390/molecules28073238>.

Sakas G, Ibañez-Rioja A, Ruuskanen V, Kosonen A, Ahola J, Bergmann O. 2022. Dynamic energy and mass balance model for an industrial alkaline water electrolyzer plant process. **Int J Hydrogen Energy**.47:4328–45. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.11.126>.

Santos, D.M.F., Sequeira, C.A.C., Figueiredo, J.L. 2013. Hydrogen Production by Alkaline Water Electrolysis. **Quim. Nova**, Vol. 36, No. 8, 1176-1193.

Sarker, A.K.; Azad, A.K.; Rasul, M.G.; Doppalapudi, A.T. 2023. Prospect of Green Hydrogen Generation from Hybrid Renewable Energy Sources: A Review. **Energies**. 16, 1556. <https://doi.org/10.3390/en16031556>

Sazali, N. 2020. Emerging Technologies by hidrogen: a review. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.021>.

Sebastian, S.; Wijewardane, S.; Srinivasan.; S. 2023. Recent advances in hydrogen production, storage, and fuel cell Technologies with an emphasis on inventions, innovations, and commercialization. **Solar Compass**. 8(1), 100065. <https://doi.org/10.1016/j.solcom.2023.100065>.

Shiva, K.S., Ramakrishna, S.U.B., Krishna, S.V., Srilatha, K., Devi, B.R., Himabindu, V. 2018. Synthesis of titanium (IV) oxide composite membrane for hydrogen production through alkaline water electrolysis. **South African J Chem Eng** 25: 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.12.004>.

Ursua, A., Sanchis, P. 2012. Static-dynamic modelling of the electrical behaviour of a commercial advanced alkaline water electrolyser. **Int J Hydrogen Energy**, 37: 18598–614. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.09.125>.

Victoria, A., Hine, P.J., Ward, K., Ries, M.E. 2023. Design of experiments in the optimization of all-cellulose composites. **Cellulose**. 30, 11013–11039. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05535-8>.

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

CAPÍTULO IV

CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Foi elaborado e construído um protótipo laboratorial de uma célula para experimentos de eletrólise alcalina da água, com material de baixo custo e de fácil manuseio, garantindo uma separação eficiente dos gases produzidos (H_2 e O_2), alimentado por bateria simulando uma fonte renovável e com conexão direta do cátodo com um gerador ultrassônico (sonoeletródo).

- Os testes experimentais preliminares utilizaram um planejamento fatorial completo e selecionaram a melhor tensão necessária entre os eletrodos do protótipo e da concentração adequada de eletrólito para a referida tensão.

Testes posteriores validaram a conexão sonotrodo e fonte geradora de ondas ultrassônicas, permitindo a realização de testes para comparação entre as eficiências da célula protótipo, sem e com a interação com o campo ultrassônico.

- Os resultados indicam uma melhoria na produtividade do hidrogênio e na eficiência energética, evidenciada pelo aumento de até 28% na produção de hidrogênio em comparação com métodos convencionais.

- Com base nas observações realizadas ficaram como sugestões de estudos futuros: (i) Testes com diferentes materiais de eletrodos; (ii) Experimentos com uma célula galvânica de maiores dimensões e que permita a variação da distância entre os eletrodos; (iii) Uso de uma fonte de energia renovável real, mais precisamente de placas fotovoltaicas para fornecimento da tensão entre os eletrodos; (iv) Realização de estudos de otimização energética do conjunto célula galvânica/célula fotovoltaica.