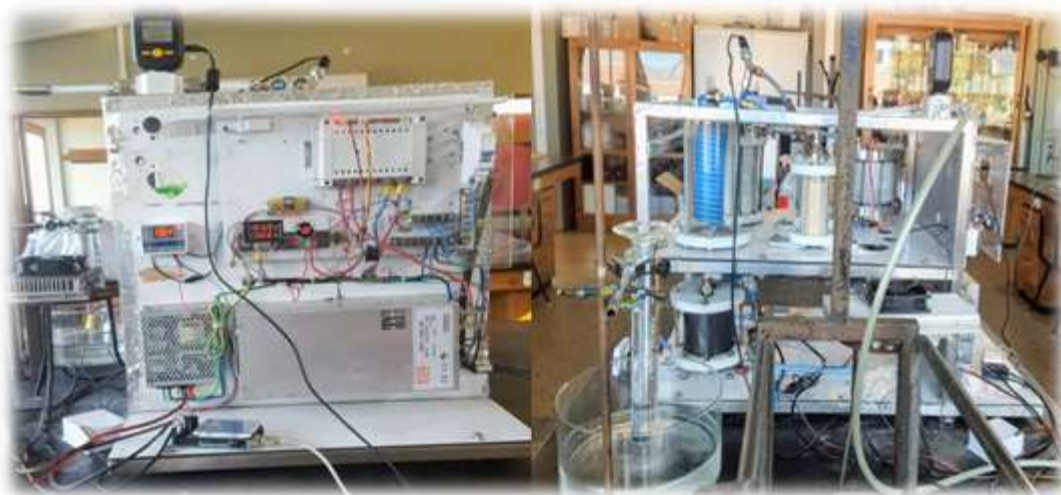




INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Departamento de Engenharia Química



Aumento da eficiência da produção eletrolítica de gás de síntese num eletrolisador de 1 kW

ROSÁRIA REGINALDE ANGELINO AUGUSTO

(Licenciada em Engenharia de Petróleos – Ramo Refinação)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica - Ramo Processos Químicos

Orientadores:

Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Doutor João Fernando Pereira Gomes

Júri:

Presidente: Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe

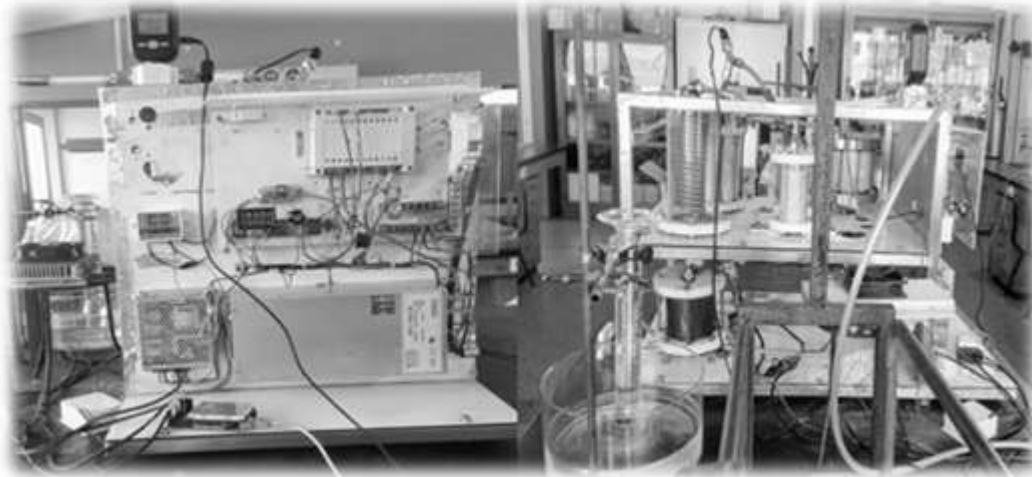
Vogais:

Doutor José Valério Nascimento Palmeira

Doutor Ruben Anacoreta Seabra Elvas Leitão

Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Janeiro 2023



Aumento da eficiência da produção eletrolítica de gás de síntese num eletrolisador de 1 kW

ROSÁRIA REGINALDE ANGELINO AUGUSTO

(Licenciada em Engenharia de Petróleos – Ramo Refinação e pós-graduada em Segurança e Higiene no Trabalho)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica - Ramo Processos Químicos

Orientadores:

Doutor Jaime Filipe Borges Puna
Doutor João Fernando Pereira Gomes

Júri:

Presidente: Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe
Vogais:

Doutor José Valério Nascimento Palmeira
Doutor Ruben Anacoreta Seabra Elvas Leitão
Doutor Jaime Filipe Borges Puna

“O fim de toda aprendizagem é conhecer a Deus, e, mediante esse conhecimento, amá-lo e ser como ele é”

John Milton

Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer a Deus pelo Dom da vida, e por tudo que tem feito por mim, diante a minha caminhada, porque sem ele não sou nada.

Este trabalho só foi concretizado devido ao suporte e colaboração de determinadas pessoas, que direta ou indiretamente fizeram um grande esforço para que cumprisse com os meus objetivos e levar a cabo mais uma etapa no meu percurso académico. Portanto, quero deixar o meu profundo agradecimento.

Aos meus orientadores Doutor Jaime Puna e Doutor João Gomes por quem tenho uma grande admiração, demonstraram sempre disponibilidade, dedicação para me auxiliar, colaborando com sugestões, respostas ajustadas a todas as minhas solicitações, etc. O meu sincero agradecimento por todo o apoio incondicional e pela disponibilidade que sempre revelaram para comigo na execução do presente trabalho.

Ao Luís Guerra e ao Tiago Cabrita, a estes devo muito porque em todo o momento da elaboração deste projeto estiveram comigo, apesar das minhas dificuldades, pois incansavelmente sempre deram o seu auxílio e sempre se disponibilizaram para a execução e concretização deste trabalho.

Aos Engenheiros Paulo Almeida, Campos Rodrigues, o meu sincero agradecimento pelo apoio direto ou indireto que me concederam.

À minha família, em especial aos meus pais (José Máquina e Helena Angelino) um enorme obrigado por acreditarem em mim, naquilo que eu faço diariamente e obrigado por todos os ensinamentos de vida. Espero que após esta etapa, que agora termino, possa de alguma forma retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que, constantemente, me oferecem.

Não esquecendo os meus colegas Filipe Campos, Patrícia Matos, Marta Rodrigues, Patrícia Castro, Ricardo Ferreira, André Pinto e Catarina Vilarinho, entre outros, que me deram apoio incondicional ao longo do mestrado.

Aos meus amigos, nomeadamente, ao Salomão Muquepe, Paulo Cequesseque, Irina Viegas, Mário Fayenda, e à Fayruzy Paiva, pela prestimosa colaboração, amizade, companheirismo e espírito de entajuda, fatores extremamente importantes na realização deste trabalho, os quais me permitiram que cada dia fosse encarado com particular motivação. Um sincero agradecimento a todos eles que prescindiram de algum do seu precioso tempo para o dedicarem a mim.

Por fim, a todos aqueles a quem, direta ou indiretamente, recorri no âmbito deste projeto, e que, com estima, sempre deram o seu apoio.

Um agradecimento final, mas, não menos importante, às entidades financiadoras do projeto de I&DT “RENEFUEL”, com a ref. ^a SAICT-POL/023470/2016, financiado pela F.C.T. (Fundação para a Ciência e Tecnologia da Universidade de Lisboa) e, pelo FEDER (EU-P2020), através dos Programas Operacionais P.O.R: Lisboa e P.O.R. Centro.

Resumo

Os combustíveis fósseis são, desde a revolução industrial, as fontes energéticas mais utilizadas a nível mundial. Contudo, com o desenvolvimento tecnológico vieram as preocupações com questões ambientais, nomeadamente com as emissões de gases de efeitos de estufa resultantes dos processos onde se utilizam este tipo de combustíveis. De modo a ultrapassar esta questão, os países têm vindo a apostar na utilização de energias renováveis como substitutos dos combustíveis fósseis. Das fontes energéticas disponíveis, a biomassa tem revelado um enorme potencial devido às reservas existentes a nível mundial, e por ser um recurso bastante flexível podendo ser convertida diretamente em energia sob a forma de calor ou eletricidade ou, em biocombustíveis.

A produção de gás de síntese, requer um suporte versátil de energia renovável (p. ex., Solar, Eólica, Biomassa), já que a partir deste gás, podem ser produzidos biocombustíveis sintéticos, como, por exemplo, biometano (principal componente do biogás), biometanol, Bio-DME, etc.

Este trabalho de I&DT tem como principal objetivo a produção de gás de síntese através da eletrólise alcalina da água, com recurso à uma solução alcalina de NaOH como eletrólito e, elétrodos de grafite, como fonte de carbono, para uma posterior produção de bicombustíveis sintéticos, a partir do gás de síntese obtido.

Deste modo, neste trabalho de investigação estudou-se o comportamento e a otimização de vários parâmetros, a temperatura, a pressão e a intensidade da corrente aplicada ao eletrolisador, tendo por base a monitorização do teor dos gases obtidos (dióxido de carbono, hidrogénio e oxigénio) e, o caudal de gases produzido.

Após vários ensaios efetuados, os resultados mais favoráveis foram obtidos utilizando uma concentração de 0,4 M de NaOH, temperatura de 95 °C, pressão de 4 bar e uma intensidade da corrente de 10 A. Deste modo, obtiveram-se teores de dióxido de carbono, hidrogénio e oxigénio iguais à 28,8 %, 67,3 % e 3,8 %, respetivamente, com um caudal de gás de síntese igual a 72,4 L/h e, com uma potência de 5,1 kW.

Palavras-chave: Eletrólise da água; Gás de síntese; Elétrodos de Grafite; Energia renovável; Catalisadores Heterogéneos.

Abstract

Fossil fuels have been, since the industrial revolution, the world's most widely used energy sources. However, with technological development concerns, emerged environmental problems, especially with the greenhouse gases emissions applied in the conventional processes, where fossil fuels are used. In order to overcome this issue, countries are now investing on the use of renewable energy as substitutes for fossil fuels. From the available energy sources, biomass has an enormous potential due to the existent global reserves and it's a resource that can be converted directly into energy in the form of heat, or electricity, or into biofuels.

Synthesis gas (syngas) production requires a versatile support of renewable energy (for example Solar, Wind, Biomass) as this gas can be used for obtaining synthetic biofuels, such as, biomethane (main component biogas, biomethanol, Bio-DME, etc.

The main objective of this R&D work is the production of synthesis gas through the alkaline electrolysis of water using an alkaline solution as electrolyte, such as, NaOH, and graphite electrodes, as a carbon source, for posterior production of synthetic biofuels. Thus, in this research work, the behaviour and optimization of several parameters, such as electrolyte concentration, temperature, pressure, and intensity of the current applied to the electrolyser were studied, based on the evaluation and monitorization of outlet gas stream components, like, carbon dioxide, hydrogen and oxygen contents, as well, the gas flow rate produced.

After several tests performed, the most favourable results were obtained using a concentration of 0.4 M of NaOH, a temperature of 95 ° C, a pressure of 4 bar and a current intensity of 10 A. With these conditions, it was produced carbon dioxide, hydrogen, and oxygen contents equal to 28.8 %, 67.3 % and 3.8 %, respectively, with the syngas flow rate equal to 72.4 L/h and a power of 5.1 kW.

Keywords: Electrolysis of water; Syngas; Graphite electrodes; Renewable energy; Heterogeneous Catalysts

Índice Geral

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Índice Geral	vii
Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xi
Lista de acrónimos	xiii
Lista de símbolos	xiv
Capítulo 1: Introdução	1
1.1. <i>Objetivos do trabalho</i>	2
1.2. <i>Metodologia de investigação</i>	2
1.3. <i>Estrutura do trabalho final de mestrado</i>	3
1.4. <i>Motivação pessoal</i>	3
Capítulo 2: Revisão bibliográfica	4
2.1. <i>Enquadramento energético</i>	5
2.2. <i>Catálise</i>	11
2.2.1. <i>Catálise Homogénea e Heterogénea:</i>	12
2.2.2. <i>Métodos de preparação dos catalisadores heterogéneos:</i>	13
2.2.3. <i>Precipitação:</i>	14
2.2.4. <i>Troca Iónica:</i>	14
2.2.5. <i>Sol Gel:</i>	15
2.2.6. <i>Impregnação:</i>	15
2.3. <i>Métodos de análise dos catalisadores heterogéneos:</i>	15
2.3.1. <i>Difração de raio x (Métodos dos pós):</i>	16
2.3.2. <i>Espetroscopia de Infravermelho:</i>	16
2.3.3. <i>Traçado de isotérmicas de adsorção/desorção:</i>	17
2.4. <i>Eletrólise</i>	18
2.4.1. <i>Tecnologias de eletrólise da água:</i>	18
2.4.1.1. <i>Eletrólise alcalina da água:</i>	18
2.4.1.2. <i>Eletrólise PEM</i>	19
2.4.1.3. <i>Eletrólise SOE:</i>	20
2.5. <i>Estado da arte relativa à eletrólise da água</i>	21
2.5.1. <i>Eléttodos</i>	21
2.5.2. <i>Eletrólitos e aditivos:</i>	23
2.6. <i>Gás de síntese</i>	24
2.6.1. <i>Tecnologias de produção do gás de síntese:</i>	25
2.6.1.1. <i>Steam reforming ou reforming do gás natural:</i>	25
2.6.1.2. <i>Oxidação parcial de hidrocarbonetos e gaseificação do carvão:</i>	27
2.6.1.3. <i>Co-eletrólise da água:</i>	28
2.6.1.4. <i>Aplicações do gás de síntese:</i>	28
2.6.2. <i>Produção de combustíveis sintéticos a partir do gás de síntese:</i>	29
2.6.2.1. <i>Metano</i>	30
2.6.2.2. <i>Metanol</i>	31
2.6.2.3. <i>DME</i>	33
2.6.3. <i>Fundamentos de balanços de Massa e entálpicos(energia):</i>	34
2.6.3.1. <i>Balanço de massa:</i>	34
2.6.3.2. <i>Balanço de energia:</i>	35
2.6.3.3. <i>Balanços de energia em sistemas fechados</i>	36
2.7. <i>GreenSynFuel – O valor da sustentabilidade energética</i>	37
2.7.1. <i>Estado da arte do projeto:</i>	38

Capítulo 3: Parte Experimental	39
3.1. <i>Organização dos ensaios a realizar</i>	39
3.1.1. Reagentes utilizados.....	39
3.1.2. Material e Equipamentos utilizados	39
3.1.3 Procedimento Experimental: Secção de trabalho 1	41
3.1.3.1. Determinação da condutividade e do pH do eletrólito:.....	41
3.1.3.2. Protótipo Laboratorial de 1 kW:.....	42
3.1.4. Procedimento Experimental: Secção de trabalho 2.....	43
3.1.4.1. Métodos de Preparação dos Catalisadores	43
Capítulo 4: Resultados Experimentais e Discussão	45
4.1. <i>Recolha de Resultados experimentais da Secção de trabalho 1</i>	45
4.2. <i>Tratamento dos resultados obtidos</i>	66
4.2.1. Tratamento dos resultados da secção 1:.....	66
4.2.2. Balanço de Massa ao Eletrolisador:	80
4.2.2.1. Balanço de Massa ao Carbono:.....	80
4.2.2.2. Balanço de Massa ao hidrogénio:.....	82
Capítulo 5: Conclusões e Perspetivas Futuras	85
Referências Bibliográficas	88
Anexos	91
A.1 Ensaios da influência dos vários parâmetros (intensidade da corrente fixa) no estudo do comportamento do protótipo laboratorial, a 3 bar, com 0,4 M de NaOH	91
A.2 Ensaios da influência dos vários parâmetros (intensidade da corrente fixa) no estudo do comportamento do protótipo laboratorial, a 4 bar, com 0,4 M de NaOH.	92
A.3 Ensaios da influência dos vários parâmetros (intensidade da corrente fixa), no estudo do comportamento do protótipo laboratorial, a 5 bar, com 0,4 M de NaOH.	93
A.4 Os 23 Ensaios considerados para o estudo do comportamento do Protótipo Laboratorial	94

Índice de figuras

Figura 1: Esquema simplificado da metodologia de investigação adotada.	2
Figura 2: Exemplos de Fontes de Energias Renováveis e Não Renováveis.	4
Figura 3: Evolução mundial do consumo de energia 1990-2040 (Energy Outlook 2019).	5
Figura 4: EP/capita vs. consumo EP/PIB dos diferentes países {tep/1.000\$ PIB, 2014-2040} (Energy Outlook 2019).....	6
Figura 5: Distribuição geográfica da População mundial sem acesso a eletricidade, 2014 (Energy Outlook 2019).....	6
Figura 6: População sem acesso a energia elétrica {Milhões, 2014- 2040} (Energy Outlook 2019).	7
Figura 7: Mix mundial de energia primária, % Mtep, 1999-2040 (Energy Outlook 2019).	7
Figura 8: Crescimento mundial da energia primária , Mtep 1990-2040 (Energy Outlook 2019).	8
Figura 9: Evolução do balanço energético (REA,2020).	9
Figura 10: Consumo de energia primária por fonte energética (REA,2021).	9
Figura 11: Evolução da dependência energética em Portugal entre 2005-2020 (Adaptado de REA, 2020).	10
Figura 12: Produção anual de energia em Portugal , em 2021 (Adaptado de APREN).....	10
Figura 13: Princípios de operação da eletrólise da água alcalina (Adaptado de Kumar et al., 2019).	19
Figura 14: Princípios de operação da eletrólise PEM (Adaptado de Kumar et al., 2019).	20
Figura 15: Princípios de operação da eletrólise SOE (Adaptado de Kumar et al., 2019).	21
Figura 16: Representação esquemática das diferentes formas de produção de combustíveis sintéticos e produtos químicos, através do gás de síntese (Adaptado de Syngaschem, 2013).	25
Figura 17: Produção de gás de Síntese, através da co- eletrólise da água (Adaptado de Redissi et al.,2013).	28
Figura 18: Esquema das várias aplicações do gás de síntese (Adaptado de Delai et al., 2009).	29
Figura 19: Aplicação do metanol á nível mundial (IGP Energy, 2018).	31
Figura 20: Principais Produtos obtidos do metanol (Adaptado de Wang et al., 2011).	32
Figura 21: Sistema em que será aplicado um balanço de massa.....	34
Figura 22 : Cadeia de valor da tecnologia GSYF (Adaptado de Guerra, 2014).	38
Figura 23: Protótipo experimental de eletrolisador para o processo de co-eletrólise alcalina da água.....	40
Figura 24: a) Eléttodos de grafite e, b) Separadores que se encontram no interior do eletrolisador.	40
Figura 25: Medidor de pH e de condutividade.	41
Figura 26: Mistura do zeólito Y á solução de nitrato de amónio.....	43
Figura 27: Aspeto do zeólito HY após calcinação.....	43
Figura 28: Comportamento da intensidade de corrente no estudo da tensão por célula aplicada ao processo, a 1-2 bar.	67
Figura 29: Comportamento da intensidade da corrente (A) e da tensão por célula (B), sobre o caudal por célula, a 1 e 2 bar.	68
Figura 30: Comportamento da intensidade de corrente e da temperatura (C) e, da tensão por célula e temperatura, aplicada no eletrolisador (D), no caudal de gás obtido, por célula, a 1 e 2 bar.	68

Figura 31: Influência da intensidade de corrente e da temperatura de ensaio no estudo da tensão por célula aplicada no processo a 1-2 bar.	69
Figura 32: Comportamento dos gases produzidos ao longo do tempo, para os ensaios realizados a: 3 bar , 10 A e 80-85 °C {a) e b)}	70
Figura 33: Comportamento dos gases produzidos ao longo do tempo, para os ensaios realizados a: 3 bar, 15 A e 80-85 °C {c) e d)}.	71
Figura 34: Comportamento dos gases produzidos ao longo do tempo, para os ensaios realizados a 4 bar, 10 A a: 80 -85 °C {e) e f)}	71
Figura 35: Comportamento dos gases produzidos ao longo do tempo, para os ensaios realizados a 4 bar, 10 A a 90- 95 °C {g) e h)}.	71
Figura 36: Comportamento dos gases produzidos ao longo do tempo, para os ensaios realizados a: 4 bar, 10 A de 100-110 °C {i) e j)}; 4 bar, 15 A, de 80- 85 °C {k) e l)}	72
Figura 37: Comportamento dos gases produzidos ao longo do tempo, para os ensaios realizados a: 4 bar, 10 A e 105 °C m); 5 bar, 10 A e 80, 85 e 90 °C {n) ,o) e p)}	73
Figura 38: Comportamento dos gases produzidos ao longo do tempo, para os ensaios realizados a: 5 bar, 10 A e, de 95-100 °C {q) e r)}; 5 bar, 15 A e, de 80- 85 °C {s) e t)}	74
Figura 39: Comportamento do teor de dióxido de carbono no gás produzido ao longo de várias temperaturas de ensaio estudadas, num intervalo de 10-15 A e, 1-5 bar.	76
Figura 40: Comportamento do teor de oxigênio no gás de síntese produzido ao longo de várias temperaturas de ensaio estudadas num intervalo de 3-5 bar e, 10-15 A.	76
Figura 41: Comportamento da energia específica consumida no eletrolisador, em função da temperatura aplicada no processo, ao fim de 3 h, a várias pressões, a 10 e 15 A.	77
Figura 42: Comportamento da percentagem de dióxido de carbono no gás produzido em função das várias pressões aplicadas, num intervalo de 10-15 A, 80 e 85 °C.	78
Figura 43: Comportamento da percentagem do oxigênio no gás produzido em função das várias pressões aplicadas ao processo, durante 3h, num intervalo de 10-15 A, 80 e 85 °C.	78
Figura 44: Influência da Intensidade da energia específica consumida no processo, em função da pressão aplicada, ao fim de 3 h, num intervalo de 10-15 A, 80 e 85 °C.	79
Figura 45: Caraterização do eletrólito em termos da corrente em função da tensão antes de ensaios {a) e e)}; após ensaios {b) e f)}	79

Índice de tabelas

Tabela 1: Comparação entre os catalisadores homogêneos e heterogêneos.	13
Tabela 2: Vantagens e desvantagens da eletroscopia de infravermelha	17
Tabela 3: Vantagens e desvantagens das tecnologias de eletrólise da água.	22
Tabela 4: Eléttodos utilizados na eletrólise alcalina.....	22
Tabela 5: Reações que ocorrem durante a conversão do metano com vapor e/ou oxigênio.....	26
Tabela 6: Reações que ocorrem durante a gaseificação do carvão.	27
Tabela 7: Resumo dos tipos de balanços aplicáveis aos vários tipos de processo.	36
Tabela 8: Tabela 8: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 3 bar e 10 A.....	47
Tabela 9: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 3 bar e 10 A.	48
Tabela 10: Tabela 10: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 3 bar e 15 A.....	49
Tabela 11: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 3 bar e 15 A.	50
Tabela 12: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 4 bar e 10 A.	51
Tabela 13: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 4 bar e 10 A.	52
Tabela 14: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 90 °C, 4 bar e 10 A.	53
Tabela 15: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 95 °C, 4 bar e 10 A.	54
Tabela 16: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 100 °C, 4 bar e 10 A.....	55
Tabela 17: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 105 °C, 4 bar e 10 A.....	56
Tabela 18: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 110 °C, 4 bar e 10 A.....	57
Tabela 19: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 4 bar e 15 A.	58
Tabela 20: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 4 bar e 15 A.	59
Tabela 21: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 5 bar e 10 A.	60
Tabela 22: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 5 bar e 10 A.	61

Tabela 23: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 90 °C, 5 bar e 10 A.	62
Tabela 24: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 95 °C, 5 bar e 10 A.	63
Tabela 25: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 100 °C, 5 bar e 10 A.....	64
Tabela 26: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 5 bar e 15 A.	65
Tabela 27: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 5 bar e 15 A.	66
Tabela 28: Tabela resumo dos ensaios realizados na otimização do eletrolisador.	75
Tabela 29: Quadro resumo relativo às melhores condições operatórias da co-eletrólise da água, com vista à minimização do teor de O ₂ no gás de síntese produzido.	80
Tabela 30: Dados para o cálculo do balanço de massa ao hidrogénio.	82
Tabela 31: Registo dos ensaios da influência da intensidade de corrente elétrica, no comportamento do protótipo laboratorial, a 3 bar.	91
Tabela 32: Registo dos ensaios da influência da intensidade da corrente no comportamento do protótipo laboratorial, a 4 bar.	92
Tabela 33: Registo dos ensaios da influência da intensidade da corrente no comportamento do protótipo laboratorial, a 5 bar.	93
Tabela 34: Valores de H ₂ e CO ₂ considerados para o balanço mássico.....	94

Lista de acrónimos

AIE	Agência Internacional de Energia
B.E.T	Brunnauer, Emmett and Teller
BP	<i>British Petroleum</i>
CEP	Consumo de Energia Primária
DME	Dimetil-éter
EDS	Microscopia Eletrónica de varrimento com difração de eletrões
Exp	Exportações
FER	Fontes de Energia Renováveis
FT	Fischer-Tropsch
FTIR	Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GEE	Gases com Efeito de Estufa
GPL	Gás Petróleo Liquefeito
GSYF	Green SynFuel
IEA	International Environmental Agency
Imp	Importações
ISEL	Instituto Superior de Engenharia de Lisboa
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
MEC	Células Microbianas Eletrolíticas
MIR	Espetroscopia de infravermelho médio
Não-OCDE	Países não membros da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
PIB	Produto Interno Bruto
PNAEE	Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão
REA	Relatório do Estado do Ambiente
SEM-EDS	Microscopia Eletrónica de varrimento com difração de eletrões
Tcma	Taxa de Crescimento média anual
UE	União Europeia

Lista de símbolos

% CH ₄	Percentagem volumétrica de metano no gás analisado
% CO ₂	Percentagem volumétrica de dióxido de carbono no gás analisado
% O ₂	Percentagem volumétrica de oxigénio no gás analisado
ΔH_{298}	Variação da entalpia de formação padrão a 298 K
Ec	Energia Consumida
F	Caudal
F/cel	Caudal por célula
I	Intensidade de corrente
MTBE	Éter metil ter-butílico (Methyl Tert-butyl ether)
pH	pH do eletrólito
T	Temperatura
tep	Toneladas Equivalentes de Petróleo
V	Tensão aplicada no eletrolisador
V/ cel	tensão por célula
Vol	Volume medido na proveta (para calculo do caudal)
WGSR	Water Gas Shift Reaction

Capítulo 1: Introdução

A disponibilidade de energia abundante e barata é um dos pilares fundamentais das sociedades humanas modernas. No entanto, a dependência atual em combustíveis fósseis é claramente insustentável a meio e longo prazo. Atualmente, duas das principais preocupações a nível global centram-se na substituição do uso dos combustíveis fósseis e no desenvolvimento de uma economia mais circular que permita um desenvolvimento mais sustentável e dentro dos limites planetários. Associado a isto está a contínua preocupação da redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE), diretamente ligadas às mudanças climáticas, bem como, as questões relacionadas com a redução dos problemas económicos e/ou sociais associados a dificuldades de abastecimento de energia.

Apesar de já existirem fontes de energia renovável e assistir-se a um forte crescimento de energias renováveis, em particular, a solar, a eólica e a hídrica, ainda existem problemas significativos para ultrapassar, como por exemplo, o equilíbrio entre oferta e procura de energia. Neste sentido, uma economia que se centra em sistemas de produção de energia com uma natureza mais descentralizada, mais sustentável e mais ecológica recorrendo a diversas tecnologias e usando recursos renováveis e de origem local na medida do possível, é uma alternativa promissora para o panorama geral da energia (Metz *et al.*, 2007).

Este trabalho consiste no estudo do comportamento e otimização dos parâmetros operacionais de um protótipo laboratorial de eletrolisador, para produção de gás de síntese através da eletrólise alcalina da água com recurso a elétrodos de grafite, como fonte de carbono, para uma subsequente produção de bicompostíveis sintéticos, em particular, de biometano, biometanol, etc. Para tal, estudou-se a variação dos parâmetros operacionais de temperatura, pressão, intensidade de corrente elétrica e tensão aplicada. O intuito deste estudo foi analisar a resposta do eletrolisador a estas variações operatórias, com o intuito de quantificar as composições dos vários constituintes gasosos (% CO₂, % O₂, % H₂) da mistura obtida (gás de síntese) à saída do eletrolisador, estimando igualmente o caudal de gás obtido. Procurou-se igualmente neste estudo, encontrar as melhores condições de operação do eletrolisador de modo a reduzir ao máximo o teor de oxigénio, sendo que, o ideal seria que o O₂ fosse convertido na totalidade.

Neste projeto de investigação, fez-se, ainda, a pesquisa de novos potenciais catalisadores heterogéneos, tendo em conta que a escolha adequada do sistema catalítico a jusante do eletrolisador, para converter o gás de síntese obtido noutros produtos de valor acrescentado, revela-se fundamental, já que terá consequências diretas nos custos do processo de produção de gás de síntese e, posteriormente, na obtenção maioritária de biometano. Deste modo, o trabalho focou-se, também, no estudo e nos métodos de preparação do catalisador heterogéneo de zeólito Y acidificado (Faujasite - HY), bem como, dos catalisadores suportados de Ni/HY, Ni-Mg/HY, Ni/(CaO-Al₂O₃) e Ni/ (grafite nano particulada). Estes catalisadores são constituídos por uma fase ativa metálica (de níquel) e, por um suporte catalítico de estrutura preferencialmente microporosa, de modo a maximizar a sua área específica. O suporte tem ainda um papel importante devido às suas propriedades, tais como, a elevada estabilidade térmica. Sendo assim, a escolha destes catalisadores deve-se às propriedades referidas, ao seu baixo custo, à sua disponibilidade e, por apresentarem significativos valores de área superficial, sendo materiais com estrutura microporosa, podendo obter maiores conversões de reação catalítica e, maiores rendimentos em produto final.

1.1. Objetivos do trabalho

O principal objetivo deste trabalho consiste no estudo do comportamento de vários parâmetros e otimização do protótipo Laboratorial de 1 kW, para a produção eletrolítica de gás de síntese, utilizando eletrodos de grafite. Deste modo estudaram-se o comportamento de vários parâmetros, como a concentração, a temperatura, pressão e intensidade da corrente aplicada ao eletrolisador, tendo por base a avaliação do teor de dióxido de carbono, hidrogénio, oxigénio e o caudal dos gases produzido.

A escolha adequada do sistema catalítico é de fundamental importância, já que terá consequências diretas nos custos do processo de produção de gás de síntese e, de seguida, na obtenção maioritária de biometano. Posteriormente, prepararam-se vários tipos de catalisadores: zeólito Y acidificado (Faujasite - HY), bem como, os catalisadores heterogéneos suportados de Ni/HY, Ni-Mg/HY, Ni/CaO-Al₂O₃ e, por fim, Ni/grafite nano particulada.

1.2. Metodologia de investigação

De acordo com os objetivos traçados, foi implementada a seguinte metodologia de investigação, de modo a alcançar os objetivos propostos.

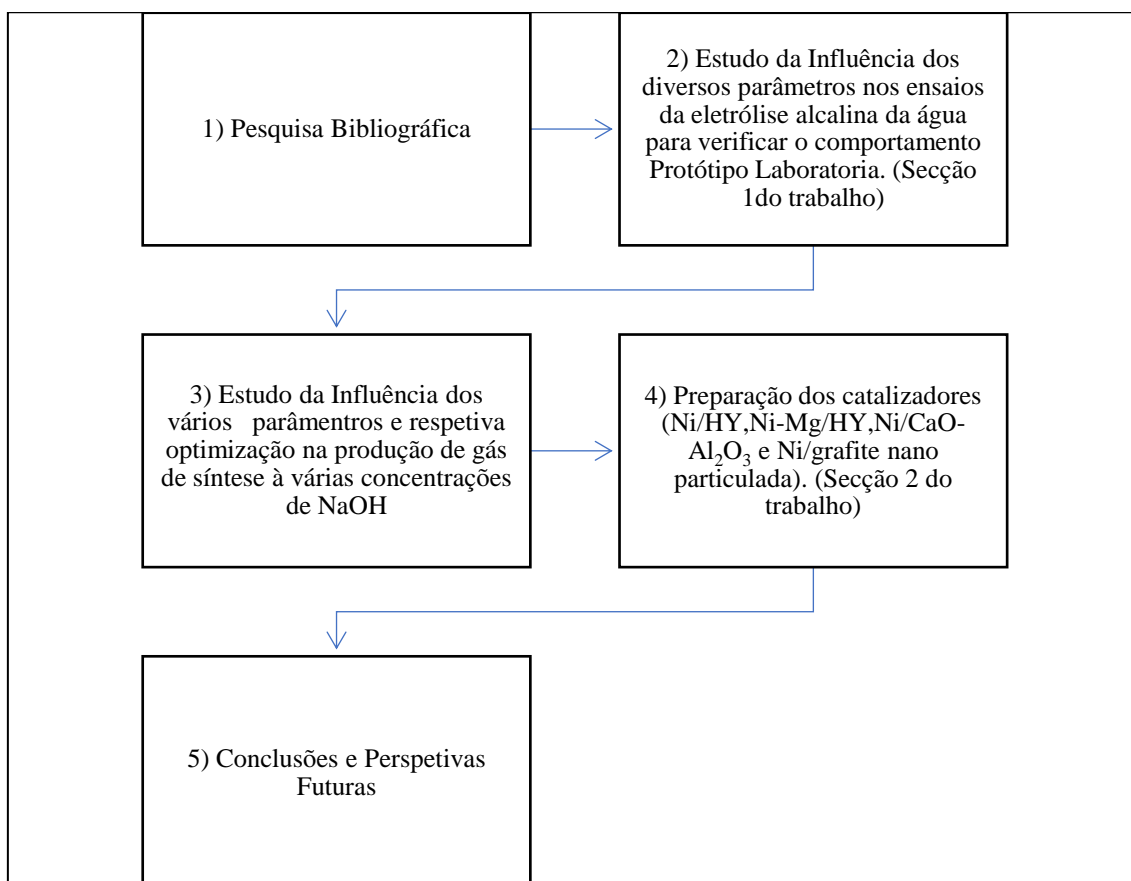


Figura 1: Esquema simplificado da metodologia de investigação adotada.

1.3. Estrutura do trabalho final de mestrado

Atendendo aos objetivos e à metodologia de investigação adotada, a Tese relativa ao Trabalho Final de Mestrado tem a seguinte estrutura:

- Capítulo 1: Introdução e motivação pessoal – Neste capítulo enuncia-se o enquadramento deste trabalho de investigação, assim como o seu objetivo, as metodologias seguidas e a sua estrutura.
- Capítulo 2: Revisão bibliográfica – Neste capítulo reporta-se a consulta e recolha de informação pertinente relativa à área de investigação em causa, abrangendo temas como o enquadramento energético, preparação e caracterização de catalisadores sólidos, os balanços mássicos e energéticos aplicados ao processo em estudo. Fez-se a revisão do estado da arte no que diz respeito à eletrólise, suas tecnologias e o seu historial, assim como nas suas aplicações e, o estado atual da tecnologia de obtenção do gás de síntese. Refere-se também a produção de combustíveis sintéticos a partir de gás de síntese. Por fim, refere-se o projeto associado a este trabalho e as suas características principais.
- Capítulo 3: Trabalho experimental – Neste capítulo indicam-se os reagentes, materiais e equipamentos utilizados, bem como, os vários procedimentos experimentais adotados.
- Capítulo 4: Resultados e discussão – Este capítulo é constituído por uma breve abordagem experimental ao trabalho realizado, à recolha dos resultados experimentais obtidos no Laboratório de Tecnologia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL), bem como o tratamento e discussão dos resultados referidos.
- Capítulo 5: Conclusões e perspetivas futuras – Referem-se as conclusões finais obtidas nas várias etapas do trabalho de investigação e algumas perspetivas de trabalho futuro.

1.4. Motivação pessoal

A escolha deste Trabalho Final de Mestrado teve como principal motivação, a possibilidade de desenvolver um trabalho inovador, que envolvesse a produção alternativa de gás de síntese.

Entretanto, é sabido que a dependência atual em combustíveis fósseis é claramente insustentável a médio e longo prazo. Atualmente, as principais preocupações a nível global centram-se na substituição do uso dos combustíveis fósseis e no desenvolvimento de uma economia mais circular, que permita um desenvolvimento mais sustentável e dentro da capacidade de carga do planeta. Associado a isto está a contínua preocupação da redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE), diretamente ligadas às mudanças climáticas, bem como, as questões relacionadas com a problemática da redução dos problemas económicos e/ou sociais associados a dificuldades de abastecimento energético. Estas questões deram-me uma maior motivação para realizar este trabalho, de forma a ultrapassar certos problemas relativos ao meio ambiente, preservando mais o nosso ecossistema.

Capítulo 2: Revisão bibliográfica

O desenvolvimento do ser humano está intrinsecamente ligado às tipologias de energia a que tem acesso. Existem diversas fontes de energia disponíveis no nosso planeta, sendo que essas fontes se dividem em quatro categorias: **energia primária, energia secundária, energia final e energia útil.**

- A **energia primária** inclui as que ocorrem livremente na natureza para produção de várias formas de energia secundária, nomeadamente, produtos intermediários na produção da energia final. Temos como exemplos: o petróleo, gás natural, carvão, água, vento, marés, geotérmica, urânio, madeira, etc.
- A **energia secundária** é obtida a partir de outras formas de energia, tais como os produtos petrolíferos, como por exemplo o gasóleo, a gasolina, o querosene, o gás de petróleo liquefeito (GPL), coque, etc.
- **Como energia final** consideram-se o calor e a eletricidade distribuídos, os combustíveis líquidos e gasosos, etc.
- A **energia útil** são o calor, o frio, a luz, o movimento, etc.

A classificação utilizada regularmente para descrever estas fontes de energia, do ponto de vista da sustentabilidade energética e da reutilização dos recursos é, a que distingue fontes de energia renováveis de fontes de energia não renováveis (Gonçalves, 2017).



Figura 2: Exemplos de Fontes de Energias Renováveis e Não Renováveis.

As Fontes de Energia Renováveis são aquelas a que se pode recorrer de forma permanente por serem inesgotáveis e também são aquelas com um impacto ambiental teoricamente nulo, no que concerne à emissão de Gases de Efeito de Estufa (GEE) para a atmosfera.

Por outro lado, as Fontes de Energia não Renováveis diminuem à medida que são consumidas e têm reservas limitadas, não se renovando à escala temporal de vida humana. Podem ser de origem fóssil, formadas pela transformação de restos orgânicos acumulados na natureza há milhões de anos, ou de origem mineral. São, em maior ou menor grau, fonte de emissões de Gases com Efeito de Estufa, emissores de partículas com impactos negativos significativos na qualidade do ar e na saúde humana, tal como, outros gases responsáveis pela acidificação da atmosfera (HCl, HF, H₂S, SO_x, NO_x).

2.1. Enquadramento energético

O sistema energético global tem estado, desde há várias décadas, a caminhar para um aumento do seu consumo à escala global, tal como se pode verificar pelo gráfico da figura 3. Para estabilizar este consumo e, apostar mais nas energias renováveis, em detrimento das não-renováveis, é necessário orientar as suas transformações, o que implica, claros sinais políticos para que tal aconteça. Várias tendências indicam que o sistema energético global está a mudar.

De acordo com Energy Outlook 2019, o consumo mundial de energia primária deverá evoluir a duas velocidades, com estabilização nos países da OCDE e, com forte crescimento nos países não-OCDE, crescimento ainda assim limitado por ganhos de eficiência.

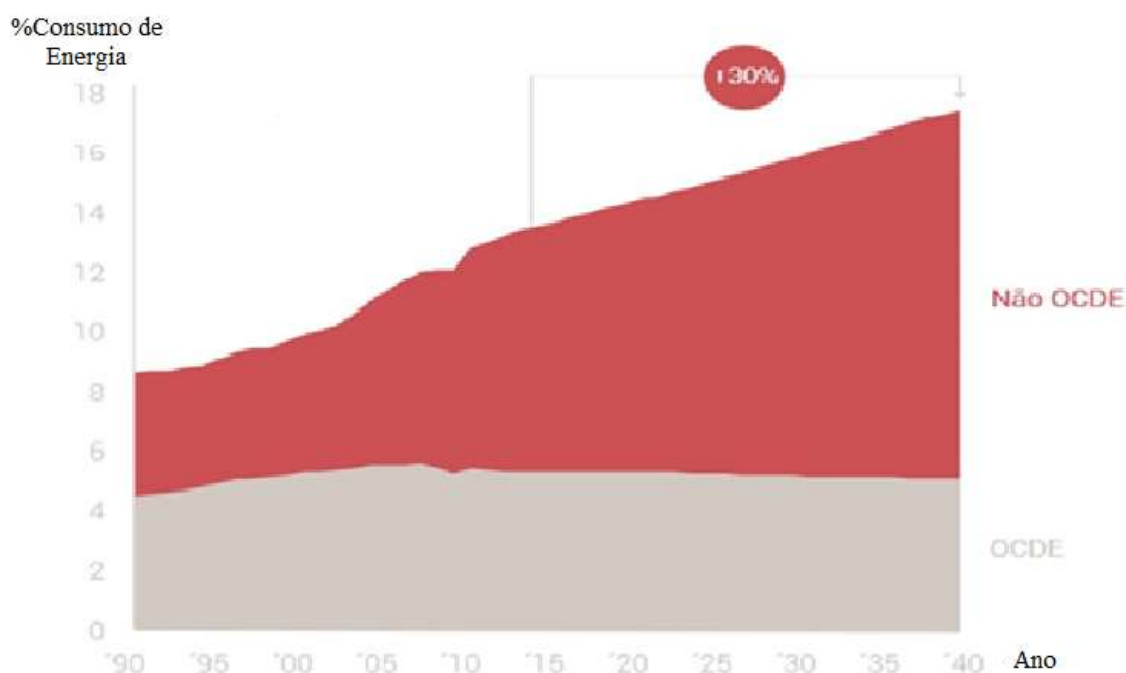


Figura 3: Evolução mundial do consumo de energia 1990-2040 (Energy Outlook, 2019).

Constatou-se ainda que o consumo de energia primária deverá crescer cerca de 30 % até 2040 face aos níveis atuais (tcma1 2014-2040 = 1 %). O crescimento do consumo será potenciado, na quase totalidade, por países não-OCDE, onde uma parte relevante da população ainda não tem acesso a condições básicas ao nível de energia. Ao verificarem-se estas projeções, até 2040 haverá um forte abrandamento no crescimento do consumo de energia primária face às últimas décadas (tcma 1990-2014 = 1,9%). Projeta-se que o consumo per capita em África em 2040 seja semelhante ao de 2014, o que demonstra que parte significativa da população continuará a viver com carências energéticas (Energy Outlook 2019).

A eficiência energética vai ter um papel determinante na contenção do aumento do consumo de energia primária. Um dos principais indicadores para medir a eficiência energética é, a sua intensidade (quantidade de energia por unidade de PIB). Projeta-se que a intensidade energética se reduza na generalidade dos vários países, nomeadamente, nos países não-OCDE, que são aqueles com maior potencial de melhoria.

Conforme se observa na figura 4, em 2040 a China deverá ter um consumo de energia per capita semelhante ao da UE. Os EUA e a UE são os dois grandes blocos económicos que deverão reduzir o consumo de energia primária per capita até 2040 (IEA WEO, 2019, World Bank).

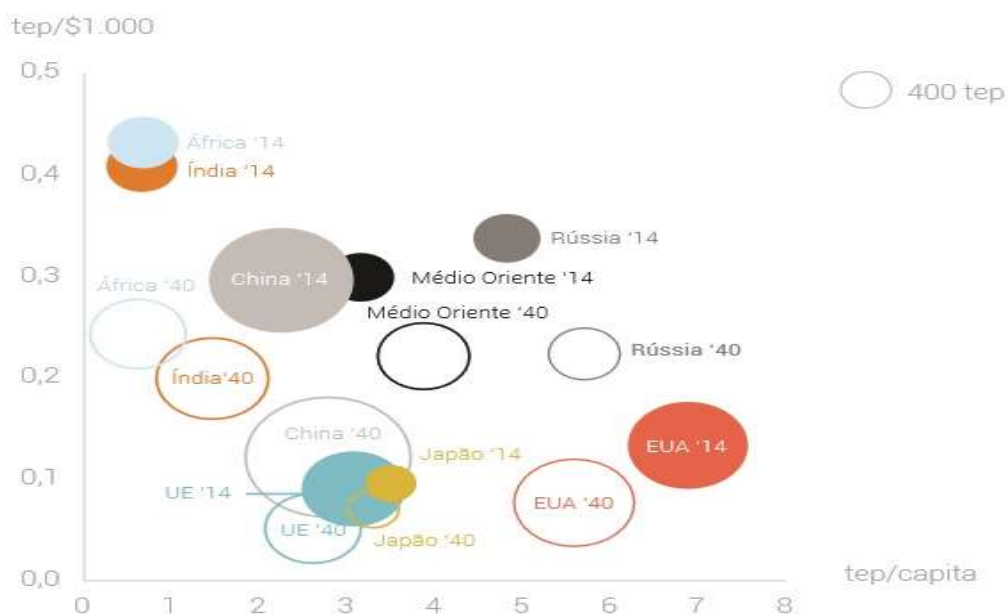


Figura 4: EP/capita vs. consumo EP/PIB dos diferentes países {tep/1.000\$ PIB, 2014-2040} (Energy Outlook, 2019).

Atualmente, 1,2 mil milhões de pessoas vivem ainda sem acesso a eletricidade. Ou seja, cerca de 1/6 da população mundial. Na figura 4 pode-se verificar que as maiores carências ocorrem na África Subsariana e, nos países asiáticos em desenvolvimento (IEA WEO, 2019; World Bank).

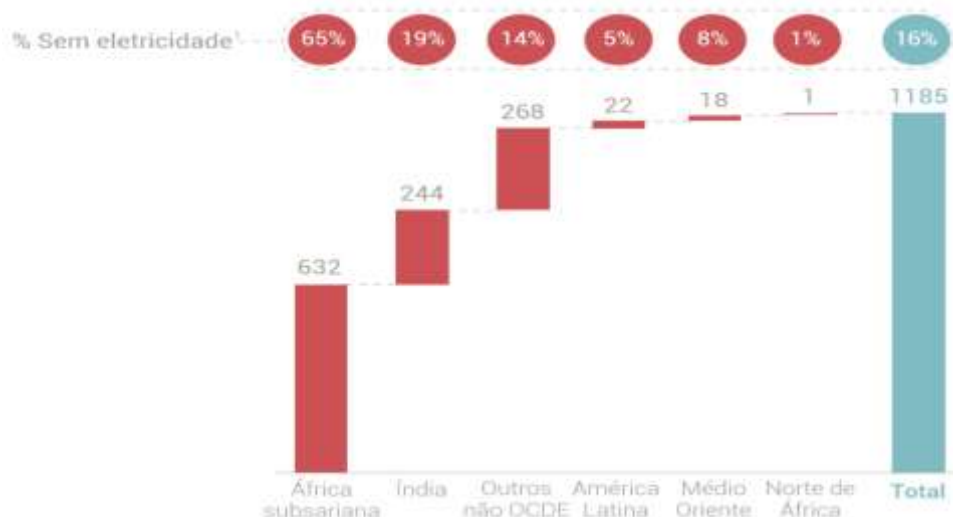


Figura 5: Distribuição geográfica da População mundial sem acesso a eletricidade, 2014 (Energy Outlook 2019).

Segundo o Energy Outlook 2019, existe uma forte disparidade no consumo de eletricidade a nível mundial, uma tendência que tem persistido no tempo e que reflete a elevada desigualdade económica e social existente.

Entre 1990 e 2014, a eletricidade chegou a mais de 2,1 mil milhões de pessoas, mais 100 milhões do que o aumento da população mundial, que foi de 2 mil milhões. Para além deste fator, o “World Energy

Council” prevê que, em 2050, possam coabitar no planeta, 500 milhões de pessoas sem acesso a eletricidade.

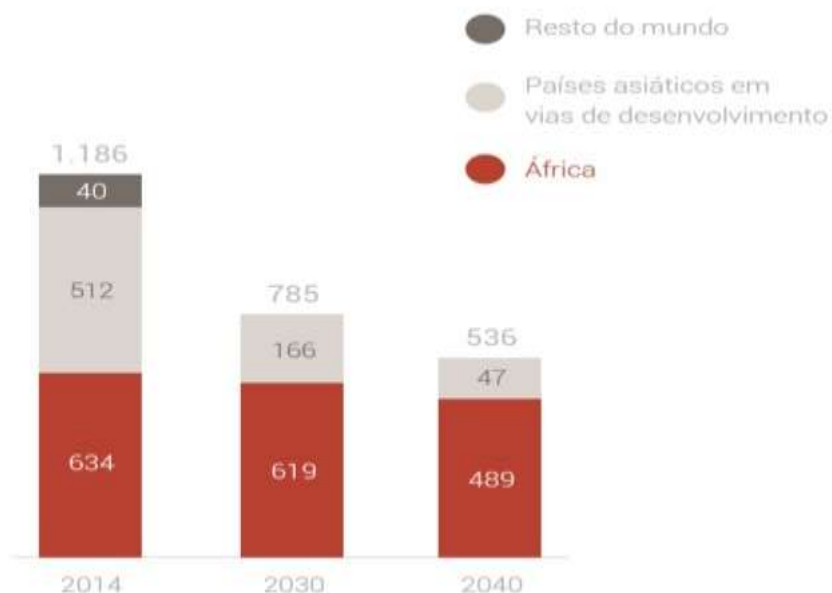


Figura 6: População sem acesso a energia elétrica {Milhões, 2014- 2040} (Energy Outlook, 2019).

Além do consumo de eletricidade, verificam-se outras carências no consumo de energia. Cerca de 2,7 mil milhões de pessoas (38% da população mundial) ainda utilizam combustíveis sólidos (ex: lenha, carvão) para iluminação, aquecimento e para cozinhar.

O uso de combustíveis sólidos para cozinhar está associado a 3,5 milhões de mortes prematuras devido à poluição do ar, esperando-se, no entanto, que este valor se reduza para metade até 2040 (IEA WEO 2019).

Entretanto, com esta redução, as energias renováveis e gás natural serão as fontes de energia com maior crescimento absoluto nas próximas décadas, conforme se pode verificar na Figura 7. Contudo, os combustíveis fósseis continuarão a dominar a matriz energética mundial.

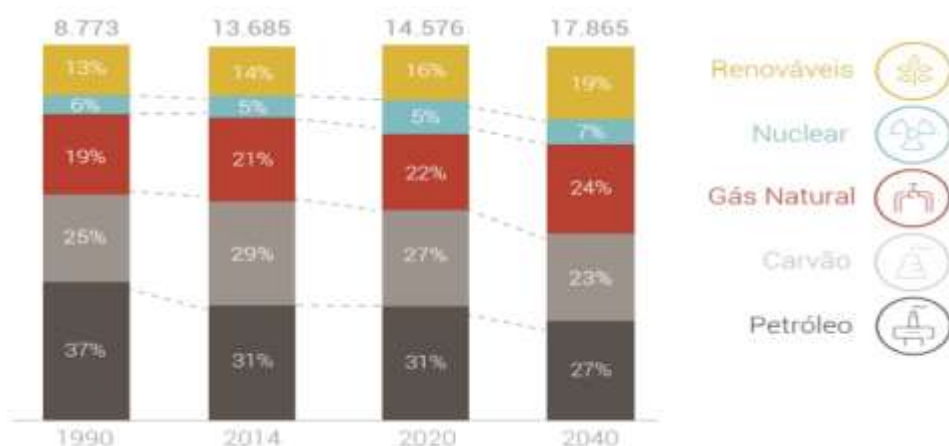


Figura 7: Mix mundial de energia primária, % Mtep, 1999-2040 (Energy Outlook, 2019).

Em 2040, o petróleo deixará de ser o combustível fóssil claramente dominante, com petróleo, carvão e gás natural a assumirem pesos semelhantes na matriz energética. As energias renováveis e gás natural deverão registar os maiores incrementos absolutos no consumo de energia primária no mundo (Energy Outlook 2019). A figura 8 permite visualizar o crescimento mundial de energia primária, no horizonte temporal entre 1990 e 2014 e, a projeção feita até 2040.

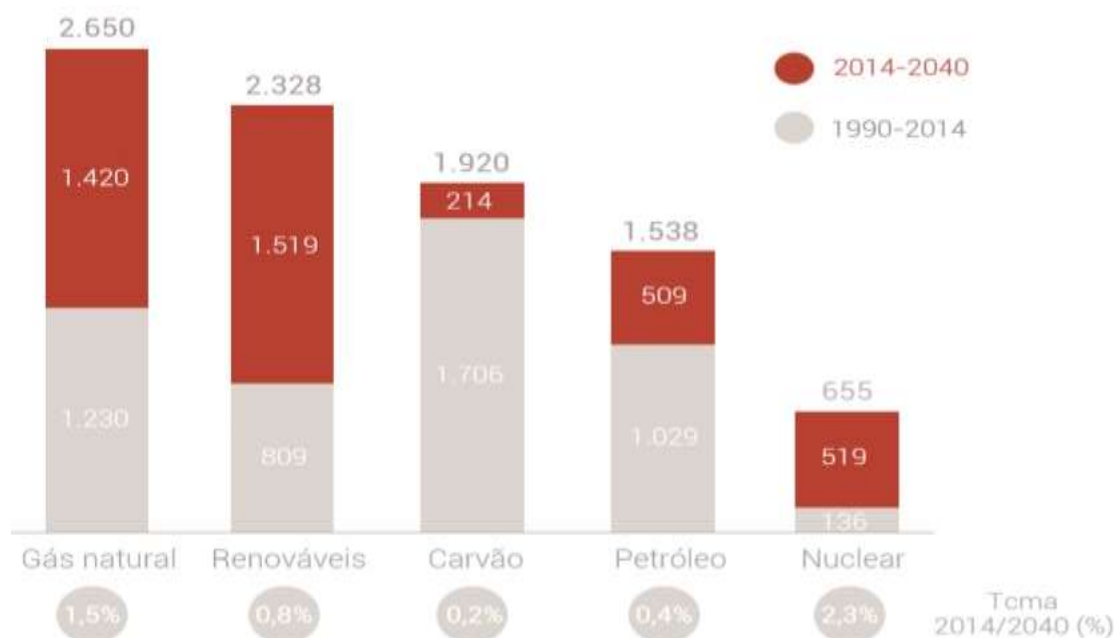


Figura 8: Crescimento mundial da energia primária, Mtep 1990-2040 (Energy Outlook, 2019).

Sendo assim, o crescimento das energias renováveis deverá ter maior impacto na geração de eletricidade. Além disso, o gás natural deverá ter um papel cada vez mais relevante em vários setores como na própria produção de energia elétrica e, no setor industrial (conversão de equipamentos industriais a petróleo para gás natural traduz-se tipicamente em ganhos económicos e ambientais).

Apesar dos esforços realizados na exploração do grande potencial associado às energias renováveis e, das assinaláveis melhorias que daí decorreram, Portugal é ainda largamente dependente do exterior no que diz respeito à produção de energia. Sendo um país de escassos recursos energéticos de origem fóssil, a fatura decorrente da sua importação tem ainda um peso substancial, económica e ambientalmente, que importa reduzir cada vez mais. Os transportes e a indústria são, juntamente com o setor electroprodutor, os sectores de atividade com maior peso no consumo final de energia, apresentando-se, como tal, os maiores contribuintes para as pressões ambientais, como sejam as alterações climáticas, base do aquecimento global (Energy Outlook 2019).

De acordo com PNAEE de 2013-2016, estimou-se uma redução de consumo energético de, aproximadamente, 8,2 % relativamente à média do consumo final de energia verificada no período entre 2001 e 2005, o que se aproxima da meta definida pela UE de 9 % de poupança de energia até 2016 (REA, 2019).

Para 2020, o PNAEE fixa o objetivo geral de redução de 25 % do consumo de energia primária e um objetivo específico para a Administração Pública de redução de 30 % relativamente à média do consumo

verificada no período entre 2001 e 2005. E para 2030 atingir uma redução de 35 % do consumo de energia primária e atingir 15 % de interligações de eletricidade.

Na figura 9 pode-se verificar, que, em 2020, as importações de energias diminuíram cerca de 14,7 % face ao ano anterior, registando 20,7 Mtep (megatonelada equivalente de petróleo), ao passo que a produção doméstica aumentou ligeiramente para 6,657 Mtep (6,487 Mtep em 2019).

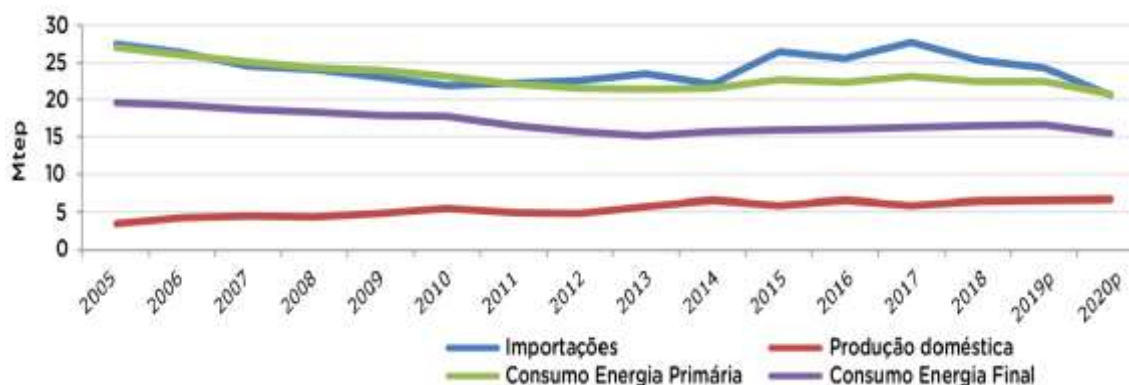


Figura 9: Evolução do balanço energético (REA, 2020).

Na sequência da pandemia de covid -19 em 2020, o consumo de energia final diminuiu 7,2 % relativamente a 2019 devido à redução do consumo de combustíveis rodoviários e de transporte aéreo, o consumo de energia primária diminuiu 7,5 % em relação ao ano anterior, devido à redução do consumo de produtos derivados do petróleo. A figura 10 permite visualizar o consumo de energia primária entre 2005 e 2020.

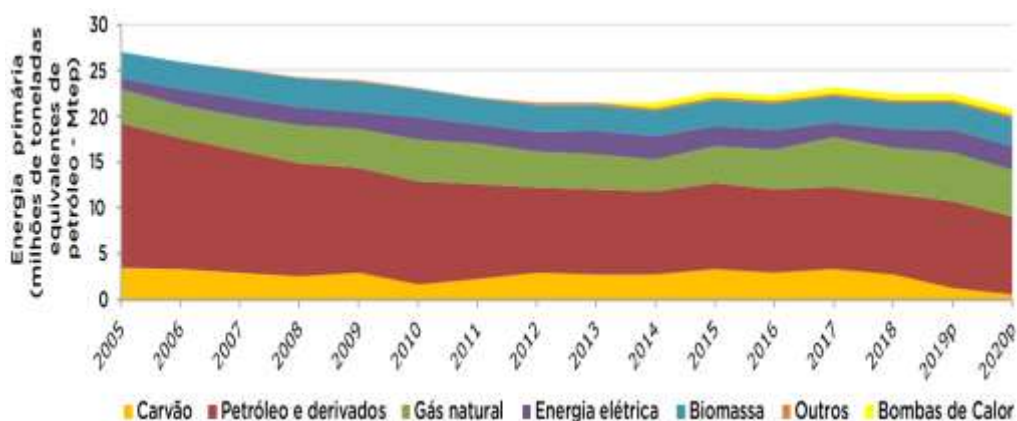


Figura 10: Consumo de energia primária por fonte energética (REA, 2021).

Da análise do consumo de energia primária por fonte energética resulta que, muito embora se mantenha a tendência de diminuição do seu peso relativo, o petróleo e derivados permanecem a fonte energética mais utilizada, representando 40,8 % do consumo de energia primária em 2020. Como segunda fonte energética mais utilizada seguiu-se o gás natural, com 23,8 %. Em terceiro lugar esteve a Biomassa com 15,6 %, energia elétrica com 13,9 % e do carvão 0,9 % (DGEG, 2021).

Portanto, tendo em conta a figura 11, pode verificar-se a dependência energética em Portugal (2005-2015), sendo calculada a partir da seguinte expressão (eq. 1) (DGEG, 2021):

$$\text{Dependência Energética (\%)} = \frac{\text{Imp} - \text{Exp}}{\text{CEP} + \text{NMI} + \text{AI}} * 100 \quad (\text{eq. 1})$$

em que:

- Imp = Importações
- Exp = Exportações
- CEP = Consumo de Energia Primária
- NMI = Navegação Marítima Internacional
- AI = Aviação Internacional

Na figura 11, é possível de visualizar a evolução da dependência energética de Portugal face ao exterior, no horizonte temporal entre 2005 e 2020.

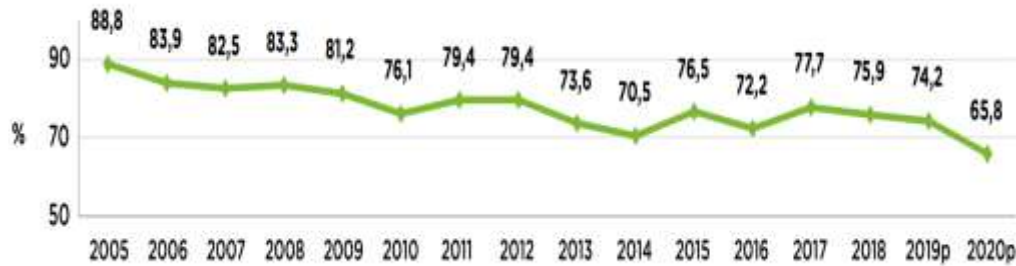


Figura 11: Evolução da dependência energética em Portugal entre 2005-2020 (Adaptado de REA, 2020).

Após se ter alcançado em 2014 o valor mais baixo das últimas duas décadas com 70,5 %, a dependência energética de Portugal face ao exterior voltou a subir em 2015 seguindo-se uma descida de 4,3 % em 2016 com um valor de 72,2 %. Em 2019 atingiu o valor de 74,2 %, dando continuidade à tendência decrescente verificada desde 2017. E para 2020 o valor é de 60,8 %, uma vez que o seu saldo importador em teor energético diminuiu 22 %, devido à redução de importações de carvão de origem fóssil, petróleo bruto e respetivos derivados (DGEG, 2021).

Assim, comparando a produção anual de energia elétrica com base na APREN entre 2019 e 2020, verificou-se que no ano 2020 uma significativa redução das importações de eletricidade, “demonstrado a capacidade do sistema elétrico de exportação em cenários de maior penetração de renovável, comparativamente com 2019.

De acordo com os indicadores disponíveis, todos os centros electroprodutores de Portugal Continental produziram, **em 2020**, um total de 49 324 GWh de eletricidade, proveniente em 61,7 % de fonte renovável. Este total foi maioritariamente suportado pela tecnologia hídrica, que representou 28 %.

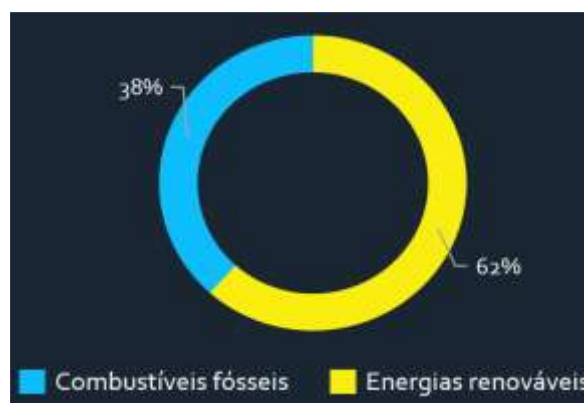


Figura 12: Produção anual de energia em Portugal, em 2021 (Adaptado de APREN).

A produção de eletricidade a partir de combustíveis fósseis apresentou um decréscimo de 5,6 % face a 2019, devido à reduzida taxa de utilização de 32 % das centrais, com ênfase nas centrais a carvão cuja taxa de utilização foi de apenas 15 %.

Verificou-se ainda uma significativa melhoria na produção elétrica através do solar fotovoltaico, resultante da entrada em operação de novas centrais acrescentando 124 MW à capacidade instalada nacional.

Segundo APREN e ZERO, o ano 2020 fechou com um mês de elevada produtividade renovável, o que assegurou 75 % da geração de eletricidade, o segundo valor mensal mais alto registado, apenas ultrapassado pelos 84 % registados em abril, “o mês mais atípico ao longo da pandemia”. O mês de dezembro foi mesmo o único a ultrapassar a centena de horas de geração 100 % renovável ao longo do ano, tendo registado 167 horas não consecutivas, o equivalente a 7 dias. Este facto resultou de uma acentuada produtividade hidroelétrica e eólica, demonstrando-se assim a elevada resiliência do sistema elétrico nacional face a grandes níveis de integração renovável.

Apesar de a biomassa ser menos utilizada que a eólica e a hídrica para a produção de energia elétrica em Portugal, esta tem a vantagem de poder ser armazenada e utilizada apenas quando a procura o justificar, permitindo de certa forma um abastecimento constante, ao contrário das outras fontes de energia renováveis que estão dependentes dos ventos, no caso da eólica, e do nível da água nas barragens, no caso da hídrica, tornando a produção de energia através destas fontes, incerta.

Assim, uma das soluções para diminuir a dependência energética do exterior é a substituição dos combustíveis fósseis, sendo uma das alternativas mais promissoras a biomassa, que inclui os resíduos florestais, agrícolas, e todos os resíduos orgânicos biodegradáveis originados pelo homem e animais. Esta fonte de energia é bastante flexível podendo ser utilizada na sua forma pura ou processada originando, por exemplo, biocombustíveis

2.2. Catálise

Os processos químicos consistem na transformação de matérias-primas em produtos por meio de reações químicas. Reações com interesse industrial têm que ser rápidas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador.

A catálise é um processo fechado, em que o catalisador age combinando-se com os reagentes para gerar compostos intermediários facilitando assim a sua transformação em produtos. O intermediário catalítico é, na maior parte dos casos, muito reativo e, por isso, difícil de detetar. Por fim, ocorre normalmente a regeneração do catalisador, ficando este apto para reiniciar o ciclo catalítico (Hagen, 2006).

A reação catalítica é, pois, uma sequência fechada de etapas elementares, análogas à propagação numa reação em cadeia.

Em consequência desta definição poderia supor-se que a duração do catalisador seria ilimitada. Na prática tal não se verifica, para o que concorrem várias formas de desativação. Contudo o tempo de vida do catalisador ativo é sempre muito maior que a duração do ciclo reacional (Hagen, 2006).

Por outro lado, a escolha criteriosa do catalisador permite muitas vezes obter produtos intermediários, menos estáveis termodinamicamente. Isto quer dizer que, o uso de catalisadores pode ser

considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato) que permite controlar a velocidade e direção de uma reação química (Figueiredo, 1987).

Além de acelerarem reações, os catalisadores têm igualmente a capacidade de influenciar a seletividade das reações químicas. Isto significa que podem ser obtidos diferentes produtos a partir de um determinado material de partida usando diferentes sistemas catalíticos, ou seja, por modificação da estrutura do catalisador, pode-se dirigir a reação até um produto desejado. Esta é uma importante perspectiva da catálise: desenhar e modificar catalisadores para realizar reações de forma seletiva (Hagen, 2006).

Os catalisadores químicos comerciais são extremamente importantes e sabe-se que estes têm sido utilizados pela humanidade há mais de 2000 anos. As primeiras utilizações de catalisadores ocorreram na produção do vinho, queijo e pão. A catálise pode ocorrer em dois sistemas: heterogênea e homogênea. Em catálise heterogênea são possíveis diversas combinações de fases, mas em geral o catalisador é um sólido, enquanto os reagentes e produtos se distribuem por uma ou mais fases fluidas (Figueiredo, 1987).

2.2.1. Catálise Homogênea e Heterogênea:

Atualmente, vários catalisadores conhecidos podem ser categorizados de acordo com vários critérios tais como: estrutura, composição, área de aplicação ou estado de agregação (Hagen, 2006).

Quanto ao estado de agregação os catalisadores podem ser caracterizados de forma simples, divididos essencialmente em dois grandes grupos: catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos. Todavia, com o rápido desenvolvimento atual da biotecnologia e das formas de imobilização de catalisadores homogêneos em suportes, os quais são também cada vez mais variados, é cada vez mais difícil fazer uma diferenciação adequada (End e Schöning, 2004).

De um modo geral na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, enquanto na catálise heterogênea, o catalisador constitui uma fase separada. Neste caso a reação química ocorre na interface entre as duas fases, e a velocidade será em princípio, proporcional à área específica respectiva do catalisador. A maioria dos processos catalíticos homogêneos ocorre em fase líquida e opera a temperaturas menores que 150 °C e pressões moderadas menores que 20 atm (Clark e Rhodes, 2000).

A catálise heterogênea apresenta mais do que uma fase envolvida. Geralmente, o catalisador é sólido e os reagentes e produtos são líquidos ou gasosos. Esse processo catalítico é menos ativo que um sistema homogêneo, embora apresente uma maior seletividade (Casci; Lok; Shannon, 2009). Neste caso, a reação química ocorre na interface entre o sólido catalítico e os fluidos reacionais, ou seja, na superfície do catalisador e, a sua velocidade será, em princípio, proporcional à área específica do sólido.

Deste modo, os catalisadores homogêneos, tais como os heterogêneos desempenham um papel determinante na indústria química, embora cerca de 85% do total dos processos catalíticos sejam baseados em catalisadores heterogêneos (Bhadury e Mukesh, 2000). Isto deve-se à sua maior esfera de ação e maior estabilidade térmica bem como à maior facilidade com que os produtos podem ser separados do catalisador heterogêneo, nomeadamente por simples decantação ou filtração quando se usa um catalisador sólido, sendo por isso, facilmente reutilizáveis, embora, por comparação, apresentem, geralmente, menores conversões reacionais (Bhadury e Mukesh, 2000).

Em alguns processos com catalisadores homogêneos, a recuperação do catalisador é um problema sério, sendo esta a principal desvantagem dos catalisadores homogêneos em relação aos heterogêneos. Esta situação é agravada quando se utilizam metais dispendiosos, como por exemplo o ródio ou a platina (Hagen, 2006).

É importante ressaltar que, a comparação entre catalisadores homogêneos e heterogêneos se baseia na atividade, seletividade e possibilidade de recuperação do catalisador (estabilidade catalítica), embora haja outros pontos importantes a considerar nesta diferenciação. Na tabela 1, pode-se observar a respectiva comparação entre a catálise homogênea e a heterogênea.

Tabela 1: Comparação entre os catalisadores homogêneos e heterogêneos (Clark e Macquarrie, 2002; Hagen, 2006).

Catálise	Homogênea	Heterogênea
Centros Ativos	Todos átomos	Apenas os átomos da superfície
Seletividade	Elevada	Variável
Estrutura/estequiometria	Definida	Menos definida
Problemas de difusão	Reduzidos	Importantes
Concentração de catalisador	Reduzida	Elevada
Condições de reação	Suaves	Mais severas
Aplicabilidade	Limitada	Larga
Sensibilidade ao envenenamento	Reduzida	Elevada
Determinação do mecanismo	Frequente	Mais difícil
Modificação	Elevada	Inferior
Estabilidade térmica do catalisador	Baixa	Alta
Tempo de vida do catalisador	Variável	Longo
Separação dos produtos	Difícil	Fácil
Recuperação do catalisador	Dispendiosa	Acessível

Sendo assim, atualmente continua-se a apostar fortemente na investigação de novos e mais eficazes catalisadores heterogêneos, nomeadamente, para processos de produção sustentáveis, no que diz respeito a obtenção de um catalisador ideal em que sejam asseguradas as vantagens dos catalisadores homogêneos (Ex: elevada atividade, seletividade e boa reprodutibilidade) e, ao mesmo tempo, com as vantagens dos heterogêneos (Ex: tempo de vida longo e facilidade de recuperação). Os problemas continuam a ser a lixiviação, baixa estabilidade e elevada sensibilidade ao envenenamento dos catalisadores homogêneos heterogeneizados (End e Schöning, 2004; Hagen, 2006).

2.2.2. Métodos de preparação dos catalisadores heterogêneos:

O método de preparação do catalisador é determinante para estabelecer as principais propriedades dos catalisadores, como a atividade, a seletividade, a estabilidade, a resistência mecânica e, a condutividade térmica. De um modo geral, quando se pretende preparar um catalisador há que fazer uma seleção entre os diversos materiais de base e escolher o método de preparação. Sendo assim, a preparação de um catalisador compreende um determinado número de operações unitárias, cuja ordenação e condições operatórias variam conforme se trata de um catalisador mássico ou de um catalisador suportado (Figueiredo e Ribeiro, 1996).

A heterogeneização é dada quando há imobilização de um composto ativo ou de um complexo através da ligação a um sólido insolúvel, que geralmente é um sólido mesoporoso (diâmetro médio dos poros entre 2 e 10 nm). Este processo para além de aumentar a performance em termos de atividades ou seletividade, a heterogeneização tem também como objetivo, facilitar a separação, recuperação e reutilização do catalisador permitindo ainda que, este seja mais facilmente manuseado e tenha menor toxicidade que o catalisador homogéneo (Clark e Rhodes, 2000).

Em termos de suportes, estes podem ser orgânicos e inorgânicos. Os orgânicos são poliméricos, como por exemplo, os poliestirenos com ligações cruzadas e, os inorgânicos, que são nomeadamente a sílica, as aluminas, os zeólitos, carvão ativado e, outros compostos aluminossilicatos, etc.

Segundo Figueiredo e Ribeiro (1996), a interação entre os reagentes e a superfície do catalisador pode ser feita por ligação química covalente ou por ligação não-covalente (Ex: ligação iónica, ligação de hidrogénio, forças Van-Der-Walls). Apesar dos catalisadores em que a ligação é não covalente serem mais fáceis de preparar, estes têm a grande desvantagem de serem parcialmente desperdiçados, através da lixiviação, para a solução fluida reacional, ou durante a separação e isolamento dos produtos (End & Schöning, 2004). De um modo simplista, existem vários métodos de preparação de catalisadores heterogéneos, sendo os mais comuns, a precipitação, a troca-iónica, o método sol-gel e, a impregnação.

2.2.3. Precipitação:

O método de precipitação na preparação de catalisadores, é utilizado em catalisadores mássicos, permitindo uma mistura mais uniforme, à escala molecular, dos vários ingredientes catalíticos e, um maior controlo sobre a distribuição de tamanho de poros. As etapas na preparação destes catalisadores, por este método, são as seguintes: reação de precipitação, filtração, lavagem, secagem, “*enformagem*”, calcinação e ativação. Contudo, este método tem como desvantagem o facto de, se dois ou mais compostos metálicos estiverem presentes, poderem precipitar a diferentes velocidades ou, em sequência, em vez de simultaneamente, afetando assim a estrutura final do sólido (Figueiredo e Ribeiro, 1996).

Também é importante referir que, nos catalisadores preparados por precipitação, o tipo de estrutura porosa e área específica dependem das condições experimentais, como o pH do meio, concentração das soluções utilizadas, solvente(s) utilizado(s), temperatura, velocidade de precipitação, maturação do precipitado, lavagem, secagem e, dos posteriores tratamentos térmicos, nomeadamente, da calcinação.

No esquema geral de preparação de catalisadores encontra-se a operação de ativação, em que é realizada a calcinação sob ar, azoto ou hidrogénio, a temperaturas elevadas, para deste modo fornecer estabilidade ao catalisador, centros ativos e, estrutura porosa adequada (Figueiredo e Ribeiro, 1996).

2.2.4. Troca Iónica:

Este método de preparação de catalisadores por troca iónica, permite a substituição de um ião numa interação eletrostática com a superfície do suporte, por outra espécie iónica. Esta é uma técnica mais importante na preparação de catalisadores à base de zeólitos ou de argilas a partir de suportes preformados (Campanati *et al.*, 2003).

2.2.5. Sol Gel:

Sol Gel é uma outra técnica que permite obter catalisadores suportados. É normalmente utilizada para a produção de sílica mesoporosa organicamente modificada (como por exemplo sílica funcionalizada com grupos aminoalquilo) e baseia-se na copolimerização do precursor da sílica (tetraalcoxissilanos) e de um precursor organossilicato (trialcoxiorganossilanos), não envolvendo, portanto, um suporte pré-formado. Este método permite ainda alguma flexibilidade, permite ajustar tanto a composição como a estrutura, sendo possível obter materiais que podem ter elevada área superficial, com ligações fortes ao suporte e, elevadas concentrações de centros ativos. Além disso, pode permitir, quando necessário, modificações posteriores (Hoffmann *et al.*, 2006).

2.2.6. Impregnação:

Quando os catalisadores são preparados por este método, o suporte transmite ao catalisador a sua morfologia, textura, e resistência mecânica. Assim, neste caso, a dispersão da fase ativa no suporte, depende da concentração das soluções, solvente(s) utilizado(s), temperatura, agitação, secagem e, dos posteriores tratamentos térmicos. No caso de o suporte ser inativo do ponto de vista catalítico, o catalisador será monofuncional e, se for ativo, denomina-se de bifuncional. O esquema geral de preparação de catalisadores suportados compreende as seguintes etapas: preparação do suporte (igual aos catalisadores mássicos, já mencionado anteriormente), impregnação das espécies ativas, secagem, calcinação e ativação (Figueiredo e Ribeiro, 1996).

Em alguns casos, os precursores do suporte e da fase ativa são co-precipitados, seguindo-se as restantes etapas (secagem, calcinação e ativação). Esta técnica é frequentemente utilizada na preparação de catalisadores metálicos não nobres suportados.

Sendo assim, os catalisadores tomam denominações consoante o método de preparação, ou seja, aqueles preparados pelo primeiro método são os catalisadores mássicos, normalmente formados por uma única fase ativa (óxidos de metais de transição, óxidos mistos, sulfuretos).

Os catalisadores preparados por impregnação, são chamados de catalisadores suportados, em que a fase ativa está dispersa num suporte inerte ou que constitui uma segunda fase ativa (Figueiredo e Ribeiro, 1996).

2.3. Métodos de análise dos catalisadores heterogéneos:

Após uma breve explicação relativa à preparação dos catalisadores, é fundamental saber quais os métodos que são utilizados para conhecer a sua composição química, ou seja, quais as metodologias a serem utilizadas, que permitem fornecer informação sobre a composição média dos vários elementos presentes no catalisador. Sendo assim, a caracterização físico-química dos catalisadores heterogéneos é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades.

Depois de conhecer a composição química dos vários elementos do catalisador é necessário determinar a natureza e estrutura dos compostos químicos. Deste modo, existem várias técnicas que nos permitem caracterizar os catalisadores, nos quais se podem destacar as que se indicam de seguida.

2.3.1. Difração de raio x (Métodos dos pós):

De entre os vários métodos de caracterização de materiais, a difração de raios X é o mais indicado na determinação das fases cristalinas. Esta técnica consiste na inserção de um feixe de raios X num cristal, num determinado plano, o qual interage com os átomos presentes, originando o fenómeno de difração.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (eq. 2), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, isto é, característicos para cada fase cristalina (Yang and Xie, 2007).

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (\text{eq. 2})$$

em que:

n= número inteiro

λ = comprimento de onda de raio X incidente

d= distância interplanar

Θ = ângulo de difração

Após utilizar uma radiação monocromática, com um determinado comprimento de onda, o difratograma obtido de uma dada substância cristalina, permite fazer a sua identificação, consultando uma base de dados de ficheiros ASTM (American Society of Testing Materials), que possui milhares de fichas correspondentes às várias substâncias, nomeadamente catalisadores (Figueiredo e Ramôa, 2007). A sobreposição e comparação das linhas de difração obtidas da amostra com os ficheiros padrão que se sobrepõem, permite identificar com exatidão, as diversas substâncias presentes no catalisador caracterizado.

2.3.2. Espectroscopia de Infravermelho:

A espectroscopia de infravermelhos, permite dar informações sobre a existência de determinadas ligações no composto a estudar, o que possibilita tirar conclusões sobre a distribuição de alguns elementos no composto catalítico. Contudo este método tem algumas limitações, já que a baixa transmitância de algumas amostras sólidas impede a utilização extensiva dos aparelhos normais de infravermelhos. Esta limitação deve-se ao facto de a razão sinal ruído ser muito baixa em condições de alta absorvância, o que obrigaria a amplificadores de elevada qualidade (Yang and Xie, 2007).

A região do infravermelho do espectro eletromagnético está compreendida entre os 14000 e os 50cm⁻¹, subdividindo-se em três áreas:

- infravermelho distante (400-50 cm⁻¹);
- infravermelho médio (MIR, 4000-400 cm⁻¹);
- infravermelho próximo (NIR, 4000-14000 cm⁻¹);

Na região MIR é possível fazer a correspondência entre as bandas de absorção e a vibração de determinados grupos funcionais. Ao contrário da região NIR, onde raramente se obtêm bandas bem definidas, mas sim bandas largas e sobrepostas que raramente se podem atribuir a uma entidade química específica.

A espectroscopia MIR é muito utilizada para a análise quantitativa, sendo que a intensidade das bandas do espectro pode ser proporcional à concentração do respetivo grupo funcional conforme se pode observar através da lei de Lambert-Beer (eq. 3) (Yang and Xie, 2007):

$$A = \epsilon.l.c \quad (\text{eq. 3})$$

A = Absorvância da banda de IV
 ϵ = absorvidade molar, característica de cada grupo funcional
 l = percurso ótico
 c = concentração do grupo funcional.

De acordo com a Lei de Lambert-Beer, a absorvância para uma determinada radiação é tanto maior quanto mais alta for a concentração da amostra (ou da ligação sensível a essa radiação) e, quanto maior for o percurso ótico (espessura da amostra) (Monteiro, 2007).

Com os avanços na tecnologia, a espectroscopia de infravermelhos apresenta muitas vantagens e, algumas desvantagens, que se destacam na tabela 2.

Tabela 2: Vantagens e desvantagens da espectroscopia de infravermelha (Monteiro, 2007).

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Técnica universal, utilizada para analisar de forma rotineira, sólidos e líquidos, materiais amorfos, pós e polímeros • Informação obtida: posição dos picos, intensidade e largura dos mesmos, forma dos picos e dos espectros • Técnica rápida e de fácil execução: preparação da amostra, sendo que, o varrimento e a obtenção do espectro são possíveis de se concretizar em menos de 5 minutos. • Instrumentos de preços relativamente acessíveis 	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica sensível à presença de grupos funcionais numa amostra, ou seja, com base nas suas ligações químicas apenas. • Técnica não aconselhável para caracterizar misturas complexas; funciona melhor em substâncias puras pois permite atribuir cada banda a uma ligação específica. • Soluções aquosas são difíceis de analisar pois a água absorve grande parte da radiação. • Não detecta moléculas diatómicas homonucleares, devido à sua simetria (N≡N, O=O).

2.3.3. Traçado de isotérmicas de adsorção/desorção:

A caracterização textural é fundamental para compreender a morfologia do catalisador e exige a determinação de vários parâmetros: a área específica, o volume específico dos poros, porosidade e distribuição de tamanho de poros. A área específica é normalmente determinada pelo método de B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller), que consiste em obter a capacidade da monocamada, a partir da isotérmica de adsorção física, determinada experimentalmente (Yang and Xie, 2007).

A área específica de um catalisador pelo método B.E.T pode ser calculada a partir da equação 4:

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m \quad (\text{eq. 4})$$

em que:

N_A = número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

a_m = área ocupada por uma molécula de adsorvido

n_m^a = capacidade da monocamada (mol/g)

É necessário obter a capacidade da monocamada a partir da isotérmica da adsorção física determinada experimentalmente. A adsorção de azoto a 77 K é recomendada, exceto para sólidos de área específica muito baixa ($< 5 \text{ m}^2/\text{g}$). Para o azoto líquido, a temperatura utilizada neste método é de 77 K, a que corresponde um valor de $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$ (Yang and Xie, 2007).

2.4. Eletrólise

A eletrólise é um processo químico não espontâneo no qual ocorre a decomposição eletroquímica de uma substância, pela passagem da corrente elétrica, ou seja, a conversão de energia elétrica em energia química (Hamann *et al.*, 2007).

Atualmente, tem-se utilizado vários métodos de obtenção de hidrogénio de forma renovável. O hidrogénio de elevada pureza (99,999 %) pode ser produzido pela conversão eletroquímica de água em hidrogénio e oxigénio, através de um processo chamado eletrólise da água (Kumar *et al.*, 2019). Este processo pode ser representado pela seguinte reação química básica:



De um modo geral, a eletrólise da água, consiste na decomposição da molécula de água (H_2O), com o objetivo de produzir oxigénio (O_2) e hidrogénio (H_2) através da passagem de corrente elétrica.

2.4.1. Tecnologias de eletrólise da água:

Dependendo do tipo de eletrólito, agente iónico (OH^- , H^+ , O^{2-}) e, da temperatura de operação, as quatro tecnologias de eletrólise a destacar são: eletrólise alcalina/ácida, eletrólise PEM (*Proton-exchange membrane*), eletrólise SOE (*Solid Oxide Electrolysis*) e eletrólise por células microbianas eletrolíticas (MEC) (Kumar *et al.*, 2019). Em seguida, abordam-se as três principais tecnologias mais utilizadas.

2.4.1.1 Eletrólise alcalina da água:

Esta tecnologia envolve dois elétrodos imersos num eletrólito (hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio). Os elétrodos são separados por um diafragma que deve ser permeável aos iões hidróxido e, às moléculas de água que têm a função de manter os gases produzidos, separados um do outro por uma questão de eficiência e segurança (Carmo *et al.*, 2013).

Durante a eletrólise alcalina, a água é reduzida ao ião HO^- e a H_2 no cátodo, enquanto, este grupo OH^- é, simultaneamente oxidado para formar o O_2 e a H_2O no ânodo. Na reação global, a água é separada através do fornecimento de energia elétrica, convertida em energia química, em H_2 e O_2 (Haung, 2017). Na figura 13 apresenta-se um esquema representativo da eletrólise alcalina da água com as respetivas reações que ocorrem no ânodo e no cátodo.

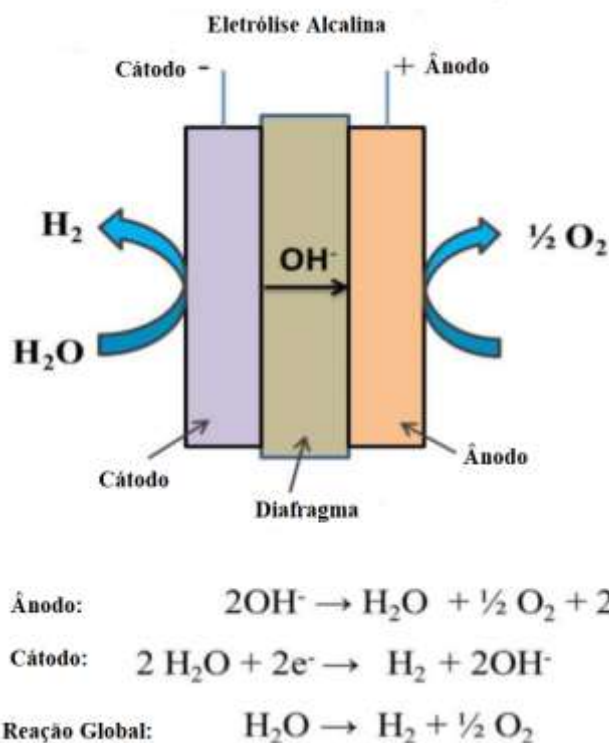


Figura 13: Princípios de operação da eletrólise da água alcalina (Adaptado de Kumar *et al.*, 2019).

2.4.1.2 Eletrólise PEM

Este sistema envolve os eletrolisadores de membrana polimérica (*Proton Exchange Membrane*, PEM), ou membrana de troca de prótons ou também chamadas de polímero de eletrólito sólido (*Solid Polymer Electrolyte*, SPE) e tem como principal característica ter um eletrólito sólido.

O eletrólito é feito de uma fina membrana polimérica (de espessura inferior a 0,2 mm) à prova de gás e com forte caráter ácido, devido à presença de grupos de ácido sulfônico (HSO_3^-). Esses grupos são responsáveis pela condução dos íons H^+ por meio de um mecanismo de troca iônica. A membrana vai conduzir os íons H^+ do ânodo até ao cátodo e vai separar o hidrogénio do oxigénio (Gonçalves, 2017).

Na figura 14, apresenta-se um esquema representativo da eletrólise PEM e, as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo, para a produção de oxigénio e hidrogénio, respetivamente, que levam à reação global de dissociação da água.

Comparativamente aos eletrolisadores alcalinos, os eletrolisadores PEM possuem como principais vantagens, maiores eficiências energéticas e maiores taxas de produção, além de serem mais compactos. Contudo, têm altos custos de investimento, principalmente no que se refere aos tipos de membrana e de elétrodos, sendo que, também apresentam menores tempos de vida (Ursúa *et al.*, 2012; Zeng and Zhang, 2010).

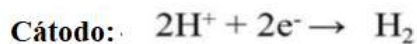
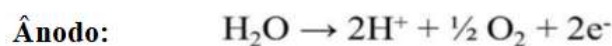
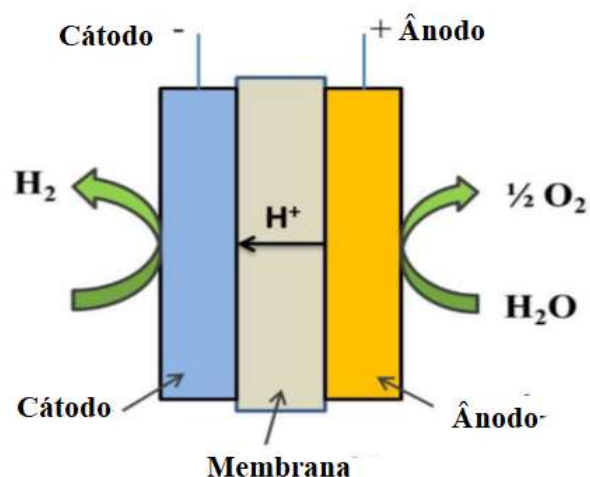


Figura 14: Princípios de operação da eletrolise PEM (Adaptado de Kumar *et al.*, 2019).

2.4.1.3. Eletrolise SOE:

A eletrolise SOE (*Solid Oxide Electrolyzers*) atraiu grande atenção devido à conversão da energia elétrica em energia química, juntamente com a produção de hidrogénio ultrapuro, com maior eficiência (Kumar *et al.*, 2019).

O eletrolisador utilizado nesta técnica é constituído por um eletrólito de cerâmica. A água é alimentada ao cátodo onde é reduzida a hidrogénio. Os iões O_2^- passam pelo eletrólito até ao ânodo, onde se vão recombinar para a produção de oxigénio (Gonçalves, 2017).

Na figura 25, apresenta-se um esquema representativo da eletrolise SOE e das reações que ocorrem no ânodo e no cátodo, para a produção de oxigénio e hidrogénio, respetivamente, que levam à reação global de dissociação da água.

As altas temperaturas de operação reduzem as tensões na célula e aumentam as taxas das reações eletroquímicas. Contudo, o eletrolisador SOE apresenta problemas de estabilidade a longo prazo, causados, por exemplo, pelo envelhecimento do eletrólito e, pela desativação do eletrodo (Ursúa *et al.*, 2012).

Os eletrolisadores alcalinos possuem eficiências na gama de 59 a 70 % e, os eletrolisadores PEM na gama de 65 a 82 %, calculadas por meio do poder calorífico superior do hidrogénio.

Os valores de eficiência encontradas para os eletrolisadores SOE variam de 40 a 60 %. Contudo, nesse caso, a eficiência líquida é calculada considerando-se as perdas térmicas no processo (Zeng e Zhang, 2010). Na tabela 3 apresentam-se as principais vantagens e desvantagens em relação às outras tecnologias.

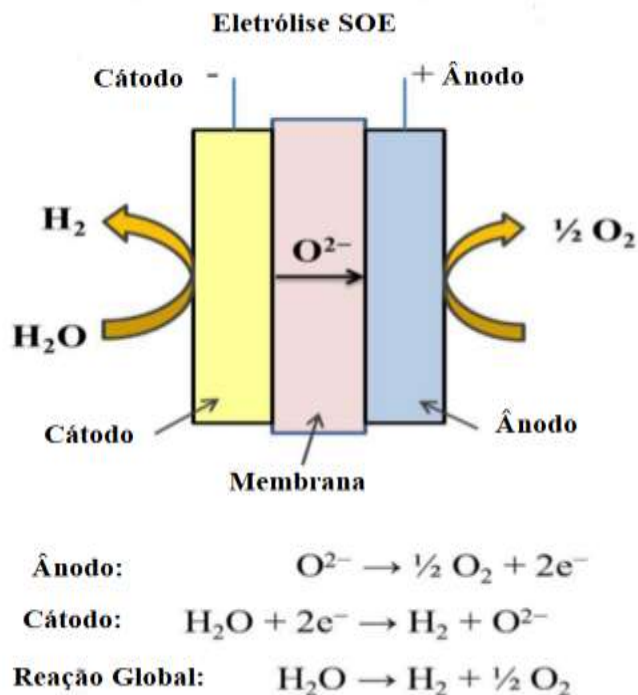


Figura 15: Princípios de operação da eletrólise SOE (Adaptado de Kumar et al., 2019).

2.5. Estado da arte relativa à eletrólise da água

Atualmente tem-se verificado um grande interesse relativamente ao estudo da eletrólise da água, sendo que esta pesquisa se baseia, fundamentalmente, em vários aspetos, incluindo elétrodos, eletrólitos e electrocatalisadores. Note-se que estes estudos não são apenas importantes para a eletrólise da água, mas também, fundamentais para a eletroquímica (Zeng e Zhang, 2010).

2.5.1 Eléttodos

Existem vários materiais que podem ser utilizados como elétrodos na eletrólise convencional. Estes possuem diferentes níveis de atividade, resistência elétrica, resistência contra a corrosão e tempo de vida. A platina e o ouro são os materiais mais adequados para serem utilizados como elétrodos, contudo, apresentam alto custo e, por isso, não são aplicados na eletrólise alcalina industrial. Os elétrodos mais comuns são feitos de níquel, níquel de Raney e cobalto, pois têm custos mais baixos, resistência à corrosão e boa estabilidade química (Mazloomi e Sulaiman, 2012).

Na literatura estudada, refere-se uma grande diversidade de materiais utilizados como elétrodos. A maior parte destes é de variadas tipologias de aço. Os estudos de eletrólise alcalina e os respetivos materiais dos elétrodos podem ser encontrados na Tabela 4.

Os principais problemas que podem ocorrer com os elétrodos são a corrosão e a formação de reações secundárias indesejáveis.

Na eletrólise, o material de elétrodo mais utilizado é o níquel devido à sua estabilidade e atividade favorável. No entanto, a desativação ocorre em vários materiais de elétrodos, mesmo no caso do níquel. O mecanismo de desativação dos elétrodos de níquel é a formação de uma fase de hidreto de níquel na superfície do elétrodo devido à alta concentração de hidrogénio. Uma alternativa para resolver este

problema é o revestimento com ferro que vai impedir a formação da fase de hidreto de níquel e, portanto, evitar a desativação do eletrodo.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens das tecnologias de eletrólise da água (Kumar *et al.*,2019; Rodrigues, 2013).

Tecnologias	Vantagens	Desvantagens
Alcalina	<ul style="list-style-type: none"> -Tecnologia bem estabelecida; - Baixo custo; -Elevada durabilidade; -Relativamente estável; -Pressurizável; -Sem uso de metais nobres(eléttodos); - A eficiência energética é (70–80%) comercializada; 	<ul style="list-style-type: none"> -Densidades de correntes baixas; - Dinâmica lenta; - Eletrólito corrosivo;
PEM	<ul style="list-style-type: none"> - Densidades de corrente elevadas; - Projeto compacto do sistema e resposta rápida; - Maior taxa de produção de hidrogénio com alta pureza de gases (99,99%); - Maior eficiência energética (80–90%); - Pressurizável 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa condutividade de OH em membranas poliméricas; - Uso de metais nobres como eléctttodos; -Custo de investimento elevado; -Baixa durabilidade; - Eletrólito corrosivo;
SOE	<ul style="list-style-type: none"> -Maior eficiência (90–100%); -Cinética melhorada; -Baixo custo; -Produção direta de gás de síntese; - Sem uso de metais nobres como eléctttodos; - Densidades de corrente elevadas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Eléttodos mecanicamente instáveis; -Problemas de segurança: vedação inadequada; -Complexa gestão do calor; -Durabilidade desconhecida;

Outra alternativa, que também permite desacelerar a desativação do níquel, durante a produção de hidrogénio, são as espécies de vanádio dissolvidas. A adição de ferro a óxidos de molibdénio/manganês promove a estabilidade dos eléctttodos e a adição de apenas ferro também promove a eficiência na produção de oxigénio no ânodo. Em comparação com os metais separados a funcionarem como cátodo, a adição de ligas metálicas de molibdénio e platina também apresentam uma evolução na eficiência da eletrólise.

Assim, é fundamental ressaltar que para melhorar e estabilizar a atividade dos eléctttodos é necessária a adição de eletrocatalisadores (Stolten, 2016).

Tabela 4: Eléttodos utilizados na eletrólise alcalina.

Fonte	Materiais dos Eléttodos
Ahmad e Shenawy (2016)	Níquel
Oliveres- Ramirez <i>et al.</i> (2007)	Aço inoxidável 304, 316 e 430
Djafour <i>et al.</i> (2011)	Aço macio
Fatouh <i>et al.</i> (2013)	Aço galvanizado, cobre, titânio Aço inoxidável e alumínio puro

Slama (2013 ^a)	Cobre, aço macio, aço inoxidável, bronze Grafite, alumínio e chumbo
Knob (2013)	Alumínio, aço niquelado e níquel
Cabezas <i>et al.</i> (2014)	Aço inox 316
Shedid e Elshokary (2015)	Aço inoxidável
Guerra (2015)	Grafite

2.5.2. Eletrólitos e aditivos:

Os eletrolisadores alcalinos são basicamente compostos por eletrodos, uma membrana de separação entre eles e uma solução alcalina (Holladay *et al.*, 2009). A maioria dos eletrolisadores comerciais adotam as soluções alcalinas, normalmente hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, como eletrólito.

Têm sido feitos vários estudos sobre a concentração do eletrólito, a influência da temperatura e condutividade (Stolten, 2016; Guerra, 2014). No que diz respeito à influência da temperatura, vários estudos permitiram concluir que, o aumento da temperatura de funcionamento do processo, resulta num aumento elétrico de condutividade, para uma mesma concentração de eletrólito.

Contudo, a escolha da concentração e da tipologia do eletrólito afeta a velocidade de corrosão dos eletrodos. Durante o decorrer do processo de eletrólise, a solução de eletrólito junto ao cátodo torna-se mais concentrada do que junto ao ânodo, devido à mobilidade dos íons presentes (Guerra, 2014).

No que diz respeito aos aditivos, estes são bastante importantes, porque permitem reduzir o consumo de energia na eletrólise. Alguns dos aditivos utilizados são conhecidos como líquidos iônicos, que são compostos orgânicos que à temperatura normal encontram-se líquidos e são unicamente constituídos por cátions e ânions possuindo uma elevada condutividade iônica (Zeng e Zhang, 2010). Um exemplo da utilização de líquidos iônicos como eletrólito para a produção de hidrogénio foi um estudo realizado por Souza *et al.* (2007), que testaram diversos materiais de eletrodos, desde platina e níquel, passando por aço inoxidável 304 e, aço de baixo carbono, usando um líquido iônico como eletrólito. Foi possível chegar à conclusão que, o líquido iônico usado é extremamente estável, chegando a atingir eficiências em hidrogénio de 95-99 %, em eletrodos de aço de baixo carbono (Guerra, 2014).

Os líquidos iônicos têm como características uma alta viscosidade e, uma baixa solubilidade em água, o que não é favorável para o transporte de massa, resultando em baixas densidades de corrente e baixas taxas de produção de hidrogénio. Sendo assim, existe a necessidade de procurar líquidos iônicos mais adequados com alta condutividade e alta solubilidade em água (Stolten, 2016).

Para além da natureza dos eletrodos, do tipo e concentração do eletrólito e, dos outros fatores mencionados até então, os avanços tecnológicos noutros parâmetros de otimização do processo de eletrólise da água também têm sido explorados ao longo dos últimos anos, tais como a temperatura, pressão, quantidade de eletrólito e o espaçamento entre eletrodos. Alguns desses estudos revelaram que (Gonçalves, 2017):

- Quanto ao espaçamento entre os eletrodos, a condição ótima encontrada para a produção de hidrogénio durante a eletrólise da água foi diminuindo esse mesmo espaçamento;
- O hidrogénio pode ser produzido eficientemente a partir da eletrólise da água com recurso a um eletrólito de baixas concentrações de líquido iónico e com baixo teor de carbono como material de eletrodo;
- A melhor produção de hidrogénio é alcançada utilizando o hidróxido de potássio como eletrólito;
- O funcionamento a altas temperaturas leva ao aumento da mobilidade iónica, a condutividade e a reação superficial do eletrólito, sendo favorável para aumentar a produção de hidrogénio.

Sintetizando, a eletrólise da água é considerado um método renovável por utilizar energia de corrente contínua a partir de recursos energéticos sustentáveis, por exemplo, solar, eólica e biomassa, promovendo a produção de hidrogénio para uso final e como meio de armazenamento de energia. Este é, ainda, o mais simples e menos eficiente, em comparação com as outras principais tecnologias de produção de hidrogénio.

Quanto aos eletrolisadores, apesar da quase ausência de elementos móveis, são equipamentos que necessitam de manutenção. Embora os eletrolisadores sejam utilizados há muito tempo, as suas aplicações futuras exigem que eles sejam acoplados a fontes de energia renováveis, como referido anteriormente, para gerar hidrogénio (Gonçalves, 2017). A utilidade deste equipamento é benéfica porque permite:

- a redução dos custos de fabrico, distribuição e instalação;
- melhoria da eficiência: modulo de eletrólise, fonte de energia, sistema de controlo, entre outros;
- aumento da temperatura e pressão de operação.

2.6. Gás de síntese

Com o novo cenário mundial de adoção de práticas sustentáveis, a uma economia de baixo carbono e, a exigência de mudança na matriz energética mundial voltada à diminuição de dependência dos derivados de petróleo, está a tornar-se importante a pesquisa sobre tecnologias que utilizem recursos renováveis e que diminuam ou eliminem a produção de contaminantes e poluentes ambientais, em processos de obtenção de energia.

A produção eletrolítica de gás de síntese aparece, assim, como uma alternativa renovável e sustentável às formas tradicionais de obtenção de energia, podendo ser utilizado como combustível alternativo ou como etapa do processo de produção de outros produtos como, por exemplo, o metano, metanol, dimetil-éter, etc.

O Gás de Síntese é um combustível com mais de 200 anos de história. É um combustível de baixo poder calorífico, uma mistura de H₂, de CO e de CO₂ em proporções variáveis, cujo conhecimento remonta a 1792, ano em que foi utilizado por Murdock para iluminação da sua própria casa no Reino Unido.

Teve uma rápida divulgação, sendo adotado em Paris em 1820 como combustível de iluminação da cidade. Com o aparecimento da eletricidade e dos combustíveis fósseis, o gás de síntese perde progressivamente interesse económico, reduzindo-se a sua utilização no mercado (Rodrigues, 2013 a).

2.6.1. Tecnologias de produção do gás de síntese:

Matérias-primas como gás natural, biomassa e carvão podem ser convertidos em combustíveis e produtos químicos, ou seja, produtos para a síntese de Fischer-Tropsch (SFT), metanol, DME, hidrogénio e amónia, por via do gás de síntese gerado por combinações dependentes de matéria-prima, por processos termoquímicos, como o *reforming*, a oxidação parcial e a gaseificação (Venvik, 2017).

A escolha da matéria-prima para a produção do gás vai depender do custo e da disponibilidade dessa matéria-prima, bem como do uso a jusante do gás de síntese (Moulijn, 2013).

A produção de gás de síntese pode ser feita através de co-eletrólise da água e, a partir das tecnologias esquematizadas na figura 16.

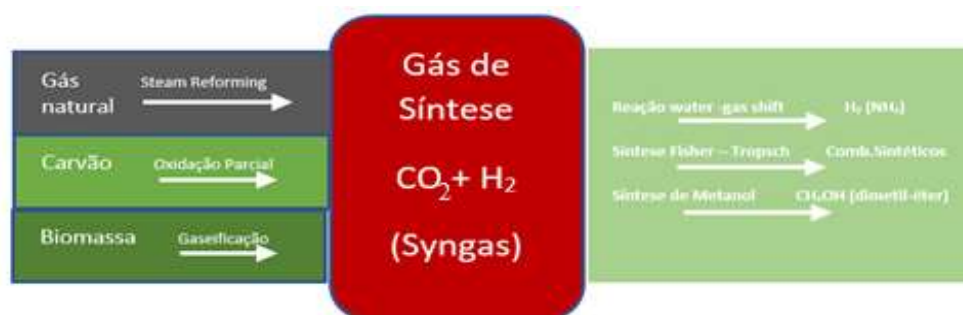


Figura 16: Representação esquemática das diferentes formas de produção de combustíveis sintéticos e produtos químicos, através do gás de síntese (Adaptado de Syngaschem, 2013).

2.6.1.1. *Steam reforming* ou *reforming* do gás natural:

O termo *steam reforming* é usado para descrever a reação de hidrocarbonetos com vapor de água, na presença de um catalisador. Este processo não deve ser confundido com o *reforming* catalítico para melhoria da qualidade da gasolina (Moulijn, 2013).

Sendo assim, o processo de *reforming* do gás natural é um processo catalítico contínuo, que foi implementado para a produção de hidrogénio ao longo de várias décadas (Speight and Özüm, 2002).

O gás natural é constituído por diversos compostos carbonados, maioritariamente metano. No entanto, para simplificação, assume-se que este é apenas composto maioritariamente por metano (Guerra, 2015).

A Tabela 5 mostra as principais reações durante a conversão de metano, na presença de vapor de água, sendo que, as reações mais importantes são, a reação de *steam reforming* (2) e, a reação de *water-gas shift* (3) (Moulijn, 2013).

Tabela 5: Reações que ocorrem durante a conversão do metano com vapor e/ou oxigénio (Moulijn, 2013).

Reação	ΔH_{r298} (kJ/mol)	Número de Reação
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206	(2)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41	(3)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247	(4)
$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	75	(5)
$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-173	(6)
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36	(7)
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-803	(8)
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-284	(9)
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-242	(10)

Note-se que ocorrem, também, reações secundárias como a formação de coque (5), na presença de oxigénio e, a oxidação parcial (7) do metano, produzindo gás de síntese. É habitual ocorrerem reações secundárias como a oxidação completa do metano (8) e a oxidação do CO formado (9). Também há a possibilidade de formação de água a partir da combustão do hidrogénio com o oxigénio existente no meio reacional (10) (Moulijn, 2013).

O processo de *steam reforming* para a produção de gás de síntese funciona do seguinte modo: como a maior parte da alimentação é acompanhada por contaminantes, como por exemplo, o enxofre. Este, por sua vez, passa por uma unidade de dessulfurização, com o objetivo de remover o enxofre. Após este passo, faz-se passar a corrente dessulfurizada por vapor de água e, um catalisador à base de níquel, a uma temperatura entre os 730 e 845 °C, com uma pressão de 27 atm.

Os efluentes gasosos são então arrefecidos até cerca de 370 °C. Posteriormente, o monóxido de carbono reage com o vapor de água, na presença de um catalisador de óxido de ferro, num conversor, transformando a alimentação em dióxido de carbono e hidrogénio. É neste ponto que ocorre a reação (3). Para a remoção do dióxido de carbono, é necessária uma etapa de lavagem com amina. Posteriormente é utilizado um conversor de gases em metano, ocorrendo a reação (11) e, a reação de Sabatier (12), para transformar todo o monóxido e dióxido de carbono novamente em metano e vapor de água (Speight and Özüm, 2002).

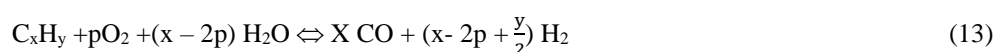


2.6.1.2. Oxidação parcial de hidrocarbonetos e gaseificação do carvão:

Este é um processo que utiliza o hidrocarboneto (metano ou naftas) na presença de oxigénio e vapor de água, para a produção de gás de síntese, sendo que, o monóxido de carbono pode reagir com o excesso de vapor de água para produzir dióxido de carbono.

Na oxidação parcial, há semelhança em relação ao *steam reforming* e, pode ocorrer a reação *water-gas-shift* análoga à expressão (3) sem a necessidade de catalisadores.

Existe um processo, de *reforming* autotérmico, que resulta da combinação da oxidação parcial e do *steam reforming*. Neste processo os hidrocarbonetos reagem com uma mistura de oxigénio e vapor num termo reator e na presença de um catalisador. Aí ocorrem trocas de calor entre o processo endotérmico do *steam reforming* e entre a oxidação parcial, sendo este processo exotérmico (Moulijn, 2013).



Devido à existência de vastas reservas, o carvão assume um papel importante no sector energético. Nos países ricos neste combustível, como é o caso da África do Sul e da China, a oxidação parcial deste minério está comercialmente bem estabelecida. Outro processo que permite extrair o gás de síntese a partir do carvão é a gaseificação, em que, desde meados de 1800, o gás de carvão era amplamente utilizado para aquecimento e iluminação em áreas urbanas (Moulijn, 2013).

A gaseificação de carvão consiste na decomposição térmica deste num combustível gasoso, o H₂, formando-se ar, oxigénio, hidrogénio, vapor de água, ou uma misturas destes gases. De uma forma simplista as reações que traduzem a gaseificação do carvão podem ser representadas como se indica na tabela 6 (Moulijn, 2013).

Tabela 6: Reações que ocorrem durante a gaseificação do carvão.

Reação	ΔH_{r298} (kJ/mol)	Número de Reação
$C + H_2O \Leftrightarrow CO + H_2$	136	(14)
$C + CO_2 \Leftrightarrow 2CO$	173	(15)
$2C + O_2 \Leftrightarrow 2CO$	-222	(16)
$C + O_2 \Leftrightarrow CO_2$	-394	(17)
$C + 2H_2 \Leftrightarrow CH_4$	-87	(18)
$2CO + O_2 \Leftrightarrow 2CO_2$	-572	(19)
$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$	-37	(20)

2.6.1.3. Co-eletrólise da água:

Uma das alternativas importantes para a produção de Gás de síntese sem o consumo do combustível fóssil e sem emissão de GEE, é a Co- eletrólise da água.

Este é um processo similar à eletrólise SOEC, em que há produção direta de gás de Síntese com a entrada de dióxido de carbono e vapor de água a temperaturas elevadas (750 - 850 °C). O principal benefício deste do uso deste processo é a possibilidade de recuperar o CO₂ de outros processos (Redissi and Bouallou, 2013; Becker *et al.*, 2012).

O processo de produção de gás de síntese através da co-eletrólise da água pode ser esquematizado na figura 17:



Figura 17: Produção de gás de Síntese, através da co- eletrólise da água (Adaptado de Redissi *et al.*, 2013).

As reações de redução de água e de CO₂ ocorrem na interface do cátodo, como podemos verificar respectivamente, nas reações (21) e (22).



Durante a formação de gás de síntese, ocorrem também duas reações secundárias que são a de (RWGS) reação de gás de água reversa (3) e a de Sabatier (12) (Becker *et al.*, 2012).

2.6.1.4 Aplicações do gás de síntese:

O gás de Síntese é um combustível, que pode ser produzido e utilizado de diferentes maneiras, sendo que apresenta vastas aplicações, tanto na área industrial, quanto na área de pesquisa e desenvolvimento. Foram desenvolvidas diversas tecnologias para o aproveitamento do seu potencial como intermediário petroquímico.

Utilizando diferentes catalisadores, é possível sintetizar diversos produtos, tais como: metanol, amónia, etanol, gasolina e olefinas, entre outros. Além disso, a partir desses produtos também é possível gerar outros, como por exemplo, a partir do metanol pode-se produzir DME, olefinas, gasolina, ácido acético, entre outros (Spath and Dayton, 2003).

A figura 18 apresenta as principais vias químicas possíveis, partindo-se do gás de síntese como intermediário.



Figura 18: Esquema das várias aplicações do gás de síntese (Adaptado de Delai *et al.*, 2009).

2.6.2. Produção de combustíveis sintéticos a partir do gás de síntese:

No que diz respeito à aplicação do gás de síntese, sabe-se que, através dele é possível sintetizar ou produzir combustíveis líquidos sintéticos.

O processo de Fischer-Tropsch (FT) ou síntese de Fischer-Tropsch (SFT), foi desenvolvido na Alemanha em 1920, pelos físicos alemães Franz Fischer e Hans Tropsch. Foi o primeiro processo utilizado em grande escala para conversão de gás de síntese em combustíveis líquidos. As duas principais reações envolvidas na hidrogenação do CO para a produção de combustíveis líquidos são, precisamente, a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) e, a síntese de Metanol. Basicamente, as duas reações diferem na forma como o CO é adsorvido na superfície do catalisador: na SFT, o CO é adsorvido com dissociação, enquanto, na síntese de metanol, o CO é adsorvido sem quebra da ligação C-O.

A SFT é um processo catalítico que origina uma mistura de hidrocarbonetos, tais como olefinas leves, ceras, gasolina, diesel, nafta e álcoois. A SFT pode ser representada pelas seguintes reações:



A composição dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch depende das condições de reação (pressão, temperatura, taxa de entrada dos reagentes) e, do catalisador heterogêneo utilizado.

Os catalisadores utilizados na SFT devem possuir uma alta atividade de hidrogenação de CO, gerando uma variedade de hidrocarbonetos. Os principais metais utilizados comercialmente como catalisadores da síntese de Fischer-Tropsch são: ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e rutênio (Ru). De entre os quatro metais, o Ru possui a maior atividade, porém tem o custo mais elevado, tornando-se inviável

em escala industrial. O níquel, apesar de apresentar uma alta atividade catalítica, gera altas concentrações de metano, em comparação com os catalisadores de Fe e Co. Desta forma, os catalisadores de ferro e cobalto são os mais viáveis, comercialmente (Dry, 2004 b).

No que diz respeito á temperatura, esta influência na taxa de dessorção dos produtos. Como a dessorção é um processo endotérmico, quanto mais alta for a temperatura, maior é a dessorção de hidrocarbonetos leves (C1 – C11) (Klerk, 2011). Um estudo realizado por Freitas e Guirardello (2015 a) mostra que a elevação da temperatura reduz a conversão de reagentes, aumentando a concentração de hidrocarbonetos contendo menos de 5 carbonos na cadeia, como o metano. A influência da temperatura está associada ao tipo de processo: a produção de compostos gasosos ocorre em sistemas *High Temperature Fischer-Tropsch* (HTFT), e a formação de compostos líquidos dá-se em processos *Low Temperature Fischer-Tropsch* (LTFT).

O metano é o produto preferencial em todas as condições de SFT. Para temperaturas baixas, há uma tendência para formação de olefinas com maior número de carbonos. Já acima de 425 °C e a 0.1 MPa, a formação de olefinas mais leves é favorecida. Além disso, a conversão de equilíbrio do gás de síntese aumenta com o aumento da pressão.

De acordo com Silva (2008), a elevação da pressão na SFT favorece a formação de combustíveis líquidos. Outros autores (Das *et al.*, 2003; Freitas & Guirardello, 2015 a) também referem o aumento da conversão do monóxido de carbono com o aumento da pressão. O aumento da razão H₂/CO favorece o aumento da hidrogenação, diminuindo a seletividade de alcenos e álcoois e, a probabilidade de crescimento de cadeia (Klerk, 2011). De acordo com Dry (2002), as taxas muito altas de H₂ não são favoráveis devido à presença de CO₂ e H₂O, pois estes compostos afetam negativamente a quimissorção do hidrogénio.

2.6.2.1. Metano

O metano é um composto químico com fórmula CH₄, é um gás incolor, sem cheiro e, altamente inflamável. A sua massa volúmica é igual a 0,66 kg. m⁻³, também a 25 °C. Para transporte, o metano é, normalmente, comprimido ou liquefeito, que ocorre a uma temperatura de -161,5 °C.

Do ponto de vista químico, é o hidrocarboneto mais simples, sendo classificado com um alcano, sendo uma molécula apolar e pouco solúvel em solventes polares. Relativamente à sua reatividade, os alcanos possuem uma natureza não reativa sendo que as reações em que eles participam envolvem normalmente radicais como intermediários (Basshuysen, 2015).

No entanto, o seu principal uso químico atual é, na produção de gás de síntese por *steam reforming* (Sternner, 2009).

O metano possui um potencial de formação de ozono baixo relativamente aos alcanos de grau superior. Contudo o efeito de estufa do metano é muito alto face, por exemplo, ao dióxido de carbono.

O potencial de aquecimento global (GWP) do metano é 75 vezes maior do que o valor do CO₂ (Berner and Bargende, 2000).

Quimicamente falando, o metano pode ser obtido através da reação de metanação esta designada também por reação de Sabatier. A síntese de hidrocarbonetos, através da hidrogenação catalítica de monóxido e dióxido de carbono, foi descoberta em 1902, por Sabatier e Sanderens, que produziram metano,

utilizando catalisadores de cobalto, níquel ou ferro, à pressão atmosférica e, à temperatura de cerca de 177 °C (Khodakov *et al.*, 2007).

A metanação do dióxido de carbono é uma reação exotérmica na qual o hidrogénio e o dióxido de carbono reagem para formar metano e água. A estequiometria da reação é mostrada na equação 25. O mecanismo da reação de metanação consiste ainda na combinação da reação de RWGS (3) e, uma metanação de monóxido de carbono exotérmica, como demonstrado na equação (26) (Stangeland *et al.*, 2017).



2.6.2.2. Metanol

O metanol é um importante produto químico industrial, utilizado em larga escala na indústria de plásticos, na extração de diversos produtos e, como solvente. Também é muito útil nas sínteses orgânicas de diversos intermediários químicos, como cloreto de metilo, ácido acético, metilaminas, formaldeído e entre outros. Além disso, é utilizado no processo de transesterificação de triglicerídeos, para produzir biodiesel. Indicam-se na figura 19 as principais aplicações do metanol (IGP Energy, 2018).

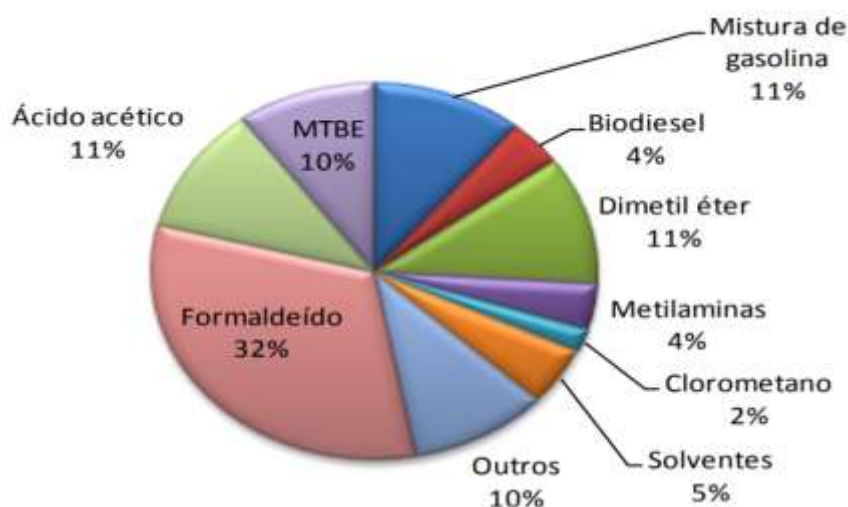


Figura 19: Aplicação do metanol á nível mundial (IGP Energy, 2018).

Grande parte da síntese de metanol destina-se à produção de formaldeído e energia, tais como: biodiesel, aditivo para gasolina como Metil ter-butíl éter (MTBE), misturas em gasolinas e dimetil - éter.

Tendo em conta as diversas possibilidades, a utilização do metanol como matéria-prima tende a crescer e, com o aumento da procura, é necessário desenvolver vias mais seletivas para a sua síntese, que sejam de baixo custo e que não causem danos ao meio ambiente.

Historicamente falando, os primeiros estudos sobre a síntese de metanol foram efetuados no séc. XIX e, consistiam na passagem de uma mistura estequiométrica de gás de síntese (H_2 e CO) sobre pequenas partículas de zinco, produzindo uma mistura de compostos oxigenados, incluindo o metanol. Esse processo

foi patenteado pela BASF em 1923, mas a sua produção em escala industrial ocorreu somente em 1923 a partir do sistema catalítico em alta pressão (250 bar) utilizando catalisadores heterogêneos à base de óxido de zinco e de cromo ($ZnO-Cr_2O_3$) (Liu *et al.*, 2003; Mota *et al.*, 2014).

No entanto, o CO_2 atua como um intermediário da reação de conversão do gás de síntese para metanol sendo responsável por 2/3 de todo o metanol produzido a partir do gás de síntese. Durante o processo catalítico, ocorre a formação de H_2O através da reação do hidrogênio com o oxigênio adsorvido nos centros metálicos ou provenientes da estrutura do catalisador. A água formada por meio da reação *water-gas-shift* leva a formação de CO_2 e H_2 . Deste modo, o CO_2 formado é hidrogenado a metanol (Grabow; Mavrikakis, 2011; Mota *et al.*, 2014).

O principal produto proveniente da hidrogenação do CO_2 e CO , é o metanol (equação 25). Além disso a reação é exotérmica ($\Delta H^\circ_{298K} = -90.70$ KJ/mol), portanto, baixas temperaturas e altas pressões podem favorecer a sua produção.



Durante a hidrogenação do CO_2 , podem também ser formados outros produtos tais como CO , DME e hidrocarbonetos (Figura 20).

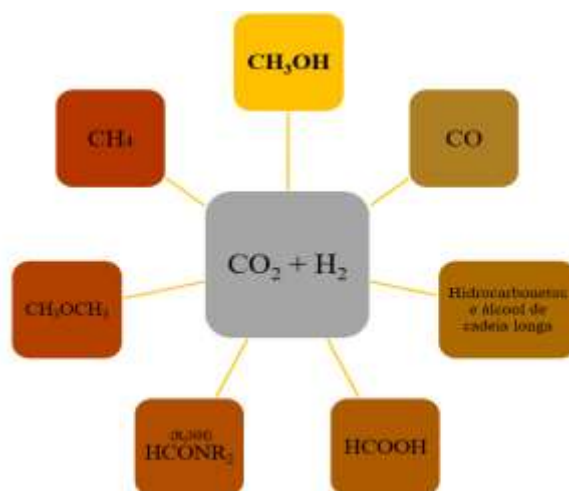


Figura 20: Principais Produtos obtidos do metanol (Adaptado de Wang *et al.*, 2011).

Os produtos formados estão diretamente relacionados com o tipo de suporte ou aditivo presente no catalisador. Por exemplo, suportes com centros ácidos de Lewis ou Bronsted podem favorecer a síntese do DME, através da reação de desidratação.

Deste modo, é necessário um catalisador ativo para a hidrogenação do CO/CO_2 , mas também seletivo para metanol e DME de modo a evitar a formação de subprodutos indesejáveis (Liu *et al.*, 2003).

2.6.2.3. DME

Atualmente, como alternativa ao diesel, o DME tem atraído a atenção mundial em função do seu potencial. Os motores Diesel podem queimar DME com algumas modificações, alcançando mais baixas emissões de partículas, NO_x e, ausência de produtos de enxofre (Cai *et al.*, 2015). Pelos benefícios em relação à poluição ambiental, este tem sido chamado o “combustível do século XXI”. Pode ser obtido a partir da desidratação do metanol, ou a partir do gás natural ou, do gás de síntese, o que propicia custos de produção independentes das oscilações do preço do petróleo, além de existir grande disponibilidade da matéria-prima (Takeguchi *et al.*, 2000; Xie *et al.*, 2015).

A produção de DME, pode ocorrer através de duas vias. A primeira via consiste em duas etapas:

- Emprega-se a síntese tradicional do metanol na presença de catalisadores metálicos de Cu-ZrO, seguida de desidratação do metanol, sobre um catalisador com centros ácidos.
- Na segunda etapa, ocorre a síntese direta, ou seja, a formação e a desidratação do metanol num único reator, utilizando-se um catalisador bifuncional. Esta segunda via tem vindo a receber maior atenção devido ao menor custo no processo industrial (Li *et al.*, 2010).

Os catalisadores ácidos comumente utilizados na desidratação do metanol são zeólitos (HZSM-5) e γ -alumina. Os zeólitos têm como vantagem a alta conversão do metanol quando comparada com γ -alumina. Ambos os catalisadores possuem acidez considerável, mas com diferentes comportamentos. O zeólito apresenta uma elevada acidez devido à presença dos centros ácidos de Brønsted e Lewis, enquanto, a alumina tem somente centros de Lewis e com menor força quando comparados com essa classe de aluminossilicatos. Porém, a elevada acidez do zeólito não é vantajosa nessa reação, pois ocasiona baixa seletividade para o DME, gerando subprodutos, tais como hidrocarbonetos. Além disso, pode ocorrer a desativação do catalisador através da formação de coque. Estes factos ocorrem em menor escala na reação com alumina (Fu *et al.*, 2005). Por essas razões, a γ -Al₂O₃ é mais utilizada industrialmente para síntese de DME a partir de metanol (Rostami *et al.*, 2016).

Os catalisadores Cu-ZnO suportados em Al₂O₃ e/ou zeólitos são os catalisadores bifuncionais mais utilizados para a conversão direta do gás de síntese em DME/hidrocarbonetos. Os centros ácidos provenientes da Al₂O₃ ou dos zeólitos e, os centros metálicos procedentes do Cu, são determinantes neste processo reacional, onde a principal função do ZnO é melhorar a dispersão da fase ativa metálica e, estabilizar os centros ativos de Cu⁰ (Wang *et al.*, 2010).

Na síntese direta de DME através da hidrogenação do CO, há ocorrência simultânea de diversas etapas: a formação de metanol (28), a formação do DME pela desidratação do metanol (30) e, a remoção de água formada pela desidratação de metanol pela reação WSGR (3), sendo a soma destas etapas representada pela reação global (31) (Chen *et al.*, 2012).





Também pode-se obter o DME, através da hidrogenação de CO_2 , envolvendo a formação do metanol (29), e ainda, pode ocorrer a reação de WGS (3), sendo a soma das etapas representadas pela reação global (32) (Bonura *et al.*, 2014; Pontzen *et al.*, 2011).



2.6.3. Fundamentos de balanços de Massa e entálpicos(energia):

Certas restrições impostas pela natureza devem ser levadas em conta quando se quer projetar um novo processo ou analisar um já existente.

O balanço de massa é dado como a primeira etapa de solução de um problema da engenharia química, seja ele simples ou complexo. No estudo das operações unitárias normalmente os equipamentos utilizados nestas operações devem ser dimensionados. Sendo assim, se a operação unitária envolver apenas transferência de massa entre as correntes que escoam no interior do equipamento, apenas o balanço de massa será necessário e, caso haja transferência de calor entre as correntes ou entre as correntes e o exterior do equipamento, o balanço de energia também será aplicado.

2.6.3.1. Balanço de massa:

Na segunda metade do século XVIII, Lavoisier demonstrou que a matéria poderia ser transformada, mas nunca criada nem destruída, tendo descoberto que, invariavelmente, a massa das substâncias que participavam numa reação química era igual à soma das massas dos produtos gerados nesta reação.

Um balanço de massa de um processo contínuo é uma computação exata de todos os materiais que entram, saem, acumulam ou são transformados no decorrer de um intervalo de tempo de operação. Podendo observar na figura 21 um sistema geral, para qual o balanço de massa deve ser feito (Himmelblau and Riggs, 2014).



Figura 21: Sistema em que será aplicado um balanço de massa.

Os detalhes internos para a equação do balanço de massa para este sistema, são indispensáveis de se conhecer. Deste modo, deve-se saber informações sobre correntes que cruzam as fronteiras do sistema e, as modificações químicas que possam ocorrer com os componentes das correntes. A equação abaixo mostra de uma forma geral o conceito do balanço de massa, podendo esta ser aplicada para qualquer

material presente no processo. Assim sendo, pode-se fazer um balanço para a massa total do material ou para qualquer espécie molecular ou atômica com o processo ((Himmelblau and Riggs, 2014).

$$\begin{array}{ccccccccc}
 \text{Entrada} & + & \text{Geração} & - & \text{Saída} & - & \text{Consumo} & = & \text{Acúmulo} \\
 \begin{array}{|c|} \hline \text{Através} \\ \text{das} \\ \text{fronteiras} \\ \text{do} \\ \text{sistema} \\ \hline \end{array} & & \begin{array}{|c|} \hline \text{Dentro do} \\ \text{Sistema} \\ \hline \end{array} & & \begin{array}{|c|} \hline \text{Através} \\ \text{das} \\ \text{fronteiras} \\ \text{do} \\ \text{sistema} \\ \hline \end{array} & & \begin{array}{|c|} \hline \text{Dentro do} \\ \text{Sistema} \\ \hline \end{array} & & \begin{array}{|c|} \hline \text{Dentro do} \\ \text{Sistema} \\ \hline \end{array} \\
 \end{array}
 \tag{eq. 6}$$

O balanço de massa aos componentes do processo, são feitos quando há geração e consumo, isto é, ganho ou perda de matéria, por transformação química. Segundo Lavoisier, se o balanço for aplicado ao processo global, a massa gerada dos produtos tem que ser igual à massa consumida dos reagentes.

A acumulação corresponde à variação da massa com o tempo no interior do processo, que pode ser negativo ou positivo, dependendo se a massa está aumentando ou diminuindo dentro do processo.

Se no processo não ocorrer reação química, não há nem geração nem consumo de material, e, portanto, a equação de balanço de massa é dada por:

$$\text{Entrada} - \text{Saída} = \text{Acumulação} \tag{eq. 7}$$

Se se estiver em estado estacionário ou estado permanente, em que não há acumulação de material dentro do sistema, a equação do balanço de massa é simplificada a:

$$\text{Entrada} = \text{Saída} \tag{eq. 8}$$

O balanço em estado permanente é importante no dimensionamento dos equipamentos envolvidos no processo. Nas operações em que não ocorrem reações químicas, o balanço de massa pode ser um balanço em quantidade de matéria. Se for feito um balanço às espécies atômicas envolvidas, o balanço em quantidade de massa pode ser aplicado. Na tabela 7, pode visualizar-se um resumo dos casos em que a equação 6 se aplica (Himmelblau and Riggs, 2014).

2.6.3.2. Balanço de energia:

Como referido anteriormente, os balanços energéticos são fundamentados pela lei da conservação da massa, sendo que, esta lei é conhecida como a primeira lei da termodinâmica.

Geralmente, esta lei estabelece a taxa na qual a energia (cinética + potencial + interna) é introduzida para dentro do sistema pelas correntes de entrada, mais a taxa na qual a energia entra no sistema na forma de calor, subtraída da taxa de energia transportada para fora do sistema pelas correntes de saída, subtraída ainda, pela taxa de energia que deixa o sistema na forma de trabalho. O resultado deve ser igual à taxa de acumulação de energia dentro do sistema (eq. 9).

Tabela 7: Resumo dos tipos de balanços aplicáveis aos vários tipos de processo.

Tipo de balanço que é aplicado	Tipos de Processo	
	Sem reação Química	Com reação Química
<u>Balanço total:</u>		
Massa	sim	sim
Quantidade da matéria	sim	não
<u>Balanço aos componentes:</u>		
Massa	sim	não
Quantidade da matéria	sim	não
<u>Balanço de espécies atômicas:</u>		
Massa	sim	sim
Quantidade da matéria	sim	sim

$$\text{Acumulação} = \text{Entrada} - \text{Saída} \quad (\text{eq. 9})$$

2.6.3.3. Balanços de energia em sistemas fechados

Um sistema é designado por aberto ou fechado se existir ou não transferência de massa através dos limites do sistema durante o período de tempo coberto pelo balanço de energia. Exemplos de sistemas fechados são processos em *batch* e, de sistema aberto, são os processos contínuos e semi-contínuos.

Num sistema fechado, o balanço integral de energia pode ser deduzido entre dois instantes de tempo. Sendo assim, já que a energia não pode ser criada nem destruída, os termos de geração, consumo da equação geral do balanço de massa desaparecem, simplificando-se desta forma:

$$\text{Acumulação} = \text{Entrada} - \text{Saída} \quad (\text{eq. 10})$$

Neste caso, como a energia pode atravessar os limites do sistema na forma de calor ou de trabalho, de modo que o lado direito da equação acima não pode ser eliminado automaticamente. Tal como nos balanços de massa, o termo “acumulação” é igual ao valor resultante do total de energia de entrada no sistema, subtraído do valor total de energia de saída. A equação 10 pode então ser reescrita como:

$$\text{Energia final do sistema} - \text{Energia inicial do sistema} = \text{Energia líquida transferida ao sistema (Entrada - Saída)} \quad (\text{eq.11})$$

Onde:

$$\text{energia inicial do sistema} = U_i + E_{Ci} + E_{Pi}$$

$$\text{energia final do sistema} = U_f + E_{Cf} + E_{Pf}$$

$$\text{energia transferida} = Q - W$$

Deste modo, o estado inicial e final do sistema, são representados por (i e f) e U, E_c, E_p, W e Q representam, respetivamente, a energia interna, a energia cinética, potencial, trabalho exercido pelo sistema sobre as vizinhanças e, o calor transferido dessas vizinhanças para o mesmo sistema.

Sendo assim a forma básica da primeira lei da termodinâmica para um sistema fechado (ao qual geralmente nos referimos como balanço de energia entre dois instantes de tempo) é representado pela equação seguinte:

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q - W \quad (\text{eq. 12})$$

2.7. GreenSynFuel – O valor da sustentabilidade energética

GreenSynFuel é um projeto que visa a produção de gás de síntese, num só passo, através de um processo inovador de eletrólise alcalina da água, com recurso a eletricidade e a elétrodos de grafite. O dimensionamento do eletrolisador é outro ponto de diferenciação deste projeto, tendo em conta que é um sistema em que o gás produzido na eletrólise não é separado, ou seja não há uma separação física do hidrogénio e do oxigénio. O recurso a este eletrolisador apresenta uma redução significativa nos custos, face aos eletrolisadores convencionais (Alcalina, PEM e SOEC) (Rodrigues, 2013 b).

Este processo encontra-se patenteado por José Campos Rodrigues, com o título “Obtenção de gás de síntese por eletrólise alcalina da água”, uma patente portuguesa com o código 106779 T (2013 b).

Sendo o hidrogénio um combustível com grande impacto, ou seja, despertando um forte interesse, o gás de síntese produzido por eletrólise da água apresenta uma maior flexibilidade de utilização. Assim, a partir do gás de síntese produzido, é possível convertê-lo em combustíveis sintéticos renováveis, em alternativa aos combustíveis fósseis e aos biocombustíveis de segunda e terceira geração e, ambientalmente sustentáveis, caso a fonte de energia primária seja proveniente de uma fonte renovável (Guerra, 2014).

Combustíveis sintéticos provenientes de energia elétrica renovável são conhecidos como “*Electrofuel*”. A tecnologia GSyF encontra-se alinhada nesta categoria, permitindo contribuir para a descarbonização do *mix* energético, naturalmente, maximizando a utilização de fontes renováveis, indo ao encontro dos objetivos delineados no Energy Roadmap 2050 da União Europeia e, no Roteiro Nacional de Baixo Carbono (Rodrigues, 2013 b; Guerra, 2014).

Este projeto tem uma grande vantagem que reside na tecnologia incorporada em produtos inovadores e competitivos, comparativamente às atuais soluções de mercado. Em suma, a tecnologia GSyF é uma tecnologia inovadora, que permite a autonomia de uma casa, uma cidade, e até mesmo uma região e um país (Rodrigues, 2013 a). Ver figura 22, onde é possível de visualizar a cadeia de valor da tecnologia GSyF.

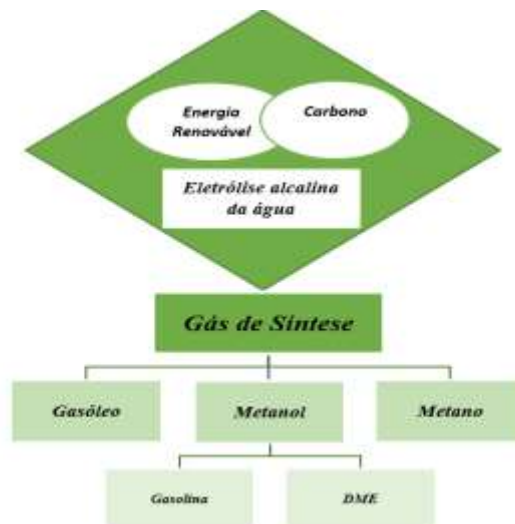


Figura 22: Cadeia de valor da tecnologia GSYF (Adaptado de Guerra, 2014).

2.7.1. Estado da arte do projeto:

GSyF é um projeto constituído por várias etapas que acompanham gradualmente o *scale-up* da tecnologia. Inicialmente, consistiu na construção de um protótipo laboratorial, com a finalidade de testar e validar esta tecnologia, que teve como objeto de investigação na tese de mestrado de Luís Guerra (Guerra, 2014), em que, vários ensaios foram realizados permitindo estabelecer correlações entre a corrente aplicada na eletrólise e, o caudal e composição do gás gerado.

Numa primeira fase fez -se a construção de uma unidade piloto, com módulos até 1 kW de potência, para produção de metano e metanol a partir de energia fotovoltaica, para o mercado *off-grid* e, centrado especialmente na eletrificação rural, que foi objeto de estudo de Síría Rossi (Rossi, 2016).

Após a validação da tecnologia no mercado, é efetuado o *scale-up* para módulos de maior potência, na ordem dos MW, sendo os mercados visados a gestão de redes de baixa tensão (BT), armazenamento de energia elétrica renovável e, a produção de combustíveis sintéticos (Rodrigues, 2013 a).

Ainda nesta fase, Gonçalves (2016) realizou também vários testes de produção de gás de síntese com recurso à biomassa liquefeita, no protótipo laboratorial. Fez-se o estudo do comportamento de parâmetros como a temperatura do eletrólito e, a utilização de diferentes massas de catalisador zeólito Y acidificado e catalisador de zeólito Y ultra estabilizado. Constatou-se ainda que, para além de gás de síntese, também se obteve 35 % (V/V) de metano, tendo sido estudado ainda, diferentes percentagens de biomassa misturadas no eletrólito de NaOH (1,2 M) (Gonçalves, 2017).

No seguimento da investigação, fizeram-se novos ensaios para análise da composição do gás obtido, otimizando os parâmetros como temperatura, pressão, intensidade de corrente e tensão aplicada. Esta linha necessita ainda de investigação mais aprofundada por forma a serem otimizadas as condições operacionais a implementar no novo protótipo que está em fase de construção, com módulos até 5 kW.

Capítulo 3: Parte Experimental

Este capítulo tem como objetivo descrever todas as metodologias experimentais realizadas neste trabalho de mestrado, tais como: materiais, equipamentos e reagentes utilizados ao longo dos ensaios efetuados no Laboratório de Tecnologia Química do ISEL, para a produção de gás de síntese a partir da co-eletrólise da água.

3.1. Organização dos ensaios a realizar

A organização dos ensaios de produção de gás de síntese no protótipo laboratorial de eletrolisador, dividiu-se em duas secções de trabalho, a saber.

✓ Secção de trabalho 1:

Esta secção de trabalho consistiu na otimização das condições operacionais do protótipo de 1 kW, para garantir a redução do teor de oxigénio no gás de síntese produzido e, conseqüentemente, garantir o aumento do caudal de produção deste gás. Como tal, foi necessário estudar o efeito da variação de alguns parâmetros operacionais, tais como, a pressão, a temperatura e, a intensidade de corrente elétrica.

✓ Secção de trabalho 2:

Nesta secção de trabalho, efetuou-se o estudo do método de preparação de potenciais catalisadores heterogéneos, para a etapa subsequente de conversão do gás de síntese produzido, em biocombustíveis sintéticos, com foco na preparação das diferentes massas desses catalisadores (Ni/HY, Ni-Mg/HY, Ni/CaO-Al₂O₃ e Ni/grafite nano particulada). Estas duas secções de trabalho serão abordadas em maior detalhe nos subcapítulos seguintes.

3.1.1. Reagentes utilizados

Neste trabalho experimental, utilizou-se como reagente na preparação do eletrólito, hidróxido de sódio em lentilhas, de massa molecular 40,00 g/mol e, da marca LABCHEM, com 99,5 % de grau de pureza.

Foi ainda utilizado, como catalisador, um zeólito Y em pó, da marca Sigma-Aldrich, que se encontrava na forma básica (NaY), o qual foi posteriormente acidificado. O processo de acidificação é descrito posteriormente, tendo sido utilizado, nitrato de amónio, da marca Merck, de massa molar 80,04 g/mol. Foi ainda utilizado, nitrato de níquel hexa-hidratado, da marca Merck, de massa molar 290,81 g/mol, nitrato de magnésio hexa-hidratado, com massa molar de 256,41 g/mol, óxido de cálcio com massa molar 56,04 g/mol, óxido de alumínio com massa molecular de 101,96 g/mol e, grafite, da marca CABOT, nanoparticulada.

3.1.2. Material e Equipamentos utilizados

O processo de produção de gás de síntese, foi realizado num protótipo laboratorial de eletrolisador com 50x50x60 cm de dimensão (ver figura 23), dimensionado com 1 kW de potência, constituído essencialmente pelas seguintes peças processuais: tanque cilíndrico de armazenamento da solução de

eletrólito (1), um eletrolisador cilíndrico (3), que contém os elétrodos de grafite, onde ocorrem as diversas reações eletroquímicas originando o gás de síntese pretendido, dois depósitos cilíndricos de dimensão com um enchimento de peneiros moleculares (2) para adsorção da humidade presente no gás produzido no eletrolisador, outro tanque cilíndrico para o depósito de água (5), que está acoplado a uma serpentina (4) para condensar o vapor de água presente no gás produzido.



Figura 23: Protótipo experimental de eletrolisador para o processo de co-eletrólise alcalina da água.

O interior do eletrolisador contém cerca de 11 elétrodos de grafite em forma de disco em que cada disco tem 11,7 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura e separados por 12 anéis (separadores b, com 3 mm de cada), o que dá um total aproximadamente de 12 células.

As flanges são de aço e funcionam como elétrodos, sendo um o cátodo e, o outro, o ânodo e, separadores, para manter os referidos elétrodos equidistantemente. No exterior, o protótipo está ainda dotado de aperto e de ligação metálica, para assegurar a ligação dos terminais elétricos. Os elétrodos de grafite têm dois orifícios cada, criando dois canais de circulação do eletrólito, sendo que, um dos canais está ligado à entrada do eletrolisador e, o outro, à saída do mesmo, permitindo arrastar os gases obtidos no processo de eletrólise. Na figura 29 podem-se observar os elétrodos (a) e separadores (b) que se encontram no interior do eletrolisador.



Figura 24: a) Elétrodos de grafite e, b) Separadores que se encontram no interior do eletrolisador.

No interior do tanque de armazenamento, encontra-se o eletrólito (solução alcalina aquosa de NaOH), o qual é conduzido para o exterior por meio de um sistema de tubagens, passando pela bomba (8),

que permite a circulação deste ao eletrolisador e, a outros compartimentos do protótipo. Este sistema, para além das próprias tubagens, é constituído ainda, por acessórios, como sejam, cotovelos, adaptadores e válvulas, que permitem configurar o circuito do eletrólito e, do gás de síntese produzido. Na saída deste tanque de armazenamento, existe uma outra válvula que permite regular o caudal de eletrólito, bem como, uma bomba (8) que bombeia este líquido, do eletrolisador para o radiador (7), permitindo deste modo, controlar a temperatura do processo. Se efetuar o *bypass* deste circuito, o eletrólito vai diretamente para o eletrolisador (3), sendo este reciclado, entrando no topo do tanque de armazenamento. Ainda no topo deste tanque, está acoplado um tubo, onde está posicionada a válvula de pressão no eletrolisador. É neste tubo que circula o gás de síntese produzido, o qual se desloca para a serpentina (4), condensando parte significativa da humidade existente, passando posteriormente pelo peneiro molecular (2), para adsorver a humidade não condensada e remanescente.

Também se pode observar na figura 23, a existência de um sistema de medida do caudal de gases produzido, constituído por uma tina de vidro com uma proveta graduada e invertida (para a medição do caudal de gases) (6) e, por último, outros equipamentos para o suporte do controlo de produção de gás de síntese, tais como o medidor/Indicador do caudal (9), indicador de temperatura (10), *display* com informações da corrente e tensão (11), *display* com informações da percentagem de gases (12) e, sensor de pressão (13).

Para as medições do pH e da condutividade da solução do eletrólito, antes e após os ensaios reacionais, foi utilizado um medidor de pH e condutividade, da marca Adwa (AD8000), como se pode visualizar na figura 30.

Também se utilizou uma balança da marca Mettler Toledo PB 3002, com precisão de 0,1 g e, para a operação de secagem e calcinação dos catalisadores preparados, foi utilizada uma estufa da marca ERT e, uma mufla da marca Nabertherm, respetivamente.



Figura 25: Medidor de pH e de condutividade.

3.1.3 Procedimento Experimental: Secção de trabalho 1

3.1.3.1. Determinação da condutividade e do pH do eletrólito:

Antes de serem feitas as medições da condutividade do eletrólito, foi efetuada a calibração do condutivímetro, mergulhando-se os elétrodos na solução padrão de calibração, de condutividade 12,88

mS/cm contida numa saqueta, lavando-se de seguida, os elétrodos com água destilada. Posteriormente, procedeu-se à medição da condutividade de cada uma das soluções preparadas anteriormente.

Para medir o pH das soluções eletrolíticas foi utilizado um medidor de pH do mesmo equipamento. Antes de utilizá-lo, assegurou-se que o instrumento estava calibrado, fazendo um teste como uma solução padrão de pH conhecido.

Posteriormente, mergulhou-se a sonda na amostra a analisar e, agitou-se, cuidadosamente. O valor de pH é indicado automaticamente. Registou-se esse valor e, de seguida, enxaguou-se com água destilada. Forma efetuadas medições de amostras diferentes, por isso enxaguou-se bem a extremidade da sonda com água destilada para eliminar a contaminação e, ainda, com a amostra a analisar.

3.1.3.2. Protótipo Laboratorial de 1 kW:

Para a otimização do processo de produção de gás de síntese, foram feitos vários ensaios com o eletrólito utilizado (solução aquosa de NaOH), no qual, variou-se diversos parâmetros operacionais, tais como, a concentração do eletrólito (0,4 – 2,0 M) verificar no anexo 5, a pressão (1-5 bar), a temperatura (60-110 °C), a tensão aplicada ao eletrolisador (30-55 V) e a intensidade de corrente verificada no eletrolisador (10-15 A). Como se trata de vários parâmetros operacionais em estudo, inicialmente variou-se um parâmetro de cada vez, mantendo os restantes constantes. Deste modo, foi possível conhecer o comportamento do sistema e, as influências dos parâmetros em estudo, no caudal e na composição do gás produzido, que são as saídas mais importantes do processo e, conseqüentemente, a máxima redução do teor de oxigénio nessa mesma corrente gasosa.

De uma forma geral, pesaram-se os elétrodos de grafite e colocaram-se no eletrolisador, com o posicionamento descrito no ponto 4.1.2. De seguida, adicionou-se no tanque de armazenamento, o eletrólito, que foi previamente preparado e estabilizado à temperatura de ensaio (medindo inicialmente o seu pH e a sua condutividade). Deste modo foram preparadas soluções de eletrólito de hidróxido de sódio 0.4 M, 1.2 M e 2.0 M, para uma primeira fase de ensaios.

Para a solução de 0.4 M pesou-se 32 g de hidróxido de sódio e num balão de 2 L, aferiu-se com água destilada. Seguiu-se o mesmo procedimento efetuado para a solução de 1.2 M e 2.0 M, sendo a massa de hidróxido de sódio de 48 g e 80 g respetivamente.

Depois, abriu-se primeiramente a válvula acoplada ao tanque de armazenamento e, posteriormente, as restantes válvulas do sistema (do eletrolisador, radiador ou *bypass*, entre outras). Ligaram-se os terminais da fonte de alimentação aos elétrodos e, deu-se início ao processo de eletrólise.

A maior parte dos ensaios foram feitos durante 3 h, recolhendo dados da voltagem aplicada, intensidade de corrente e, caudal do gás de síntese produzido, em intervalos temporais de 10 min. A medição do caudal de gás produzido foi efetuada, quer utilizando um caudalímetro, quer usando um sistema de medição concebido, através de proveta graduada invertida, onde se mediu o tempo que a água no interior da mesma demora a atingir um determinado volume. Para cada recolha, foram medidas consecutivamente, duas vezes o caudal volumétrico de gás obtido, tendo sido contabilizada posteriormente, a média aritmética destas medições. Por fim, desligou-se o sistema, recolheu-se o eletrólito já utilizado e, mediu-se a condutividade e pH finais do eletrólito.

3.1.4. Procedimento Experimental: Secção de trabalho 2

3.1.4.1. Métodos de Preparação dos Catalisadores

O zeólito Y, uma vez que se encontra na forma sódica (NaY), foi necessário proceder a uma acidificação, que consistiu na realização de uma operação de permuta iónica, para que ocorra troca de catiões Na^+ com H^+ . Deste modo, preparou-se uma solução de nitrato de amónio 2 M e, de seguida, preparou-se uma suspensão com uma razão volume sólido / massa de zeólito igual a 50. Após os cálculos efetuados, pesaram-se 64,032 g de nitrato de amónio, o qual foi misturado com 8 g de zeólito Y, a uma temperatura de 80 °C, durante 6 h, para evaporação da água. Ver figura 26.



Figura 26: Mistura do zeólito Y á solução de nitrato de amónio.

De seguida a suspensão é filtrada, colocada na estufa a 90 °C, durante a noite para secagem e, calcinada a uma temperatura de 500 °C, durante 8 horas. Na figura 27, pode-se verificar o aspeto do catalisador, após a etapa de calcinação (ativação).



Figura 27: Aspeto do zeólito HY após calcinação.

Entretanto, foi utilizado o método de impregnação de preparação de catalisadores em fase líquida para a preparação dos sólidos Ni/ HY com 5% em massa de Ni (fase ativa). Este é um método direto, que não necessita de preparar soluções, porque pretende-se adicionar quantidades adequadas de suporte sólido catalítico (z. HY) para a impregnação máxima da fase ativa neste, evaporando posteriormente, a água utilizada. Deste modo, pesou-se 5 g de nitrato de níquel hexa-hidratado, colocando-se este num copo de precipitação, onde, no mesmo, adicionou-se 60 mL de água destilada. Após ser alcançada a temperatura de

60 °C, por aquecimento numa placa de agitação magnética, adicionou-se muito lentamente, 19 g do suporte HY (para melhor dispersão do mesmo ao catalisador ativo de Ni). Após dispersão total, do sal de níquel no suporte catalítico, evaporou-se a água adicionada o mais possível, sob agitação magnética, a 60 °C, durante a noite, levando-se posteriormente, à estufa, a 90 °C, durante um dia. De seguida, o sólido seco, foi calcinado à temperatura de 500 °C, por um período de 3 h.

Na preparação do catalisador Ni-Mg/HY, utilizou-se o método de co-impregnação, em que se adicionou dois metais ativos (Ni e Mg), num total de 100 g de catalisador Ni-Mg/HY, em que, 13 % em massa corresponde ao Ni e, 5 % ao Mg, sendo a massa restante de suporte de zeólito HY. Misturou-se 13,03 g de nitrato de níquel hexa-hidratado com 11,1 g de nitrato de magnésio hexa-hidratado, previamente pesados em balança analítica. Nesta mistura, adicionou-se 120 mL de água destilada. Após ser alcançada a temperatura de 60 °C, adicionou-se muito lentamente, 16,4 g de suporte z. HY para melhor dispersão das espécies ativas de Ni e Mg. O restante procedimento foi idêntico ao descrito para a preparação do catalisador de Ni/HY.

Capítulo 4: Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios obtidos.

4.1. Recolha de Resultados experimentais da Secção de trabalho 1

Inicialmente, foram realizados diversos ensaios utilizando o eletrólito de NaOH com 0,4 M, para perceber o comportamento do protótipo, fazendo variar parâmetros tais como: intensidade de corrente elétrica, temperatura e pressão. Utilizaram-se pressões entre 1 e 5 bar e, temperaturas entre 60 e 85 °C.

Foram realizados, no total, cerca de 96 ensaios nos quais se vai enfatizar os que foram realizados à pressão de 1 e 2 bar, que se encontram registados os correspondentes resultados obtidos, na tabela 7 e, os restantes, são apresentados, em anexo.

4.1.1. Ensaios da influência dos vários parâmetros de modo aleatório no estudo do comportamento do protótipo laboratorial de 1-2 bar com 0,4 M de NaOH:

Na tabela 7 apresentam-se os resultados experimentais obtidos, desde a temperatura (T), a intensidade de corrente elétrica aplicada (I), a tensão (V), a tensão por célula (V/cel), o caudal de gás produzido na proveta (F), o caudal por célula (F/cel) e, a energia consumida (Ec).

Deste modo, neste conjunto de ensaios realizados, variou-se a intensidade da corrente de forma aleatória, com pressões no eletrolisador entre 1 e 2 bar e, com temperaturas estudadas de 60, 65, 70 e 75 °C. Com este estudo, percebeu-se qual a influência que, I, P e T teriam no caudal medido de gás produzido, através da proveta invertida, na tensão por célula, no caudal por célula e, na energia consumida. É importante ressaltar que o total de células é igual a 12.

4.1.2. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a diferentes pressões (3-5 bar) e, com intensidade de corrente elétrica entre 10 e 15 A:

Posteriormente, realizaram-se vários testes de forma a encontrar as condições operatórias mais favoráveis, para o funcionamento do protótipo laboratorial de eletrolisador e, que influência a otimização desses parâmetros teria na produção do gás de síntese. Estes testes foram feitos igualmente, com o eletrólito de 0,4 M de NaOH, sendo que, a maioria destes ensaios foram efetuados em intervalos temporais de 10 min., com duração total de 3 h.

Indicam-se nas correspondentes tabelas, em anexo, os correspondentes resultados experimentais obtidos, desde a temperatura (T), a intensidade da corrente aplicada (I), a tensão (V), a tensão por célula (V/cel), o caudal de gás obtido (F), o caudal por célula (F/cel) e, a energia consumida (Ec). Os resultados obtidos nestes ensaios, apresentam-se nas tabelas constantes em anexo a este documento.

Tabela 7: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros para verificar o comportamento do protótipo laboratorial de 1- 2 bar.

I (A)	P (bar)	T (°C)	V (V)	V/cel (V)T	F (L/h)	F/cel (L/h)	Ec (Wh/L)
8,00	1,00	60,0	42,9	3,60	61,0	5,08	5,62
10,0	1,00	60,0	46,8	3,90	87,8	7,32	5,33
12,0	1,00	60,0	50,0	4,20	123	10,2	4,89
15,0	1,00	60,0	52,6	4,40	132	11,0	5,99
17,0	1,00	60,0	55,0	4,60	177	14,8	5,28
9,00	1,00	65,0	41,9	3,50	70,6	5,88	5,34
10,0	1,00	65,0	44,2	3,70	77,7	6,47	5,69
14,0	1,00	65,0	51,3	4,30	116	9,68	6,18
15,0	1,00	65,0	52,3	4,40	137	11,4	5,74
10,0	1,00	70,0	44,7	3,70	80,0	6,67	5,59
11,0	1,00	70,0	47,4	4,00	83,7	6,98	6,23
14,0	1,00	70,0	54,7	4,60	129	10,7	5,96
15,0	1,00	70,0	55,3	4,60	132	11,0	6,30
10,0	2,00	60,0	41,3	3,40	80,0	6,67	5,16
12,0	2,00	60,0	44,2	3,70	102	8,49	5,21
13,0	2,00	60,0	45,8	3,80	108	9,00	5,51
15,0	2,00	60,0	49,1	4,10	121	10,1	6,07
19,0	2,00	60,0	53,9	4,50	159	13,2	6,45
20,0	2,00	60,0	54,5	4,50	180	15,0	6,06
10,0	2,00	65,0	40,6	3,40	74,5	6,21	5,45
13,0	2,00	65,0	44,5	3,70	102	8,49	5,68
15,0	2,00	65,0	47,6	4,00	129	10,7	5,55
17,0	2,00	65,0	50,7	4,20	142	11,8	6,07
20,0	2,00	65,0	54,0	4,50	177	14,8	6,10
10,0	2,00	70,0	39,9	3,30	77,1	6,43	5,17
13,0	2,00	70,0	44,5	3,70	102	8,49	5,68
15,0	2,00	70,0	46,1	3,80	120	10,0	5,76
20,0	2,00	70,0	50,7	4,20	166	13,9	6,10
10,0	2,00	75,0	37,0	3,10	70,6	5,88	5,24
14,0	2,00	75,0	43,7	3,60	113	9,38	5,44
15,0	2,00	75,0	45,5	3,80	132	11,1	5,18
20,0	2,00	75,0	53,2	4,40	186	15,5	5,71

4.1.3. Ensaio da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 3 bar e 10 A:

A tabela 8 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 3 bar de pressão, 80 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 8: Tabela 8: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 3 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	V (v)
0.00	18,5	68,2	13,3	54,1	40,5
10.0	17,9	68,0	14,1	60,9	40,1
20.0	18,7	67,7	13,6	54,4	40,1
30.0	19,8	66,8	13,5	51,1	40,0
40.0	20,0	66,3	13,7	53,7	40,2
50.0	18,7	68,0	13,3	57,2	40,6
60.0	20,6	66,5	12,9	50,9	40,3
70.0	19,3	67,0	13,6	51,1	40,3
80.0	18,7	68,1	13,1	54,5	40,2
90.0	19,5	67,8	12,7	59,1	40,0
100	19,4	68,0	12,5	57,4	40,6
110	19,3	67,5	13,2	51,5	40,1
120	18,6	67,8	13,6	56,2	40,3
130	19,0	67,8	13,1	53,0	40,2
140	18,6	68,3	13,1	57,3	40,5
150	18,9	68,3	12,8	56,9	40,1
160	19,8	67,4	12,8	56,1	40,8
170	19,7	68,1	12,2	58,2	40,3
180	19,6	67,6	12,8	59,6	40,3

4.1.4. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 3 bar e 10 A:

A tabela 9 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 3 bar de pressão, 85 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 9: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 3 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec Wh/l	V(v)
0,00	6,60	76,3	17,1	46,1	8,40	38,7
10,0	10,4	75,0	14,7	51,8	7,60	39,5
20,0	17,7	69,4	12,9	53,1	7,60	40,2
30,0	20,7	67,4	12,0	49,8	7,90	39,5
40,0	23,4	64,7	11,9	53,7	7,40	39,5
50,0	21,9	65,3	12,7	46,2	8,70	40,0
60,0	21,6	66,1	12,3	54,4	7,30	39,6
70,0	20,9	66,8	12,3	45,2	8,70	39,2
80,0	21,8	66,1	12,1	52,2	7,60	39,4
90,0	21,6	66,7	11,7	54,3	7,30	39,5
100	23,0	65,2	11,7	58,0	6,80	39,7
110	22,7	66,8	10,4	53,1	7,60	40,3
120	24,6	63,6	11,9	55,6	7,10	39,3
130	23,5	65,7	10,8	39,6	10,0	39,4
140	25,6	63,4	11,0	59,6	6,70	39,9
150	21,0	67,4	11,6	47,9	8,20	39,4
160	22,9	66,2	10,9	42,2	9,40	39,6
170	25,3	64,8	10,0	54,3	7,20	39,3
180	21,4	67,5	11,1	49,1	8,10	39,6

4.1.5. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 3 bar e 15 A:

A tabela 10 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 3 bar de pressão, 80 °C de temperatura e, 15 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 10: Tabela 10: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 3 bar e 15 A

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V(v)
0,00	18,2	68,3	13,5	76,9	7,60	38,7
10,0	22,3	65,8	11,8	72,5	8,20	39,5
20,0	22,8	66,5	10,7	94,2	6,40	40,2
30,0	23,6	66,6	9,8	76,2	7,80	39,5
40,0	24,0	65,0	11,0	88,5	6,70	39,5
50,0	23,9	64,9	11,2	70,1	8,60	40,0
60,0	20,8	67,4	11,8	85,0	7,00	39,6
70,0	22,5	65,6	11,9	88,3	6,70	39,2
80,0	21,4	67,2	11,3	92,8	6,40	39,4
90,0	23,7	66,6	9,8	87,7	6,80	39,5
100	23,4	64,9	11,8	91,6	6,50	39,7
110	23,2	64,8	12,0	80,4	7,50	40,3
120	21,2	65,2	13,5	85,6	6,90	39,3
130	21,5	64,8	13,7	86,1	6,90	39,4
140	21,8	64,8	13,4	77,8	7,70	39,9
150	20,7	66,2	13,1	92,9	6,40	39,4
160	18,4	67,8	13,8	63,3	9,40	39,6
170	19,3	67,0	13,7	80,5	7,30	39,3
180	18,7	67,6	13,7	81,9	7,20	39,6

4.1.6. Ensaio da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 3 bar e 15 A:

A tabela 11 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 3 bar de pressão, 85 °C de temperatura e, 15 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 11: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 3 bar e 15 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V (v)
0,00	1,20	78,7	20,1	62,6	9,30	38,7
10,0	1,40	79,9	18,7	66,0	9,00	39,5
20,0	1,20	80,3	18,5	74,8	8,10	40,2
30,0	1,90	79,8	18,3	78,8	7,50	39,5
40,0	2,60	79,5	17,9	77,7	7,60	39,5
50,0	4,60	80,4	15,0	74,4	8,10	40,0
60,0	7,70	77,6	14,7	75,1	7,90	39,6
70,0	13,5	74,0	12,5	75,1	7,80	39,2
80,0	18,6	69,3	12,1	83,2	7,10	39,4
90,0	20,6	67,1	12,3	84,6	7,00	39,5
100	21,5	67,3	11,3	77,4	7,70	39,7
110	21,7	66,5	11,8	76,1	7,90	40,3
120	20,8	67,1	12,0	69,0	8,50	39,3
130	21,2	67,2	11,7	87,3	6,80	39,4
140	21,0	66,7	12,3	89,2	6,70	39,9
150	19,9	67,5	12,7	78,9	7,50	39,4
160	20,5	67,2	12,2	77,6	7,70	39,6
170	20,3	67,6	12,1	77,3	7,60	39,3
180	20,5	67,3	12,2	81,0	7,30	39,6

4.1.7. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 4 bar e 10 A:

A tabela 12 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 4 bar de pressão, 80 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 12: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 4 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F(l/h)	Ec (Wh/l)	V (v)
0,00	20,6	67,4	12,0	49,3	8,20	40,5
10,0	22,7	66,5	10,9	43,4	9,20	40,1
20,0	24,3	66,0	9,7	46,6	8,60	40,1
30,0	24,2	65,3	10,5	48,2	8,30	40,0
40,0	23,2	66,0	10,8	51,8	7,80	40,2
50,0	23,4	65,9	10,8	52,4	7,80	40,6
60,0	22,4	67,4	10,3	52,2	7,70	40,3
70,0	22,7	66,4	10,9	51,6	7,80	40,3
80,0	22,9	66,3	10,8	49,5	8,10	40,2
90,0	23,0	66,0	11,0	54,9	7,30	40,0
100	22,3	66,8	10,9	51,6	7,90	40,6
110	23,1	66,4	10,5	53,2	7,50	40,1
120	22,6	66,7	10,7	59,1	6,80	40,3
130	22,6	66,4	10,9	57,8	7,00	40,2
140	22,4	67,0	10,7	54,0	7,50	40,5
150	23,0	66,2	10,8	54,1	7,40	40,1
160	22,7	66,7	10,6	54,6	7,50	40,8
170	23,9	66,0	10,0	54,2	7,40	40,3
180	22,9	66,4	10,6	53,3	7,60	40,3

4.1.8. Ensaio da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 4 bar e 10 A:

A tabela 13 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 4 bar de pressão, 85 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 13: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 4 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V (v)
0,00	14,7	72,4	12,9	49,3	8,20	40,5
10,0	23,4	65,8	10,8	43,4	9,20	40,1
20,0	25,3	65,1	9,6	46,6	8,60	40,1
30,0	25,7	64,0	10,3	48,2	8,30	40,0
40,0	25,7	63,8	10,4	51,8	7,80	40,2
50,0	25,4	64,2	10,5	52,4	7,80	40,6
60,0	24,2	65,8	10,0	52,2	7,70	40,3
70,0	25,4	64,0	10,5	51,6	7,80	40,3
80,0	23,7	65,6	10,7	49,5	8,10	40,2
90,0	25,4	64,0	10,6	54,9	7,30	40,0
100	24,0	65,3	10,7	51,6	7,90	40,6
110	26,0	63,9	10,1	53,2	7,50	40,1
120	25,6	64,1	10,3	59,1	6,80	40,3
130	25,4	64,1	10,5	57,8	7,00	40,2
140	24,6	65,0	10,4	54,0	7,50	40,5
150	25,4	64,1	10,5	54,1	7,40	40,1
160	25,1	64,6	10,3	54,6	7,50	40,8
170	25,7	64,5	9,8	53,6	7,50	40,3
180	25,5	64,8	9,7	53,5	7,50	40,3

4.1.9. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 90 °C, 4 bar e 10 A:

A tabela 14 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 4 bar de pressão, 90 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 14: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 90 °C, 4 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V (v)
0,00	22,2	67,7	10,1	70,9	5,20	36,9
10,0	25,2	66,4	8,4	72,9	4,90	35,7
20,0	25,6	66,6	7,8	71,5	5,00	35,9
30,0	26,8	65,8	7,4	72,6	4,90	35,8
40,0	27,9	65,5	6,6	72,2	5,00	35,9
50,0	28,1	65,7	6,2	72,1	5,00	35,9
60,0	28,2	66,2	5,6	74,8	4,80	36,1
70,0	28,6	66,4	5,0	74,9	4,80	36,3
80,0	28,7	66,3	5,0	77,0	4,80	36,8
90,0	28,7	66,4	5,0	73,4	5,00	36,8
100	28,8	66,6	4,6	72,0	5,00	36,3
110	28,9	66,1	5,0	74,7	4,90	36,7
120	29,2	66,3	4,6	76,5	4,80	36,7
130	28,7	66,0	5,3	73,2	5,00	36,6
140	28,8	67,1	4,1	78,1	4,80	37,1
150	28,8	66,4	4,8	74,5	5,00	37,0
160	29,1	66,8	4,2	73,8	5,00	37,1
170	29,0	66,7	4,3	76,1	4,90	37,4
180	29,0	66,6	4,4	74,0	5,10	37,4

4.1.10. Ensaio da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 95 °C, 4 bar e 10 A:

A tabela 15 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 4 bar de pressão, 95 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 15: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 95 °C, 4 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V(v)
0,00	10,6	76,2	13,2	69,4	5,00	34,5
10,0	15,8	74,3	9,9	62,0	5,60	35,0
20,0	23,1	69,5	7,4	64,2	5,50	35,5
30,0	27,7	65,8	6,5	67,6	5,30	35,8
40,0	28,0	66,9	5,1	68,7	5,20	35,8
50,0	28,4	66,3	5,3	59,7	5,90	35,1
60,0	29,0	67,0	4,0	61,9	5,80	35,6
70,0	28,7	66,4	5,0	74,5	4,70	35,4
80,0	28,4	65,3	6,3	72,5	5,00	36,4
90,0	28,8	66,8	4,4	61,2	6,00	36,4
100	28,8	67,0	4,2	74,0	4,90	36,3
110	29,3	66,5	4,2	69,2	5,30	36,7
120	29,6	66,9	3,5	69,3	5,30	36,9
130	29,3	66,6	4,1	67,0	5,50	36,6
140	29,0	67,6	3,5	72,7	5,10	36,8
150	28,7	67,4	3,9	69,3	5,30	36,9
160	29,3	67,0	3,7	71,4	5,20	36,9
170	29,0	67,7	3,3	72,8	5,15	37,3
180	28,8	67,3	3,8	72,4	5,10	36,9

4.1.11. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 100 °C, 4 bar e 10 A

A tabela 16 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 4 bar de pressão, 100 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 16: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 100 °C, 4 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V(v)
0,00	19,4	71,3	9,3	58,9	5,90	34,9
10,0	27,2	66,3	6,5	66,3	5,30	35,3
20,0	28,1	66,7	5,2	64,4	5,50	35,3
30,0	28,5	67,2	4,3	71,8	4,90	35,5
40,0	28,7	67,0	4,3	63,2	5,60	35,5
50,0	28,8	67,2	4,0	70,5	5,00	35,5
60,0	29,3	67,3	3,4	70,6	5,00	35,6
70,0	29,2	67,0	3,8	67,5	5,30	35,6
80,0	29,1	67,7	3,2	69,2	5,20	35,7
90,0	29,0	67,1	3,9	71,1	5,10	36,0
100	29,1	67,5	3,4	67,9	5,30	36,2
110	29,1	67,8	3,1	66,7	5,50	36,4
120	29,3	67,8	2,9	72,2	5,10	37,0
130	29,2	67,3	3,5	66,6	5,40	36,1
140	28,9	68,3	2,8	68,6	5,30	36,1
150	29,1	67,5	3,4	65,3	5,60	36,4
160	29,3	67,6	3,1	71,1	5,20	36,8
170	29,2	67,6	3,2	67,5	5,40	36,6
180	29,5	67,4	3,1	66,2	5,60	36,9

4.1.12. Ensaio da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 105 °C, 4 bar e 10 A

A tabela 17 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 4 bar de pressão, 105 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 17: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 105 °C, 4 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V (v)
0,00	24,9	65,1	10,1	51,1	7,20	36,7
10,0	28,2	64,0	7,8	75,7	5,50	41,8
20,0	28,2	65,4	6,4	80,0	5,30	42,4
30,0	28,4	65,8	5,9	60,7	6,30	38,2
40,0	28,7	64,9	6,4	76,0	5,40	41,3
50,0	28,2	63,9	7,9	67,6	6,20	42,1
60,0	28,3	65,4	6,3	70,7	6,00	42,7
70,0	28,9	65,4	5,7	66,5	6,50	42,9
80,0	28,6	65,5	5,9	76,5	5,60	42,9
90,0	28,8	65,3	5,9	72,0	5,90	42,8
100	28,7	65,6	5,7	74,4	5,80	43,0
110	28,7	65,6	5,7	72,5	5,80	42,0
120	28,7	65,6	5,7	69,3	6,20	42,7
130	28,7	65,7	5,6	67,9	6,10	41,6
140	28,8	65,7	5,6	70,4	6,10	42,7
150	28,8	65,9	5,4	67,7	6,10	41,6
160	29,0	65,6	5,3	68,4	6,10	41,5
170	29,0	65,6	5,4	67,4	6,10	41,4
180	29,0	65,4	5,5	63,8	6,60	42,3

4.1.13. Ensaio da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 110 °C, 4 bar e 10 A

A tabela 18 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 4 bar de pressão, 110 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 18: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 110 °C, 4 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V (v)
0,00	16,8	73,9	9,3	32,9	11,1	36,4
10,0	20,7	71,7	7,7	54,2	6,60	35,9
20,0	27,5	66,3	6,2	51,6	7,10	36,6
30,0	28,7	65,6	5,7	51,7	7,00	36,2
40,0	28,7	66,3	5,0	49,5	7,20	35,5
50,0	29,0	66,2	4,7	65,0	5,50	35,5
60,0	29,6	65,7	4,7	69,8	5,10	35,9
70,0	29,7	65,7	4,6	67,8	5,30	35,8
80,0	29,7	65,9	4,4	64,0	5,60	36,1
90,0	29,5	66,0	4,5	60,1	5,70	34,5
100	29,2	66,4	4,5	59,5	5,80	34,6
110	29,7	66,0	4,3	57,8	6,00	34,9
120	30,2	65,9	3,9	60,5	5,70	34,2
130	29,4	66,5	4,1	61,1	5,60	34,3
140	29,6	66,2	4,2	60,5	5,70	34,3
150	29,7	66,1	4,3	62,5	5,50	34,2
160	29,7	66,1	4,2	63,0	5,50	34,6
170	30,5	65,2	4,4	49,6	7,20	35,6
180	30,0	66,1	3,9	58,5	6,00	34,8

4.1.14. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 4 bar e 15 A:

A tabela 19 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 4 bar de pressão, 80 °C de temperatura e, 15 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 19: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 4 bar e 15 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V (v)
0,00	5,0	77,5	17,5	78,6	8,70	45,4
10,0	7,2	77,1	15,7	92,9	7,40	46,1
20,0	10,7	74,7	14,6	94,3	7,20	45,5
30,0	15,8	71,3	13,0	94,5	7,30	46,1
40,0	19,4	68,5	12,1	97,4	7,10	45,8
50,0	21,6	67,4	11,0	95,0	7,20	45,9
60,0	22,3	66,5	11,2	93,3	7,40	45,8
70,0	23,6	66,3	10,1	102,8	6,70	45,9
80,0	23,0	68,4	8,6	102,3	6,80	46,3
90,0	25,0	65,5	9,4	100,4	6,90	46,3
100	24,4	66,5	9,1	103,8	6,70	46,6
110	24,0	66,1	10,0	107,6	6,50	46,8
120	22,4	67,3	10,3	105,1	6,60	46,1
130	23,5	66,8	9,8	99,5	7,00	46,5
140	22,8	66,8	10,4	105,0	6,60	46,5
150	22,7	66,7	10,7	102,4	6,80	46,3
160	22,5	67,2	10,4	101,5	6,90	46,4
170	22,9	67,4	9,7	107,9	6,50	46,7
180	23,3	67,0	9,7	101,4	6,90	46,7

4.1.15. Ensaio da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 4 bar e 15 A:

A tabela 20 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 4 bar de pressão, 85 °C de temperatura e, 15 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 20: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 4 bar e 15 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V (v)
0,00	7,5	78,3	14,2	74,3	9,00	44,4
10,0	12,4	73,7	13,9	88,4	7,60	44,7
20,0	17,9	72,3	9,8	98,5	6,80	44,8
30,0	20,8	67,3	11,9	102,7	6,50	44,6
40,0	22,5	67,2	10,3	99,4	6,70	44,6
50,0	24,0	65,9	10,1	97,0	6,90	44,5
60,0	24,4	65,5	10,1	103,4	6,40	44,3
70,0	24,7	65,2	10,1	100,6	6,60	44,3
80,0	25,6	64,9	9,5	105,5	6,30	44,5
90,0	25,7	64,7	9,5	104,2	6,40	44,3
100	25,8	64,9	9,3	100,5	6,60	44,3
110	25,7	64,9	9,4	109,9	6,00	44,3
120	26,1	64,2	9,7	102,6	6,50	44,3
130	26,6	63,8	9,6	105,0	6,30	44,4
140	25,8	64,9	9,4	97,6	6,80	44,4
150	26,1	64,1	9,8	107,1	6,20	44,3
160	25,6	64,3	10,1	107,2	6,20	44,0
170	25,9	64,1	10,0	103,0	6,50	44,5
180	26,0	63,9	10,0	106,0	6,30	44,2

4.1.16. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 5 bar e 10 A:

A tabela 21 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 5 bar de pressão, 80 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 21: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 5 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V(v)
0,00	10,0	76,5	13,4	53,0	7,30	38,9
10,0	18,1	71,1	10,8	51,6	7,50	38,9
20,0	23,6	66,5	9,8	62,4	6,20	38,9
30,0	24,7	65,8	9,5	51,2	7,60	38,9
40,0	25,0	65,7	9,3	57,9	6,70	38,9
50,0	25,4	65,5	9,2	70,2	5,50	38,9
60,0	26,0	64,9	9,1	65,1	6,00	39,0
70,0	25,6	65,1	9,3	61,7	6,40	39,2
80,0	25,3	65,5	9,2	66,1	5,90	39,3
90,0	25,0	65,9	9,1	68,2	5,80	39,3
100	25,4	65,6	9,0	64,3	6,10	39,3
110	25,6	65,4	9,0	64,3	6,10	39,3
120	25,4	65,6	9,0	66,0	6,00	39,3
130	25,4	65,7	8,9	56,3	7,00	39,3
140	25,4	65,6	9,0	67,5	5,80	39,3
150	25,4	65,7	8,9	66,2	5,90	39,3
160	25,7	65,3	9,0	63,6	6,20	39,3
170	25,5	65,6	8,9	70,2	5,60	39,3
180	25,6	65,5	8,9	65,1	6,00	39,3

4.1.17. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 5 bar e 10 A:

A tabela 22 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 5 bar de pressão, 85 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 22: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 5 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	Ec (Wh/l)	F (l/h)	V (v)
0,00	20,0	66,1	13,9	8,40	63	38,9
10,0	22,6	66,5	10,9	7,70	66	38,9
20,0	22,7	66,6	10,7	7,50	68	38,9
30,0	24,3	65,7	10,0	7,40	73	38,9
40,0	24,6	66,3	9,2	7,70	68	38,9
50,0	25,8	65,3	8,9	7,20	70	38,9
60,0	26,4	65,6	8,0	7,00	70,5	39,0
70,0	26,7	65,7	7,6	7,40	75	39,2
80,0	27,7	64,5	7,8	7,80	73	39,3
90,0	27,1	64,9	8,0	8,70	65	39,3
100	27,5	64,6	7,9	7,60	74	39,3
110	27,3	64,9	7,8	7,50	74	39,3
120	27,3	65,0	7,8	7,10	74	39,3
130	27,2	64,9	7,9	6,70	76	39,3
140	27,5	64,9	7,6	8,00	73	39,3
150	27,4	65,0	7,6	7,10	76	39,3
160	27,1	65,1	7,8	6,80	78	39,3
170	27,4	65,1	7,5	6,80	73	39,3
180	27,5	65,0	7,5	7,00	78	39,3

4.1.18. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 90 °C, 5 bar e 10 A:

A tabela 23 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 5 bar de pressão, 90 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 23: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 90 °C, 5 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V (v)
0,00	21,4	70,6	8,0	58,7	6,50	38,0
10,0	26,5	66,7	6,7	57,3	6,60	37,6
20,0	28,0	65,9	6,2	59,7	6,40	38,0
30,0	28,2	66,0	5,8	57,5	6,70	38,3
40,0	28,4	65,8	5,8	57,4	6,70	38,3
50,0	28,5	65,8	5,6	59,4	6,50	38,5
60,0	28,4	65,8	5,9	64,6	6,00	38,8
70,0	28,4	65,7	5,9	63,0	6,20	38,8
80,0	28,3	65,9	5,8	67,1	5,80	38,8
90,0	28,5	65,7	5,8	64,3	6,00	38,8
100	28,5	65,9	5,6	63,3	6,10	38,8
110	28,3	65,9	5,8	58,4	6,70	39,2
120	28,5	65,9	5,6	62,0	6,30	38,9
130	28,4	65,7	5,9	80,2	4,90	39,6
140	28,7	65,7	5,6	72,4	5,50	39,6
150	28,4	65,5	6,1	59,3	6,60	39,2
160	28,7	65,7	5,6	55,2	7,20	39,5
170	28,4	65,9	5,7	66,9	5,90	39,5
180	28,4	65,7	6,0	62,2	6,40	39,7

4.1.19. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 95 °C, 5 bar e 10 A:

A tabela 24 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 5 bar de pressão, 95 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 24: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 95 °C, 5 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V (v)
0,00	26,3	67,3	6,5	62,1	6,20	38,3
10,0	28,2	65,9	5,9	65,4	5,80	37,8
20,0	28,4	65,8	5,8	70,5	5,40	37,8
30,0	28,3	65,9	5,8	65,6	5,70	37,7
40,0	28,6	65,9	5,5	61,2	6,20	37,7
50,0	28,7	65,9	5,4	67,9	5,60	37,7
60,0	28,5	65,9	5,5	65,3	5,80	37,8
70,0	28,7	66,1	5,3	60,2	6,30	38,0
80,0	28,6	66,0	5,3	62,8	6,10	38,1
90,0	28,7	66,1	5,3	63,3	5,90	37,3
100	28,6	66,0	5,4	62,5	6,00	37,7
110	28,6	65,9	5,5	66,6	5,70	37,8
120	28,4	65,3	6,3	70,9	5,30	37,8
130	28,6	65,6	5,8	60,6	6,20	37,8
140	28,6	65,7	5,7	64,7	5,80	37,6
150	28,5	65,7	5,8	60,3	6,30	37,9
160	28,6	66,0	5,4	61,9	6,10	37,9
170	28,5	66,1	5,4	62,5	6,10	38,2
180	28,5	66,1	5,4	60,6	6,30	38,5

4 .1.20. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 100 °C, 5 bar e 10 A:

A tabela 25 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 5 bar de pressão, 100 °C de temperatura e, 10 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 25: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 100 °C, 5 bar e 10 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V (v)
0,00	25,6	65,5	8,9	58,1	6,50	37,9
10,0	27,6	65,0	7,4	59,2	6,30	37,4
20,0	28,1	66,3	5,5	64,2	6,00	38,4
30,0	28,3	66,0	5,7	63,9	6,00	38,5
40,0	28,5	66,2	5,3	68,3	5,60	38,4
50,0	28,6	66,4	5,0	65,2	5,90	38,6
60,0	28,7	66,6	4,7	63,8	6,10	38,9
70,0	28,7	66,2	5,1	62,4	6,20	38,5
80,0	28,7	66,5	4,8	60,2	6,50	39,4
90,0	28,8	66,7	4,5	65,8	6,00	39,2
100	28,8	66,5	4,7	68,2	5,80	39,3
110	28,7	66,5	4,8	61,2	6,40	39,2
120	28,8	66,5	4,6	61,6	6,40	39,4
130	28,9	66,8	4,3	63,8	6,10	39,2
140	28,8	66,6	4,6	60,5	6,50	39,5
150	28,8	66,8	4,3	58,3	6,80	39,9
160	28,8	66,6	4,6	64,5	6,20	39,7
170	28,8	66,3	4,9	64,0	6,30	40,0
180	28,9	66,7	4,3	64,2	6,20	40,0

4 .1.21. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 5 bar e 15 A:

A tabela 26 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 5 bar de pressão, 80 °C de temperatura e, 15 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 20 em 20 minutos, devido à dificuldade de estabilização de alguns valores registados. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 26: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 80 °C, 5 bar e 15 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V (v)
0,00	15,6	69,5	14,9	71,5	9,50	45,2
20,0	16,3	69,2	14,5	73,8	9,10	44,8
40,0	15,4	70,0	14,6	66,1	10,1	44,5
60,0	23,0	63,3	13,6	94,7	7,80	49,4
80,0	23,9	62,3	13,8	77,8	9,40	48,7
100	25,6	62,4	12,0	76,6	9,60	49,0
120	22,7	64,6	12,7	84,0	8,80	49,3
140	20,8	66,0	13,2	79,9	9,30	49,5
160	20,0	67,2	12,8	83,8	8,80	49,1
180	24,4	63,3	12,3	82,6	8,90	49,2

4 .1.22. Ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 5 bar e 15 A:

A tabela 27 apresenta os resultados experimentais obtidos nos ensaios de produção de gás de síntese, por co-eletrólise da água, a 5 bar de pressão, 85 °C de temperatura e, 15 A de intensidade de corrente elétrica, ao longo do tempo de ensaio (3 h), com leituras registadas de 10 em 10 minutos. Para cada intervalo de tempo, foram registadas as composições volumétricas do gás obtido, em CO₂, H₂ e O₂, o caudal de gás volumétrico total (F), a energia específica consumida (Ec) e, a voltagem correspondente (V).

Tabela 27: Registo dos ensaios da influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese a 85 °C, 5 bar e 15 A.

Tempo (min)	CO₂ (%)	H₂ (%)	O₂ (%)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	V (v)
0,00	23,4	66,5	10,1	92,2	7,20	44,1
10,0	25,1	65,3	9,6	109,4	6,10	44,4
20,0	25,8	64,6	9,6	101,2	6,50	44,1
30,0	26,5	64,1	9,3	96,3	6,90	44,1
40,0	26,5	63,7	9,8	104,1	6,30	43,9
50,0	26,7	63,5	9,8	106,1	6,20	44,0
60,0	26,4	63,8	9,8	93,9	7,00	43,9
70,0	26,7	63,7	9,6	97,3	6,80	44,0
80,0	26,7	63,9	9,4	102,2	6,50	44,3
90,0	27,1	63,7	9,2	96,7	6,90	44,7
100	25,7	64,7	9,6	96,5	6,80	44,0
110	26,8	63,6	9,6	89,6	7,40	44,2
120	26,9	63,6	9,5	97,4	6,80	44,2
130	26,2	64,9	8,8	104,0	6,40	44,7
140	26,7	63,5	9,7	100,8	6,60	44,2
150	25,6	64,9	9,5	98,9	6,70	44,2
160	25,1	65,5	9,4	96,1	6,80	43,8
170	24,3	65,7	10,0	94,1	7,10	44,5
180	24,1	65,7	10,2	94,3	7,10	44,7

4.2. Tratamento dos resultados obtidos

Neste subcapítulo, irão ser tratados os resultados experimentais obtidos nos ensaios efetuados e, divididos em seções diferentes, dependendo da finalidade dos testes executados, os quais serão objeto de considerações. Antes de cada tabela e, da respetiva análise, cada seção relatará os cálculos feitos a partir dos resultados mostrados anteriormente, a fim de obter algumas conclusões relevantes para o processo.

4.2.1. Tratamento dos resultados da secção 1:

Em relação à eletrólise alcalina da água, o caudal de gás de síntese produzido foi calculado da seguinte forma:

$$F = \frac{\text{Vol}}{t} \quad (\text{eq. 13})$$

onde, F corresponde ao caudal volumétrico [L/h], Vol é o volume [L] medido de gases na proveta e t, o tempo [h] que demorou esse volume a ser percorrido obtido. Para converter o caudal em caudal por célula (F/cel [L/h.cel]) foi apenas necessário fazer o seguinte cálculo:

$$F/ \text{ Cel} = \frac{F}{\text{n}^\circ \text{ de célula}} \quad (\text{eq. 14})$$

Em que o número de célula é igual a 12. Sendo assim, o caudal por célula é importante de ser calculado, para perceber melhor o desempenho dos vários elétrodos no eletrolisador. Outro parâmetro importante calculado, foi a energia específica consumida (E_c) [Wh/L] no processo, calculada a partir da seguinte expressão:

$$E_c = \frac{I \cdot V}{F} \quad (\text{eq. 15})$$

no qual, I corresponde à intensidade de corrente elétrica aplicada na fonte de alimentação, expressa em Ampere[A] e, V a tensão medida no eletrolisador, medido em Volt [V].

Como referido anteriormente, inicialmente efetuaram-se ensaios utilizando o eletrólito de NaOH com 0,4 M de concentração, para perceber o comportamento do eletrolisador, tendo sido variados diversos parâmetros operacionais, tais como, a intensidade de corrente elétrica aplicada no processo, a temperatura e, a pressão. Os intervalos considerados foram de 1-5 bares de pressão e, temperaturas entre os 60 – 85 °C. Os gráficos seguintes permitem visualizar melhor, o efeito dos parâmetros operacionais descritos anteriormente, na performance do eletrolisador.

A figura 28 mostra o comportamento da intensidade da corrente com a tensão por célula, para pressões de 1 bar e 2 bar. Da sua análise, verifica-se que, à medida que a intensidade de corrente aplicada aumenta, a tensão por célula também aumenta, tendendo para 5 V, a 15 A e a 20 A, para pressões de 1 e 2 bar, respetivamente.

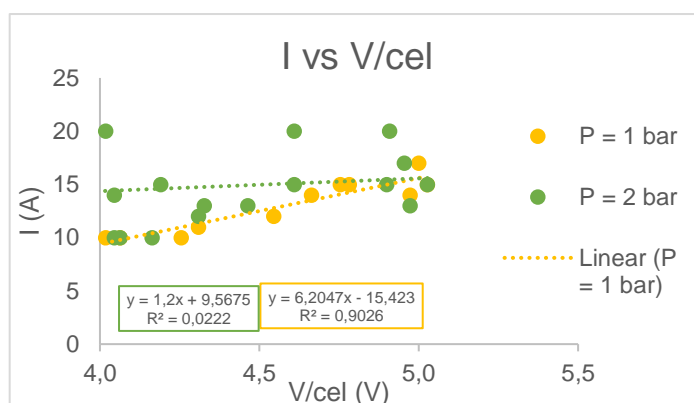


Figura 28: Comportamento da intensidade de corrente no estudo da tensão por célula aplicada ao processo, a 1-2 bar.

Verifica-se ainda que, não ocorreu significativas alterações no parâmetro da tensão por célula, com o aumento da pressão. Por consequência a esta situação, deu-se continuidade com estes ensaios, aumentando as pressões até 5bar, para verificar se ocorreria significativas mudanças na tensão por célula, tendo se verificado uma oscilação nos seus valores, mas, cujo máximo obtido foi de 4,7 V a 20 A e 5 bar, dentro do intervalo anteriormente obtido. Conclui-se que, aumentando a pressão até 5 bar e, para um máximo de 20 A, a tensão máxima obtida por célula foi de, aproximadamente, 5 V.

Na figura 29 estão representadas as variações do caudal por célula no processo eletroquímico, para as diversas intensidades de corrente (A) e, tensões por célula (B), aplicadas para 1 e 2 bar. Verifica-se que, em (A), à medida que a intensidade da corrente aplicada aumenta, o caudal por célula também aumenta, tendendo para

16.1 L/h a 1 bar e 15 A e, 17.0 L/h a 2 bar e 20 A. Em **(B)**, à medida que a tensão por célula aumenta, verifica-se que, o caudal por célula também aumenta, tendendo para 16,1 L/h a 5 V, o máximo que se obteve para 1 bar e, 17.0 L/h a 5 V, o máximo que se obteve para 2 bar.

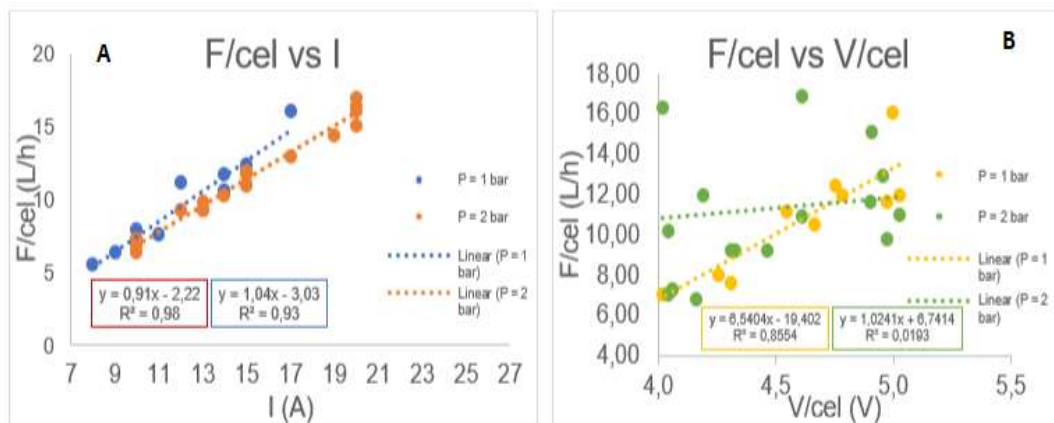


Figura 29: Comportamento da intensidade da corrente (A) e da tensão por célula (B), sobre o caudal por célula, a 1 e 2 bar.

Na figura 30 estão representadas as variações do caudal por célula no eletrolisador, para as diversas intensidades de corrente **(C)** e, tensões por célula **(D)**, a diferentes temperaturas aplicadas, estudadas para pressões de 1 a 2 bar, sendo que as temperaturas apresentam uma grande influência na variação do caudal por célula.

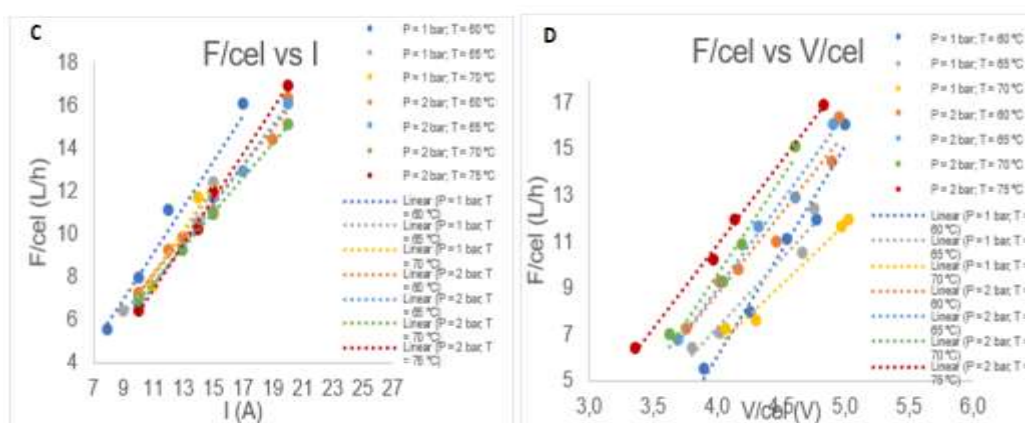


Figura 30: Comportamento da intensidade de corrente e da temperatura (C) e, da tensão por célula e temperatura, aplicada no eletrolisador (D), no caudal de gás obtido, por célula, a 1 e 2 bar.

Deste modo, na figura 35 pode-se verificar que, em (C), a 1 bar, se reportava uma grande instabilidade do sistema, em que, à temperatura de 60 °C e, a 15 A, o máximo obtido de caudal foi de 12,0 L/h, enquanto, a 65 °C e 15 A, obteve-se um caudal máximo de 12,47 L/h. Apenas ocorreu uma subida de 0,47 L/h de caudal, a qual não é muito significativa. No entanto, à temperatura de 70 °C e 15 A, esperava-se uma subida do caudal, o que não aconteceu, tendo ocorrido uma ligeira diminuição, obtendo-se a 15 A, um caudal por célula de 12,0 L/h, igual ao de 60 °C.

A 2 bar, ainda em (C), pode-se verificar que, à temperatura de 60 °C e 15 A, o máximo obtido de caudal por célula, foi de 11,9 L/h e, a 65 °C e 15 A, obteve-se um caudal máximo por célula, de 11,7 L/h, constatando-se

uma diminuição de 0,26 L/h. Observou também um abaixamento do caudal por célula, á 70 °C e 75 °C, ambos a 15 A, obtendo-se, respetivamente, 10,9 L/h e 12,0 L/h.

Na imagem (D), podem-se observar as variações do caudal por célula (F/cél.) no processo eletroquímico, para as diversas tensões por célula (V/cel.), em que, tanto a 1 bar como a 2 bar, à medida que a tensão aplicada aumentava, o caudal por célula também tende a aumentar. Pode-se verificar que houve uma instabilidade do sistema, no que diz respeito a temperatura, em que, para temperaturas mais baixas (60 °C) obtiveram-se maiores caudais de gás.

Na figura 31, representam-se as variações da intensidade de corrente, temperaturas de ensaio, no processo, para as diversas tensões por célula aplicadas, estudadas às pressões de 1-2 bar.

Pela análise desta figura, verifica-se que, à medida que a tensão por célula aplicada aumenta, a intensidade de corrente também aumenta, podendo observar um comportamento oscilatório nas várias temperaturas estudadas. Mas, tal como anteriormente, aqui ainda se observa um sistema muito instável, em que, com uma tensão por célula de 5 V, a 60°C e 1 bar, apresenta uma intensidade de corrente de 17 A e, à mesma pressão, mas à temperatura de 70 °C, apresentava uma intensidade de corrente de 15 A.

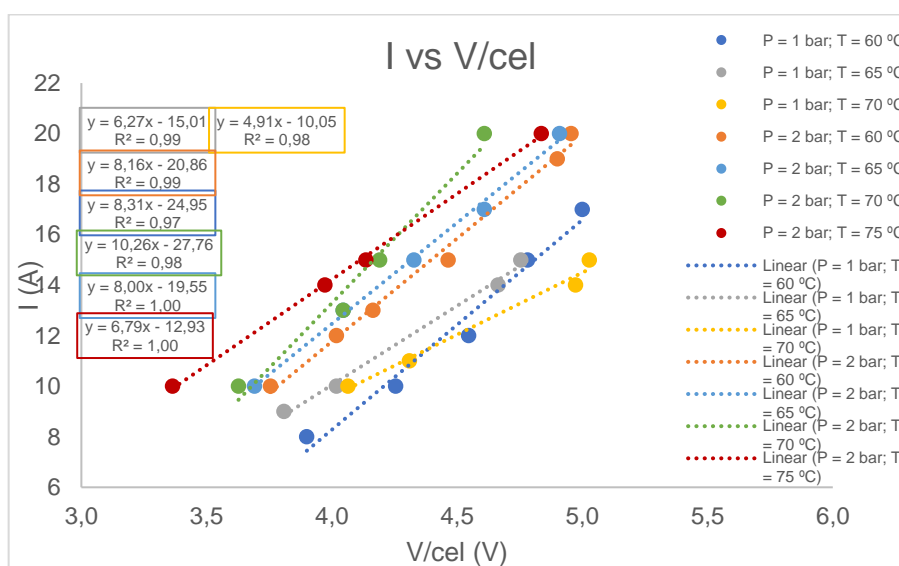


Figura 31: Influência da intensidade de corrente e da temperatura de ensaio no estudo da tensão por célula aplicada no processo a 1-2 bar.

À pressão de 2 bar, a 60°C e a 5 V, verificou-se igualmente, uma intensidade de corrente elétrica de 20 A, sendo que, para as temperaturas de 65 a 75 °C, não se conseguiu fixar a voltagem nos 5 V, para uma melhor comparação dos resultados, tendo-se conseguido 4.8-4.9 V. Acredita-se que o sistema se apresentava desta maneira, devido a certos equipamentos do protótipo que precisavam de serem substituídos, tendo-se obtido resultados mais estáveis, após a substituição desses componentes (p. ex., tubagens e bomba de circulação do eletrólito).

Posteriormente, fizeram-se vários ensaios de forma a encontrar condições mais favoráveis, para o funcionamento do eletrolisador e, que influência teria essas condições na produção do gás de síntese, em particular, a concentração de NaOH. Deste modo, os ensaios seguintes foram realizados com o eletrólito referido, a 0.4 M,

sendo que, a recolha dos resultados experimentais foi efetuada em intervalos de 10 em 10 min, com duração total de 3 h.

Relativamente aos ensaios relativos à influência dos vários parâmetros na produção de gás de síntese, destacam-se os gráficos das figuras 32 a 34. Na figura 32 e 33, visualiza-se o perfil de composições volumétricas dos gases obtidos, em função do tempo, a 3 bar, 10 A e, 80 °C (a), 85 °C (b) e, a 15 A e temperaturas de 80 °C (c) e 85 °C (d).

Na figura 32, pode-se constatar que, ao longo do tempo, em a), a 20 % de CO₂, ainda se verifica uma forte presença de O₂, obtendo-se o máximo de 13,6 %, enquanto o H₂ apresenta-se com valores pouco oscilantes, muito equilibrado em intervalos de 66,3-68,2 %. Já em b), devido ao aumento da temperatura, constata-se uma melhoria na produção de gás de síntese no processo da eletrólise da água em relação ao anterior, atingindo um máximo de 25,3 % de CO₂, 76 % de H₂ e, um teor de O₂ de 10 %.

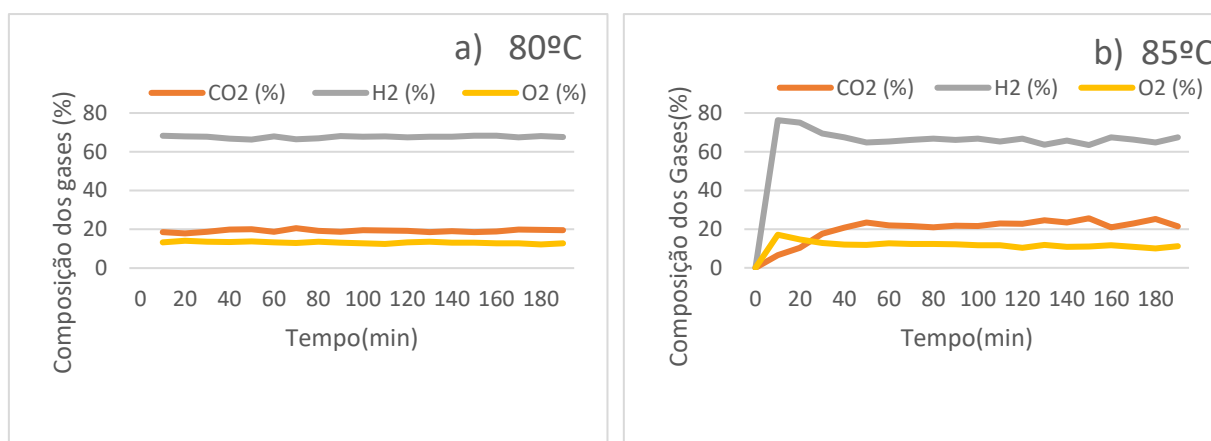


Figura 32: Comportamento dos gases produzidos vs. tempo, para os ensaios realizados a: 3 bar, 10 A e 80-85 °C {a) e b)}

Nas imagens da figura 33 c) e d) verificou-se a mesma situação, com o aumento da temperatura, embora o aumento da corrente elétrica (de 10 A para 15 A) tem uma influência negativa ligeira na produção de gases, no eletrolisador, ao longo do tempo, aumentando ligeiramente, o teor de O₂, que não é desejável.

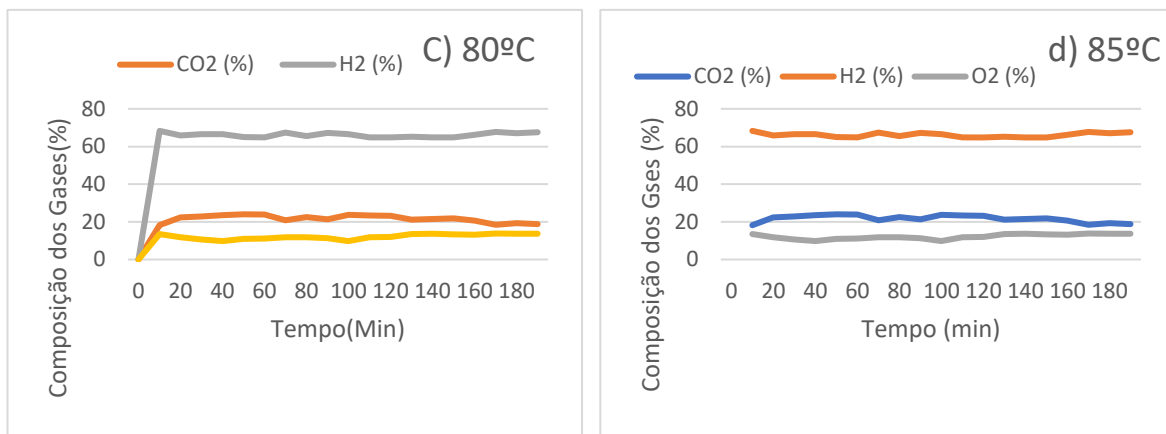


Figura 33: Comportamento dos gases produzidos ao longo do tempo, para os ensaios realizados a: 3 bar, 15 A e 80-85 °C {c) e d}).

Pode-se observar também, na figura 34 e 35, o comportamento temporal dos gases analisados, a 4 bar e 10 A, para um intervalo de temperaturas de 80 - 95 °C.

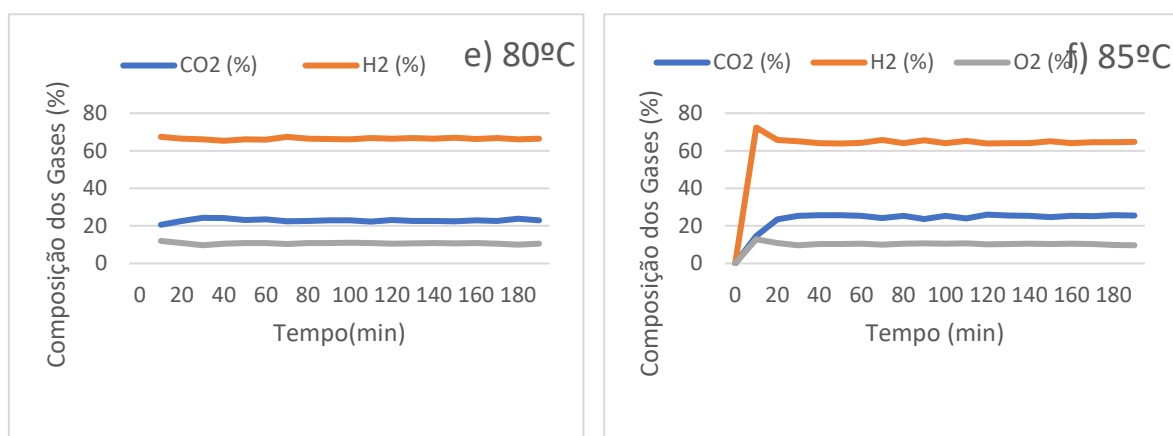


Figura 34: Comportamento dos gases produzidos ao longo do tempo, para os ensaios realizados a 4 bar, 10 A a: 80 - 85 °C {e) e f}).

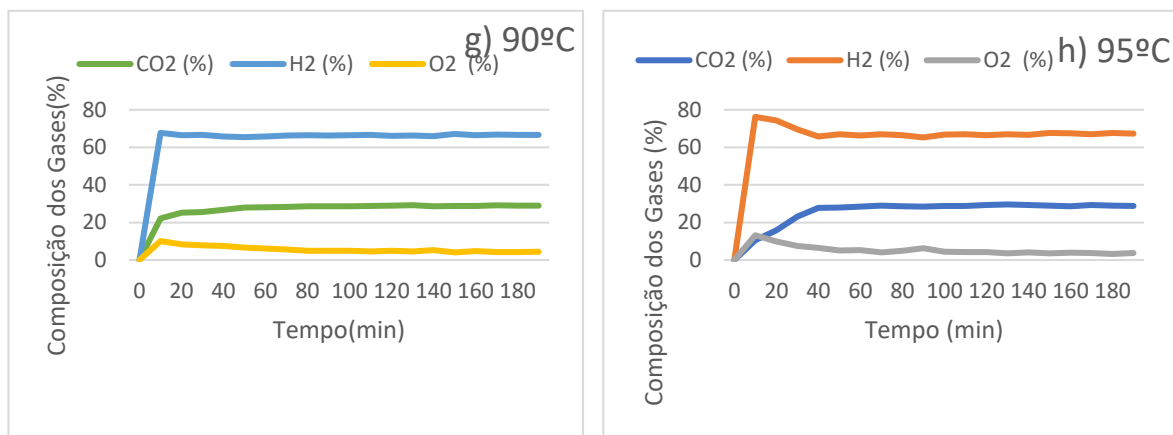


Figura 35: Comportamento dos gases produzidos ao longo do tempo, para os ensaios realizados a 4 bar, 10 A a 90- 95 °C {g) e h}).

Relativamente à figura 34, pode-se observar que, ao longo do tempo, à medida que a reação de eletrólise da água ocorre, verifica-se um elevado aumento de produção de gás de síntese, devido ao aumento da pressão,

nomeadamente, a 4 bar, reduzindo-se o teor de O_2 . A esta pressão, obtiveram-se valores muito satisfatórias, sendo que, na imagem h) na Figura 35, a 4 bar, 10 A e, uma temperatura de 95 °C, registou-se um máximo de 76,2% de H_2 e, um teor de O_2 de 3,3 %. Desta análise, conclui-se que, com a redução do teor de oxigénio, a reação de oxidação no ânodo é favorecida, para um aumento do teor de CO_2 . Maior pressão, significa, maior teor de CO_2 e, conseqüentemente, menor composição de O_2 .

A figura 36 corresponde à continuação da figura 35, sendo que, aqui também se verificam estudos apenas a 4 bar, mas com temperaturas acima dos 95 °C, para 10 A e, com intensidades de corrente elétrica entre 10 e 15 A.

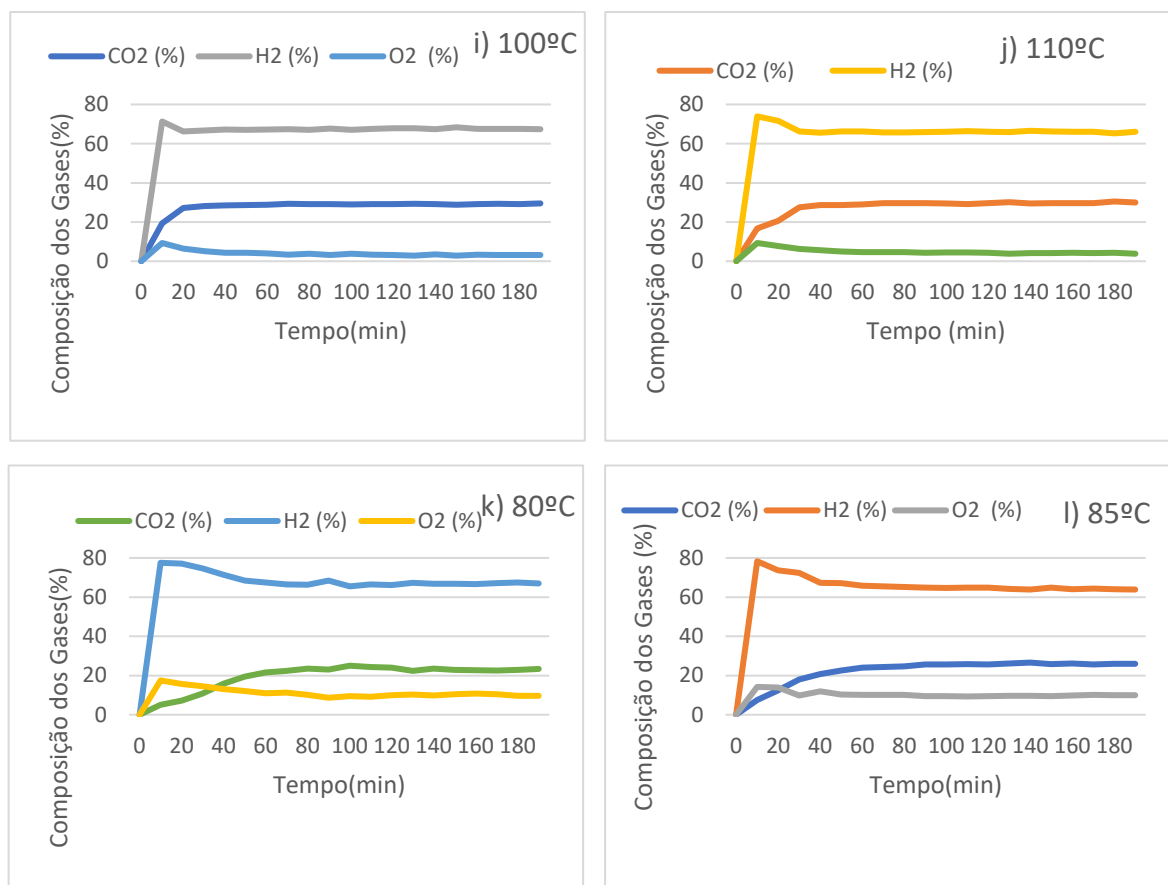


Figura 36: Comportamento dos gases produzidos ao longo do tempo, para os ensaios realizados a: 4 bar, 10 A de 100-110 °C (i e j)); 4 bar, 15 A, de 80- 85 °C (k) e l)).

Na figura 36, podemos verificar que, nas imagens i) e j), a tendência da produção do gás de síntese mantém-se estável a partir dos 20 minutos de operação, com a estabilização das concentrações dos gases obtidos e analisados, ao longo do tempo.

A partir dos 20 minutos, sensivelmente, atinge-se o estado estacionário. A temperatura também influenciou de uma forma positiva, registando-se a 100 °C, um máximo de 29,5 % de CO_2 , 71,3 % de H_2 e, um teor de O_2 de 2,8 %, que foi, até agora, o melhor resultado obtido, devido ao mínimo de oxigénio produzido (máxima conversão). Na imagem j), a 110 °C, obteve-se 30,5 % de CO_2 , 73,9 % de H_2 e um consumo de O_2 de 3,9 %. No caso de 4 bar e 15 A (imagem k), não se verificou uma maior produção de gás de síntese em relação aos resultados anteriores, mas isto por influência do aumento da intensidade de corrente, obtendo-se um máximo

de 25 % de CO₂, 77,5 % de H₂ e 8,6 % de O₂. Na imagem l), a tendência registada correspondeu ao aumento da produção de gás de síntese ao longo do tempo, devido ao aumento da temperatura, de 80 °C para 85 °C, no qual se registou 26,6 % de CO₂, 78,3 % de H₂ e 9,3 % de O₂.

Nos gráficos abaixo da figura 37, pode-se verificar o estudo feito da composição do gás obtido ao longo do tempo, em diversas condições operatórias. Na imagem m), os resultados obtidos correspondem a 4 bar, 10 A e 105 °C, enquanto, nas imagens n), o) e p), correspondem todos a 5 bar, 10 A, mas com temperaturas diferentes de 80, 85 e 90 °C respetivamente.

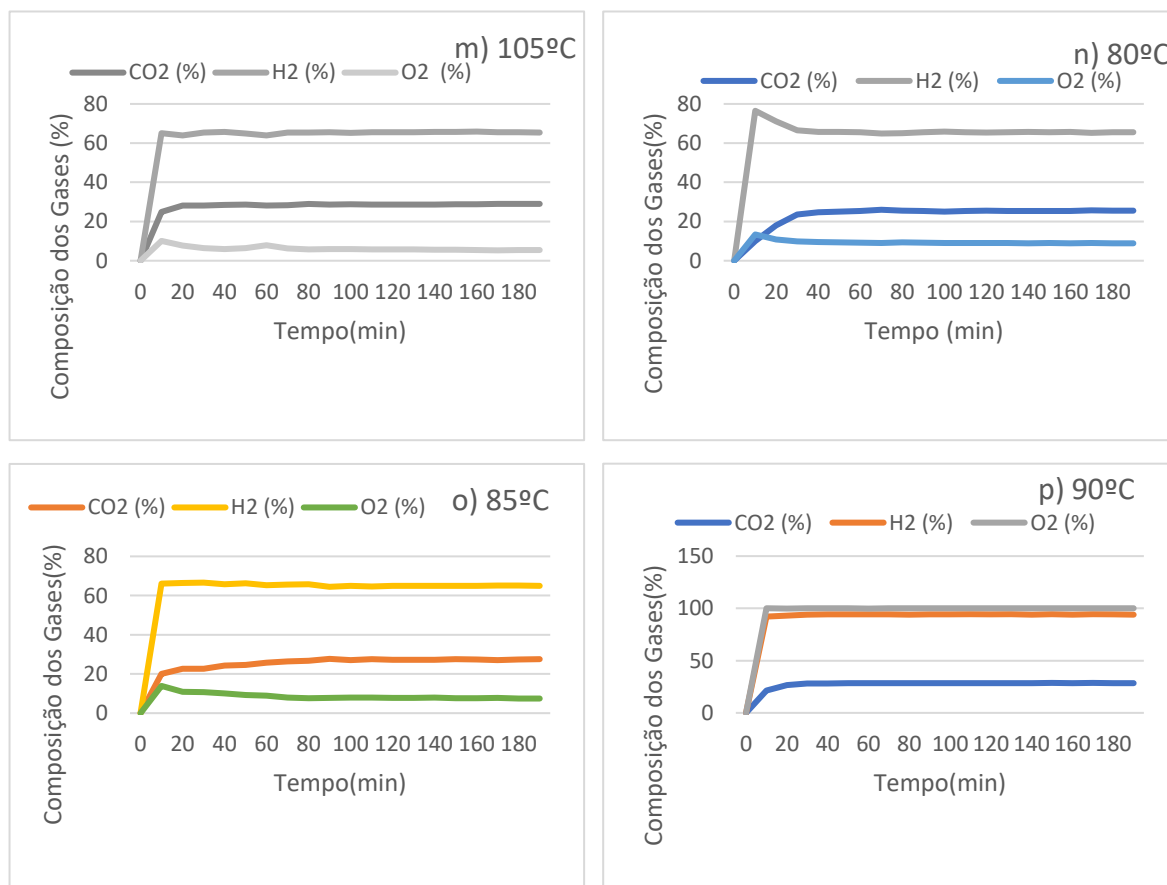


Figura 37: Comportamento dos gases produzidos ao longo do tempo, para os ensaios realizados a: 4 bar, 10 A e 105 °C m); 5 bar, 10 A e 80, 85 e 90 °C {n), o) e p)}.

Assim, pode observar-se uma grande diferença entre os resultados obtidos a 4 bar, com os obtidos a 5 bar, sendo que, a 4 bar, a tendência da produção do CO₂ ao longo do tempo é aumentar, mas tendo-se constatado uma baixa produção do H₂ em relação aos outros ensaios à mesma pressão (ver Figura 39) e, conseqüentemente, verificou-se um menor teor de O₂. Em relação a todos os resultados obtidos a 5 bar, a tendência da produção dos gases é reduzir-se ao longo do tempo, sendo que o máximo verificado é na imagem p), a elevadas temperaturas (90 °C), com valores obtidos de 28,5 % de CO₂; 70,6 % de H₂ e um teor máximo de 5,6 % de O₂.

Mesmo após os ensaios anteriores, continuaram-se a efetuar ensaios a 5 bar, 10 e 15 A, mas já a elevadas temperaturas, para verificar a tendência da produção de gás de síntese no processo da eletrólise da água ao longo do tempo. Deste modo, podem-se analisar graficamente os resultados obtidos na figura 41.

Na Figura 38 verifica-se que, comparando as imagens q) e r) com as imagens s) e t), a tendência de produção de gás de síntese é maior ao longo do aumento do tempo, tendo em conta que, a intensidade de corrente é menor, em relação as imagens s) e t). Ou seja, a tendência da produção de CO₂ é aumentar com o aumento da temperatura (100 °C), com um valor máximo de aproximadamente 28,9 %, 66,8 % de H₂ e, um teor máximo de O₂ de 4,3 %.

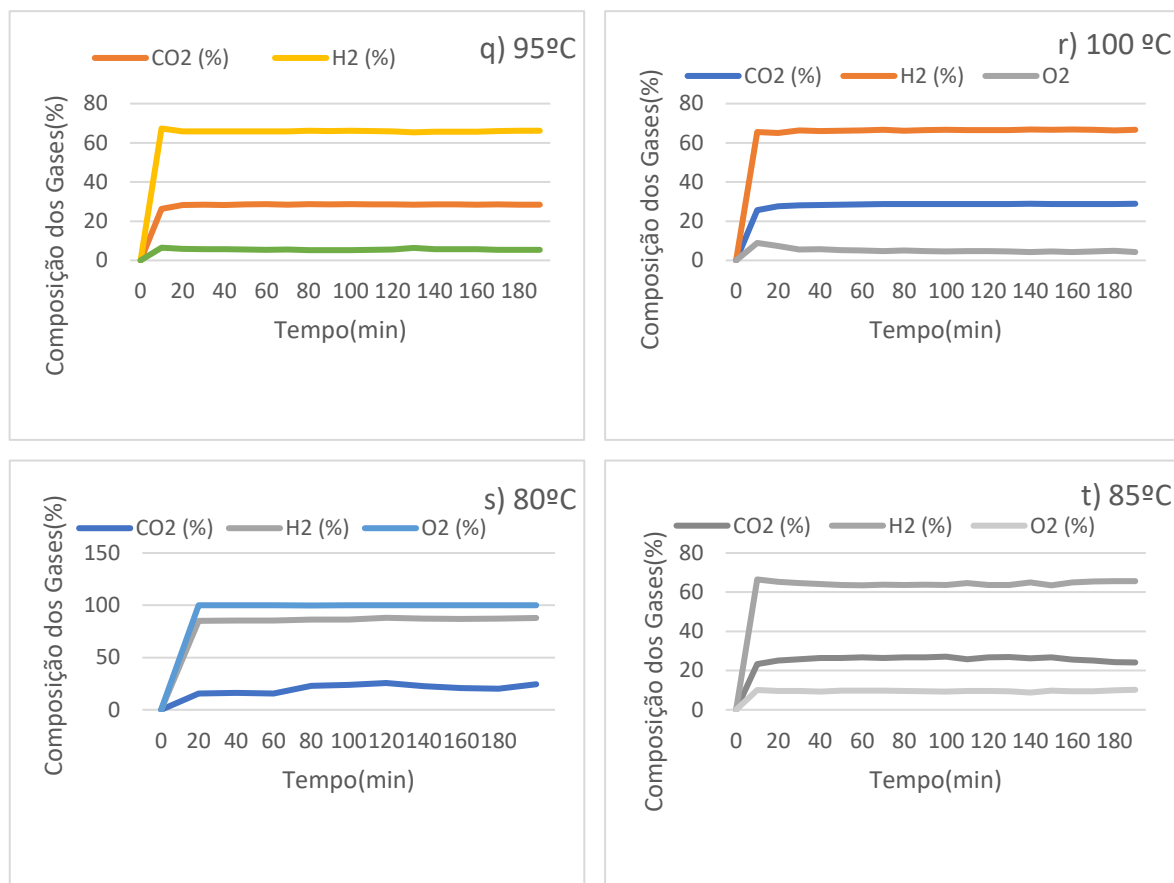


Figura 38: Comportamento dos gases produzidos ao longo do tempo, para os ensaios realizados a: 5 bar, 10 A e, de 95-100 °C {q) e r)}; 5 bar, 15 A e, de 80- 85 °C {s) e t)}.

Podemos observar de uma forma simplista e resumida, a tabela 28 que permite fazer uma análise geral dos vários gases obtidos nos ensaios efetuados no eletrolisador. Para simplificar a representação gráfica dos diferentes ensaios e, uma vez que eles foram reproduzidos várias vezes para cada temperatura, a sistematização desses dados é apresentada, nas figuras seguintes. Pode-se observar graficamente, o comportamento do teor de dióxido de carbono no gás produzido ao longo do aumento da temperatura (T), pressão (P) e intensidade de corrente elétrica (I), na figura 37.

Este gráfico mostra a percentagem de CO₂ a várias temperaturas fixas e, a pressões de 3-5 bar, ou seja, é uma comparação de todas as temperaturas analisadas nos vários ensaios efetuados. A maioria destes mostra uma percentagem de CO em torno de 1 % e, alguns deles, abaixo desse mesmo valor, razão pela qual apenas a percentagem de CO₂ é mostrada. Como a produção de combustíveis sintéticos (p. ex., metano) requer como reagentes mais importantes, o CO₂ e o H₂, a existência de CO não apresenta um problema, pelo contrário, é até preferível.

Deste modo, na figura 37 pode-se verificar que, à medida que a temperatura aumenta, a reação de eletrólise decorre e, a percentagem de CO₂ obtido também aumenta. Mas, no sentido contrário, em termos da pressão, pode-se dizer que, se obtém maior percentagem de CO₂ a pressões baixas e elevadas temperaturas.

Assim sendo, pode-se verificar que, o máximo de teor volumétrico de CO₂ obtido foi de 30 %, para 110 °C, 4 bar e 10 A, enquanto que, o mínimo obtido foi de 19,6 % de CO₂, a 80 °C, 3 bar e 10 A.

Tabela 28: Tabela resumo dos ensaios realizados na otimização do eletrolisador.

Ensaio	P (bar)	T (°C)	V (V)	I (A)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	H₂ (%)	CO₂ (%)	O₂ (%)
1	3,00	80,0	40,3	10,0	59,6	6,80	67,6	19,6	12,8
2	3,00	85,0	39,6	10,0	49,1	8,10	67,5	21,4	11,1
3	4,00	80,0	40,3	10,0	53,3	7,60	66,4	22,9	10,6
4	4,00	85,0	40,3	10,0	53,5	7,50	64,8	25,5	9,7
5	4,00	90,0	37,4	10,0	74,0	5,10	66,6	29,0	4,4
6	4,00	95,0	36,9	10,0	72,4	5,10	67,3	28,8	3,8
7	4,00	100	36,9	10,0	66,2	5,60	67,4	29,5	3,1
8	4,00	105	42,3	10,0	63,8	6,60	65,4	29,0	5,5
9	4,00	110	34,8	10,0	58,5	6,00	66,1	30,0	3,9
10	5,00	80,0	39,3	10,0	65,1	6,00	65,5	25,6	8,9
11	5,00	85,0	39,3	10,0	56,5	7,00	65,0	27,5	7,5
12	5,00	90,0	39,7	10,0	62,2	6,40	65,7	28,4	6,0
13	5,00	95,0	38,5	10,0	60,6	6,30	66,1	28,5	5,4
14	5,00	100	40,0	10,0	64,2	6,20	66,7	28,9	4,3
15	3,00	80,0	39,6	15,0	81,9	7,20	67,6	18,7	13,7
16	3,00	85,0	39,6	15,0	81,0	7,30	67,3	20,5	12,2
17	4,00	80,0	46,7	15,0	101,4	6,90	67,0	23,3	9,7
18	4,00	85,0	44,2	15,0	106,0	6,30	63,9	26,0	10,0
19	5,00	80,0	49,2	15,0	82,6	8,90	63,3	24,4	12,3
20	5,00	85,0	44,7	15,0	96,7	6,90	63,7	27,1	9,2

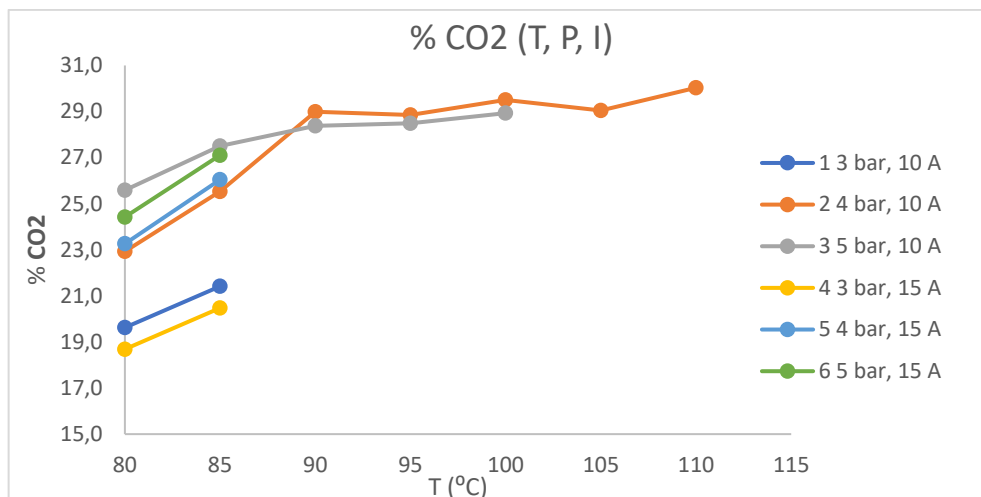


Figura 39: Comportamento do teor de dióxido de carbono no gás produzido ao longo de várias temperaturas de ensaio estudadas, num intervalo de 10-15 A e, 1-5 bar.

Constata-se que, o CO₂ não aumenta de forma contínua com o aumento da pressão, atingindo-se um máximo a 4 bar relativos, chegando-se a um ponto tal, em que, a pressões elevadas e intensidades da corrente elevadas, constata-se uma diminuição da produção do CO₂.

É importante referir, que o máximo que se poderia aqui obter de CO₂ é, de 30 %, devido as limitações do próprio analisador portátil de gases. Tendo em conta esta situação, a temperatura de ensaio também não poderá ultrapassar certos valores, pois tem de se ter em atenção o ponto de ebulição da solução aquosa de eletrólito (NaOH), o qual, para além da intensidade de corrente diminuir com a ausência de solução aquosa, conduzir-se-ia a uma mistura de gases produzidos com significativa água no estado vapor, diminuindo o teor dos mesmos, o que não é desejável para o processo catalítico a jusante do eletrolisador.

Na figura 38, pode-se verificar a representação gráfica, da análise do teor de oxigénio em relação às várias temperaturas (T) estudadas no processo, pressão (P) e, intensidade de corrente elétrica (I).

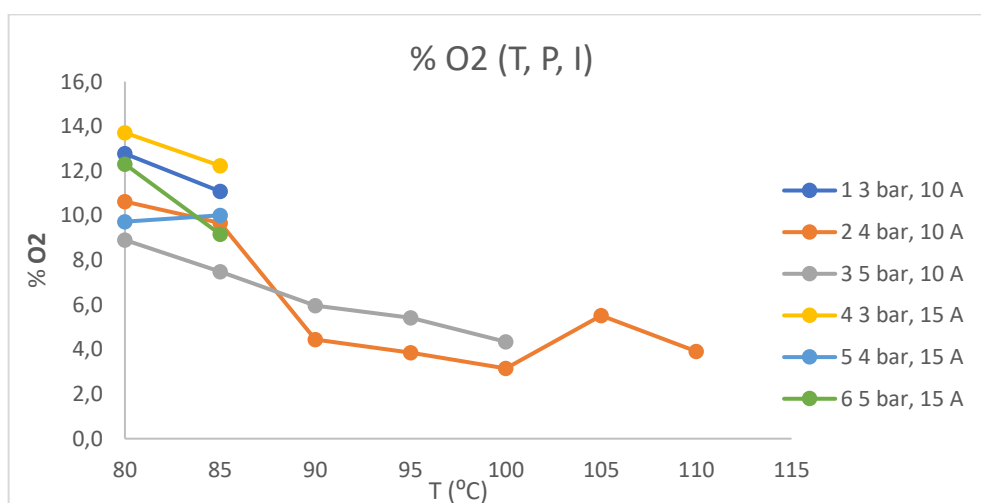


Figura 40: Comportamento do teor de oxigénio no gás de síntese produzido ao longo de várias temperaturas de ensaio estudadas num intervalo de 3-5 bar e, 10-15 A.

O gráfico da figura 40 mostra a percentagem de O₂ presente na corrente gasosa de saída, a temperaturas aplicadas ao processo e, a pressões de 3-5 bar, correspondendo a uma comparação de todas as temperaturas analisadas nos vários ensaios efetuados. Deste modo, pode-se verificar que, quanto maior for a temperatura, maior também será o consumo de oxigénio, ou seja, à medida que o processo vai ocorrendo a elevadas temperaturas, maior é o consumo de oxigénio, e conseqüentemente, menor será a sua concentração no gás de síntese obtido, permitindo aumentar percentualmente, o teor de CO₂. Constatou-se ainda que, o máximo de consumo de oxigénio registado (menor teor) ocorreu nos testes realizados a 4-5 bares e, a 10 A, entre 100-110 °C e, o mínimo de consumo (maior teor) deu-se á pressão de 3 bar, a 10 e 15 A, de 80 a 85 °C.

Também é interessante, comparar a tendência de consumo da energia específica consumida. Assim sendo, na figura 41, pode-se observar graficamente, o comportamento do consumo dessa energia durante a produção de gás de síntese, no eletrolisador, em função do aumento da temperatura (T), pressão (P) e, intensidade de corrente elétrica (I).

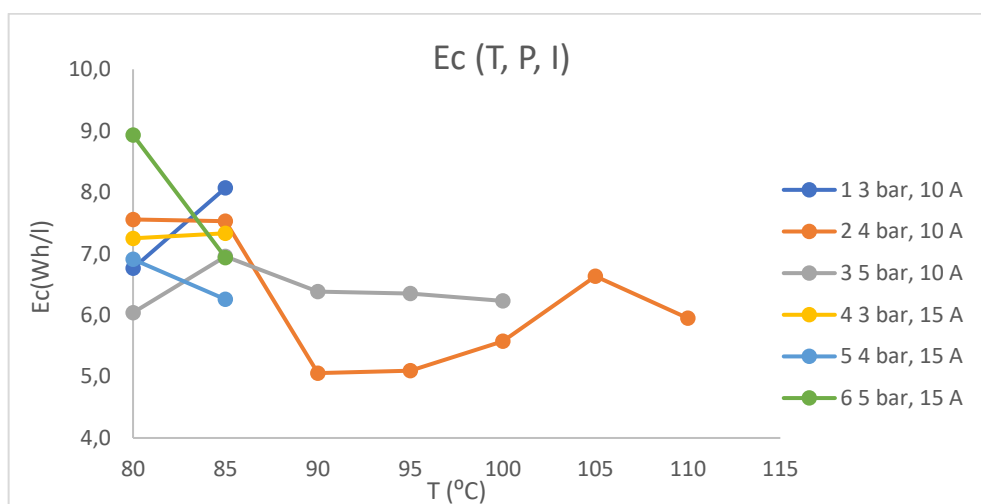


Figura 41: Comportamento da energia específica consumida no eletrolisador, em função da temperatura aplicada no processo, ao fim de 3 h, a várias pressões, a 10 e 15 A.

Estudando estes resultados, pode-se observar que, na figura 41, os dados existentes não nos permitem chegar á uma conclusão sobre a influência das várias variáveis em relação à energia consumida. No entanto há uma ligeira tendência que parece indicar uma dependência entre intensidades de corrente elétrica mais baixas e, menor energia específica consumida.

Na figura 42, pode-se verificar a representação gráfica relativa ao perfil da percentagem volumétrica de dióxido de carbono com relação à várias pressões aplicadas no processo.

Neste gráfico, mostra-se, tal como nos anteriores, a tendência do aumento da percentagem de CO₂ com o aumento da pressão. Sendo que se registaram maiores percentagens de CO₂ á 85 °C e de 10 – 15 A com valores de 27,1 % e 26,9 % respetivamente, isto é, a maior pressão (5 bar).

Por outro lado, no que diz respeito à análise do teor de oxigénio em função das várias pressões aplicadas ao processo, podemos visualizar este comportamento no gráfico da figura 46.

O gráfico da Figura 43 representa o consumo de oxigénio com a pressão a temperaturas fixas de 80 e 85 °C e, intensidades de corrente elétrica igualmente fixas de 10 e 15 A. Pode-se verificar que, quanto maior for a pressão, maior também é o consumo de oxigénio (menor teor nos gases produzidos). Deste modo, o mínimo de consumo de oxigénio registado implicou um teor de 7,5% no gás de síntese, a uma pressão de 5 bar e, o máximo consumo de oxigénio registado implicou um teor de 13,7 %, a 3 bar na corrente gasosa obtida.

Por fim, pode-se verificar a tendência de consumo de energia específica em relação à variação de pressão, na figura 42.

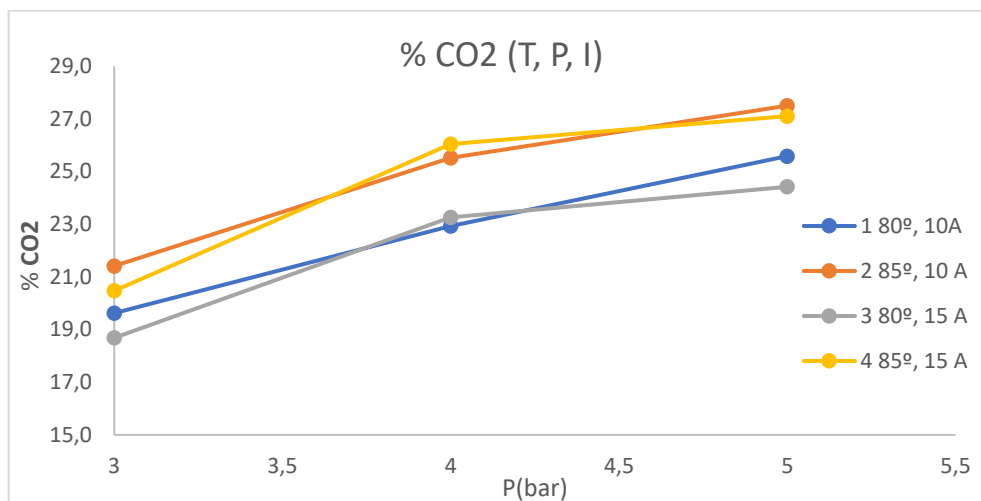


Figura 42: Comportamento da percentagem de dióxido de carbono no gás produzido em função das várias pressões aplicadas, num intervalo de 10-15 A, 80 e 85 °C.

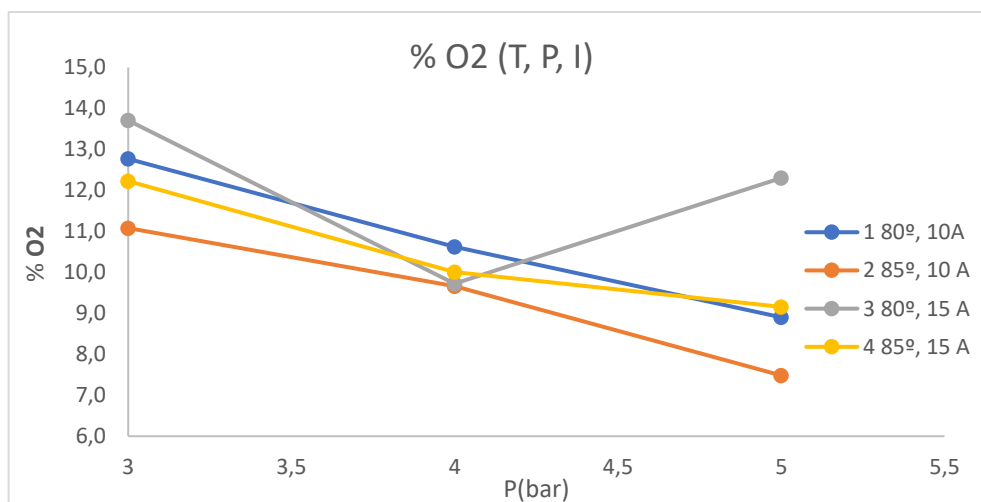


Figura 43: Comportamento da percentagem do oxigénio no gás produzido em função das várias pressões aplicadas ao processo, durante 3h, num intervalo de 10-15 A, 80 e 85 °C.

Nesse ponto, também é importante salientar que, os dados existentes não nos permitem chegar a uma conclusão bem definida sobre a influência das várias variáveis operatórias sobre o consumo de energia específica. No entanto, percebe-se uma ligeira tendência que parece indicar uma dependência entre pressões mais baixas e, menor energia específica consumida na eletrólise.

Tal como referido anteriormente, realizaram-se ensaios para verificar a degradação do eletrólito após a sua utilização nos testes referidos. Deste modo, pode-se verificar graficamente, a degradação do eletrólito após o seu uso durante a co-eletrólise da água, na figura 43.

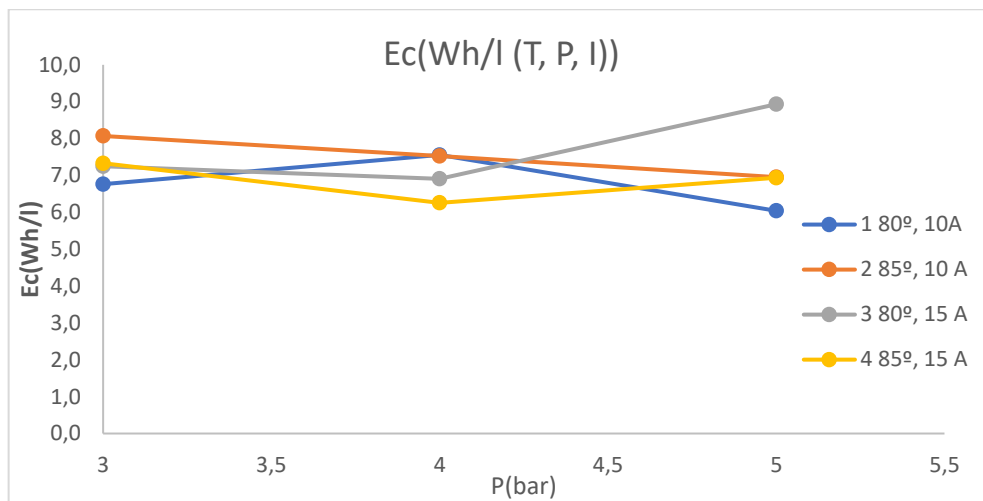


Figura 44: Influência da Intensidade da energia específica consumida no processo, em função da pressão aplicada, ao fim de 3 h, num intervalo de 10-15 A, 80 e 85 °C.

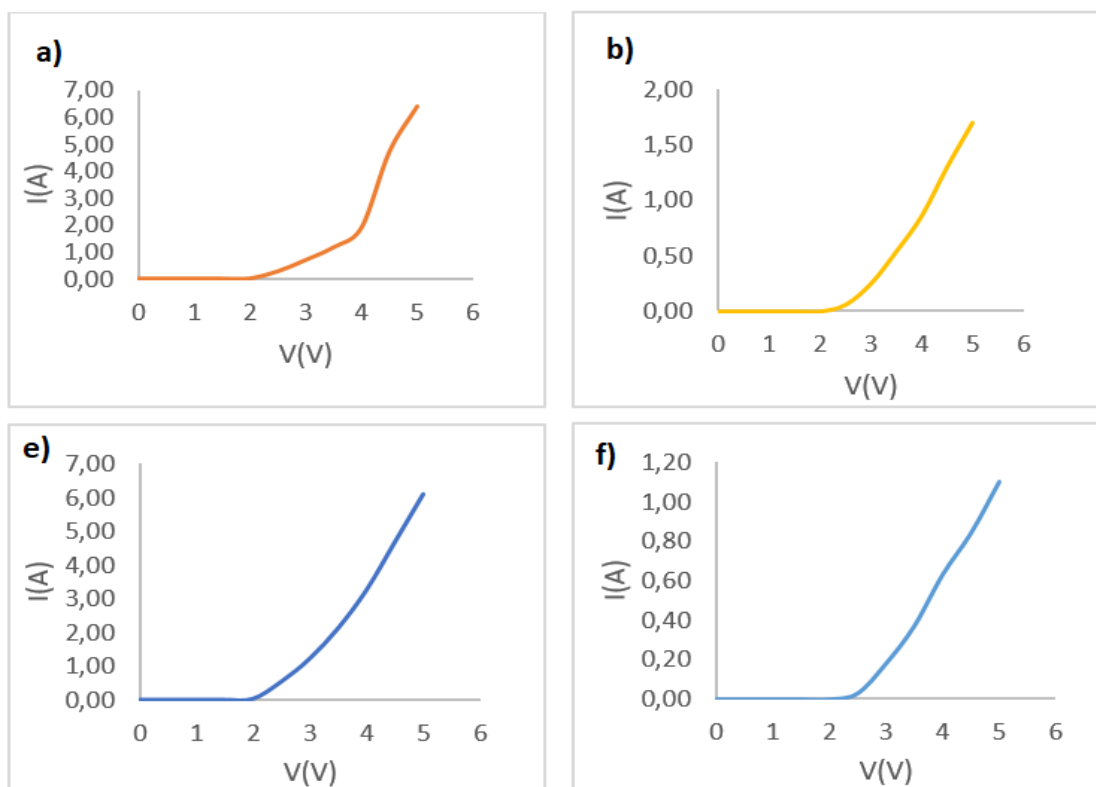


Figura 45: Caracterização do eletrólito em termos da corrente em função da tensão antes de ensaios {a) e e}); após ensaios {b) e f}).

Neste caso, em termos de determinação do pH e da condutividade elétrica do eletrólito, em todos os ensaios foram efetuadas as medições destes 2 parâmetros, antes e após os respetivos testes, verificando-se que, os mesmos, após a sua considerável utilização, diminuem de modo significativo.

Deste modo, analisando o gráfico a) em relação ao b), pode-se verificar que, na imagem b), à medida que a tensão aumenta, a intensidade de corrente elétrica diminui abruptamente, registrando-se uma redução, a 5 V, de aproximadamente 4,68 A, comparando com a imagem a). Do mesmo modo, se pode observar que, com o gráfico e) (ensaio do eletrólito antes do seu uso) em relação ao gráfico f) (teste do eletrólito após o seu uso), se constata uma diminuição, a 5 V, de aproximadamente 4,99 A.

Ora, tendo em conta estas análises dos ensaios efetuados, elaborou-se um resumo dos parâmetros e resultados considerados ótimos, que podem ser observados na tabela 29, para facilitar a sua leitura e compreensão.

Tabela 29: Quadro resumo relativo às melhores condições operatórias da co-eletrólise da água, com vista à minimização do teor de O₂ no gás de síntese produzido.

P(rel) (bar)	T (°C)	V (V)	I (A)	F (l/h)	Ec (Wh/l)	%H₂	% CO₂	% O₂
4,00	95,0	36,9	10,0	72,4	5,10	67,3	28,8	3,80

A percentagem de CO₂ é um dos valores mais altos alcançados com os ensaios realizados e, a oxidação é quase completa, neste caso, pelo fato do teor de CO ser próximo de zero (não detetado). Deste modo, como já mencionado anteriormente, os parâmetros operatórios considerados ótimos podem ser observados na Tabela 33, relativos aos ensaios realizados a 10 A, 4 bar e 95 °C, em que:

- A tensão é uma das mais baixas testadas neste trabalho, condição muito importante para a otimização do processo eletroquímico no eletrolisador, sendo este valor desejável;
- Consequentemente o consumo de energia é um dos mais baixos registados nos ensaios realizados e, o caudal é um dos melhores valores obtidos;
- A temperatura é uma das mais altas testadas, mas tal não implica constrangimentos do ponto de vista energético, atendendo a que, a reação é exotérmica e, o sistema pode alcançar essa temperatura, pelo efeito de Joule.

4.2.2. Balanço de Massa ao Eletrolisador:

Neste subcapítulo, são apresentados os exemplos de cálculos dos dados necessários à realização do balanço de massa, no eletrolisador, bem como todas, as considerações e aproximações efetuadas ao mesmo.

Como foi referido anteriormente, o balanço de massa aos componentes do processo, são feitos quando há geração e consumo, isto é, ganho ou perda por reação química. Deste modo, sendo um processo reacional, os balanços materiais foram efetuados em moles (quantidade de matéria) para cada componente que entra e sai ao sistema.

4.2.2.1. Balanço de Massa ao Carbono:

Como no processo é utilizado à grafite, para a realização do balanço global ao carbono, foi necessário utilizar a equação 33. Donde que, como significativa parte desta grafite foi convertida em CO₂, a reação é dada por:



Logo após a equação geral 33, o balanço ao carbono pode ser descrito pela seguinte equação:

$$C_{in \text{ do sistema}} = C_{n \text{ cons. (ti=tf)}} + C_{perda \text{ lixiviado}}$$

$$n_{(c) \text{ in}(t0)} = n_{(CO2) \text{ syngas}} + n_{(C) \text{ (n cons.) ficou no elétrodo}} + n_{(C) \text{ lixiviado}}$$

(eq. 16)

Entretanto, como não se possui as massas dos discos de grafite antes de terem sido instalados dentro do eletrolisador, utilizou-se a massa de 3 discos para estimar a massa inicial que, neste caso, vai servir para calcular a quantidade de grafite que entra ao sistema ($n_{(c) \text{ in}(t0)}$).

m (disco de grafite 1)	97,196	g
m (disco de grafite 2)	97,172	g
m (disco de grafite 3)	97,582	g
m (média discos de grafite)	97,317	g
N ° de Eléttodos	11	
m (entrada da grafite)	1070,483	g

Deste modo dividindo pela massa molar do carbono (12 g/mol) resulta numa quantidade de grafite de entrada ($n_{(c) \text{ in}(t0)}$) equivalente à 89,207 mol.

Tendo em conta o valor encontrado anteriormente da quantidade de grafite à entrada, foi necessário calcular as saídas do sistema. Em primeiro lugar, fez-se o cálculo da quantidade da perda de lixiviado ($n_{(C) \text{ lixiviado}}$), o qual necessitou da massa da grafite após secagem {m (grafite 1)} e, da massa de grafite acumulada na flange de baixo do eletrolisador {m (grafite 2)}.

$$\begin{aligned} m \text{ (perd. lix.)} &= m \text{ (grafite 1) (g)} + m \text{ (grafite2) (g)} \\ m \text{ (perd. lix.)} &= 49,025 \text{ (g)} + 16,670 \text{ g} \\ n \text{ (perd. lix.)} &= 5,475 \text{ mol} \quad (C1) \end{aligned}$$

De seguida, pode ser observado, em anexo, como foi obtida a massa dos discos depois dos ensaios (grafite não consumida) (m (n. consumido)), resultando num valor de 385,033 g. Este valor foi dividido pela massa molar do carbono resultando em 32,086 mol, que é equivalente à quantidade de grafite não consumida, isto é, que permaneceu no elétrodo ($n_{(C) \text{ (n cons.) ficou no elétrodo}}$).

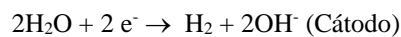
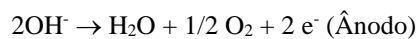
Posteriormente, dos 23 testes considerados para análise do estudo, foi possível fazer a média para determinar o valor final da quantidade de CO₂ no SYNGAS ($n_{(CO2) \text{ SYNGAS}}$), obtendo-se um valor de 49,833 mol. No final, estimou-se um valor de 1,813 mol, que se considerou porque, durante o período de aquecimento do

sistema, ocorria também a produção de CO, embora residual. Obteve-se deste modo, o balanço global completo ao carbono, como se pode verificar no cálculo abaixo (C2).

$$\begin{array}{rclcl}
 \mathbf{n(c) \text{ in}(t0)} & = & \mathbf{n (CO_2) \text{ syngas}} & + & \mathbf{n(C) (n \text{ cons.}) \text{ ficou no eletrod.}} & + & \mathbf{n(C) \text{ lixiviado}} \\
 89,207 & = & 49,833 & & 32,086 & & 5,475 \\
 \\
 89,207 & = & 87,394 & + & 1,813 \text{ (valor estimado de } n(\text{CO})) & & \\
 89,207 & = & 89,207 & & \text{mol} & & \text{(C2)}
 \end{array}$$

4.2.2.2. Balanço de Massa ao hidrogénio:

Após o balanço de massa total à grafite, efetuou-se o balanço ao hidrogénio. Deste modo, o procedimento de cálculo foi idêntico ao anterior, em que, numa primeira etapa, utilizou-se a reação correspondente ao Ânodo e ao Cátodo:



Logo após a equação geral 33, o balanço ao hidrogénio no eletrolisador, pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\mathbf{n (H_2O) \text{ eletrólito}} = \mathbf{n (H_2O) \text{ reagiu}} + \mathbf{n (H_2O) \text{ eletrólito (perdas)}} + \mathbf{n(H_2) \text{ formado}} \quad (\text{eq. 17})$$

Numa primeira fase, calculou-se a quantidade de H₂ formada, a partir dos 23 testes considerados para análise do estudo, a qual se fez a média para determinar o valor final da quantidade de H₂ que se formou (n_{(H₂) formado}), obtendo-se um valor de 146,21 mol (Anexo A4). De seguida, para o cálculo do número de moles da H₂O que reagiu no sistema (n_{(H₂O) Reagiu}), teve-se em conta alguns dos dados representados na tabela 8.

Tabela 30: Dados para o cálculo do balanço de massa ao hidrogénio.

1 purga	1,500	dm ³
Total de purgas	3,000	dm ³
Testes com eletrólito novo	5,000	
Eletrólito que sobrou no balão	382,0	cm ³
m (crivo molecular)	57,53	g
Volume da purga do sistema	1432	cm ³
Diâmetro	10,00	cm

Raio	5,000	cm
Altura (h)	9,000	cm
densidade da H ₂ O	1,000	
M (H ₂ O)	18,00	g/mol

Com estes dados, pode ser verificado a equação que nos permite calcular o número de moles da H₂O perdidas no sistema, evaporadas/condensadas e, adsorvidas.

$$n_{H_2O}(\text{perdas}) = n_{H_2O}(\text{crivo molecular}) + n_{H_2O}(\text{serpentina}) \quad (\text{eq. 18})$$

Para determinar o n.º moles de H₂O perdidas do sistema, foi necessário calcular em primeiro lugar, o volume do cilindro, sendo que, o reservatório que contém a água que sai da serpentina, é cilíndrico. Deste modo, pode-se verificar por estes cálculos, o seguinte.

$$V(\text{cilindro}) = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (\text{eq. 19})$$

$$V_{\text{cilindro}} = 706,84 \text{ cm}^3$$

$$\text{Volume total (purga)} = 4296,0 \text{ cm}^3$$

$$V(\text{teste de eletrólito}) = 10000 \text{ cm}^3$$

Vale a pena salientar que, para calcular o volume total de purga, teve-se em consideração que, uma purga ao sistema equivale a 1432,0 cm³. Considerando 3 purgas totalizadas após todos os ensaios realizados, perfaz deste modo, um volume total de purga do sistema igual a 4296,0 cm³. O valor de 10000 cm³ corresponde ao volume de eletrólito utilizado, que posteriormente foi subtraído de 382,00 cm³, valor este que corresponde ao volume sobranete, resultante da preparação inicial, isto é, o volume que não foi utilizado nos ensaios efetuados, resultando num volume efetivamente utilizado igual a 9618,0 cm³, a que corresponde, 9618,0 g e, 534,33 mol. Assim sendo, este valor de 9618,0 cm³ foi utilizado para obter o valor de n (H₂O) do eletrólito que foi efetivamente utilizado nos ensaios, como se pode verificar nos cálculos seguintes.

$$V(\text{H}_2\text{O utilizado}) = V(\text{teste de eletrólito}) - V(\text{eletrólito que sobrou no balão}) - V(\text{total da purga})$$

$$V(\text{H}_2\text{O utilizado}) = 10000 \text{ cm}^3 - 382,00 \text{ cm}^3 - 4296 \text{ cm}^3$$

$$V(\text{H}_2\text{O utilizado}) = 5322,0 \text{ cm}^3$$

$$m(\text{H}_2\text{O utilizado}) = 5322,0 \text{ g}$$

$$n(\text{H}_2\text{O utilizado})$$

$$/\text{reagiu} = 295,67 \text{ mol}$$

Para se obter o valor do n.º de moles de H₂O no eletrólito perdido (n (H₂O perda parcial)), foi adicionado o volume do cilindro do tanque (706,84 cm³) pelo volume do crivo (57,530 cm³) perfazendo um total de 764,37 cm³, sendo que, com este valor, foi possível obter um resultado de 42,465 mol de n (H₂O perda parcial) da parte do sistema e com outras com um valor estimado de 49.99 mol, como se pode verificar no cálculo seguinte.

$$V(\text{H}_2\text{O perda parcial}) = V_{\text{cilindro}} + V_{\text{crivo}} \quad (\text{eq. 20})$$

$$\begin{aligned}
 V(\text{H}_2\text{O perda parcial}) &= 764,37 \text{ cm}^3 \\
 m(\text{H}_2\text{O perda parcial}) &= 764,37 \text{ g} \\
 n(\text{H}_2\text{O perda parcial}) &= 42,465 \text{ mol} \\
 n(\text{H}_2\text{O perdas}) &= 42,465 \text{ mol} + 49,99 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$n(\text{H}_2\text{O perdas}) = \mathbf{92.455 \text{ mol}}$$

Por fim, calculou-se o o balanço de massa à água na equação 17.

$$\begin{aligned}
 n(\text{H}_2\text{O})_{\text{eletrólito}} &= n(\text{H}_2\text{O})_{\text{reagiu}} + n(\text{H}_2\text{O})_{\text{eletrólito (perdas)}} + n(\text{H}_2)_{\text{formado}} \\
 & \hspace{15em} \text{(eq. 17)} \\
 n(\text{H}_2\text{O})_{\text{eletrólito}} &= \mathbf{295,67 \text{ mol}} + \mathbf{92.455 \text{ mol}} + \mathbf{146.205 \text{ mol}} \\
 534.33 \text{ mol} &= 534.33 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Assim terminou-se o balanço de massa ao hidrogénio com o valor de entrada e saída de 534.33 mol.

Capítulo 5: Conclusões e Perspetivas Futuras

Neste capítulo vão se desenvolver as principais conclusões do presente trabalho experimental, bem como algumas perspetivas de trabalho futuro.

No trabalho executado e identificado como sendo da secção 1, que consistiu na produção de gás de síntese a partir da co-eletrólise da água, utilizando elétrodos de grafite e uma solução alcalina como eletrólito (0,4 M de NaOH), pretendeu-se estudar e otimizar a produção de gás de síntese, por meio de um protótipo inovador de eletrolisador de 1 kW de potência. Nesta parte do trabalho foi estudada a partir de técnica de ponta obtida em pesquisas anteriores, a fim de encontrar o ponto ótimo de variáveis de processo (T, P, I e V) para se obterem os melhores resultados, em termos do teor de dióxido de carbono, hidrogénio, caudal de gás obtido e, consumo de energia específica, para além de se pretender, neste processo de otimização do eletrolisador, minimizar ao máximo, o teor de oxigénio no gás de síntese produzido. As principais conclusões alcançadas neste trabalho estão listadas a seguir:

Primeiramente dos vários ensaios mencionados que foram efetuados no que diz respeito as concentrações do eletrólito (0,4 M – 2.0 M), verificou-se que com o aumento das concentrações leva a redução do teor de dióxido de carbono, por esta razão trabalhou-se apenas com 0,4 M de concentração do eletrólito, no qual melhorou o desempenho do processo para a produção de gás de síntese. Sendo assim os resultados obtidos as outras concentrações não foram utilizadas neste projeto devido a complexidade dos resultados e limitações do projeto.

Relativamente aos ensaios da influência dos vários parâmetros de modo aleatório no estudo do comportamento do protótipo laboratorial de 1 – 2 bar constatou-se uma grande instabilidade no que diz respeito ao funcionamento do mesmo, sendo que muitas das vezes não se conseguia aplicar uma única intensidade da corrente para as diferentes temperaturas, e os resultados obtidos não foram satisfatório porque não se conseguia perceber através dos mesmos, por exemplo se a pressões altas consumia-se mais energia e vice versa. As oscilações na estabilidade foram detetadas também no estudo da intensidade da corrente à tensão por célula, visto que os resultados obtidos não foram concisos, isto devido ao desgaste de certos equipamentos encontrados.

A instabilidade do comportamento do protótipo foi verificada devido ao longo tempo de retenção do equipamento sem funcionamento e por esta razão, certos equipamentos do protótipo foram obrigatoriamente substituídos como por exemplo: tubagens, bomba de circulação do eletrólito, etc. Após vários ensaios de modo aleatório, tempo de funcionamento e substituição de alguns componentes no eletrolisador foi possível estabilizar aos poucos o protótipo e só assim partiu-se para a etapa de estudo da otimização do gás de síntese.

No que concerne à vários ensaios de forma a encontrar condições mais favoráveis de obtenção de gás de síntese no eletrolisador, é importante frisar que mesmo a baixas pressões, temperaturas e tensões a oxidação do carbono é quase completa, sendo neste caso observado ao longo de todos ensaios uma percentagem de 1 % de monóxido de carbono.

No que diz respeito a tabela de resumo dos ensaios realizados na otimização do eletrolisador pode-se verificar que a medida que a temperatura do sistema é aumentada a quantidade de teor volumétrico do gás também aumenta, sendo que verificou-se que a maior quantidade de dióxido de carbono obtida é de 30% a uma temperatura de 110 °C . Relativamente a pressão, foi observado que a quantidade de gás carbónico à pressão de 3 bar obtendo-se o valor mais baixo de 19,9 % de CO₂.

Relativamente a intensidade da corrente ao sistema esta oscilava bastante, mas de forma geral obteve-se melhores resultados de gás de síntese a baixas intensidades do sistema, neste caso foi a 10 A. E no que diz respeito a tensão da corrente esta apresentou-se instável, influenciada com o aumento de pressão, temperatura e intensidade de corrente. Obtendo-se valores muitas das vezes valores altos e vice-versa, ou seja, os valores oscilavam e não se tinha como saber se o sistema a certas condições operacionais de P, T e I influenciava de maneira positiva com relação a tensão. Acreditando-se que estas situações surgiram devido o eletrolisador ser velho e com equipamentos desgastados que mesmo sendo substituído parte deles infelizmente os resultados não foram muito satisfatórios a elevadas condições operatórias.

No que diz respeito aos ensaios para verificar a degradação do eletrólito após a sua utilização nos testes referidos verificou-se um certo desgaste ao eletrólito isto devido as perdas de vapor produzido durante os ensaios em elevadas temperaturas influenciando assim na sua capacidade de produção dos gases. Sendo que se teve muitas vezes a necessidade de trocar por uma nova solução eletrolítica.

Em relação ao estado de arte alcançado com o projeto o ideal foi satisfazer alguns critérios tais como: a mais baixa percentagem de O₂, a menor tensão possível a fim de se alcançar o menor consumo de energia, um bom rendimento de CO₂ e uma taxa de fluxo alta a fim de se alcançar elevadas produções. Todos estes critérios permitiram estabelecer ou selecionar um resultado ótimo a qual corresponde aos ensaios a pressão de 4 bar, temperatura de 95°C e uma tensão de 36.9 V tendo como outputs de 28.8 % de CO₂, 67.3 % de H₂, 3.8 % de O₂, 72.4 L/h de caudal, 10 A de intensidade da corrente e com uma energia consumida de 5.10 Wh/L.

Por último desta secção, se viu à necessidade de se fazer o balanço mássico ao sistema, no qual consistiu ao balanço à grafite e ao hidrogénio. No caso do balanço da grafite, pode se observar pelo que a partir desta reação pode se obter o dióxido de carbono. No balanço de massa a grafite pode -se observar que se obteve um valor de entrada da grafite ao sistema de 89.207 mol este obtido partir da quantidade de grafite consumida no sistema e da grafite de perda no lixiviado. Como todo balanço de massa o conteúdo que entra deve ser equivalente ao que sai, o valor da quantidade da saída foi obtido a partir da quantidade de dióxido de carbono no *syngas* (49.83 mol), quantidade de grafite consumida, isto é, a que ficou no elétrodo (32.1 mol), pela quantidade de grafite no lixiviado (5.5 mol) e a quantidade de monóxido de carbono um valor total de 87.4 mol. Neste caso foi necessário estimar um valor de 1.813 mol para a monóxido de carbono para que a entrada fosse igual a saída.

Relativamente ao trabalho executado e identificado como sendo da secção 2, esta diz respeito aos métodos de preparação dos catalisadores. O desenvolvimento e seleção de novos catalisadores foi um grande desafio para o processo catalítico de geração de gás de síntese. Procurou-se novos materiais, que

apresentem alta atividade e estabilidade catalítica, objetivando a formação de fases altamente dispersas e ativas na superfície.

Neste projeto foram preparados cerca de seis tipos de catalisadores com diferentes suportes metálicos com fase ativa metálica de Níquel tais como: Zeólito HY, Ni/HY, (Ni-Mg) /HY, Ni/(CaO-Al₂O₃), Ni/grafite nano particulada e, Ni/ZSM5. À escolha destes catalisadores é devido ao seu baixo custo, à sua disponibilidade e por apresentarem altas áreas superficiais e estrutura micro/mesoporosas, podendo maximizar o rendimento de biometano. É de elevada relevância, o método de preparação de catalisadores, porque este condiciona, para além da sua composição, o grau de dispersão dos agentes ativos do catalisador, a sua estrutura porosa e, conseqüentemente o seu desempenho catalítico.

No caso dos catalisadores preparados por impregnação, o suporte transmite ao catalisador a sua morfologia, a sua textura e a sua resistência mecânica. Neste caso, a dispersão da fase ativa no suporte, depende de fatores como a concentração das soluções, tipo de solvente, temperatura, agitação, secagem e tratamentos térmicos. Sendo que os catalisadores preparados poderão ser testados no futuro, sendo que não se tem muito a dizer a respeito desta secção porque os catalisadores feitos infelizmente não foram testados devido à falta de tempo, condições operacionais e equipamentos.

Perspetivas Futuras:

Este presente trabalho de investigação foi realizado num protótipo de eletrolisador de 1 kW, que representa uma das etapas mais importantes de um projeto em expansão. Como é normal, nenhum trabalho de investigação fica completamente finalizado, sem serem apontadas novas diretrizes de trabalho e, novos caminhos de investigação, definindo algumas perspetivas futuras de trabalho. Deste modo por esse motivo, é necessário, saber em que direção ele deve seguir, tomando como referência as conclusões e os limites do trabalho atual. Assim, indica-se algumas perspetivas de trabalho futuro, com base no trabalho aqui desenvolvido:

- Tentar novas condições operatórias que permitam maximizar o consumo do oxigênio no eletrolisador, minorando o teor deste gás na mistura gasosa produzida;
- Estudar novos sistemas catalíticos heterogêneos que permitam maximizar o rendimento e a seletividade da produção de biocombustíveis sintéticos de 2.^a geração, a partir do gás de síntese obtido no eletrolisador, que tenha uma composição de oxigênio muito baixa. De referir a título de exemplo que, o níquel que é muito utilizado como metal (fase ativa) em muitos sistemas catalíticos heterogêneos, é muito sensível à presença de oxigênio;
- Otimizar as condições operatórias de funcionamento do reator catalítico tubular de leito fixo, que se localiza à outra estrutura do eletrolisador;
- Testar catalisadores que não sejam influenciados pela existência de oxigênio (p. ex. Ru).
- Testar catalisadores: Zeólito HY, Ni/HY, (Ni-Mg) /HY, Ni/(CaO-Al₂O₃), Ni/grafite nano particulada e, Ni/ZSM5.
- Finalizar o processo de *Scale-up* de montagem e funcionamento de um protótipo de eletrolisador, com maior potência, até 9 kW, já existente no Lab. Tecnologia Química do DEQ/ISEL;
- Efetuar o Balanço Entálpico ao sistema, em particular, ao eletrolisador.

Referências Bibliográficas

- Ahmad, G. E.; El Shenawy, E. T. Optimized photovoltaic system for hydrogen production. *Renewable Energy*, v. 31, n. 7, p. 1043-1054, 2006.
- Bhadury, S; Mukesh, D. *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*; John Wiley & Sons: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2000. Capítulos 1 e 2.
- Bhadury, S; Mukesh, D. *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*; John Wiley & Sons: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2000. Capítulos 1 e 2.
- Bridgwater, A. V., Meier D, Radlein D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Org Geochem*, 30(12):1479-1493.
- Bridgwater, A. V. (2003), *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*. *Chem Eng J.*, 1(2-3):87-102.
- Brown, RC. *Thermochemical Processing of Biomass*. (Brown RC, ed.). Wiley; 2011.
- Campanati, M.; Fornasari, G.; Vaccari, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts, *Catal. Today*, 2003, 77, 299-314.
- Clark, J. H.; Rhodes, C. N. *Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents*; RSC Clean Technology Monographs: Cambridge, 2000. Capítulos 1 e 4.
- Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. *Handbook of Green Chemistry & Technology*; Blackwell Science Ltd.: Oxford, 2002.
- Djafour, A.; Matoug, M.; Bouras, H.; Bouchekima, B.; Aida, M. S.; Azoui, B. Photovoltaic-assisted alkaline water electrolysis: Basic principles. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 6, p. 4117-4124, 2011.
- De Levie, R.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 476, 92.
- End, N.; Schöning, K.-U. Immobilized Catalysts in Industrial Research and Application, *Top. Curr. Chem.*, 2004, 242, 241-271.
- Fatouh, M.; Shedid, M. H.; Elshokary, S. Effect of operating and geometric parameters on hydrogen production from an alkali electrolyzer. *International Journal on Power Engineering and Energy*, v. 4, n. 4, p. 395-399, 2013.
- Gonçalves, A. (2017), *Utilização de biomassa liquefeita na produção eletrolítica de gás de síntese*, Tese de Mestrado em Engenharia Química e Biológica, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Dezembro de 2017.
- Guerra, L. (2014), *Eletrólise da água para produção de gás de síntese*, Tese de Mestrado em Engenharia Química e Biológica, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Dezembro de 2014.
- Hagen, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 2nd Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2006. Capítulo 1, pp. 1-13.
- Huang H, Yuan X. Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass. *Prog Energy Combust Sci.* 2015;49:59-80.
- Knob, D. *Geração de hidrogênio por eletrólise da água utilizando energia solar fotovoltaica*. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 2013.
- Kreuter, W.; Hofmann, H.; *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**,23,661.

- Mazloomi, S.; Sulaiman, N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 6, p. 4257-4263, 2012.
- Monteiro, G. (2007), *Análise de Revestimentos Orgânicos por Espectroscopia de Infravermelho*, Tese de Mestrado em Engenharia dos Materiais, Instituto Superior Técnico de Lisboa (IST), Novembro de 2007.
- Moura, K. (2016), *Produção de gás de síntese através da eletrólise da água usando biomassa liquefeita*, Tese de Mestrado em Engenharia Química e Biológica, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Setembro 2016.
- Olivares-Ramírez, J. M.; Campos-Cornelio, M. L.; Gondínez, J. U.; Borjarco, E.; Castellanos, R. H. Studies on the hydrogen evolution reaction on different stainless steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 15, p. 3170-3173, 2007.
- Puna, J. (2014), *Desenvolvimento de novos catalisadores para transesterificação de triglicéridos em processos heterogéneos*, Tese de Doutoramento em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2014.
- REA (2019), *Relatório do Estado do Ambiente – Portugal*, Agência Portuguesa do Ambiente, Dezembro 2020.
- REA (2021), *Relatório do Estado do Ambiente – Portugal*, Agência Portuguesa do Ambiente, Dezembro 2022.
- Ribeiro, F., Figueiredo, J. (2007), *Catálise Heterogénea (2ª edição)*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Rieger, P. H.; *Electrochemistry*, 1st ed., Prentice-Hall: New Jersey, 1987.
- Rodrigues, J. (2013, a), *Documento Interno GSYF, GreenSynFuel: Produção de Gás de Síntese por Eletrólise da Água, usando Eléttodos de Grafite*, GSYF Equipamentos para Energia Lda, Outubro de 2013.
- Rodrigues, J. (2013, b), *Obtenção de gás de síntese por eletrólise alcalina da água*, Patente Portuguesa 106779 T, 13 de fevereiro de 2013.
- Rossi, S. (2016), *Syngas production by water electrolysis: preliminar tests on methane production*, Tese de Mestrado em Engenharia Química e Biológica, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Fevereiro de 2016.
- Santos, R., Bordado, J., Mateus, M. (2015), *Microwave-assisted Liquefaction of Cork –From Industrial Waste to Sustainable Chemical*, *Industrial Engineering & Management*, 4, 1-5.
- Strezov V, Evans TJ. *Biomass Processing Technologies.*; 2015.
- Tanguy F, Dossin, Marie-Francoise Reyniers, Rob J. Berger and Guy B. Marin, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (2006) 136-148.
- Yang, Z. e Xie, W. , *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 631-638.
- Zeng, K.; Zhang, D.; *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**,36,307.
- Zhenqiang Yang and Wenlei Xie, *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 631-638.

Referenciação de Sites da Internet

- DGEG, – Direção Geral de Energia e Geologia, Governo de Portugal, 2017, consultado a 12 de agosto de 2021: <http://www.dgeg.gov.pt/>
- IEA, IEA – International Energy Agency, 2019, consultado a 10 de agosto de 2021: <https://www.iea.org/>
- Portal Energia – Portal Energia: Energias Renováveis, 2020, consultado a 10 de agosto de 2021: <https://www.portal-energia.com/>
- Syngaschem – Synthesis Gas Chemistry and Syntetic Fuels, 2013, consultado a 20 de Dezembro de 2020: <http://www.syngaschem.com/syngaschem>

Anexos

A.1 Ensaio da influência dos vários parâmetros (intensidade da corrente fixa) no estudo do comportamento do protótipo laboratorial, a 3 bar, com 0,4 M de NaOH

Tabela 31: Registo dos ensaios da influência da intensidade de corrente elétrica, no comportamento do protótipo laboratorial, a 3 bar.

I (A)	P (bar)	T (°C)	V (V)	V/cel (V)	F (L/h)	F/cel (L/h)	Ec (Wh/L)
5,00	3,00	60,0	35,9	3,00	22,7	1,89	7,90
10,0	3,00	60,0	44,7	3,70	58,9	4,91	7,59
15,0	3,00	60,0	53,2	4,40	84,8	7,07	9,41
5,00	3,00	65,0	35,1	2,90	21,6	1,80	8,12
10,0	3,00	65,0	43,7	3,60	59,3	4,94	7,37
15,0	3,00	65,0	52,6	4,40	84,6	7,05	9,32
5,00	3,00	70,0	34,7	2,90	20,2	1,68	8,59
10,0	3,00	70,0	42,4	3,50	56,7	4,73	7,47
15,0	3,00	70,0	50,9	4,20	79,9	6,66	9,55
5,00	3,00	75,0	34,6	2,90	22,4	1,87	7,72
10,0	3,00	75,0	41,9	3,50	53,9	4,49	7,78
15,0	3,00	75,0	49,3	4,10	80,8	6,74	9,15
20,0	3,00	75,0	56,7	4,70	106	8,85	10,7
5,00	3,00	80,0	34,6	2,90	15,0	1,25	11,5
10,0	3,00	80,0	41,6	3,50	51,4	4,28	8,10
15,0	3,00	80,0	48,0	4,00	85,9	7,16	8,38
20,0	3,00	80,0	55,3	4,60	98,7	8,23	11,2
5,00	3,00	85,0	34,2	2,90	25,5	2,12	6,72
10,0	3,00	85,0	40,7	3,40	49,9	4,16	8,16
15,0	3,00	85,0	47,0	3,90	74,9	6,25	9,41
20,0	3,00	85,0	54,5	4,50	103	8,56	10,6

A.2 Ensaio da influência dos vários parâmetros (intensidade da corrente fixa) no estudo do comportamento do protótipo laboratorial, a 4 bar, com 0,4 M de NaOH.

Tabela 32: Registo dos ensaios da influência da intensidade da corrente no comportamento do protótipo laboratorial, a 4 bar.

I (A)	P (bar)	T (°C)	V (V)	V/cel (V)	F (L/h)	F/cel (L/h)	Ec (Wh/L)
5,00	4,00	60,0	40,5	3,40	37,7	3,15	5,36
10,0	4,00	60,0	48,9	4,10	67,0	5,59	7,29
15,0	4,00	60,0	56,8	4,70	96,9	8,08	8,79
5,00	4,00	65,0	39,5	3,30	36,8	3,07	5,37
10,0	4,00	65,0	47,3	3,90	74,8	6,24	6,32
15,0	4,00	65,0	55,9	4,70	100	8,33	8,39
5,00	4,00	70,0	38,8	3,20	40,3	3,36	4,82
10,0	4,00	70,0	46,2	3,90	74,5	6,21	6,20
15,0	4,00	70,0	53,9	4,50	104	8,70	7,74
5,00	4,00	75,0	38,0	3,20	37,5	3,13	5,06
10,0	4,00	75,0	44,9	3,70	76,4	6,36	5,88
15,0	4,00	75,0	52,6	4,40	102	8,49	7,74
5,00	4,00	80,0	37,4	3,10	35,9	2,99	5,21
10,0	4,00	80,0	44,3	3,70	72,3	6,02	6,13
15,0	4,00	80,0	51,4	4,30	98,9	8,24	7,80
5,00	4,00	85,0	36,6	3,10	42,3	3,53	4,32
10,0	4,00	85,0	42,8	3,60	75,9	6,32	5,64
15,0	4,00	85,0	49,2	4,10	102	8,46	7,27
20,0	4,00	85,0	56,8	4,70	144	12,0	7,89

A.3 Ensaio da influência dos vários parâmetros (intensidade da corrente fixa), no estudo do comportamento do protótipo laboratorial, a 5 bar, com 0,4 M de NaOH.

Tabela 33: Registo dos ensaios da influência da intensidade da corrente no comportamento do protótipo laboratorial, a 5 bar.

I (A)	P (bar)	T (°C)	V (V)	V/cel (V)	F (L/h)	F/cel (L/h)	Ec (Wh/L)
5,00	5,00	60,0	39,0	3,30	36,0	3,00	5,41
10,0	5,00	60,0	46,9	3,90	75,7	6,31	6,20
15,0	5,00	60,0	54,3	4,50	102	8,48	8,00
5,00	5,00	65,0	38,4	3,20	32,9	2,74	5,83
10,0	5,00	65,0	45,6	3,80	63,3	5,28	7,20
15,0	5,00	65,0	53,2	4,40	101	8,42	7,90
5,00	5,00	70,0	34,9	2,90	26,9	2,24	6,48
10,0	5,00	70,0	41,8	3,50	57,7	4,81	7,25
15,0	5,00	70,0	52,0	4,30	103	8,56	7,59
5,00	5,00	75,0	34,5	2,90	26,1	2,18	6,60
10,0	5,00	75,0	43,4	3,60	67,5	5,63	6,43
15,0	5,00	75,0	50,0	4,20	103	8,62	7,25
20,0	5,00	75,0	56,3	4,70	123	10,26	9,14
5,00	5,00	80,0	33,8	2,80	22,0	1,83	7,68
10,0	5,00	80,0	39,2	3,30	55,0	4,59	7,12
15,0	5,00	80,0	44,5	3,70	82,6	6,88	8,08
20,0	5,00	80,0	52,2	4,40	118	9,87	8,82
5,00	5,00	85,0	32,9	2,70	25,8	2,15	6,39
10,0	5,00	85,0	38,6	3,20	60,5	5,04	6,38
15,0	5,00	85,0	43,8	3,70	81,9	6,82	8,02
20,0	5,00	85,0	49,8	4,20	100	8,35	9,94

A.4 Os 23 Ensaio considerados para o estudo do comportamento do Protótipo Laboratorial

Tabela 34: Valores de H₂ e CO₂ considerados para o balanço mássico.

Testes	n (CO ₂) (mol)	n (H ₂) (mol)	
1	2,262	4,488	
2	2,144	4,388	
3	1,546	11,223	
4	1,661	4,854	
5	2,144	4,408	
6	1,376	7,085	
7	1,381	7,181	
8	2,325	5,379	
9	1,41	7,21	
10	1,972	4,476	
11	1,639	8,637	
12	1,786	8,219	
13	3,057	8,798	
14	3,305	6,356	
15	2,622	6,002	
16	2,673	5,915	
17	2,385	5,353	
18	2,495	5,46	
19	2,266	5,414	
20	2,351	5,87	
21	2,323	4,985	
22	2,56	7,072	
23	2,15	7,432	
Total	49,833	146,205	