



INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
Área Departamental de Engenharia Eletrotécnica e Automação

Diagnóstico da Produção de H₂ num Eletrolisador com Base num Plasma

ANDRÉ DUQUE GONÇALVES
(Licenciado em Engenharia Eletrotécnica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia de Automação e Eletrónica Industrial

Orientadores:

Prof. Doutor Luís Manuel dos Santos Redondo
Prof. Doutor Hiren Canacsinh

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Hermídio Ninitas Lagarto
Vogais:

Doutor Marcos Teotódio Pereira
Prof. Doutor Luís Manuel dos Santos Redondo

Fevereiro de 2023

Resumo

O presente trabalho reflete a importância que o hidrogénio tem, e o papel que poderá vir a desempenhar num futuro não muito distante, bem como os métodos de produção atuais e as alternativas existentes.

A eletrólise com plasma é uma das alternativas em desenvolvimento e tem sido apontado por vários investigadores como um método propício a atingir elevadas taxas de produção de hidrogénio face aos valores de corrente ensaiados e sem qualquer emissão de CO₂. Por estes motivos, foi este o método alternativo de produção escolhido como tema central do presente trabalho.

Para iniciar este estudo foi desenvolvido um eletrolisador que permitisse realizar a eletrólise convencional e a eletrólise com plasma DC, nos mesmos parâmetros laboratoriais, para que se possa comparar os resultados e aferir os benefícios do processo.

Os ensaios realizados com eletrólise convencional permitirão não só caracterizar o funcionamento do eletrolisador, como também verificar a Lei de Faraday e recolher informações para o desenvolvimento de um modelo matemático do eletrolisador. Os dados registados permitirão observar de que modo a temperatura e densidade de corrente influenciam o desempenho do eletrolisador.

Após a realização dos ensaios com plasma DC para três tensões diferentes, será também traçado um perfil de desempenho energético do eletrolisador e comparado com o obtido nos ensaios com eletrólise convencional.

Palavras-Chave: Eletrólise, Hidrogénio, Plasma, Rendimento de Faraday.

Abstract

The present work reflects the importance that hydrogen has and the role that it could play in a not-too-distant future, as well as the current methods of production and the existing alternatives on the market and currently under development.

Plasma electrolysis is one of the alternatives under development and has been pointed out by several researchers as a method capable of achieving high rates of hydrogen production compared to the current values tested and without CO₂ emissions. For this reason, this production method was chosen as the central theme of this dissertation.

To begin the study of this production method, an electrolyzer was built that allow conventional and DC plasma electrolysis to be carried out in the same experimental parameters, so that the results can be compared and the benefits of the process can be assessed.

The tests carried out with conventional electrolysis allowed to characterize the operation of the electrolyzer, verify Faraday's Law and extract data for the development of a mathematical model of the electrolyzer. The recorded data also allowed to observe how temperature and current density influence the performance of the electrolyzer.

After carrying out experiments with DC plasma for three different voltages, an energy performance profile of the electrolyzer was also drawn and compared with that obtained in the tests with conventional electrolysis.

Keywords: Electrolysis, Hydrogen, Plasma, Faradic Efficiency.

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objeto de Estudo	3
1.3. Estrutura do Documento	3
2. ESTADO DA ARTE – Produção de Hidrogénio	5
2.1. Métodos de produção de hidrogénio	7
2.2. Produção de Hidrogénio a partir do Gás Natural	9
2.3. Produção de Hidrogénio com base na Eletrólise	12
2.3.1. Tipo de Eletrolisadores	13
2.3.2. Características de Funcionamento	15
2.4. Produção de Hidrogénio com plasma	16
2.4.1. Plasmas	16
2.4.2. Eletrólise com Plasma	19
2.4.2.1. Característica Elétrica de uma Célula com Plasma	20
2.4.2.2. Interação Plasma-Líquido	21
2.4.2.3. Rendimento de um eletrolisador com plasma	21
2.4.2.4. Adição de Substâncias ao Eletrólito	24
2.5. Modelação Matemática de um Eletrolisador	25
2.5.1. Modelo Termodinâmico	25
2.5.2. Modelo Eletroquímico	28
2.5.3. Resistência Elétrica da Célula	30
2.6. Eficiência de Faraday	32
2.7. Eficiência Elétrica	34
3. ELETRÓLISE CONVENCIONAL E COM PLASMA DC	36
3.1. Simulação – Desenvolvimento e Resultados	36
3.2. Construção do eletrolisador	38
3.3. Sistema de armazenamento	40
3.4. Materiais	40
3.4.1. Fonte de Alimentação	40
3.4.2. Eletrólito	41
3.4.3. Eléttodos	41
3.4.4. Equipamentos de Medição	42
3.5. Procedimento experimental	45
3.5.1. Condução dos Ensaio	45

3.5.2.	Registo de Dados	47
3.5.3.	Análise de Dados	47
4.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	50
4.1.1.	Eletrólise Convencional	50
4.1.2.	Eletrólise com Plasma DC	55
4.2.	Fenómenos Relacionados na Eletrólise com plasma	62
5.	CONCLUSÃO	64
5.1.	Conclusões	64
5.2.	Perspetivas de Trabalho Futuro	67
	BIBLIOGRAFIA	70

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Produção de Eletricidade no Mundo por Fonte Energética [2].	1
Figura 2.1 - Energia específica superior dos principais combustíveis [6].	5
Figura 2.2 - Procura global de hidrogénio por tecnologia de produção num cenário "Net Zero" [11].	6
Figura 2.3 - Variados métodos de produção de H ₂ . Adaptado de [12].	7
Figura 2.4 - Procura global de hidrogénio por tecnologia de produção num cenário "Net Zero" [11].	8
Figura 2.5 - Reator de Reforma do Metano [15].	10
Figura 2.6 – Reator de Reforma Auto-térmica do Metano [15].	11
Figura 2.7 - Esquema ilustrativo do processo de eletrólise.	12
Figura 2.8 - Princípios de operação de eletrolisador de água alcalinos, PEM (proton-exchange membrane) e eletrolisadores de oxido sólido (EOS). Adaptado de [27].	13
Figura 2.9 - Esquema de operação de uma célula de eletrólise alcalina [28].	14
Figura 2.10 – Plasma a pressão atmosférica formado na superfície da água [29].	17
Figura 2.11 - Curva de temperatura, corrente elétrica e produção de H ₂ na eletrólise com plasma [41].	19
Figura 2.12 – Processos de formação de hidrogénio na eletrólise com plasma. Adaptado de [39].	20
Figura 2.13 - Efeito da tensão e concentração de KOH na produção de hidrogénio a uma temperatura de 90°C [41].	22
Figura 2.14 - Zonas em que ocorre a produção de hidrogénio.	23
Figura 2.15 - Curva característica U-I típica de uma célula de eletrólise [65].	29
Figura 2.16 - Agrupamento de bolhas de gás em redor de elétrodo durante eletrólise..	31
Figura 2.17 - Elétrodo para realização de eletrólise com a morfologia de uma espuma [75].	31
Figura 2.18 - Curva da eficiência de Faraday em função da densidade de corrente para uma temperatura de 40°C [81].	34
Figura 3.1 - Modelo matemático do eletrolisador no funcionamento de eletrólise convencional utilizando o software MATLAB/Simulink.	36
Figura 3.2 - a) Filtro de água de cartucho b) Filtro de cartucho.	38
Figura 3.3 - Eletrolisador construído e seus componentes.	39
Figura 3.4 - Esquema de armazenamento de hidrogénio.	40
Figura 3.5 - Fonte de alimentação DC utilizada nos ensaios.	41
Figura 3.6 - Ilustração do formato do ânodo.	42
Figura 3.7 - Osciloscópio utilizado nos ensaios.	43
Figura 3.8 - Sonda de corrente utilizada nos ensaios.	43
Figura 3.9 - Multímetro utilizado nos ensaios para medição da corrente.	43
Figura 3.10 - Multímetro utilizado nos ensaios para medir a tensão.	44
Figura 3.11 - Multímetro utilizado nos ensaios para medir a temperatura.	44
Figura 3.12 - Material de Laboratório utilizados nos ensaios.	44
Figura 4.1 - Característica U-I do eletrolisador.	50
Figura 4.2 - Variação da resistência em função da temperatura.	51
Figura 4.3 - Tempo para produzir 100 ml de H ₂ em função da densidade de corrente em eletrólise convencional.	52
Figura 4.4 - Característica U-I do eletrolisador com plasma DC.	56

Figura 4.5 - Resistência Elétrica do Eletrolisador	57
Figura 4.6 - Tempo para produzir 100 ml de H ₂ em função da densidade de corrente em eletrólise com plasma DC.....	58
Figura 4.7 - Pico de corrente de 7 A num ensaio a 100 V.....	61
Figura 4.8 - Pico de corrente de 6,2 A num ensaio a 100 V.....	61
Figura 4.9 - Pico de corrente de 7 A num ensaio de 115 V.....	61
Figura 4.10 - Pico de corrente de 7 A num ensaio de 115 V.....	61
Figura 4.11 - Pico de corrente de 8 A num ensaio de 130 V.....	61
Figura 4.12 - Pico de corrente de 8 A num ensaio de 130 V.....	61
Figura 4.13 - Varão roscado utilizado como elétrodos nos ensaios	63
Figura 4.14 - Esquema representativo da concentração de carga nas extremidades dos filetes do varão roscado	63
Figura 4.15 - Formação preferencial do plasma nas filetes do cátodo	63

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Vantagens, desvantagens, eficiência e custo por quilograma de métodos de produção de hidrogénio. Adaptado de [12]	8
Tabela 2.2 - Características mais comuns das principais tecnologias de eletrólise. Adaptado de [27]	15
Tabela 2.3 – Resultados de eletrólise com plasma a diferentes tensões com uma concentração de 0,03 M de KOH e 10% de etanol. Adaptado de [50].....	22
Tabela 3.1 - Consumo energético por unidade de hidrogénio produzido em Wh/L	38
Tabela 3.2 - Planeamento de ensaios com eletrólise convencional.....	46
Tabela 3.3 - Planeamento de ensaios com eletrólise com plasma DC	46
Tabela 4.1 - Cálculos associados ao conjunto de ensaios realizados a uma temperatura de 40°C	53
Tabela 4.2 - Cálculos associados ao conjunto de ensaios realizados a uma temperatura de 60°C	53
Tabela 4.3 - Cálculos associados ao conjunto de ensaios realizados a uma temperatura de 80°C	54
Tabela 4.4 - Influência da temperatura no consumo energético em Wh/L do eletrolisador	54
Tabela 4.5 - Cálculos associados ao conjunto de ensaios realizados com plasma DC...	59
Tabela 4.6 - Influência da tensão no consumo energético em Wh/L na eletrólise com plasma DC	59

Simbologia

A – Área (m^2)

B_1 a B_5 – Parâmetros Experimentais

c – Capacidade Térmica Mássica ($kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$)

C - Concentração

CH_4 – Molécula de Gás Natural

CO – Molécula de Monóxido de Carbono

CO_2 – Molécula de Dióxido de Carbono

e^- - Eletrão

E – Campo Elétrico (V/m)

E_f – Energia Fornecida (kWh)

f – Frequência (Hz)

f_1, f_2 – Parâmetro relacionado com a eficiência de Faraday

f_v – Fração Volúmica

F – Constante de Faraday ($96485,33\ C \cdot mol^{-1}$)

H^+ - Iões de Hidrogénio

H_2 – Molécula de Hidrogénio

H_2O – Molécula de Água

H_2O_2 – Peróxido de Hidrogénio

H_2SO_4 – Ácido Sulfúrico

I, i – Corrente Elétrica (A)

j – Densidade de Corrente (A/cm^2)

K – Constante de Proporcionalidade

KOH – Hidróxido de Potássio

K_2CO_3 – Carbonato de Potássio

l – Comprimento (m)

m – Massa de uma substância (kg)

M – Massa Molar (g/mol)

Na_2SO_4 – Sulfato de Sódio

$NaCO_3$ – Carbonato de Cálcio

O^{-2} - Iões de Óxido
 O_2 – Molécula de Oxigénio
 OH^{-} - Iões de Hidróxido
 O_3 – Molécula de Ozono
 P – Potência Elétrica (W)
 Q – Carga elétrica (C)
 r – Taxa de Reação (mol/(cm²·s))
 R – Constante de um Gás Ideal (L atm k⁻¹ mol⁻¹)
 s - Coeficiente de Sobretensão dos Eléttodos
 t – Tempo (s)
 t_1 a t_3 – Coeficiente de Sobretensão dos Eléttodos
 T_i - Temperatura Inicial (°C)
 T_f - Temperatura Final (°C)
 v – Velocidade (m/s)
 v_d – Velocidade de Deriva (m/s)
 V – Volume (m³)
 V_{el} – Tensão Aplicada (V)
 V_m – Volume Molar (m³/mol)
 V_{rev} – Tensão Reversível (V)
 V_{tn} – Tensão Termoneutra (V)
 V_{ati} – Sobretensão de Ativação (V)
 V_{ohm} – Queda de Tensão (V)
 V_{con} – Sobretensão de Concentração (V)
 V_{cell} – Tensão do Eletrolisador (V)
 z – Número de Eletrões Trocados numa Reação Química
 z_i – Carga dos Iões (C)
 ΔH – Variação na Entalpia (J)
 ΔG – Energia de Gibbs (J)
 ΔS – Variação na Entropia (J)
 \dot{n}_{H_2} – Quantidade de Hidrogénio

η_{el} – Rendimento Energético

η_F – Rendimento de Faraday

η_V – Rendimento da Tensão

κ – Condutividade específica do gás (S/m)

λ – Condutividade Equivalente do Ião (S/m)

μ – Mobilidade ($\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)

ρ – Resistividade ($\Omega\cdot\text{m}$)

χ – Condutividade Elétrica (S/m)

Lista de Acrónimos

AC – Corrente Alternada (*Alternating Current*)

CCU/S - Captura de Carbono, Utilização/Armazenamento (*Carbon Capture, Utilisation/Storage*)

DC – Corrente Contínua (*Direct Current*)

EOS – Eletrolisador de Óxido Sólido

FCEV – Veículos Elétricos com Célula de Hidrogénio (*Fuel Cell Electric Vehicle*)

IEA – Agência de Energia Internacional (*International Energy Agency*)

Mt – Megatoneladas

ppm – Partes Por Milhão

PCI – Poder Calorífico Inferior

PCS – Poder Calorífico Superior

PEM – Membrana de Troca de Iões (*Proton Exchange Membrane*)

PSA – Adsorção do Balanço de Pressão (*Pressure Swing Adsorption*)

PTN – Pressão e Temperatura Normais

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação

Na última década, tem existido uma elevada pressão social e governamental para a adoção de medidas que promovam a sustentabilidade ambiental. A criação de legislação relativa à emissão de gases para a atmosfera nas várias indústrias, incentivos para a adoção de veículos elétricos e campanhas de sensibilização dos impactos da poluição do ambiente são apenas alguns dos exemplos destas medidas.

A produção de energia elétrica tem sido também um forte tema de debate, especialmente na Europa, existindo ainda vários países que dependem fortemente de centrais elétricas a carvão e a gás para satisfazer as suas necessidades energéticas. Em 2020, à escala Mundial, 31,2% do consumo de energia primária foi proveniente do petróleo, 27,2% do carvão e 24,7% do gás natural [1].

Em 2021, mais de metade da eletricidade produzida no mundo proveio de combustíveis fósseis, tendo o carvão, a principal fonte de energia para a geração de eletricidade, contribuído com 36,5% da geração total [2].

Observando a figura 1.1, torna-se evidente o grande progresso que ainda existe por fazer relativamente à implementação de fontes de energias renováveis na economia mundial.

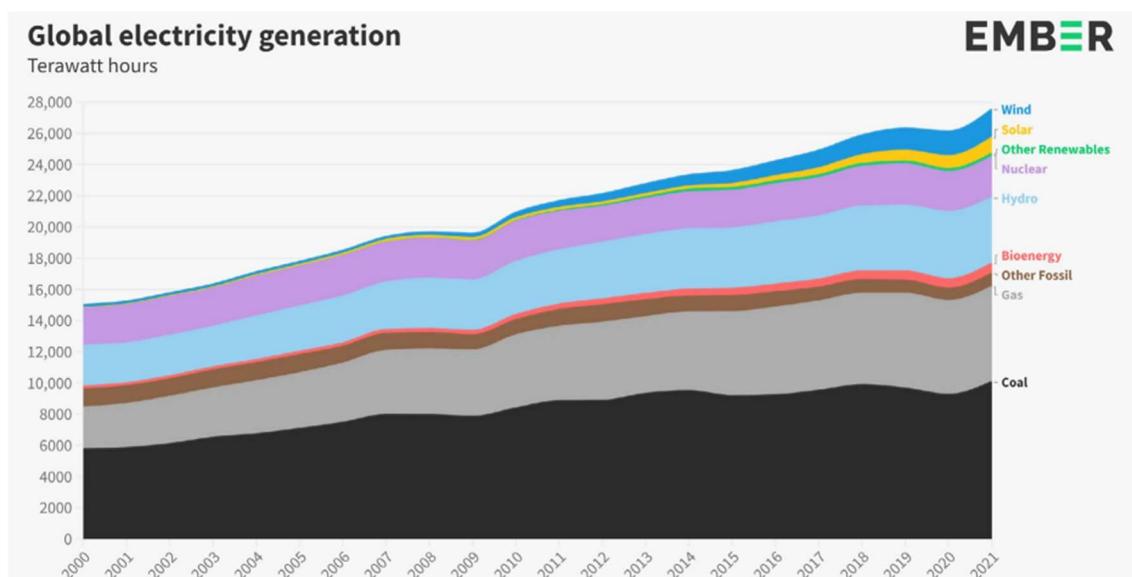


Figura 1.1 - Produção de Eletricidade no Mundo por Fonte Energética [2]

Muitos dos problemas associados ao setor energético e dos transportes, prendem-se com questões ambientais e pela sobre-exploração dos recursos naturais a um ritmo não sustentável.

O hidrogénio é uma das soluções propostas para resolver muitos dos problemas levantados, uma vez que é extremamente abundante no universo, representando 75% da massa elementar. No entanto, não é uma solução perfeita, pois apesar da sua abundância, o hidrogénio encontra-se ligado quimicamente a outras substâncias. No caso da água, encontra-se ligado a átomos de oxigénio e nos combustíveis fósseis como o petróleo, gás e carvão, a átomos de carbono. O desafio é extrair o hidrogénio destas substâncias de forma eficiente, económica e sem causar danos ao meio ambiente.

Atualmente, 80% do hidrogénio é produzido pela reforma do gás natural e gasificação de carvão, o que emite elevadas quantidades de gases poluentes. Os restantes 20% são obtidos maioritariamente como subproduto do fabrico de outros produtos, como por exemplo a produção de gasolina através da nafta. No entanto, obtenção de hidrogénio através de combustíveis fósseis oferece benefícios muito limitados e pode, em certos casos, ser ainda mais prejudicial que o consumo direto desses combustíveis.

Por este motivo e para que se torne vantajoso o uso de hidrogénio como meio de transição para uma economia mais sustentável e com menor emissão de carbono são necessários métodos alternativos.

Atualmente os dois métodos mais viáveis para a produção de hidrogénio com baixa emissão de carbono são a eletrólise e através de combustíveis fósseis acoplados com CCU/S (*Carbon Capture Utilization/Storage*) [3].

Visto que existem diversas formas de produzir hidrogénio, tendo cada uma impactos diferentes no ambiente, surgiu a necessidade de classificar o hidrogénio em função do seu método de produção. Caso a energia elétrica utilizada na eletrólise seja proveniente 100% de energias renováveis, o hidrogénio resultante do processo é designado hidrogénio verde, visto que a única emissão de carbono é resultante do fabrico dos equipamentos e estruturas. O hidrogénio produzido através de combustíveis fósseis acoplado com CCU/S é designado hidrogénio azul, sendo o método com menos emissões a seguir ao do hidrogénio verde, alcançando uma redução de até 97-98% das emissões (ainda por demonstrar em grande escala). O hidrogénio proveniente dos

métodos tradicionais, através de combustíveis fósseis, designa-se por hidrogénio cinzento [4] [3].

Uma das principais razões pela qual a grande maioria do hidrogénio ser obtido através da reforma de gás natural e outros combustíveis fósseis em alternativa à eletrólise é o facto de ser até seis vezes mais barato [3].

Associado aos custos operacionais na produção de hidrogénio, encontram-se outros desafios como alcançar uma eficiência energética aceitável, durabilidade, segurança e a redução dos custos da instalação [5].

A combinação desta problemática com os incentivos políticos e governamentais levou a que na última década vários cientistas e investigadores se dedicassem à descoberta e desenvolvimento de métodos alternativos para obtenção de hidrogénio.

1.2. Objeto de Estudo

O presente trabalho tem como objetivo o estudo sobre um dos métodos alternativos para a produção de hidrogénio, mais concretamente a eletrólise com plasma DC. Pretende-se avaliar os benefícios desta alternativa face à eletrólise convencional, com especial atenção para o desempenho energético e a superação do limite teórico do rendimento de Faraday. Para este efeito, será desenhado e construído um eletrolisador que permita a realização de ensaios em ambos os modos de funcionamento.

1.3. Estrutura do Documento

Esta dissertação consiste em 5 capítulos, iniciando-se com a apresentação da motivação e os objetivos para a realização da mesma.

No capítulo 2 é apresentado:

- A relevância atual do hidrogénio e a que poderá vir a ter no futuro e a importância de investir em métodos mais eficientes para a sua produção.
- Uma breve explicação do método mais usual para obtenção de hidrogénio, a reforma do metano, e em seguida são introduzidas as bases sobre as características de funcionamento de um eletrolisador alcalino convencional e as suas tipologias.
- Uma introdução aos conceitos fundamentais sobre o plasma, a eletrólise com plasma e o modo de operação.

- As equações que permitem descrever o funcionamento de um eletrolisador convencional e as leis físico-químicas pelas quais se rege.

Com base nas equações apresentadas no capítulo anterior, apresenta-se no capítulo 3, o modelo matemático desenvolvido com recurso ao software MATLAB/Simulink. Em seguida é apresentada a metodologia utilizada no decorrer dos ensaios realizados, o processo de desenvolvimento do eletrolisador, escolha de materiais, procedimentos experimentais e equipamentos necessários à realização dos mesmos encontram-se patentes neste capítulo.

Os resultados e análise dos dados registados durante os ensaios com eletrólise convencional e com plasma DC podem ser encontrados divididos em subcapítulos no capítulo 4. Dedicou-se também um subcapítulo, a fenómenos físico-químicos que ocorreram durante os ensaios com plasma e que podem ser relevantes para futuras investigações.

Na conclusão, capítulo 5, é apresentada uma síntese sobre o trabalho realizado, os valores obtidos e as conclusões. No fim do capítulo encontra-se sugestões de possíveis estudos a desenvolver no seguimento do trabalho realizado.

2. ESTADO DA ARTE – Produção de Hidrogénio

Além de ser o elemento mais abundante no universo, o hidrogénio tem propriedades físico-químicas bastante relevantes que facilitam a sua implementação na economia.

É o elemento mais leve da Tabela Periódica, incolor, inodoro, não tóxico e com uma densidade energética por unidade de massa superior a qualquer outro combustível, tendo um poder calorífico superior (PCS) de 39,42 kWh/kg.

Na figura 2.1 encontra-se o PCS dos principais combustíveis fósseis usados.

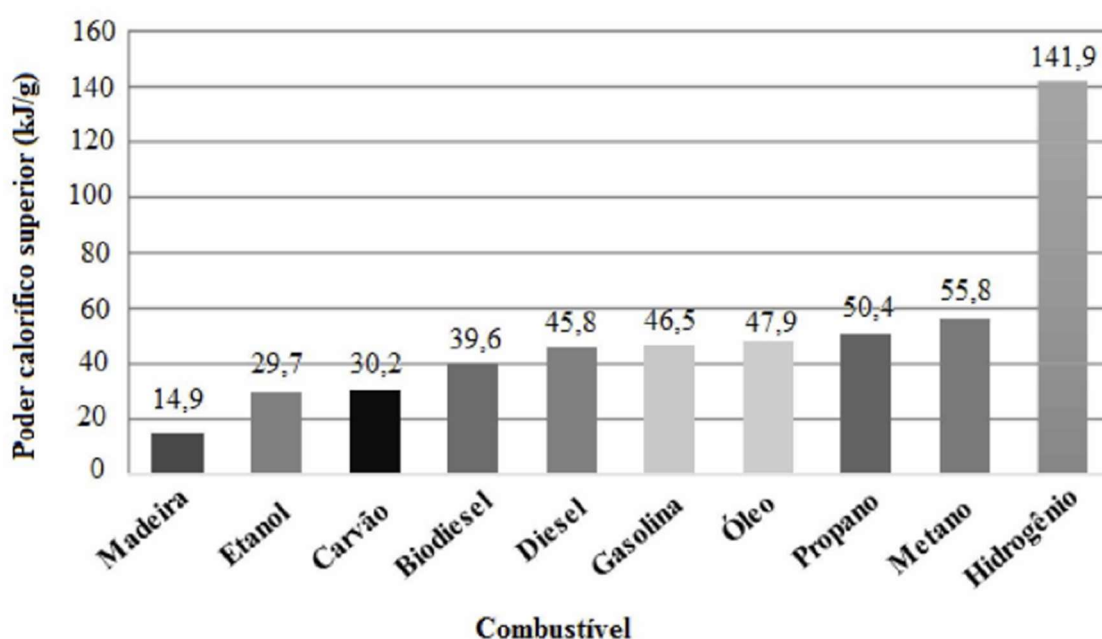


Figura 2.1 - Energia específica superior dos principais combustíveis [6]

Mesmo comparado com o metano, um dos combustíveis com maior densidade energética, o hidrogénio tem uma densidade 2,4 vezes superior, contendo 141,9 kJ de energia por cada grama.

No entanto, um dos aspetos mais negativos associados a esta substância são o seu elevado risco de explosão, tendo um limite de infabilidade no ar entre 4 a 75%, por volume e de 4 a 95% no oxigénio. O facto de ser extremamente reativo com o meio envolvente também se apresenta como um entrave à sua utilização [7, 8, 9].

Por esta mesma razão, não existem fontes elementares naturais relevantes na terra de onde possa ser extraído de forma isolada, sendo sempre necessário recorrer a

outras fontes energéticas para a sua obtenção. Como tal, o hidrogénio é tecnicamente considerado um “vetor energético” e não uma fonte de energia [10].

Das 90 Mt (Megatoneladas) de hidrogénio consumidas em 2020, mais de 75% foi consumido no seu estado natural e o restante misturado com outros gases contendo carbono para produção de metanol e para o fabrico de aço. Na figura 2.2 apresenta-se o consumo de hidrogénio no ano de 2020 nos vários setores e o consumo projetado para alcançar uma economia *net-zero* até 2050, de acordo com o cenário normativo da IEA (*International Energy Agency*).

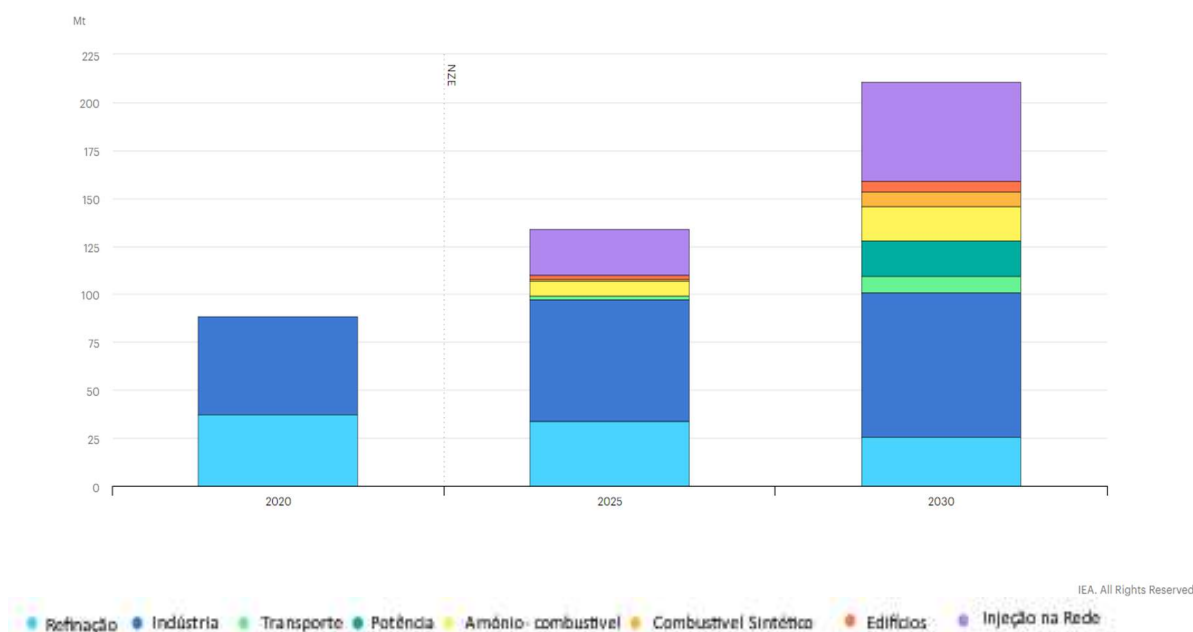


Figura 2.2 - Procura global de hidrogénio por tecnologia de produção num cenário "Net Zero" [11]

O setor com maior consumo de hidrogénio é, atualmente, a refinação de petróleo, com 37,2 Mt em 2020. A produção de hidrogénio para este fim é usualmente realizada no local através da reforma do metano, emitindo elevadas quantidade de carbono para a atmosfera.

Como referido anteriormente, a maior barreira para a produção e uso de hidrogénio produzido com baixas emissões de carbono é económica, sendo consideravelmente mais dispendioso que os métodos tradicionais. No entanto, da perspetiva técnica, a utilização de hidrogénio na indústria da refinação seria relativamente fácil comparativamente com outras aplicações. Dado o elevado consumo deste setor, seria uma boa oportunidade para aumentar o consumo de hidrogénio

produzido com baixas emissões, diminuindo simultaneamente a emissão de CO₂ proveniente deste setor.

A procura por hidrogénio pelo setor industrial em 2020 foi cerca de 52 Mt, tendo cerca de 46 Mt sido utilizados para produção de químicos como amoníaco e metanol. Apesar de um pequeno consumidor, a indústria metalúrgica consumiu cerca de 5 Mt de hidrogénio em 2020.

Caso o cenário normativo da IEA se realize até 2030, o consumo de hidrogénio disseminar-se-á de forma significativa por vários setores como o dos transportes, construção, amoníaco (como combustível), combustível sintético e produção de eletricidade para injeção na rede, totalizando um consumo total superior a 200 Mt, mais do dobro do consumido em 2020 [11].

2.1. Métodos de produção de hidrogénio

Para atingir uma economia *net zero* não é suficiente distribuir e introduzir o hidrogénio nas várias indústrias e setores, mas também aumentar a sua produção de forma ecológica para satisfazer as necessidades dos mesmos.

Existem variados métodos para a obtenção deste gás. Na figura 2.3 encontra-se um diagrama com os métodos mais estudados para a produção de hidrogénio.

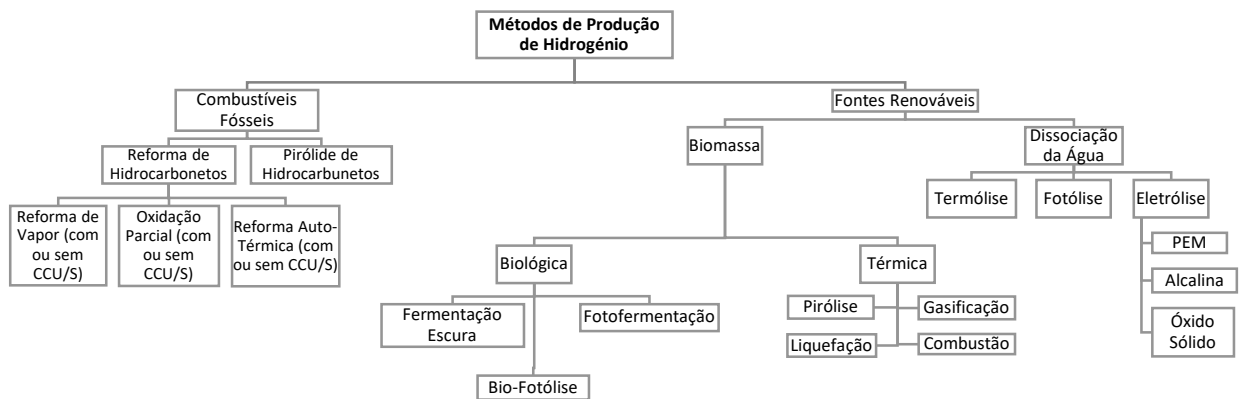


Figura 2.3 - Variados métodos de produção de H₂. Adaptado de [12]

De forma a comparar os principais métodos de produção existentes, encontra-se na tabela 2.1 um resumo das vantagens, desvantagens, rendimento típico e o seu custo por unidade de massa de alguns dos métodos de produção de hidrogénio mais estudados.

Tabela 2.1 - Vantagens, desvantagens, eficiência e custo por quilograma de métodos de produção de hidrogénio. Adaptado de [12]

Métodos de Produção de Hidrogénio	Vantagens	Desvantagens	Eficiênc. [%]	Preço [\$/kg]
Reforma de Vapor	Tecnologia Desenvolvida e infraestrutura existente	Produz CO e CO ₂ ; Produção inconstante de H ₂	70-85	2,27
Oxidação Parcial	Tecnologia bem estabelecida	Produz óleos pesados e Coque de Petróleo	60-75	1,48
Auto-Térmica	Tecnologia Desenvolvida e infraestrutura existente	Produção de CO ₂ como subproduto, requer combustíveis fósseis	60-75	1,48
Biofotólise	Consome CO ₂ , produz O ₂ como subproduto	Custo de materiais elevado, Eficiência baixa, taxa de produção baixa, requer luz solar, requer reator de elevado volume	10-11	2,13
Fermentação Escura	Método simples, produz H ₂ sem luz, sem limitação O ₂ , sem emissão de CO ₂	Eficiência baixa, taxa de produção baixa, requer luz solar, requer reator de elevado volume	60-80	2,57
Fotofermentação	Envolve reciclagem de águas com dejetos orgânicos, sem emissão de CO ₂	Eficiência baixa, taxa de produção baixa, requer luz solar	0,1	2,83
Gasificação	Abundante, matéria-prima barata, sem emissão de CO ₂	Formação de alcatrão, produção inconstante	30-40	1,77-2,05
Pirólise	Abundante, matéria-prima barata, sem emissão de CO ₂	Formação de alcatrão, produção inconstante	35-50	1,59-1,70
Termólise	Limpa, sustentável, O ₂ como subproduto	Custos de capital elevados, elementos tóxicos, problemas com corrosão	20-45	7,98-8,40
Fotólise	O ₂ como subproduto, matéria-prima abundante, sem emissão de CO ₂	Baixa eficiência, requer luz solar	0,06	8,10
Eletrólise	Tecnologia estabelecida, sem emissão de CO ₂	Problema no armazenamento e transporte	60-80	10,30

Observa-se que a produção através de combustíveis fósseis é economicamente mais rentável e como tal resulta no método elegido pelos produtores de hidrogénio. A eletrólise, pelo contrário, é o método mais dispendioso, embora com um rendimento elevado comparativamente com os restantes.

No entanto, dos métodos mencionados, a IEA dá a preferência à produção de hidrogénio através da eletrólise e com combustíveis fósseis, desde que este esteja associado o processo de CCU/S [11].

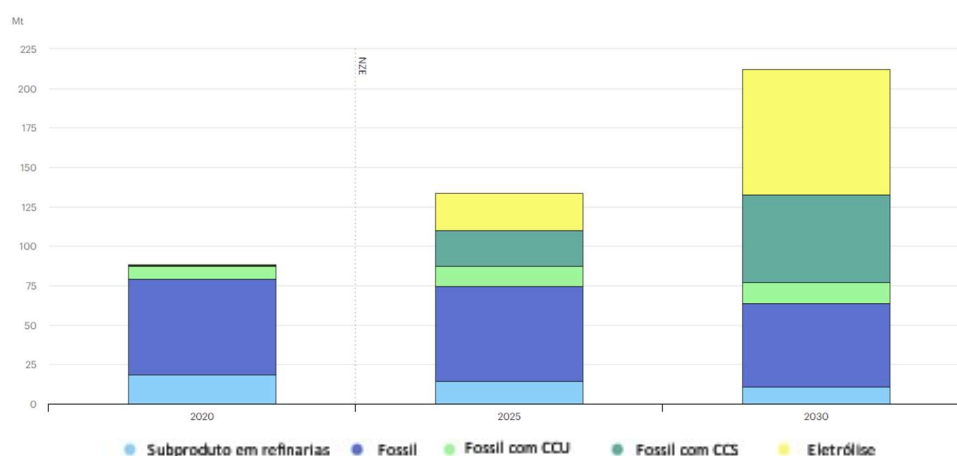


Figura 2.4 - Procura global de hidrogénio por tecnologia de produção num cenário "Net Zero" [11]

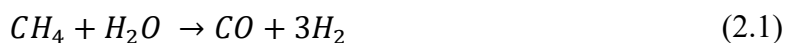
A eletrólise é um processo em que as emissões de poluentes são inexistentes durante a operação, existindo apenas na construção das infraestruturas. E a produção através de CCU/S torna possível reduzir as emissões até 98%, sendo o carbono capturado utilizado ou armazenado de forma permanente em reservatórios naturais no subsolo.

Para compreender de que modo esta transição energética se pode suceder é importante conhecer os métodos atuais para a produção de hidrogénio e avaliar os métodos alternativos propostos. O método selecionado para caracterizar e avaliar no presente trabalho é a eletrólise com plasma DC.

2.2. Produção de Hidrogénio a partir do Gás Natural

As principais formas de produzir hidrogénio derivam do metano (CH_4) encontrado no gás natural, verificando-se uma relação Hidrogénio/Carbono superior a qualquer outro hidrocarboneto.

Para isolar as moléculas de hidrogénio do metano são necessários completar dois passos: combinar o metano com alguns reagentes, gerando o gás de síntese, que é uma mistura de hidrogénio e monóxido de carbono, conforme apresentado na equação 2.1.



$$(\Delta H = 206,2 \text{ kJ/mol})$$



$$(\Delta H = -41,2 \text{ kJ/mol})$$

O resultado são três moléculas de hidrogénio (H_2) e apenas uma de monóxido de carbono (CO). Paralelamente existe uma interação entre o vapor de água (H_2O) e o monóxido de carbono, resultando uma molécula de hidrogénio e uma de dióxido de carbono (CO_2) (ver equação 2.2), sendo este último, um dos gases que mais prejudica o ambiente.

As tecnologias mais viáveis para a realização deste processo são a reforma do vapor de metano, a oxidação parcial do metano e a reforma auto-térmica do metano, a qual consiste na combinação dos dois primeiros processos [13].

Para obter elevadas taxas de conversão na reforma do metano é necessário atingir altas temperaturas (650 - 1000°C) e pressões (5 - 40 bar), o que se traduz em elevados custos energéticos. Existe ainda a particularidade de o resultado global das

reações ser endotérmico ($\Delta H = 206,2 \text{ kJ/mol}$), implicando a necessidade de fornecer energia à reação para que a mesma possa ocorrer, obtida através da queima parcial do metano [14].

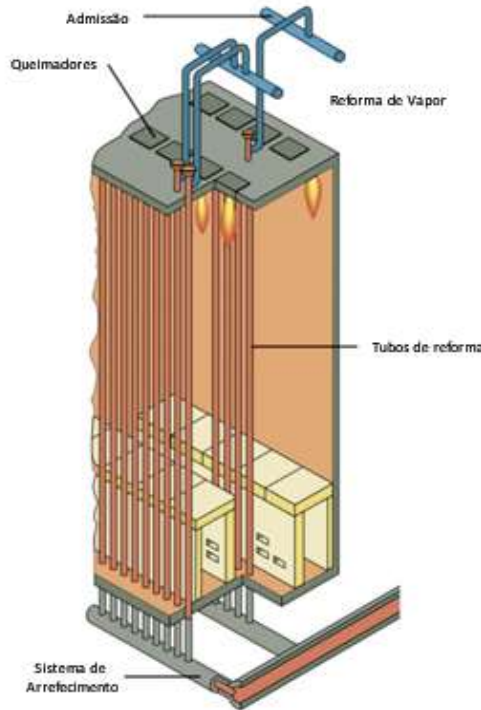


Figura 2.5 - Reator de Reforma do Metano [15]

É também possível realizar a oxidação parcial do metano para a produção de hidrogénio, sendo energeticamente mais económico comparativamente com a reforma do vapor de metano e tem uma resposta temporal mais rápida, uma vez que a reação global é exotérmica (liberta calor). Na reação descrita na equação 2.3, o metano reage com uma quantidade limitada de oxigénio o que não permite uma oxidação completa dos hidrocarbonetos, traduzindo-se numa menor quantidade de hidrogénio produzido por unidade de combustível introduzido comparativamente com a reforma de metano [16].



$$(\Delta H = -35,6 \text{ kJ/mol})$$

Com isto, o processo escolhido para a produção de gás de síntese em grande escala acaba por ser o de reforma auto-térmica, que combina os dois processos descritos anteriormente. Uma grande vantagem deste processo é a de não necessitar de uma fonte de calor externa, visto que, tal como o nome sugere, a reação química global é auto-

térmica. Deste modo, os reformadores auto-térmicos são mais simples e mais compactos do que os reformadores a vapor. Todo o calor gerado pela reação de oxidação parcial (equação 2.3) é utilizado na reação de reforma de vapor (equação 2.1). No entanto, para a produção de hidrogénio, este processo requer uma unidade de separação de oxigénio baseada na tecnologia PSA (*Pressure Swing Adsorption*), que é complexa e com custos elevados [17] [18].

Dentro da reforma auto-térmica, existem dois tipos de sistemas. O primeiro é compacto e como tal está direcionado para as células de combustível, possui um só local em que as reações de combustão e reforma do vapor ocorrem em simultâneo. No segundo sistema já existe duas secções separadas, em que na primeira ocorre a oxidação parcial, usando um queimador, e as reações de reforma ocorrem noutra secção ou existe um catalisador para acelerar as reações.

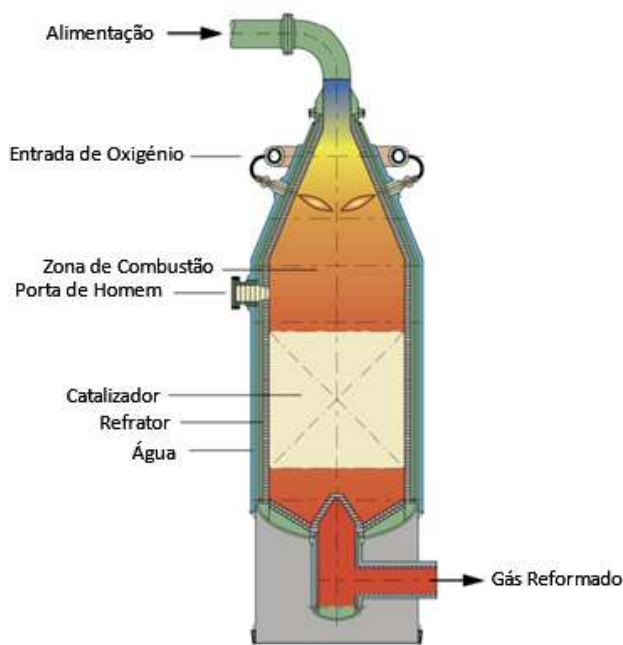
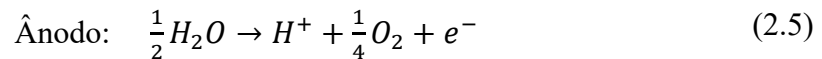
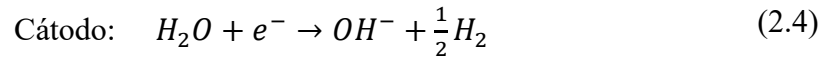


Figura 2.6 – Reator de Reforma Auto-térmica do Metano [15]

Em suma, a produção de hidrogénio através do metano, sem qualquer mecanismo de captação de dióxido de carbono, embora económico e com um rendimento energético semelhante ao da eletrólise, envolve uma emissão elevada de gases poluentes para a atmosfera prejudicando seriamente o ambiente.

2.3. Produção de Hidrogénio com base na Eletrólise

A eletrólise é uma opção promissora para a produção de hidrogénio de forma sustentável e sem emissão de gases nocivos e prejudiciais ao ambiente [19]. A produção envolve a dissociação das moléculas de água em hidrogénio e oxigénio através da aplicação de energia elétrica, conforme a equação geral 2.4 e 2.5.



A passagem de corrente contínua é estabelecida entre um eléctrodo positivo (ânodo) e outro negativo (cátodo), separados e imersos num eletrólito que contém iões positivos e negativos que permitem a passagem de corrente elétrica quando aplicada uma tensão DC.

A corrente elétrica, i.e., eletrões entram no sistema pelo cátodo e combinam-se com os iões carregados positivamente (catiões) presentes no eletrólito (redução) resultando na produção de moléculas de hidrogénio. A reação oposta (oxidação, i.e., libertação de eletrões) ocorre no ânodo, formando moléculas de oxigénio e iões carregados negativamente (aniões) [20, 21].

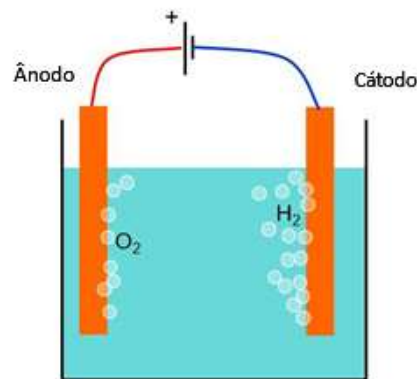


Figura 2.7 - Esquema ilustrativo do processo de eletrólise

A velocidade a que estas reações químicas ocorrem junto aos eléctrodos pode ser calculada pela taxa de reação, r , em $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, que é dada pela equação 2.6.

$$r = \frac{I}{z \cdot F \cdot A} = \frac{j}{z \cdot F} \quad (2.6)$$

Em que:

A é a área do eléctrodo em cm^2

j é a densidade de corrente em A/cm^2

z é a quantidade de elétrons para formar uma molécula de hidrogénio ($z = 2$)
 F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1})
 I é a corrente elétrica em Ampère (A)

Embora a taxa de reação, r , seja diretamente proporcionalmente ao aumento da densidade de corrente, j , as perdas associadas ao efeito de Joule aumentam com o quadrado da corrente. Com os meios e tecnologia disponíveis atualmente, a eletrólise convencional tem uma eficiência compreendida entre os 56 a 73%, o que não difere muito dos valores obtidos pelos métodos que recorrem aos combustíveis fósseis, com o inconveniente adicional do custo de operação superior [22, 5].

2.3.1. Tipo de Eletrolisadores

Ao longo das últimas décadas, com o desenvolvimento da tecnologia dos materiais e a da eletrônica, tornou-se possível alcançar eficiências mais elevadas do que alguma vez se tinha registado.

Dependendo dos iões utilizado no eletrólito para transporte das cargas elétricas, como iões de hidróxido (OH^-), hidrogénio (H^+) e óxido (O^{2-}) e na temperatura de operação, os eletrolisadores podem ser classificados geralmente como alcalinos [5], *polymer-electrolyte membrane* (PEM) [23, 24] ou de óxido sólido (EOS) [25, 26, 27].

Na figura 2.8 encontra-se um esquema representativo do princípio de funcionamento destes três tipos de eletrolisadores.

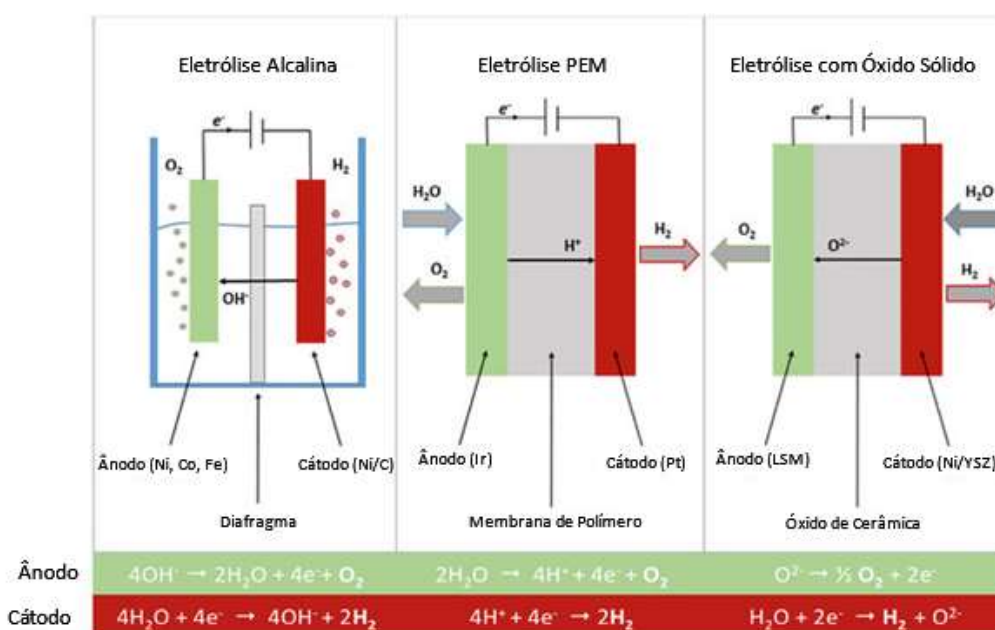


Figura 2.8 - Princípios de operação de eletrolisador de água alcalinos, PEM (*proton-exchange membrane*) e eletrolisadores de oxido sólido (EOS). Adaptado de [27].

O eletrolisador de óxido sólido apresenta desde início uma característica que o separa dos outros, a sua elevada temperatura de operação, tipicamente superior a 500°C. A membrana cerâmica permite que os prótons e iões circulem livremente, no entanto este tipo de membrana surgiu recentemente, tendo-se utilizado inicialmente condutores de iões de oxigénio que apresentam uma maior resistência à passagem de iões e menor eficiência.

Eletrolisadores alcalinos, uma das tecnologias mais bem estabelecidas, que utilizam por vezes um diafragma que se encontra no meio da célula separa os gases produzidos no ânodo e no cátodo, mas não impede a passagem de iões OH^- e operam tipicamente abaixo dos 100°C. Esta tipologia apresenta densidades de corrente mais baixas (400 mA/cm²), pressões de operação baixas e baixa eficiência energética, no entanto apresenta como vantagens o seu baixo custo de operação e estabilidade funcional. Na figura abaixo apresenta-se um esquema mais detalhado do seu comportamento durante a operação.

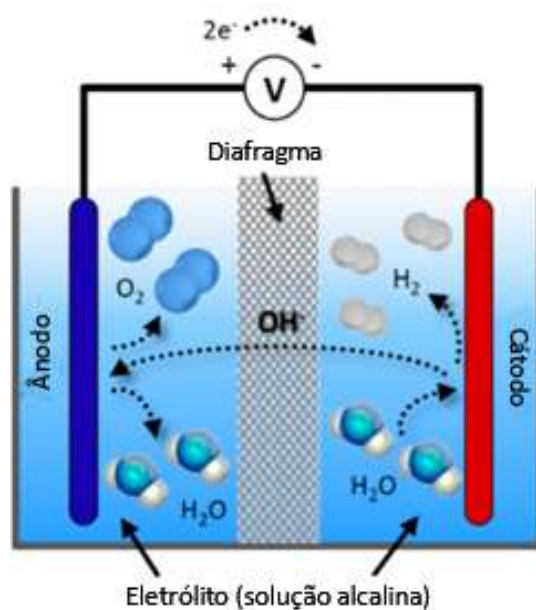


Figura 2.9 - Esquema de operação de uma célula de eletrólise alcalina [28]

Eletrolisadores PEM operam tipicamente abaixo dos 100°C, tal como os alcalinos, mas o eletrólito é sólido, semelhante ao EOS, feitos de cerâmica e polímeros, respetivamente, permitindo a separação dos gases. Um grande impasse existente com esta tipologia de eletrolisador é justamente o elevado custo de produção destas membranas e a necessidade de catalisadores com metais nobres, que se somam ao custo da construção.

Para melhor comparar as vantagens e desvantagens destas tipologias de eletrolisadores, encontra-se organizado na tabela 2.2 as várias características e princípios de funcionamento [27].

Tabela 2.2 - Características mais comuns das principais tecnologias de eletrólise. Adaptado de [27]

	Eletrólise a Baixa Temperatura			Eletrólise a Alta Temperatura		
	Eletrólise Alcalina		Transferência de Protões	Transferência de Iões de Oxigénio		
	Líquido	Eletrólito de Membrana de Polímero	H ⁺ - PEM	H ⁺ - SOE	O ²⁻ - SOE	Co-eletrólise
Princípio de Operação						
Transportador de Cargas	OH ⁻	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	O ²⁻	O ²⁻
Temperatura	20-80°C	20-200°C	20-200°C	500-1000°C	500-1000°C	750-900°C
Eletrólito	líquido	Sólido (polímero)	Sólido (polímero)	Sólido (cerâmica)	Sólido (cerâmica)	Sólido (cerâmica)
Reação no Ânodo	4OH ⁻ → 2H ₂ O + O ₂ + 4e ⁻	4OH ⁻ → 2H ₂ O + O ₂ + 4e ⁻	2H ₂ O → 4H ⁺ + O ₂ + 4e ⁻	2H ₂ O → 4H ⁺ + 4e ⁻ + O ₂	O ²⁻ → 1/2 O ₂ + 2e ⁻	O ²⁻ → 1/2 O ₂ + 2e ⁻
Ânodos	Ni > Co > Fe (óxidos) Perovskita: Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.3} Fe _{0.2} O _{3-x} LaCoO ₃	Base de Ni	IrO ₂ , RuO ₂ , Ir, Ru _{1-x} O ₂ Suportes: TiO ₂ , ITO, TiC	Perovskita com condutividade eletroprotónica	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ + Y-estabilizado ZrO ₂ (LSM-YSZ)	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ + Y-estabilizado ZrO ₂ (LSM-YSZ)
Reação no Cátodo	2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ + 2H ₂	2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ + 2H ₂	4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂	4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂	H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + O ²⁻	H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + O ²⁻ CO ₂ + 2e ⁻ → CO + O ²⁻
Cátodos	Ligas de Ni	Ni, Ni-Fe, NiFe ₂ O ₄	Pt/C MoS ₂	Ni-cermetts	Ni-YSZ Subst. LaCrO ₃	Ni-YSZ perovskita
Eficiência	59-70%		65-82%	até 100%	até 100%	-
Aplicações	comercial	escala laboratório	próximo de comercialização	escala laboratório	demonstração	escala laboratório
Vantagens	baixo custo de operação relativamente estável. tecnologia desenvolvida	combinação de alcalino e eletrólise H ⁺ - PEM	design compacto resposta rápida pureza elevada	requer pouco calor, capital baixo		produção direta de gás síntese
Desvantagens	eletrólito corrosivo, permeável ao gás, dinâmica lenta	Baixa condutividade em PEM	polímeros caros ácido	mecanicamente instável problemas de segurança: mau isolamento		
Desafios	melhorar fiabilidade evolução do oxigénio	melhorar eletrólito	redução no uso de metais nobres	mudanças na microestrutura dos eletrodos: delaminação, passivação		depósitos de C alterações na microestrutura

2.3.2. Características de Funcionamento

Michael Faraday, em 1832, estabeleceu duas leis fundamentais referentes à eletrólise. A primeira estabelece que a quantidade da substância formada junto aos eletrodos (m) é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade (Q) que passa pelo eletrólito. A Lei pode-se equacionar por 2.7, onde K é uma constante de proporcionalidade.

$$m = K \cdot Q \quad (2.7)$$

Relembrando que a quantidade de eletricidade, i.e., a carga elétrica, Q , é dada em Coulomb (C) por $Q = i \cdot t$, onde i é a corrente elétrica e t a duração da aplicação da corrente elétrica. Reescrevendo a equação 2.7. tem-se:

$$m = K \cdot \int_0^t I dt \quad (2.8)$$

A segunda Lei constata que a massa das diferentes substâncias formadas durante a eletrólise é proporcional à massa equivalente de cada substância.

Durante o funcionamento de um eletrolisador, a maior parcela da corrente que circula está associada à reação química, denominando-se *faradic current* e uma pequena parte, muitas vezes desprezável, é usada noutros processos, denominando-se *non faradic current*. Deste modo, a quantidade de substâncias que se formam ou desaparecem junto aos elétrodos é proporcional à densidade de corrente e à duração da eletrólise. Logo, sabendo o número de moles das substâncias formadas é possível determinar a quantidade de eletricidade e vice-versa ($Q = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F = I \cdot t$) [21].

Associando as duas Leis de Faraday, resulta:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (2.9)$$

Onde: m representa a massa das substâncias formadas (g)

M a massa molar das substâncias formadas (g/mol)

z é a quantidade de elétrons para formar uma molécula de hidrogénio ($z = 2$)

F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹)

I é a corrente elétrica em Ampére (A)

t é o tempo em segundos (s)

2.4. Produção de Hidrogénio com plasma

2.4.1. Plasmas

A utilização de líquidos como elétrodos de descarga é algo que já foi demonstrado e documentado desde o século 19 por Gubkin, quando este realizou eletrólise de descarga incandescente, ou em inglês, *glow discharge electrolysis*. No entanto, uma vez que muito poucas aplicações industriais foram desenvolvidas envolvendo tais experiências plasmó-eletoquímicas, a sua investigação e interesse pela comunidade científica diminuiu [29].

Devido à investigação e desenvolvimento realizado na geração de plasmas atmosféricos (i.e., plasma frios) e as suas aplicações [30, 31], durante as últimas três décadas vários tipos de descarga gasosas foram estudadas usando líquidos como elétrodos.

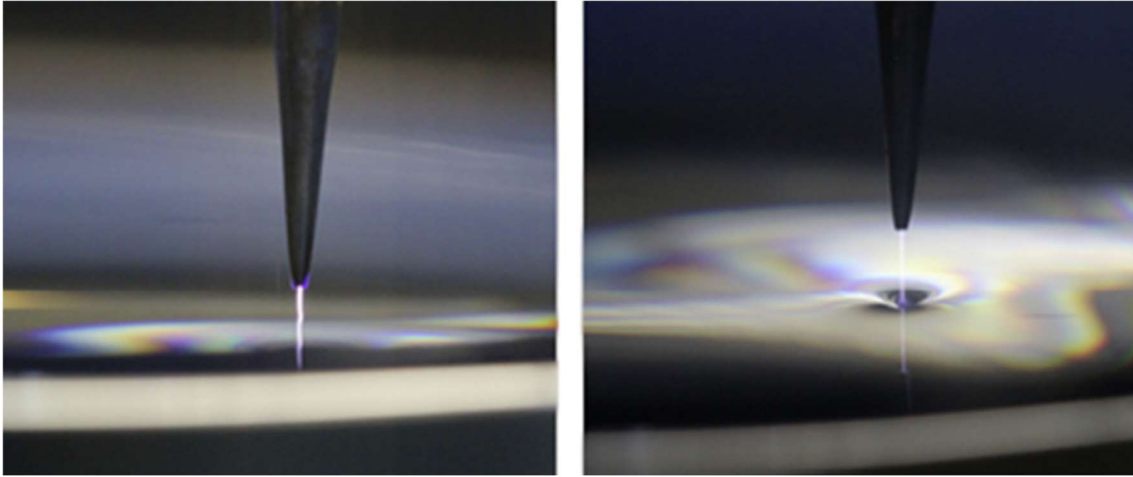


Figura 2.10 – Plasma a pressão atmosférica formado na superfície da água [29]

Com o avançar da tecnologia, em especial dos semicondutores, tornou possível nos dias de hoje a existência de diversas fontes de potência para a produção de plasmas com corrente contínua e alternada [32, 33], radiofrequências [34] e nano-pulsos de tensão [35].

É geralmente aceite que os plasmas são uma fonte de espécies energeticamente excitadas, como fotões, gases quentes, iões e radicais, que podem reagir com a superfície ou a envolvente de elétrodos. Quando formado em proximidade com a água, torna-se possível a transferência de cargas elétricas na fronteira do mesmo com a solução, podendo desencadear diversas reações na superfície de soluções aquosas, como por exemplo reações eletrolíticas [36]. Existe também a possibilidade de os eletrões induzirem a interações iónicas (solvatação), e que tal dê início a reações complexas à superfície e no centro da solução. O impacto dos eletrões pode ainda levar à dissociação direta de moléculas de água [29].

O movimento destas partículas carregadas é definido pela sua velocidade por unidade de campo, de acordo com a equação 2.10.

$$v_d = \mu E \quad (2.10)$$

Onde: μ é a mobilidade em $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$

E é o campo elétrico em V/cm

v_d é a velocidade de deriva devido ao campo em cm/s

As partículas aceleradas pelo campo vão perdendo o seu momento devido a colisões com outras partículas, visto que o momento perdido é igual à força imposta nas partículas pelo campo.

$$mv_d f = QE \quad (2.11)$$

Onde: m é a massa da partícula em quilogramas (kg)

Q é a carga em Coulomb (C)

f é a frequência de colisão na transferência de momento em Hertz (Hz)

E é o campo elétrico em V/cm

v_d é a velocidade de deriva devido ao campo em cm/s

Combinando as equações 2.10 e 2.11 obtém-se um método alternativo para o cálculo da mobilidade, dado por:

$$\mu = \frac{Q}{mf} \quad (2.12)$$

Determinada a mobilidade de uma partícula carregada, é então possível calcular a densidade de corrente j (A/cm²) num plasma. Sendo este constituído por um número igual de eletrões e iões positivos sujeitos ao movimento de deriva imposto pelo campo, a densidade de corrente pode ser calculada pela equação 2.13.

$$j = nQv_{e^-} + nQv_{i^+} = nQE\mu_{e^-} + nQE\mu_{i^+} \quad (2.13)$$

No entanto, a contribuição dos aniões para este cálculo pode ser desprezada, dado que as massas de ambas as partículas são muito pequenas e pelo facto da temperatura dos eletrões ser superior à dos iões positivos, implicando que $\mu_i \ll \mu_e$.

Sabendo que o campo elétrico é igual ao produto da densidade de corrente, j , e da resistividade, ρ , ($E = j\rho$), obtém-se a equação 2.14:

$$\rho = \frac{E}{j} = \frac{E}{nQE\mu_e} = \frac{m}{nQ^2} \quad (2.14)$$

Analisando a equação 2.14 conclui-se que a resistividade aumenta de forma proporcional com a frequência de colisões, e como tal também a pressão, e diminui com o aumento da densidade de corrente, i.e., o número de eletrões por unidade de volume. Como tal, para plasmas produzidos à pressão atmosférica com baixa resistividade é usual utilizar plasmas provenientes de excitação indutiva ou de micro-ondas, ambos caracterizados por terem altas densidades [37].

Geralmente plasmas são classificados em dois tipos, térmicos e não térmicos. Nos plasmas térmicos existe um equilíbrio térmico entre as várias espécies no plasma, incluindo eletrões, iões e espécies neutras. Nos plasmas não térmicos tal não acontece,

sendo os eletrões caracterizados por temperaturas muito mais altas que as partículas pesadas (iões, átomos e moléculas) [38].

2.4.2. Eletrólise com Plasma

Bockris et al. (1985) estabeleceu que a eletrólise assistida por plasma, é o uso de fótons com energia apropriada para que a água possa ser dissociada no seu estado gasoso [39].

A eletrólise com plasma e elétrodos submersos é um fenómeno que ocorre após a eletrólise convencional quando o eletrólito fica saturado com o hidrogénio produzido levando a um aumento da resistência do mesmo. Tal leva a que os eletrões com alta energia passem do cátodo para o ânodo por meio de um gás ionizado em vez dos iões da solução, i.e., plasma. Após o aparecimento do plasma verifica-se um decréscimo abrupto da corrente e aumento da produção de hidrogénio [40].

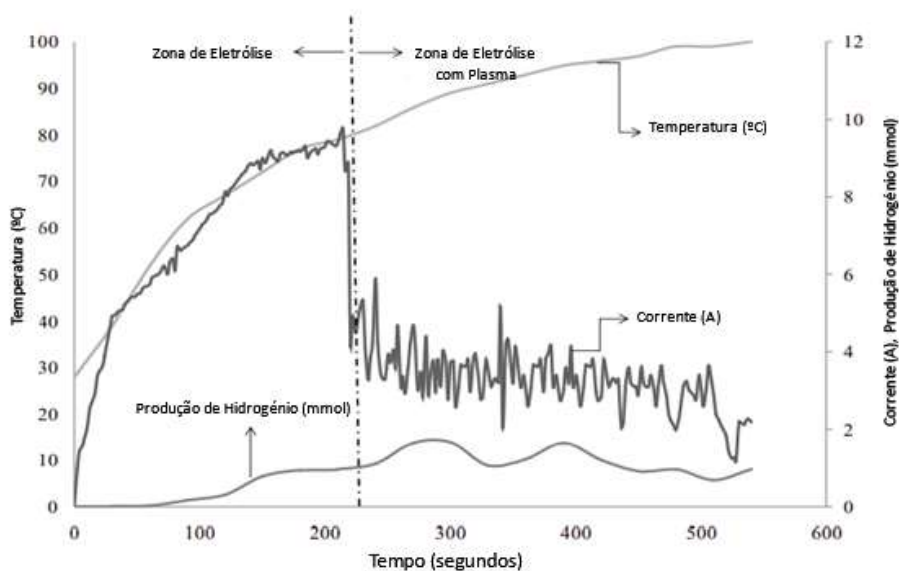


Figura 2.11 - Curva de temperatura, corrente elétrica e produção de H₂ na eletrólise com plasma [41]

Flutuações na corrente são esperadas após o estabelecimento do plasma uma vez que o mecanismo de transferência de eletrões não é constante, existindo eletrões que fluam pelos iões na solução (mecanismo de eletrólise) e eletrões que atravessam pelo gás ionizado (plasma).

Diferentes autores apontam também para a possibilidade de um aumento na produção de hidrogénio e da eficiência do processo através do aumento da tensão

aplicada e do aumento da concentração do eletrólito, uma vez que estes dois parâmetros permitem a formação de um maior volume de plasma [42].

2.4.2.1. Característica Elétrica de uma Célula com Plasma

Como descrito anteriormente, a eletrólise com plasma segue-se da eletrólise convencional após o aumento da tensão até que plasma se forme.

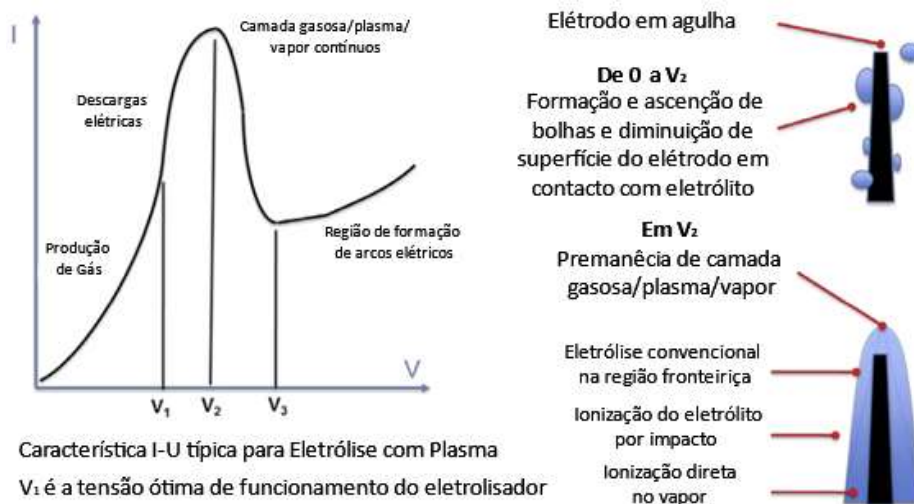


Figura 2.12 – Processos de formação de hidrogénio na eletrólise com plasma. Adaptado de [39]

Operando o eletrolisador entre 0 V e V_1 , o mesmo comporta-se de acordo com a Lei de Faraday, tal como na eletrólise convencional. V_1 é atingido, quando $d^2I/dV^2 = 0$. Entre V_1 e V_2 a taxa de formação de bolhas é continuamente superior à taxa de libertação das bolhas, de tal modo que a subida da corrente é limitada pela cobertura parcial da superfície dos eléttrodos pelos produtos gasosos [39].

Nos locais em que não existe total cobertura do eléttrodo, a densidade de corrente eleva-se proporcionando a ebulição local por efeito de Joule. Com o contínuo aumento da tensão verifica-se uma elevada instabilidade da corrente, acompanhada de uma iluminância proveniente do plasma. A tensão V_2 , também designada por *breakdown voltage*, é alcançada quando $dI/dV = 0$, $d^2I/dV^2 < 0$ [39].

Quando atingido V_2 , o eléttrodo está rodeado por uma camada gasosa contínua de baixa condutividade elétrica, tornando-se o ponto em que se verifica a queda de tensão quase total no eletrolisador. Entre V_2 e V_3 existe a estabilização hidrodinâmica da camada gasosa e a redução no valor da corrente. V_3 é atingido quando $dI/dV = 0$, $d^2I/dV^2 > 0$ e acima deste valor arcos intensos podem ser observados [39]. Campos

elétricos com intensidade até 10^6 - 10^8 V/m são suficientes para iniciar a ionização na camada gasosa.

É esta sequência de fenómenos que permite ocorrer a eletrólise com plasma, no entanto as reações que ocorrem entre um plasma e o eletrólito são complexas de analisar, pois a evaporação do líquido altera a constituição do gás [43].

2.4.2.2. Interação Plasma-Líquido

Estudos relacionados com interações entre plasma e líquidos no contexto da eletroquímica podem ser encontrados desde há mais de 100 anos [44].

A interface plasma-líquido é estruturalmente muito semelhante à interface líquido-líquido com densidades de corrente tipicamente entre 10 e 100 μAcm^{-2} [45, 46], no entanto, devido à alta condutividade do plasma, a interface plasma-líquido consegue sustentar densidades de corrente 4 vezes superiores [47].

A interface plasma-líquido permite a passagem de eletrões do estado gasoso para o estado líquido, sendo estes livres e capazes de induzir diferentes reações, como a redução direta e indireta, seguindo-se a solvatação dos eletrões que ocorre imediatamente após a entrada no líquido. No entanto, ainda não é claro de que modo a camada de líquido que entra em contacto com o plasma afeta a dinâmica de solvatação [47].

As colisões entre as partículas pode levar à excitação eletrónica da água e possivelmente dissociação por impacto de eletrões ou a ionização da água caso se trate de eletrões de alta energia [48]. Eletrões com energias inferiores podem produzir excitação vibracional e possivelmente aquecer as moléculas de água à superfície, acelerando reações endotérmicas [47].

2.4.2.3. Rendimento de um eletrolisador com plasma

Eletrólise por plasma torna-se cada vez mais estudada pelo facto de não se reger pela Lei de Faraday, produzindo na realidade uma quantidade de produtos consideravelmente acima do previsto.

Investigações levado a cabo por Mizuno et al. (2005), demonstraram uma produção excessiva de hidrogénio ($\approx 200\%$) acima do previsto pela Lei de Faraday a uma tensão de 100 V e uma concentração de 0,2 M de K_2CO_3 [49].

Saksono et al. (2011) obteve produções de hidrogénio 16,6 vezes acima do limite de Faraday com plasma DC e eléctrodos submersos a uma tensão de 200 V, uma concentração de KOH de 0,15 M e temperatura de 90°C. Tendo realizado ensaios para tensões de 150 a 300 V e concentrações de 0,05 a 0,15 M.

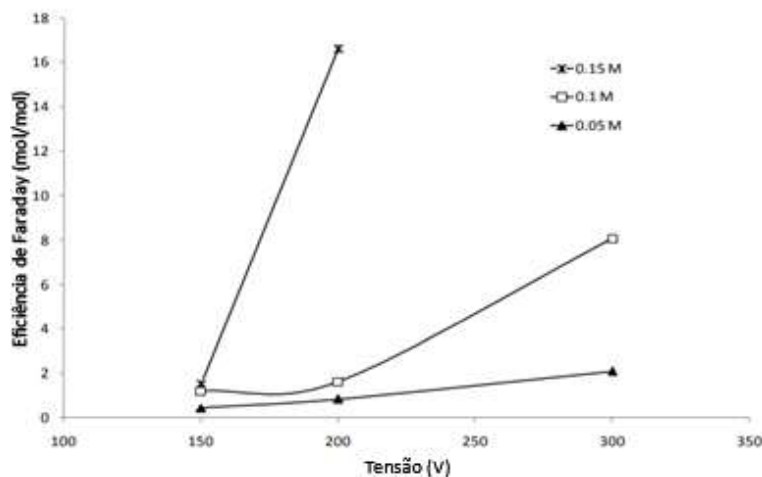


Figura 2.13 - Efeito da tensão e concentração de KOH na produção de hidrogénio a uma temperatura de 90°C [41]

Sakosono et al. (2016) obteve níveis de produção de hidrogénio 149 vezes superior à eletrólise convencional usando plasma a uma tensão de 700 V e uma concentração de 0,03 M de KOH e 10% etanol. Na tabela 2.3 pode-se observar que com o aumento da tensão, tanto o rendimento energético como o rendimento de Faraday foram-se elevando [42]. Apesar de se ter superado, consideravelmente, o limite de Faraday, o gasto energético foi de 1,49 kJ/mmol ou aproximadamente 205 kWh/kg [50]. Este valor é substancialmente superior aos eletrolisadores comercializados atualmente no mercado que requerem uma energia em torno de 47,5 kWh por quilograma de hidrogénio produzido [51].

Tabela 2.3 – Resultados de eletrólise com plasma a diferentes tensões com uma concentração de 0,03 M de KOH e 10% de etanol. Adaptado de [50]

Tensão (V)	Produção de H ₂ (mmol/min)	Eficiência de Faraday (mol/mol)	Consumo Energético (kJ/mmol)
500	15,71	48,75	2,76
600	31,14	95,73	1,90
700	50,71	149,68	1,49

Atualmente continuam-se a desenvolver vários métodos e procedimentos para alcançar rendimentos superiores na produção de hidrogénio [50].

O aumento significativo no ritmo de produção de hidrogénio após a formação do plasma comparativamente ao esperado pela Lei de Faraday prende-se com as reações que ocorrem em duas zonas: o líquido adjacente à interface plasma-eletrólito e o plasma em torno do eléctrodo [52].

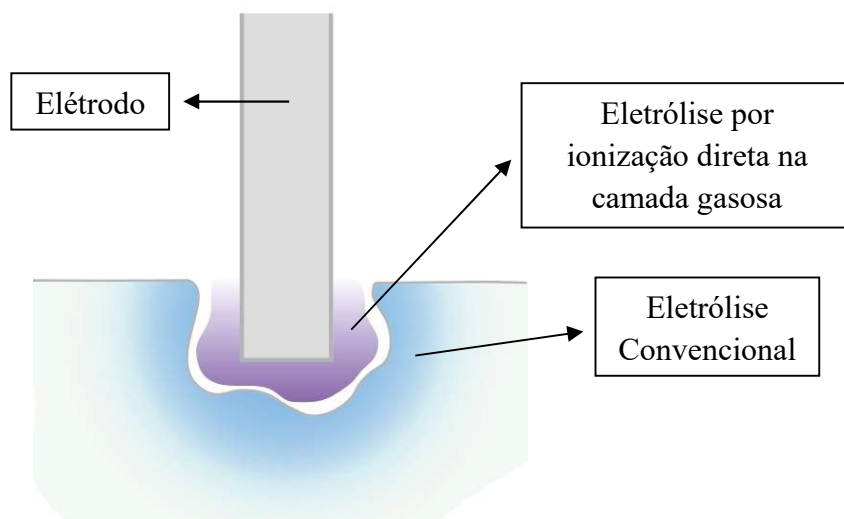
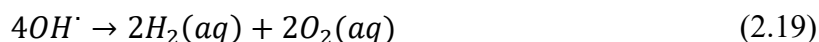
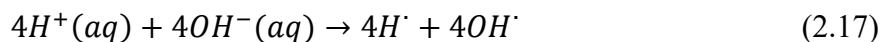


Figura 2.14 - Zonas em que ocorre a produção de hidrogénio

Na zona de reacção do plasma em torno do eléctrodo encontram-se moléculas de vapor de água que foram ionizadas ou ativadas e em seguida colidem entre si e divididas por transferência de carga, com a produção resultante de radicais livres de OH^\cdot e por vezes átomos de hidrogénio [52]. A alta tensão excita os electrões que por sua vez reagem com os iões de hidróxido (OH^-) e hidrogénio (H^+) formando OH^\cdot e H^\cdot que consequentemente irão formar moléculas de H_2 e O_2 [53].

Em seguida encontra-se as respetivas equações químicas associadas ao processo referido [54]:



Devido à existência de íons de H^+ de elevada energia nas proximidades da fronteira entre o plasma e o eletrólito, existem algumas moléculas de água que são fragmentadas em H_2 , H_2O_2 e O_2 [52].

Quanto mais elétrons existirem e reagirem com o vapor da solução maior será o volume de plasma, o que implica uma maior produção de hidrogénio [42].

A alta densidade de potência dos plasmas permite alcançar grandes fluxos de elétrons, alguns atingido energias de 10 eV, o que leva a grandes concentrações de elétrons em redor da zona de contacto do plasma com o líquido, com espessura que podem chegar a dezenas de nanómetros [55, 56]. Quanto maior a potência maior será a densidade de elétrons, o que leva a um aumento da excitação induzida pelo impacto dos elétrons.

Outra opção para aumentar a mobilidade dos elétrons é através do aumento da tensão de descarga, que pode levar a um aumento do volume do plasma, e que por sua vez aumenta a probabilidade dos elétrons colidirem com partículas da solução, proporcionando uma maior produção de hidrogénio. No entanto, a tensão não pode aumentar indefinidamente, pois a partir de um certo valor o eléctrodo começa a desintegrar-se.

Outro meio para facilitar a passagem de elétrons é adição de substâncias ao eletrólito, permitindo uma maior formação de íons levando a uma menor distância entres estes, aumentando a mobilidade dos elétrons no eletrólito [40].

2.4.2.4. Adição de Substâncias ao Eletrólito

A adição de substâncias ao eletrólito tem sido um grande alvo de investigação por parte da comunidade científica para a produção de hidrogénio, uma vez que se tem verificado aumentos significativos no ritmo de produção na eletrólise com plasma [41].

N. Saksono et al. (2012) alcançou uma produção de hidrogénio de 8,1 vezes superior à da eletrólise convencional com a adição de Hidróxido de Potássio (KOH) ao eletrólito numa concentração de 0,10 M (0,10 mol de KOH por litro de água) e com plasma de 300 V. Foi também possível concluir que um aumento da concentração de KOH leva a uma redução da tensão necessária para dar início à eletrólise com plasma [54].

Estudos indicam ainda que quanto maior a concentração de KOH no eletrólito, maior a produção de hidrogénio. Tal, deve-se à existência de uma maior formação de iões, o que reduz a distância entre os mesmos e como tal torna-se mais fácil a passagem de corrente elétrica. Por outro lado, caso a concentração do eletrólito seja demasiado baixa, torna-se difícil a geração de plasma, e este apenas se forma a temperaturas mais elevadas [40].

A adição de metanol e etanol foi estudado por Zong-Cheng et al. (2009), revelando um aumento na produção de hidrogénio em 683 vezes com uma concentração de 2,78% [57]. Um aumento considerável na produção de hidrogénio bem como uma diminuição do consumo de energia elétrica por unidade de volume de hidrogénio produzido foi registado com o aumento da concentração de etanol no eletrólito [58, 54].

O aumento verificado está associado à composição do vapor que circunda o plasma. Visto que a energia de ligação entre O-H em H₂O é superior a qualquer outra ligação em moléculas de etanol e estas têm uma maior quantidade de átomos de hidrogénio do que a água. A pressão do vapor de etanol que envolve o plasma é superior ao da água, pois com uma concentração de 40% na solução traduz-se numa concentração superior a 60% no vapor, fruto da menor temperatura de ebulição do etanol. Com isto o volume do vapor em redor do plasma aumenta, traduzindo-se num aumento na produção de hidrogénio e diminuição do consumo energético [58].

Outros trabalhos foram realizados com substâncias e parâmetros diferentes, como carbonato de sódio (Na₂CO₃) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) [52], no entanto com base na literatura consultada para a realização do presente trabalho, a substância mais usual para o estudo de fenómenos associados à eletrólise é o hidróxido de potássio.

2.5. Modelação Matemática de um Eletrolisador

2.5.1. Modelo Termodinâmico

Um modelo termodinâmico oferece uma estrutura para caracterizar o equilíbrio de reações, os efeitos térmicos das reações eletroquímicas e as forças envolvidas no transporte de iões no eletrólito.

Para a dissociação da água, pode-se assumir que tanto o hidrogénio como o oxigénio são gases perfeitos, que a água é um fluido incompressível e que as fases gasosas e líquidas estão separadas. Com base nestas suposições e considerando as

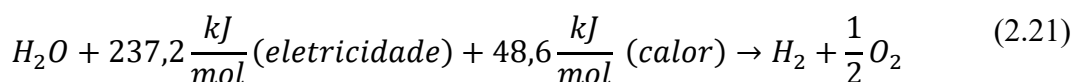
condições PTN (Pressão e Temperatura Normais), i.e., 25°C e 1 bar, pode-se calcular a variação da entalpia (ΔH), variação da entropia (ΔS) e a energia de Gibbs (ΔG) para a dissociação da água, com referência ao hidrogénio, oxigénio e água puros [59].

A energia total é composta por energia elétrica e térmica, conforme a equação 2.20. A energia elétrica está associada à energia de Gibbs e corresponde ao valor mínimo necessário para realizar a dissociação das moléculas de água em hidrogénio e oxigénio. A energia irreversível, ou entropia, está associada à perda de energia do sistema para a sua vizinhança, que é dependente da temperatura a que ocorre o processo [60].

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.20)$$

Para o cálculo da entalpia como o da entropia, o seu valor pode ser calculado pela diferença das energias respetivas entre os produtos da reação e os seus reagentes [61]. Em condições PTN, o valor mínimo necessário para ocorrer a dissociação da água é 285,8 kJ/mol de energia, 237,2 kJ de energia elétrica e 48,6 kJ sob a forma de calor, conforme a equação 2.21.

Nos eletrolisadores alcalinos, o calor necessário a fornecer (48,6 kJ/mol) provém da resistência óhmica do eletrolisador, que produz calor devido ao efeito de Joule.



À energia estritamente necessária para ocorrer a dissociação das moléculas de água denomina-se Poder Calorífico Inferior (PCI) e à soma deste valor com a energia associada ao calor a fornecer para a reação ocorrer é denominado Poder Calorífico Superior (PCS). É importante fazer esta distinção uma vez que este conceito está correlacionado com as tensões de operação dos eletrolisadores, como demonstrado em seguida.

Existindo o PCS e o PCI, existe também dois valores teóricos da tensão mínima a fornecer à célula, sendo 1,229 V o valor mínimo teórico considerando o PCI, denominando-se tensão reversível (V_{rev}), e 1,481 V considerando o PCS, denominando-se tensão termoneutra (V_{tn}) [60]. Os respetivos valores podem ser calculados pelas equações 2.22 e 2.23. Na literatura é também comum encontrar designado a tensão reversível como termodinâmica.

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{zF} = \frac{237200}{2 \times 96485} = 1,229 \text{ V} \quad (2.22)$$

$$V_{tn} = \frac{\Delta H}{zF} = \frac{28580}{2 \times 96485} = 1,481 \text{ V} \quad (2.23)$$

Onde: ΔG é a energia de Gibbs (237,2 kJ mol⁻¹) [62]

ΔH é a entalpia (285,8 kJ mol⁻¹) [63]

F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹) [64]

z é a quantidade de elétrons para formar uma molécula de hidrogénio ($z = 2$)

Na figura 5.1 é possível observar a evolução da tensão de operação de um eletrolisador em função da temperatura. A eletrólise apenas é possível de ocorrer acima da tensão reversível, sendo necessário fornecer calor para que a reação ocorra [6].

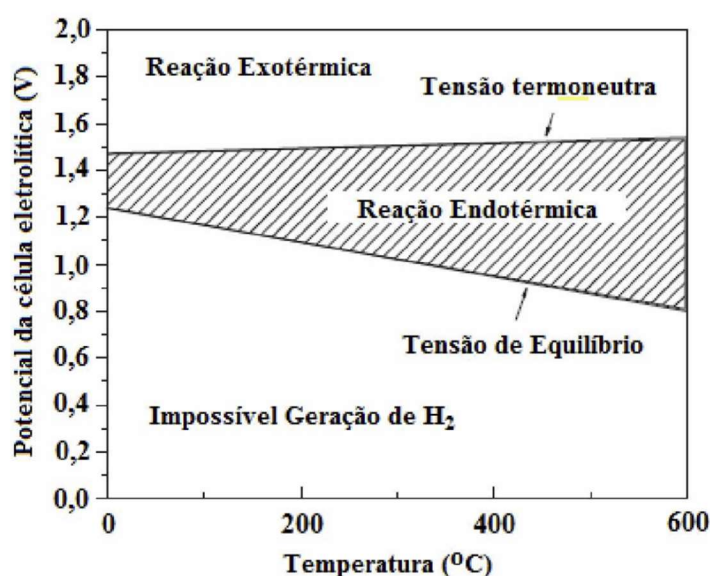


Figura 2.14 - Potencial do eletrolisador em função da temperatura [5]

Durante a operação, um eletrolisador está sujeito a variações de temperatura, quer seja pelas condições atmosféricas, quer seja devido às perdas no sistema por efeito de Joule. Como equacionado em 2.20, a energia de Gibbs e conseqüentemente a tensão termoneutra variam com a temperatura, sendo importante determinar a energia de Gibbs para qualquer temperatura e não apenas para as condições PTN. Reescrevendo e substituindo os valores da equação 2.20 obtém-se 2.24.

$$\Delta H = \Delta G + 163,2(273 + T) \quad (2.24)$$

Em que: T é a temperatura em °C

2.5.2. Modelo Eletroquímico

Para além do cálculo da tensão reversível e termoneutra, existem outros fatores a considerar para obter a característica U-I de um eletrolisador. Pois para um modelo detalhado é necessário considerar os parâmetros construtivos e sobretensões associadas ao processo.

A tensão de operação de um eletrolisador está dividida em quatro componentes: a tensão reversível, a tensão de ativação, a queda de tensão associada à passagem de corrente e a sobretensão da concentração, tal como equacionado por 2.25.

$$V_{célula} = V_{rev} + V_{ati} + V_{ohm} + V_{con} \quad (2.25)$$

Onde: V_{rev} é a tensão reversível

V_{ati} é a sobretensão de ativação

V_{ohm} é a queda de tensão devido às perdas ohmicas

V_{con} é a sobretensão de concentração

A figura 2.15 ilustra, de forma mais detalhada, a evolução típica da tensão de um eletrolisador bem como as suas componentes em função da densidade de corrente.

A tensão reversível é constante durante todo o espetro, para uma dada temperatura, visto que está associada à reação química em si e não com os aspetos construtivos do eletrolisador nem com a passagem de corrente. Teoricamente, a tensão reversível é a tensão mínima para que a reação química possa ocorrer, no entanto, em termos práticos, existem outros fatores que levam a que tal não se verifique.

A Lei de Ohm indica que na passagem de corrente elétrica existirá uma queda de tensão associada à mesma e que esta varia de forma proporcional com a corrente ($U = R \cdot I$). No caso dos eletrolisadores, esta relação está principalmente associada à resistividade óhmica dos elétrodos e do eletrólito.

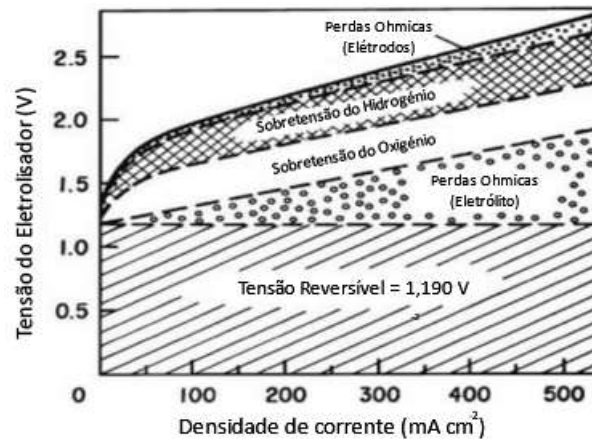


Figura 2.15 - Curva característica U-I típica de uma célula de eletrólise [65]

Para que as moléculas de oxigênio e hidrogênio se possam formar junto do respetivo eléctrodo, é necessário aplicar um potencial mínimo para que possa ocorrer a transferência de eletrões, formação e quebra de ligações químicas nas superfícies do ânodo e cátodo. Este potencial denomina-se por tensão de ativação, V_{ati} , e difere entre substâncias [64, 59, 66]. Para calcular o seu valor em eletrolisadores é comum o uso da equação 2.26.

$$V_{ati} = s \cdot \log \left(\frac{t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T}}{A} \cdot I + 1 \right) \quad (2.26)$$

Onde: s , t_1 , t_2 , t_3 são os coeficientes de sobretensão nos eléctrodos

I é a corrente

T é a temperatura da célula

A é área do eléctrodo

As perdas devido à resistência óhmica do sistema estão principalmente associadas à resistência do eletrólito utilizado e pode afetar drasticamente o desempenho da célula. A sobretensão associada a este fenómeno físico (V_{ohm}) pode ser determinado por 2.27.

$$V_{ohm} = \frac{r_1 + r_2 \cdot T}{A} \cdot I \quad (2.27)$$

Onde: r_1 e r_2 correspondem aos parâmetros de resistência óhmica [59, 64]

Nas situações em que a sobretensão de concentração, V_{con} , é um valor muito reduzido comparativamente com a sobretensão de ativação, V_{ati} , e a queda de tensão, V_{ohm} , a mesma pode ser desprezada, levando a que a equação 2.25 possa ser reescrita como 2.28 [67].

$$V_{cell} = V_{rev} + V_{ati} + V_{ohm} \quad (2.28)$$

Substituindo as equações 2.26 e 2.27 na equação 2.28 obtém-se:

$$V = V_{rev} + \frac{r_1 + r_2 T}{A} I + s \log \left(\frac{t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2}}{A} I + 1 \right) \quad (2.29)$$

No entanto, variados modelos foram sugeridos por outros autores [68, 69, 70, 71], sendo possível encontrar na literatura versões mais simples da equação apresentada, obtendo resultados igualmente satisfatórios.

$$V = V_{tn} + \frac{r}{A} I + s \log \left(\frac{t}{A} I + 1 \right) \quad (2.30)$$

2.5.3. Resistência Elétrica da Célula

A corrente que atravessa o eletrolisador depende diretamente da resistência elétrica global do sistema. Contrariamente ao que se possa pensar, a resistência não é constante, pois apesar de alguns dos parâmetros que condicionam a passagem de corrente serem construtivos, o eletrólito é um líquido que não apresenta homogeneidade na sua condutividade. Para atingir uma produção eficiente é pretendido que a resistência seja a menor possível, evitando desperdícios de energia sob a forma de calor. A resistência no processo de eletrólise tem três componentes: a resistência elétrica do circuito (fios, pontos de ligação, elétrodos, etc.), o fenómeno de transporte de massa, incluindo transferência de iões no eletrólito e as bolhas de gás que cobrem a superfície dos elétrodos e o diafragma [72], caso exista.

A resistência do circuito está dependente da natureza e dimensões dos materiais utilizados nos elétrodos e nas conexões elétricas do circuito elétrico. Esta componente da resistência pode ser reduzida através do encurtamento das distâncias das ligações e o aumento da área dos condutores e uso de materiais com uma condutividade elevada, podendo-se equacionar pela equação 2.31.

$$R = \sum_i \frac{l_i}{A_i \cdot \chi_i} \quad (2.31)$$

Onde: χ_i é a condutividade elétrica de cada componente do circuito em $\Omega^{-1}m^{-1}$
 A_i a área de passagem da corrente elétrica em m^2
 l_i o comprimento da ligação em m

Existem outros parâmetros que afetam de forma considerável a eficiência da produção de hidrogénio como a distância entre os elétrodos e a sua morfologia.

Nagai et al. (2003) demonstrou que existe uma distância ideal entre elétrodos, sendo esta o mais pequena possível, mas que permita a ascensão das bolhas de gás de forma fluída até à superfície. É também necessário considerar a densidade de corrente, altura dos elétrodos, espaço e viscosidade do eletrólito [73].



Figura 2.16 - Agrupamento de bolhas de gás em redor de eléctrodo durante eletrólise

O uso de elétrodos com uma elevada área de superfície e com uma estrutura morfológica favorável, como redes e espumas, face a elétrodos com superfícies planas, permite diminuir a resistência elétrica [74], que por sua vez aumenta a eficiência do processo.



Figura 2.17 - Eléctrodo para realização de eletrólise com a morfologia de uma espuma [75]

A resistência do eletrólito é um pouco mais difícil de determinar já que esta varia com a temperatura, isto é, a condutividade da solução iónica é uma função da

concentração e temperatura. O aumento da temperatura permite diminuir a tensão de polarização de ativação, a de polarização por transferência de massa e a de polarização ôhmica [76]. Para uma dada solução contendo iões (i) carregados $+z_i$ ou $-z_i$ e com uma concentração C_i , a condutividade da solução pode ser calculada pela equação 2.32.

$$R = \sum_i \lambda_i \cdot z_i \cdot C_i \quad (2.32)$$

Onde: λ_i sendo a condutividade equivalente do ião (i) em $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
 z_i carga dos iões
 C_i concentração em $mol \cdot m^{-3}$

A formação de bolhas de gás na superfície dos elétrodos diminui a área de contacto dos elétrodos diminuindo as reações eletroquímicas e a transferência iónica no eletrólito. Uma das equações teóricas aceites para o estudo da natureza e comportamento das bolhas de gás formadas durante a eletrólise é dada por 2.33.

$$\kappa_g = \kappa(1 - 1,5 \cdot f_v) \quad (2.33)$$

Onde: κ é a condutividade específica do gás
 f é a fração volúmica do gás presente na solução

A viscosidade do eletrólito também desempenha um papel importante no comportamento do eletrolisador e na eficiência. A viscosidade e o campo de fluxo do eletrólito influenciam a deslocação dos iões, distribuição da temperatura, tamanho das bolhas, separação das bolhas dos elétrodos e velocidade de subida. Durante a operação do eletrolisador, a concentração do eletrólito aumenta tornando-o mais viscoso, como tal, é recorrente adicionar água com o objetivo de manter constante a concentração da solução [21].

2.6. Eficiência de Faraday

A eficiência de Faraday é definida como o quociente entre a quantidade de hidrogénio produzida e a quantidade esperada segundo a Lei de Faraday.

Para uma produção de hidrogénio eficiente pretende-se que os eletrões inseridos no eletrólito sejam empregues na dissociação das moléculas de água e não em ações secundárias, como a corrosão dos elétrodos e produção de peróxido de hidrogénio (H_2O_2). A eficiência de Faraday, também designada eficiência de corrente, está relacionada com a natureza dos produtos resultantes da eletrólise, enquanto que a eficiência energética, ou eficiência de tensão, está associada às perdas energéticas

associadas à produção de calor devido às sobretensões do eletrolisador. Por esta razão é importante que os elétrodos sejam resistentes à oxidação [77] e bons condutores elétricos. No entanto, mesmo com a produção ideal de hidrogénio e oxigénio num eletrolisador, caso ocorra a recombinação dos mesmos, é considerado como uma fonte de perdas, diminuindo a eficiência de Faraday [78].

Uma das fontes mais comuns de ineficiências de Faraday, é sob a forma de correntes parasitas, que são lineares com a tensão do eletrolisador. Existem eletrões que atravessam o eletrólito entre o cátodo e o ânodo sem nunca induzirem qualquer reação química, designando-se por eletrões de curto-circuito. Visto que o aumento da temperatura leva a uma diminuição da resistência óhmica, o mesmo conduzirá a um aumento das correntes parasitas e a um decréscimo da eficiência de Faraday.

Desde o início dos anos 90, apenas alguns trabalhos foram publicados em que se abordasse a modelação da eficiência de Faraday. Hugh et al. apresentou em 1993 o primeiro modelo empírico que retrata a eficiência de Faraday [79].

$$\eta_F = B_1 + B_2 \frac{B_3 + B_4 T + B_5 T^2}{i_{el}} \quad (2.34)$$

Em que: de B_1 a B_5 são parâmetros experimentais retirados a diferentes temperaturas

Recorrendo a cinco parâmetros determinados em ensaios experimentais a várias temperaturas permitem alcançar uma boa precisão da eficiência de Faraday para qualquer temperatura e corrente.

Ulleberg apresentou o seu modelo, também empírico, em 1998, em que recorreu a sete parâmetros para descrever a eficiência de Faraday [80].

$$\eta_F = a_1 \left(\frac{a_2 + a_3 T + a_4 T^2}{\frac{i_{el}}{A}} + \frac{a_5 + a_6 T + a_7 T^2}{\left(\frac{i_{el}}{A}\right)^2} \right) \quad (2.35)$$

Em que: A é a área ativa em metros quadrados do eletrolisador

i_{el} é a corrente que circula pelo eletrolisador

Mais tarde, em 2003, Ulleberg apresentou um modelo mais simples, com apenas dois parâmetros, que caracteriza a eficiência de Faraday para uma dada temperatura.

$$\eta_F = \frac{\left(\frac{I}{A}\right)^2}{f_1 + \left(\frac{I}{A}\right)^2} f_2 \quad (2.36)$$

Em que: f_1 é um parâmetro relacionado com a eficiência de Faraday ($\text{mA}^2 \text{cm}^{-4}$).

f_2 é um parâmetro relacionado com a eficiência de Faraday

Com base no trabalho de Ulleberg em [80], vários autores acabam por alcançar resultados semelhantes utilizando a expressão 2.37 para determinação do rendimento de Faraday para uma temperatura constante de 40°C .

$$\eta_F = 96,5 \left(\frac{0,09}{i_{el}} - \frac{75,5}{i_{el}^2} \right) \quad (2.37)$$

Em que: i_{el} é a densidade de corrente em mA/cm^2

Na figura 2.18 pode-se observar a evolução da equação 2.37.

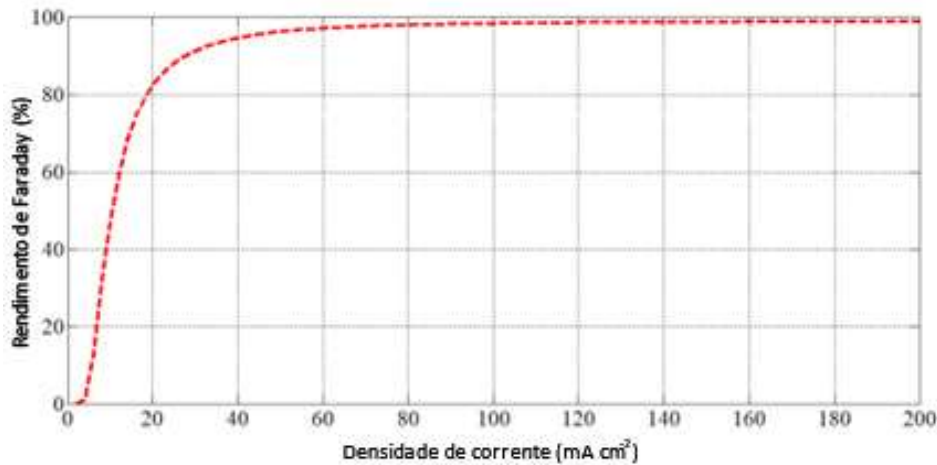


Figura 2.18 - Curva da eficiência de Faraday em função da densidade de corrente para uma temperatura de 40°C [81]

Ao longo das últimas duas décadas, mais pesquisadores sugeriram diferentes modelos matemáticos para caracterizar a eficiência de Faraday durante a eletrólise, como tal apenas se fez referência aos mais citados e estudados.

2.7. Eficiência Elétrica

O desempenho de um eletrolisador está intimamente correlacionado não só com a quantidade de hidrogénio produzido (\dot{n}_{H_2}), mas também com a eficiência energética (η_{el}) com que o produz.

A eficiência de um eletrolisador pode ser definida de distintas formas, Zeng e Zhang estabeleceram seis métodos diferentes [5]. Um dos métodos mais comum de apresentar o rendimento de um eletrolisador é pelo produto do rendimento de Faraday, ou rendimento da corrente, pelo rendimento da tensão, η_v , (ver equação 2.38).

$$\eta_{el} = \eta_v \eta_F \quad (2.38)$$

O rendimento de tensão é a razão entre o potencial necessário aplicar ao eletrolisador para que o processo ocorra e o potencial aplicado, V_{el} .

$$\eta_v = \frac{V_{tn}}{V_{el}} \quad (2.39)$$

Substituindo a equação 2.23 e 2.39 em 2.38 tem-se 2.40:

$$\eta_{el} = \eta_F \frac{\Delta H}{zFV_{el}} \quad (2.40)$$

A tensão termoneutra apresentada por $\frac{\Delta H}{zF}$ é considerada constante, sendo as únicas variáveis a eficiência de Faraday e a tensão do eletrolisador [79].

Visto que a eficiência de Faraday é tipicamente muito próxima de 100%, isto é, que toda a corrente aplicada ao eletrolisador é utilizada para produzir moléculas de hidrogénio e oxigénio, é comum calcular-se a eficiência energética diretamente através da equação 2.39. É, no entanto, necessário considerar que não existe mais nenhuma fonte externa que forneça o calor necessário para ocorrer a reação química.

Para uma dada temperatura, o aumento da produção de hidrogénio implica um aumento também da tensão do eletrolisador, fruto do aumento da resistência elétrica juntos aos elétrodos devido à formação de gás, o que implica uma diminuição da eficiência energética. Para uma dada densidade de corrente, a eficiência energética aumenta com o aumento da temperatura [63], devido à diminuição da resistência elétrica do eletrólito e das sobretensões do eletrolisador.

3. ELETRÓLISE CONVENCIONAL E COM PLASMA DC

3.1. Simulação – Desenvolvimento e Resultados

Numa fase inicial, prévia à realização dos ensaios, foi utilizado o software Simulink/MATLab para entender melhor os conceitos físico-químicos que permitem realizar a eletrólise bem como os parâmetros que a influenciam.

Após a realização dos ensaios e registos de dados, foi inserida a característica U-I do eletrolisador no software de simulação para obter resultados mais próximos aos obtidos experimentalmente.

As simulações apenas foram realizadas para os ensaios com eletrólise convencional, pois a modelação de plasma é muito complexa e encontra-se fora do âmbito do presente trabalho. Na figura 3.1 encontra-se o diagrama representativo do eletrolisador desenhado no software.

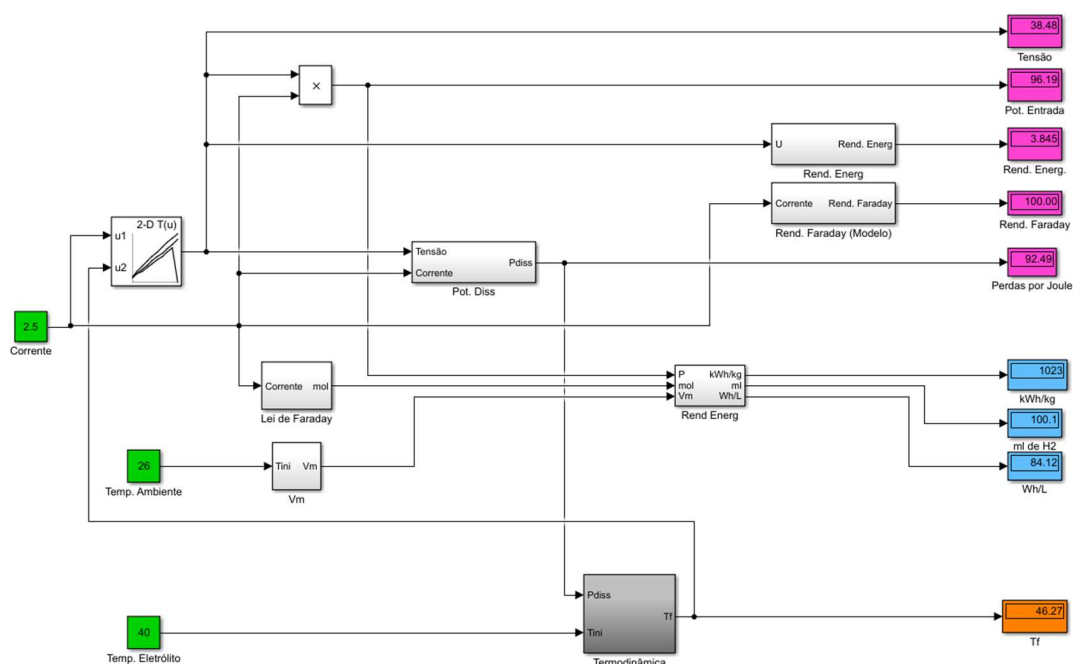


Figura 3.1 - Modelo matemático do eletrolisador no funcionamento de eletrólise convencional utilizando o software MATLAB/Simulink

A corrente foi escolhida como a variável independente, visto que é a densidade de corrente que dita a produção de hidrogénio. A mesma abordagem foi efetuada para os ensaios experimentais. O valor da tensão é calculado através da característica U-I registada para as três temperaturas dos ensaios.

Para calcular a evolução da temperatura do eletrólito, criou-se o bloco denominado “Termodinâmica” que contém o modelo termodinâmico do sistema. Tem como entradas a potência dissipada sob a forma de calor, a temperatura inicial do eletrólito e a temperatura ambiente. Neste modelo, é possível simular o calor que é dissipado por convecção para o ambiente e o que contribui para o aumento da temperatura do eletrólito.

O modelo termodinâmico desenvolvido centra-se na equação 3.1.

$$E_f = \frac{c \cdot V \cdot (T_f - T_i)}{3600} \quad (3.1)$$

Onde: E_f é a energia fornecida em kWh

c é a capacidade térmica mássica do eletrólito (considerou-se igual ao da água: 4,186 kJ kg⁻¹ K⁻¹)

V é o volume do eletrólito

T_i é a temperatura inicial do eletrólito

T_f é a temperatura final do eletrólito

Colocando a T_f em evidência, obtém-se 3.2.

$$T_f = \frac{E_f \cdot 3600}{c \cdot V} + T_i \quad (3.2)$$

Para determinar o valor da eficiência de Faraday, utilizou-se a equação 2.37, que para o intervalo de densidade de corrente ensaiadas indica um rendimento perto dos 100%.

Apresenta-se a eficiência/consumo energético em Wh/L e em kWh/kg, valores com bastante relevância quando se compara o desempenho de eletrolisadores. Pode-se também encontrar o valor da eficiência energética calculada com base na equação 2.39, que embora não seja relevante para o decorrer do trabalho, permitiu ter um ponto de comparação com eletrolisadores comerciais.

Na tabela 3.1 encontra-se os resultados obtidos através das simulações relativamente ao consumo energético por unidade de hidrogénio, em Wh/L.

Tabela 3.1 - Consumo energético por unidade de hidrogénio produzido em Wh/L

Temp. [°C] \ Corrente [A]	2,5	3,5	4,5
40°C	84	108	131
60°C	70	95	120
80°C	60	83	110

A tabela 3.1 evidencia o benefício que operar o eletrolisador a temperaturas mais altas tem no consumo energético. Tomando os ensaios a 40°C e 2,5 A como ponto de comparação, observa-se que consumo diminuiu 17% e 34% nos ensaios a 60 e 80°C, respetivamente. Como já mencionado, o aumento da temperatura permite diminuir a resistência do eletrólito e sobretensões do eletrolisador, traduzindo-se num processo mais eficiente.

Na obstante, operar o eletrolisador com correntes mais elevadas leva a que existam mais perdas energéticas. Tomando os ensaios a 40°C e 2,5 A como referência, observa-se que, o consumo aumentou 29% e 56% quando a corrente ensaiada era de 3,5 e 4,5 A, respetivamente.

3.2. Construção do eletrolisador

A construção do eletrolisador para o desenvolvimento do presente trabalho foi baseada em diferentes conceitos já existentes e retratados em trabalhos [41, 42] que abordam a eletrólise convencional e com plasma. O formato do eletrolisador escolhido denomina-se coaxial, sendo constituído por dois compartimentos delimitados por dois tubos concêntricos.

Para a fase de construção, foi aproveitado a geometria semelhante de um filtro de água de cartucho, e respetivo filtro. O filtro foi serrado, esvaziado o seu conteúdo e colado no topo do porta filtros de modo a criar uma ligação hermética, evitando a mistura dos gases produzidos.



Figura 3.2 - a) Filtro de água de cartucho b) Filtro de cartucho

Para que se possa ajustar a profundidade dos elétrodos durante os ensaios iniciais, foram realizados dois furos no topo do porta filtros para que se pudesse colar duas porcas. Deste modo, sendo os elétrodos varões roscados, é possível alterar a altura dos elétrodos de forma conveniente.

Nos orifícios roscados que seriam a entrada e saída de água na função de filtragem de água, foram reaproveitados como as saídas de hidrogénio e oxigénio do eletrolisador através de adaptadores.

Foi também realizado um furo para a inserção de uma sonda de temperatura durante os ensaios, tendo o furo sido isolado com uma borracha elástica a fim de evitar potenciais fugas.

O resultado pode ser observado na imagem 3.3.

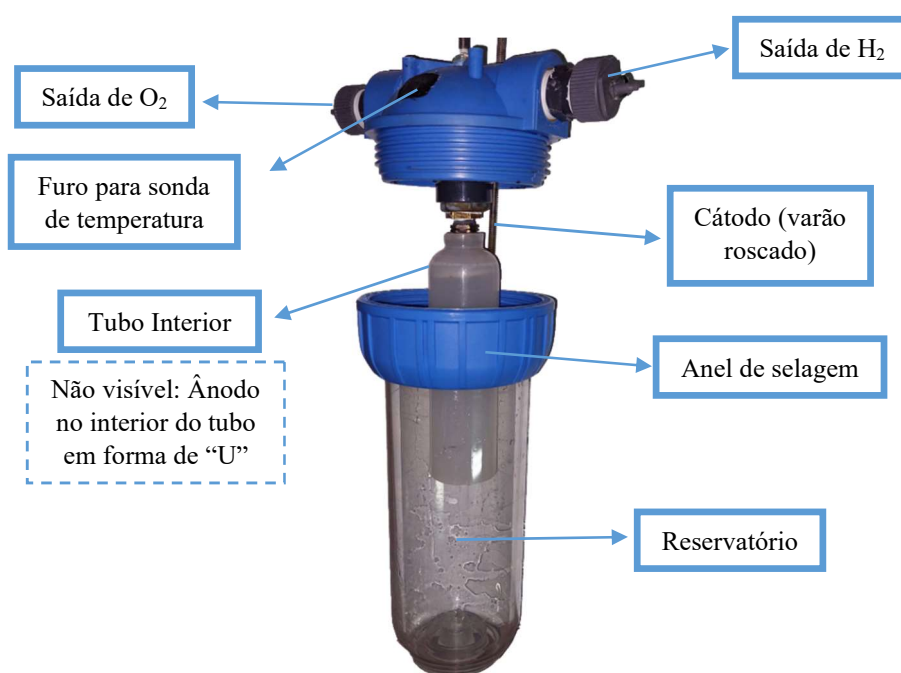


Figura 3.3 - Eletrolisador construído e seus componentes

Mais tarde foi adicionado um suporte em madeira, para dar mais estabilidade e segurança ao sistema.

3.3. Sistema de armazenamento

Para avaliar o ritmo de produção dos gases produzidos no eletrolisador, foi necessário criar um sistema de armazenamento e medição dos mesmos.

A solução escolhida encontra-se representada na figura 3.4 e consiste no armazenamento do hidrogénio produzido numa proveta graduada invertida cheia com água à temperatura ambiente e com a extremidade submersa na água presente na bacia. O hidrogénio produzido é propulsionado pela pressão gerada no interior do eletrolisador pela mangueira até à proveta invertida. A proveta funciona não só como elemento armazenador do gás como também permite condensar qualquer vapor de água que esteja presente. Esta técnica funciona apenas porque a solubilidade do hidrogénio na água é muito baixa, 1,58 ppm a 25°C [81].

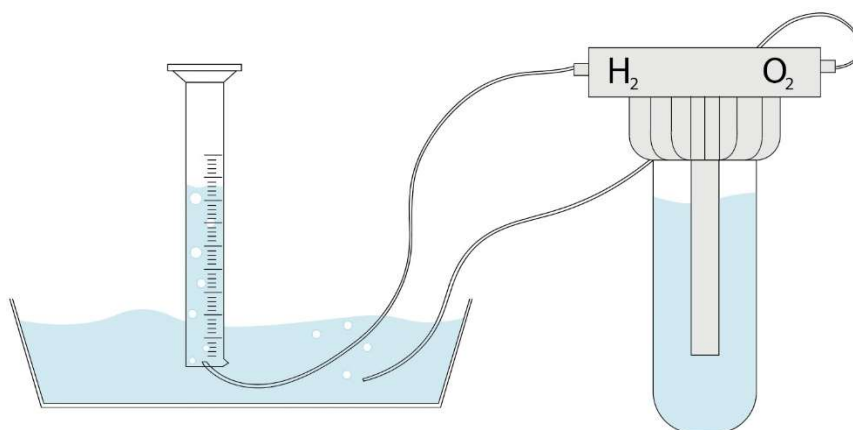


Figura 3.4 - Esquema de armazenamento de hidrogénio

No decorrer dos ensaios observou-se que a consistência dos resultados era fortemente influenciada pelo diferencial de pressão a que se encontravam as extremidades dos tubos de hidrogénio e oxigénio. Para mitigar tal efeito, mergulhou-se a extremidade do tubo de oxigénio a uma profundidade semelhante à de hidrogénio, embora não se tenha realizado o armazenamento oxigénio.

3.4. Materiais

3.4.1. Fonte de Alimentação

No decorrer do presente trabalho, foi utilizado a mesma fonte de alimentação tanto para os ensaios com eletrólise convencional como os com plasma DC.

As principais características da respetiva fonte de alimentação encontram-se em seguida.

Fonte para eletrólise convencional e com plasma DC



Fabricante: Kepco, INC

Série: ATE

Modelo: ATE 150-7M

Potência: 1050 W

Tensão: 0 – 150 V

Corrente: 0 – 7A

Figura 3.5 - Fonte de alimentação DC utilizada nos ensaios

3.4.2. Eletrólito

Como abordado no capítulo 2.4.2.4, existem diversas substâncias que se podem adicionar à água para realizar a eletrólise, cada uma com as suas vantagens e limitações.

Os principais aspetos considerados que levaram à eleição do hidróxido de potássio (KOH) como substância para a realização dos ensaios foram a sua facilidade de obtenção, baixa produção de iões que possam oxidar os eléctrodos e o reduzido custo.

Para que se possa comparar os resultados obtidos nos dois modos de funcionamento (eletrólise convencional e com plasma DC) era desejado que a concentração de KOH do eletrólito e a configuração dos eléctrodos permanecesse inalterada. Foram então realizados diversos ensaios preliminares para que se alcançasse resultados satisfatórios e reproduzíveis.

A concentração de KOH encontrada foi de 0,25 M, o que corresponde a aproximadamente a uma massa de 14 g de hidróxido de potássio dissolvido num 1 litro de água destilada.

3.4.3. Eléttodos

A escolha do material do eléctrodo é também de extrema importância, uma vez que a escolha incorreta do mesmo pode levar à introdução de impurezas no eletrólito, podendo influenciar significativamente os resultados. Existe também a componente da sua resistividade eléctrica, custo e facilidade de acesso.

Uma escolha habitual para aplicações que envolvem submersão de metais em líquidos é o aço inoxidável, pois devido à sua composição à base de ferro e cromo, confere-lhe uma boa resistência à corrosão.

Para a aplicação em concreto, optou-se por dois varões roscados em aço inoxidável com 6 milímetros de diâmetro. O facto de serem varões roscados permite a fácil ajustabilidade da profundidade dos elétrodos nos ensaios iniciais.

Para o ânodo optou-se por uma chapa de aço inox com dimensões de 290x35 mm quinada em forma de “U” e com a furação adequada à passagem da extremidade do varão pelo centro, sendo comprimida entre duas porcas, ver figura 3.6. Esta escolha foi motivada pela redução da resistividade do sistema através do aumento da área de contacto com o eletrólito.

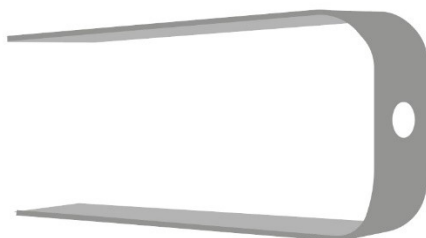


Figura 3.6 - Ilustração do formato do ânodo

No cátodo, por outro lado, era pretendido a certa altura que a sua densidade de corrente fosse elevada o suficiente para que se pudesse formar plasma, como tal, o aumento da área de superfície não era desejado.

3.4.4. Equipamentos de Medição

No presente capítulo encontra-se listado todo o equipamento de medição utilizado na realização de todos os ensaios, bem como as principais características dos mesmos.

Osciloscópio e Sonda de Corrente:



Fabricante: Tektronix

Modelo: TDS2024

Principais funcionalidades:

- 4 Canais
- 200 MHz
- 2,0 GS/s

Figura 3.7 - Osciloscópio utilizado nos ensaios



Fabricante: Fluke

Modelo: 80i-110s

Principais funcionalidades:

- Corrente AC e DC
- Intervalo de medição de 50 mA a 100 A
- Saídas seletivas de 10 mV/A até 100 A e de 100 mV/A até 10 A

Figura 3.8 - Sonda de corrente utilizada nos ensaios

Multímetros



Fabricante: Fluke

Modelo: 77

Principais funcionalidades:

- Corrente AC e DC (32 mA – 10 A)
- Tensão AC (320 mV – 750 V) e DC (320 mV – 1000 V)

Precisão:

- VDC Melhor precisão: $\pm(0,3\%+1)$
- VDC Melhor resolução: 0,1 mV
- VAC Melhor precisão: $\pm(2\%+2)$
- VAC Melhor resolução: 0,1 mV
- ADC Melhor precisão: $\pm(1,5\%+2)$
- ADC Melhor resolução: 0,01 mV
- AAC Melhor precisão: $\pm(3\%+2)$
- AAC Melhor resolução: 0,01 mV

Figura 3.9 - Multímetro utilizado nos ensaios para medição da corrente



Figura 3.10 - Multímetro utilizado nos ensaios para medir a tensão

Fabricante: Tenma

Modelo: 72-7930

Principais funcionalidades:

- Corrente AC e DC (até 20 A)
- Tensão AC (até 750 V) e DC (200 mV – 1 kV)

Precisão:

VDC Melhor precisão: $\pm(0,5\%+1)$

VAC Melhor precisão: $\pm(0,8\%+3)$

ADC Melhor precisão: $\pm(0,8\%+1)$

AAC Melhor precisão: $\pm(1\%+3)$



Figura 3.11 - Multímetro utilizado nos ensaios para medir a temperatura

Fabricante: Tenma

Modelo: 72-7730A

Principais funcionalidades:

- Corrente AC e DC (até 10 A)
- Tensão AC (até 750 V) e DC (200 mV – 1000 V)

Precisão:

VDC Melhor precisão: $\pm(0.05\%+5)$

VAC Melhor precisão: $\pm(0.6\%+40)$

ADC Melhor precisão: $\pm(0.15\%+20)$

AAC Melhor precisão: $\pm(0.8\%+15)$

Temperatura Melhor precisão: $\pm(1\%+30)$

Proveta e Acessórios



Figura 3.12 - Material de Laboratório utilizados nos ensaios

Fabricante: Keller

Proveta de 250 ml de plástico

Tripé de laboratório com uma pinça

3.5. Procedimento experimental

3.5.1. Condução dos Ensaios

Apesar da eletrólise convencional estar bastante estudada e desenvolvida utilizando eletrolisadores alcalinos, é importante a realização de ensaios com o eletrolisador desenvolvido para que se possa validar o seu funcionamento, através da verificação da Lei de Faraday, e para caracterizar o desempenho do mesmo, comparando-a posteriormente com a dos ensaios com plasma DC.

Com os primeiros ensaios pretendia-se a familiarização com o processo da eletrólise e com o eletrolisador, métodos para realizar os ensaios de forma reproduzível e testar o correto funcionamento do sistema. Algo de elevada importância que foi determinado nesta fase, foi a concentração de KOH a utilizar no eletrólito e a profundidade dos elétrodos.

Os resultados destes ensaios permitiram determinar que uma concentração de 0,25 M de KOH em 1 litro de água destilada e a profundidade de 6 milímetros para o cátodo e de 120 milímetros para o ânodo era uma configuração compatível com os objetivos do presente trabalho.

Os ensaios com a eletrólise convencional permitiram estabelecer um ponto de referência para a caracterização básica do eletrolisador, como a resistência elétrica, eficiência de Faraday e energética. Mais tarde esta caracterização tornar-se-á fundamental para interpretar e analisar os resultados obtidos com a eletrólise a plasma, tendo sido realizados com base nos mesmos parâmetros experimentais. Só desta forma se torna possível comprar objetivamente os benefícios e inconvenientes dos respetivos métodos.

De forma a avaliar de que modo a temperatura e a densidade de corrente influenciam a produção de hidrogénio, foram planeados 9 conjuntos de ensaios combinando valores de corrente de 2,5, 3,5 e 4,5 A e temperaturas de 40, 60 e 80°C. Cada conjunto de ensaios corresponde a três ensaios com os mesmos parâmetros experimentais e com o registo do tempo necessário para produzir 100 ml de hidrogénio. O conjunto de ensaios realizados encontram-se numerados na tabela seguinte.

Tabela 3.2 - Planeamento de ensaios com eletrólise convencional

		Temperaturas [°C]		
		40	60	80
Corrente [A]	2,5	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
	3,5	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6
	4,5	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9 (Ver Nota)

Nota: Não foi possível realizar os ensaios para uma corrente de 4,5 A e a uma temperatura de 80°C, pois dá-se início a descargas eletrostáticas e como tal o regime de funcionamento do eletrolisador já não é a eletrólise convencional.

Nos ensaios com plasma DC, um procedimento muito semelhante à eletrólise convencional foi realizado, uma vez que o plasma se forma no seguimento da mesma. Um cuidado adicional, de extrema importância, no decorrer destes ensaios foi a realização da purga do sistema, pois a coexistência de hidrogénio, oxigénio e plasma desencadeia uma explosão dentro do eletrolisador e possível projeção de objetos plásticos. A purga foi realizada colocando o eletrolisador a funcionar com tensões reduzidas, entre 15 e 25 V permitindo a passagem de correntes em torno de 1,5 A, permitindo o preenchimento total do espaço envolvente do cátodo com apenas hidrogénio.

Os ensaios realizados com plasma DC diferem um pouco das circunstâncias dos ensaios realizados com a eletrólise convencional. Devido ao facto do plasma apenas se estabelecer a temperaturas em torno dos 80°C, os ensaios foram todos iniciados a essa temperatura. Na tabela seguinte encontra-se numerados o conjunto de ensaios de eletrólise com plasma DC realizados.

Tabela 3.3 - Planeamento de ensaios com eletrólise com plasma DC

		Temperatura [°C]
		80
Tensão [V]	100	Ensaio 1
	115	Ensaio 2
	130	Ensaio 3

Com o intuito de observar o impacto que a tensão tem na formação de plasma e desempenho do eletrolisador, efetuou-se ensaios para três tensões diferentes. Neste conjunto de ensaios escolheu-se a tensão como parâmetro fixo e não a corrente como anteriormente, uma vez que, neste modo de funcionamento, existem elevadas flutuações na corrente. Por outro lado, a tensão apresentou uma estabilidade bastante superior, dependendo maioritariamente da estabilidade do plasma.

Após estabelecer um protocolo para a realização dos ensaios procedeu-se com os mesmos e registo dos respetivos valores.

3.5.2. Registo de Dados

No decorrer dos ensaios com eletrólise convencional registou-se os valores da corrente e tensão com recurso a multímetros, da temperatura por meio de um termopar ligado também a um multímetro e o tempo necessário para produzir 100 ml de hidrogénio com um cronómetro digital. Dada a dinâmica lenta e alta estabilidade do funcionamento do eletrolisador neste regime, os dados foram registados manualmente sem grandes dificuldades.

O mesmo não foi possível para os ensaios com plasma DC, tendo-se verificado flutuações rápidas e frequentes nos dados a registar. Como tal, dada a limitação do material disponível, recorreu-se à gravação em vídeo dos ensaios, tendo-se posteriormente retirado os dados para uma folha de cálculo. Para o registo da corrente, recorreu-se a um osciloscópio com uma sonda de corrente e utilizando a função “média” do equipamento.

Para os mesmos parâmetros os ensaios foram repetidos três vezes de modo a verificar a repetibilidade dos mesmos e a consistência dos valores registados. Após concluída a fase de ensaios, seguiu-se a análise e discussão dos mesmos.

3.5.3. Análise de Dados

Como referido em 2.3.2., a Lei de Faraday relaciona a energia elétrica necessária para dissociar as moléculas de água e a taxa de reação química em quantidades molares. Para que se possa determinar a massa de hidrogénio produzido é necessário calcular o volume molar para a temperatura a que o hidrogénio se encontrava no momento da leitura do volume produzido. A equação 3.1 permite calcular o volume molar para qualquer temperatura, considerando que se trata de um gás ideal.

$$V_m = \frac{R(273,16 + T)}{Press\tilde{a}o} \quad (3.3)$$

Em que: R a constante de um gás ideal (0.082 1atm k⁻¹ mol⁻¹)

Tendo sido a maioria dos ensaios realizados à temperatura ambiente de 26°C, à qual também se encontrava a água da proveta que se usou para medir a produção de hidrogénio, concluiu-se, com base na equação 3.1, que o volume molar de um determinado gás é na realidade 24,518 L em vez dos 22,4 L observados à temperatura

de 0°C, ou 273,16K. Deste modo, quando se mede 100 ml de hidrogénio na proveta, tem-se $4,079 \times 10^{-3}$ mol de hidrogénio, o que pode ser facilmente convertido para gramas ou quilogramas.

A massa molar de uma mol de hidrogénio é 2,016 g/mol, ou seja, a massa de hidrogénio presente na proveta é dada por:

$$m_{H_2} = \frac{2,016 \times 4,079 \times 10^{-3}}{1} = 0,0082 \text{ g} = 8,2 \times 10^{-6} \text{ kg} \quad (3.4)$$

A determinação destes valores será relevante no momento da análise de dados realizada no capítulo seguinte, visto que as métricas de desempenho usualmente utilizadas por fabricantes de eletrolisadores comerciais e desenvolvidos por outros autores requerem esta informação.

O rendimento de Faraday é definido como a razão entre a quantidade de hidrogénio gerada durante o ensaio (\dot{n}_{H_2Exp}) e a quantidade teórica gerada de hidrogénio segundo a Lei de Faraday (\dot{n}_{H_2Teo}). O cálculo teórico para a determinação da quantidade de hidrogénio foi já mencionado no capítulo 2.3.2 do presente trabalho.

$$\eta_F(\%) = \frac{\dot{n}_{H_2Exp}}{\dot{n}_{H_2Teo}} \times 100 \quad (3.5)$$

Esta lei já foi validada para a eletrólise convencional inúmeras vezes por vários autores, no entanto para a eletrólise com plasma, a mesma não se verifica.

Como referido no capítulo 2.7, existem diversas formas de definir a eficiência energética de um eletrolisador, sendo uma das mais comuns, o produto do rendimento de Faraday pelo rendimento da tensão. Contudo, este método de cálculo baseia-se na Lei de Faraday, o que, como se demonstrará mais adiante, a eletrólise com plasma não é concordante. Para realizar uma comparação adequada aos ensaios realizados, definiu-se a eficiência energética como a energia gasta para produzir uma determinada quantidade de hidrogénio, mais concretamente a energia necessária para produzir 1 quilograma e 1 litro de hidrogénio. A equação abaixo apresenta o método de cálculo para a determinação da eficiência energética do eletrolisador durante os ensaios em kWh/L ou em kWh/kg.

$$\eta_{el}(\%) = \frac{P \cdot t}{\dot{n}_{H_2Exp}} \quad (3.6)$$

Em que: P é a potência média durante determinado ensaio em kW

t é a duração dos ensaios em horas

\dot{n}_{H_2Exp} é a quantidade de hidrogénio gerada durante o ensaio, em L ou kg

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo é apresentado os resultados obtidos nos ensaios com eletrólise convencional e com plasma DC que permitiram caracterizar o funcionamento do eletrolisador e analisar o seu desempenho.

4.1.1. Eletrólise Convencional

Na figura 4.1 apresenta-se a característica U-I do eletrolisador para as três temperaturas definidas, 40, 60 e 80°C, bem como as respectivas equações resultantes das regressões lineares. É de salientar que a temperatura mencionada se refere à temperatura inicial do eletrólito, visto que o efeito de Joule proporciona um aumento gradual da temperatura no decorrer dos ensaios.

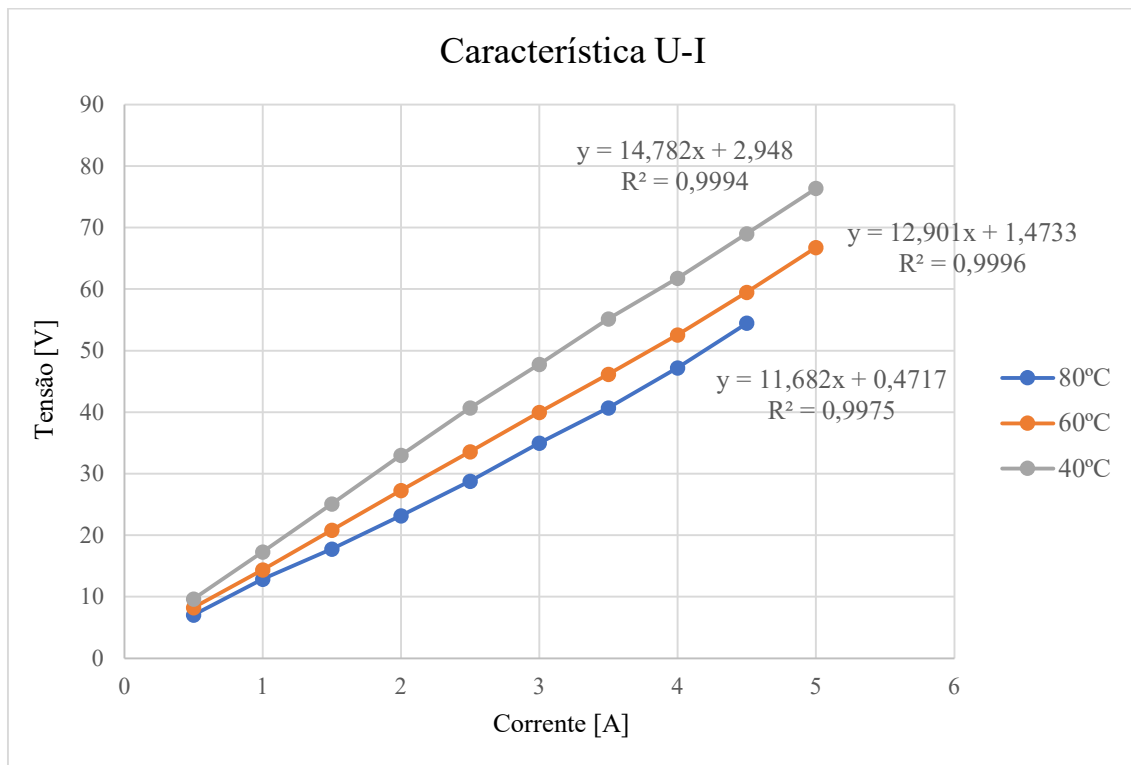


Figura 4.1 - Característica U-I do eletrolisador

Considerando a figura 4.1, é possível observar uma relação linear entre a tensão e a corrente nos três ensaios, tal como esperado, uma vez que se sabe *à priori* que o eletrolisador apresenta uma característica resistiva linear. No entanto, no ensaio realizado a 80°C é possível observar uma ligeira tendência não linear após os 4 A. Tal deve-se à elevada formação de hidrogénio e vapor de água junto ao cátodo, diminuindo a área de contacto do mesmo com o eletrólito, elevando a resistência. Por esse mesmo motivo e pelo facto de a tensão ser elevada, deu-se início a micro descargas

electroestáticas, alterando o estado de funcionamento e como tal tornando irrelevante para o ensaio em curso.

É também visível o impacto que a temperatura tem na característica U-I do eletrolisador. Uma vez que se verificou uma elevada linearidade das regressões lineares realizadas na figura 4.1, pode-se afirmar que os declives das retas representam um valor aproximado da resistência do eletrolisador para a respetiva temperatura. Para melhor visualizar a influência da temperatura apresenta-se a figura 4.2, com a evolução da resistência elétrica.

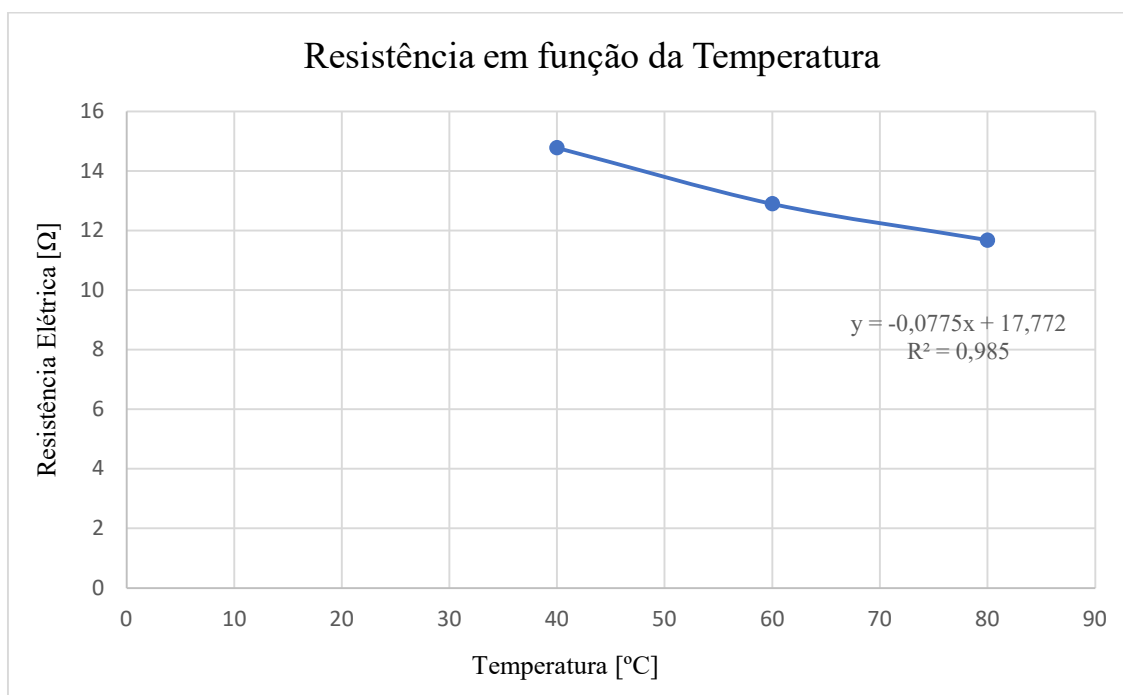


Figura 4.2 - Variação da resistência em função da temperatura

Com o eletrólito a uma temperatura de 40°C o eletrolisador apresenta uma resistência elétrica de aproximadamente 14,78 Ω, mas após um aumento de 40°C a resistência diminuiu 21%, para 11,68 Ω. Realizando uma regressão linear é possível obter uma equação que permite calcular o valor aproximado da resistência do eletrolisador para qualquer temperatura compreendida entre os 40 e os 80°C. O declive da reta representa a dependência que a resistência tem da temperatura. Neste caso, um aumento da temperatura em 10°C traduz-se numa diminuição da resistência de aproximadamente 0,8 Ω.

Na figura 4.3 observa-se a relação entre a densidade de corrente e o tempo médio que o eletrolisador necessitou para produzir 100 ml de hidrogénio nas três

temperaturas, bem como o desvio padrão resultante das 3 repetições realizadas para cada ensaio. Por motivos comparativos encontra-se também representado o tempo que seria necessário para produzir 100 ml de hidrogénio segundo a Lei de Faraday, ou seja, um rendimento de 100%.

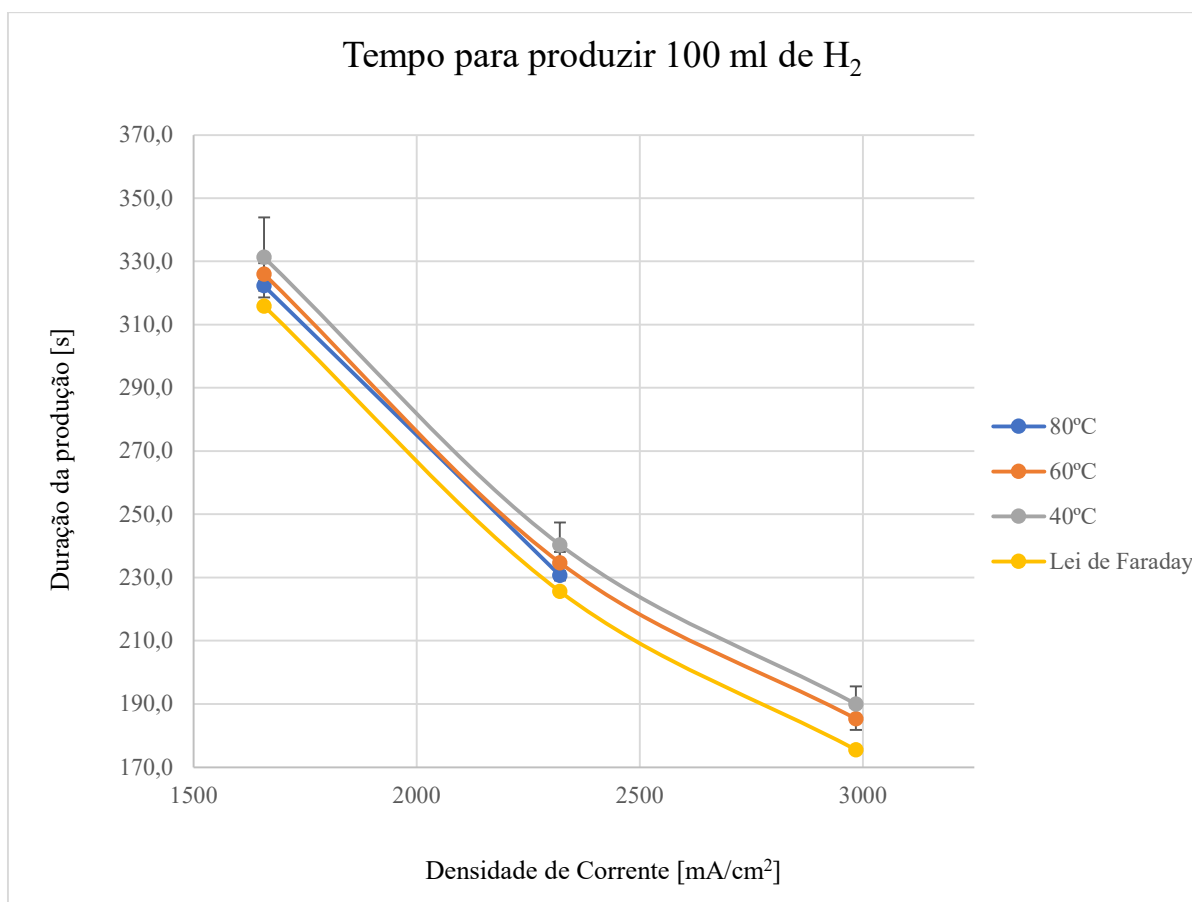


Figura 4.3 - Tempo para produzir 100 ml de H₂ em função da densidade de corrente em eletrólise convencional

A figura 4.3 evidencia que o aumento da densidade de corrente conduz a uma diminuição do tempo necessário para produzir uma determinada quantidade de hidrogénio. É conveniente lembrar que a Lei de Faraday indica que, para produzir uma mesma quantidade de hidrogénio, um aumento na corrente para o dobro traduz-se numa redução do tempo para metade.

Algo que também se pode aferir é a influência da temperatura e da densidade de corrente no rendimento de Faraday. Para a mesma corrente, o tempo de produção diminuiu de forma ligeira com o aumento da temperatura. Relativamente ao aumento da densidade de corrente pode-se verificar que o seu aumento pouco ou nenhum efeito teve no rendimento. Todavia, os resultados obtidos não se encontram concordantes com o

documentado na literatura, pois o aumento da temperatura do eletrólito leva a um aumento das correntes parasitas, diminuindo o rendimento de Faraday, enquanto o aumento da densidade de corrente deveria levar a um rendimento superior. É, portanto, válido argumentar que os dados registados se encontram suscetíveis a erros de medição, como referido anteriormente, e que a diferença entres valores não é aceitável para que se possam retirar conclusões satisfatórias relativamente à influência da densidade de corrente e temperatura no rendimento de Faraday.

Na figura 4.3 é também possível verificar que o desvio padrão é relativamente baixo para os ensaios a 60 e 80°C, situando-se entre os 1,5 e 3,5 segundos, não sendo possível observar na figura as respetivas barras de erro. Por outro lado, nos ensaios a 40°C registou-se um desvio padrão máximo de 12,7 segundos.

Em seguida apresenta-se a análise de algumas métricas com o propósito de avaliar o desempenho do eletrolisador. Nas tabelas seguintes apresenta-se resumidamente as principais características e valores resultantes dos ensaios.

Tabela 4.1 - Cálculos associados ao conjunto de ensaios realizados a uma temperatura de 40°C

Corrente [A]	Temperatura de 40°C		
	2,5	3,5	4,5
T_{final} [°C]	47 - 48	51 - 52	54 - 56
η_{Faraday} [%]	92 - 98	91 - 96	90 - 95
$P_{\text{média}}$ [W]	99 - 104	193 - 203	332 - 347
Gasto Energético [Wh/L]	92 - 95	126 - 136	173 - 184
Gasto Energético [MWh/kg]	1,12 - 1,15	1,52 - 1,64	2,18 - 2,10

Tabela 4.2 - Cálculos associados ao conjunto de ensaios realizados a uma temperatura de 60°C

Corrente [A]	Temperatura de 60°C		
	2,5	3,5	4,5
T_{final} [°C]	66 - 67	69 - 70	73 - 74
η_{Faraday} [%]	96 - 98	95 - 98	93 - 96
$P_{\text{média}}$ [W]	80 - 82	160 - 162	265 - 266
Gasto Energético [Wh/L]	73 - 74	104 - 106	134 - 139
Gasto Energético [MWh/kg]	0,88 - 0,90	1,26 - 1,30	1,63 - 1,68

Tabela 4.3 - Cálculos associados ao conjunto de ensaios realizados a uma temperatura de 80°C

Corrente [A]	Temperatura de 80°C		
	2,5	3,5	4,5
T _{final} [°C]	81 - 82	82 - 83	-
η_{Faraday} [%]	97 - 98	97 - 99	-
P _{média} [W]	69 - 72	140 - 142	-
Gasto Energético [Wh/L]	62 - 64	89 - 91	-
Gasto Energético [MWh/kg]	0,75 - 0,78	1,08 - 1,11	-

Como já constatado, o aumento da temperatura do eletrolisador causa uma diminuição na resistência elétrica, e por sua vez uma diminuição no gasto energético, visível nas tabelas 4.1 a 4.3. Para que se possa aferir mais facilmente o impacto da temperatura na eficiência do eletrolisador, apresenta-se a tabela 4.4 com os valores médios do gasto energético por unidade de hidrogénio produzido, em Wh/L.

Tabela 4.4 - Influência da temperatura no consumo energético em Wh/L do eletrolisador

Corrente [A] \ Temp. [°C]	2,5	3,5	4,5
40°C	93	132	179
60°C	73	105	137
80°C	63	90	-

A maior redução no consumo energético verificou-se entre os ensaios realizados a 2,5 A e 40°C e os ensaios realizados à mesma corrente, mas para uma temperatura de 80°C, existindo uma redução de cerca de 41%. Registou-se ainda uma redução na mesma ordem de grandeza para os ensaios a uma corrente de 3,5 A para as mesmas temperaturas. Entre os ensaios realizados a 40°C e 60°C, a redução no consumo energético ronda os 20% em todas as correntes ensaiadas.

Do conjunto de ensaios realizados, os ensaios onde se obtiveram menor consumo energético por unidade de hidrogénio produzido foram os efetuados a uma temperatura de 80°C e uma corrente de 2,5 A, com um consumo energético médio de 63 Wh/L, o que é equivalente a 765 kWh/kg.

O benefício da realização da eletrólise a temperaturas mais elevadas justifica-se pelo, já referido, decréscimo do valor da resistência elétrica com o aumento da

temperatura e pela Lei de Joule. A Lei de Joule indica que as perdas por calor devido à passagem de corrente elétrica sobem com o quadrado da mesma ($P = RI^2$).

Em suma, neste capítulo foi possível validar o funcionamento do eletrolisador com a eletrólise convencional, tendo-se observado a característica linear entre tensão e corrente, e entre a resistência e a temperatura. Verificou-se também uma produção de hidrogénio próxima do indicado pela Lei de Faraday, com valores registados entre os 90 e os 99%.

Constatou-se que, para o eletrolisador construído e concentração de KOH utilizado, o melhor ponto de funcionamento para uma produção eficiente é a uma temperatura de 80°C e uma corrente de 2,5 A. No entanto, é de salientar que o valor determinado (765 kWh/kg) encontra-se bastante acima que o consumo alcançado por eletrolisadores comercializados atualmente, com valores em torno de 47,5 kWh/kg. É importante salientar que o propósito do presente trabalho é efetuar a avaliação do desempenho entre os modos de funcionamento do eletrolisador e não a obtenção de um eletrolisador energeticamente eficiente.

Os ensaios realizados permitiram não só validar o funcionamento do eletrolisador como também obter dados de referência para comparação com os ensaios a plasma DC.

4.1.2. Eletrólise com Plasma DC

Para que se possa fazer um estudo do modo de funcionamento do eletrolisador com plasma DC, é importante observar a característica U-I do mesmo, tendo-se efetuado a mesma durante os três ensaios a 100 V (Ensaio 1, 2 e 3). É de salientar que após a formação de plasma (após os 100 V), as flutuações no valor da corrente são bastante elevadas e como tal, forçou ao término do registo continuado da característica U-I.

No entanto, de modo a melhor compreender a evolução da corrente, apresenta-se de forma complementar, na figura 4.4, o valor das correntes médias obtidas nos ensaios a 115 e 130 V.

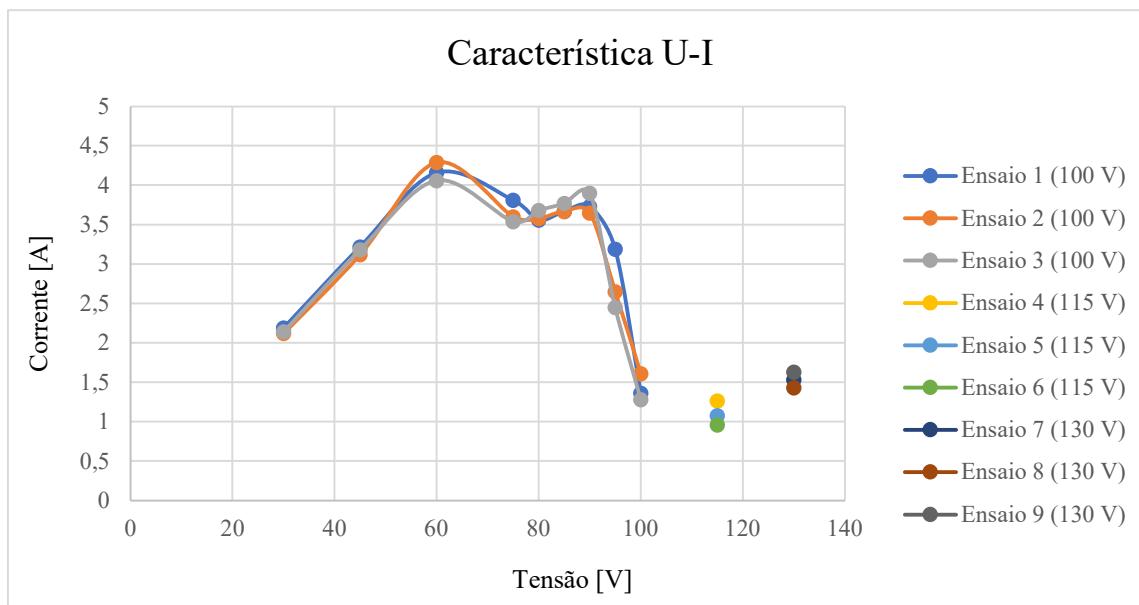


Figura 4.4 - Característica U-I do eletrolisador com plasma DC

Na figura 4.4 é possível observar que até ao início das descargas elétricas, a relação entre a tensão e a corrente é linear como já observado nos ensaios com eletrólise convencional. A partir dos 60 V a corrente atinge os valores máximos em torno de 4,2 A o que se traduziu na formação de uma camada gasosa em torno do cátodo, elevando a resistência e diminuindo a corrente.

A corrente entra em declínio até ao início das descargas electrostáticas, por volta dos 80 V e permanece relativamente estável até aos 90 V, ponto em que se dá início a um novo declínio na corrente, no entanto mais acentuado do que o previamente registado. Esta descida é acompanhada de uma fraca luminescência proveniente do plasma formado em torno do cátodo e de flutuações ocasionais, no entanto de elevada magnitude, no valor da corrente.

Após a formação do plasma, a descida da tensão prolonga-se até aos 115 V, embora de forma mais controlada, porém, verificou-se de forma inesperada, um aumento durante os ensaios com uma tensão de 130 V.

Como referido anteriormente, o plasma formou-se inicialmente aos 100 V, no entanto só após o eletrólito atingir uma temperatura de aproximadamente 80°C pode-se observar um estado mais estável e ininterrupto, sendo a vaporização da água uma componente importante para a formação do mesmo. Com o aumento da tensão de ensaio para os 115 V, foi possível observar um aumento também da luminescência, porém com ciclos de interrupção e retoma do plasma com maior frequência do que o observado a

uma tensão de 100 V. Para os ensaios a 130 V, foi evidente o aumento da luminescência do plasma comparativamente com os ensaios anteriores.

Era esperado que a corrente continuasse a diminuir e que eventualmente estabilizasse, no entanto nos ensaios efetuados a 130 V a corrente subiu. Tal pode dever-se a uma maior concentração de vapor de água na camada gasosa em torno do cátodo, o que diminuiria a resistência elétrica e consequentemente conduziria ao aumento da corrente média. Para verificar esta situação, seria necessário prosseguir com ensaios a tensões superiores. Tal não foi efetuado devido a limitações da fonte de alimentação e aos limites térmicos dos materiais utilizados para a construção do eletrolisador.

De forma semelhante à análise realizada para os ensaios com eletrólise convencional, apresenta-se na figura 4.5 a evolução da resistência do eletrolisador com o aumento da corrente.

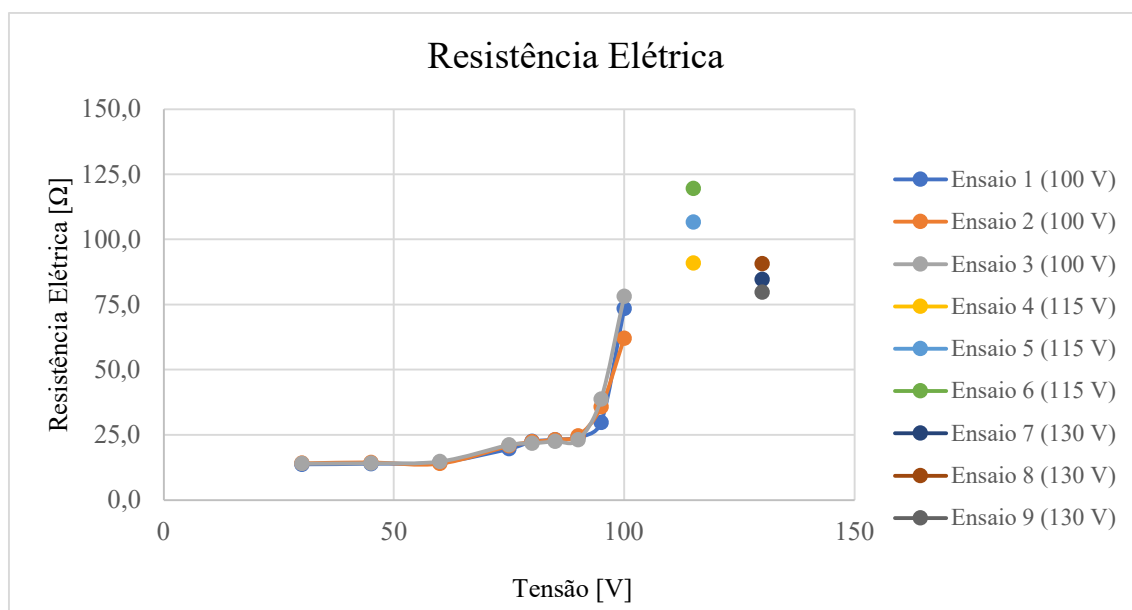


Figura 4.5 - Resistência Elétrica do Eletrolisador

Na figura 4.5 verifica-se o aumento gradual da resistência elétrica até aos 60 V conforme o observado nos ensaios com a eletrólise convencional. No entanto, após este ponto, a evolução da resistência deixa de ter uma característica linear e sobe para valores em torno dos 20 Ω entre os 75 e os 90 V. A partir do momento em que a tensão é elevada o suficiente para se estabelecer plasma, a resistência aumenta para valores entre os 60 e os 80 Ω. Este fenómeno relaciona-se com a formação de uma camada

gasosa em torno do cátodo, que embora contenha vapor de água, a grande maioria da composição do gás é hidrogénio, um gás não condutor de corrente elétrica.

Considerando a figura 4.5, o volume de gás em torno do cátodo aumentou com o aumento da tensão e da temperatura e como tal, verificou-se o valor máximo de 120Ω , num dos ensaios realizados a 115 V. Nos ensaios realizados a 130 V, verifica-se que a resistência diminuiu fruto do eventual aumento da concentração de vapor de água na matéria gasosa. No entanto, é de realçar que o plasma apresentou uma maior estabilidade comparativamente com os ensaios efetuados com as tensões de 100 e 115 V, o que permitiu obter valores mais consistentes.

Para avaliar o desempenho do eletrolisador no regime de funcionamento com plasma DC, apresenta-se a figura 4.6 com o tempo necessário para produzir 100 ml de hidrogénio nos ensaios realizados às tensões de 100, 115 e 130 V.

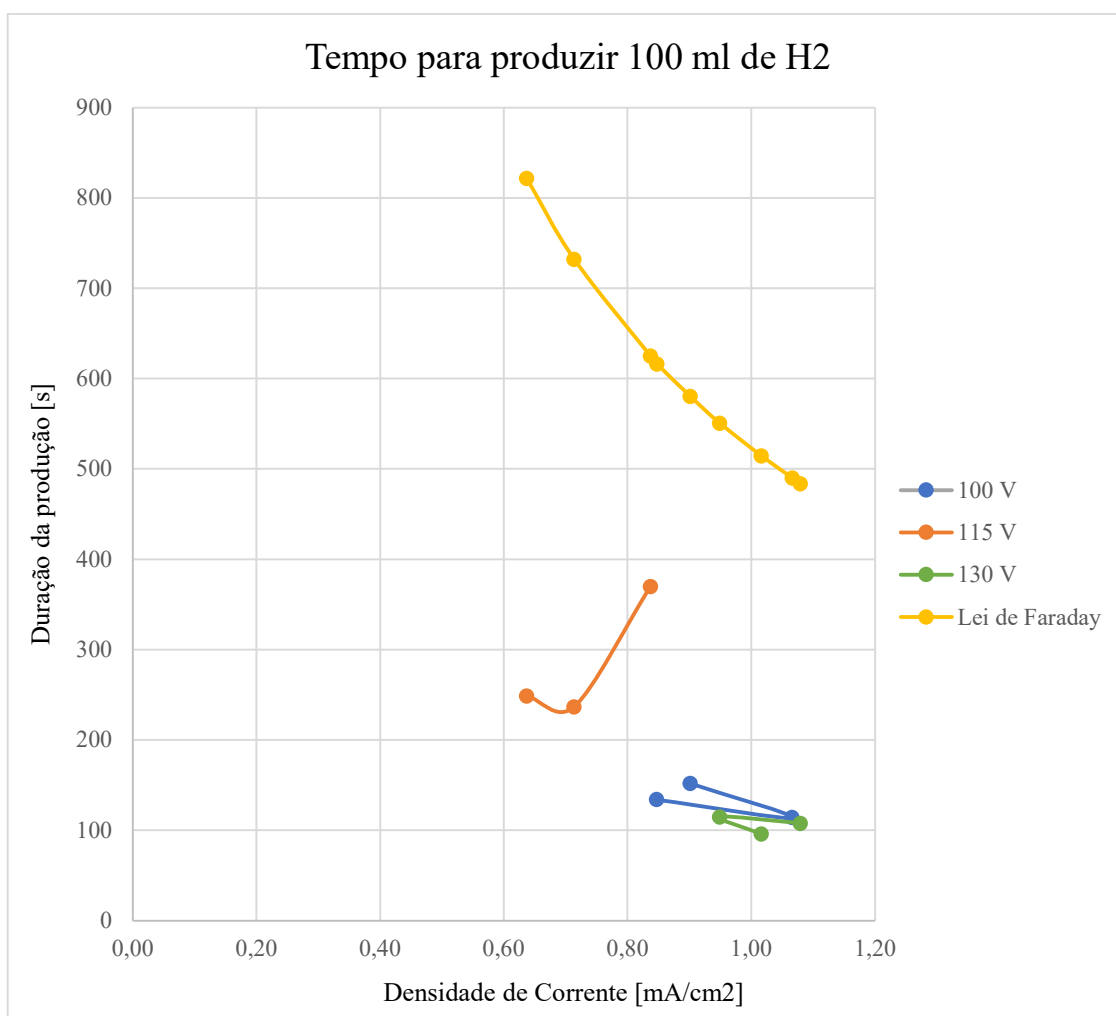


Figura 4.6 - Tempo para produzir 100 ml de H₂ em função da densidade de corrente em eletrólise com plasma DC

Embora a corrente tenha começado a diminuir após o início das descargas elétricas, como se observou-se na figura 4.4, verificou-se que o ritmo de produção de hidrogénio não seguiu essa tendência como registado nos ensaios com eletrólise convencional. Usando os ensaios com eletrólise convencional como referência, concluiu-se que, por observação da agitação do eletrólito, a produção aumentava, tendo-se confirmado posteriormente nos ensaios experimentais.

Na tabela 4.5 apresenta-se de forma resumida as principais características e valores resultantes dos conjuntos de ensaios efetuados.

Tabela 4.5 - Cálculos associados ao conjunto de ensaios realizados com plasma DC

Tensão [V]	100	115	130
T_{final} [°C]	89 - 90	91 - 93	88 - 90
η_{Faraday} [%]	382 - 460	169 - 330	448-536
P_{média} [W]	128 - 161	111 - 145	186 - 212
Gasto Energético [Wh/L]	47,6 - 57,4	76,5 - 149,4	53,2 - 63,5
Gasto Energético [MWh/kg]	0,58 - 0,70	0,93 - 1,81	0,65 - 0,77

De acordo com a tabela 4.5, em todos os ensaios realizados foi ultrapassado o rendimento de Faraday, i.e., para as correntes médias registadas nos ensaios, a produção de hidrogénio foi superior à esperada teoricamente. O excedente de hidrogénio diverge consideravelmente entre todos os ensaios realizados, independentemente da tensão. Os rendimentos de Faraday registados variam entre 169%, a 115 V, e 536% nos ensaios a 130 V.

Do ponto de vista energético, a divergência de valores também é apreciável, no entanto um pouco mais estável entre ensaios realizados à mesma tensão, com exceção dos ensaios a 115 V. Com o intuito de avaliar o impacto que a tensão tem no consumo energético do eletrolisador, apresenta-se a tabela 4.6 o consumo energético dos ensaios e a diferença percentual face aos ensaios realizados a 100 V.

Tabela 4.6 - Influência da tensão no consumo energético em Wh/L na eletrólise com plasma DC

Tensão [V]	Média do Consumo Energético [Wh/L]
100	52,02
115	102,48
130	58,75

Nos ensaios a 100 V o consumo médio de energia foi de 52 Wh por cada litro de hidrogénio produzido, tendo os consumos registados variado entre 46,7 Wh/L e 54,7 Wh/L.

A energia necessária para produzir 1 litro de hidrogénio quase duplicou durante os ensaios a 115 V, mesmo tendo-se registado uma corrente média de 1,1 A. Tal indica que, devido à elevada instabilidade do plasma durante estes ensaios, i.e., frequentes alternâncias entre os modos de funcionamento (eletrólise convencional e com plasma DC) a energia necessária para produzir uma determinada quantidade de hidrogénio fosse consideravelmente superior à registada anteriormente. O consumo médio para estes ensaios foi de 102 Wh/L, no entanto verifica-se uma discrepância entre os ensaios realizados a esta tensão, sendo que o menor registado foi de 76,5 Wh/L e o superior de 149,4 Wh, existindo um aumento de quase 200% entre ensaios realizados com os mesmos parâmetros experimentais. Este fenómeno reforça novamente o impacto que a estabilidade do plasma tem no desempenho do eletrolisador.

O estado de funcionamento a 115 V pode ser descrito como um misto entre eletrólise convencional e com plasma DC, mas com maior prevalência na convencional. Após o estabelecimento do plasma o mesmo permanecia durante alguns segundos e extinguia-se, momento em que o cátodo era de novo totalmente submerso pelo eletrólito, originando um pico de corrente devido à súbita descida da resistência. Após alguns segundos a temperatura e produção de hidrogénio em torno do cátodo era suficiente para criar uma região de gás que permitiu novamente a formação de plasma.

Este comportamento traduziu-se numa temperatura final de ensaio ligeiramente mais elevada e menores eficiências que o observado nos restantes ensaios.

Com a tensão de ensaio a 130 V, o plasma apresentava-se mais estável e contínuo, e obteve consumos semelhantes aos valores registados nos ensaios a 100 V, no entanto existe um aumento de 6,6% no consumo médio. A estabilidade do plasma tornou-se mais evidente com o aumento da temperatura do eletrólito. Tendo os ensaios iniciado nos 80°C e terminado em torno dos 90°C, era patente o ganho da estabilidade do plasma bem como a menor frequência nos picos de corrente. Assim verifica-se que existe uma correlação entre a eficiência energética na produção de hidrogénio e a estabilidade do plasma.

Algumas das formas de onda de picos de corrente mais recorrentes durante os ensaios apresentam-se no conjunto de figuras de 4.7 a 4.12.



Figura 4.7 - Pico de corrente de 7 A num ensaio a 100 V

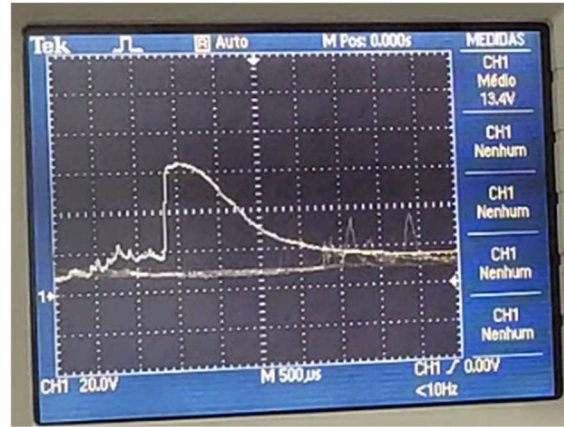


Figura 4.8 - Pico de corrente de 6,2 A num ensaio a 100 V

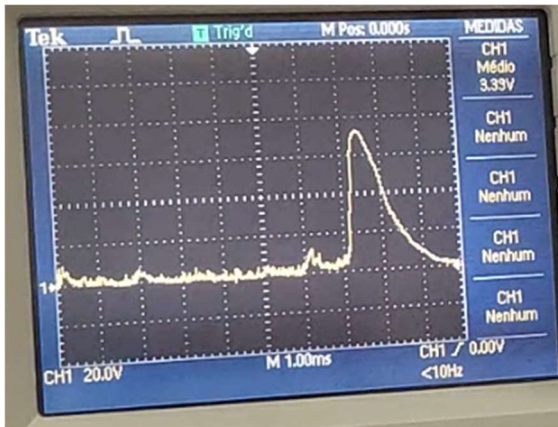


Figura 4.9 - Pico de corrente de 7 A num ensaio de 115 V

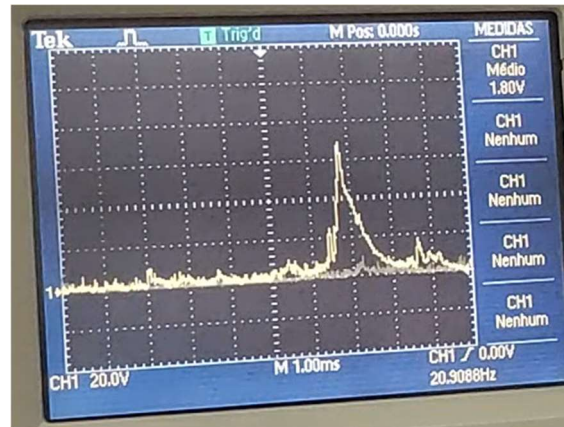


Figura 4.10 - Pico de corrente de 7 A num ensaio de 115 V

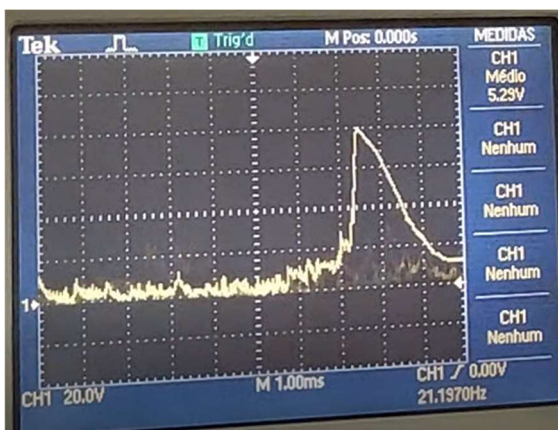


Figura 4.11 - Pico de corrente de 8 A num ensaio de 130 V

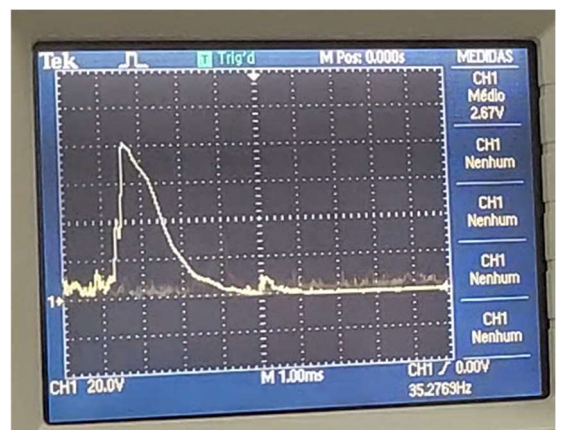


Figura 4.12 - Pico de corrente de 8 A num ensaio de 130 V

Considerando as figuras de 4.7 a 4.12, pode-se observar alguns dos picos de corrente registados durante os ensaios, com valores compreendidos entre os 6,2 e os 8 A.

As formas de onda registadas estão associadas ao processo de formação do plasma em meio aquoso e à sua instabilidade no decorrer da eletrólise. A subida repentina da corrente pode ser justificada pela súbita ausência da camada gasosa em torno do cátodo, levando a que o cátodo fique totalmente submerso pelo eletrólito. Sem a barreira gasosa, a resistência elétrica do sistema cai abruptamente para valores próximos dos registados no regime de eletrólise convencional, originando a subida rápida da corrente. Dada a elevada corrente e temperatura da região, a camada gasosa é restabelecida em torno do cátodo pouco tempo depois, cerca de 2,2 milissegundos para as formas de onda registadas. Por fim, o plasma tem condições para se formar novamente, sendo observável a estabilização no valor da corrente.

4.2. Fenómenos Relacionados na Eletrólise com plasma

Durante a realização dos ensaios com plasma DC ocorreram alguns fenómenos inesperados. Neste subcapítulo ir-se-á descrever tais fenómenos, indicar causas possíveis para a sua ocorrência bem como eventuais pontos de estudo.

O primeiro fenómeno observado encontra-se relacionado com a sonda de temperatura utilizada para medição da temperatura do eletrólito, existindo a formação de bolhas em torno da mesma, presumidamente hidrogénio.

Apesar da sonda se encontrar eletricamente isolada do resto do circuito elétrico, o revestimento da mesma é metálico, fazendo com que exista um diferencial de potencial. Como tal, a sonda de temperatura encontrava-se ativamente a participar na eletrólise, como de um terceiro eletrodo se tratasse.

Dada a sua potencial influência nos resultados, isolou-se a parte da sonda que se encontrava mergulhada no eletrólito, sem que existisse efeitos adversos na transmissão térmica entre o eletrólito e a sonda.

Um outro fenómeno que se verificou foi que, após a formação de plasma, a mesma ocorria preferencialmente nos filetes da rosca do varão (ver figura 4.13). Este fenómeno deve-se à concentração das cargas elétricas em extremidades pontiagudas

(ver figura 4.14), tal como as arestas do varão roscado utilizado nos ensaios como cátodo.



Figura 4.13 - Varão roscado utilizado como eléctrodos nos ensaios

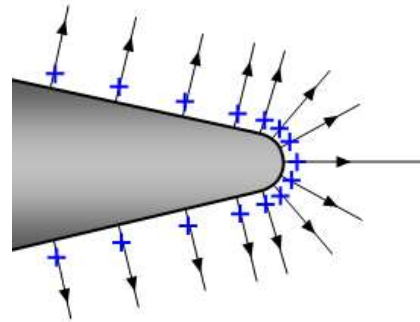


Figura 4.14 - Esquema representativo da concentração de carga nas extremidades dos filetes do varão roscado

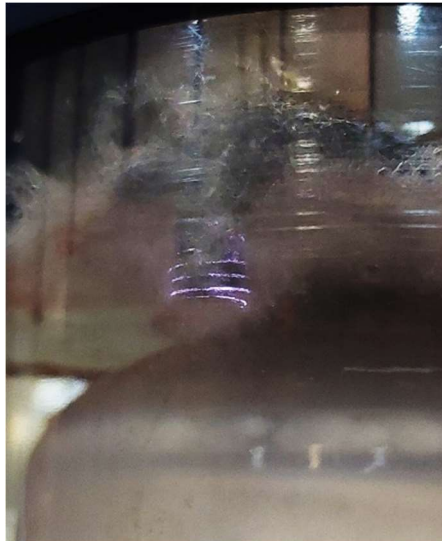


Figura 4.15 - Formação preferencial do plasma nas filetes do cátodo

No início da construção do eletrolisador, a geometria e a morfologia da superfície dos eléctrodos não foi tida em conta no modo como o plasma se iria formar. No entanto, após o verificado laboratorialmente relativamente à formação do plasma e o impacto que a estabilidade do mesmo tem nos resultados da produção de hidrogénio, pode-se afirmar que um estudo mais aprofundado em torno da geometria e morfologia dos eléctrodos na produção na electrólise com plasma poderia ser alvo de estudo.

5. CONCLUSÃO

5.1. Conclusões

A realização do presente trabalho encontra-se enquadrado com os esforços atuais na investigação no campo da produção de hidrogénio verde. Deste modo, pretendeu-se contribuir através da análise de formas alternativas de produzir hidrogénio de forma mais eficiente comparativamente com o método convencional. Com a realização do presente trabalho pretendeu-se comparar o desempenho de um eletrolisador entre o modo de funcionamento com eletrólise convencional e com plasma DC.

Construiu-se um modelo matemático que permite obter valores aproximados da produção de hidrogénio para diferentes valores dos parâmetros experimentais, como variar a temperatura inicial do eletrólito, a temperatura ambiente e o valor da corrente. Foi realizada a simulação para o eletrolisador no regime de funcionamento de eletrólise convencional. A simulação com o modelo do plasma DC é de elevada complexidade e encontra-se fora da ótica da realização deste trabalho. Os resultados obtidos através da simulação encontram-se relativamente próximos dos registados laboratorialmente tendo-se validado o modelo. Verificou-se que a discrepância dos valores da eficiência energética com o aumento da corrente deve-se à imprecisão do modelo termodinâmico, tendo maior impacto quanto maior for a corrente.

Nos ensaios com eletrólise convencional registou-se a característica U-I do eletrolisador para três temperaturas diferentes, 40, 60 e 80°C e analisou-se o impacto que a temperatura tem no funcionamento do eletrolisador, concluindo-se que uma variação na temperatura de 10°C reduzia a resistência elétrica do eletrolisador em cerca de 0,8 Ω . Nas três características registadas foi possível observar uma relação linear entre a tensão e a corrente, o que já era espectável, visto que se sabia *à priori* que o eletrolisador se comporta como uma carga resistiva. Relativamente ao desempenho do eletrolisador, o rendimento de Faraday obtido está compreendido entre os 90 e os 99%, assemelhando-se aos valores alcançados por eletrolisadores comercializados, que são de 95 a 99%.

Verificou-se que o consumo energético do eletrolisador diminuía com o aumento da temperatura. Para a mesma densidade de corrente, foram obtidos consumos energeticamente sucessivamente inferiores com o incremento da temperatura. Comparando os ensaios efetuados a 40°C, registou-se uma redução do consumo

energético de aproximadamente 20% e de 40% às temperaturas de 60 e 80°C, respetivamente.

Realizando os ensaios a diferentes correntes foi possível verificar a redução na eficiência da produção de hidrogénio com o aumento da corrente. O valor mais baixo de energia consumida por unidade de hidrogénio produzido foi de 63 Wh/L, a 2,5 A e 80°C. À mesma temperatura, nos ensaios a 3,5 e 4,5 A registou-se um aumento no consumo de 43 e 90%, respetivamente.

De forma semelhante ao realizado para os ensaios com a eletrólise convencional, foi registado também a característica U-I do eletrolisador com plasma DC e calculada a evolução da resistência elétrica do mesmo. Posteriormente analisou-se os valores de rendimento de Faraday e consumos energéticos.

Com base nos dados registados, concluiu-se que o plasma DC mantém-se num regime de funcionamento de eletrólise convencional até ser atingida uma densidade de corrente de aproximadamente 2,65 A/cm², ponto em que linearidade entre a tensão e corrente deixa de existir. Este estado permanece até ao ponto em que a tensão atinge cerca de 90 V e uma temperatura do eletrólito de 80°C, momento em que se dá início a descargas electroestáticas com elevada frequência. No entanto, apenas aos 100 V é possível observar a formação de plasma de forma constante durante períodos de algumas dezenas de segundos sem sofrer interrupções. Entre os 95 e os 100 V observa-se um aumento da resistência média de 40 Ω para 107 Ω, um aumento de 168%, devendo-se à formação de um envelope gasoso em torno do cátodo.

Com o aumento da tensão obteve-se uma maior estabilidade do plasma, no entanto não de forma linear. Os ensaios realizados a 115 V apresentaram um maior número de interrupções no plasma e de picos de corrente, do que os ensaios a 100 V, apesar de um maior envelope gasoso em torno do cátodo. Os melhores resultados foram obtidos a uma tensão de 130 V, em que se observou um plasma bastante mais estável comparativamente com os ensaios anteriores.

Em todos os ensaios realizados com plasma DC, independentemente da tensão, registou-se um excedente na produção de hidrogénio comparativamente com o indicado pela Lei de Faraday. O máximo atingido foi 536% a 130 V e o mínimo 169% a 115 V. A discrepância entre os valores não se deve apenas à tensão, mas sim à estabilidade do plasma, pois mesmo para ensaios realizados à mesma tensão foi observado elevadas

diferenças relativamente ao rendimento de Faraday. É, portanto, seguro afirmar que a estabilidade do plasma é um fator crucial para o bom desempenho do eletrolisador. Nos ensaios realizados à tensão de 130 V, em que se verificou o plasma mais estável, obteve-se um rendimento de Faraday médio de 488%.

Da perspetiva do consumo energético, observou-se que os ensaios com menor gasto energético por unidade de hidrogénio produzido foi os realizados a 100 V, com um gasto médio de 52 Wh por litro de hidrogénio produzido. Com um gasto ligeiramente superior de 59,8 Wh/L, encontra-se os ensaios realizados a 130 V. Os ensaios realizados a 115 V apresentaram um gasto de energético perto do dobro destes, cerca de 102,5 Wh/L.

Comparando os dois modos de funcionamento, facilmente se observa o consumo inferior de energia na produção de hidrogénio através da eletrólise com plasma, excluindo os ensaios a 115 V. Comparando o conjunto de ensaios com menor consumo energético de ambos os regimes de funcionamento, observa-se que os ensaios realizados a 130V apresentam um consumo 17% inferior aos realizados a 2,5 A e 80°C com a eletrólise convencional. Como referência, eletrolisadores convencionais conseguem atingir consumo energéticos de 4,3 Wh/L, consideravelmente inferiores aos registados em ambos os regimes de funcionamento.

Quando comparado com o trabalho desenvolvido por autores com eletrolisadores semelhantes ao usado neste trabalho, nomeadamente (Saksono et al., 2011), observa-se que existem algumas diferenças nos resultados obtidos.

Nos ensaios efetuados o plasma foi alcançado a tensões de 100 V, a 80°C e com potências inferiores a 450 W, enquanto o autor necessitou aplicar uma tensão de 150 V a 90°C e de potências até 2000 W. O rendimento de Faraday obtido pelo autor foi de 16,6 vezes superior à Lei de Faraday, enquanto no presente trabalho a eficiência máxima registada foi de apenas 5,36 vezes. O autor refere ainda que quanto maior a tensão, menor a energia necessária para produzir uma determinada quantidade de hidrogénio. Com base nos resultados obtidos, tal não se verificou, tendo os ensaios efetuados à tensão de 115 V apresentado um consumo superior aos ensaios a 100 e 130 V. Por fim, observou-se um consumo um consumo 16% inferior ao apresentado pelo autor, de 62 Wh por litro de hidrogénio.

As divergências registadas eram esperadas dada a natureza das reações químicas envolvidas e a instabilidade do plasma, bem como a dificuldade na sua reprodução. Fatores como a estabilidade do plasma e a sua dimensão têm um forte impacto no rendimento de Faraday e rendimento energético. Fatores como a concentração do eletrólito, temperatura, distância entre eléctrodos são elementos que influenciam o consumo energético do eletrolisador. Dadas as diferenças geométricas e parâmetros laboratoriais, os resultados obtidos, embora com algumas discrepâncias, foram de encontro com as expectativas do trabalho.

Em suma, foi possível ultrapassar o limite de Faraday com a eletrólise com plasma DC e ainda alcançar um rendimento energético superior aos ensaios realizados com eletrólise convencional. Embora se tenha obtido consumos que excedem na ordem das dezenas de vezes o consumo típico de um eletrolisador convencional disponível no mercado, foi demonstrado que em certas circunstâncias a eletrólise com plasma pode produzir hidrogénio de forma mais eficiente.

5.2. Perspetivas de Trabalho Futuro

Apesar dos resultados e conclusões retiradas do presente trabalho irem de encontro com os objetivos estabelecidos, existe ainda um amplo espaço para progresso e investigação relativamente à eletrólise com plasma. No decorrer dos ensaios realizados foram alguns os momentos em que existia espaço para investigar de forma mais profundada determinando assunto, no entanto devido a restrições de material e tempo, tal não foi possível.

Em seguida refere-se alguns dos pontos de interesse, que poderão ser relevantes para um trabalho futuro.

O intervalo de tensões em que a fonte de alimentação consegue operar e as limitações termodinâmicas do eletrolisador, apresentaram-se como obstáculos ao desenvolvimento deste trabalho. Caso estas limitações não existissem, seria de interesse estudar de que modo evolui desempenho do eletrolisador com o aumento da tensão para além dos valores já ensaiados.

Como referido anteriormente, a geometria e morfologia dos eléctrodos apenas foram considerados na fase de desenvolvimento do eletrolisador como meio de ajuste da profundidade dos eléctrodos. No entanto, após se ter observado a formação preferencial do plasma nos filetes do varão roscado, seria relevante estudar de que modo diferentes

geometrias do elétrodo impactariam o desempenho do eletrolisador. Especialmente, uma vez que ficou demonstrado a importância da estabilidade do plasma para o desempenho do eletrolisador.

As temperaturas elevadas atingidas durante os ensaios excediam por vezes as temperaturas de operação dos materiais, limitando assim a investigação. Uma solução possível seria o uso de um plasma pulsado, uma vez permitira controlar ativamente a energia introduzida na eletrólise, mantendo a formação de plasma e reduzindo a temperatura de operação.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BP, “Statistical Review of World Energy,” 2021.
- [2] Ember, “Global Electricity Review 2022,” Diva Creative, 2022.
- [3] IEA, “Hydrogen,” Paris, 2021.
- [4] J. Deign, “So, what exactly is green hydrogen,” 29 junho 2020.
- [5] K. Zeng e D. Zhang, “Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, pp. 307-326, 2010.
- [6] D. D. d. F. Palhares, “PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA E ENERGIA SOLAR,” Uberlândia, 2016.
- [7] S. H. Fukurozaki, “Avaliação do ciclo de vida de potenciais rotas de produção de hidrogênio: estudo dos sistemas de gaseificação da biomassa e energia solar fotovoltaica,” 2011.
- [8] F. SulemanI, I. Dincer e M. Agelin-Chaab, “Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, nº 21, pp. 6976-6987, 2015.
- [9] A. Ursua, L. M. Gandía e P. Sanchis, “Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends,” *Proceeding of the IEEE*, vol. 100, nº 2, pp. 4101-426, 2012.
- [10] N. Viri e S. T. Jr., “O que é o hidrogênio verde — e por que ele promete ser o combustível do futuro,” 2021.
- [11] IEA, “Global hydrogen demand by production technology in the Net Zero Scenario, 2020-2030,” 26 Outubro 2021.
- [12] S. S. Kumar e V. Himabindu, “Hydrogen production by PEM water electrolysis - A review,” *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 2, pp. 442-454, 2019.
- [13] J. C. Escritori, Reforma Autotérmica do Metano em Catalisadores de Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ para a Produção de Hidrogênio, 2007.
- [14] S. C. Dantas, “Produção de Hidrogênio a partir da reforma de metano e etanol em catalisadores de níquel com suportes a base de CeO₂ e CeZrO₂,” 2011.
- [15] D. J. V. Åtland, “Concepts for Large Scale Hydrogen Production,” Junho 2016.
- [16] EERE, “Hydrogen Production: Natural Gas Reforming,” [Online]. [Acedido em Fevereiro 2022].

- [17] E. L. Schultz e I. P. Soares, “Reforma do biogás - Reforma,” Outubro 2014.
- [18] Mahler Advanced Gas Systems, “Hydrogen Generation Plants,” [Online]. Available: <https://www.mahler-ags.com/en/plants/hydrogen-plant-hydroswing/>. [Acedido em 13 Fevereiro 2022].
- [19] Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, “Energy.gov,” [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis>. [Acedido em 13 Fevereiro 2022].
- [20] T. E. o. E. Britannica, “electrolysis,” Fevereiro 2020.
- [21] Y. Naimi e A. Antar, Hydrogen Generation by Water Electrolysis, Londres, Reino Unido: IntechOpen, 2018, p. 134.
- [22] J. Holladay, J. Hu, D. King e Y. Wang, “An overview of hydrogen production technologies,” *Catalysis Today*, vol. 139, pp. 244-260, 2009.
- [23] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel e D. Stolten, “A comprehensive review on PEM water electrolysis,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, nº 12, pp. 4901-4934, 2013.
- [24] A. S. Aricò, S. Siracusano, N. Briguglio, V. Baglio, A. D. Blasi e V. Antonucci, “Polymer electrolyte membrane water electrolysis: status of technologies and potential applications in combination with renewable power sources,” *J Appl Electrochem*, vol. 43, pp. 107-118, 2013.
- [25] M. Ni, M. K. Leung e D. Y. Leung, “Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC),” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 2337-2354, 2008.
- [26] M.A. Laguna-Bercero, “Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review,” *Journal of Power Sources*, vol. 203, pp. 4-16, 2012.
- [27] F. M. Sapountzi, J. M. Gracia, C. (-J. Weststrate, H. O. Fredriksson e J. (. Niemantsverdriet, “Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 58, pp. 1-35, 2017.
- [28] J. Rodríguez e E. Amores, “CFD Modeling and Experimental Validation of an Alkaline Water Electrolysis Cell for Hydrogen Production,” *Processes*, vol. 8, nº 12, p. 1634, 2020.
- [29] M. Witzke, P. Rumbach, D. B. Go e R. M. Sankaran, “Evidence for the electrolysis of water by atmospheric-pressure plasmas formed at surface of aqueous solutions,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, 2012.
- [30] V. A. Titov, V. V. Rybkin, T. G. Shikova, T. A. Ageeva, O. A. Golubchikov e H. S. Choi, “Study on the application possibilities of an atmospheric pressure glow

- discharge with liquid electrolyte cathode for the modification of polymer materials,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 199, n° 2-3, pp. 231-136, 2005.
- [31] V. A. Titov, V. V. Rybkin, T. G. Shikova, T. A. Ageeva, O. A. Golubchikov e H. S. Choi, “Comparative actions of a low pressure oxygen plasma and an atmospheric pressure glow discharge on the surface modification of polypropylene,” *Surface and Coating Technology*, vol. 200, n° 14-15, pp. 4479-4488, 2006.
- [32] X. Lu e M. Laroussi, “Atmospheric pressure glow discharge in air using a water electrode,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 33, n° 2, pp. 272-273, 2005.
- [33] M. R. Webb, F. J. Andrade, G. Gamez, R. McCrindle e G. M. Hieftje, “Spectroscopic and electrical studies of a solution-cathode glow discharge,” *The Royal Society of Chemistry*, vol. 20, n° 11, pp. 1218-1225, 2005.
- [34] Q. Chen, J. Li, K. Saito e H. Shirai, “The characterization of radio-frequency discharge using electrolyte solution as one electrode at atmospheric pressure,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, n° 17, 2008.
- [35] P. Bruggeman, J. L. Walsh, D. C. Schram, C. Leys e M. G. Kong, “Time dependent optical emission spectroscopy of sub-microsecond pulsed plasmas in air with water cathode,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 18, n° 4, 2009.
- [36] T. Mizuno e A. Takahashi, “Hydrogen Evolution by Plasma Electrolysis in Aqueous Solution,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, n° 1A, pp. 396-401, 2005.
- [37] J. H. Chaffin, S. M. Bobbio, H. Inyang e L. Kaanagbara, “Hydrogen Production by Plasma Electrolysis,” *Journal of Energy Engineering*, vol. 132, n° 3, 2006.
- [38] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels e J. v. d. Mullen, “Gas discharge plasmas and their applications,” *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 57, pp. 609-658, 2002.
- [39] N. Monk e S. Watson, “Review of pulsed power for efficient hydrogen production,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 7782-7791, 2016.
- [40] T. MIZUNO, T. AKIMOTO, K. AZUMI, T. OHMORI, Y. AOKI e T. MIZUNO, “Hydrogen Evolution by Plasma Electrolysis in Aqueous Solution,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, n° 1A, pp. 396-401, 2005.
- [41] N. Saksono, S. Bismo e R. Feryansyah, “Hydrogen Production Using Non-Thermal Plasma Electrolysis in KOH solution,” em *The 12th International Conference On QiR*, Bali, 2011.
- [42] N. Saksono, T. Batubara e S. Bismo, “Hydrogen production by plasma electrolysis reactor of KOH-ethanol solution,” *Materials Science and Engineering*, vol. 162, 2016.

- [43] N. Shirai, K. Ichinose, S. Uchida e F. Tochikubo, "Influence of liquid temperature on the characteristics of an atmospheric dc glow discharge using a liquid electrode with a miniature helium flow," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 20, n° 3, 2011.
- [44] J. Gubkin, "Electrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung," *Annalen der Physik*, vol. 268, pp. 114-115, 1887.
- [45] P. S. Toth e R. A. W. Dryfe, "Novel organic solvents for electrochemistry at the liquid/liquid interface," *Analyst*, vol. 140, pp. 1947-1954, 2015.
- [46] S. G. Booth e R. A. W. Dryfe, "Assembly of Nanoscale Objects at the Liquid/Liquid Interface," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 23295-23309, 2015.
- [47] R. R. F. U. R. K. M. J. K. S. L. G. C. S. H. A. S. E. L. O. J. C. M. M. C. C. R. C. X. Y. Y. Y. Z. Peter J. Bruggeman, "Plasma-driven solution electrolysis," *Journal of Applied Physics*, vol. 129, n° 20, 2021.
- [48] Y. Itikawa, "Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 34, n° 1, 2005.
- [49] T. Mizuno, T. Akimoto, K. Azumi, T. Ohmori, Y. Aoki e A. Takahashi, "Hydrogen Evolution by Plasma Electrolysis in Aqueous Solution," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, n° 1, pp. 396-401, 2005.
- [50] S. K. S. Gupta, "Contact Glow Discharge Electrolysis: A Novel Tool for Manifold Applications," *Plasma Chem Plasma Process*, vol. 37, pp. 897-945, 2017.
- [51] A. Hodges, A. L. Hoang, G. Tsekouras, K. Wagner, C.-Y. Lee, G. F. Swiegers e G. G. Wallace, "A high-performance capillary-fed electrolysis cell promises more cost-competitive renewable hydrogen," *Nature Communications*, vol. 13, n° 1, 2022.
- [52] Z.-c. Yan, L. Chen e H.-l. Wang, "Experimental Study of Plasma Under-liquid Electrolysis in Hydrogen Generation," *The chinese Journal of Process Engineering*, vol. 6, n° 3, pp. 396-401, 2006.
- [53] S. K. Sengupta, R. Singh e A. K. Srivastava, "A Study on the Origin of Non-faradaic Behavior of Anodic Contact Glow Discharge Electrolysis," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 7, pp. 2209-2213, 1998.
- [54] N. Saksono, B. Ariawan e S. Bismo, "HYDROGEN PRODUCTION SYSTEM USING NON-THERMAL PLASMA ELECTROLYSIS IN GLYCEROL-KOH SOLUTION," *International Journal of Technology*, vol. 1, pp. 8-15, 2012.
- [55] P. Rumbach, D. M. Bartels, R. M. Sankaran e D. B. Go, "The solvation of electrons by an atmospheric-pressure plasma," *Nature Communications*, vol. 6, 2015.

- [56] R Gopalakrishnan, E Kawamura, A J Lichtenberg, M A Lieberman e D B Graves, “Solvated electrons at the atmospheric pressure plasma–water anodic interface,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 49, 2016.
- [57] Z.-C. Yan, C. Li e W. H. Lin, “Hydrogen generation by glow discharge plasma electrolysis of methanol solutions,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 48-55, 2009.
- [58] Z.-C. Yan, C. Li e W. H. Lin, “Hydrogen generation by glow discharge plasma electrolysis of ethanol solutions,” *JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS*, vol. 41, 2008.
- [59] Ø. Ulleberg, “Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, n° 1, pp. 21-33, 2003.
- [60] K. Harrison, R. Remick e G. Martin, “Hydrogen Production: Fundamentals and Cas Study Summaries,” em *18th World Hydrogen Energy Conference*, Essen, Germany, 2010.
- [61] M. Albarghot e L. Rolland, “MATLAB/Simulink Modelling and Experimental,” em *2016 IEEE Electrical Power and Energy Conference (EPEC)*, St. John’s, NL, Canada, 2016.
- [62] M. Wang, Z. Wang, X. Gong e Z. Guo, “The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 29, pp. 573-588, 2014.
- [63] O. Ulleberg, “Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, pp. 21-33, 2003.
- [64] A. S. Tijani, N. A. B. Yusup e A. A. Rahim, “Mathematical Modelling and Simulation Analysis of Advanced Alkaline Electrolyzer System for Hydrogen Production,” *Procedia Technology*, vol. 15, pp. 798-806, 2014.
- [65] I. Abe, “Alkaline Water Electrolysis - Energy Carriers and Conversion Systems,” *Encyclopedia of Life Support System (EOLSS)*, vol. 1.
- [66] N. Tlili, B. Neily e F. B. Salem, “Modeling and simulation of hybrid system coupling a photovoltaic generator, a PEM fuel cell and an electrolyzer (Part I),” em *2014 IEEE 11th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices (SSD14)*, Barcelona, Espanha, 2014.
- [67] Y. Sanath, K. D. Silva, P. H. Middleton e M. Kolhe, “Performance Analysis of Single Cell Alkaline Electrolyser Using Mathematical Model,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 605 , 2019.
- [68] A. Goetzberger, G. Bopp, W. Griesshaber e W. Stahl, “The PV/hydrogen/oxygen-system of the self-sufficient solar house Freiburg,” em *Conference Record of the*

Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1993 (Cat. No.93CH3283-9), Louisville, KY, USA, 1993.

- [69] K. Havre, P. Borg e K. Tommerberg, “Modelling and control of pressurized electrolyzer for operation in stand alone photovoltaic hydrogen,” em *Second Nordic symposium on hydrogen and fuel cells for energy storage*, Filândia, 1995.
- [70] J. Vanhanen, “On the Performance Improvements of Small-Scale Photovoltaic Hydrogen Energy Systems,” *Report /Helsinki University of Technology, NEMO report*, p. 162, 1996.
- [71] W.Hug, J.Divisek, J.Mergel, W.Seeger e H.Steeb, “Highly efficient advanced alkaline electrolyzer for solar operation,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 17, nº 9, pp. 699-705, 1992.
- [72] S. Trasatti, “Water electrolysis: Who first?,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 476, p. 94, 1999.
- [73] N. N., T. M., K. T. e O. T., “Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, nº 1, pp. 35-41, 2003.
- [74] R. Phillips, “Minimising the ohmic resistance of an alkaline electrolysis cell through effective cell design,” *Jornal of Hydrogen Energy*, vol. 42, 2017.
- [75] RECEMAT BV CELL MATERIAL ENGINEERING, “Electrodes & electrolysis,” [Online]. Available: <https://www.recemat.nl/electrodes-electrolysis/>. [Acedido em 17 04 2022].
- [76] D. K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, 1992.
- [77] N. A. Kelly, *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, Woodhead Publishing, 2014.
- [78] J. E. Jones, L. D. Hansen, S. E. Jones, D. S. Shelton e J. M. Thorne, “Faradaic Efficiencies Less Than 100% during Electrolysis of Water Can Account for Reports of Excess Heat in "Cold Fusion" Cells,” *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 6973-6979, 1995.
- [79] B. Yodwong, D. Guilbert, M. Phattanasak, W. Kaewmanee, M. Hinaje e G. Vitale, “Faraday’s Efficiency Modeling of a Proton Exchange Membrane Electrolyzer Based on Experimental Data,” *Enegies*, vol. 13, nº 18, 14 Setembro 2020.
- [80] O. Ulleberg, “Stand-alone power systems for the future Optimal design, operation and control of solar-hydrogen energy systems,” Noruega, 1998.
- [81] H. R. Perry e W. D. Green, *Perry's chemical engineers' handbook*, 8, 2008.