



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



## **Modelação da Produção de Hidrogénio num Eletrolisador com base num Plasma**

**VASCO MIGUEL EUGÉNIO ALVES**  
(Licenciado em Engenharia Eletrotécnica)

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

Orientadores:

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

Júri:

Presidente:

Prof.<sup>a</sup> Doutora Rita Marcos Fontes Murta Pereira

Vogais:

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

**Junho de 2023**



## Resumo

Neste trabalho é apresentado o gás Hidrogénio como uma tecnologia alternativa promissora que permitirá alcançar as metas ambientais definidas pelas várias indústrias. Através da eletrólise é possível a produção de Hidrogénio verde, uma opção energeticamente sustentável e economicamente viável, em comparação com outros métodos de produção. Nesse sentido, no presente trabalho exploratório estudou-se dois métodos de produção de Hidrogénio a partir da eletrólise: método convencional e método de plasma. Este estudo teve como principal objetivo a diminuição de energia elétrica necessária do processo. Como tal, foi contruído um eletrolisador, de escala laboratorial, para realização de ensaios experimentais. Para o estudo do método convencional foi desenvolvido, em MATLAB, um modelo matemático de uma eletrólise de base alcalina, modelando os processos físicos associados ao processo. Os ensaios experimentais permitiram obter dados do comportamento do eletrolisador durante o processo e a validação do modelo matemático. Foi analisada a evolução da tensão em função da temperatura e a taxa de produção de Hidrogénio em função da corrente e concluído que o modelo simula o processo com bastante precisão. No estudo do método de plasma foi conseguida a produção de Hidrogénio e foram comparados os resultados obtidos com o método convencional. O rendimento de Faraday através do método de plasma foi superado em 1168,75%. Foi também demonstrado que o consumo energético através deste método é menor para a mesma produção de Hidrogénio. O método de plasma apresenta um método inovador para melhorar a produção de Hidrogénio e também para diminuir o consumo de energia.

**Palavras-chave:** Produção de Hidrogénio, Eletrólise, Eletrólise de Plasma, Rendimento de Faraday, Eletrolisador, Modelo Matemático, Energia



## Abstract

In this work, Hydrogen gas is presented as a promising alternative technology that will allow the achievement of the environmental goals set by several industries. Through electrolysis, it is possible the production of green Hydrogen, an energetically sustainable and economically viable option compared with other production methods. In this sense, two hydrogen production methods from electrolysis were studied in the present exploratory work: the conventional and the plasma methods. This study's main objective is to reduce the necessary electric energy of the process. As such, a laboratory-scale electrolyzer was built to perform experimental tests. For the study of the conventional method, a mathematical model of alkaline electrolysis was developed, in MATLAB, modeling the physical processes associated to the process. The experimental tests allowed for obtaining data on the electrolyzer's behavior during the process and validating the mathematical model. The evolution of voltage as a function of temperature and the hydrogen production rate as a function of current were analysed, and it was concluded that the model simulates the process quite accurately. In the study of the plasma method, Hydrogen production was achieved, and the results obtained were compared with the conventional method. The Faraday efficiency through the plasma method was exceeded by 1168.75%. It was also shown that the energy consumption through this method is less for the same Hydrogen production. The plasma method presents an innovative approach to improve Hydrogen production and decrease energy consumption.

**Keywords:** Hydrogen production, Electrolysis, Plasma electrolysis, Faraday efficiency, Electrolyzer, Mathematical model, Energy



## Agradecimentos

Gostava de expressar a minha gratidão a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização desta dissertação de mestrado. Este trabalho é o resultado final de uma caminhada de dedicação, esforço e sacrifício pessoal por um objetivo que por diversas vezes foi posto à prova pelas dualidades da vida.

Assim em primeiro lugar, quero agradecer aos meus orientadores Prof. Doutor Luís Manuel dos Santos Redondo e Prof. Doutor Hiren Canacsinh, pelo apoio, partilha de experiências e conhecimentos, orientação e disponibilidade ao longo do trabalho.

Agradecer também ao grupo de investigação em aplicações avançadas de potência pulsada do ISEL e à empresa EnergyPulse Systems pelo apoio, disponibilização de espaço, equipamentos e materiais onde foi possível a construção do eletrolisador e a realização dos ensaios experimentais.

Aos meus colegas de curso, em particular aqueles que me acompanharam ao longo deste percurso académico.

Por fim, à minha família, em especial aos meus pais, Maria Helena Eugénio e João Alves, ao meu irmão, Tomás Alves, e à minha avó, Teresa Alves, por toda a ajuda possível e apoio ao longo da vida, em particular nesta importante etapa.

À minha companheira Catarina Margarido, por me ter ajudado com a sua força, resiliência e disponibilidade.

E ao meu filho Martim Alves, o qual sacrifiquei muito do seu tempo comigo, e que foi a minha força interior para terminar esta caminhada.



# Índice

Resumo.....	i
Abstract .....	iii
Agradecimentos.....	v
Lista de Figuras .....	ix
Lista de Tabelas.....	xi
Lista de Abreviaturas .....	xii
Lista de Símbolos .....	xiii
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Motivação.....	2
1.2 Objetivos .....	4
1.3 Estrutura da Dissertação.....	4
Capítulo 2 – Produção de Hidrogénio .....	7
2.1 Hidrogénio.....	8
2.2 Armazenamento, Transporte e Aplicações.....	9
2.2.1 Armazenamento .....	9
2.2.2 Transporte.....	10
2.2.3 Aplicações .....	11
2.3 Produção de Hidrogénio.....	12
2.3.1 Combustíveis fósseis .....	13
2.3.2 Biomassa .....	14
2.3.3 Água .....	15
2.4 Eletrólise .....	17
2.4.1 Fundamentos teóricos.....	18
2.4.2 Tipos de eletrolisadores.....	21
2.4.3 Fatores importantes no desempenho da Eletrólise .....	26
2.4.4 Características da eletrólise de base alcalina.....	29
2.5 Eletrólise de Plasma .....	33
Capítulo 3 – Modelo do Eletrolisador Alcalino .....	39

3.1	Modelo matemático do Eletrolisador Alcalino .....	40
Capítulo 4 – Eletrolisador Experimental .....		49
4.1	Eletrolisador Alcalino e Fonte de Energia Elétrica .....	50
4.2	Sistema de Armazenamento e Medição de Hidrogénio .....	54
4.3	Montagem e Procedimentos Experimentais .....	55
Capítulo 5 – Resultados de Simulação e Experimentais .....		59
5.1	Resultados experimentais através de Eletrólise convencional .....	60
5.2	Resultados de simulação e validação do modelo matemático.....	63
5.3	Resultados experimentais através de Eletrólise de plasma.....	66
5.3.1	Formação de Plasma.....	66
5.3.2	Comparação dos métodos de Eletrólise.....	68
5.4	Análise de Resultados e comparação com outros autores .....	70
Capítulo 6 – Conclusões.....		73
6.1	Conclusões .....	74
6.2	Perspetivas Futuras.....	76
Bibliografia .....		77
Apêndice A – Dimensões do Eletrolisador .....		80
Apêndice B – Tabela de resultados obtidos experimentalmente – Eletrólise Convencional .....		81
Apêndice C – Tabela de resultados obtidos experimentalmente – Eletrólise Plasma.....		82

## Lista de Figuras

Figura 1 – Potencial redução de custos de produção de Hidrogénio a partir da eletrólise, adaptado de [10].....	18
Figura 2 – Curva típica V-I de um eletrolisador, com as respetivas componentes de tensão, adaptado de [16].....	20
Figura 3 – Configuração de um eletrolisador PEM, adaptado de [5].....	23
Figura 4 – Configuração de um eletrolisador SOEC, adaptado de [5].....	25
Figura 5 – Configuração Monopolar e Bipolar, adaptado de [21] .....	30
Figura 6 – Curva típica V-I de eletrólise de plasma catódica submersa, adaptado de [29].....	34
Figura 7 – Ilustração das zonas de reação entre o elétrodo e a superfície do eletrólito, adaptado de [3] .....	37
Figura 8 – Esquema de blocos da variação da resistência em função da temperatura .....	41
Figura 9 – Esquema de blocos do cálculo da potência de entrada .....	42
Figura 10 – Esquema de blocos do cálculo da energia de entrada .....	42
Figura 11 – Esquema de blocos do rendimento energético.....	43
Figura 12 – Esquema de blocos do cálculo da potência dissipada.....	43
Figura 13 – Esquema de blocos da equação fundamental da Calorimetria.....	44
Figura 14 – Esquema de blocos do cálculo do volume de Hidrogénio produzido .....	45
Figura 15 – Esquema de blocos do cálculo da taxa de produção de Hidrogénio .....	46
Figura 16 – Esquema de blocos do cálculo de massa de Hidrogénio produzida.....	46
Figura 17 – Esquema de blocos da produção de Hidrogénio / energia [L/kWh] .....	47
Figura 18 – Esquema de blocos da produção de Hidrogénio / energia [g/kWh].....	47
Figura 19 – Esquema de blocos do Modelo matemático do eletrolisador.....	47
Figura 20 – Sistema de regulação da área de contacto do elétrodo com o eletrólito.....	51
Figura 21 – Modelo e peça produzida em impressora 3D.....	52
Figura 22 – Modelo tridimensional do eletrolisador - AutoCAD .....	52
Figura 23 – Eletrolisador de escala laboratorial construído .....	53
Figura 24 – Fonte de Energia elétrica - KEPCO Power Supply .....	53

Figura 25 – Ilustração do Sistema de medição e armazenamento de Hidrogénio.....	54
Figura 26 – Sistema de medição e armazenamento de Hidrogénio.....	55
Figura 27 – Configuração Experimental, (1) – Sistema de armazenamento e medição de Hidrogénio, (2) – Eletrolisador, (3) – Fonte de energia elétrica, (4) – Termopar, (5) – Voltímetro, (6) – Amperímetro .....	56
Figura 28 – Curva V-I do eletrolisador a 33°C, 1M de KOH, 1 atm.....	61
Figura 29 – Eficiência do eletrolisador em função da corrente aplicada a 33°C, 1M de KOH, 1 atm.....	62
Figura 30 – Evolução da tensão em função da temperatura durante o processo de eletrólise a 2 A, 1M de KOH, 1 atm.....	63
Figura 31 – Taxa de produção de Hidrogénio em função da corrente aplicada a 33°C, 1M de KOH, 1 atm .....	65
Figura 32 – À esquerda, processo de eletrólise convencional com produção de bolhas. À direita, processo de eletrólise de plasma com a visível formação do plasma.....	67
Figura 33 – Comportamento da corrente e tensão ao longo do tempo no processo de eletrólise de plasma .....	67
Figura 34 – Comparação da energia necessária para a produção de 1 l de Hidrogénio através do método convencional e do método de plasma.....	70

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Resumo das tecnologias de produção e suas eficiências, adaptado de [11] .....	13
Tabela 2 – Incertezas associadas aos aparelhos de medida.....	58
Tabela 3 – Resultados experimentais de corrente, tensão média e respetivo cálculo dos desvios padrão.....	60
Tabela 4 – Resultados experimentais de corrente, eficiência média e respetivo cálculo dos desvios padrão.....	62
Tabela 5 – Desvio máximo e médio de tensão entre os valores obtidos experimentalmente e o modelo matemático .....	64
Tabela 6 – Resultados experimentais de corrente, taxa de produção de Hidrogénio média e respetivo cálculo dos desvios padrão .....	64
Tabela 7 – Desvio máximo e médio da taxa de produção de Hidrogénio entre os valores obtidos experimentalmente e o modelo matemático.....	65
Tabela 8 – Resultados experimentais de corrente, tensão, tempo decorrido, valores de Hidrogénio produzido teóricos e experimentais e respetivo cálculo do rendimento de Faraday	69

## Lista de Abreviaturas

<b>atm</b>	Atmosfera
<b>CH<sub>4</sub></b>	Metano
<b>CO</b>	Monóxido de Carbono
<b>e</b>	Elétron
<b>H<sub>2</sub></b>	Hidrogénio
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Água
<b>K<sup>+</sup></b>	Iões de Potássio
<b>KOH</b>	Hidróxido de Potássio
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonato de Potássio
<b>NASA</b>	National Aeronautics and Space Administration
<b>Na<sup>+</sup></b>	Iões de Sódio
<b>NaCl</b>	Cloreto de Sódio
<b>NaOH</b>	Hidróxido de Sódio
<b>NiMo</b>	Níquel-Molibdênio
<b>Ni</b>	Níquel
<b>NiCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Cobaltita de Níquel
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxigénio
<b>O&amp;M</b>	Operations and Maintenance
<b>OH</b>	Hidróxido
<b>ppm</b>	Partes por Milhão
<b>P2H</b>	Power-to-Hydrogen
<b>PEM</b>	Proton Membrane Exchange
<b>SOEC</b>	Solid Oxide Electrolyser Cell
<b>UPS</b>	Uninterruptible Power Supply

## Lista de Símbolos

$\alpha$	Coeficiente de temperatura
$C_p$	Calor específico [J/kg·K]
$c$	Constante universal dos gases perfeitos [J/mol·K]
$\Delta G$	Energia de Gibbs [kJ/mol]
$\Delta H$	Variação de entalpia [kJ/mol]
$\Delta H_{2max}$	Desvio máximo da taxa de produção de Hidrogénio [l/s]
$\overline{\Delta H_2}$	Desvio médio da taxa de produção de Hidrogénio [l/s]
$\Delta R$	Variação de resistência elétrica [ $\Omega$ ]
$\Delta S$	Variação de entropia [J/K]
$\Delta T$	Variação de temperatura [°C]
$\Delta V_{max}$	Desvio máximo de Tensão [V]
$\overline{\Delta V}$	Desvio médio de Tensão [V]
$E_{entrada}$	Energia de entrada [kWh]
$F$	Constante de Faraday [C/mol]
$I$	Corrente [A]
$m$	Massa [kg]
$m_{H_2}$	Massa de Hidrogénio [kg]
$M_{H_2}$	Massa molar do Hidrogénio [kg/mol]
$n$	Número de moles
$\bar{\eta}$	Rendimento médio [l/kWh]
$\eta_{Energético}$	Rendimento energético [%]
$\eta_{Faraday}$	Rendimento de Faraday [%]
$P_{entrada}$	Potência de entrada [W]
$P_d$	Potência dissipada [W]
$P_{(atm)}$	Pressão [bar]
$Q$	Quantidade de calor [J]
$R_i$	Resistência inicial [ $\Omega$ ]
$R_f$	Resistência final [ $\Omega$ ]
$S_V$	Desvio padrão associado ao erro relativo dos ensaios de Tensão-Corrente [%]
$S_{H_2}$	Desvio padrão associado ao erro relativo dos ensaios de Taxa de produção-Corrente [%]
$S_\eta$	Desvio padrão associado ao erro relativo dos ensaios de Eficiência-Corrente [%]

<b>T</b>	Temperatura [°C]
<b><math>T_i</math></b>	Temperatura inicial [°C]
<b><math>T_f</math></b>	Temperatura final [°C]
<b><math>t</math></b>	Tempo [s]
<b><math>\bar{V}</math></b>	Tensão média [V]
<b><math>V_i</math></b>	Tensão inicial [V]
<b><math>V_{rev}</math></b>	Tensão reversível [V]
<b><math>V_{tn}</math></b>	Tensão termoneutra [V]
<b><math>V_{ele}</math></b>	Tensão do eletrolisador [V]
<b><math>V_{con}</math></b>	Sobretensão de concentração [V]
<b><math>V_{act}</math></b>	Sobretensão de ativação [V]
<b><math>V_{ohm}</math></b>	Sobretensão por perdas óhmicas [V]
<b><math>Vol_{ele}</math></b>	Volume do eletrólito [m <sup>3</sup> ]
<b><math>Vol_{H_2}</math></b>	Volume de Hidrogénio [m <sup>3</sup> ]
<b><math>z</math></b>	Número de eletrões

## Capítulo 1 – Introdução

**Resumo:** Neste capítulo é descrito o enquadramento e motivação para o trabalho desenvolvido, são identificados os objetivos e é apresentada a sua estrutura.

## 1.1 Enquadramento e Motivação

Atualmente, as alterações climáticas são identificadas como uma das maiores ameaças ambientais, sociais e económicas que o planeta e a humanidade enfrentam. A utilização de combustíveis fósseis nos diversos setores industriais, é responsável por diversos problemas ambientais, tais como, o aquecimento global e a poluição do ar, causando problemas de saúde e afetando a qualidade de vida da população mundial [1].

A elevada dependência mundial destes recursos como fonte de energia primária, tem contribuído para uma forte degradação ambiental, comprometendo a sustentabilidade do planeta.

Assim, é necessário adotar soluções que não dependam de energia de origem fóssil e que respeitem a capacidade de regeneração dos recursos renováveis. Desta forma, surge o desafio da transição energética, isto é, conseguir produzir toda a energia necessária, reduzindo o impacto ambiental e mantendo a fundamental competitividade do sistema energético.

Em 2015 foi estabelecido um acordo de contenção do aumento da temperatura média global num máximo de 2 °C, com o compromisso por parte da comunidade internacional de prosseguir todos os esforços para que esse aumento não ultrapasse os 1,5 °C, valores que a ciência define como máximos para garantir a continuidade da vida no planeta sem alterações demasiado destrutivas.

A União Europeia, e em particular, Portugal, enquanto membro integrante da mesma, foi adotando, ao longo dos últimos anos, medidas necessárias para fazer face a esta realidade. Neste sentido, foram definidas estratégias de descarbonização da economia como opção de política energética, sendo apresentado, em 2019, o pacto ecológico europeu, onde pela primeira vez, foram interligadas políticas de conservação da natureza, conservação do ambiente, indústria, transportes e desenvolvimento tecnológico [2].

Em Portugal, através do plano nacional de energia e clima, ficou previsto uma descarbonização de 80% do setor elétrico até 2030, sendo a grande aposta, o reforço de produção de energia através de fontes renováveis e a adoção de estratégias de eletrificação dos consumos. No entanto, depressa se percebeu que uma estratégia assente apenas na eletrificação, não seria suficiente para atingir as metas definidas. Existem consumos energéticos que não são possíveis de descarbonizar apenas através da eletrificação, uma vez que, por um lado a tecnologia existente não está suficientemente desenvolvida, e por outro, os seus custos são elevados, não sendo por isso económica e energeticamente viável.

Deste modo, entende-se que para atingir as metas definidas e garantir a sustentabilidade do planeta é de elevada importância complementar a eletrificação com alternativas. Os gases renováveis desempenham um papel fundamental como solução complementar. O Hidrogénio verde, ou seja, Hidrogénio produzido a partir da eletrólise da água utilizando fontes de energia renovável, surge como a solução necessária para a transição energética, e desta forma atingir a descarbonização do planeta.

O Hidrogénio é o vetor energético que complementa as estratégias de eletrificação e garante a integração do sistema elétrico no setor da mobilidade, aquecimento, arrefecimento e noutros setores da indústria.

Atualmente, este gás, devido à sua alta densidade energética, e consequentemente alta capacidade energética, é considerado como uma das formas mais adequadas de armazenar os excedentes de energia renovável produzida através da eólica, solar e ondas [3].

Face à sua abundância, alta densidade de energia e sustentabilidade, apresenta-se como uma tecnologia promissora sustentável e não poluente, podendo ser utilizado como combustível, vetor energético, fonte de calor ou matéria-prima, proporcionando assim uma contribuição significativa para alcançar as metas climáticas definidas em várias indústrias.

No entanto, é reconhecido o estado imaturo das tecnologias existentes para produção de Hidrogénio eletrolítico, sendo necessária, principalmente, a melhoria da eficiência dos processos. Como tal, surge a oportunidade para a investigação e inovação de métodos e procedimentos para a produção e utilização em larga escala do Hidrogénio verde.

Nesse sentido, o presente trabalho procura estudar o processo de produção de Hidrogénio a partir da eletrólise da água, focado na construção de um eletrolisador de escala laboratorial, no desenvolvimento de um modelo matemático, no estudo da eficiência do processo através de diferentes métodos de produção e contribuir para que possa ser desenvolvida uma solução economicamente viável e de produção industrial.

Dentro dos diferentes métodos de produção, o estudo incidirá no método de plasma que tem demonstrado particular interesse, uma vez que permite o transporte de Hidrogénio a alta velocidade através das regiões delimitadoras do plasma da fase gasosa, em comparação com a difusão a baixa velocidade através da fase líquida dos métodos convencionais [4].

## 1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho exploratório é o estudo da produção de Hidrogénio a partir da água através de dois métodos de eletrólise, eletrólise convencional e eletrólise de plasma, tendo como foco a diminuição de energia elétrica necessária para o processo e assim aumentar a eficiência deste.

Para atingir o objetivo principal propõe-se:

- Projetar e fabricar um eletrolisador alcalino para estudar o processo de eletrólise e retirar dados para análise.
- Modelar o eletrolisador contruído utilizando os processos químicos envolvidos na eletrólise.
- Desenvolver e implementar um modelo matemático do eletrolisador, utilizando o software MATLAB/SIMULINK.
- Ensaar experimentalmente, no laboratório, o processo de eletrólise com método convencional e método de plasma, quantificando o Hidrogénio produzido.
- Analisar e comparar os resultados experimentais do método convencional com o modelo matemático.
- Comparar dos resultados entre os dois métodos.
- Avaliar as condições que maximizam a produção de Hidrogénio.

## 1.3 Estrutura da Dissertação

O presente trabalho está dividido em 6 capítulos: 1 – Introdução, 2 – Produção de Hidrogénio, 3 – Modelo do Eletrolisador Alcalino, 4 – Eletrolisador Experimental, 5 – Resultados de Simulação e Experimentais, 6 – Conclusões.

No Capítulo 1 – Introdução, é descrito o enquadramento e motivação para o trabalho desenvolvido, são identificados os objetivos e é apresentada a sua estrutura.

No Capítulo 2 – Produção de Hidrogénio, são apresentadas as principais características do Hidrogénio, o seu armazenamento, transporte e aplicações, assim como os diversos tipos de produção deste. É realizada uma síntese do estado da arte, relativamente à eletrólise, principalmente através dos métodos convencionais e de plasma que serão utilizados para produção de Hidrogénio.

No Capítulo 3 – Modelo do Eletrolisador Alcalino, apresenta o desenvolvimento do modelo matemático do eletrolisador alcalino estudado, através do software MATLAB/Simulink,

para a eletrólise convencional. São apresentadas as diversas equações onde assenta o modelo criado.

No Capítulo 4 – Eletrolisador Experimental, é descrito o projeto e fabrico de um eletrolisador e do sistema de medição e armazenamento de Hidrogénio assim como a montagem e procedimentos experimentais utilizados para os dois métodos de eletrólise.

No Capítulo 5 – Resultados de Simulação e Experimentais, é efetuada a análise dos resultados dos ensaios experimentais de produção de Hidrogénio com a utilização de fonte de energia de corrente contínua através do método de eletrólise convencional e do método de eletrólise de plasma. São também analisados os resultados de simulação obtidos através do modelo matemático desenvolvido e comparados com os resultados da eletrólise convencional para validação do modelo. Nos resultados referentes ao método de eletrólise de plasma, é descrito o fenómeno da formação de plasma e analisada a evolução da tensão e corrente durante o processo. Posteriormente são comparados os dados obtidos do consumo energético e da eficiência de Faraday do processo face ao método de eletrólise convencional.

No Capítulo 6 – Conclusões, são apresentadas as conclusões no âmbito da presente dissertação assim como, algumas possibilidades de trabalhos futuros na área estudada.



## Capítulo 2 – Produção de Hidrogénio

**Resumo:** Neste capítulo são apresentadas as principais características do Hidrogénio, o seu armazenamento, transporte e aplicações, assim como os diversos tipos de produção deste. Faz-se uma síntese do estado da arte, relativamente à eletrólise, principalmente através dos métodos convencionais e de plasma que serão utilizados para produção de Hidrogénio.

## 2.1 Hidrogénio

Primeiro relato associado à produção de gás Hidrogénio foi efetuado por T. Von Honheim, através de uma reação química entre metais e ácidos fortes. Mais tarde, em 1671, Robert Boyle descreveu a reação entre limalhas e óxidos de ferro, onde resultou a produção do mesmo gás. Em 1781, Henry Cavendish reconheceu o gás como uma substância inflamável e descobriu, que o gás produzia água quando queimado. Antoine Lavoisier, em 1783, através dos seus trabalhos de investigação, acompanhado por Laplace, atribuiu ao elemento o nome “Hidrogénio”, do grego hydro (água) e genes (gerar) [5] [6].

O Hidrogénio é o elemento mais abundante do Universo e representa 90% dos átomos existentes neste. Não é possível encontrá-lo na forma de átomo isolado na natureza, mas sim combinado com outros elementos. Por esse motivo, não é considerado um recurso primário de energia, tal como o petróleo ou o gás natural, mas sim um vetor de energia.

O seu símbolo químico é o “H”, ocupa o primeiro lugar da tabela periódica, sendo constituído por um próton e um eletrão. É o elemento químico menos denso (0,08375 g/L), podendo difundir-se rapidamente através de materiais e de outros sistemas que estejam presentes no ar, tais como, outros gases comuns.

Em condições normais de pressão e temperatura (1 atm, 0 °C), o Hidrogénio, isolado de outros elementos, apresenta-se na sua forma molecular diatómica ( $H_2$ ) em estado gasoso. A sua concentração neste estado é cerca de 1 ppm da atmosfera terrestre, sendo caracterizado como um gás inodoro, incolor e insípido.

É o elemento que contém o maior valor energético por unidade de massa, 120,7 kJ/g. A quantidade de energia libertada durante a reação do Hidrogénio é cerca de 2,5 vezes do poder de combustão de um hidrocarboneto (gasolina, gasóleo, gás natural) [7].

O Hidrogénio, em concentrações entre 4 e 75% por volume de ar, é um gás extremamente inflamável, isto é, a energia necessária para a sua inflamação é muito baixa, podendo ocorrer em certas condições a auto-inflamação. A sua chama é muito quente quando comparada com a de outro combustível, sendo a sua densidade energética de 38 kWh/Kg, ao contrário, por exemplo, da densidade energética da gasolina de apenas 14 kWh/Kg.

Uma vez que este combustível não liberta gases poluentes na sua combustão, é considerado um combustível ecológico. Quando o Hidrogénio é combinado com Oxigénio numa célula de combustível, apenas é produzida energia elétrica e água limpa.

Em termos de segurança é considerado tão seguro como outros combustíveis. O Hidrogénio é mais leve que o ar e difunde-se rapidamente, o que significa que em situação de

fuga, dilui-se no ar em poucos instantes. Esta característica faz com que concentrações potencialmente inflamáveis deixem de existir num curto espaço de tempo. Como o Hidrogénio eleva-se muito rapidamente no ar, a probabilidade de ocorrência de uma explosão, em caso de fuga ao ar livre ou em locais bem arejados, é baixa [8].

## **2.2 Armazenamento, Transporte e Aplicações**

### **2.2.1 Armazenamento**

Devido à sua baixa energia por unidade de volume, o Hidrogénio é normalmente armazenado como gás comprimido ou em estado líquido.

O Armazenamento em reservatórios de gás comprimido, está atualmente disponível sob a forma de cilindros ou tanques sob pressão, amplamente usados quando são necessárias pequenas quantidades de gás. O Hidrogénio armazenado através deste método pode ser fornecido à indústria, como por exemplo, a estabelecimentos de investigação e de ensino. A pressão de compressão do Hidrogénio ronda os 200 a 250 bar quando armazenado em tanques de 50 litros contruídos em alumínio ou carbono (grafite). No entanto, devido ao seu baixo peso molecular, a compressão deste gás necessita de 8 vezes mais energia do que a compressão do gás natural, sendo necessária a utilização de compressores de múltiplos estágios.

Relativamente à compressão do Hidrogénio para uma pressão de 350 bar poderá ser exigida uma energia de aproximadamente 5% do valor energético total do Hidrogénio a comprimir.

As principais vantagens de armazenar o Hidrogénio como gás comprimido são a simplicidade e a inexistência de perdas energéticas ao longo do tempo após a compressão do  $H_2$ .

Para o armazenamento do Hidrogénio em estado líquido, este tem de ser arrefecido através de vários ciclos termodinâmicos. A conversão do Hidrogénio do estado gasoso para o estado líquido requer uma grande quantidade de energia, isto é, cerca de 40% da energia contida no Hidrogénio pode ser perdida, pois o Hidrogénio só se mantém líquido a temperaturas inferiores a  $-253\text{ }^\circ\text{C}$ . No entanto, em contrapartida, o volume ocupado por este é menor quando comparado com o volume do gás comprimido, sendo suficientes pequenos reservatórios para guardar grandes quantidades de energia, o que torna este método ideal para a aplicação em automóveis e aviões pois os tanques podem ser pequenos e leves. O arrefecimento de 0,5 Kg de Hidrogénio necessita cerca de 5 kWh de energia elétrica [7].

Em caso de fuga, os perigos do Hidrogénio liquefeito são menores do que o comprimido, uma vez que, o combustível vai ter de aquecer até evaporar, o que levará a uma

libertação mais lenta sob a forma gasosa para a atmosfera. O uso, manipulação e conhecimentos do Hidrogénio líquido estão muito avançados tendo aplicações práticas na indústria automóvel, como por exemplo, nas pilhas de células de combustível [8].

Por fim, é ainda possível o armazenamento de Hidrogénio através de hidretos. Certas ligas metálicas como as de magnésio – níquel, magnésio – cobre, e ferro – titânio, absorvem Hidrogénio e quando aquecidas libertam-no. Os hidretos, no entanto, armazenam pouca energia por unidade de massa, por isso não são atualmente uma opção economicamente viável.

O Hidrogénio por ser uma molécula muito pequena e energética, tem capacidade de se infiltrar na estrutura do material que o contém, promovendo o enfraquecimento deste e originando fugas. Deste modo, as estruturas de armazenamento têm de estar perfeitamente isoladas o que acarretará um aumento de custos [8].

### **2.2.2 Transporte**

Atualmente 83% do Hidrogénio é produzido de forma descentralizada, ou seja, produzido no próprio local de consumo. Ao produzir o Hidrogénio onde é necessário, evita-se custo elevados e ineficiências do transporte.

A restante percentagem de Hidrogénio, 17%, é produzido de forma centralizada, o que implica o transporte desde o local de produção até ao seu local de utilização final. Este Hidrogénio é essencialmente distribuído e transportado através de “*pipelines*”, garrafas e tanques.

Um “*pipeline*” é uma rede de tubagem sob pressão, criada para o transporte de Hidrogénio sob o estado líquido e gasoso. Devido às diferenças de densidade energética entre o Hidrogénio e gás natural, o Hidrogénio necessita de ser bombeado, três vezes mais, para que seja transportada a mesma quantidade de energia. As tubagens de Hidrogénio dos E.U.A. têm entre 30 e 48 cm de diâmetro, um terço do diâmetro usado nas redes de gás natural.

Devido ao tamanho reduzido das moléculas de Hidrogénio em estado gasoso, pequenas aberturas, juntas ou soldaduras mal feitas nas tubagens podem dar origem a fugas, originando perdas energéticas. Outro problema associado a este meio de transporte é que, à semelhança do que acontece com o armazenamento, o Hidrogénio pode reagir com os materiais das paredes do “*pipeline*”, desgastando-as com o tempo, podendo originar fugas de gás. De modo a evitar estas situações, deve ser utilizado equipamento compatível com o Hidrogénio e efetuadas manutenções periódicas às tubagens. Para além do referido, recorre-se ainda, a um método onde o Hidrogénio é misturado com outros gases, aumentando o volume molecular do gás transportado, e assim diminuindo as perdas.

Para distribuições a grandes distâncias, superiores a 1600 Km, normalmente o Hidrogénio é transportado por via rodoviária, ferroviária e marítima, sob a forma líquida em tanques de Hidrogénio comprimido. Estes conseguem transportar 300 a 600 Kg de produto, a uma pressão que varia entre 200 e 300 bar evaporando-se no local de uso. Este transporte é feito por camiões, barcos e vagões, sendo os tanques refrigerados e com bons isolamentos de forma a manter o Hidrogénio em estado líquido para evitar perdas por evaporação. No entanto através deste meio de transporte é necessário abastecer os locais de consumo com mais frequência [7].

### **2.2.3 Aplicações**

A conversão do Hidrogénio em energia pode ser feita através de dois métodos distintos: através de processos eletroquímicos, em células de combustível, onde o Hidrogénio é combinado com Oxigénio produzindo energia elétrica e água, e através de combustão, sendo o Hidrogénio queimado e convertido em energia mecânica. Neste processo de combustão são libertados vários gases poluentes, entre eles, o óxido nítrico, tendo um impacto negativo no ambiente.

Atualmente, são produzidos cerca de 60 milhões de toneladas de Hidrogénio por ano, com um aumento da procura anual de cerca 6%. Mais de metade da produção mundial de Hidrogénio, 53%, é aplicado para a produção de amónia, utilizada na maior parte dos fertilizantes. Outra grande porção, 20%, é usada para a refinação de petróleo. Cerca de 7% é utilizado para a produção de metanol e os restantes 20% são utilizados em várias indústrias, farmacêutica, metalúrgica, alimentar, etc [9].

Na indústria, o Hidrogénio é utilizado como matéria-prima para a produção de produtos, tais como, fertilizantes, na conversão de óleo líquido em margarina, no processo de fabricação de plásticos e no arrefecimento de geradores e motores, devido à sua boa condutibilidade térmica. Algumas indústrias utilizam o Hidrogénio para refinar o petróleo. Ainda no ramo industrial, em fábricas químicas e petrolíferas são necessárias elevadas quantidades de Hidrogénio, para a produção de amónia.

Nos transportes, nomeadamente em veículos, o Hidrogénio pode ser utilizado de duas maneiras distintas: para produzir eletricidade numa célula combustível sendo uma opção ecológica, ou num motor de combustão interna, onde são libertados gases poluentes, prejudiciais à atmosfera terrestre. Ainda assim, as emissões de gases libertados são significativamente mais reduzidas do que através de outros combustíveis. Na transição energética dos veículos de transporte pesado de longa distância e nos autocarros urbanos com muita exigência de ciclos de transporte, o Hidrogénio tem demonstrado ser uma solução

rentável, face à ineficiência do sistema elétrico. Por exemplo, um caminhão de 40 toneladas que para ter uma autonomia de 750 km, teria de ter uma bateria de 1 MWh que pesaria 6 toneladas.

No transporte ferroviário foi desenvolvido um comboio, por uma concessionária alemã, que é movido a Hidrogénio, utilizando células de combustível, invés dos convencionais motores de combustão.

O Hidrogénio produzido através da eletrólise, pode ser utilizado no sistema elétrico nacional para armazenar o excedente de energia produzida por fontes de energia renovável em horas de baixo consumo permitindo assim uma utilização posterior, processo ao qual se dá o nome de *Power-to-Hydrogen Process* (P2H). Este processo tem a vantagem de permitir o armazenamento de grandes quantidades de energia durante longos períodos, permitindo mitigar as oscilações existentes na produção solar, eólica e das ondas. Neste processo é também produzido Oxigénio que pode igualmente ser armazenado.

As tecnologias que permitem a produção e armazenamento de Hidrogénio para posterior produção de eletricidade, ou para outros fins, constituem uma alternativa ao armazenamento de energia através de baterias, bombagem em centrais hidroelétricas ou o ar comprimido.

A agência espacial dos E.U.A. – NASA – utiliza este gás nos seus projetos espaciais para a propulsão dos foguetões, pois estes exigem características específicas que não são possíveis de obter através de outros combustíveis. Na estação espacial internacional o Hidrogénio também é utilizado para produção de energia elétrica, utilizando células de combustível, sendo que a água resultante do processo é aproveitada para consumo pelos astronautas.

Atualmente, as pesquisas sobre a aplicação do Hidrogénio estão concentradas na produção de energia elétrica e térmica através das células de combustível. No futuro, espera-se que o Hidrogénio possa fornecer eletricidade e combustível para os vários setores, residencial, comercial, industrial e de transporte, criando assim, uma nova economia energética.

## **2.3 Produção de Hidrogénio**

O Hidrogénio pode ser produzido em grandes quantidades em fábricas especializadas, produção centralizada, ou em pequenas quantidades próxima dos locais de consumo, produção descentralizada. A produção em grandes quantidades beneficia da economia de escala e a fábrica pode ser localizada perto de uma grande massa de água, indispensável à maioria dos métodos de produção de Hidrogénio [7].

A produção do Hidrogénio pode ser realizada através de tecnologias de processamento de combustíveis fósseis, e a partir de recursos alternativos, como a biomassa e água. Para todos os processos de produção de Hidrogénio, é necessário melhorar significativamente a eficiência, reduzir os custos de capital e melhorar a fiabilidade operacional [10].

Na Tabela 1, são apresentadas as eficiências de cada tecnologia de produção de Hidrogénio e a matéria-prima utilizada do processo.

Tecnologia	Matéria-Prima	Eficiência
“ <i>Steam reforming</i> ”	Hidrocarbonetos	70–85%
Oxidação parcial	Hidrocarbonetos	60–75%
“ <i>Autothermal reforming</i> ”	Hidrocarbonetos	60–75%
“ <i>Plasma reforming</i> ”	Hidrocarbonetos	9–85%
“ <i>Aqueous phase reforming</i> ”	Hidratos de carbono	35–55%
Gaseificação biomassa	Biomassa	35–50%
Fotoeletrólise	Luz do sol + H <sub>2</sub> O	0.5%
Fermentação escura	Biomassa	60–80%
Foto-fermentação	Biomassa + luz do sol	0.1%
Eletrólise microbiana	Biomassa + eletricidade	78%
Eletrólise alcalina	H <sub>2</sub> O + eletricidade	50–60%
Eletrólise PEM	H <sub>2</sub> O + eletricidade	55–70%
Eletrólise SOEC	H <sub>2</sub> O + eletricidade + calor	40–60%
Decomposição da água a alta temperatura	H <sub>2</sub> O + calor	N/A
Divisão da água fotoelétrica	H <sub>2</sub> O + luz do sol	12.4%

Tabela 1 – Resumo das tecnologias de produção e suas eficiências, adaptado de [11]

### 2.3.1 Combustíveis fósseis

Atualmente existem várias matérias-primas para a produção de Hidrogénio a partir de combustíveis fósseis, sendo as mais utilizadas, o gás natural, 48%, óleos pesados, 30%, e o carvão, 18% [12].

O método de produção mais utilizado denomina-se “*Steam Reforming*”. Neste processo, os hidrocarbonetos existentes nos combustíveis fósseis reagem com vapor de água a alta temperatura e pressão, produzindo Hidrogénio e monóxido de carbono (2.3-1). Este processo é endotérmico, ou seja, é necessário o fornecimento de calor para ocorrer a reação.



O custo estimado de produção de Hidrogénio através de “*Steam Reforming*” é de 2,07 €/Kg [12].

Outro método empregue é a oxidação parcial, onde é adicionada uma quantidade limitada de Oxigénio aos hidrocarbonetos, oxidando-os, obtendo como produto final, Hidrogénio e monóxido de carbono.



Como observado pela equação (2.3-2), os produtos resultantes deste método são os mesmos do método “*Steam Reforming*”, no entanto, na reação química da oxidação parcial, é produzido menos Hidrogénio com a mesma quantidade de combustível. Em oposição ao “*Steam Reforming*”, a oxidação parcial é um processo exotérmico, ou seja, liberta calor. O custo de produção deste método é de 1,49 €/Kg [10].

De forma a tornar os métodos referidos anteriormente, mais eficientes, o monóxido de carbono é combinado com vapor de água, num processo denominado de “*Water Gás Shift*”, produzindo dióxido de carbono e Hidrogénio (2.3-3).



No final do processo o dióxido de carbono é removido por absorção, resultando como produto final o Hidrogénio puro.

Do ponto de vista ambiental este processo não é considerável sustentável, pois depende diretamente de combustíveis fósseis, um recurso limitado e não renovável, para além de ainda emitir gases poluentes para a atmosfera.

### **2.3.2 Biomassa**

A biomassa é uma fonte de energia renovável, de origem vegetal ou animal, como por exemplo, madeiras de florestas, resíduos florestais, resíduos industriais e uma série de outras matérias orgânicas. Embora seja libertado dióxido de carbono no processo de produção, a quantidade de gás emitido, é igual à quantidade absorvida pelo material durante o seu período de vida.

Os métodos para produção de Hidrogénio a partir de biomassa são, termoquímicos e biológicos, métodos com baixas taxas de rendimento [mol H<sub>2</sub> / mol matéria-prima], sendo que esta taxa está diretamente relacionada com a qualidade das matérias-primas utilizadas [12].

O método termoquímico envolve principalmente a gaseificação e pirólise. A gaseificação é um conjunto de reações entre o combustível sólido e a atmosfera envolvente. A pirólise é o processo de combustão da biomassa sem a presença de Oxigénio, ou seja, ocorre numa atmosfera completamente seca. Em ambos os processos são produzidos, entre outros produtos gasosos, monóxido de carbono, que pode ser processado para uma maior produção de Hidrogénio. Estima-se que o custo de produção de Hidrogénio por pirolise esteja na faixa de 1,14 €/Kg a 2,00 €/Kg, e por gaseificação entre 1,61 €/Kg a 1,87 €/Kg [12].

Os principais processos biológicos utilizados são, a biofotólise direta e indireta, fotofermentação, fermentação escura e fermentação em vários estágios. As matérias utilizadas para o bio-Hidrogénio são: água, para a fotólise, onde o Hidrogénio é produzido a partir de algumas bactérias ou algas, e biomassa, para processos fermentativos, onde os materiais com hidratos de carbono são convertidos em ácidos orgânicos e posteriormente em Hidrogénio, usando tecnologias de bio processamento. O custo de produção deste método varia entre 1,29 €/Kg e 2,58 €/Kg [12].

A produção de Hidrogénio a partir da biomassa precisa de melhorias na gestão e preparação das matérias-primas, e provavelmente só será economicamente rentável quando produzido a grande escala [10].

Em termos de eficiência energética, o processo de secagem da biomassa não é de todo rentável, pelo que estão a ser exploradas outras soluções baseadas em biomassa húmida.

### **2.3.3 Água**

A água é um dos materiais mais abundantes e inesgotáveis da terra e, através da sua divisão molecular, pode ser utilizada para a produção de Hidrogénio. A divisão da água pode ocorrer através dos processos de eletrólise, fotoeletrólise e decomposição da água a alta temperatura. Se a energia utilizada nestes processos for proveniente de fontes renováveis, o Hidrogénio produzido a partir da água é a solução que permitirá alcançar as metas ambientais definidas pelas várias indústrias.

O processo de eletrólise será amplamente desenvolvido no capítulo 2.4, pelo que neste capítulo far-se-á uma descrição dos processos de fotoeletrólise e decomposição a alta temperatura.

### **Fotoeletrólise**

A fotoeletrólise utiliza a luz solar para decompor a água em Hidrogénio e Oxigénio, através de materiais semicondutores semelhantes aos utilizados na produção fotovoltaica. Quando um fóton com uma energia superior à lacuna do semicondutor atinge o semicondutor foto-ânodo, é criado um par elétron-buraco. Os buracos decompõem a água na superfície frontal do ânodo e formam iões de Hidrogénio e Oxigénio, enquanto os elétrões fluem eletricamente do ânodo para o cátodo. Os iões Hidrogénio passam para o eletrólito e reagem com os elétrões no cátodo para formar o Hidrogénio. A separação dos gases, é feita através de uma membrana semipermeável.

Vários dispositivos de células fotoquímicas têm sido desenvolvidos nos últimos anos em laboratório, conseguindo eficiências máximas de conversão de energia solar para Hidrogénio de 16%. Para maximizar a eficiência do processo deve ser harmonizada a energia da reação eletroquímica com o espectro de radiação solar. Uma desfasagem entre os materiais e o espectro pode causar oxidação na superfície dos semicondutores e corrosão dos elétrodos. O custo de produção é de 9,38 €/Kg de Hidrogénio [12].

Este processo oferece um elevado potencial a longo prazo, por ser uma produção sustentável com baixo impacto ambiental. Além dos convencionais dispositivos semicondutores, é possível usar complexos metálicos suspensos em solução como catalisadores fotoquímicos, por exemplo, nanopartículas de óxido de zinco e dióxido de titânio. As vantagens deste sistema são o uso de materiais de baixo custo e um potencial aumento da eficiência do processo.

### **Decomposição da água a alta temperatura**

Na decomposição da água a alta temperatura, é apenas utilizado calor para decompor a água em Hidrogénio e Oxigénio. A molécula de H<sub>2</sub>O é dividida a uma temperatura de 2500 °C, pelo que não estão facilmente disponíveis materiais e fontes de calor sustentáveis para este processo. Estima-se que as eficiências deste método rondam os 50%.

A esta temperatura, 10% da água é decomposta e os restantes 90% podem ser reciclados. Uma vez que os gastos de energia primária não podem ser alcançados por fontes de energia sustentável, são propostos vários ciclos termoquímicos para diminuir a temperatura necessária e melhorar a eficiência. Os ciclos termoquímicos consistem numa série de reações químicas a diferentes temperaturas, e constituem um dos processos mais promissores, no qual o calor é convertido em Hidrogénio. A temperatura, necessária para o processo, pode provir de calor solar ou energia nuclear, sendo o principal interesse o desenvolvimento da tecnologia associada aos coletores solares.

## 2.4 Eletrólise

O princípio, formulado por Michael Faraday em 1820, define a eletrólise da água, como um processo eletroquímico onde a molécula da água é dividida em Hidrogénio e Oxigénio através da aplicação de energia elétrica. Os eletrolisadores de água são atualmente responsáveis por satisfazer cerca de 5% da procura de Hidrogénio mundial. Este método possibilita a produção de Hidrogénio verde, caso a energia elétrica necessária ao processo seja proveniente de fontes de energia renovável, ou seja, o Hidrogénio produzido é livre de emissões poluentes, e desta forma, a eletrólise da água oferece uma opção energeticamente sustentável e economicamente viável.

A eletrólise permite uma produção de Hidrogénio de forma descentralizada, ou seja, no local onde vai ser utilizado, evitando custos de transporte e armazenamento, assim como as perdas energéticas associadas a estes.

Apesar de ser uma tecnologia bem consolidada, esta enfrenta alguns problemas. Dois dos maiores desafios atuais são, melhorar a eficiência do processo para reduzir o consumo de energia, e reduzir os custos de manutenção do eletrolisador.

Embora o Hidrogénio puro apenas possa ser obtido a partir da água pelo processo de eletrólise, o seu consumo elevado de eletricidade, impede que o custo de produção concorra com outras tecnologias já implementadas em larga escala, como é o caso do “*Steam Reforming*”.

Os custos de produção de Hidrogénio a partir deste método dependem diretamente do preço da energia elétrica utilizada no processo, como tal, podem assim ser minimizados se a eletricidade utilizada for proveniente de excedentes de produção da rede elétrica, fora das horas de ponta, onde há baixos consumos na rede.

Conforme demonstrado pela Figura 1, as possibilidades de reduzir consideravelmente os custos no futuro são evidentes.

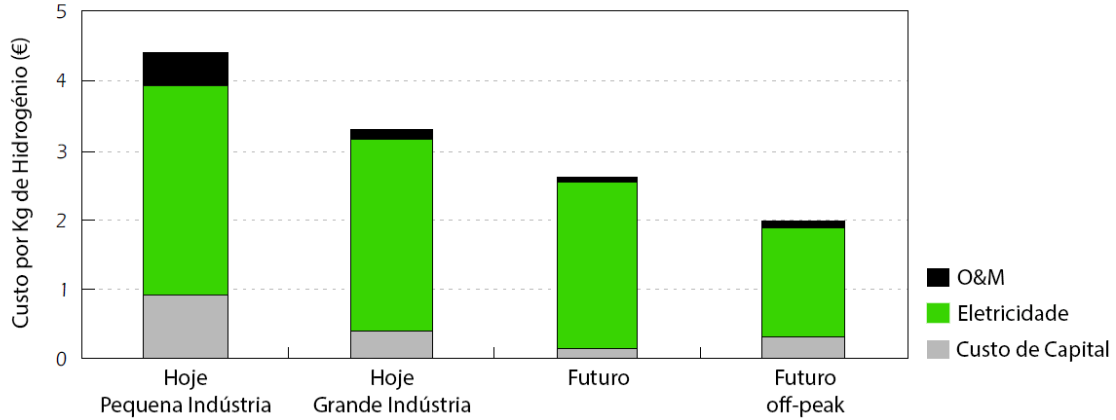
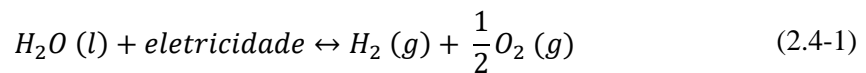


Figura 1 – Potencial redução de custos de produção de Hidrogénio a partir da eletrólise, adaptado de [10]

### 2.4.1 Fundamentos teóricos

Uma unidade típica de eletrólise, é composta por dois elétrodos, um ânodo e um cátodo, ligados através de um meio condutor, o eletrólito. No eletrolisador ao aplicar corrente elétrica nos elétrodos, é produzindo Hidrogénio no cátodo e Oxigénio no ânodo [11].

Quando uma determinada quantidade de energia é fornecida, a molécula da água é dividida nos seus elementos químicos, Hidrogénio e Oxigénio. Em condições de pressão e temperatura normais a água encontra-se sob o estado líquido. O Hidrogénio e Oxigénio depois da reação química são libertados sob o estado gasoso (2.4-1).



A energia necessária para ocorrer o processo de eletrólise é obtida pela variação de entalpia no sistema,  $\Delta H$ . A energia elétrica, corresponde à energia de Gibbs,  $\Delta G$ , e a energia térmica, é o produto da temperatura,  $T$ , com a variação de entropia,  $\Delta S$ , tal que: [13]

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.4-2)$$

No processo eletroquímico, em condições de pressão e temperatura constantes, o trabalho útil, ou seja, o trabalho reversível, é igual à variação da energia de Gibbs,  $\Delta G$ . A lei de

Faraday relaciona a energia elétrica mínima necessária para ocorrer a divisão da água, também chamada de tensão reversível,  $V_{rev}$ , de acordo com a seguinte expressão:

$$V_{rev} = \frac{\Delta G}{zF} \quad (2.4-3)$$

Quando a energia térmica,  $T\Delta S$ , é fornecida ao sistema através de fonte de energia elétrica, a tensão mínima para a reação de eletrólise é chamada de tensão termoneutra,  $V_{tn}$ , sendo obtida pela seguinte fórmula:

$$V_{tn} = \frac{\Delta H}{zF} \quad (2.4-4)$$

A condições normais de pressão e temperatura (1 atm, 0 °C), a energia de Gibbs,  $\Delta G$ , é igual a 237,2 kJ mol<sup>-1</sup>, a variação de entalpia,  $\Delta H$ , a 285,8 kJ mol<sup>-1</sup>, a constante de Faraday,  $F$ , a 96485 C mol<sup>-1</sup>, e o número de elétrons transferidos na reação,  $z$ , é igual a 2 [14].

Substituindo os valores nas equações (2.4-3) e (2.4-4), a tensão mínima,  $V_{rev}$  é igual a 1,229 V, e a tensão termoneutra,  $V_{tn}$  é igual a 1,481 V.

Torna-se assim evidente que temperaturas elevadas favorecem o processo de eletrólise, pois permitem a diminuição da tensão necessária. À temperatura ambiente, cerca de 15% da energia para a divisão de uma molécula de água provem de energia térmica, e os restantes 85% de energia elétrica [15]. Quando a temperatura aumenta a percentagem de energia térmica aumenta e a percentagem de energia elétrica diminui. Como tal, quando existe calor disponível proveniente de outros processos industriais, a eletrólise a altas temperaturas torna-se um tópico interessante, pois ao aproveitar esse calor, é possível uma redução dos custos de produção de Hidrogénio.

A análise do desempenho de um eletrolisador é normalmente realizada através da curva característica de tensão-corrente. A evolução típica da tensão em função da densidade de corrente aplicada a um eletrolisador é demonstrada através da Figura 2 [16].

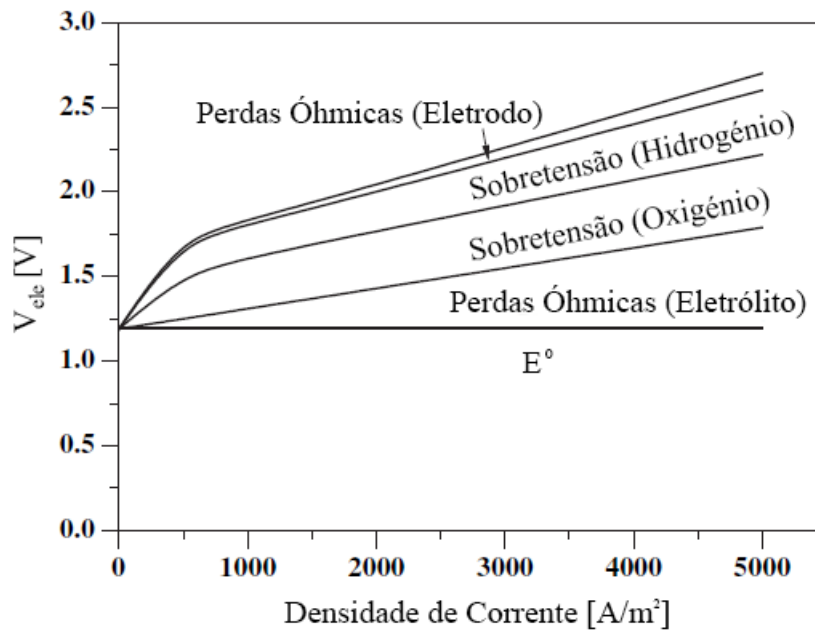


Figura 2 – Curva típica V-I de um eletrolisador, com as respectivas componentes de tensão, adaptado de [16]

Conforme verificado, a tensão do eletrolisador,  $V_{ele}$ , aumenta com o aumento de corrente aplicada. Este fenómeno é causado principalmente por processos irreversíveis, que originam perdas de energia e limitam a eficiência da célula. Com o objetivo de maximizar a produção de Hidrogénio com a mínima quantidade de energia, é importante entender todos os fenómenos que afetam a tensão numa unidade eletrolítica. Estes processos são consistidos principalmente por sobretensões e perdas ôhmicas, tais como:

- Perdas ôhmicas do eletrólito
- Sobretensões associadas ao Oxigénio
- Sobretensões associadas ao Hidrogénio
- Perdas ôhmicas causadas pela resistência dos elétrodos

Desta forma, a tensão total aplicada a um eletrolisador pode ser definida como a soma da tensão reversível com as sobretensões originadas: [17]

$$V_{ele} = V_{rev} + V_{act} + V_{ohm} + V_{con} \quad (2.4-5)$$

Onde,  $V_{rev}$  é a tensão reversível,  $V_{act}$  é a sobretensão de ativação,  $V_{ohm}$  é a sobretensão originada por perdas ôhmicas e  $V_{con}$  é a sobretensão de concentração.

A quantidade de substância, ou número de moles de Hidrogénio produzido,  $n$ , pode ser calculado através da lei de Faraday, definida na equação (2.4-6). Esta lei reflete que a

quantidade de substância formada é diretamente proporcional à corrente elétrica despendida no processo.

$$n = \frac{It}{Fz} \quad (2.4-6)$$

Onde,  $I$  é a corrente elétrica aplicada em Amperes,  $t$  é o tempo do processo em segundos,  $F$  é a constante de Faraday ( $F = 96485,33 \text{ C mol}^{-1}$ ) e  $z$  é o número de elétrons. De acordo com a reação eletroquímica do processo de eletrólise alcalina, o número de elétrons necessários é igual a 2.

## 2.4.2 Tipos de eletrolisadores

Até ao momento os tipos de eletrolisadores mais desenvolvidos e utilizados são: de base alcalina, “PEM” (*proton membrane exchange*) e “SOEC” (*Solid Oxide Electrolyzer Cell*). Esta classificação baseia-se principalmente nos tipos de eletrólitos utilizados, e nas diferentes temperaturas de operação.

### Eletrólise de base alcalina

A eletrólise de base alcalina é a tecnologia de eletrólise com maior maturidade e com uma grande divulgação comercial, sendo atualmente o método de eletrólise mais utilizado para a produção de Hidrogénio. Por estes motivos este trabalho baseia-se na construção, modelagem e estudo deste tipo de eletrolisador.

Normalmente na eletrólise de base alcalina é utilizado como eletrólito, uma solução aquosa de hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, a concentrações entre 20 a 40%, que têm como finalidade aumentar a condutividade iónica do mesmo. Os eléctrodos devem ser resistentes à corrosão e bons condutores de energia elétrica. Os materiais mais utilizados para o eléctrodo do cátodo são, níquel e prata, e para o eléctrodo do ânodo, metais de níquel ou cobre revestidos com óxidos metálicos, como manganês, tungsténio ou ruténio.

Numa célula alcalina, a água no cátodo é decomposta em Hidrogénio e OH (2.4-7). O OH libertado, flui através do eletrólito até ao ânodo, onde é produzido O<sub>2</sub> (2.4-8).

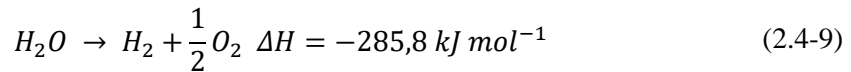
Cátodo:



Ânodo:



Geral:



As maiores vantagens deste tipo de eletrolisadores são o facto de poderem ser contruídos com materiais abundantes e o processo de electrólise no meio alcalino resultar de sobretensões baixas [15]. Materiais baratos e um baixo consumo de energia possibilitam uma produção de Hidrogénio de baixos custos, o que é crucial para competir com os preços de mercado praticados pela produção de Hidrogénio com origem fóssil.

Os dois maiores problemas associados a este tipo de eletrolisador, são a densidade de corrente limitada e as baixas pressões de operação. A densidade de corrente típica é de 100 a 300 mA/cm<sup>2</sup>, valores que são altamente influenciados pelas elevadas perdas óhmicas através do eletrólito. Também devido ao eletrólito líquido, este eletrolisador está limitado a operar a altas pressões, o que leva à necessidade de, posteriormente à produção, depender de mais energia na compressão do Hidrogénio para o mesmo poder ser armazenado.

Os eletrolisadores alcalinos atingem eficiências de 50 a 60% e são principalmente adequados para aplicações comerciais e industriais, disponíveis em pressões de até 25 bar.

### **PEM (proton membrane exchange)**

Os eletrolisadores PEM, em oposto aos eletrolisadores de base alcalina, não utilizam um eletrólito líquido, mas sim, uma membrana de polímero ácido. O material mais utilizado como

membrana é o Nafion, um fluoropolímero-copolímero baseado em tetrafluoroetileno sulfonado desenvolvido no final da década de 1960.

Devido ao eletrólito sólido estes eletrolisadores compactos podem ser projetados para operar a pressões de várias centenas de bar, reduzindo assim a quantidade de energia necessária para a compressão e armazenamento deste gás [15].

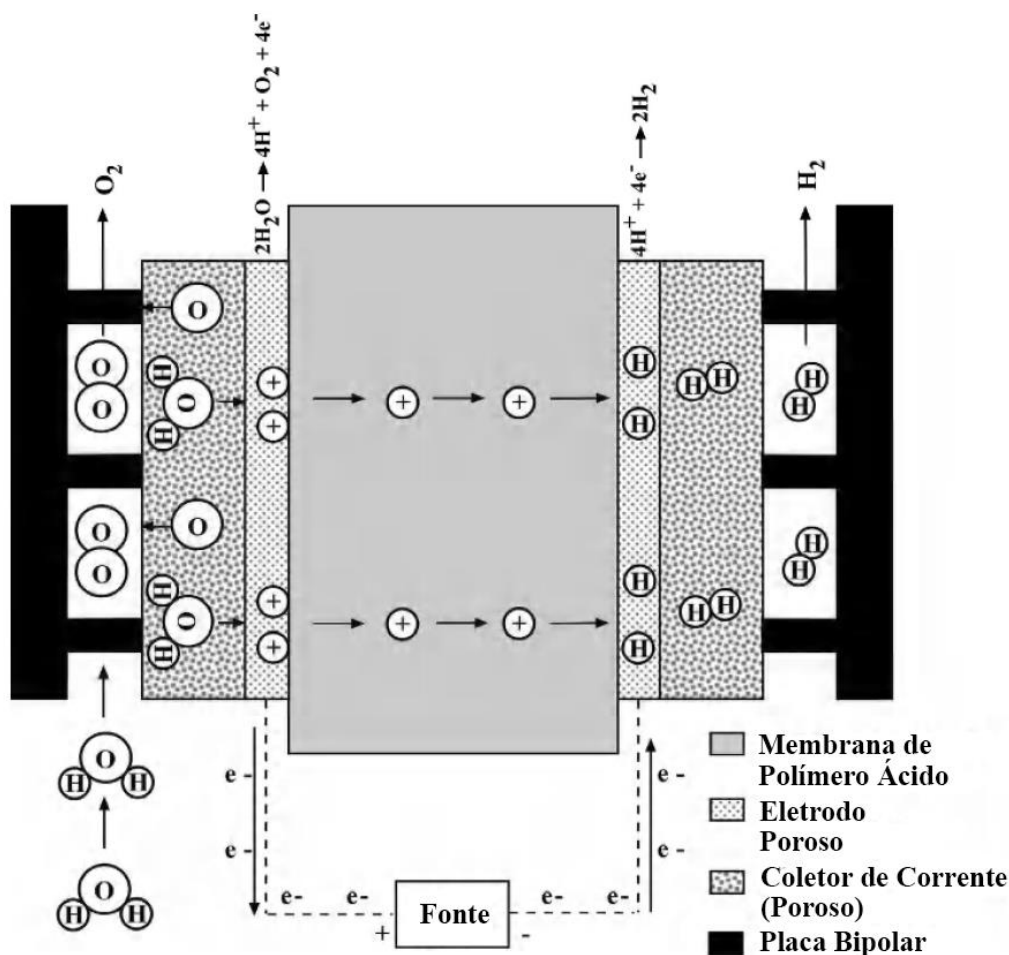


Figura 3 – Configuração de um eletrolisador PEM, adaptado de [5]

O processo químico deste eletrolisador é descrito da seguinte forma, a água é introduzida no ânodo, onde é dividida em prótons e Oxigênio (2.4-10). Os prótons deslocam-se através da membrana até ao cátodo, onde são recombinados em Hidrogénio (2.4-11). O  $O_2$  permanece no ânodo com a água que não reagiu, e o Hidrogénio é libertado no cátodo.

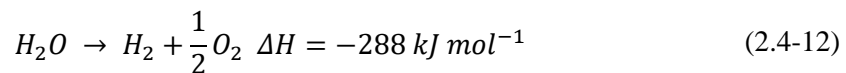
Ânodo:



Cátodo:



Geral:



Dependendo dos requisitos de pureza, pode ser adicionado um secador para remover o excesso de vapor de água proveniente do processo. Os eletrolisadores PEM têm baixa resistência iônica, e portanto, correntes superiores a 1600 mA/cm<sup>2</sup> e eficiências de 55 a 70%.

A principal desvantagem desta tecnologia é o curto tempo de vida útil das membranas. Com um custo relativamente alto e tempo de vida útil curta, atualmente os eletrolisadores PEM disponíveis não estão tão desenvolvidos quanto os eletrolisadores com base alcalina. O desempenho destes pode ser melhorado com o desenvolvimento de materiais e a estrutura do eletrolisador.

### **SOEC (Solid Oxide Electrolyzer Cell)**

Os SOEC são baseados na tecnologia de células de combustível a alta temperatura. A energia elétrica necessária para dividir a água a 1000 °C é consideravelmente inferior do que na eletrólise a 100 °C. Isto significa que um eletrolisador a alta temperatura pode operar com eficiências significativamente mais altas do que eletrolisadores comuns a baixas temperaturas. Por exemplo, um aumento de temperatura de 100 °C para 775 °C, reduz as necessidades de energia elétrica em cerca de 35%.

O SOEC funciona de forma semelhante ao sistema de base alcalina, através das mesmas reações químicas.

A vantagem deste sistema é a utilização de um eletrólito sólido, que ao contrário dos sistemas alcalinos, não é corrosivo e não apresenta problemas na distribuição de líquido e fluxo. No entanto, operar a altas temperaturas requer o uso de materiais caros para além da fonte de calor.

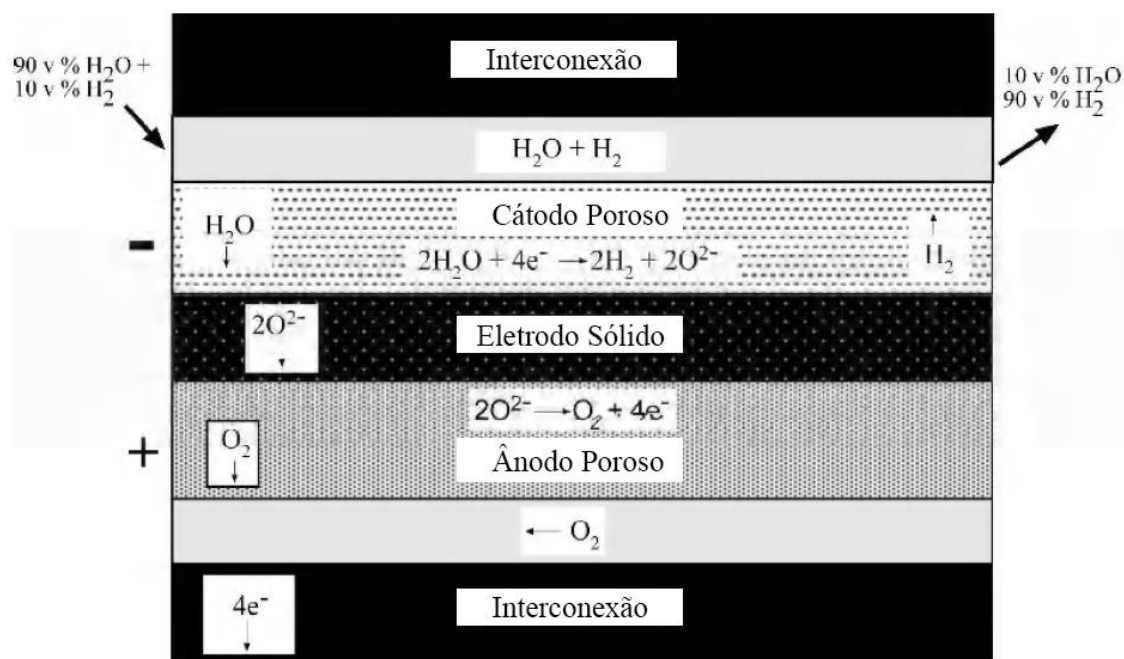


Figura 4 – Configuração de um eletrolisador SOEC, adaptado de [5]

A eficiência deste eletrolisador depende da temperatura e da fonte de calor, por exemplo, para uma produção de calor a partir de reatores nucleares, o rendimento pode chegar até 60%.

Apesar de ser uma tecnologia bastante promissora devido à sua alta eficiência e baixo custo, os SOEC ainda estão em fase de desenvolvimento quando comparados com a eletrólise de base alcalina ou os PEM. A durabilidade dos materiais sujeitos a altas temperaturas é o grande revés desta tecnologia. Na verdade, a degradação do SOEC é uma barreira significativa para a sua viabilidade comercial. Recentemente estudos laboratoriais, procuram encontrar novos materiais, com características resistentes e de baixo custo para otimizar os processos de fabrico e construção de SOEC eficientes e duradores.

Estão também a ser desenvolvidos sistemas nos quais parte da eletricidade necessária é substituída pelo calor disponível de fontes geotérmicas, solares ou de gás natural, reduzindo assim significativamente o consumo de eletricidade.

### **2.4.3 Fatores importantes no desempenho da Eletrólise**

Na produção de Hidrogénio através da eletrólise existem vários fatores que influenciam o desempenho do processo, tais como, a degradação dos materiais, a temperatura, a pressão e a pureza do gás.

#### **Degradação de materiais**

Os materiais dos eletrolisadores podem sofrer diversos tipos de degradações ao longo do tempo. Na maioria dos casos, essa degradação origina uma diminuição de eficiência do processo, podendo levar mesmo até à falha do sistema.

Nas últimas décadas, os materiais utilizados para a construção dos eletrolisadores sofreram uma melhoria significativa, no entanto, é necessário investir no estudo dos diversos tipos de degradação e nas estratégias de proteção. A corrosão, devido às propriedades do eletrólito, é o principal tipo de degradação química de um eletrolisador. A escolha do eletrólito, assim como a sua concentração, requerem sempre um compromisso entre o desempenho do processo e o risco de corrosão do material. Se por um lado concentrações mais elevadas aumentam a taxa de produção de Hidrogénio, por outro, os materiais deterioram-se mais rapidamente. Temperaturas elevadas também aumentam dos níveis de corrosão dos materiais.

As perturbações na rede elétrica, são outra causa de degradação, uma vez que provocam tensões mecânicas nos materiais da eletrónica de potência e do eletrolisador. Nos elétrodos, as variações elétricas aumentam significativamente a corrosão. Normalmente o material mais utilizado nestes, é o Níquel, uma vez que apresenta uma boa resistência à corrosão e um baixo preço, no entanto com estas variações, estes começam a apresentar uma degradação significativa após 5000 a 10000 ciclos de trabalho. Para evitar a degradação prematura dos elétrodos, devem ser feitos esforços para reduzir o número de ciclos operacionais. Uma abordagem possível, é a implementação de sistemas mitigadores de perturbação elétricas, como por exemplo, uma UPS, um sistema de baterias com o objetivo de assegurar o fornecimento interrupto de energia elétrica, possibilitando assim aumentar o tempo de operação e reduzir o número de ciclos a que o sistema é submetido [15].

O desgaste dos componentes de isolamento, aumentam o risco de fuga do eletrólito, causando uma degradação prematura do eletrolisador. Os eletrolisadores são bastantes frágeis mecanicamente e requerem uma estanquidade perfeita para manter a pressão e evitar eventuais fugas de gases para o meio exterior. Variações de pressão e temperatura provocam tensões mecânicas que favorecem a degradação dos componentes de vedação, podendo levar à falha do sistema.

A perda da integridade da membrana dos eletrolisadores PEM, é uma das principais causas de falha, a alta pressão. A degradação da membrana pode originar a mistura de gases no reservatório, aumentando assim o risco de formação de misturas perigosas.

### **Temperatura**

O processo de eletrólise a altas temperaturas permite uma maior eficiência e, portanto, a maioria dos eletrolisadores são projetados para operar a uma temperatura ideal, o que muitas vezes é um compromisso entre a viabilidade técnica, económica, performance e durabilidade [15]. O comportamento térmico da eletrólise está diretamente relacionado com a energia calorífica produzida durante o processo. A quantidade de calor produzido depende essencialmente do efeito Joule, originado pela corrente elétrica que atravessa o eletrólito.

A energia elétrica necessária para a eletrólise da água diminui com o aumento da temperatura [10]. Desta forma, a eletrólise a alta temperatura é preferível quando o calor está disponível como calor residual de outros processos. Isto é especialmente importante, pois a maioria da eletricidade produzida é baseada em fontes de energia fóssil com eficiências relativamente baixas.

Para evitar o sobreaquecimento do eletrolisador, é normalmente projetado um sistema de refrigeração auxiliar. Este sistema é responsável por manter o processo a uma temperatura ideal na corrente operacional máxima. No entanto, no ponto de ajuste de temperatura para correntes baixas, a produção de calor é muito inferior em comparação com o ponto de ajuste para correntes altas, o que origina uma temperatura de operação inferior à ideal, implicando uma redução no desempenho do eletrolisador. De forma geral a eficiência do processo é maior para densidades de corrente baixas, pois as perdas por efeito de Joule são reduzidas. Em sistemas de eletrólise de grande escala, cerca de 10% da energia total necessária é despendida nos sistemas auxiliares, e para sistemas de escala laboratorial este valor aumenta para 80% [15].

### **Pressão**

Termodinamicamente, quanto menor a pressão do processo de eletrólise, melhor é a eficiência da reação eletroquímica. No entanto, pressões operacionais elevadas produzem bolhas de menor diâmetro, facilitando assim o acesso do eletrólito aos locais de reação.

Devido à baixa densidade deste gás, a sua pressurização, para além de difícil é também energeticamente ineficiente. Por estes motivos, a pressão é muito importante para a eficiência global do sistema. Embora a implementação de sistemas de eletrólise a altas pressões seja cara, são normalmente dimensionados eletrolisadores para funcionarem com pressões entre 10 e 30 bar. Uma vez que a produção e a utilização do Hidrogénio em muitas situações não ocorrem em simultâneo, ao utilizar as pressões referidas, a quantidade de energia necessária para o seu armazenamento é reduzida [18].

A necessidade de pressurização é comum a todos os sistemas de eletrólise, no entanto, pressurizar o eletrolisador antes de começar a produzir Hidrogénio consome energia, diminuindo a eficiência e aumentando o tempo de resposta, o que traz desvantagens na aplicação do Hidrogénio como vetor energético do sistema elétrico. Além disso, quando o processo de eletrólise é interrompido por falta de energia, o eletrolisador necessita de ser despressurizado por razões de segurança, o que também se traduz em perdas de energia e, consequentemente, perdas de eficiência.

### **Pureza do gás**

A pureza do Hidrogénio produzido também influencia o processo de eletrólise. Para evitar a formação de uma mistura de gases perigosos dentro do eletrolisador, normalmente os fabricantes estabelecem um limite mínimo de produção que é definido para valores, entre 10% a 25% da capacidade nominal [19]. Quando o processo ultrapassa este limite, o eletrolisador deve ser desligado e os gases libertados. Para além disto, a composição dos gases produzidos é monitorizada continuamente através de sensores de segurança, e caso a percentagem de Hidrogénio presente no fluxo de Oxigénio atinga os 2% é acionando um alarme e o sistema é desligado. A incapacidade de operar sob este limite reflete perdas de energia e diminui a eficiência do eletrolisador.

A contaminação dos gases para baixas densidades de corrente pode ser reduzida alterando a forma como o eletrólito é manipulado. De forma sucinta, o eletrólito precisa de ser circulado para evitar diferentes concentrações de Hidrogénio na solução e manter a condutividade em valores elevados. Durante o processo, nas proximidades do cátodo, a concentração do eletrólito aumenta enquanto no ânodo diminui.

Trinke estudou as impurezas dos gases nos eletrolisadores de base alcalina com diferentes valores de pressão, 1, 10 e 20 bar e densidades de corrente de 300 a 700 mA/cm<sup>2</sup>. Neste estudo concluiu que as impurezas diminuam com o aumento da densidade de corrente e aumentavam com o aumento de pressão. Para diferentes densidades de corrente os níveis de contaminação permanecem iguais, no entanto como a quantidade de Hidrogénio produzido

diminui com a diminuição da densidade de corrente, a percentagem de gás contaminado é maior [20]. Com o aumento de pressão a quantidade de gases dissolvidos no eletrólito aumenta, resultando em níveis de contaminação mais elevados. Para evitar a produção de misturas perigosas dentro do eletrolisador deve ser feita regularmente uma despressurização. No entanto a reinicialização do processo para despressurização do eletrolisador implica desperdício de energia.

## **2.4.4 Características da eletrólise de base alcalina**

### **Área de contacto e distância entre eléctrodos**

Parâmetros como a área e a distância entre os eléctrodos influenciam significativamente os valores de corrente do processo. Quanto maior for a área do eléctrodo em contacto com o eletrólito, mais privilegiada é a reação eletroquímica, e conseqüentemente maiores são os valores de corrente.

Normalmente, nos projetos de eletrolisadores convencionais, a distância definida entre eléctrodos pode variar de 1mm a vários centímetros. Quanto maior for a distância, maior é a resistência oferecida à passagem da corrente o que reflete menores valores de corrente. No entanto se o intervalo for muito pequeno, os gases produzidos, Hidrogénio e Oxigénio, podem ser misturados, não sendo de todo o pretendido. Para além disso, como a condutividade do eletrólito é afetada pela presença de bolhas de gás, se a distância for muito pequena, as bolhas acumular-se-ão nessa região e diminuirão a condutividade. Por outro lado, com o aumento da distância entre eléctrodos as bolhas formadas estão mais espaçadas entre si aumentando a condutividade [18]. Desta forma a distância entre os eléctrodos deve ser definida de forma a manter as perdas óhmicas reduzidas sem comprometer a condutividade do eletrólito.

Recentemente têm sido desenvolvidos eletrolisadores onde a distância entre os eléctrodos é nula. Neste tipo de configuração, os dois eléctrodos porosos são comprimidos nas faces opostas de uma membrana condutora de iões de hidróxido. Como tal, a lacuna entre os eléctrodos é igual à espessura da membrana (<0,5 mm), sendo esta distância muito inferior à das configurações convencionais. A pequena distância entre os eléctrodos reduz significativamente a resistência óhmica entre o eletrólito e os eléctrodos, permitindo assim melhores eficiências.

## Configuração Monopolar e Bipolar

Existem dois tipos de configuração para a eletrólise alcalina, monopolar e bipolar. A configuração monopolar apresenta apenas uma polaridade, ou seja, os eletrodos de cada eletrolisador são ligados em paralelo à fonte de energia. A tensão total aplicada ao módulo é igual à tensão aplicada a cada eletrolisador individualmente. Por outro lado, a corrente de entrada no módulo é igual à soma das correntes de cada eletrolisador.

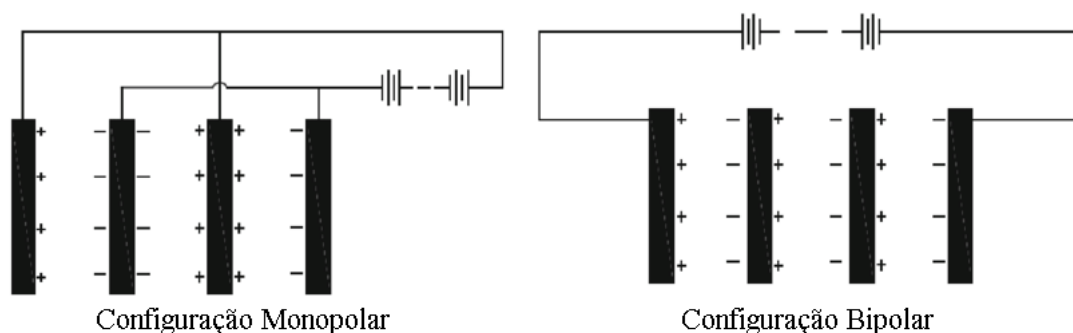


Figura 5 – Configuração Monopolar e Bipolar, adaptado de [21]

No tipo de configuração bipolar, são apenas ligados à fonte de energia dois eletrodos. Os vários eletrolisadores são ligados em série através do eletrólito que atua como meio condutor. A tensão total do módulo é a soma das tensões de cada eletrolisador.

Do ponto de vista construtivo, a configuração monopolar é mais fácil de fabricar, pois é mais simples e requer menos componentes, no entanto, os altos valores de corrente elétrica originam grandes perdas ôhmicas. Como tal, deve ser operado a densidades de corrente e temperaturas baixas.

A configuração bipolar é muito mais compacta, o que permite circuitos elétricos mais curtos, reduzindo assim as perdas por efeito de Joule. No entanto esta configuração exige uma maior precisão no seu fabrico para evitar fugas do eletrólito e de gases entre eletrolisadores. Estes são mais difíceis de reparar, pois um eletrolisador danificado não pode ser retirado para manutenção sem desligar todo o módulo.

## Eletrólito

Para que ocorra o processo de eletrólise, é necessário o uso de uma solução eletrolítica, uma vez que é esta a responsável pela formação de iões.

M. Sellami [22] relatou nos seus estudos que a quantidade de Hidrogénio produzida com a utilização de um eletrólito de hidróxido de potássio é superior aquela que é produzida com um eletrólito de hidróxido de sódio. Quanto maior for a pureza dos hidróxidos, menos reações parasitas ocorrem no eletrólito e por isso as perdas de energia causadas por estas são menores, o que leva a uma maior eficiência do eletrolisador. A menor resistência molecular, e a maior mobilidade iónica dos iões  $K^+$ , em comparação com os iões  $Na^+$ , resulta numa maior condutividade elétrica, ou seja, maior produção de Hidrogénio. A condutividade máxima de uma solução aquosa de hidróxido de potássio é obtida com concentrações de cerca de 30%, por este motivo é a concentração normalmente utilizada nos eletrolisadores alcalinos modernos [15]. A condutividade máxima do hidróxido de sódio é muito menor do que a do hidróxido de potássio, sendo esta alcançada a concentrações de 20%.

A quantidade de eletrólito deve ser ajustada continuamente de forma a compensar as perdas resultantes do processo na produção de gases. Normalmente, um eletrolisador perde 1mg de KOH por  $1m^3$  de Hidrogénio produzido. Este também deve ser substituído periodicamente devido à acumulação de impurezas provenientes da água e da degradação dos elétrodos que contaminam a solução eletrolítica.

A produção de Hidrogénio e a eficiência do eletrolisador podem ser aumentadas adicionando um catalisador de cloreto de sódio, NaCl, na solução aquosa, este irá acelerar o processo eletroquímico e assim obter melhores resultados [23].

O tipo de eletrólito utilizado e a concentração da solução são parâmetros importantes que precisam de ser tidos em consideração no projeto de um eletrolisador de base alcalina. A utilização, por exemplo, de KOH em vez de NaOH, reduzirá significativamente as perdas por efeito de Joule.

### **Elétrodos**

Os materiais dos elétrodos devem, essencialmente, ter determinadas características, tais como, uma boa resistência à corrosão, serem bons catalisadores e possuírem uma boa condutividade elétrica. Inicialmente o aço inoxidável e o óxido de chumbo foram identificados como materiais eficientes, baratos e com baixa queda de tensão para a eletrólise de base alcalina. No entanto, a sua estabilidade química para altas tensões em soluções alcalinas altamente concentradas era fraca. Atualmente o níquel, devido à sua boa resistência à corrosão em soluções deste tipo, boa condutividade elétrica e baixo preço de custo, é reconhecido como um dos melhores materiais. O custo médio deste material entre período de 2015-2022 ronda os 15,25 €/kg [24], enquanto o preço médio da platina em igual período é de 28,69 €/g [25].

Existem três fatores principais a ter em consideração na escolha do material a utilizar para os elétrodos: eficiência eletroquímica, estabilidade e custo.

A eficiência é o critério inicial de avaliação da escolha dos elétrodos. Os métodos mais comuns para aumentar a eficiência são o aumento de temperatura do processo e aumento da área de superfície em contacto com o eletrólito.

Normalmente o aumento a temperatura do processo eletroquímico, reflete melhorias significativas na eficiência do processo, uma vez que reduz a tensão necessária a aplicar nos elétrodos para uma determinada densidade de corrente. No entanto em alguns casos, esse aumento, pode incrementar a corrosão dos materiais dos elétrodos.

De forma a aumentar a superfície de contacto dos elétrodos, as placas lisas convencionais podem ser substituídas por outras estruturas, como por exemplo, placas perfuradas, malhas e rede de arame [26]. Para além disso, pode ser adicionada uma camada porosa de níquel ou de ligas de níquel-ferro para revestir os elétrodos de forma a acelerar as reações químicas.

Depois de alcançada a eficiência eletroquímica, os elétrodos devem ser testados quanto à sua estabilidade química e física. Um bom eletrodo deve permanecer quimicamente e fisicamente estável durante toda a vida útil do eletrólise. A corrosão existente na superfície do eletrodo é o principal problema de estabilidade.

Para o eletrodo do cátodo, tradicionalmente, eram utilizados materiais à base de ferro, no entanto concluiu-se que em condições de altas temperatura e elevadas concentrações alcalinas, a resistência destes materiais à corrosão diminuía significativamente, tornado assim o ferro um material pouco eficiente. Mais tarde surge o níquel, que apesar de ter um custo superior e a velocidade de reação química ser menor, é atualmente o material mais utilizado para este tipo de eletrólise.

Um dos maiores problemas associado ao cátodo de níquel, é o facto de que sob certas condições, o Hidrogénio pode ser absorvido pelo material, originando a perda das propriedades condutoras, o que aumenta a queda de tensão neste. Por outro lado, esta queda de tensão associada ao cátodo é reduzida para temperaturas operacionais de 70 a 100 °C. Estudos relatam que a queda de tensão diminui cerca de 100 a 200 mV se a temperatura de operação aumentar de 20 para 90 °C [9].

É amplamente conhecido que os metais preciosos são excelentes catalisadores que podem ser utilizados para o revestimento do cátodo. Em geral os catalisadores de metais preciosos são os que apresentam melhor desempenho e melhor estabilidade no processo de eletrólise de base alcalina, no entanto, o seu preço é muito alto, o que influencia

significativamente o preço do Hidrogénio produzido. Atualmente os catalisadores de metais preciosos devem ser evitados, sendo o catalisador à base de ligas de NiMo o melhor para o cátodo da eletrólise de base alcalina.

No ânodo, normalmente a queda de tensão é cerca de 400 mV representando cerca de 20% da tensão total aplicada ao circuito [26]. Este valor depende fortemente do material utilizado, da sua superfície e da temperatura operacional.

Tradicionalmente os elétrodos do ânodo são feitos de Níquel. A boa eficiência deste material na produção de Oxigénio, torna o Níquel uma boa referência para os estudos de materiais. Em geral os eletrocatalisadores de Ni superam em termos de desempenho e estabilidade, os materiais de metais preciosos, para além de serem mais baratos.

Hall [26] nos seus trabalhos, comprova a vantagem de utilizar eletrocatalisadores à base de Níquel. Os elétrodos do ânodo revestidos em toda a sua área superficial com Ni, demonstraram ter uma boa estabilidade e uma baixa deterioração. Estes apresentaram quedas de tensão de 250 mV para densidades de corrente de 0,4 A/cm<sup>2</sup> a 80 °C. Para além disso a área do eletrolisador pode ser aumentada pela implementação de uma estrutura porosa com hidróxido de níquel, através de métodos eletroquímicos, permitindo uma redução da queda de tensão de 45 a 60 mV [27].

Uma abordagem diferente, mas também bem-sucedida, para obter quedas de tensão baixas no ânodo, foi através do uso de eletrocatalisadores de óxido de espinela. Tseung [28] desenvolveu os primeiros estudos sobre o uso de NiCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Estes elétrodos permitiram atingir quedas de tensão de 400 mV para densidades de corrente de 1,3 A/cm<sup>2</sup> a 85 °C. Provaram ser elétrodos estáveis, uma vez que durante 3000 horas de trabalho apenas tiveram um aumento de tensão de 50 mV.

## **2.5 Eletrólise de Plasma**

A eletrólise através dos métodos convencionais, referidos anteriormente, têm, conforme descrito, várias restrições na produção, tais como, a baixa eficiência energética e elevados custos de produção. Como tal, torna-se necessário desenvolver métodos de eletrólise para produção de Hidrogénio mais eficientes. A eletrólise de plasma apresenta um método inovador, não apenas para melhorar a produção de Hidrogénio, mas também para diminuir o seu consumo de energia.

Ao longo dos últimos anos devido às grandes potencialidades da eletrólise de plasma, este método tem sido explorado por diversos investigadores para aplicações em diversas áreas

tecnológicas, nomeadamente, na produção de Hidrogénio, apresentando resultados muito animadores.

O plasma é um fluxo de gás ionizado, constituído por iões positivos e negativos, eletrões e partículas neutras. De forma geral os plasmas podem ser classificados como: plasmas de fusão, térmicos, e plasmas de descarga, não térmicos. Nos plasmas de fusão todas as partículas estão à mesma temperatura, por outro lado, nos plasmas de descarga, a temperatura dos eletrões é muito superior à temperatura dos iões, átomos ou moléculas. Como tal, estes plasmas têm partículas que se encontram a uma temperatura próxima da temperatura ambiente.

Neste método de eletrólise, ocorre um processo eletroquímico onde é formado um plasma não térmico através da aplicação de uma corrente contínua ou pulsada de alta tensão, precedida pelo processo de eletrólise convencional.

Inicialmente são aplicados valores baixos de tensão, sendo visível a produção de bolhas do gás Hidrogénio em torno do eléctrodo do cátodo. Ao elevar a tensão, é formada uma maior quantidade de bolhas, o que faz com que a condutividade da solução diminua e a resistência aumente. Ao atingir um determinado valor de tensão, chamada de tensão de rutura, o processo de eletrólise convencional termina. A grande quantidade de bolhas de gás Hidrogénio existentes em redor do cátodo, força os eletrões a passar pelas mesmas, ionizando o gás. Desta forma, é formado um plasma entre o eléctrodo submerso e a superfície do eletrólito, dando assim início à eletrólise de plasma. Conforme verificado pela Figura 6 a corrente necessária à produção diminui após a formação do plasma.

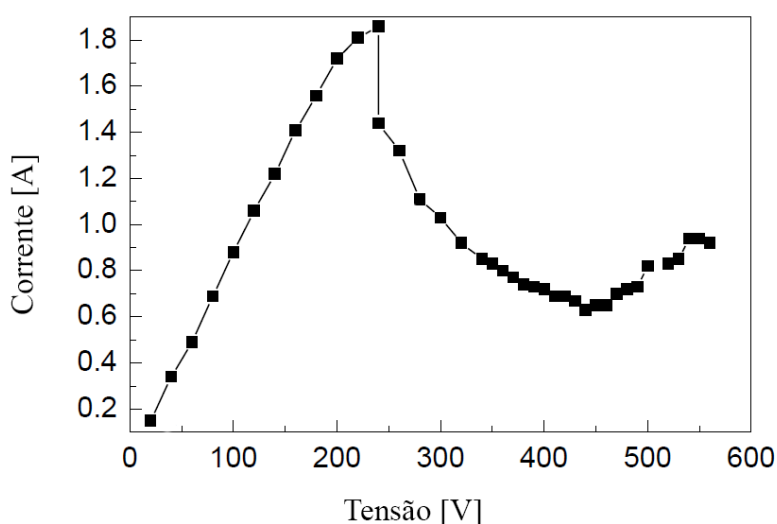
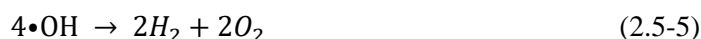


Figura 6 – Curva típica V-I de eletrólise de plasma catódica submersa, adaptado de [29]

Os valores de tensão de rutura para a produção de plasma são diferentes nos dois eléctrodos. Esta tensão é, em valores médios, muito maior para o ânodo, 420 V, do que para o cátodo, 280 V. Fatores como, a condutividade do meio e a temperatura de operação, influenciam estes valores [30].

Uma característica relevante deste método é a grande diferença de rendimento químico quando comparado com os métodos de eletrólise convencional regidos pela lei de Faraday. Os rendimentos obtidos através da eletrólise de plasma são várias vezes superiores aos calculados através da lei de Faraday [31].

Este fenómeno é explicado pela formação de radicais  $\bullet\text{H}$  e  $\bullet\text{OH}$  durante a produção de plasma, que irão produzir moléculas de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  conforme demonstrado pelas seguintes equações químicas: [32]



Através das equações (2.5-4) e (2.5-5) é possível constatar a adição de até 4 moles de  $\text{H}_2$  provenientes dos radicais  $\bullet\text{H}$  e  $\bullet\text{OH}$ , possibilitando desta forma uma maior taxa de produção de Hidrogénio.

Ao longo dos últimos anos foram desenvolvidos vários estudos para a produção de Hidrogénio através da eletrólise de plasma.

Tadahiko Mizuno no seu trabalho experimental observou a formação de plasma com a aplicação de uma tensão mínima de 120 V a 75 °C. Utilizou como eletrólito uma solução aquosa de Carbonato de Potássio,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , a uma concentração de 0,2 M. A área de superfície de contacto com o eletrólito do ânodo era três vezes maior que a área de superfície do cátodo [33].

Na eletrólise convencional conforme descrito em (2.4-6) a quantidade de Hidrogénio produzido é proporcional à corrente elétrica fornecida. O rendimento de Faraday é então definido como a quantidade de Hidrogénio produzido a partir da carga elétrica fornecida com base na lei de Faraday. No entanto, na eletrólise de plasma, ao aumentar a tensão elétrica aplicada, foi verificado que o rendimento de Faraday excedeu a unidade. A 300 V este rendimento foi excedido em 10 vezes. Através destes resultados, o cientista japonês concluiu

que o excesso de Hidrogénio produzido através da eletrólise de plasma foi presumivelmente originado por termólise.

Nos trabalhos desenvolvidos por John H. Chaffin, foi demonstrado que, através de um arco de plasma, os eletrodos não precisam de estar imersos na água para produzir Oxigénio e Hidrogénio, como acontece na eletrólise convencional. Este posicionou os eletrodos na proximidade da superfície da água e aplicou uma tensão de 550 V, resultando num plasma à pressão atmosférica entre a extremidade do eletrodo e a superfície da água. O elemento-chave no processo é o facto de que a corrente flui principalmente à superfície, na região água-plasma e não através do restante volume do líquido [4].

Este método demonstrou que o transporte de Hidrogénio a alta velocidade, através das regiões delimitadoras do plasma da fase gasosa, pode substituir a difusão de baixa velocidade através da fase líquida, existente na eletrólise convencional.

Também Yan Zong-Cheng estudou os rendimentos químicos e o consumo de energia do processo de eletrólise de plasma, e determinou que o volume de gás Hidrogénio produzido era várias vezes superior ao valor teórico esperado com base na lei de Faraday. Ao variar a tensão de entrada, a intensidade do plasma no cátodo foi alterada. Este verificou que a intensidade do plasma submerso aumentou com o aumento da tensão. De acordo com resultados experimentais obtidos, concluiu também que é possível reduzir o consumo de energia com o método de eletrólise de plasma. Na sua experiência utilizou uma solução de carbonato de sódio e sob uma tensão de 650 V obteve um consumo energético de  $9,130 \times 10^3$  kJ/m<sup>3</sup> que é bastante menor do valor teórico esperado  $1,058 \times 10^4$  kJ/m<sup>3</sup> do método de eletrólise convencional.

Este autor estudou também a influência da tensão aplicada no processo de eletrólise de plasma. Os resultados concluíram que com o aumento da tensão maior era a produção de Hidrogénio [29].

Nelson Saksono nos seus trabalhos exploratórios de produção de Hidrogénio através de eletrólise de plasma estudou a formação de plasma no cátodo submerso e a influência da concentração de hidróxido de potássio, KOH, no eletrólito. Este demonstrou que durante o processo de eletrólise de plasma ocorre uma elevada produção de bolhas de Hidrogénio nas imediações do cátodo, fazendo com que a resistência da solução seja maior. Desta forma os eletrões de alta energia são forçados a saltar do cátodo para o ânodo através do gás ionizado, ocorrendo assim o fenómeno da eletrólise de plasma [34].

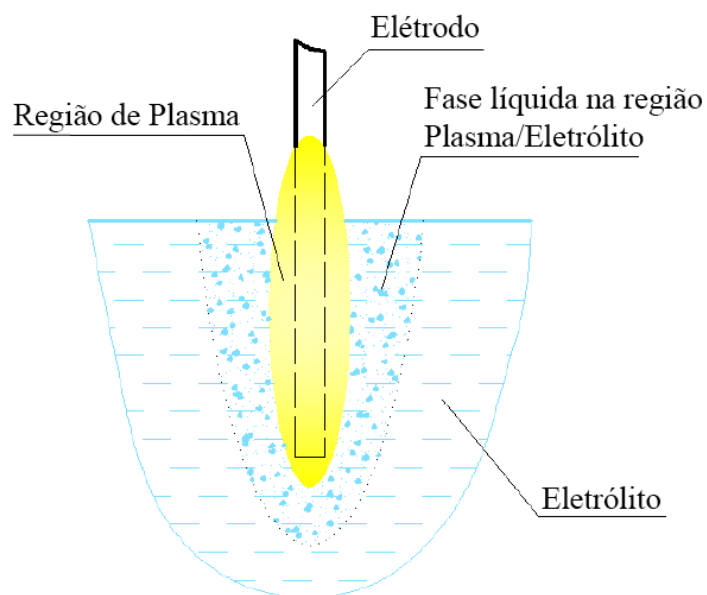


Figura 7 – Ilustração das zonas de reação entre o eletrodo e a superfície do eletrólito, adaptado de [3]

Este autor concluiu que a diminuição de consumo de energia é mais significativa para baixas concentrações de hidróxido de potássio, 0,05 M, do que para altas concentrações, 0,15 M. O aumento de tensão produz um plasma maior e aumenta a produção de Hidrogénio, diminuindo assim o consumo de energia.

Nos seus ensaios laboratoriais, através do método de eletrólise de plasma, com uma tensão de 200 V e concentrações de 0,15 M de KOH, foi superado o rendimento de Faraday em até 16,6 vezes.



## Capítulo 3 – Modelo do Eletrolisador Alcalino

**Resumo:** O presente capítulo apresenta o desenvolvimento do modelo matemático do eletrolisador alcalino estudado para eletrólise convencional com fonte de energia de corrente contínua. São aqui apresentadas as diversas equações onde assenta o modelo criado. Este modelo foi elaborado e simulado através do software MATLAB/Simulink.

### 3.1 Modelo matemático do Eletrolisador Alcalino

Ao longo das últimas três décadas, vários modelos matemáticos foram propostos para descrever o processo eletroquímico deste método de produção de Hidrogénio. Os modelos desenvolvidos empiricamente a partir de demonstrações experimentais têm tido uma maior atenção, devido à sua alta fiabilidade de representar o processo de acordo com as características reais do eletrolisador. O modelo desenvolvido por Oystein Ulleberg [13], tem sido principalmente utilizado em vários estudos, demonstrando não só uma alta exatidão como também uma alta adaptabilidade em modelar vários tipos de eletrolisadores.

O modelo matemático desenvolvido para este estudo, foi criado a partir do eletrolisador alcalino construído, tendo como base diferentes conceitos físicos e químicos, principalmente, a produção de Hidrogénio de acordo com a lei de Faraday. Assim sendo, este modelo representa o processo de uma eletrólise convencional com fonte de energia em corrente contínua, para testar a validade de teorias e hipóteses em contexto experimental.

Os principais objetivos são as validações teóricas dos valores da taxa de produção de Hidrogénio, a energia despendida no processo e o rendimento do eletrolisador. Algumas das características do modelo proposto, são concebidas com base em resultados experimentais do eletrolisador desenvolvido ao longo do presente trabalho.

Para melhor representação e facilidade de cálculo, utilizou-se o software MATLAB/Simulink, para desenvolver e simular o modelo proposto. Entre as várias plataformas de simulação existentes, o MATLAB oferece vários benefícios para a modelação de qualquer tipo de sistema. Através da sua extensão gráfica, Simulink, que é um ambiente de trabalho que permite recorrer às funções existentes no MATLAB, através de um conjunto de blocos, é possível representar e observar o comportamento dos sistemas de uma forma prática e fácil, como se de um diagrama de blocos se tratasse.

De seguida apresenta-se os conceitos base do modelo, assentes nas suas equações matemáticas e a respetiva representação gráfica no software MATLAB/Simulink. Para uma melhor organização e simplicidade, foram criados subsistemas de acordo com os parâmetros a calcular.

#### **Variação da Resistência em função da Temperatura**

O coeficiente de temperatura,  $\alpha$ , é uma propriedade dos materiais que relaciona a variação da resistência elétrica,  $\Delta R$ , para uma dada variação de temperatura,  $\Delta T$ .

Uma vez que o sistema em estudo é composto por vários materiais, o valor do coeficiente de temperatura foi calculado através de valores experimentais do eletrolisador, de acordo com a fórmula (3.1-1).

$$\alpha = \frac{1}{R_i} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad (3.1-1)$$

Nos ensaios experimentais, durante o processo de eletrólise, foram registados os valores iniciais e finais de tensão e temperatura, tendo sido obtido um valor médio para o coeficiente de temperatura de:  $\alpha = -0,012$ . Este valor negativo reflete que a resistência elétrica da água diminui com o aumento de temperatura.

Obtido o valor do coeficiente de temperatura,  $\alpha$ , para uma corrente constante,  $I$ , e reescrevendo a equação (3.1-1) é possível calcular a variação da tensão no eletrolisador em função da variação da temperatura. Assim para uma dada tensão inicial,  $V_i$ , temperatura inicial,  $T_i$ , e temperatura final,  $T_f$ , calculada de acordo com a equação (3.1-9), obtêm-se a tensão final,  $V_{ele}$ , no eletrolisador.

$$R_f = R_i[1 + \alpha(T_f - T_i)] \Leftrightarrow V_f = V_{ele} = V_i[1 + \alpha(T_f - T_i)] \quad (3.1-2)$$

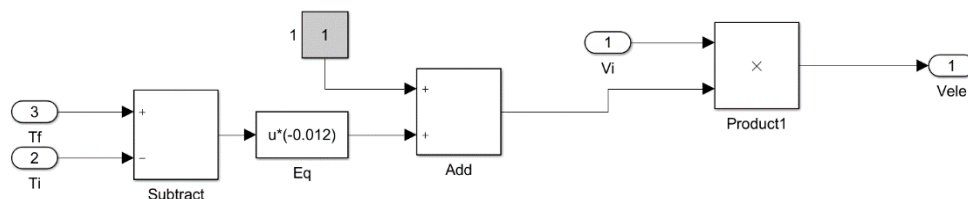


Figura 8 – Esquema de blocos da variação da resistência em função da temperatura

### **Potência e Energia de Entrada**

O cálculo da potência e do rendimento da eletrólise são muito importantes para a análise da performance do eletrolisador.

A potência elétrica, ou seja, a potência fornecida ao eletrolisador,  $P_{entrada}$ , durante o processo de eletrólise é calculada de acordo com a equação (3.1-3).

$$P_{entrada} = V_{ele}I \quad (3.1-3)$$

Onde  $V_{ele}$  e  $I$ , são a tensão e corrente no eletrolisador.

Multiplicando o seu valor pelo tempo,  $t$ , decorrido durante o processo de eletrólise, obtemos a energia,  $E_{entrada}$ , entregue ao sistema.

$$E_{entrada} = P_{entrada}t \quad (3.1-4)$$

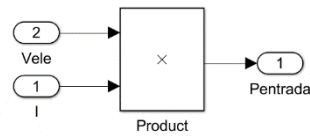


Figura 9 – Esquema de blocos do cálculo da potência de entrada

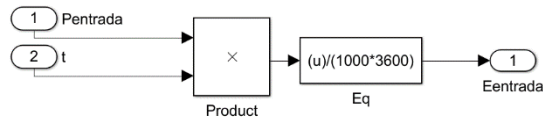


Figura 10 – Esquema de blocos do cálculo da energia de entrada

### **Rendimento energético e potência dissipada**

Idealmente a decomposição da água, em Hidrogénio e Oxigénio, conforme descrito em 2.4.1, ocorre quando é aplicada uma tensão mínima no eletrolisador,  $V_{tn}$ , no entanto devido à irreversibilidade do processo, a tensão é sempre superior a esse valor. Este valor superior de tensão, deve-se principalmente a sobretensões de difusão, ativação e óhmicas.

Desta forma o rendimento energético do eletrolisador pode ser calculado dividindo o valor da tensão ideal, tensão termoneutra,  $V_{tn}$ , pela tensão real aplicada ao eletrolisador,  $V_{ele}$ .

$$\eta_{Energético} = \frac{V_{tn}}{V_{ele}} \cdot 100 \quad (3.1-5)$$

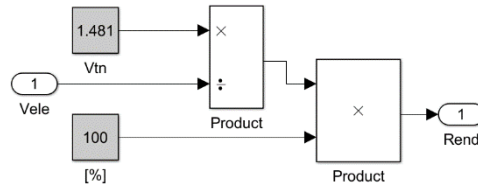


Figura 11 – Esquema de blocos do rendimento energético

Aplicando o mesmo princípio indicado anteriormente, a potência dissipada,  $P_d$ , é calculada multiplicando a corrente,  $I$ , pela sobretensão do eletrolisador,  $(V_{ele} - V_{tn})$ .

$$P_d = I(V_{ele} - V_{tn}) \quad (3.1-6)$$

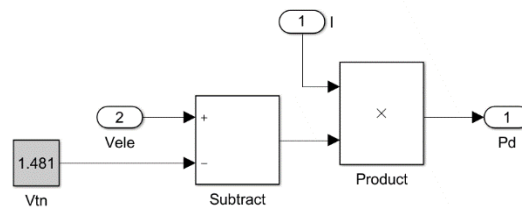


Figura 12 – Esquema de blocos do cálculo da potência dissipada

### Equação fundamental da calorimetria

A variação de temperatura do eletrolisador pode ser calculada com base na equação fundamental da calorimetria. Esta equação define a quantidade de calor,  $Q$ , que é necessário fornecer a um corpo de massa,  $m$ , cujo material têm um calor específico,  $C_p$ , para variar a sua temperatura de um valor inicial,  $T_i$ , para uma temperatura final,  $T_f$ , sendo  $\Delta T = (T_f - T_i)$ . Para condições de pressão atmosférica normal a equação é expressa da seguinte forma.

$$Q = \Delta T m C_p \quad (3.1-7)$$

O calor específico,  $C_p$ , é a constante que indica a proporção da quantidade de calor que 1 kg de substância necessita para aumentar a sua temperatura 1 °C. Para o eletrolisador em estudo, temos que o calor específico da água destilada, para condições de pressão e temperatura normais, é igual a  $4187 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Uma vez que a densidade da água destilada é igual a 1 kg/L, considera-se que a sua massa é igual ao volume ocupado,  $m = Vol_{ele}$ .

Sabendo a potência dissipada,  $P_d$ , do eletrolisador calculada em (3.1-6) é possível calcular a energia dissipada no eletrolisador sob a forma de calor,  $Q$ .

$$Q = P_d t \quad (3.1-8)$$

Através da equação fundamental da calorimetria é então possível determinar a variação de temperatura do eletrolisador durante o processo de eletrólise, e desta forma calcular a temperatura final do sistema,  $T_f$ , de acordo com a equação (3.1-9).

$$P_d t = (T_f - T_i) Vol_{ele} C_p \Leftrightarrow T_f = \frac{P_d t}{Vol_{ele} C_p} + T_i \quad (3.1-9)$$

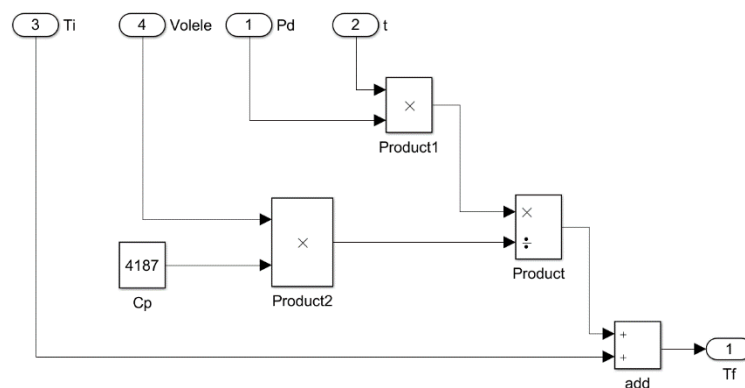


Figura 13 – Esquema de blocos da equação fundamental da Calorimetria

### Volume de Hidrogénio produzido

O volume teórico de gás Hidrogénio produzido,  $Vol_{H_2}$ , pode ser calculado através da Lei do gás ideal conforme a equação (3.1-10).

$$P_{(atm)} Vol_{H_2(\text{teórico})} = n c T \Leftrightarrow Vol_{H_2(\text{teórico})} = \frac{n c T}{P_{(atm)}} \quad (3.1-10)$$

Onde,  $c$  é a constante universal dos gases perfeitos ( $c = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $P_{(atm)}$  é a pressão de operação em  $atm$ , e  $T$  é a temperatura de operação em  $K$ . O número de moles,  $n$ , é determinado através da lei de Faraday conforme descrito em (2.4-6).

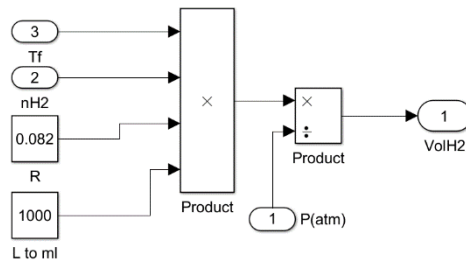


Figura 14 – Esquema de blocos do cálculo do volume de Hidrogénio produzido

### Taxa de produção de Hidrogénio

A taxa de produção de Hidrogénio pode ser obtida dividindo o volume de Hidrogénio produzido,  $Vol_{H_2}$ , pelo tempo,  $t$ , necessário para a sua obtenção.

$$\text{taxa de produção } H_2 = \frac{Vol_{H_2}}{t} \quad (3.1-11)$$

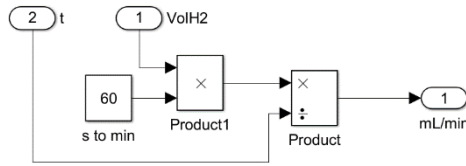


Figura 15 – Esquema de blocos do cálculo da taxa de produção de Hidrogénio

### Massa de Hidrogénio produzido

Sabendo a quantidade de substância produzida,  $n$ , e o valor de referência da massa molar do Hidrogénio,  $M_{H_2} = 1,01 \text{ g mol}^{-1}$ , calcula-se o valor da massa teórica de Hidrogénio produzida,  $m_{H_2}$ .

$$m_{H_2} = nM_{H_2} \quad (3.1-12)$$

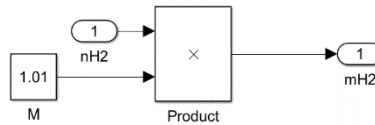


Figura 16 – Esquema de blocos do cálculo de massa de Hidrogénio produzida

### Produção de Hidrogénio / Energia [L/kWh] e [g/kWh]

Um dado relevante para o estudo do eletrolisador é a comparação da quantidade de Hidrogénio produzido e a energia necessária para a sua obtenção.

$$\text{Produção de } H_2/\text{Energia [L/kWh]} = \frac{Vol_{H_2}}{E_{Entrada}} \quad (3.1-13)$$

$$\text{Produção de } H_2/\text{Energia [g/kWh]} = \frac{m_{H_2}}{E_{Entrada}} \quad (3.1-14)$$

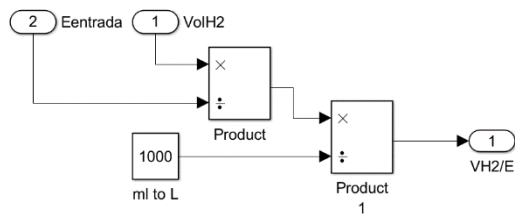


Figura 17 – Esquema de blocos da produção de Hidrogénio / energia [L/kWh]

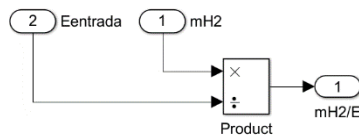


Figura 18 – Esquema de blocos da produção de Hidrogénio / energia [g/kWh]

A Figura 19 representa o modelo que simula o comportamento do eletrolisador durante o processo de eletrólise, apresentando todos os subsistemas referidos anteriormente interligados entre si.

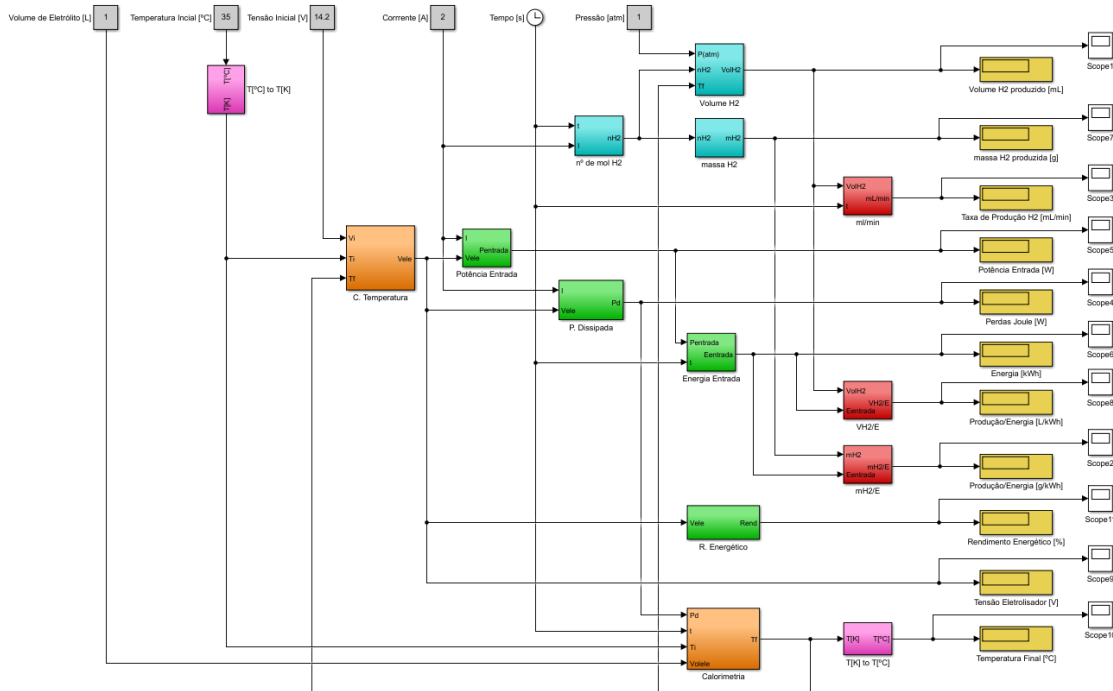


Figura 19 – Esquema de blocos do Modelo matemático do eletrolisador

As variáveis de entrada conforme ilustrado na Figura 19 são: a tensão inicial,  $V_i$ , e corrente,  $I$ , fornecidas pela fonte elétrica, o volume do eletrólito,  $Vol_{ele}$ , a temperatura inicial,  $T_i$ , a pressão,  $P_{(atm)}$ , e o tempo do processo de eletrólise,  $t$ .

## Capítulo 4 – Eletrolisador Experimental

**Resumo:** Neste capítulo é descrito o projeto e fabrico de um eletrolisador e do sistema de medição e armazenamento de Hidrogénio assim como a montagem e procedimentos experimentais utilizados para os dois métodos de eletrólise estudados.

## 4.1 Eletrolisador Alcalino e Fonte de Energia Elétrica

Para o estudo do comportamento do processo de eletrólise e validação do modelo matemático desenvolvido através de ensaios experimentais, após uma intensa pesquisa bibliográfica, foi projetado e fabricado um eletrolisador alcalino para a produção de Hidrogénio. Para auxiliar o projeto foi utilizado o software AutoCAD 3D. Esta ferramenta de desenho permitiu a criação de vários modelos tridimensionais, que foram utilizados para estudar a estrutura e mecanismos do eletrolisador de forma a escolher o que melhor se adequava para o pretendido, antes da sua construção.

De forma genérica, o eletrolisador criado é constituído por dois eléctrodos, um eletrólito, um reservatório.

### Eléttodos e Eletrólito

Para a escolha dos eléctrodos a utilizar na eletrólise alcalina, foram considerados alguns fatores importantes, tais como, condutividade, preço do material e resistência à corrosão. As propriedades dos materiais e a sua estrutura, são variantes que irão afetar a quantidade de Hidrogénio produzido.

O material escolhido foi o aço inox 304. Este possui uma alta condutividade elétrica, alta resistência à temperatura, baixo preço e alta resistência à corrosão. Tem uma densidade de  $8,0 \text{ g/cm}^3$ , condutividade térmica de  $16,2 \text{ W/mK}$ , ponto de fusão de  $1454 \text{ }^\circ\text{C}$  e um coeficiente de expansão térmica de  $17,3 \text{ } \mu\text{m/m}^\circ\text{C}$ .

A estrutura dos eléctrodos é do tipo, varão roscado, com 4 mm de diâmetro. A escolha do varão roscado é justificada pelo sistema varão/porca existente nas tampas do reservatório, que permite o ajuste da área de contacto do eléctrodo com o eletrólito. As rugosidades existentes na rosca, permitem ainda uma maior área de contacto com o eletrólito, facilitando assim as reações eletroquímicas.

Na escolha do eletrólito foram tidos em consideração critérios como, condutividade elétrica, ausência de iões que possam reagir com a superfície dos eléctrodos e o custo de aquisição.

O eletrólito escolhido foi uma solução aquosa alcalina composta de Hidróxido de Potássio (KOH), a concentrações de 0,9 M a 1 M, diluído em água destilada.

Este composto químico tem uma densidade de  $2,044 \text{ g/cm}^3$ , ponto de fusão de  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  e ponto de ebulição de  $1320 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo solúvel em água, álcoois e glicerol.

A escolha desta solução, não desenvolveu reações competitivas com aquelas que ocorrem no ânodo e no cátodo.

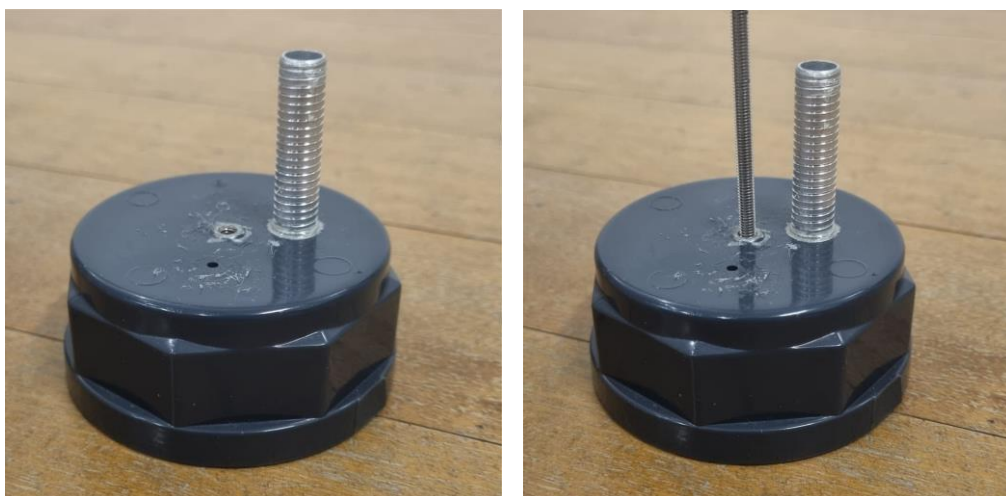
## Reservatório

No dimensionamento do reservatório um dos principais objetivos na sua elaboração foi garantir que os gases resultantes do processo, o Hidrogénio e Oxigénio, não se misturavam, para assim garantir um elevado nível de pureza dos mesmos. Como tal, foi concebido um reservatório com dois compartimentos isolados para a coleta dos gases produzidos.

O material escolhido foi o acrílico transparente, devido à sua elevada resistência mecânica e por permitir a visualização do processo da eletrólise no interior do reservatório. Foi utilizado tubo acrílico com diâmetro interno de 44 mm, cortados três troços e unidos com curvas de 90° de PVC, apresentando uma geometria final em forma de “U”. Este foi projetado à escala laboratorial, para um volume de 1 dm<sup>3</sup> de eletrólito.

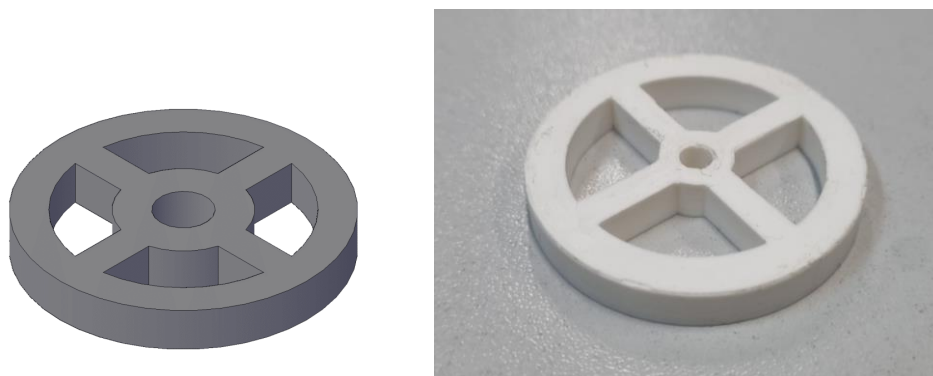
Para permitir um acesso fácil ao interior do reservatório, de forma a repor o eletrólito, foram dimensionadas duas tampas roscadas em PVC. Nestas foi também inserido um tubo metálico de 7 mm de diâmetro para conexão com as tubagens de extração dos gases produzidos. Realizou-se um orifício para a colocação do medidor de temperatura.

Foi cravada na tampa uma porca metálica para conexão com o eletrodo, Figura 20. Este sistema foi projetado para uma fácil regulação da distância entre eletrodos e da área do eletrodo em contacto com o eletrólito, assim é possível o ajuste do eletrodo consoante o pretendido.



*Figura 20 – Sistema de regulação da área de contacto do eletrodo com o eletrólito*

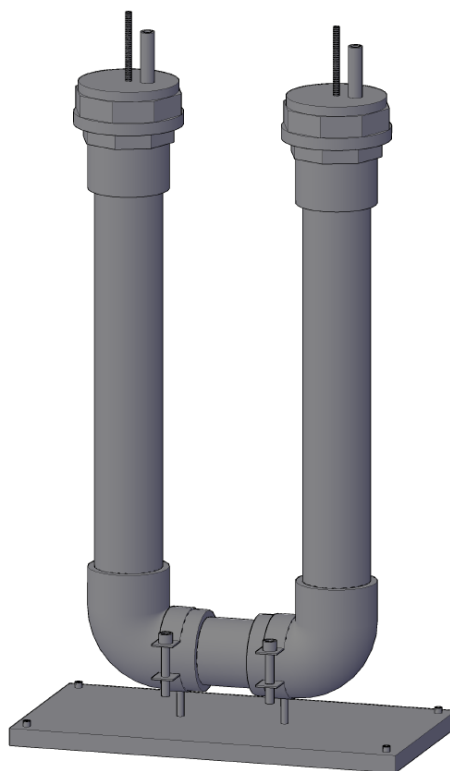
Foi ainda desenhado e fabricado um objeto em impressora 3D de forma a garantir que o posicionamento do elétrodo se encontrava centrado com as paredes do compartimento onde estava inserido.



*Figura 21 – Modelo e peça produzida em impressora 3D*

Dada a instabilidade do formato do eletrolisador, foi fabricada uma base em placa acrílica com dois suportes metálicos para sustentar o mesmo.

Na Figura 22 é apresentado o modelo tridimensional do reservatório desenvolvido em AutoCAD e na Figura 23 o reservatório construído com identificação dos seus componentes principais. As dimensões do eletrolisador estão representadas detalhadamente no Apêndice A .



*Figura 22 – Modelo tridimensional do eletrolisador - AutoCAD*

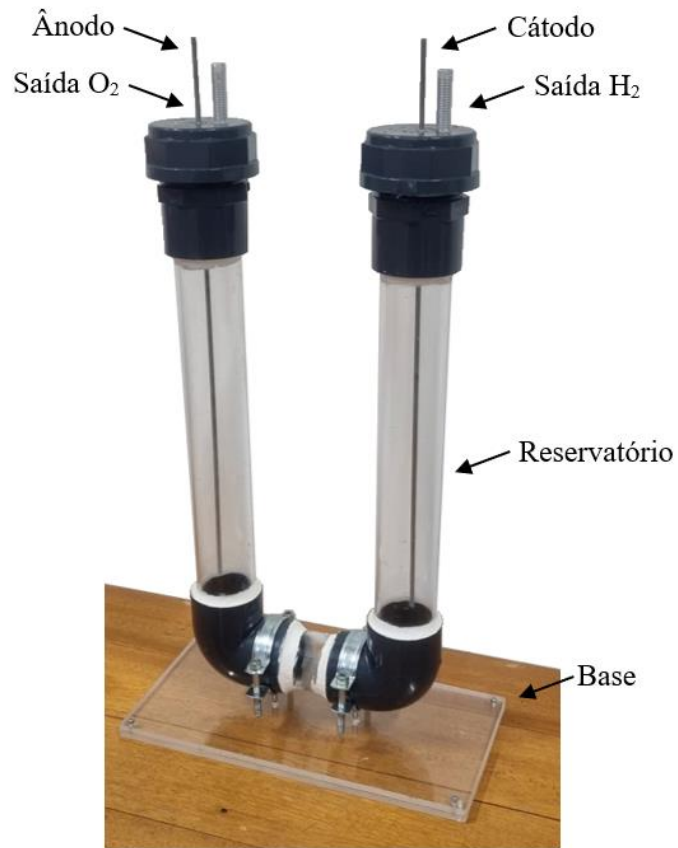


Figura 23 – Eletrolisador de escala laboratorial construído

### **Fonte de energia elétrica**

Para os ensaios realizados foi utilizada uma fonte de energia elétrica de corrente contínua da marca KEPCO Power Supply, modelo ATE 150-7M. A fonte disponibiliza uma potência máxima de 1000 W com regulação de corrente e tensão entre as faixas: 0-150 V, 0-7 A.



Figura 24 – Fonte de Energia elétrica - KEPCO Power Supply

## 4.2 Sistema de Armazenamento e Medição de Hidrogénio

De forma a quantificar o Hidrogénio produzido no eletrolisador foi concebido um sistema que permitisse a sua medição assim como o seu armazenamento.

Este sistema é composto por um balão volumétrico graduado de 100 ml, fixo por um suporte metálico dentro de um recipiente com água destilada. O balão é cheio com água e colocado de forma que o orifício de entrada esteja em contacto com a água do recipiente, conforme demonstrado na Figura 25.

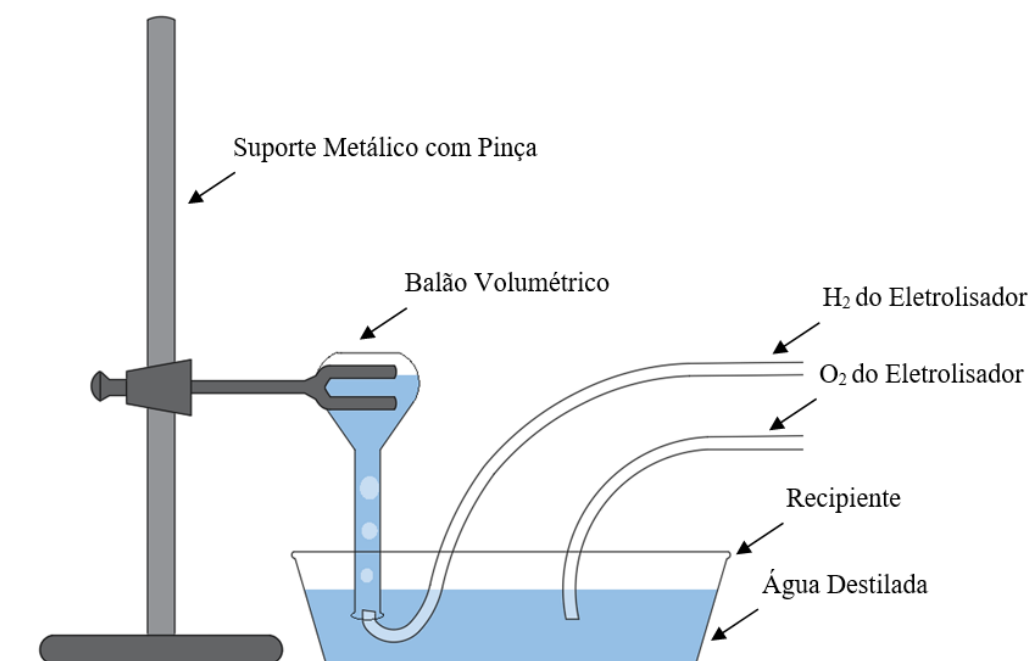


Figura 25 – Ilustração do Sistema de medição e armazenamento de Hidrogénio

O Hidrogénio produzido no eletrolisador é encaminhado através do tubo de borracha para o balão volumétrico, forçando a entrada neste. O volume de gás produzido é baseado na redução do volume de água dentro do balão volumétrico. O cálculo da taxa de produção é obtido dividindo o volume de Hidrogénio produzido pelo tempo do processo.

O Oxigénio é igualmente encaminhado por tubagem para o recipiente com água de forma a garantir que a pressão da reação existente no eletrolisador é a mesma, no entanto o Oxigénio produzido é libertado para a atmosfera, não sendo quantificado o volume produzido.

Este sistema foi possível uma vez que nas condições utilizadas, o Hidrogénio é insolúvel na água.



*Figura 26 – Sistema de medição e armazenamento de Hidrogénio*

### **4.3 Montagem e Procedimentos Experimentais**

O objetivo principal dos ensaios laboratoriais foi estudar o comportamento da eletrólise através dos métodos convencionais e de plasma. Desta forma, foram obtidos valores de tensão, temperatura, tempo e corrente para análise de dados e comparação com os valores obtidos através do modelo matemático.

Os equipamentos utilizados experimentalmente foram:

- Eletrolisador alcalino
- Sistema de armazenamento e medição de Hidrogénio
- Fonte de energia elétrica
- Termopar – TENMA 72-7930A
- Voltímetro – TENMA 72-7730
- Amperímetro – FLUKE 77 Multimeter

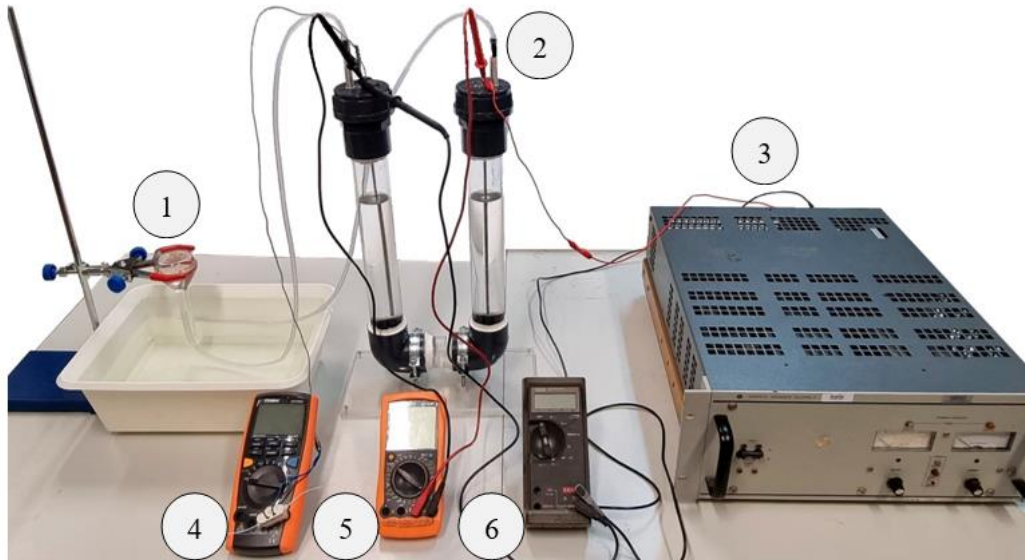


Figura 27 – Configuração Experimental, (1) – Sistema de armazenamento e medição de Hidrogénio, (2) – Eletrolisador, (3) – Fonte de energia elétrica, (4) – Termopar, (5) – Voltímetro, (6) – Amperímetro

Conforme representado na Figura 27 foram acopladas as tubagens do sistema de medição e armazenamento às saídas dos gases do eletrolisador. Os dois terminais da fonte de corrente contínua foram conectados aos eléctrodos através de garras crocodilo metálicas, sendo o terminal negativo ligado ao cátodo para produção de Hidrogénio e o terminal positivo ligado ao ânodo para produção de Oxigénio. Os valores de tensão e corrente foram regulados através de ajuste manual na fonte de energia.

Para medir a tensão e corrente elétrica foram utilizados um voltímetro e um amperímetro digital respetivamente. As garras do voltímetro foram ligadas aos eléctrodos, o polo positivo no ânodo e o polo negativo no cátodo, de forma a medir a diferença de potencial entre estes. Para a medição da corrente foi colocado um amperímetro em série no circuito elétrico. Para a medição da temperatura foi utilizado um termopar, inserido pelo orifício na tampa do Oxigénio estando este em contacto com o eletrólito.

Nos ensaios para produção de plasma para além do voltímetro e amperímetro digital foi utilizado um osciloscópio para a medir a tensão e corrente do sistema. Tal necessidade deveu-se à forte oscilação do valor de corrente pelo que para conseguir a medição do seu valor foi utilizado o valor médio dado pelo osciloscópio. Este permitiu também visualizar os gráficos de tensão e corrente no tempo.

De seguida são descritos os procedimentos experimentais para a produção de Hidrogénio através da eletrólise convencional e através de eletrólise de plasma.

### **Procedimento experimental - Eletrólise convencional:**

- Preparou-se a solução eletrolítica. Pesou-se 56,11 g de KOH (hidróxido de potássio) de modo a ter 1 mol de produto e diluiu-se num litro de água destilada, ficando com uma concentração de 1mol/l (5,61%).
- Introduziu-se o eletrólito no reservatório através da tampa.
- Conectou-se as tubagens do sistema de armazenamento e medição ao eletrolisador.
- Todas as junções foram seladas com fita teflon para evitar fugas de gases.
- Os elétrodos foram mergulhados 32 cm de forma a obter uma área total de contacto com o eletrólito de 80,93 cm<sup>2</sup>.
- Foram conectados os aparelhos de medida (voltímetro, amperímetro e termopar) ao eletrolisador.
- Conectou-se os terminais da fonte de energia aos elétrodos e ligou-se a fonte.
- Realizaram-se ensaios para diferentes valores de corrente e registou-se os valores de temperatura, corrente, tensão e tempo necessário para produzir 100 ml de Hidrogénio.
- O Hidrogénio é encaminhado para o sistema de armazenamento e medição e o Oxigénio é libertado para a atmosfera.

### **Procedimento experimental - Eletrólise de plasma:**

- Preparou-se a solução eletrolítica. Pesou-se 50,05 g de KOH (hidróxido de potássio) de modo a ter 0,9 mol de produto e diluiu-se num litro de água destilada, ficando com uma concentração de 0,9 mol/l (5,05%).
- Introduziu-se o eletrólito no reservatório através da tampa.
- Conectou-se as tubagens do sistema de armazenamento e medição ao eletrolisador.
- Todas as junções foram seladas com fita teflon para evitar fugas de gases.
- Os elétrodos foram mergulhados 1,5 cm de forma a obter uma área total de contacto com o eletrólito de 4,27 cm<sup>2</sup>.
- Foram conectados os aparelhos de medida (voltímetro, amperímetro, osciloscópio e termopar) ao eletrolisador.
- Conectou-se os terminais da fonte de energia aos elétrodos e ligou-se a fonte.
- Realizaram-se os ensaios para produzir 100 ml de Hidrogénio e registaram-se os valores de temperatura, corrente, tensão e tempo.
- O Hidrogénio é encaminhado para o sistema de armazenamento e medição e o Oxigénio é libertado para a atmosfera.

Na produção de Hidrogénio através deste método, foram adotados procedimentos de segurança complementares devido aos riscos associados ao plasma. Uma vez que este, pode atuar como fonte de ignição para a explosão do gás Hidrogénio, foi necessário garantir que dentro do reservatório, no momento de formação de plasma, a concentração de Hidrogénio era superior ao seu limite de explosividade. Nesse sentido, foi necessário iniciar a produção de Hidrogénio através de eletrólise convencional, sem plasma, até não existir outro gás para além de Hidrogénio no compartimento e nas tubagens do eletrolisador.

A incerteza dos valores obtidos experimentalmente, é a incerteza de medição associada aos aparelhos de medida conforme descritos na Tabela 2.

Grandeza	Aparelho	Incerteza
Tensão [V]	Voltímetro	0,01 V
Corrente [A]	Amperímetro	0,01 A
Temperatura [°C]	Termopar	0,01 °C
Tempo [s]	Cronómetro	0,1 s

*Tabela 2 – Incertezas associadas aos aparelhos de medida*

## Capítulo 5 – Resultados de Simulação e Experimentais

**Resumo:** No presente capítulo é efetuada a análise dos resultados dos ensaios experimentais de produção de Hidrogénio com a utilização de fonte de energia de corrente contínua através do método de eletrólise convencional e do método de eletrólise de plasma. São também analisados os resultados de simulação obtidos através do modelo matemático desenvolvido e comparados com os resultados da eletrólise convencional para validação do modelo. Nos resultados referentes ao método de eletrólise de plasma, é descrito o fenómeno da formação de plasma e analisada a evolução da tensão e corrente durante o processo. Posteriormente são comparados os dados obtidos do consumo energético e da eficiência de Faraday do processo face ao método de eletrólise convencional.

De forma a analisar o comportamento do eletrolisador contruído assim como os resultados obtidos através do modelo matemático desenvolvido foram realizados diversos ensaios experimentais.

Dada a variabilidade linear no tempo das grandezas medidas de tensão e temperatura, foram utilizados os seus valores médios nos resultados e para os cálculos efetuados.

Uma vez verificadas as instabilidades dos resultados obtidos para cada valor de corrente efetuaram-se três ensaios, sob as mesmas condições, de forma a aumentar a fiabilidade dos valores obtidos.

## 5.1 Resultados experimentais através de Eletrólise convencional

Inicialmente foi analisado o comportamento da tensão em função da corrente aplicada ao eletrolisador contruído. Para esta análise foram realizados vários ensaios experimentais para diferentes valores de corrente definidos.

Assim, os valores obtidos de corrente, tensão média e o respetivo cálculo dos desvios padrão, são apresentados na Tabela 3. Os ensaios experimentais foram realizados sob as seguintes condições, temperatura de 33 °C, concentração de 1 M de KOH e 1 atm de pressão.

Nº	I [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{V}$ [V]	$S_V$ [V]	$S_V$ [%]
1	24,71	14,25	0,15	1,0
2	37,07	22,83	0,23	1,0
3	49,43	28,73	0,22	0,8
4	61,78	35,78	0,11	0,3
5	74,14	40,66	1,56	3,8
6	86,50	44,95	3,00	6,7

Tabela 3 – Resultados experimentais de corrente, tensão média e respetivo cálculo dos desvios padrão

Na Figura 28 é apresentada a curva V-I obtida através dos valores de tensão e corrente registados nos 18 ensaios experimentais realizados com o eletrolisador contruído.

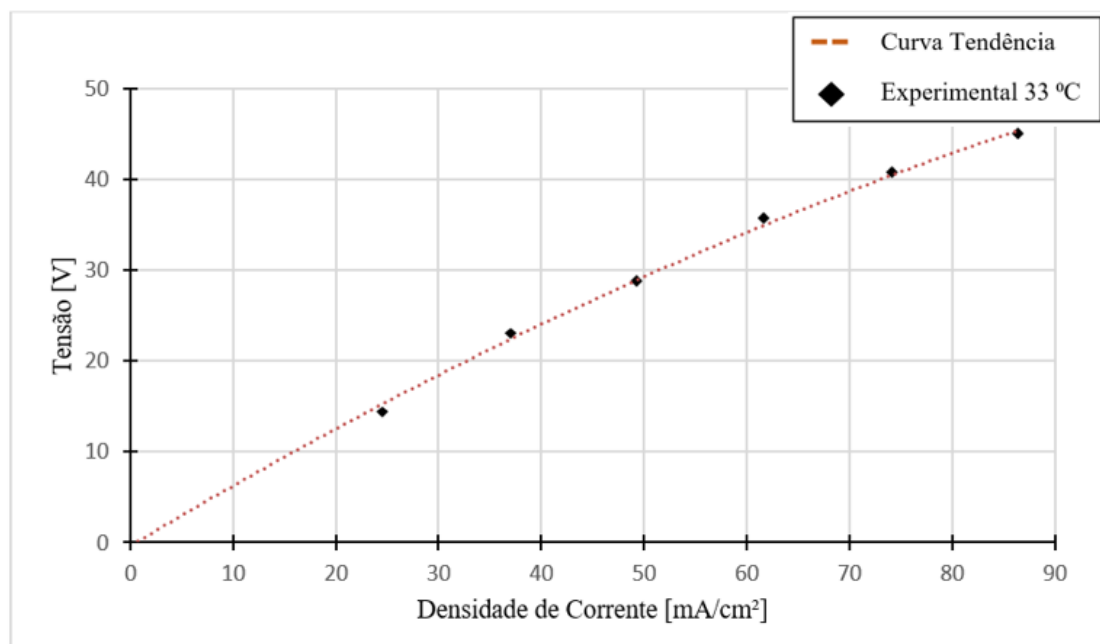


Figura 28 – Curva V-I do eletrolisador a 33°C, 1M de KOH, 1 atm

Pela análise da Figura 28 o valor de tensão no eletrolisador foi aumentando com o aumento de corrente entregue neste. O valor máximo registado nas condições definidas e com os parâmetros utilizados, tais como, a área dos elétrodos e a concentração do eletrólito, foi de 45 V – 86,5 mA/cm<sup>2</sup>.

Através da evolução da curva V-I obtida verifica-se que está em conformidade com a curva típica de um eletrolisador, conforme referido em 2.4.1. Este aumento de tensão é proveniente principalmente de sobretensões resultantes do processo eletroquímico e de perdas ôhmicas associadas ao eletrólito e aos elétrodos.

Na eletrólise, a quantidade de energia elétrica necessária para produção de determinada quantidade de Hidrogénio é um fator importante e que caracteriza o processo. De forma a calcular a eficiência do eletrolisador, comparando da quantidade de Hidrogénio produzido e a energia necessária para a sua obtenção, de acordo com a equação (3.1-13), foi registada a quantidade de gás produzido através de um balão volumétrico de 100 ml e registados os valores de corrente e tensão durante o tempo necessário para a sua produção.

Os valores médios da eficiência, calculados através dos resultados experimentais, e os respetivos desvios padrão, estão descritos na Tabela 4. As condições dos ensaios foram, uma temperatura de 33 °C, concentração de 1 M de KOH e 1 atm de pressão.

Nº	I [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\eta}$ [l/kWh]	$S_{\eta}$ [l/kWh]	$S_{\eta}$ [%]
1	24,71	38,25	4,46	11,7
2	37,07	21,39	2,19	10,3
3	49,43	22,67	2,19	9,7
4	61,78	16,10	0,91	5,7
5	74,14	13,39	0,69	5,1
6	86,50	12,40	0,68	5,5

Tabela 4 – Resultados experimentais de corrente, eficiência média e respetivo cálculo dos desvios padrão

Na Figura 29 é apresentada a eficiência do eletrolisador em função da corrente aplicada, esta foi calculada através dos valores experimentais de 18 ensaios com o eletrolisador construído.

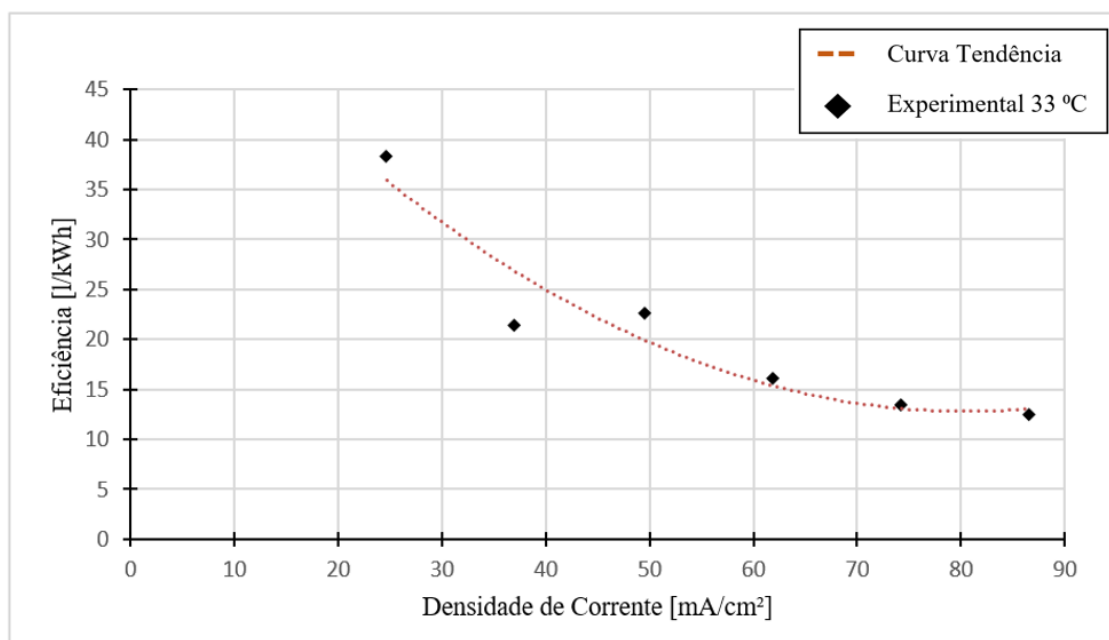


Figura 29 – Eficiência do eletrolisador em função da corrente aplicada a 33°C, 1M de KOH, 1 atm

Através da análise gráfica da Figura 29, demonstra-se que a eficiência decresce com o aumento dos valores de corrente. Tais resultados, são justificados pela proporcionalidade direta entre as perdas por efeito de Joule e a corrente fornecida, ou seja, para valores de corrente elevadas, maiores são as perdas por efeito de Joule, logo, maior é a energia que não é utilizada na reação química.

De acordo com os resultados experimentais, foi obtido no eletrolisador utilizado um rendimento máximo de 38,25 l/kWh a 24,71 mA/cm<sup>2</sup> – 14,25 V.

## 5.2 Resultados de simulação e validação do modelo matemático

A validação do modelo matemático é essencial para garantir que os resultados da simulação do eletrolisador são representativos do processo real da eletrólise alcalina. Esta validação será feita com os dados experimentais obtidos no eletrolisador construído em laboratório, conforme descrito no capítulo 4.

Assim inicialmente, foi analisado o comportamento da tensão em função da variação de temperatura do eletrolisador no processo de eletrólise. Para esta análise foram realizados vários ensaios experimentais onde foram produzidos 100 ml de Hidrogénio sob as mesmas condições de funcionamento e registados os valores de tensão e temperatura. Para os ensaios experimentais foram definidos o valor de corrente 2 A, concentração de 1 M de KOH e 1 atm de pressão.

Na Figura 30 são demonstrados os dados de tensão e temperatura obtidos experimentalmente e os dados produzidos pelo modelo para iguais condições de funcionamento.

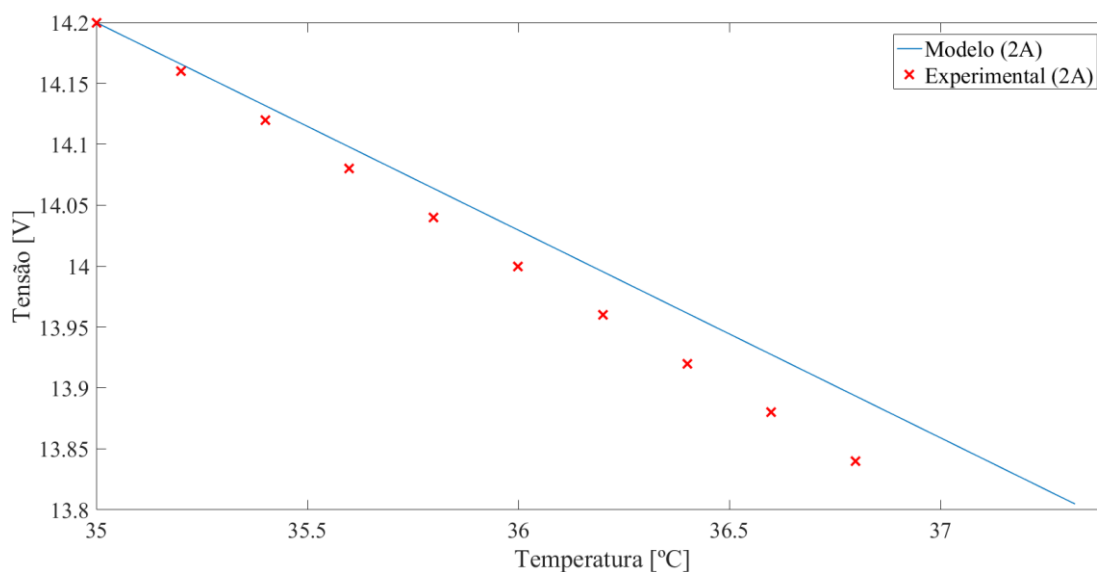


Figura 30 – Evolução da tensão em função da temperatura durante o processo de eletrólise a 2 A, 1M de KOH, 1 atm

Através da análise gráfica, a tensão de operação diminui com o aumento de temperatura, pois aumenta a condutividade do eletrólito, e assim diminui a resistência total do sistema, refletindo melhorias significativas na eficiência para temperaturas mais elevadas.

De forma a analisar a validade do modelo matemático desenvolvido foram calculados os desvios, ponto a ponto, relativamente aos resultados experimentais, conforme descrito na Tabela 5.

Corrente [A]	$\Delta V_{max}$ [%]	$\overline{\Delta V}$ [%]
2	0,35	0,18

Tabela 5 – Desvio máximo e médio de tensão entre os valores obtidos experimentalmente e o modelo matemático

O desvio máximo dos valores do modelo em relação aos valores experimentais é de 0,35%, e o valor médio dos desvios é de 0,18%, o que demonstra que o modelo representa com precisão a variação da tensão em função da temperatura no processo.

A análise da taxa de produção de Hidrogénio é um parâmetro vital para determinar a eficiência do eletrolisador. Como tal, foram realizados vários ensaios experimentais para diferentes valores de corrente definidos, e registadas as taxas de produção de Hidrogénio.

Assim, os valores obtidos de corrente, taxa de produção média e o respetivo cálculo dos desvios padrão, estão descritos na Tabela 6. Os ensaios experimentais decorreram a uma temperatura de 33 °C, concentração de 1 M de KOH e 1 atm de pressão.

Nº	I [A]	$\overline{H_2}$ [ml/s]	$S_{H_2}$ [ml/s]	$S_{H_2}$ [%]
1	2	0,30	0,04	12,4
2	3	0,41	0,04	9,2
3	4	0,72	0,07	9,1
4	5	0,80	0,12	15,3
5	6	0,91	0,06	6,5
6	7	1,08	0,02	2,2

Tabela 6 – Resultados experimentais de corrente, taxa de produção de Hidrogénio média e respetivo cálculo dos desvios padrão

Na Figura 31 é apresentada a taxa de produção de Hidrogénio em função da corrente aplicada, esta foi calculada através dos valores experimentais de 18 ensaios com o eletrolisador contruído.

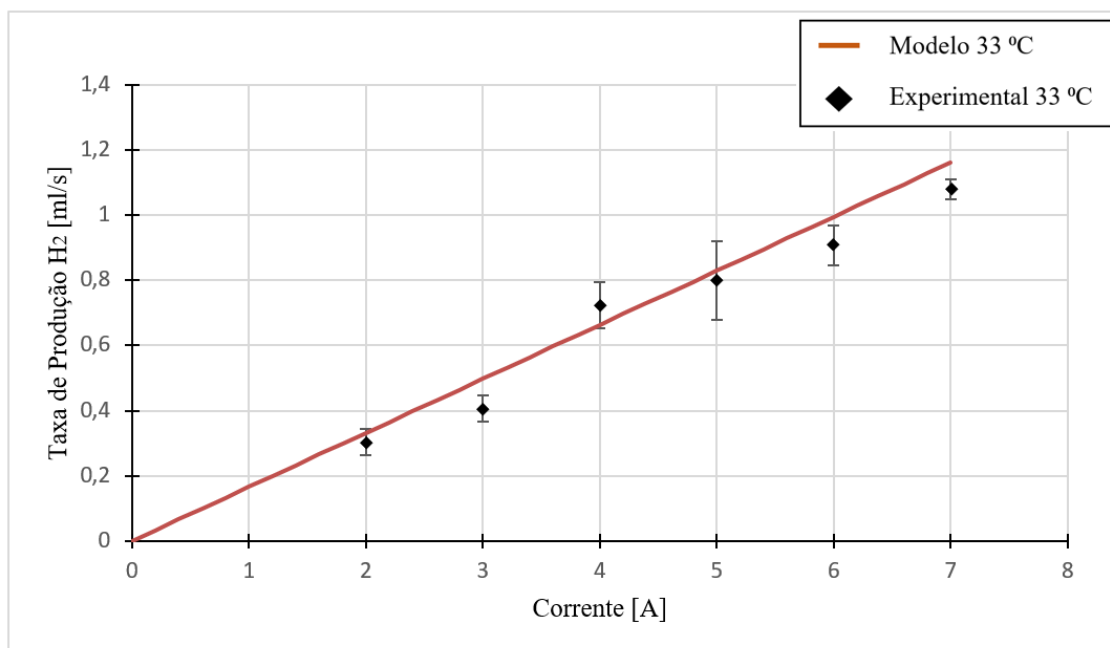


Figura 31 – Taxa de produção de Hidrogénio em função da corrente aplicada a 33°C, 1M de KOH, 1 atm

Através da Figura 31 é demonstrado que quanto maior é a corrente elétrica aplicada, maior é a taxa de produção de Hidrogénio, ou seja, estes dois parâmetros são diretamente proporcionais, conforme esperado através da lei de Faraday. Quanto maior é o declive da curva, maior é o rendimento do eletrolisador, ou seja, a taxa produção é maior para valores de corrente inferiores. Através de correntes mais elevadas, a energia contida nos eletrões é maior, portanto, a frequência de transferência aumenta, e assim o processo eletroquímico é acelerado.

Os resultados obtidos estão em concordância com os resultados do estudo realizado por Jumiati (2013). Este refere, nos seus estudos, que quanto maior é a corrente elétrica fornecida, maior e mais rápida é a formação de gás [35].

De forma a analisar a validade do modelo matemático desenvolvido foram calculados os desvios, ponto a ponto relativamente os resultados experimentais, conforme descrito na Tabela 7.

Temperatura [°C]	$\Delta H_{2max}$ [%]	$\overline{\Delta H_2}$ [%]
33	12,9	6,1

Tabela 7 – Desvio máximo e médio da taxa de produção de Hidrogénio entre os valores obtidos experimentalmente e o modelo matemático

O desvio máximo do modelo é de 12,9%, e o valor médio dos desvios é de 6,1%, o que demonstra que o modelo representa com precisão a variação da taxa de produção de Hidrogénio em função do valor de corrente.

## **5.3 Resultados experimentais através de Eletrólise de plasma**

Com o objetivo de conseguir a produção de Hidrogénio através da eletrólise de plasma foram realizados diversos ensaios tendo alcançado a sua produção com sucesso.

### **5.3.1 Formação de Plasma**

O Processo da formação de plasma é inicializado pelo processo de eletrólise convencional com produção de Hidrogénio no cátodo e Oxigénio no ânodo. Ao ocorrer a eletrólise convencional é visível a produção de bolhas do gás Hidrogénio em torno do elétrodo do cátodo.

Ao elevar a tensão até aos 130 V registou-se um aumento proporcional de corrente e um aumento da quantidade de bolhas formadas, o que faz com que a condutividade da solução diminua e a resistência da solução aumente. A grande quantidade de bolhas de gás Hidrogénio existentes em redor do cátodo, força os eletrões a passar pelas mesmas, ionizando o gás Hidrogénio, em direção ao ânodo sem passar pelos iões da solução, provocando o fenómeno de eletrólise de plasma, conforme demonstrado na Figura 32. O plasma registado ocorreu a uma tensão de 125 V com solução de KOH de 0,9 M a uma temperatura de 75 °C.

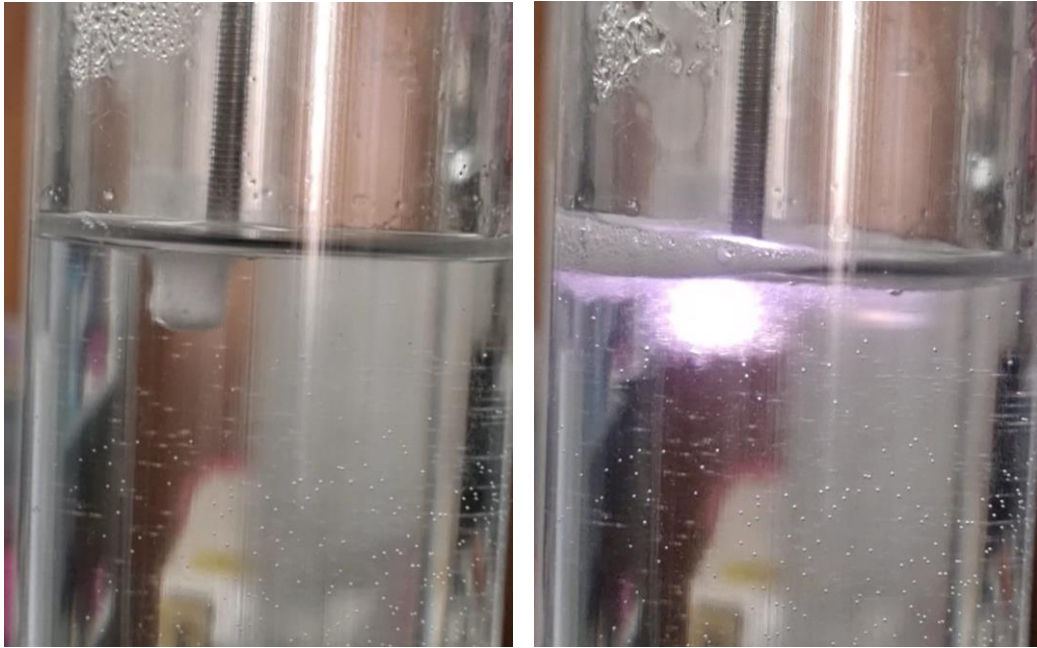


Figura 32 – À esquerda, processo de eletrólise convencional com produção de bolhas. À direita, processo de eletrólise de plasma com a visível formação do plasma

Através da Figura 33 é possível analisar a variação da corrente e tensão ao longo do tempo e identificar o início da produção de plasma.

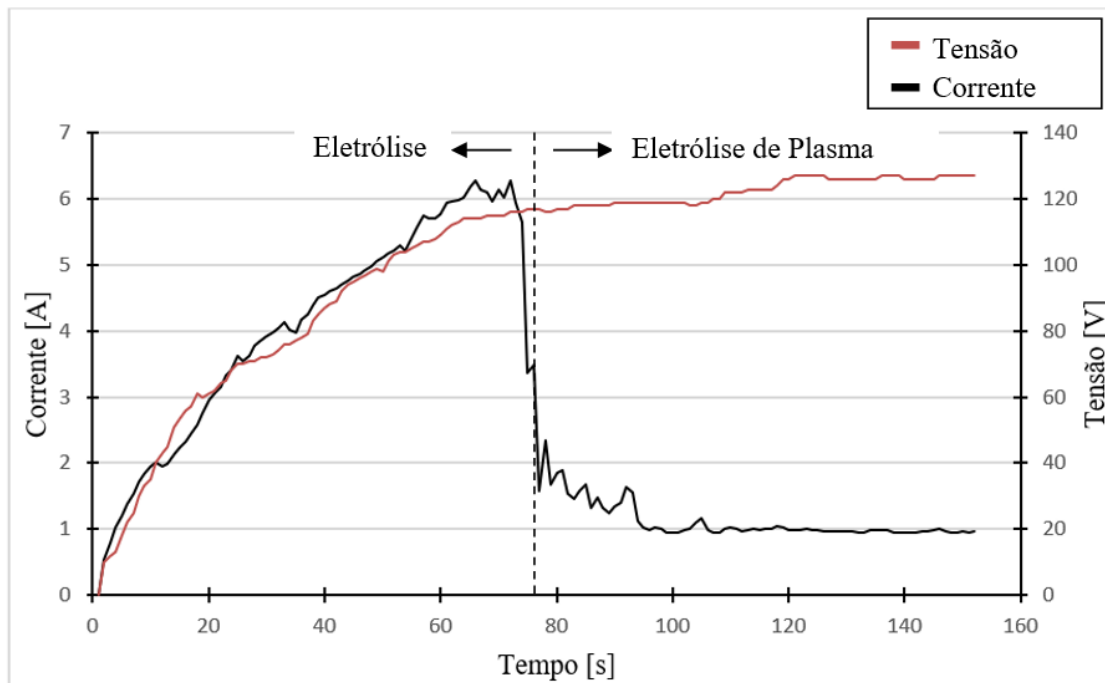


Figura 33 – Comportamento da corrente e tensão ao longo do tempo no processo de eletrólise de plasma

Inicialmente, nos primeiros 75 segundos foi elevada a tensão e verificou-se um aumento de corrente, ou seja, a transferência de elétrons ocorre através do eletrólito num processo de eletrólise convencional. Ao iniciar a produção de plasma é verificada a diminuição de corrente, mantendo a taxa de produção de Hidrogénio.

De salientar que a corrente no início da produção de plasma, é flutuante, isto acontece porque a transferência de elétrons está a ocorrer na solução aquosa (eletrólise convencional) e através da ionização do gás Hidrogénio (eletrólise de plasma). À medida que a eletrólise ocorre apenas através de plasma a corrente estabiliza num valor cerca de 1 A.

Quando a eletrólise de plasma é atingida, a corrente elétrica diminui, mas a taxa de produção de Hidrogénio não diminui proporcionalmente conforme observado na eletrólise convencional de acordo com a lei de Faraday.

### **5.3.2 Comparação dos métodos de Eletrólise**

#### **Rendimento de Faraday**

O rendimento de Faraday é a razão entre o volume de Hidrogénio produzido e o volume de Hidrogénio esperado obter tendo em conta a Lei de Faraday para a eletrólise convencional.

$$\eta_{Faraday} = \frac{Vol_{H_2(real)}}{Vol_{H_2(teórico)}} \quad (5.3-1)$$

Para esta análise foram realizados vários ensaios experimentais para diferentes valores de corrente definidos. Os valores obtidos através dos dois métodos de produção, estão descritos na Tabela 8. Em termos de resultados para o métodos de eletrólise de plasma apenas foram considerados os dados obtidos após a formação do plasma.

Nº	Tensão [V]	Corrente [A]	Tempo [s]	$Vol_{H_2}(E)$ [ml]	$Vol_{H_2}(T)$ [ml]	$\eta_{Faraday}$ [%]
<b>Convencional</b>						
1	14,4	2	322	100	84,1	119
2	14,3	2	290	100	75,9	132
3	14,0	2	394	100	103,4	97
4	22,5	3	219	100	84,9	118
5	23,0	3	252	100	97,8	102
6	23,0	3	273	100	105,9	94
7	28,5	4	123	100	64,1	156
8	28,6	4	143	100	74,4	134
9	29,1	4	152	100	78,8	127
10	36,0	5	135	100	87,7	114
11	35,7	5	122	100	79,2	126
12	35,7	5	119	100	77,2	129
13	38,5	6	114	100	90,6	110
14	42,2	6	101	100	78,7	127
15	41,2	6	117	100	91,3	110
16	40,7	7	95	100	88,4	113
17	46,5	7	90	100	82,1	122
18	47,6	7	93	100	84,9	118
<b>Plasma</b>						
1	128,5	1,0	79	100	12,1	827,3
2	124,5	1,0	61	100	9,2	1039,9
3	130,3	1,2	46	100	8,6	1168,8

Tabela 8 – Resultados experimentais de corrente, tensão, tempo decorrido, valores de Hidrogénio produzido teóricos e experimentais e respetivo cálculo do rendimento de Faraday

Através da análise da Tabela 8 é possível verificar que o rendimento de Faraday para os ensaios experimentais realizados através da eletrólise convencional são próximos do valor esperado teoricamente com uma desvio médio de 19%. Já através da eletrólise de plasma este valor foi superado em 1168,75%, a 130,3 V – 1,2 A.

Estes resultados significam que através da eletrólise de plasma consegue-se produzir a mesma quantidade de Hidrogénio com valores de corrente inferiores aos registados através da eletrólise convencional.

De seguida, é analisada a energia despendida no processo.

### **Energia**

A fim de comparar a energia despendida em ambos os métodos para a produção de igual quantidade de Hidrogénio foram utilizados os valores de tensão, corrente e tempo obtidos através dos resultados experimentais da Tabela 8.

Na Figura 34 são comparados os valores de energia gastos em ambos os métodos de produção para produção de 1 l de Hidrogénio.

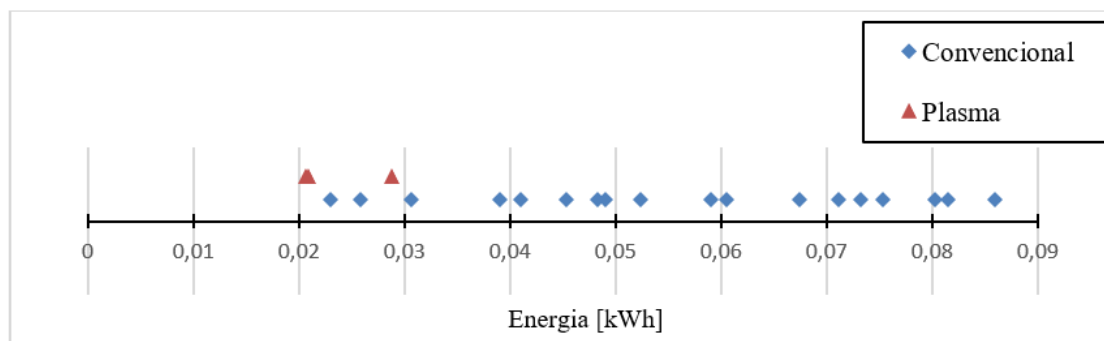


Figura 34 – Comparação da energia necessária para a produção de 1 l de Hidrogénio através do método convencional e do método de plasma

Através da Figura 34 verificamos que com a eletrólise de plasma é possível obter um menor consumo energético [kWh] para a mesma produção de Hidrogénio, no entanto é necessário ter uma maior potência disponível, pois são necessários maiores valores de tensão. Ou seja, pelos resultados obtidos através da eletrólise de plasma verifica-se que é possível aumentar a taxa de produção de Hidrogénio e reduzir o consumo energético, face aos resultados obtidos através da eletrólise convencional.

Por exemplo, comparando os dois melhores valores obtidos de ambos os métodos, temos um consumo de 0,020 kWh/l e uma taxa de produção de 2,17 ml/s para a eletrólise de plasma, face a um consumo de 0,023 kWh/l e uma taxa de produção de 0,31 ml/s para a eletrólise convencional.

## 5.4 Análise de Resultados e comparação com outros autores

Conforme referido anteriormente, o rendimento de Faraday obtido através dos ensaios experimentais pelo método de eletrólise de plasma excedeu os valores teóricos esperados, com valores de 1168,75%, a 130,3 V – 1,2 A. De igual forma, outros autores nos seus ensaios verificaram esse excesso de rendimento.

Tadahiko Mizuno no seu trabalho utilizou um eletrolisador feito de vidro com 1 l de capacidade, eléctrodos de tungsténio com 1,5 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento e um eletrólito de carbonato de potássio com concentrações de 2 M. Este produziu Hidrogénio através de eletrólise de plasma com rendimentos de 800% a 120 V – 1 A. Concluiu ainda que o excesso

de Hidrogénio produzido através da eletrólise de plasma foi presumivelmente originado por termólise [33].

Yan Zong-cheng e os seus colegas também investigaram a produção de Hidrogénio através de eletrólise de plasma a partir da água. O eletrolisador construído com uma capacidade de 1 l, elétrodos de tungsténio de 5 mm de diâmetro e 2 cm de comprimento foi testado com vários eletrólitos, hidróxido de potássio, carbonato de sódio e ácido sulfúrico. Nos resultados obtidos nos seus ensaios experimentais foi conseguido um rendimento de 1697% a 550 V – 0,8 A [29].

Nelson Saksono nos seus trabalhos exploratórios de produção de Hidrogénio através de eletrólise de plasma estudou a formação de plasma no cátodo submerso e a influência da concentração de hidróxido de potássio, KOH, no eletrólito. O mesmo verificou que é possível um rendimento de 1660% a 200 V – 2,4 A [34].

Conforme verificado, os resultados experimentais obtidos pelos vários autores são consistentes na confirmação de um elevado rendimento através do método de eletrólise de plasma.

Foi também comparado o consumo energético para produção de Hidrogénio através dos dois métodos de produção e verificado que no método de plasma é possível obter consumos inferiores face ao método tradicional. O melhor valor obtido nos resultados do presente trabalho foi de 0,02 kWh/l. Iguais comparações foram também realizadas por Yan Zong-cheng [29] com consumos de 0,03 kWh/l, e Nelson Saksono [34] com 0,12 kWh/l. Ambos conseguiram consumos inferiores face ao método tradicional.



## Capítulo 6 – Conclusões

**Resumo:** Neste capítulo apresentam-se as conclusões no âmbito da presente dissertação assim como, algumas possibilidades de trabalhos futuros na área estudada.

## 6.1 Conclusões

O principal objetivo deste trabalho exploratório foi o estudo da produção de Hidrogénio através dos métodos de eletrólise convencional e eletrolise de plasma. Através deste estudo pretendia-se entender os fenómenos associados ao processo de forma a maximizar a eficiência de produção.

Com esse objetivo, projetou-se e construiu-se um eletrolisador e um sistema de armazenamento e medição de Hidrogénio, no qual foi possível a realização de ensaios experimentais para a produção deste gás. Os materiais escolhidos e utilizados provaram ser eficazes no pretendido, demonstrando baixos níveis de corrosão e uma boa estabilidade nas reações eletroquímicas. O reservatório dimensionado garantiu a pureza do Hidrogénio produzido impedindo que este se misturasse com o Oxigénio. O sistema de armazenamento e medição de Hidrogénio garantiu as condições de segurança necessárias no tratamento deste gás e eficácia na obtenção de valores experimentais.

Desenvolveu-se também empiricamente um modelo matemático, de forma a simular o processo de eletrólise convencional. Na sua conceção utilizou-se conceitos físicos e químicos associados ao processo. Foram comparados os resultados obtidos experimentalmente com os resultados obtidos do modelo. Nessa comparação analisou-se o comportamento da tensão em função temperatura com desvios médios de 0,18% e da taxa de produção de Hidrogénio em função da corrente com desvios médios de 6,1%. Assim conclui-se que o modelo é validado através dos ensaios experimentais, representando o processo real com bastante precisão.

Na análise da tensão em função da temperatura, os resultados demonstraram que a energia elétrica necessária para a eletrólise diminui com o aumento de temperatura, refletindo assim melhorias significativas na eficiência do processo para temperaturas mais elevadas.

Verificou-se também que com o aumento da potência entregue ao sistema, a taxa de produção de Hidrogénio é maior, no entanto, a eficiência é menor, ou seja, maiores são as perdas por efeito de Joule. Conclui-se assim, que o ideal serão condições de operação com valores baixos de tensão, perto da tensão reversível, e correntes elevadas, de forma a maximizar a produção de Hidrogénio com baixos consumos energéticos.

Através dos resultados da eletrólise convencional, foi analisado o comportamento da tensão em função da corrente e obtida a curva característica V-I. Nesta verificou-se que a tensão aumenta em função do aumento da corrente, tendo registado a 33 °C, 1 M de KOH e 1 atm, um valor máximo de 45 V a 7 A. Concluiu-se ainda que este aumento de tensão é devido principalmente a sobretensões e perdas óhmicas associadas ao eletrólito e aos elétrodos.

Nos ensaios experimentais com o método de plasma, foi possível produzir Hidrogénio. Observou-se a formação de plasma com a aplicação de tensão de 125 V a uma temperatura de 75 °C. Analisou-se o comportamento da tensão e corrente e verificou-se que os valores de corrente quando iniciado o processo diminuem, mantendo a mesma taxa de produção de Hidrogénio. Desta forma, é superado o rendimento de Faraday onde a quantidade teórica de Hidrogénio produzido a partir da carga elétrica fornecida é ultrapassado. Através dos resultados obtidos foi possível exceder este rendimento em 1168,75%, a 130,3 V – 1,2 A.

Comparou-se, sob as mesmas condições, a energia despendida em ambos os métodos para a produção de igual quantidade de Hidrogénio e os resultados demonstraram que através do método de plasma a energia despendida é menor. Assim, de acordo com os objetivos propostos, sustentado nos ensaios realizados e tendo em conta os parâmetros utilizados, conclui-se que é possível reduzir o consumo energético através do método de eletrolise de plasma.

## 6.2 Perspetivas Futuras

No seguimento do trabalho desenvolvido, é possível prosseguir o estudo de melhorias de eficiência do processo de eletrólise através do eletrolisador construído.

- O estudo exploratório do uso de potência pulsada para produção de plasma.
- A otimização do eletrolisador construído, utilizando diferentes materiais para o eletrodo e diferentes soluções eletrolíticas.
- Analisar a influência da concentração do eletrólito, e da distância entre eletrodos.

## Bibliografia

- [1] Florinda Martins, Carlos Felgueiras, Miroslava Smitkova, “Analysis of Fossil Fuel Energy Consumption and Environmental Impacts in European Countries,” 2019.
- [2] Comissão Europeia Bruxelas, “Pacto Ecológico Europeu,” 2019.
- [3] Sergii Bepalko, “Recent Advances in Hydrogen Generation by Contact Glow Discharge Electrolysis : Review,” 2014.
- [4] John H. Chaffin, “Hydrogen Production by Plasma Electrolysis,” 2006.
- [5] Craig A. Grimes, “Light, Water, Hydrogen - The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis,” p. 13, 2007.
- [6] Krishnan Rajeshwar, “Solar Hydrogen Generation - Toward a Renewable Energy Future,” 2007.
- [7] Fernando Miguel S. M. dos Santos, “O Combustível Hidrogénio”.
- [8] Paula Costa, “Armazenamento e Transporte de Hidrogénio - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa,” 2014.
- [9] D. Pletcher and X. Li, “Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen,” 2011.
- [10] Trygve Riis and Elisabet F. Hagen, “Hydrogen Production and Storage R&D: Priorities and gaps,” 2006.
- [11] J. D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, “An overview of hydrogen production technologies,” 2009.
- [12] Pavlos Nikolaidis, “A comparative overview of hydrogen production processes,” 2015.
- [13] Oystein Ulleberg, “Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach,” 2003.
- [14] C E Rustana, Sunaryo, “The Effect of Voltage and Electrode Types on Hydrogen Production from The Seawater Electrolysis Process,” 2019.
- [15] A. Godula-Jopek e D. Stolten, “Hydrogen Production by Electrolysis,” 2015.

- [16] Kai Zeng, Dongke Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications," 2009.
- [17] A. Ursua, L. M. Gandia, and P. Sanchis, "Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends," 2012.
- [18] J. Brauns and T. Turek, "Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: A Review," 2020.
- [19] A. Ursúa, E. L. Barrios e J. Pascual, "Integration of commercial alkaline water electrolyzers with renewable energies: Limitations and improvements," 2016.
- [20] P. Trinke, P. Haug, J. Brauns, B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach e T. Turek, "Hydrogen Crossover in PEM and Alkaline Water Electrolysis: Mechanisms, Direct Comparison and Mitigation Strategies," 2018.
- [21] Basma ABBAS Abdulmajeed, "Wastewater Treatment Using Successive Electrochemical Approaches," 2018.
- [22] M. H. Sellami e K. Loudiyi, "Electrolytes behavior during hydrogen production by solar energy," 2017.
- [23] Md Mamoon Rashid, Mohammed K. Al Mesfer, Hamid Naseem, Mohd Danish, "Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis," 2015.
- [24] Average prices for nickel worldwide 2014 to 2025, "<https://www.statista.com/statistics/675880/average-prices-nickel-worldwide>," [Online]. [Acedido em 12 2022].
- [25] Average prices for platinum worldwide from 2014 to 2025, "<https://www.statista.com/statistics/675905/average-prices-platinum-worldwide>," [Online]. [Acedido em 12 2022].
- [26] D. E. Hall, "Electrodes for Alkaline Water Electrolysis," 1981.
- [27] D. E. Hall, "Ni(OH)<sub>2</sub>-Impregnated Anodes for Alkaline Water Electrolysis," 1983.
- [28] S. M. Jasem and A. C. C. Tseung, "A Potentiostatic Pulse Study of Oxygen Evolution on Teflon-Bonded Nickel-Cobalt Oxide Electrodes," 1979.
- [29] Zongcheng Yan, "Experimental Study of Plasma Under-Liquid Electrolysis in Hydrogen

Generation,” 2006.

[30] Susanta K. Sen Gupta, “Contact Glow Discharge Electrolysis: A Novel Tool for Manifold Applications,” 2017.

[31] Zongcheng Yan, “Hydrogen generation by glow discharge plasma electrolysis of ethanol solutions,” 2008.

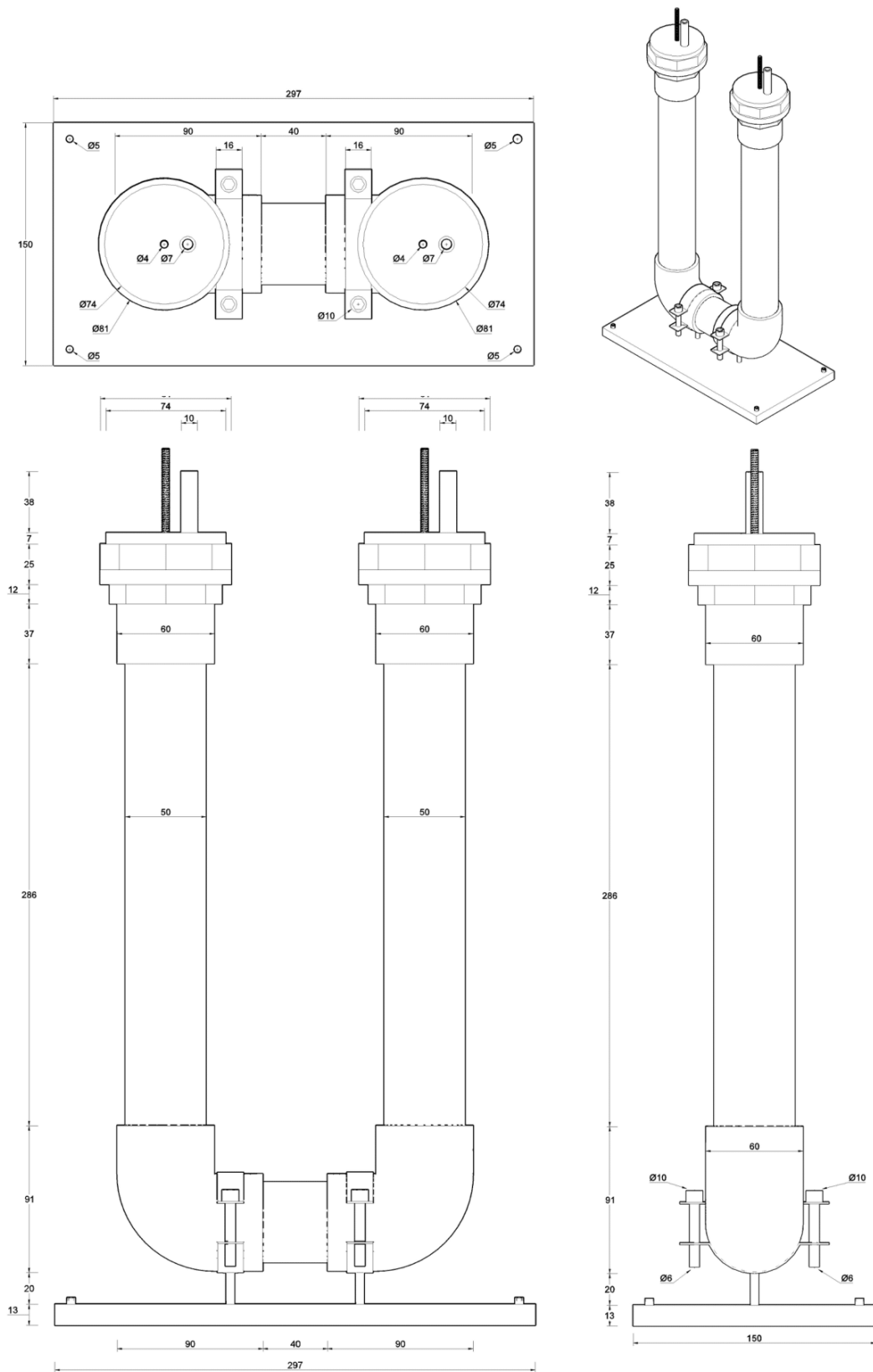
[32] Gao Jinzhang, “Analysis of Energetic Species Caused by Contact Glow Discharge Electrolysis in Aqueous Solution,” 2008.

[33] Tadahiko Mizuno, Tadashi Akimoto, Tadayoshi Ohmori, “Confirmation of anomalous hydrogen generation by plasma electrolysis,” 2004.

[34] Nelson Saksono, “Hydrogen Production Using Non-Thermal Plasma Electrolysis in KOH solution,” 2011.

[35] Jumiati, Sampurno, “Jurnal POSITRON, Vol. III, No. 1,” 2013.

# Apêndice A – Dimensões do Eletrolisador



# Apêndice B – Tabela de resultados obtidos experimentalmente – Eletrólise Convencional

	Tensão [V]		Corrente [A]		Temperatura [°C]		Tempo [s]	Densidade de Corrente [mA/cm <sup>2</sup> ]	Volume de gás produzido [l]	Rendimento de Faraday [%]	Taxa de Produção de Hidrogênio [L/h]	Energia [kWh]	Consumo energético vs Produção [kWh/L]
1º ensaio (2 A)	início	14,6	Média	2	Média	33,3	Média	24,71	0,1	119,0	0,00031	0,0026	0,026
	fim	14,2	14,4	2	35	34,15							
2º ensaio (2 A)	início	14,6	Média	2	Média	34	Média	24,71	0,1	131,7	0,00034	0,0023	0,023
	fim	14	14,3	2	36	35							
3º ensaio (2 A)	início	14,2	Média	2	Média	35	Média	24,71	0,1	96,7	0,00025	0,0031	0,031
	fim	13,9	14,05	2	36,5	35,75							
4º ensaio (3 A)	início	22,9	Média	3	Média	30	Média	37,07	0,1	117,8	0,00046	0,0041	0,041
	fim	22,1	22,5	3	32,3	31,15							
5º ensaio (3 A)	início	23,4	Média	3	Média	30	Média	37,07	0,1	102,3	0,00040	0,0048	0,048
	fim	22,6	23	3	32,8	31,4							
6º ensaio (3 A)	início	23,5	Média	3	Média	30	Média	37,07	0,1	94,4	0,00037	0,0052	0,052
	fim	22,5	23	3	32,8	31,4							
7º ensaio (4 A)	início	29,2	Média	4	Média	31,6	Média	49,43	0,1	156,0	0,00081	0,0039	0,039
	fim	27,9	28,55	4	35,7	33,65							
8º ensaio (4 A)	início	29,2	Média	4	Média	31,6	Média	49,43	0,1	134,4	0,00070	0,0045	0,045
	fim	28	28,6	4	34,8	33,2							
9º ensaio (4 A)	início	30,2	Média	4	Média	30,1	Média	49,43	0,1	126,9	0,00066	0,0049	0,049
	fim	27,9	29,05	4	34	32,05							
10º ensaio (5 A)	início	36,9	Média	5	Média	30,1	Média	61,78	0,1	114,0	0,00074	0,0067	0,067
	fim	35	35,95	5	35,3	32,7							
11º ensaio (5 A)	início	36,2	Média	5	Média	30	Média	61,78	0,1	126,3	0,00082	0,0060	0,060
	fim	35,2	35,7	5	35	32,5							
12º ensaio (5 A)	início	35,9	Média	5	Média	30,1	Média	61,78	0,1	129,5	0,00084	0,0059	0,059
	fim	35,5	35,7	5	34,9	32,5							
13º ensaio (6 A)	início	39	Média	6	Média	34	Média	74,14	0,1	110,3	0,00088	0,0073	0,073
	fim	38,1	38,55	6	43,6	38,8							
14º ensaio (6 A)	início	44,5	Média	6	Média	30	Média	74,14	0,1	127,1	0,00099	0,0071	0,071
	fim	40	42,25	6	35	32,5							
15º ensaio (6 A)	início	42,8	Média	6	Média	30	Média	74,14	0,1	109,6	0,00085	0,0080	0,080
	fim	39,6	41,2	6	36	33							
16º ensaio (7 A)	início	43	Média	7	Média	36,7	Média	86,50	0,1	113,1	0,00105	0,0075	0,075
	fim	38,5	40,75	7	43	39,85							
17º ensaio (7 A)	início	47,5	Média	7	Média	30	Média	86,50	0,1	121,8	0,00111	0,0081	0,081
	fim	45,6	46,55	7	37,5	33,75							
18º ensaio (7 A)	início	49,3	Média	7	Média	30	Média	86,50	0,1	117,8	0,00108	0,0086	0,086
	fim	45,8	47,55	7	37,5	33,75							

## Apêndice C – Tabela de resultados obtidos experimentalmente – Eletrólise Plasma

	Tensão [V]	Corrente [A]	Temperatura [°C]	Tempo [s]	Densidade de Corrente [mA/cm <sup>2</sup> ]	Volume de gás produzido [l]	Rendimento de Faraday [%]	Taxa de Produção de Hidrogênio [l/s]	Energia [kWh]	Consumo energético vs Produção [kWh/l]
1º ensaio (1 A)	128,5	1,02	80	79	238,73	0,1	827,3	0,00127	0,0029	0,029
2º ensaio (1 A)	124,5	1,01	80	61	236,39	0,1	1039,9	0,00164	0,0021	0,021
3º ensaio (1 A)	130,3	1,24	80	46	290,22	0,1	1168,8	0,00217	0,0021	0,021