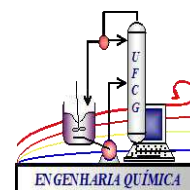




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA EM ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE FONTES RENOVÁVEIS DE ENERGIA - LABFREN

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO DE UM ELETROLISADOR BIPOLAR ALCALINO VISANDO A PRODUÇÃO DE H₂

Aécio Barbosa Sousa

Campina Grande – PB
Agosto - 2013

Aécio Barbosa Sousa

**ESTUDO DE UM ELETROLISADOR BIPOLAR ALCALINO
VISANDO A PRODUÇÃO DE H₂**

Tese de doutorado apresentada ao Programa do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de doutor.

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAEQ/ CCT/ UFCG)
Prof. Dr. Hervé Michel Laborde (UAEQ/ CCT/ UFCG)

Campina Grande - PB

Agosto – 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S725e

Sousa, Aécio Barbosa.

Estudo de um eletrolisador bipolar alcalino visando a produção de H₂ /
Italo Roger Ferreira Moreno Pinheiro da Silva. -- 2013.

118 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de
Campina Grande, Centro de Ciências e tecnologia.

"Orientação: Prof^o. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Prof. Dr.
Hervé Michel Laborde".

Referências.

1. Hidrogênio. 2. Vetor Energético. 3. Eletrólise. I. Rodrigues, Meiry
Gláucia Freire. II. Laborde, Hervé Michel. III. Título.

CDU 542.71:546.11(043)

Aécio Barbosa Sousa

**ESTUDO DE UM ELETROLISADOR BIPOLAR ALCALINO VISANDO
A PRODUÇÃO DE H₂**

TESE DE DOUTORADO aprovada em ____/ ____/ _____, pela banca
examinadora:

Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora
(UAEQ/UFCG)

Prof. Dr. Hervé Michel Laborde
Orientador
(UAEQ/UFCG)

Prof^a. Dr^a. Marta Lígia Pereira da Silva
Examinadora Externa
(DACS/UFERSA)

Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi
Examinador Externo
(DEQ/CT/UFPB)

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito
Examinador Interno
(UAEQ/UFCG)

Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos
Examinador Interno
(UAEQ/UFCG)

Campina Grande – PB

Agosto – 2013

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar cumprindo com sua força de Pai maior, por todas as coisas boas que vivi, e por não me fazer fraquejar durante este período, mesmo diante de grandes adversidades.

A minha esposa Edvânia Raposo e meus filhos Gabriel e Miguel, que sempre se mostraram pacientes em minhas ausências e se fizeram preencher em alguns momentos que necessitavam de minha ajuda e tive como compartilhar, mas sempre tendo em mente o intuito da busca de um melhor futuro.

Aos meus pais e irmãos que me ajudaram quando precisei, e em especial a meus pais, por me ensinar o sentido da humildade e perseverança na vida para colheita de bons frutos.

Aos meus orientadores Prof^a. Dr^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues e Prof. Dr. Hervé Laborde, pelo apoio, paciência e credibilidade depositados em mim, que me proporcionaram uma orientação digna e confiável como bons profissionais que reflete em algumas oportunidades de sucesso em minha carreira. Pelo apoio em decisões profissionais e pessoais.

Aos professores examinadores do texto da tese pela boa vontade em participar do julgamento.

Aos professores do Curso de Pós-graduação em Engenharia Química que contribuíram para enriquecimento de minha formação profissional. Ao Coordenador do curso de Pós-Graduação Luís Gonzaga Sales Vasconcelos, pelo profissionalismo e empenho em prol do alunado do programa.

Aos meus amigos do LABFREN Sérgio Gusmão, Mariaugusta e Mikael, pela força no desenvolvimento desta pesquisa, ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais – LABNOV, pela liberação do espaço físico e instrumental, quando da não conclusão do Laboratório de Fontes Renováveis de Energia - LABFREN, e aos amigos destes laboratórios: Aline, Antonielly, Antusia, Everton, Guilherme, Joseane, Jociellys, Liliane, Marcílio, Wellington, Rochélia, Rômulo, Solange, Valmir e Wanderley, que se mostraram colaboradores na execução deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro concedido.

Finalmente, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para desenvolvimento deste trabalho.

*“O sucesso de um ser, tal como a felicidade pessoal e profissional
não pode ser perseguido; deve acontecer...
como um efeito da dedicação e compromisso pessoal
de alguém a uma causa maior, guiados pela força e vitória
do maior ser do mundo: **Jesus Cristo**”.*

SOUSA, A. B. *Estudo de um eletrolisador bipolar alcalino visando a produção de H₂*. Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, 2013. 118 p. Qualificação de Doutorado.

RESUMO

Com o aumento da demanda energética mundial, junto com o crescente controle de emissões poluentes responsáveis por mudanças climáticas, torna óbvia a busca de soluções para um desenvolvimento sustentável. Portanto, o hidrogênio apresenta-se como uma fonte alternativa viável devido à sua disponibilidade, flexibilidade de produção e possuir alta pureza. Este trabalho visa caracterizar um eletrolisador bipolar alcalino para produção de hidrogênio através da eletrólise da água. O sistema é constituído por um eletrolisador bipolar alcalino de pequeno porte alimentado por energia convencional. O reator eletrolítico é formado por 6 células unitárias e o eletrólito é uma solução de hidróxido de potássio (KOH). Os sinais foram enviados pelo sistema via multímetro digital acoplado a um computador e um conversor de corrente. A concentração variou de 0,102 kg/L a 0,484 kg/L, onde este último segue como parâmetro para literatura. Durante os ensaios, as variáveis do sistema foram parametrizadas em: tensão (12,0 VDC), corrente (7,72 A) e temperatura (43,64°C). Com uma área de superfície catalítica no eletrodo de 113,097 cm² e, em decorrência aos parâmetros obteve-se: fluxo de hidrogênio de 21,09 L/h, densidade de corrente de 0,0683 A/cm². Diante os dados encontrados, o processo adquiriu uma eficiência farádica de 61,5% e uma eficiência térmica de 74,0%, garantindo o processo de acordo com a literatura e processos industriais. De forma geral, o objetivo foi alcançado, caracterizando um eletrolisador bipolar alcalino e obtendo uma produção de hidrogênio através da eletrólise da água de forma eficiente.

Palavras Chave: Hidrogênio, Vetor Energético, Eletrólise.

SOUSA, A. B., *Study of an alkaline bipolar electrolyzer in order to produce H₂*. Academic Unit of Chemical Engineering, University Federal of Campina Grande - UFCG, 2013. 118 p. Doctorate Qualification.

ABSTRACT

With the increase in global energy demand, along with the growing control of pollutant emissions responsible for climate changes, obviates the search for solutions for sustainable development. Therefore, hydrogen is presented as an alternative source because of its availability, production flexibility and having high purity. This work aims to characterize a alkaline bipolar electrolyzer for hydrogen production through water electrolysis. The system comprises a conventional small-powered bipolar electrolyzer with an electrolytic reactor formed by six unit cells and the electrolyte is a solution of potassium hydroxide (KOH). The signals were sent from the system via digital multimeter coupled to a computer and a current converter. The concentration ranged from 0.102 to 0.484 kg/L. During the tests, the best performance was with the following variables: voltage (12.0 VDC), current (7.72 A) and temperature (43.64°C). With a surface area of the catalytic electrode of 113.097 cm², a hydrogen flow of 21,09 L/h is obtained with a current density of 0.0683 A/cm². In these conditions, the faradic efficiency and the thermal efficiency was found to be 61.5% and 74.0%, respectively, ensuring the process according to the literature and industrial processes. In general, the goals were achieved, featuring a bipolar alkaline electrolyzer and getting a production of hydrogen through electrolysis of water efficiently.

Key words: Hydrogen, Energy Vector, Electrolysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Representação do átomo de hidrogênio mostrando que o diâmetro é quase o dobro do raio do átomo de Bohr.....	30
FIGURA 2. Representação eletrônica do prótio (1H), deutério (2H) e trítio (3H).....	31
FIGURA 3. Variação de flamabilidade do hidrogênio limitada pela temperatura.....	34
FIGURA 4. Adaptação das possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético	39
FIGURA 5. Processo eletrolítico da água.....	41
FIGURA 6. Analogia do circuito elétrico com resistências no sistema de eletrólise da água	45
FIGURA 7. Curvas de potencial da célula do eletrolisador em função da temperatura na eletrólise da água.....	50
FIGURA 8. Esquema do arranjo de um eletrolisador unipolar.....	59
FIGURA 9. Esquema do arranjo de um eletrolisador Bipolar.....	60
Figura 10. Esquema de um eletrolisador avançado.....	61
FIGURA 11. Diagrama do sistema experimental.	62
FIGURA 12. Foto e esquema do eletrolisador bipolar alcalino para produção de hidrogênio	64
FIGURA 13. Foto do Eletrolisador bipolar alcalino para produção de hidrogênio.....	65
FIGURA 14. Esquema de fluxo do Reservatório eletrolítico.....	68

FIGURA 15. Diagrama de blocos funcionais do conversor de corrente Allegro ACS714®.....	72
FIGURA 16. Comportamento gráfico da eletrólise dividida em três regiões: polarização por ativação, por queda ôhmica e por transporte de massa.....	75
FIGURA 17. Gráfico do comportamento da corrente frente à variação da tensão com o tempo ($C = 0,102 \text{ kg/L}$)	79
FIGURA 18. Comportamento da temperatura frente à variação da corrente com o tempo ($C = 0,102 \text{ kg/L}$).....	80
FIGURA 19. Diagrama da adaptação do princípio de Hoffman para obtenção do fluxo de hidrogênio.....	81
FIGURA 20. Gráfico do comportamento da corrente frente à variação da tensão com o tempo utilizando o ACS714® ($C = 0,102 \text{ kg/L}$).....	82
FIGURA 21. Comportamento da temperatura frente à variação da corrente com o tempo utilizando o ACS714® ($C = 0,102 \text{ kg/L}$).....	84
FIGURA 22. Gráfico do comportamento da corrente frente à variação da tensão com o tempo utilizando o ACS714® ($C = 0,178 \text{ kg/L}$).....	86
FIGURA 23. Comportamento da temperatura frente à variação da corrente com o tempo utilizando o ACS714® ($C = 0,178 \text{ kg/L}$).....	87
FIGURA 24. Comportamento da corrente e vazão com o aumento da temperatura.....	91
FIGURA 25. Comportamento da corrente frente à variação da tensão durante 401 minutos de operação.....	93
FIGURA 26. Comportamento da corrente frente a tensão no reator.....	94
FIGURA 27. Comportamento da corrente frente ao aumento da temperatura durante 401 minutos de operação.....	95

FIGURA 28. Comportamento da corrente frente tensão fixa e programada a 12 VDC durante 480 minutos de operação.....	96
FIGURA 29. Comportamento da corrente e temperatura frente à tensão fixa e programada em 12 VDC durante 480 minutos de operação.....	97
FIGURA 30. Comportamento da vazão de hidrogênio em relação ao comportamento da temperatura a uma tensão 12 VDC.....	99
FIGURA 31. Relação entre a corrente do sistema frente à variação de temperatura a uma tensão 12 VDC.....	100
FIGURA 32. Comportamento da tensão a 12 VDC em relação ao comportamento da temperatura.....	101
FIGURA 33. Curva de polarização do sistema eletrolítico alcalino.....	103

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Comparação dos diferentes combustíveis.....	28
TABELA 2. Densidade de vapor e líquido do hidrogênio em comparativo a outros combustíveis.....	32
TABELA 3. Comparativo entre os pontos de inflamação dos combustíveis.....	35
TABELA 4. Dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,102 kg/L de KOH.....	82
TABELA 5. Dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,178 kg/L de KOH.....	85
TABELA 6. Dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,484 kg/L de KOH (teste 1).....	88
TABELA 7. Dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,484 kg/L de KOH (teste 2).....	89
TABELA 8. Dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,484 kg/L de KOH (teste 3).....	90
TABELA 9. Dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,484 kg/L de KOH (teste 4).....	90
TABELA 10. Dados da vazão de hidrogênio em 12 VDC durante 480 minutos de operação.....	98
TABELA 11. Dados da densidade de corrente aplicada ao sistema eletrolítico em com C = 0,484 kg/L.....	102

NOMENCLATURAS

CO_2 = Dióxido de carbono.

CH_4 = Metano.

ppm = Partes por milhão.

CO = Monóxido de carbono.

H_2O = Água.

H_2 = Hidrogênio molecular.

O_2 = Oxigênio molecular.

LABFREN = Laboratórios de Fontes Renováveis de Energia.

LABNOV = Desenvolvimento de Novos Materiais.

UFCG = Universidade Federal de Campina Grande.

$^{\circ}\text{C}$ = Graus Celsius

H = Átomo de hidrogênio.

CNTP = Condições Normais de Temperatura e Pressão.

D = Deutério.

D_2O = Água pesada.

T = Trítio.

kJ = Kilojoule.

kJ/mol = Kilojoule por mol.

kWh/Nm^3 = Kilowatt hora por Newton metros cúbicos.

MPa = Mega Pascal.

kg/m^3 = Kilograma por metros cúbicos.

% = percentagem

cm^2/s = centímetros quadrado por segundos

g = gramas

m^3 = metros cúbicos

kg = Kilograma

Zn = Átomo de Zinco

Al = Átomo de Alumínio

OH = Hidroxila.

$Al(OH)_4$ = Hidróxido de Alumínio.

NaOH = Hidróxido de Sódio.

KOH = Hidróxido de Potássio.

R_1 = Resistência do circuito elétrico externo (Ohms).

$R_{\text{ânodo}}$ = Resistência originada a partir da sobretensão de evolução da reação do oxigênio na superfície o ânodo para o O_2 (Ohms).

R_{bolha} = Resistência por cobertura parcial do ânodo pelas bolhas de oxigênio, o que dificulta o contato entre o ânodo e o eletrólito (Ohms).

R_{ions} = Resistências vindas do eletrólito (Ohms).

R_{membrana} = Resistências vindas da membrana (Ohms).

R_{bolha} = Resistências partir do bloqueio do cátodo por bolhas de hidrogênio (Ohms).

$R_{\text{cátodo}}$ = Resistência causada pela sobretensão para reação de desprendimento de oxigênio (Ohms).

R_1' = Resistência elétrica da fiação e as conexões no cátodo (Ohms).

I = Corrente (A).

U = Voltagem aplicada somente no circuito (Volts).

L = Comprimento (cm).

K = Condutividade específica;

A = Área de secção transversal do condutor (cm^2)

η_{total} = sobretensão na célula eletrolítica (Volts).

E = Voltagem teórica requerida (Volts).

V = Voltagem real ou de operação (Volts).

η_a = Sobretensão anódica (Volts).

η_c = Sobretensão catódica (Volts).

E^0 = Tensão padrão no equilíbrio (Volts).

$E^0_{\text{ânodo}}$ = Tensão padrão no ânodo (Volts).

$E^0_{\text{cátodo}}$ = Tensão padrão no cátodo (Volts).

ΔG = Energia livre de Gibbs (KJ/g e Kcal/ mol).

n = Número de moles dos elétrons transferidos na reação

F = Constante de Faraday (Coulombs/equivalente).

Q = Carga transferida à reação (Coulombs).

E_1 = voltagem mínima (Volts).

E_2 = Voltagem termoneutra (Volts).

ΔH = Variação da entalpia da reação (KJ/g e Kcal/ mol).

atm = Atmosfera.

kJ/ mol = Kilojoule por mol

R_{cel} = Soma das resistências elétricas das células eletrolíticas (Ohms).

E_{cel} = Potencial da célula eletrolítica (Volts).

A = Ampére.

m^2 = Metros quadrado.

j = Densidade da corrente (A/ cm^2 ou A/ m^2)

$\eta_{\text{farádica}}$ = Eficiência Farádica (%)

$\eta_{\text{térmica}}$ = Eficiência Térmica (%).

$\eta_{\text{eficiência líquida}}$ = Eficiência líquida da célula eletrolítica (%).

$E_{\Delta G}$ = Potencial no equilíbrio (Volts).

$E_{\Delta H}$ = Potencial termoneutro (Volts).

V = Volts

r = Taxa de produção de hidrogênio na célula eletrolítica por unidade de volume (kg/L).

E_{perdas} = perda de potencial na célula eletrolítica (Volts).

$E_{entrada}$ = perda de potencial na entrada da célula eletrolítica (Volts).

IHL = camada interna de Helmholtz.

OHL = camada exterior de Helmholtz.

V = Velocidade de reação da eletrólise.

E_a = Energia de ativação,

A = Fator de frequência,

T = temperatura da reação ($^{\circ}\text{C}$).

R = Constante dos gases.

K = constante de velocidade.

$I_{cátodo}$ = Corrente que percorre a superfície do cátodo (A).

$I_{ânodo}$ = Corrente que percorre a superfície do ânodo (A).

A = Área da superfície do eletrodo a qual percorre a corrente (cm^2)

k^0 = Constante de velocidade padrão.

α = Coeficiente de transferência.

f = Razão entre a constante de faraday e o produto da constante dos gases pela temperatura;

t = Tempo específico em que a corrente percorre na superfície do eletrodo e a distância do eletrodo (s.)

s = segundos

C_0 = Concentração das espécies na reação do cátodo (Kg/L).

C_R = Concentração da reação tendo como produto o hidrogênio (Kg/L).

ΔE = Aumento potencial (Volts).

Nm^3 = Newton metros cúbicos.

h = horas.

Pt = Platina

Ru = Rutênio.

PEM = *Próton Exchange Membrane* (membrana(s) de troca de prótons).

$I_{med.}$ = Corrente medida no reator (A).

P.e = Ponto de ebulição (°C)

IR_o = resistência ôhmica da célula (Ohms).

m_{KOH} = massa de hidróxido de potássio (g).

$V_{solução}$ = volume da solução (ml).

W = Watt.

C = Concentração do eletrólito (Kg/L).

d = diâmetro da célula eletrolítica (cm)

Área de atividade catalítica = $A_{eletrolítica}$.

A/cm^2 = Ampére por centímetros quadrado.

A/m^2 = Ampére por metros quadrado.

VDC = Tensão em corrente contínua (A).

P = Pressão (Kgf/cm²).

kHz = quilohertz

TA = temperatura absoluta (°C)

mohms = milohms

VIOUT = Tensão de saída (Volts).

VNOISE = Tensão de entrada (Volts).

I_{med} = Corrente medida (A).

EE = Energia elétrica produzida (Volts).

CEE = Consumo de energia elétrica (Volts).

V_{H_2} = volume de hidrogênio consumido durante o ano (m³).

P_e = Potência elétrica resultante (Kwatt).

V_c = Tensão média por célula unitária (Volts).

kg/s = Kilograma por segundos.

kg/m³ = Kilograma por metros cúbicos.

L/min = Litros por minutos.

kgf/cm² = Kilograma por centímetros quadrado.

kg/L = Kilograma por centímetros quadrado

VDC = tensão em corrente contínua (Volts).

L/h = Litros por hora.

V_c = Tensão média por célula unitária (em fase inicial de ativação) (Volts).

CC = corrente contínua.

CA = corrente alternada.

CGEE = Centro de Gestão e Estudos Estratégicos;

UNEP = United Nations Environment Programme;

IEA = International Energy Agency;

EG&G = Edgerton, Germeshausen and Grier;

CENEH = Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
1.1. Justificativa.....	25
1.2. Objetivos.....	26
1.2.1. Objetivo Geral.....	26
1.2.2. Objetivos Específicos.....	26
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	27
2.1. Fatores Econômicos do Hidrogênio.....	27
2.2. O Elemento Hidrogênio.....	29
2.2.1. Propriedades do Hidrogênio.....	30
2.2.2. Flamabilidade.....	33
2.2.3. Aplicações do hidrogênio.....	35
2.2.4. Vantagens da Produção de Hidrogênio.....	36
2.3. Processos de Obtenção (Geração) do Hidrogênio.....	37
2.3.1. Eletrólise da Água.....	39

2.3.1.1. Analogia do circuito elétrico e as células de eletrólise da água.....	43
2.3.1.2. Resistências elétricas.....	44
2.3.1.3. Resistências relacionadas com o transporte.....	44
2.3.1.4. Resistências das Reações Eletroquímicas.....	45
2.3.1.5. Sobretensões.....	45
2.3.2. Considerações Termodinâmicas.....	47
2.3.3. Eficiência das Células.....	51
2.3.4. Cinética do eletrodo.....	54
2.4. Eletrolisadores.....	56
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
3.1. Principais Componentes do Sistema Eletrolítico Alcalino.....	67
3.2. Conversor de Corrente.....	71
3.3. Cálculo do Consumo de Hidrogênio.....	73
3.4. Desempenho Elétrico e Rendimento Químico.....	73
3.5. Determinação da Curva de Polarização.....	74
3.6. Determinação da Eficiência da Célula.....	75
3.7. Procedimento Adotado.....	76
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
4.1. Avaliação do eletrolisador alcalino.....	78

4.1.1. Avaliação do sistema eletrolítico alcalino: primeiro ensaio.....	78
4.1.2. Avaliação do sistema eletrolítico alcalino: segundo ensaio.....	84
4.1.3. Avaliação do sistema eletrolítico alcalino: terceiro ensaio.....	87
4.1.4. Parametrização do sistema eletrolítico alcalino.....	92
4.1.5. Avaliação do comportamento da tensão no reator fixada em 12 VDC no sistema eletrolítico alcalino.....	96
4.1.6. Determinação da zona de tensão e temperatura do sistema eletrolítico...	100
4.2. Cálculo da área da superfície ativa do eletrolisador.....	101
4.3. Cálculo da densidade de corrente do sistema eletrolítico.....	102
4.4. Cálculo da curva de polarização da eletrólise.....	102
4.5. Cálculo da eficiência do sistema eletrolítico.....	104
5. CONCLUSÕES.....	106
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
7. CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS.....	109
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

1. INTRODUÇÃO

O hidrogênio é extremamente usado na indústria química, mas num futuro próximo será um combustível importante (BARRETO et al., 2003).

Existem muitos processos para a produção de hidrogênio. Entre as tecnologias relacionadas à produção de hidrogênio a partir de fontes fósseis e biomassa incluem: as reformas (vapor, oxidação parcial, autotérmica, plasma e fase aquosa) e a pirólise. Além destes processos, tem-se a eletrólise e outros métodos para geração de hidrogênio a partir da água.

Em todo o mundo há um grande incentivo no tocante ao campo da energia. Esse consenso vem da necessidade de se encontrar uma alternativa para substituição dos combustíveis fósseis, ou seja, um candidato para ocupar o posto de fonte de energia limpa e renovável. Dentre as fontes estudadas, o hidrogênio é o mais promissor (MUELLER-LANGER et al., 2007).

A produção de energia a partir de combustíveis fósseis e o seu uso intensivo propiciaram um acúmulo de gases de efeito estufa na atmosfera (dióxido de carbono - CO₂ e o metano - CH₄), resultando no aquecimento global.

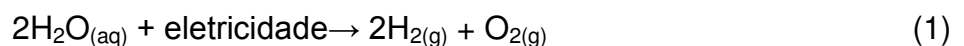
Dentre os métodos usados para produção de hidrogênio, a eletrólise destaca-se, pois a produção do hidrogênio eletrolítico como fonte de energia, evita os danos causados pelo aquecimento global. Além da redução da agressão ambiental (gases de efeito estufa), abrangência no mercado do crédito de carbono, ou seja, emissão de monóxido de carbono CO e dióxido de carbono CO₂ (550 ppm - valor máximo admitido sobre o qual as consequências do aquecimento seriam inaceitáveis), diminuição dos níveis das reservas mundiais de combustíveis fósseis, entre outros benefícios (MUELLER-LANGER et al., 2007).

A partir destes dados, o hidrogênio é analisado como vetor energético e poderá influenciar toda a estrutura da sociedade. Mundialmente, o hidrogênio produzido provém de fontes fósseis, tais como: reforma do gás natural (48%), do

petróleo (30%) e do carvão (18%). Na eletrólise, o hidrogênio é produzido a partir da dissociação (quebra) da molécula da água, sendo responsável por apenas 4% dessa produção (Eliaz, et al., 2000).

A eletrólise da água é um método simples que utiliza eletrodos inertes e um meio aquoso (água), condutor ácido ou básico, no qual a molécula de água é decomposta em seus constituintes, hidrogênio e oxigênio. O coração da eletrólise é o eletrolisador, que possui uma série de células, cada célula com um eletrodo positivo (ânodo) e um negativo (cátodo).

Uma corrente elétrica de baixa voltagem percorre através do eletrólito, no qual o oxigênio gasoso forma-se no ânodo e o hidrogênio gasoso no cátodo. Apesar da eletrólise da água desenvolver-se por diferentes sistemas, a reação final é a decomposição da água como mostra a equação 1:



A diferença entre a tensão real para a operação de uma célula e a tensão mínima estabelecida nas mesmas condições de operação, a uma determinada pressão e temperatura, é a sobretensão ou sobrevoltagem da célula.

Os efeitos que geram a sobretensão são: queda da condutividade do meio condutor iônico, causada pela concentração de íons junto aos eletrodos, aparecimento de “nuvens” de moléculas em torno dos íons, reduzindo grandemente a mobilidade iônica, cinética de reação lenta nos eletrodos e acúmulo de gases junto aos eletrodos, reduzindo a área disponível de reação.

Os eletrolisadores são classificados em:

- Clássicos ou convencionais: utiliza uma solução eletrolítica, como meio condutor iônico, de maiores dimensões e menores densidades de corrente. Classificam-se de acordo com a disposição dos eletrodos em configuração unipolar ou bipolar.
- Modernos ou avançados: possui elevada eficiência de conversão (até 90%) e produzem hidrogênio e oxigênio de alta pureza (LATTIN and UTGIKAR, 2007)

Este trabalho é parte integrante de um projeto intitulado: “Estudo de um sistema automático de produção de hidrogênio eletrolítico com armazenamento de energia visando o seu uso em célula combustível” (Processo CNPq N. 554612/2010-0. O projeto está sendo desenvolvido em parceria entre os Laboratórios de Fontes Renováveis de Energia (LABFREN) e de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), ambos pertencentes à Universidade Federal de Campina Grande – UFCG), sob a coordenação do Professor Hervé Michel Laborde. Será considerada uma fonte renovável de energia para a produção de hidrogênio utilizando a energia elétrica na forma convencional alimentando um eletrolisador alcalino bipolar (SILVA et al., 2003). Como objetivo geral, o projeto visa otimizar e caracterizar um sistema de geração de eletricidade usando o hidrogênio como armazenamento de energia em escala laboratorial, com uma idéia não-poluente e limpa para comparação a literatura e aos processos industriais.

1.1. Justificativa

O crescimento do consumo energético e os riscos ambientais associados tornaram-se particularmente importantes na medida em que a evolução da situação ambiental da Terra conduz ao aumento da concentração dos gases, que provocam o efeito estufa na atmosfera e, correlativamente um aumento progressivo e inevitável da temperatura média com suas consequências previsíveis e dramáticas.

A temperatura média do nosso planeta, segundo a Organização Meteorológica Mundial, aumentou em 0,45 °C durante a última década do século passado em relação aos anos 1961 – 1990 e devido ao ritmo atual, o aumento para este século será, segundo os modelos usados, de 1,5 a 4,5 °C. Como esta situação é bastante indesejável, há necessidade de combater o principal responsável desta evolução, que é a emissão poluente do CO₂, responsável por 53 % do efeito estufa adicional. A sua produção é estritamente ligada à utilização dos combustíveis fósseis. Cada átomo de carbono extraído do subsolo provoca inexoravelmente, a adição de uma molécula de CO₂ suplementar na atmosfera, e se nenhuma providência for tomada, os impactos causados pelo aquecimento global poderão se agravar, e conseqüentemente, elevar os custos em reparação aos danos. Estes custos estão estimados em 300 bilhões de dólares por ano em 2050 (UNEP, 2001). A esta preocupação ambiental, deve-se adicionar a diminuição dos níveis das reservas mundiais de combustíveis fósseis, mesmo que hoje venha ser colocada no segundo plano.

Portanto, o LABFREN vem desenvolvendo a tecnologia de eletrólise da água, cujo protótipo de um eletrolisador alcalino encontra-se em operação. Com relação à produção de hidrogênio são levados em conta os custos envolvidos, produção em escala laboratorial, eficiência em produção, a área de ativação catalítica e polaridade dos eletrodos, bem como a produção de hidrogênio. A energia gerada pelo hidrogênio será empregada em células a combustível, bem como o uso de hidrogênio para um cromatógrafo em escala laboratorial.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Geral

O objetivo principal desta proposta é otimizar e caracterizar um eletrolisador bipolar alcalino confeccionado pela LABOREMUS visando à produção de hidrogênio em escala laboratorial. Comparar o mesmo aos eletrolisadores em escala industrial enfatizando ganhos de: eficiência, custo energético, viabilidade de produção, novo design do eletrolisador, fluxo de hidrogênio, controle da temperatura, corrente, densidade de corrente, polarização e segurança no processo produtivo.

1.2.2. Específicos

- Avaliar e caracterizar um eletrolisador bipolar alcalino visando à produção de hidrogênio/oxigênio.
- Avaliar um eletrolisador bipolar alcalino através das características elétricas: corrente e tensão aplicada, bem como as características termodinâmicas em termos de temperatura de funcionamento, e as eficiências farádica e térmica.
- Otimizar o processo de produção de hidrogênio do eletrolisador alcalino bipolar.
- Verificar a curva de polarização do processo, mostrando a relação entre o potencial e a densidade de corrente, caracterizando o desempenho de uma célula eletrolítica.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Fatores Econômicos do Hidrogênio

A Economia do Hidrogênio trata-se do termo empregado para caracterizar o regime energético que estaria fundamentado no hidrogênio e na célula a combustível. É uma expressão que se refere a um sistema de energia baseado no hidrogênio, para armazenamento, distribuição e uso de energia. A Economia do Hidrogênio é citada como uma opção de mudança em relação ao regime energético dominante (JÚDICE, 2002).

Sob o ponto de vista do meio ambiente, reflete um arranjo específico para o setor energético, compreendido como uma alternativa em potencial para ajudar na redução das emissões de CO₂. Outras justificativas tratam da provável contribuição para solucionar os problemas de segurança energética, que tem como uma de suas principais consequências os conflitos geopolíticos de interesse internacional entre as nações fornecedoras e consumidoras do petróleo. Ademais, segundo muitos especialistas, as possibilidades de esgotamento dos combustíveis fósseis também são argumentos para impulsionar a Economia do Hidrogênio (DANTE et al., 2002; CHERRY; IEA, 2004).

Operacionalmente, a economia do hidrogênio abrange sua geração a partir de fontes renováveis e não-renováveis, como também a sua utilização por meio da tecnologia das células a combustível, tendo em vista a potencial utilidade do hidrogênio como vetor energético.

Para a geração de energia, o hidrogênio produzido contém grande parte da energia química, térmica e/ou elétrica empregada, a qual poderá ser recuperada quase em sua totalidade por meio de processos adequados. Uma vez que este hidrogênio pode ser armazenado, transportado e reconvertido em energia,

caracteriza-se por ser um transportador de energia, sendo, portanto, denominado vetor.

As vantagens no uso do hidrogênio estão, sobretudo, na possibilidade de ser um combustível limpo e de poder ser convertido em outras formas de energia mais facilmente que outros combustíveis (Tabela 1), além de ser extraído de diversas fontes renováveis (biomassa, radiação solar, energia eólica e a energia térmica dos oceanos) ou não. Estas fontes renováveis possibilitarão a obtenção do hidrogênio a partir da eletrólise da água, tecnologia que separa o hidrogênio do oxigênio. (DANTE et al., 2002; CHERRY; IEA, 2004).

Apesar das vantagens para o meio ambiente ao produzir o hidrogênio a partir das fontes renováveis, a maior parte do hidrogênio é produzida por fontes de energias convencionais e poluentes, tais como: gás de carvão gaseificado, gás natural e a reforma de petróleo (LARSEN et al., 2004).

Tabela 1: Comparação dos diferentes combustíveis.

Tipos de combustíveis	% em hidrogênio	Conteúdo energético (Btu/lb)	Produtos da combustão	
			Partículas	CO ₂
Madeira seca	5	6.900	5,22	775
Carvão	50	10.000	5,00	240
Petróleo	67	19.000	0,18	162
Gás natural	80	22.500	<0,01	117
Hidrogênio	100	61.000	0,00	0

Fonte: Royal Dutch-Shell, 2001.

De acordo com a IEA (2004), o caminho dominante e mais barato para a produção do hidrogênio é através do gás natural, em um processo chamado de “reforma a vapor”. Todavia, esse processo gera CO₂ e não promove a descarbonização, exceto se o CO₂ for capturado e sequestrado. Seguindo essa tendência, a economia baseada no hidrogênio como vetor energético, obtido das

fontes renováveis, representaria o fim da era do carbono como fonte de energia (SILVA et al., 2003).

A economia do hidrogênio é um conceito que se refere a uma energia ecológica e limpa, mostrando assim, a consciência da comunidade científica para impedir desastres ambientais. Para esta finalidade há obstáculos a serem transpostos, desde questões técnicas até questões políticas, econômicas, ambientais e sociais (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2002). Trata-se de um termo que vem se desenvolvendo junto às perspectivas tecnológicas, regulatórias e econômicas para a sua aplicação, sendo necessário o desenvolvimento das células a combustível. Este sistema de conversão é empregado para prover energia a partir do hidrogênio como vetor energético (DUNN, 2002).

2.2. O Elemento Hidrogênio

O hidrogênio é representado pelo símbolo H e encontra-se em sua forma molecular de gás diatômico (H_2) nas CNTP. O hidrogênio é bastante reativo e queima no ar formando a água, e, em uma reação com o oxigênio libera grande quantidade de energia (DUNN, 2002).

Possui propriedades distintas, não se enquadrando claramente em nenhum grupo da tabela periódica, sendo muitas vezes colocado no grupo 1 (ou família 1A) por possuir apenas 1 próton. Trata-se do mais abundante dos elementos químicos. Em alguns aspectos, a estrutura do hidrogênio se assemelha a dos elementos do Grupo IV, já que ambos apresentam um nível eletrônico externo semipreenchido (BRADY e HUMISTON, 1996).

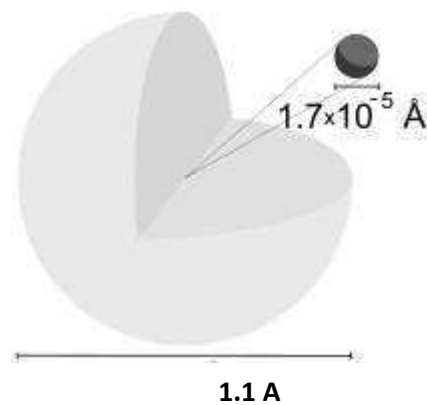


Figura 1: Representação do átomo de hidrogênio mostrando que o diâmetro é quase o dobro do raio do átomo de Bohr.

Fonte: Kruser, 2002.

2.2.1. Propriedades do Hidrogênio

O isótopo do hidrogênio que possui maior ocorrência é o prótio, formado por um único próton e nenhum nêutron. Trata-se de um hidrogênio leve, estável, chamado de Monotério com símbolo ^1H (GUROV et al., 2004). É o isótopo mais abundante, onde o hidrogênio contém 99,986% de prótio. O átomo do hidrogênio é formado por apenas um próton e um elétron, e é a única estrutura atômica que não apresenta nêutrons (COLLEGE OF THE DESERT, 2001 – Módulo 1).

Além do prótio, o hidrogênio também pode formar outros isótopos, como o Deutério, estável de símbolo ^2H , pesado e informalmente simbolizado pela letra D. O núcleo do deutério é formado por 1 próton e 1 nêutron, e portanto, sua massa atômica é igual a 2 (GUROV et al., 2004). O hidrogênio contém 0,014% de deutério, e quando combinado com o oxigênio (D_2O) forma a água pesada (COLLEGE OF THE DESERT, 2001– Módulo 1).

O trítio é o terceiro isótopo, radioativo, informalmente simbolizado pela letra T, instável, e com uma abundância extremamente pequena (GUROV et al., 2004). É

representado por ${}^3\text{H}$, possuindo em seu núcleo atômico 1 próton e 2 nêutrons. Em 2001, foi criado em laboratório o isótopo ${}^4\text{H}$ e, a partir de 2003, foram sintetizados os isótopos ${}^5\text{H}$ até ${}^7\text{H}$ (KORSHENINNIKOV et al., 2003).

Dessa forma, as estruturas atômicas dos isótopos de hidrogênio se alinham de acordo com a Figura 2, onde as partículas amarelas são os elétrons que giram em torno do núcleo, as partículas brancas são nêutrons.

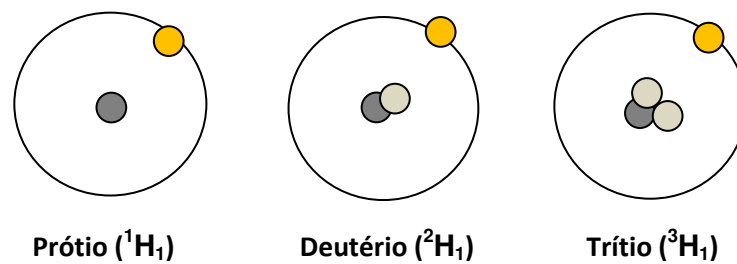


Figura 2: Representação eletrônica do prótio (1H), deutério (2H) e trítio (3H).

Fonte: Crepeau, 2006.

Em Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP) na Terra, o hidrogênio existe como um gás diatômico, H_2 , na forma de compostos químicos tais como hidrocarbonetos (metano) e água (MIESSLER e TARR, 2008).

Com relação às propriedades físicas do gás hidrogênio, temos uma substância simples e altamente inflamável, com um poder de queima em concentrações de 4% ou mais de H_2 no ar (CARCASSI; FINESCHI, 2005). Quando líquido, possui o segundo mais baixo ponto de ebulição de todas as substâncias (abaixo de $-259\text{ }^\circ\text{C}$). Com temperaturas abaixo de $-73\text{ }^\circ\text{C}$ são conhecidas coletivamente como líquidos criogênicos (COLLEGE OF THE DESERT, 2001–Módulo 1). A densidade do hidrogênio é medida como a quantidade de massa de H_2 contida por unidade de volume, sendo 14 vezes menor que a do ar.

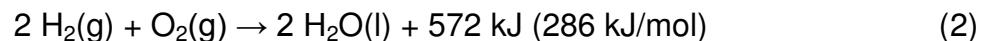
A Tabela 2, logo a seguir, mostra uma comparação da densidade do hidrogênio a outros combustíveis.

Tabela 2: Densidade de vapor e líquido do hidrogênio em comparativo a outros combustíveis.

Substância	Densidade do Vapor (20 °C e 1 atm)	Densidade do Líquido (P.e. normal, 1 atm)
Hidrogênio	0,08376 kg/m ³	70,8 kg/m ³
Metano	0,65 kg/m ³	422,8 kg/m ³
Gasolina	4,4 kg/m ³	700 kg/m ³

Fonte: College of the Desert, 2001 – Módulo 1.

A Equação (2) mostra a queima da molécula de hidrogênio gasoso com entalpia de combustão para o hidrogênio de -286 kJ/mol (NATIONAL ACADEMY OF ENGINEERING, 2004).



As propriedades químicas do hidrogênio são:

- Símbolo Químico: H₂.
- Estado físico na pressão e temperatura ambiente: gás.
- Cor: incolor – sem cor.
- Odor: inodoro – sem cheiro.
- Temperatura de auto-ignição: 570 °C.
- Menor valor calorífico (H₂ líquido): 3 kWh/Nm³.
- Maior valor calorífico (H₂ líquido): 3,54 kWh/Nm³.
- Densidade (0°C e 0,1013 MPa): 0,0834 kg/m³.
- Ponto de ebulição: -252,8 °C (na pressão de 0,1013 MPa).

- Limite de flamabilidade no ar: inflamável entre as concentrações 4,0% a 74,5% de H₂ por volume.
- Coeficiente de difusão: 0,61 cm²/s.
- 1 g de hidrogênio ocupa o espaço de aproximadamente 11 litros sob pressão atmosférica.
- A energia contida em 1 m³ de hidrogênio equivale a 0,34 litros de gasolina.
- A energia contida em 1 litro de hidrogênio líquido equivale a 0,27 litros de gasolina.
- A energia contida em 1 kg de hidrogênio equivale a 2,75 kg de gasolina (baseado no menor valor calorífico) (BRADY e HUMISTON, 1996; SOUZA, 2009).

2.2.2. Flamabilidade

Diante as propriedades químicas citadas, o hidrogênio é perigoso na medida em que representa um risco de incêndio, misturando-se com o ar. Isto resulta numa região muito localizada de flamabilidade que se dispersa rapidamente.

O ponto de inflamação é definido como a temperatura na qual o combustível produz vapores suficientes para formar uma mistura inflamável com o ar, sendo o menor ponto de ebulição. Se a temperatura do combustível está abaixo do seu ponto de inflamação, pode não produzir vapores suficientes para queimar, uma vez que, a sua taxa de evaporação é muito lenta. A Figura 3 mostra a variação da taxa de evaporação do hidrogênio em função da temperatura (SOUZA, 2009).

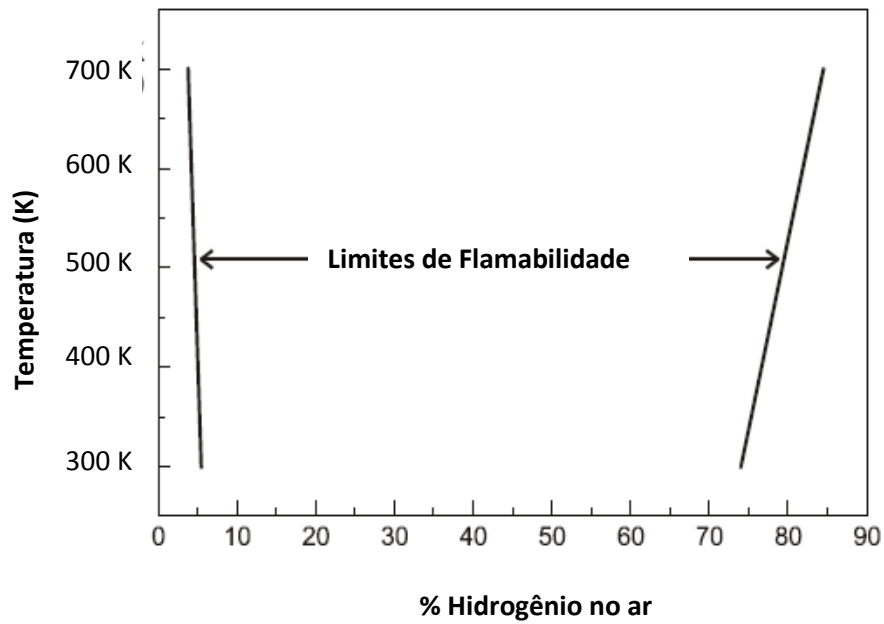


Figura 3: - Variação de flamabilidade do hidrogênio limitada pela temperatura.

Fonte: College of the desert, 2001.

O ponto de flamabilidade ocorre apenas no estado gasoso ou de vapor para todos os combustíveis. Combustíveis como o hidrogênio e o metano são gases já em condições atmosféricas, enquanto que outros combustíveis como a gasolina ou diesel, que são líquidos devem converter-se a um vapor antes de queimar (WENDT and GÖTZ, 1999).

Para os combustíveis que são gases (hidrogênio, metano e propano), Tabela 3, em condições atmosféricas, o ponto de inflamação é muito abaixo da temperatura ambiente e tem pouca relevância já que o combustível está completamente vaporizado (SOUZA, 2009).

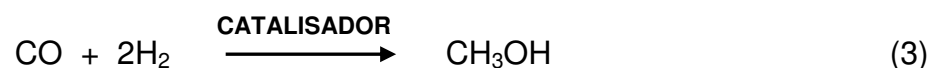
Tabela 3: Comparativo entre os pontos de inflamação dos combustíveis.

Combustível	Ponto de Inflamação
Hidrogênio	< -253 °C
Metano	-188 °C
Propano	-104 °C
Gasolina	Aproximadamente -43 °C
Metanol	11 °C

Fonte: College of the Desert, 2001– Módulo 1.

2.2.3. Aplicação do hidrogênio

O hidrogênio pode ser aplicado na síntese da amônia e do metanol a partir do gás de síntese (Equação 3), hidrodesalquilação, hidrodessulfurização, hidrocraqueamento, hidrogenização de substâncias orgânicas para produção de solventes e produtos químicos na indústria química e metalúrgica, que emprega o hidrogênio na fase de redução para metal (DURGUTLU, 2003).



O hidrogênio pode ser usado também nas indústrias automotivas, químicas, geração de energia, aeroespacial e de telecomunicações (HARDY, 2003)

O hidrogênio em seus mais recentes estudos é aplicado como fonte de energia renovável, onde agrega valor devido à redução do crédito de carbono, sendo menos poluente e menos agressor ao meio ambiente (efeito estufa). Segundo Lopes (2009), o hidrogênio pode ser aplicado como fonte energética, veicular ou estacionária, como também fonte integrante da célula a combustível em substituição aos combustíveis fósseis (LOPES, 2009).

2.2.4. Vantagens da Produção de Hidrogênio

Segundo SOUZA (2009), existe várias vantagens relacionadas à produção de hidrogênio que abrangem tanto interesses industriais como governamentais. Os combustíveis fósseis possuem um desempenho maior durante boa parte do século XXI, mas por extrapolação da evolução recente do consumo, há maior emissão de CO₂ no ambiente, além de não ser uma técnica economicamente viável. Portanto, em curto prazo vários vetores vêm sendo de interesse para desenvolvimento, como a energia primária (fóssil, nuclear, renovável).

As fontes de hidrogênio (energia renovável) podem ser multiplicadas e a sua similaridade com o gás natural é grande em relação ao armazenamento, transporte e aplicações. Ele será talvez o vetor que tomará a parte mais importante antes do final do século (LOPES, 2009). Os dois maiores vetores, eletricidade e hidrogênio, têm a propriedade de ser intercambiáveis através das tecnologias das células a combustível e da eletrólise da água que levaram os norte americanos a nomear de *hydricity* (*hydrogen-electricity*).

Em resumo, as vantagens do hidrogênio versus os combustíveis carbonáceos podem ser listadas a seguir:

- O hidrogênio líquido é o melhor combustível para transporte comparado com os combustíveis líquidos, tais como: a gasolina, o querosene e os alcoóis. O hidrogênio gasoso é o combustível gasoso mais fácil de ser transportado.
- Enquanto o hidrogênio pode ser convertido em energia útil na forma de energia térmica, mecânica e elétrica, os combustíveis fósseis são convertidos somente através de um só processo, a combustão. Logo, o hidrogênio é um combustível mais versátil;
- O hidrogênio tem a eficiência de uso mais alta quando ele é convertido em energia útil (térmica, mecânica e elétrica). No total, o hidrogênio é 39% mais eficiente do que os combustíveis fósseis. O hidrogênio pode economizar fontes de energias

primárias, podendo também ser chamado de combustível mais conservador de energia;

- Alimentado pela energia solar, o hidrogênio oferece uma produção renovável e limpa de combustível, e, portanto, têm atraído interesses e investigação crescente (IBRAHIM et al., 2011).

Em termos de segurança, o hidrogênio quando levado em conta os perigos de incêndio e a toxicidade, é considerado o combustível mais seguro. Quando o impacto ambiental é levado em conta, o sistema de energia de hidrogênio solar se torna o mais ambientalmente compatível, pois não produz gases de efeito estufa, não prejudica a camada de ozônio com substâncias químicas, derramamentos de óleo, mudança de clima e pequeno ou nenhum ingrediente de chuva ácida para poluição. Na verdade inverterá o efeito estufa e devolverá a terra as suas temperaturas normais diminuindo a quantidade de CO₂ na atmosfera (SOUZA, 2009).

O hidrogênio tem um papel importante como transportador de energia para o desenvolvimento sustentável. Estudos vêm sendo realizados no Brasil e no Mundo para estabelecer regulamentos técnicos para a redução de CO₂ na cadeia de suprimento do hidrogênio com fins energéticos. Tendo em foco as vantagens para o meio ambiente e a produção do hidrogênio a partir de fontes renováveis (Brasil – país rico), é a opção mais adequada, contribuindo de fato para a descarbonização, opção escolhida pela Alemanha, Dinamarca, Suíça, Suécia e Brasil (IBRAHIM et al., 2009).

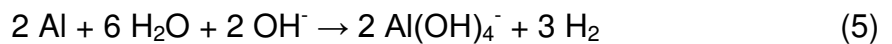
2.3. Processos de Obtenção (Geração) do Hidrogênio

O hidrogênio não é encontrado na natureza de forma livre, devendo ser obtido por algum processo, uma vez que ele se encontra normalmente ligado a algum outro elemento ou composto químico (DUNN, 2002). Estes processos podem ser:

Laboratorial e Industrial. No laboratório, o gás H_2 é normalmente preparado pela reação de ácidos com metais tais, como o zinco, por meio do aparelho de Kipp (KRUSER, 2002), como mostrado na Equação 4.



O alumínio também pode produzir H_2 após tratamento com bases, conforme Equação 5.



Quanto aos processos industriais, as fontes de energia na produção de hidrogênio podem ser renováveis ou não-renováveis. Economicamente, o hidrogênio pode ser produzido a partir da reforma de hidrocarbonetos, que não são nem renováveis e nem limpos do ponto de vista do ciclo de vida. As fontes renováveis são aquelas cuja taxa de produção do recurso na natureza é maior ou igual à taxa de consumo desse recurso pelo homem, não havendo, portanto, esgotamento da fonte. Como exemplos de fontes renováveis podem ser citados a energia hidráulica, a energia solar, a eólica e as biomassas, como a cana-de-açúcar. As fontes não-renováveis, por sua vez, apresentam taxas de consumo pelo homem superior às taxas de produção na natureza, como é o caso do petróleo e seus derivados, gás natural e carvão mineral (KORONEOS et al., 2004; LOPES, 2009).

A tecnologia do hidrogênio envolve uma série de processos e etapas de produção, conversão e utilização, como mostra a Figura 4.

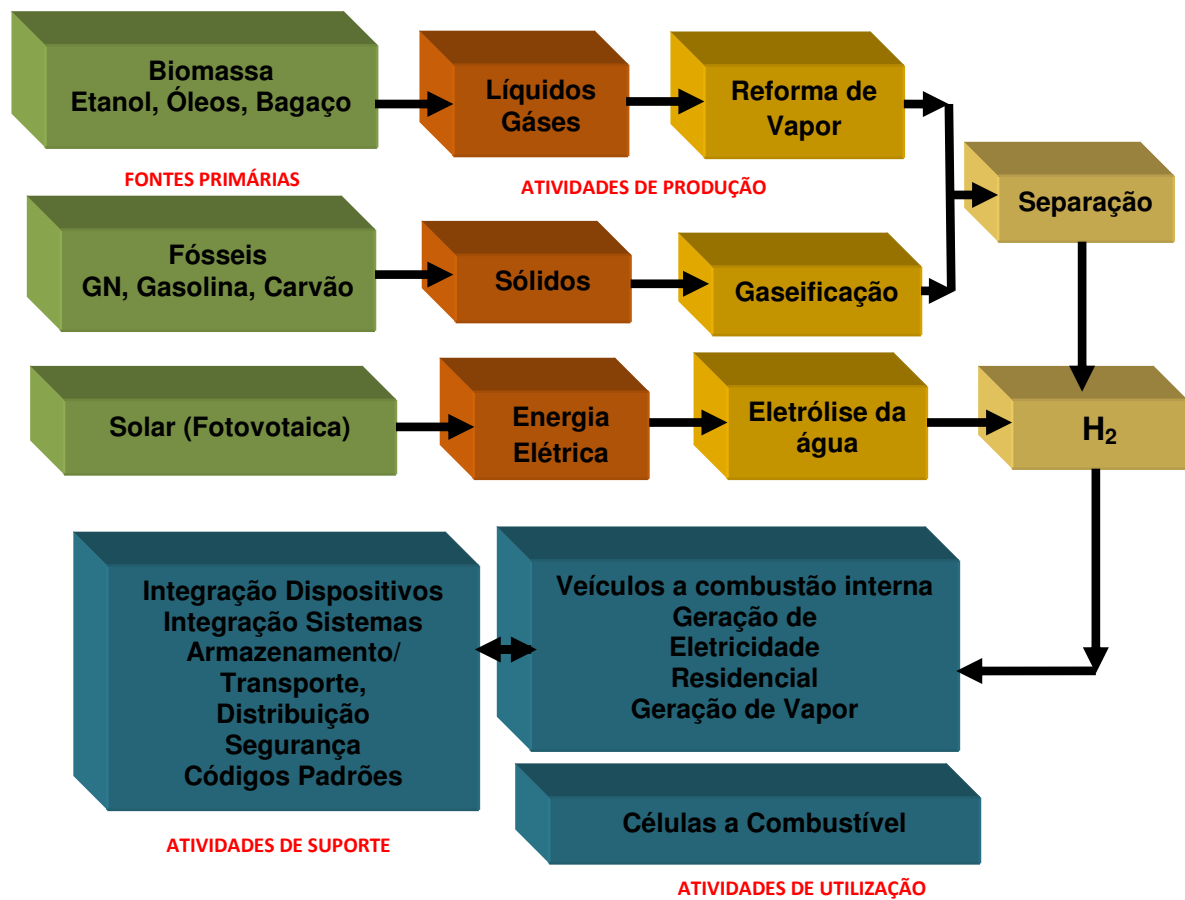


Figura 4: Adaptação das possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético.

Fonte: CENEH, 2004.

2.3.1. Eletrólise da Água

A eletrólise da água é a tecnologia mais promissora para a produção de hidrogênio em larga escala, devido a ser considerado um método simples.

A eletrólise da água consiste no processo eletroquímico de dissociação da água em hidrogênio e oxigênio através de reações químicas desencadeadas sob a ação de uma fonte eletromotriz (gerador), conforme ilustrado na Figura 5 (IBRAHIM

et al., 2009; NIE et al., 2008). A tensão e corrente são fornecidas aos eletrodos (cátodo e ânodo), entre as quais existe um meio condutor iônico (solução eletrolítica ou sal fundido) ou sólido (membranas de ácidos sólidos, cerâmicas permiônicas).

O eletrolisador é o coração da eletrólise e possui uma série de células, cada célula com um eletrodo positivo (ânodo) e um negativo (cátodo) (COLLEGE OF THE DESERT, 2001 – Módulo 2).

Uma corrente elétrica de baixa voltagem percorre através do eletrólito, no qual o oxigênio gasoso forma-se no ânodo e o hidrogênio gasoso no cátodo. Com isso, há formação de uma bolha que rompe e sobe para a superfície do eletrólito (IBRAHIM et al., 2011).

O ânodo geralmente é feito de níquel e cobre e é revestido com óxidos de metais, tais como: manganês, tungstênio e rutênio quando o eletrólito é do tipo alcalino. Os íons hidroxila são descarregados e permite o emparelhamento rápido do oxigênio atômico em moléculas de oxigênio na superfície do eletrodo. As moléculas de oxigênio se acumulam em bolhas de gás e ascendem à superfície do ânodo (IBRAHIM et al., 2011; COLLEGE OF THE DESERT, 2001 – Módulo 2).

Geralmente o cátodo é feito de aço/níquel. Se o eletrólito é à base de membrana trocadora de prótons, os eletrodos são feitos de platina (geralmente platina dispersa em pó de carbono). A eficiência máxima teórica (eletricidade usada *versus* valor energético de hidrogênio produzido) está na faixa de 80 a 94% (KRUSER, 2002).

Nagai et al. (2006) cita que o aumento da fração em volume de hidrogênio ou oxigênio entre os eletrodos pode causar o efeito das bolhas, provocando aumento na resistência elétrica, em solução aquosa, resultando na diminuição da eficiência da eletrólise da água. Os estudos anteriores mostram um efeito na distância entre os eletrodos, corrente e eficiência com o aumento contínuo da temperatura na eletrólise da água, a uma concentração particular da solução.

Os efeitos da alimentação de entrada e a distância entre os eletrodos para a quantidade de hidrogênio produzido, bem como a eficiência da eletrólise foram investigados experimentalmente por IBRAHIM et al., 2011.

A eletrólise da água pode ser desenvolvida por sistemas diferenciados entre si, dependendo do tipo de eletrólito utilizado. De qualquer forma, em todos os sistemas onde se realiza a eletrólise da água, a reação global sempre será a decomposição da água em oxigênio e hidrogênio (Silva, 1991), como mostra a Equação 6 e Figura 5:

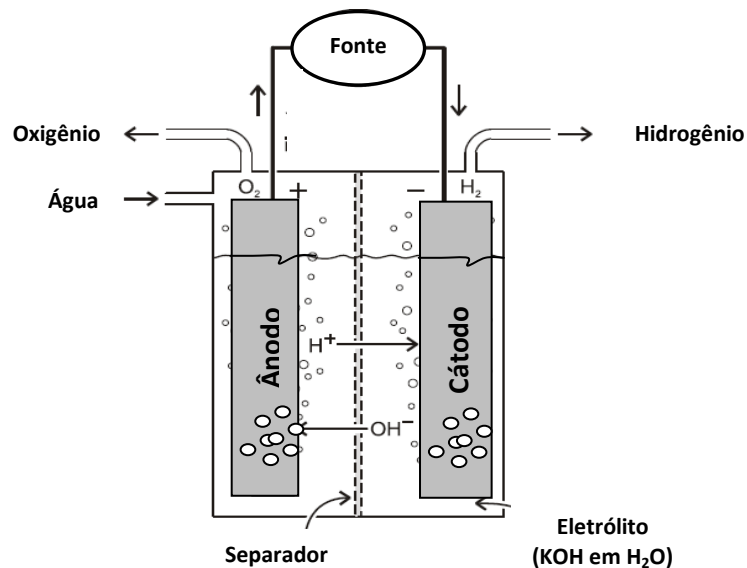
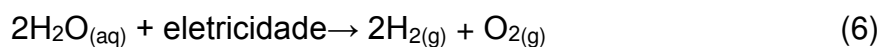


Figura 5: Processo eletrolítico da água.

O hidrogênio produzido através desta tecnologia possui alto grau de pureza e dispensa os sistemas de purificação de gás necessários nos processos de reforma (LOPES, 2009). O hidrogênio ultra puro (99,9%) é obtido por eletrólise da água em soluções de NaOH ou KOH (este último é o mais usual). De um modo geral tem-se a Equação 7 global simplificada:



Conforme descrito anteriormente, durante o processo de eletrólise, além do hidrogênio, o único outro produto é o oxigênio, não existindo assim, a emissão de gases poluentes e de efeito estufa.

A eletrólise se processa em uma solução de KOH, onde a concentração varia em função da temperatura de operação da célula eletrolítica de acordo com os seguintes valores (LOPES, 2009): 25% em massa para uma temperatura de 80 °C a 90 °C; 30% a 35% a 120 °C; 40% a 160 °C.

Hoje, o grande foco de incentivo para a utilização da eletrólise da água é: a redução do consumo de energia, custo, manutenção e aumento da confiabilidade, durabilidade, segurança e viabilidade de produção e eficiência (ZENG and ZHANG, 2010).

A eletrólise alcalina da água possui a analogia de um circuito elétrico de resistências. As resistências são classificadas em três categorias: resistências elétricas, resistências de reação e as resistências de transporte. Para as suas determinações, é seguida uma análise minuciosa de cada uma das resistências por meio da termodinâmica e da cinética como orientação científica (ZENG and ZHANG, 2010; BIRD et al., 2007).

Há uma relação quantitativa entre os componentes de tensão da célula eletrolítica e a densidade de corrente, a qual liga todas as resistências e manifesta a importância das resistências de reação e das resistências de bolha. É bastante relevante a necessidade de minimizar a resistência dos íons ao transporte por formação das bolhas de gás sobre a superfície do eletrodo.

Existe na literatura (Isherwood *et al.*, 2000, Young *et al.*, 2007, Hanley e Nevin, 1999, Agbossou *et al.*, 2001, Degiorgis *et al.*, 2007) vários relatos sobre as diferentes fontes de energia renováveis que descrevem o desenvolvimento histórico e a melhoria na tecnologia da eletrólise alcalina da água. Nestes, são examinadas as diferentes tecnologias e sistematicamente comparadas utilizando um conjunto de parâmetros práticos derivados da termodinâmica e análises cinéticas.

2.3.1.1. Analogia do circuito elétrico e as células de eletrólise da água

Para que ocorra a reação eletroquímica é necessário que uma série de barreiras seja superada, exigindo um fornecimento de energia elétrica suficiente. Estas barreiras incluem a resistência elétrica do circuito, energias de ativação das reações eletroquímicas que ocorrem sobre as superfícies dos eletrodos e disponibilidade da superfície dos eletrodos devido à cobertura parcial por bolhas de gás formando resistências à transferência iônica no interior da solução de eletrólito. É importante que estas barreiras sejam analisadas dentro de contextos termodinâmicos e cinéticos, bem como nos processos de princípios de transporte.

R_1 : é a resistência do circuito elétrico externo, incluindo a fiação e as conexões no ânodo.

$R_{\text{ânodo}}$: é a resistência originada a partir da sobretensão de evolução da reação do oxigênio na superfície o ânodo.

R_{bolha} para o O_2 : a resistência ocorre devido à cobertura parcial do ânodo pelas bolhas de oxigênio, o que dificulta o contato entre o ânodo e o eletrólito.

As resistências vindas do eletrólito e da membrana são denominadas como R_{ions} e R_{membrana} , respectivamente (BIRD et al., 2007).

R_{bolha} para o H_2 : se dá partir do bloqueio do cátodo por bolhas de hidrogênio.

$R_{\text{cátodo}}$: é a resistência causada pela sobretensão para reação de desprendimento de oxigênio.

R_1' : representa a resistência elétrica da fiação e as conexões no cátodo.

Assim, o total a resistência pode ser expressa na Equação (8):

$$R_{\text{total}} = R_1 + R_{\text{ânodo}} + R_{\text{bolha},O_2} + R_{\text{ions}} + R_{\text{membrana}} + R_{\text{bolha},H_2} + R_{\text{cátodo}} + R_1' \quad (8)$$

2.3.1.2. Resistências elétricas

As resistências elétricas podem ser calculadas usando a lei de Ohm, conforme Equação 9 (OLDHAM and MYLAND, 1993):

$$R = U / I \quad (9)$$

Onde, I: é a corrente; U: é a tensão aplicada somente no circuito.

Em termos físicos, pode-se utilizar a equação:

$$R = L / (KA) \quad (10)$$

Onde, L: é o comprimento; K: é a condutividade específica; A: é a área de secção transversal do condutor.

2.3.1.3. Resistências relacionadas com o transporte

São as resistências físicas na eletrólise devido à formação de bolhas de gás que cobrem a superfície do eletrodo e estão presentes na solução eletrolítica, além das resistências à transferência iônica no eletrólito e a membrana utilizada para separar os gases H₂ e O₂. As resistências R_{bolha} e a R_{íons} referentes ao gás O₂ e as resistências R_{membrana} e R_{bolha} referentes ao gás H₂, são consideradas como resistências de transporte.

Tanto as resistências elétricas quanto as resistências de transporte causam geração calor de acordo com a lei de Joule (OLDHAM and MYLAND, 1993) do fenômeno de transporte (BIRD et al., 2007) e, portanto, ineficácia do sistema de eletrólise. A energia perdida devido a estas resistências também é conhecida como perda ôhmica (BELMONT and GIRAULT, 1994).

2.3.1.4. Resistências das Reações Eletroquímicas

As resistências das reações eletroquímicas possuem sobretensões necessárias para superar as energias de ativação do hidrogênio e oxigênio. As reações de formação sobre as superfícies do cátodo e ânodo provocam diretamente o aumento do potencial da célula global. Estas barreiras de energia são inerentes as reações, que determinam a cinética da reação eletroquímica (BARD and FAULKNER, 2001). As resistências de reação ou resistências a sobretensão são inerentes às reações eletroquímicas, dependendo da atividade da superfície catalítica dos eletrodos empregados, como as resistências $R_{\text{ânodo}}$ e a $R_{\text{cátodo}}$.

As estratégias para melhorar a eficiência energética da eletrólise da água e o desempenho do sistema devem envolver a compreensão dessas resistências, de modo a minimizá-las.

A Figura 6 mostra as resistências (barreiras) apresentadas num sistema típico de eletrólise da água.

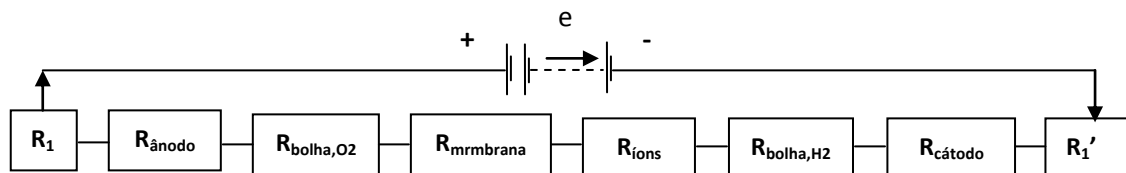


Figura 6: Analogia do circuito elétrico com resistências no sistema de eletrólise da água.

2.3.1.5. Sobretensões

A diferença entre a tensão necessária para a operação de uma célula eletrolítica, a uma determinada pressão e temperatura, e a tensão mínima termodinamicamente estabelecida nas mesmas condições de operação, é a

sobretensão ou sobrevoltagem da célula eletrolítica e pode ser escrita de acordo com a Equação 11 (SOUZA, 2009):

$$\eta_{\text{total}} = V - E \quad (11)$$

Onde, E é a tensão teórica requerida (volts), V é a tensão real ou de operação (volts).

Os principais efeitos que geram a sobretensão podem ser:

- a) Redução da condutividade do meio condutor iônico, causada pela concentração de íons junto aos eletrodos.
- b) Aparecimento de “nuvens” de moléculas em torno dos íons, reduzindo grandemente a mobilidade iônica.
- c) Cinética de reação lenta nos eletrodos.
- d) Acúmulo de gases junto aos eletrodos, reduzindo a área disponível de reação.

A tensão real de operação da célula eletrolítica é a soma da tensão teórica requerida, da sobretensão anódica (η_a), da sobretensão catódica (η_c) e da corrente na célula e resistência ôhmica da célula (IR_o), como mostra a Equação 12.

$$V = E + \eta_a + \eta_c + IR_o \quad (12)$$

O IR_o refere-se a redução de voltagem devido à resistência elétrica da célula e depende dos seguintes fatores: condutividade do eletrólito, condutividade dos eletrodos e resistência de contato entre os componentes da célula.

Os termos E, η_c , η_a e IR_o em relação ao aumento da temperatura reduzem-se consideravelmente, ou seja, a tensão operacional diminui com o aumento da temperatura. Provoca também uma maior evaporação da água do eletrólito, aumento da corrosão e diminuição na resistência dos materiais de construção da

célula eletrolítica. Portanto, com aumento da temperatura é necessário pressurizar a célula para evitar perda excessiva de água por evaporação.

Para o efeito da pressão, tem-se que o aumento deste, aumenta a eficiência da célula eletrolítica, devido à diminuição das bolhas de gás junto aos eletrodos. O volume das bolhas influi diretamente no aumento da resistência do eletrólito, e sua redução influi no decréscimo significativo do $I.R_o$ (SOUZA, 2009).

2.3.2. Considerações Termodinâmicas

A água é uma das substâncias mais estáveis termodinamicamente encontradas na natureza e, é sempre um desafio separar os íons da molécula de água para produzir os elementos: hidrogênio e oxigênio. Para obter o hidrogênio e o oxigênio a partir da eletrólise da água, é imprescindível conseguir pelo menos um equilíbrio na tensão da célula (E), que também é denominada força eletromotriz (ZENG and ZHANG, 2010).

Com a reversibilidade estabelecida e na ausência da corrente entre as duas células de reação dos diferentes eletrodos, o potencial da célula é chamado de tensão da célula no equilíbrio e, definido como a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo (WENDT and KREYSA, 1999) é descrita pela Equação (13):

$$E^0 = E^0_{\text{ânodo}} - E^0_{\text{cátodo}} \quad (13)$$

A Equação (14) relaciona a modificação na energia livre de Gibbs (ΔG) de uma reação eletroquímica para a tensão da célula no equilíbrio:

$$\Delta G = n.F E^0 \quad (14)$$

Onde, n é o número de moles dos elétrons transferidos na reação; F é a constante de Faraday.

Fazendo-se um balanço de energia da eletrólise da água e considerando um processo reversível (ULLMAN'S, 1989), tem-se que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energia Elétrica} \\ \text{fornecida ao sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Variação de Energia} \\ \text{Química do sistema} \end{array} \right\}$$

$$E \cdot Q = -\Delta G \quad (15)$$

Onde, E é a tensão mínima para eletrólise; Q é a carga transferida à reação; ΔG é a variação de energia livre de Gibbs na reação.

A aplicação da teoria termodinâmica ao processo conduz aos seguintes resultados:

- A tensão mínima para o desenvolvimento das reações é dada pela Equação 16.

$$E_1 = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} \quad (16)$$

- A tensão termoneutra, onde não há troca de calor entre o sistema químico e o meio ambiente, a célula opera com eficiência de 100%, conforme Equação 17 (SOUZA, 2009).

$$E_2 = \frac{\Delta H}{n \cdot F} \quad (17)$$

Onde, n é o número de elétrons transferidos na reação; F é a constante de Faraday (Coulombs/equivalente); ΔH é a variação da entalpia da reação.

A diferença entre os termos ΔG e ΔH provém da entropia do processo global, devendo ser balanceada absorvendo ou liberando calor do sistema, e não por conversão da eletricidade. Nas condições normais de temperatura e pressão - CNTP (25 °C e 1 atm), a tensão mínima (E_1) é 1,23 V e a tensão termoneutra (E_2) é 1,48 V.

Em geral a eletrólise da água possui na célula de reação, E^0 (25°C) de 1,23 V e a energia livre de Gibbs na mudança da reação de + 237.2 KJ/ mol (KIM et al., 2006), que é a quantidade mínima necessária de energia elétrica para produzir hidrogênio (fase reversível). A tensão da célula neste ponto é denominada potencial reversível. Então, a eletrólise da água para produção de hidrogênio e oxigênio é termodinamicamente desfavorável à temperatura ambiente e só pode ocorrer quando há fornecimento de energia elétrica suficiente. Em afronte, quando o processo de eletrólise ocorre sob condições adiabáticas, a entalpia total da reação deve ser fornecida pela corrente elétrica. Nesta circunstância, a tensão termoneutra é necessária para manter a reação eletroquímica sem geração ou adsorção de calor (LEROY et al., 1980).

Portanto, mesmo quando o potencial de equilíbrio for atingido, as reações inerentes aos eletrodos serão lentas e em seguida, é necessária uma sobretensão acima da tensão da célula em equilíbrio para que a reação ocorra, devido à barreira criada pela energia de ativação e a reação com baixa taxa, decorrente à formação de bolhas (BARD and FAULKNER, 2001).

De acordo com as resistências mencionadas anteriormente, a entrada de energia adicional é também essencial para o processo conduzir a migração iônica e superar a resistência da membrana, bem como o circuito elétrico. Esta energia extra causa uma redução de potencial, $I.R_{cel}$, onde I é a corrente através da célula e R_{cel} é a soma das resistências elétricas das células (uma função das propriedades dos eletrólitos, a forma dos eletrodos e design da célula) dentro da célula eletrolítica. O potencial da célula (E_{cel}) está sempre na faixa entre 1,8V- 2,0V com a densidade de corrente na faixa entre 300 – 1000 $A.m^{-2}$, utilizando a eletrólise da água industrial (ROSSMEISL et al., 2005).

A Figura 7 mostra a relação entre o potencial da célula do eletrolisador e a temperatura de operação (BOCKRIS et al., 1981). O potencial da célula eletrolítica x temperatura é dividido em três zonas: zona mínima, zona reversível, chamada linha de tensão de equilíbrio, e linha de tensão termoneutra. Em análise as zonas, pode-se destacar:

- A eletrólise da água não ocorre em valores de tensões fornecidas ao sistema inferiores a E_1 .
- Para faixas de tensões entre E_1 e E_2 , a eletrólise ocorre desde que o calor seja fornecido ao sistema (processo endotérmico).
- Para tensões acima de E_2 , o calor é transferido ao meio ambiente (processo exotérmico) (SOUZA, 2009).

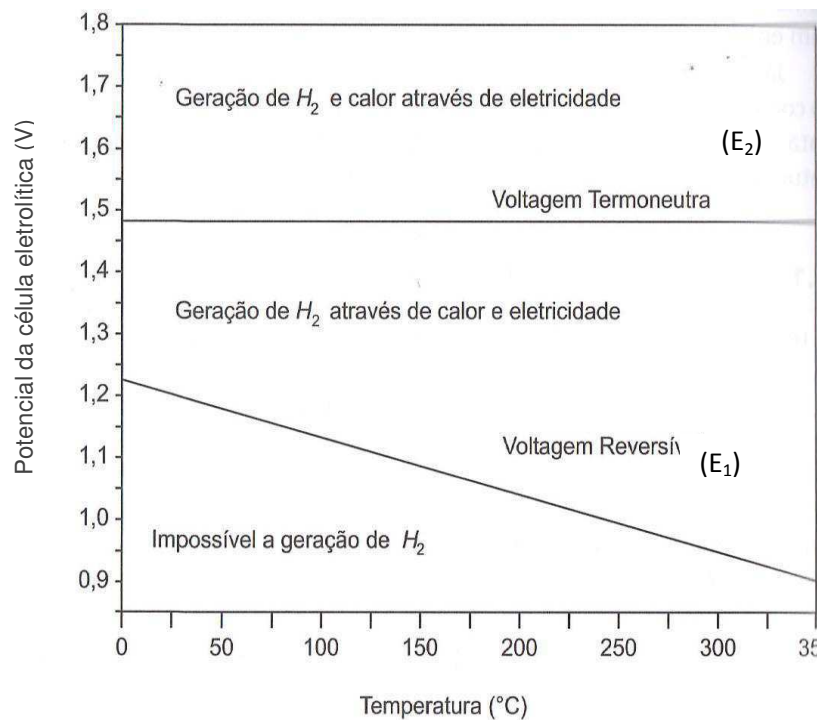


Figura 7: Curvas de potencial da célula do eletrolisador em função da temperatura na eletrólise da água.

Fonte: Souza, 2009.

O total de sobretensão é a soma das sobretensões ou barreiras das reações de formação do hidrogênio e do oxigênio, diferença na concentração do eletrólito e formação de bolhas.

A Equação (18) mostra ambas as sobretensões e a perda ôhmica, as quais aumentam com densidade de corrente e pode ser considerada como causas da ineficiência na eletrólise, onde energia elétrica é degradada em calor, conforme o balanço energético:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ânodo}} - E_{\text{cátodo}} + \sum \eta + I \cdot R_{\text{Cell}} \quad (18)$$

$$\sum \eta = |\eta_{\text{ânodo}(j)}| - |\eta_{\text{cátodo}(j)}| \quad (19)$$

A densidade da corrente (j) é obtida pela corrente dividida pela área de superfície catalítica do eletrodo no qual a célula eletrolítica opera.

A fim de conseguir uma maior eficiência da eletrólise alcalina da água, a termodinâmica define vários métodos de obtenção das eficiências com base na entrada da energia teórica e a tensão da célula eletrolítica. Estas eficiências são então utilizadas para comparar diferentes células eletrolíticas e projetos de identificação dos meios de superação das resistências-chave, melhorando a eficiência (ZENG and ZHANG, 2010).

2.3.3. Eficiência das Células

Geralmente, a eficiência energética é definida como a razão entre a percentagem da energia na saída e a energia total na entrada. Entretanto, existem várias maneiras de expressar a eficiência na eletrólise, dependendo de como o sistema eletrolítico é avaliado e comparado. No sentido eletroquímico, a eficiência de tensão de uma célula eletrolítica sempre pode ser calculada usando a Equação (20) (KIM et. al., 2006).

$$\% \text{ eficiência de tensão} = \frac{(E_{\text{ânodo}} - E_{\text{cátodo}})}{E_{\text{cel}}} \cdot 100 \quad (20)$$

O significado físico desta equação é a percentagem de eficácia da tensão para separar a água na tensão total aplicada ao conjunto de célula na eletrólise. É uma boa aproximação da eficiência no sistema eletrolítico.

Existem duas outras eficiências a serem calculadas com base na mudança da energia na reação da eletrólise da água, conhecidas como eficiências farádica e térmica. Eles usam a modificação da energia livre de Gibbs e a variação de entalpia tanto na reação de decomposição da água como na energia de entrada. Ambas as eficiências $\eta_{\text{farádica}}$ e $\eta_{\text{térmica}}$ adotam como exigência as perdas de energia teórica e a energia de entrada. Como mostrado nas equações (21) e (22) (ZENG and ZHANG, 2010).

$$\eta_{\text{farádica}} = \frac{\Delta G}{\Delta G + \text{perdas}} = \frac{E_{\Delta G}}{E_{\text{cel}}} \quad (21)$$

$$\eta_{\text{térmica}} = \frac{\Delta H}{\Delta G + \text{perdas}} = \frac{E_{\Delta H}}{E_{\text{cel}}} \quad (22)$$

Onde, a E_{cel} é a tensão da célula; $E_{\Delta G}$ e $E_{\Delta H}$ é o potencial no equilíbrio e o potencial termoneutro, respectivamente.

Ambas as equações podem ser simplificadas utilizando a tensão da célula e a tensão da célula total conforme mostrado nas Equações (23) e (24).

$$\eta_{\text{farádica}} = \frac{1,23 \text{ (V)}}{E_{\text{cel}}} \quad (23)$$

$$\eta_{\text{térmica}} = \frac{1,48 \text{ (V)}}{E_{\text{cel}}} \quad (24)$$

O significado físico da Equação (21) é a percentagem da energia teórica necessária para forçar as moléculas de água na tensão real da célula e é uma medida da eficiência da célula puramente a partir do ponto de tensão. Por isso, a Equação (22) significa a tensão adicional da célula. Então, é possível que a eficiência térmica de uma célula eletrolítica da água possa ultrapassar 100%, como o sistema pode absorver o calor do ambiente se opera em modo endotérmico.

Com as Equações (23) e (24), os valores da eficiência farádica são sempre inferiores a 1, porque há constantes perdas. Enquanto a eficiência térmica pode ser

superior a 1, desde que a eletrólise da água opere sob uma tensão mais baixa do que a tensão termoneutra. Este fenômeno ocorre devido ao calor ser absorvido do ambiente. Quando o denominador na equação (24) é 1,48 V, a eletrólise opera com eficiência no valor de 100% (ZENG and ZHANG, 2010).

Na prática, se a queda de tensão causada pela resistência elétrica é de 0,25 V a 0,6 V, as sobretensões para o cátodo e o ânodo a 25 °C são respectivamente: a eficiência farádica é $(1,23 * 100\%) / (1,23 + 0,25 + 0,6) = 59\%$ e a eficiência térmica é $(1,48 * 100\%) / (1,23 + 0,25 + 0,6) = 71\%$.

A célula eletrolítica será exotérmica na tensão de célula superior a 1,48 V e endotérmica na tensão de célula inferior a este valor. A eficiência farádica investiga a reação da eletrólise, enquanto a eficiência térmica converte todo o equilíbrio térmico (BOCKRIS et al., 1981).

Ainda, outro meio para comparar e avaliar a eficácia de um sistema eletrolítico é considerar a produção de hidrogênio versus a produção de energia elétrica total aplicada ao sistema, tanto em termos de taxa de produção de hidrogênio como de energia transportada pelo hidrogênio produzido.

$$\eta_{\text{produção de H}_2} = \frac{r_{\text{produção de H}_2}}{\Delta E} \quad (25)$$

Onde, E é o potencial da célula; r é a taxa de produção de hidrogênio na célula eletrolítica por unidade de volume.

O significado físico da Equação (25) é a taxa de produção de hidrogênio por entrada de energia elétrica no sistema. É uma forma de comparação direta da capacidade de produção de hidrogênio em diferentes células eletrolíticas.

Uma alternativa de expressar a eficiência energética é subtrair as perdas de energia pela entrada total de energia, como mostrado na Equação (26).

$$\eta_{\text{eficiência líquida}} = 1 - \frac{E_{\text{perdas}}}{E_{\text{entrada}}} \quad (26)$$

Onde, E_{perdas} é a perda de potencial na célula eletrolítica; $E_{entrada}$ é a perda de potencial na entrada da célula eletrolítica.

A perda de potencial pode ser expressa em termos das resistências. Estas resistências causam respectivas perdas de energia. Considerando estas resistências uma unidade elétrica análoga, cada uma pode ser calculada utilizando a Lei de Joule.

Na análise termodinâmica da eletrólise da água, vários parâmetros do sistema, tais como: materiais dos eletrodos, eletrólitos, parâmetros de temperatura, tensão no reator, corrente aplicada ao sistema e concentração da reação, pode afetar o desempenho das células eletroquímicas.

2.3.4. Cinética do eletrodo

A análise cinética revela a dependência das resistências da reação à concentração alcalina e transferência dos íons sobre a superfície catalítica do eletrodo na reação. Este é determinado pelos materiais dos eletrodos (ZENG and ZHANG, 2010).

A velocidade da reação no eletrodo é caracterizada, em primeiro lugar, pela densidade de corrente, a qual depende da natureza e do pré-tratamento da superfície catalítica do eletrodo. Em segundo lugar, a velocidade da reação depende da composição da solução eletrolítica adjacente aos eletrodos (CHRISTENSEN et al., 2005).

Os íons pertencentes à solução próxima aos eletrodos podem formar uma dupla camada (ZENG and ZHANG, 2010), tendo no cátodo, por exemplo, a camada de carga formada por íons de potássio, além dos íons hidroxila de acordo com a carga dos eletrodos. Os íons acumulados nas duas camadas são denominados de: moléculas solventes e espécies adsorvidas. A camada mais perto da superfície do eletrodo é relativamente ordenada e denominada como camada interna de

Helmholtz (IHL). A outra, com maior grau de desordem, é chamada de camada exterior de Helmholtz (OHL). Segundo a literatura, a diferença de potencial interfacial existe entre a superfície do eletrodo e a solução devido à dupla camada (CHRISTENSEN et al., 2005).

Finalmente, a velocidade da reação depende do potencial do eletrodo caracterizado pela reação de sobretensão. O estudo da cinética dos eletrodos estabelece a relação entre a densidade macroscópica e a sobretensão na superfície catalítica e na composição eletrolítica da solução adjacente à superfície do eletrodo (CHRISTENSEN et al., 2005).

Geralmente a área da superfície catalítica, onde ocorre a reação, deve ser levada em conta. A velocidade de reação da eletrólise pode ser expressa como:

$$V = \frac{I}{nF.A} = \frac{j}{nF} \quad (27)$$

Onde, j é a densidade de corrente.

A constante da velocidade da reação química, em geral, pode ser expressa através da Equação de Arrhenius:

$$K = A1. e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (28)$$

Onde, E_a é a Energia de ativação, A é o fator de frequência, T é a temperatura da reação e R é a constante dos gases.

Embora a equação seja simplificada, revela a relação entre a energia de ativação E_a e a constante de velocidade (K). Para obter um avanço na reação dos elétrons, há um relacionamento entre a corrente e a taxa de reação, além da dependência da densidade de corrente sobre o potencial da superfície e da composição da solução eletrolítica adjacente à superfície do eletrodo. A equação que determina esta relação é determinada é a Equação Butler-Volmer (29):

$$I = I_{\text{cátodo}} - I_{\text{ânodo}} \quad (29)$$

$$I = F A k^0 (C_0(0, t) e^{-\alpha f (E - E^0)} - C_R(0, t) e^{f(1-\alpha)(E - E^0)}) \quad (30)$$

Onde, A é a área da superfície do eletrodo a qual percorre a corrente; k^0 é a constante de velocidade padrão; α refere-se ao coeficiente de transferência e, seu valor situa-se entre 0 e 1 para cada elétron da reação; f é a razão $F/R.T$; t e 0 são respectivamente, o tempo específico em que a corrente percorre na superfície do eletrodo e a distância do eletrodo. Para a metade da reação R_1 , $C_0(0, t)$ representa a concentração das espécies na reação do cátodo no estado de oxidação dos íons de hidrogênio (H^+), enquanto $C_R(0, t)$ é a concentração da reação tendo como produto o hidrogênio $(1/2)H_2$, no estado reduzido (BARD and FAULKNER, 2001).

A Equação 29 é uma derivada que faz uso da teoria do estado de transição. A teoria descreve um conjunto de coordenadas curvilíneas no caminho da reação. A energia potencial é função das coordenadas independentes no sistema. Quando um potencial aumenta em ΔE , a energia relativa dos elétrons decresce em $F(E - E^0)$, reduz a energia livre de Gibbs dos íons de hidrogênio na reação de evolução do hidrogênio por $(1 - \alpha).(E - E^0)$. Em contrapartida, aumenta a energia livre de Gibbs de hidrogênio em $(E - E^0)$ respectivamente. Desde que não haja transferência de massa, a equação de Butler-Volmer pode ser derivada a partir das Equações (27) e (28) utilizando as mudanças de energia livre de Gibbs.

2.4. Eletrolisadores

A tecnologia dos eletrolisadores pode ser implantada a partir de uma fonte de eletricidade para fornecer hidrogênio e/ou oxigênio para praticamente qualquer demanda.

Para sua utilização econômica e ambiental, a energia elétrica poderá vir de fontes renováveis, como a energia solar, eólica, hídrica, maremotriz, geotérmica, entre outras. Com estes tipos de fontes renováveis, o uso da eletrólise tem como vantagem ser uma forma de produzir hidrogênio com tecnologia limpa.

Um eletrolisador consta de um reservatório que contém a solução eletrolítica ou eletrólito, um reator eletrolítico constituídos de eletrodos e diafragmas ou separadores, posicionados entre os eletrodos, purgadores e aparelhos de medida (voltímetro, amperímetro, pressostato, manômetro). Além destes, o eletrolisador deve conter: fonte de alimentação, incluindo transformadores e retificadores de corrente AC para DC; sistemas de refrigeração; sistemas auxiliares para condicionamento do gás produzido, incluindo purificação, secagem e compressão (PEREIRA, 2005).

O reservatório serve para comportar o eletrólito. Em algumas células, é um tanque de aço provido de uma tampa, que possui a entrada para o abastecimento de água e a saída para os produtos da eletrólise.

O eletrólito é constituído por uma solução aquosa de um sal ou outro composto de boa condutividade elétrica quando em solução. O eletrólito deve possuir alta condutividade iônica, não deve decompor-se quimicamente por maior que seja a diferença de potencial aplicada à célula; não pode ser volátil a ponto de ser removido facilmente junto com os gases de saída; deve apresentar uma alta resistência a mudanças instantâneas de pH, uma vez que as concentrações dos íons hidrogênio mudam de forma contínua e rapidamente na superfície dos eletrodos. É possível conseguir estas características com o uso de um ácido forte, tal como ácido sulfúrico, ou de uma base forte, tal como hidróxido de potássio. Os eletrólitos ácidos apresentam sérios problemas de corrosão. Assim, a maioria dos eletrolisadores comerciais opera com um eletrólito alcalino. Uma exceção ao uso de eletrólitos alcalinos é o uso de um material sólido polimérico de troca iônica, que também apresenta boa condutividade iônica (LABORDE, 1995).

Os eletrodos são os pólos onde ocorrem as reações de oxidação e redução. Devem ser condutores elétricos e apresentar uma superfície catalítica adequada

para a descarga dos íons hidrogênio e hidroxila, sendo em células alcalinas, o níquel, mais comumente utilizado como catalisador de superfície. Visto que eletrodos de níquel puro são muito caros, é utilizado aço recoberto com a liga platina-níquel (PEREIRA, 1999).

Os separadores estão posicionados entre os dois eletrodos, a fim de evitar o contato de um com o outro, evitando assim um curto-circuito, e impede a mistura dos gases oxigênio e hidrogênio dentro da célula. Deve ser feito de um diafragma poroso (no caso de células alcalinas, o amianto), através do qual a solução de eletrólito passa, proporcionando a condução dos íons de um compartimento da célula para outro. Estes poros devem permanecer cheios de líquido, de forma que os gases não possam penetrar neles. O material do separador deve resistir à corrosão pelo eletrólito na presença dos gases hidrogênio e oxigênio, e deve ter uma estrutura estável para uma longa vida de operação, como também para que os poros não se fechem com o tempo. No caso da resina ácida polimérica de troca iônica, este material atua como o próprio separador (CASPER, 1978).

Quanto à atuação do eletrólito, há dois tipos principais de eletrolisadores: alcalinos e a membrana trocadora de prótons. Quanto a sua classificação, existem duas categorias: clássicos, também conhecidos como convencionais, e modernos, ou avançados. Os eletrolisadores modernos são, geralmente, de elevada eficiência de conversão (até 90%) e produzem hidrogênio e oxigênio de alta pureza.

- **Eletrolisadores Convencionais:** utilizam uma solução eletrolítica, em geral, hidróxido de potássio dissolvido em água deionizada, como meio condutor iônico e distinguem-se essencialmente por suas maiores dimensões e menores densidades de corrente. Classificam-se de acordo com a disposição dos eletrodos em configuração unipolar ou bipolar. A diferença entre as duas configurações está relacionada principalmente ao tipo de arranjo elétrico dos eletrodos.

Num eletrolisador convencional unipolar (Figura 8), também conhecido como tanque, as células individuais são agrupadas em paralelo, dividem o mesmo eletrólito, e cada um de seus eletrodos tem a mesma polaridade em ambas as faces, de modo que, ocorre apenas uma única reação, ou seja, há evolução de hidrogênio

ou oxigênio. Devido à ligação em paralelo dos eletrodos, a quantidade de gás desejada é fornecida em mesma polaridade. A tensão total da célula é equivalente a um par ânodo-cátodo.

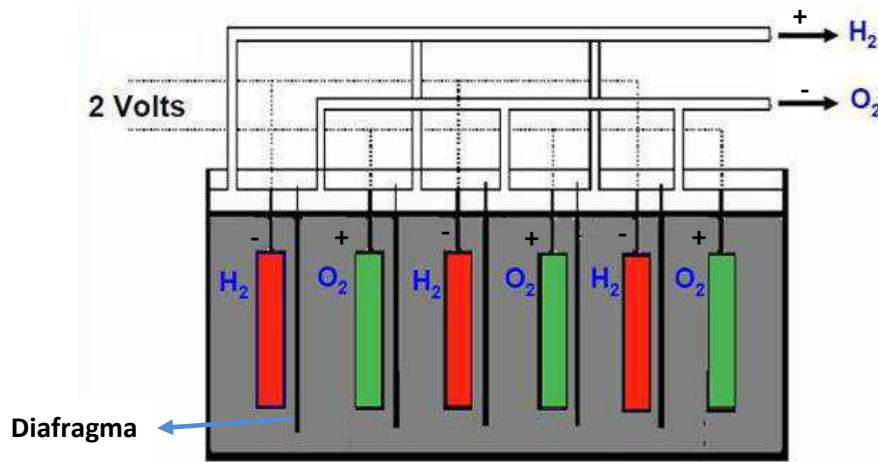


Figura 8: Esquema do arranjo de um eletrolisador unipolar.

Fonte: Pereira, 2005.

A maior desvantagem da configuração unipolar é que cada célula requer altas amperagens e baixas voltagens, devido ao número de células conectadas em paralelo, elevando os custos (devido aos retificadores, barras condutoras caras e elevado volume). Entretanto, são de construção mais simples e manutenção mais fácil, possuindo menor custo por unidade de área da célula (SILVA, 1991). Aplica-se para plantas de até 100 Nm³ H₂/h.

Na configuração bipolar, as células estão conectadas em série e cada célula tem seu próprio eletrólito. Os arranjos bipolares, algumas vezes são chamados de filtro prensa, no qual são conectados de forma alternada os eletrodos e diafragmas. Cada lado do eletrodo tem polaridade diferente, de modo que, uma face serve de ânodo em uma célula e a outra serve como cátodo à célula adjacente. Todos os eletrodos estão isolados eletricamente de seus vizinhos em um par sucessivo. Juntamente com um diafragma de separação, formam uma célula, como pode ser

observado na Figura 9. A tensão global é o produto do número de células pela tensão de cada célula, isto implica maior tensão global e menor amperagem.

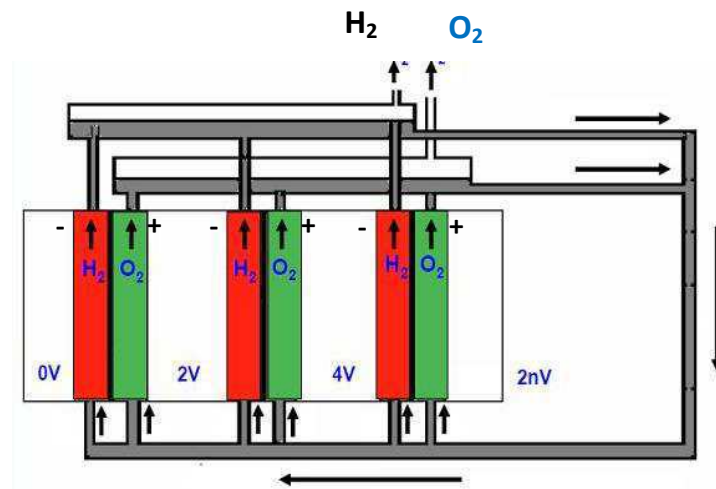


Figura 9: Esquema do arranjo de um eletrolisador Bipolar.

Fonte: Pereira, 2005.

- **Eletrolisadores Avançados:** semelhante aos modelos convencionais trata-se de uma tecnologia baseada em um eletrolisador bipolar de eletrólito polimérico sólido (SPE), ou seja, utiliza a membrana polimérica como eletrólito. Esta atua como uma membrana separadora, permitindo grande proximidade dos eletrodos. Além de necessitar da circulação de água deionizada no interior da célula, umedece a membrana, retira os gases e mantém temperatura constante. A principal característica é o emprego de uma membrana polimérica sólida PEM (*Proton Exchange Membrane*) com maior promessa de baixas temperaturas. Segundo Ferreira (2005), os eletrolisadores avançados caracterizam-se basicamente por serem compactos e possuírem altas densidades de corrente com maior eficiência de conversão de energia elétrica em hidrogênio.

Essas características são devido a alguns fatores, tais como, aumento da superfície específica dos eletrodos, tornando-os porosos e rugosos; maior proximidade dos eletrodos, reduzindo as perdas ôhmicas do eletrólito; aumento da temperatura de operação das células (entre 80 e 120 °C); uso de catalisadores de metais nobres, Pt, Ru e ligas sobre os eletrodos, reduzindo as sobretensões

anódicas e catódicas; melhora da retirada dos gases formados juntos aos eletrodos, através de uma eficiência de circulação de água.

Na Figura 10 está mostrado um esquema de um eletrolisador avançado.

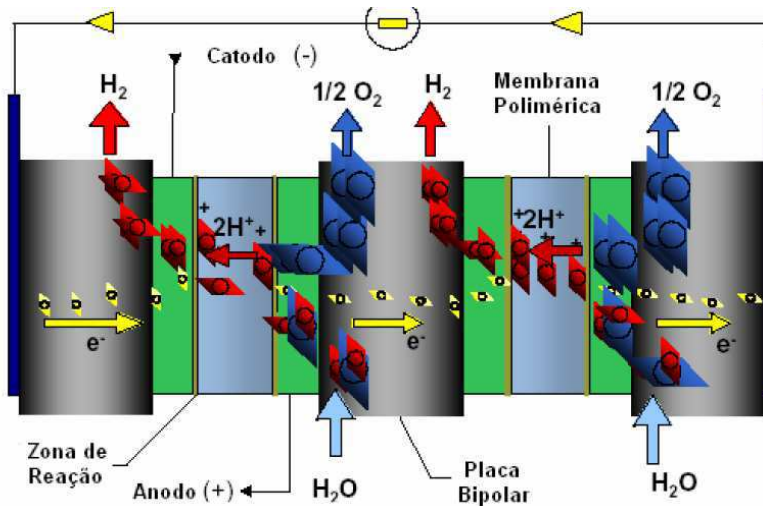


Figura 10: Esquema de um eletrolisador avançado.

Fonte: Pereira, 2005.

Um método promissor, patenteado em 1999, e não agressivo para o meio ambiente, é a obtenção do hidrogênio por eletrólise da água usando um eletrolisador com membrana(s) de troca de prótons (*PEM – Próton Exchange Membrane*).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química em parceria com os Laboratórios de Fontes Renováveis de Energia (LABFREN), localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Uma representação esquemática da metodologia utilizada é apresentada na Figura 11.

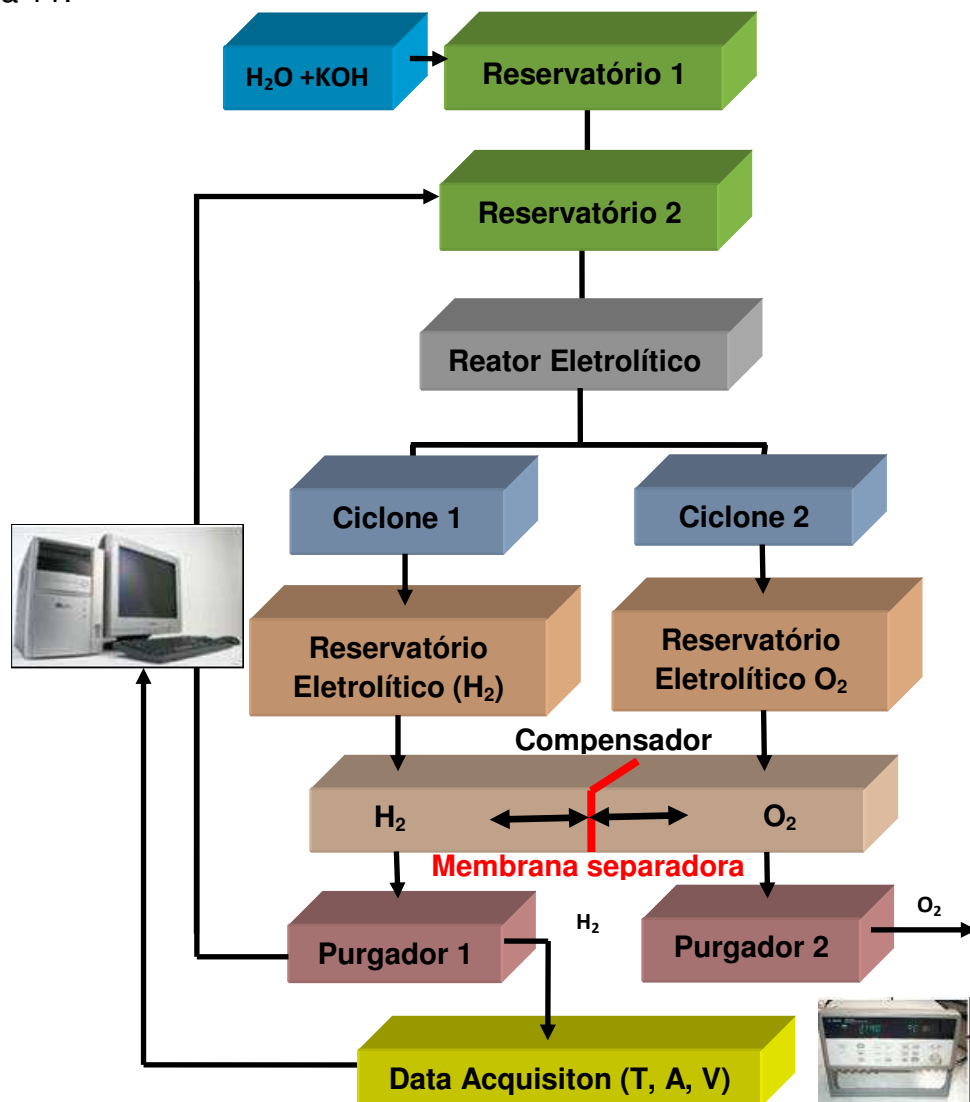


Figura 11: Diagrama do sistema experimental.

Reagentes

- Água destilada.
- Hidróxido de potássio (KOH) - Vetec – 99% de pureza.
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) - Proquímicos.

Materiais

- Becker 2000 mL.
- Funil de vidro.
- Proveta 100 mL.
- Multímetro digital/aquisição de dados (Agilent 34792A).
- Eletrolisador bipolar alcalino (LABOREMUS).
- Conversor de corrente (Allegro ACS714®).
- Fonte alimentadora (Agilent E3633A DC) - (0-8V, 20A; 0-20V, 10A).
- Termopar do tipo J.
- Computador + *Software* Agilent 34792A (modelo LXI – *Data Acquisition*).
- Fluxômetro digital de gás (modelo 32908-73 da *Cole Parmer*).
- Balança Marte AL 500 C (capacidade mínima de 0,02 g e máxima de 500 g).
- Reservatórios eletrolíticos.
- Fonte de alimentação.
- Reator eletrólítico.
- Purgadores.
- Compensador.
- Ciclones.

- Regulador de pressão.
- Manômetro.

Sistema Eletrolítico

O eletrolisador alcalino faz uso de um eletrólito de KOH, e foi confeccionado pela Laboremus Indústrias e Comercio de Máquinas Agrícolas Ltda. Possui compartimentos separados (purgadores, eletrodos, separador ou compensador, ciclones, reator eletrolítico, regulador de pressão, controlador de frequência e um manômetro), conforme está mostrado nas Figuras 12 e 13.



Figura 12: Foto e esquema do eletrolisador bipolar alcalino para produção de hidrogênio.

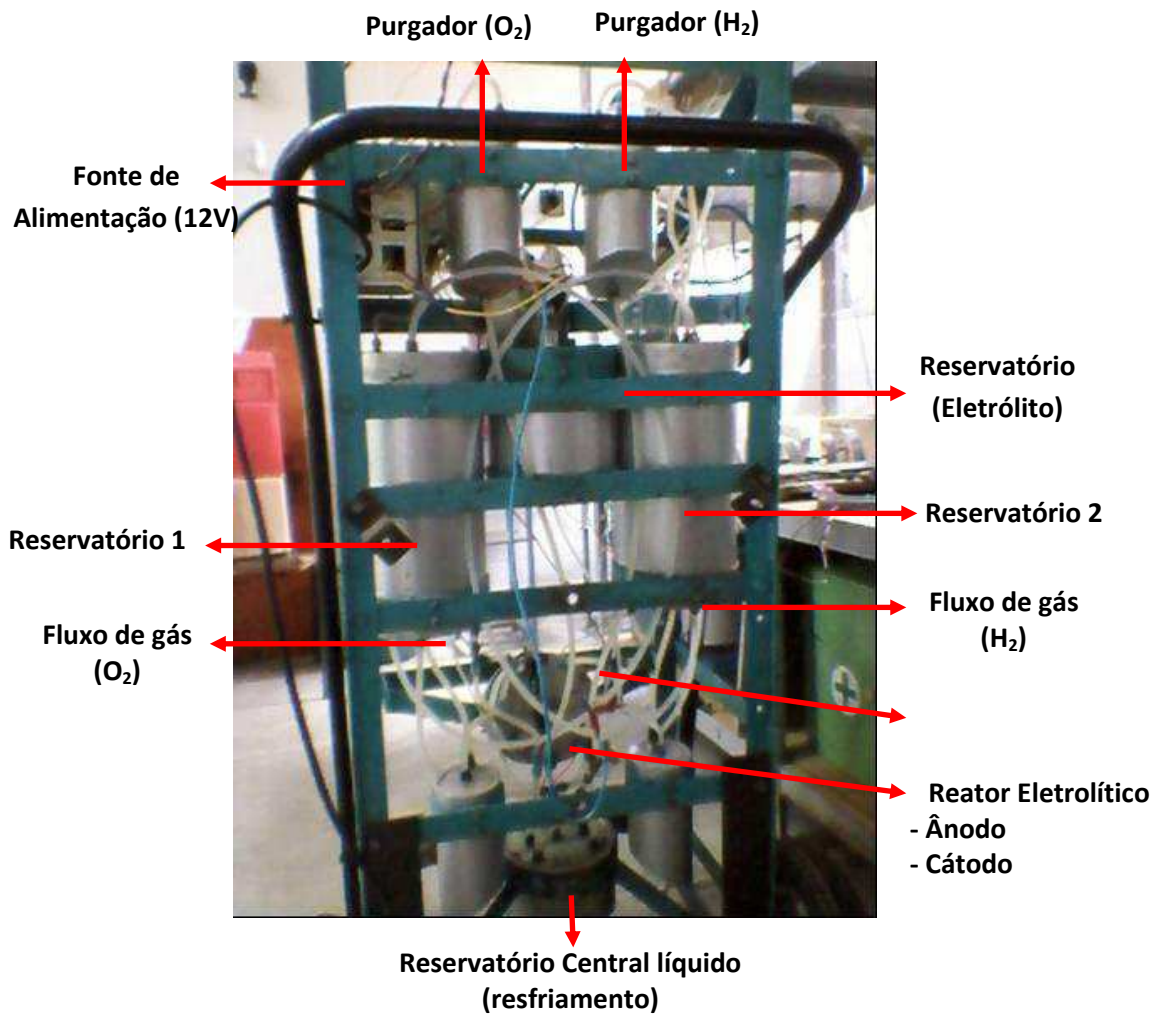


Figura 13: Foto do Eletrolisador bipolar alcalino para produção de hidrogênio.

O sistema eletrolítico alcalino utilizado possui as seguintes características:

- Tipo: eletrolisador bipolar
- Potência máxima do reator: 5000 W
- Tensão da rede: 220 VAC
- Tensão do reator: 8 - 12 V
- Dimensões do reator:

- Diâmetro = 150 mm
 - Altura = 100 mm
 - Nº de células = 6 células
- Pressão de trabalho: 1,5 kgf/cm².
- Fonte de Alimentação: conversor CA/ CC (220 V – 12 VDC).

Descrição do funcionamento do eletrolisador

O eletrólito (solução de hidróxido de potássio, KOH) foi transportado do reservatório 1 para o reator eletrolítico por gravidade. No reator eletrolítico ocorre a reação de dissociação da água, produzindo os gases hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂). Após a reação acontecer, os gases (hidrogênio H₂ e oxigênio O₂) são transportados para os reservatórios eletrolíticos passando por dois ciclones. Quando os gases (hidrogênio, H₂ e oxigênio, O₂) passam pelos reservatórios eletrolíticos deixam traços de eletrólito (solução de KOH). A vazão desses gases (H₂ e O₂) é controlada pelo regulador de pressão. A pressão de saída dos gases foi registrada pelo manômetro. Os referidos gases passaram pelo compensador (balanceamento de cargas) e pelos purgadores, que tem a função de tornar os gases ultra-puros.

As temperaturas, amperagens e voltagens foram lidas com um multímetro digital e captadas por um sistema de aquisição de dados, o qual está conectado a um computador. Neste computador está instalado um software que analisa os dados e dá informações sobre as curvas em função do tempo (tensão, corrente e temperatura)

O eletrólito KOH, de custo reduzido, foi utilizado adotando as concentrações de 0,102 kg/L (inicial), 0,178 kg/L e 0,484 kg/L, e observado os parâmetros hidráulicos, elétricos e físico-químicos com um perfil de temperatura crescente durante o tempo. Foram realizados vários testes nas diferentes concentrações para estabelecer o que foi considerado ideal para o sistema, com o objetivo de diminuir as

resistências elétricas, de reação de transporte na solução aquosa, podendo resultar na diminuição da eficiência da eletrólise da água.

3.1. Principais Componentes do Sistema Eletrolítico Alcalino

O reator eletrolítico alcalino opera com uma diferença de potencial de 2,0 volts por célula unitária. Este possui como principais componentes de operação para o sistema eletrolítico alcalino os seguintes componentes: reservatório eletrolítico, fonte de alimentação, reator, purgador, compensador, ciclones, regulador de pressão e manômetro. Estes componentes serão descritos a seguir.

a) Reservatório Eletrolítico

São dois reservatórios interligados que armazenam o eletrólito (solução de KOH), sendo que, o segundo reservatório possui um sistema de refrigeração. Os reservatórios são constituídos de dois cilindros de aço com 180 mm de diâmetro interno e 350 mm de altura.

O esquema detalhado do reservatório está apresentado na Figura 14 e possui duas aberturas de saída do eletrólito e de reabastecimento. O referido reabastecimento é realizado com água destilada e KOH, que garante a autonomia do sistema durante cada batelada. Sua concentração leva a um bom desempenho, devido à impedância e condutividade. Os gases de saída são enviados para os purgadores que se encarregam de separar o eletrólito remanescente do gás hidrogênio.

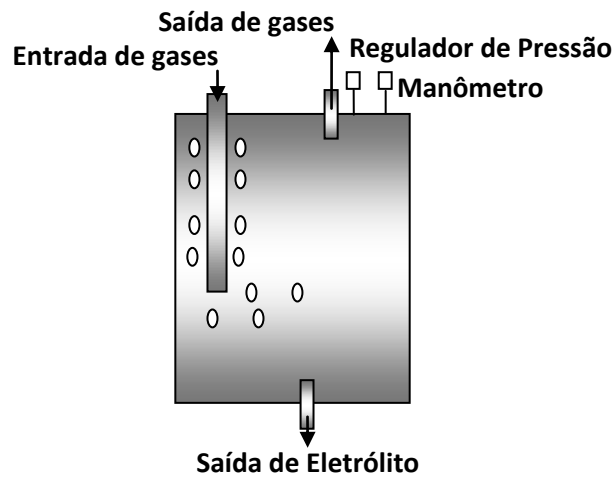


Figura 14: Esquema de fluxo do Reservatório eletrolítico.

b) Fonte de Alimentação

É um dispositivo que envia a tensão ao sistema eletrolítico através de um pólo positivo (cátodo) e um pólo negativo (ânodo). É um conversor CA/CC de 220 V para 12 V, ou seja, um retificador de corrente e disjuntor de segurança contra altas amperagens.

c) Reator eletrolítico

É um recipiente cilíndrico onde ocorrem as reações químicas de oxidação e redução, transferências de massa e calor. A reação ocorre com maior eficiência devido ao controle dos parâmetros (pressão, temperatura e concentração) da solução eletrolítica. É obtido um produto de saída desejado de maior rendimento com menores custos para operação. As transferências de energia adevém da forma de aquecimento durante a reação e aumentar com a pressão.

O reator utilizado possui diâmetro de 150 mm, altura de 100 mm e 6 células bipolares em fases separadas. Cada célula possui um par de eletrodos (condutores

elétricos) que possuem superfície catalítica adequada para a descarga dos íons hidrogênio e hidroxila, Em células alcalinas são de aço inox 314/níquel, porque os eletrodos de níquel puro são muito caros. Possuem boa área de interface com o eletrólito, placas paralelas e eletrodos volumétricos tipo esponjas.

d) Purgador

É um tubo cilíndrico de aço com 160 mm de altura, onde o gás com uma pequena quantidade de eletrólito (solução de KOH) entra na parte superior, ocorrendo rápida expansão. E então, os gases foram expurgados para coleta e retorno para uma nova reação.

e) Compensador

É um dispositivo que compensa estequiometricamente a quantidade de gás produzido do gás hidrogênio H_2 (dobro) e do gás oxigênio O_2 , ou seja, possui uma membrana que equilibra a pressão dos gases dos dois lados. Com isto, impede o retorno contrário dos gases na busca do equilíbrio. Trata-se de uma válvula hidropneumática utilizada para o processo de obtenção de hidrogênio, o que possibilita com sua operação um equilíbrio das pressões dos elementos separados, hidrogênio e oxigênio, dentro do reator eletrolítico, eliminando dessa forma, a utilização de compressores para o uso dos gases.

f) Ciclones

O sistema possui dois ciclones utilizados para realizar a separação dos gases (H_2 e O_2) e as gotículas de líquido remanescentes (eletrólito), de acordo com o

tamanho das partículas, concentração, densidade, vazão, temperatura e características físico-químicas do gás.

Estes são utilizados também para a coleta de partículas (limpeza de gases) e do ponto de vista de investimento e operação é o meio mais barato para coleta de partículas. Na alimentação do ciclone o gás carregado de gotículas de líquido entra tangencialmente na câmara cilíndrica por um ou mais pontos e sai por uma abertura central. Dentro do ciclone as partículas experimentam na direção radial dois tipos de forças opostas: a força centrífuga e de arraste. A força centrífuga tende a empurrar partículas para as paredes do ciclone enquanto a força de arraste age no sentido de carregar as partículas junto com o gás na saída do ciclone. Essas forças dependem do raio de rotação e do tamanho das partículas. As partículas com tamanhos diferentes giram em raios diferentes.

g) Regulador de pressão

Dispositivo que controla a pressão do gás. É utilizado para regular a pressão de saída do gás hidrogênio no eletrolisador. Apresenta em sua entrada uma pressão mais alta e variável, e fornecendo em sua saída uma pressão mais baixa e, razoavelmente estável. Portanto, tem como função principal a redução da pressão.

h) Manômetro

Tem por finalidade medir a pressão em determinado ponto do sistema. São utilizados manômetros metálicos com a extremidade aberta e, se comunica com o depósito que contém o fluido, cuja pressão se deseja medir. Então, ao aumentar a pressão no interior do tubo, este tende a desenrolar-se, e põe em movimento uma agulha indicadora frente a uma escala calibrada em unidades de pressão. Estes manômetros são para aplicações de 0 até 28 kgf/ cm².

3.2. Conversor de Corrente

É utilizada para leitura e captação dos resultados, um *Data Acquisition*. Este por sua vez, consegue fornecer os dados de tensão da fonte, temperatura com um termopar do tipo J, mas em termos de resistência, o mesmo não consegue transmitir a faixa desejada de forma isolada.

Portanto, é colocado no meio do circuito um conversor de corrente aperfeiçoado pelo LABFREN, o qual segue baixo deslocamento do *Efeito Hall* para conversão de corrente. Este possui como características principais: baixo ruído no caminho do sinal analógico, largura de banda de 80 kHz, erro de saída total de 1,5% típico, temperatura absoluta (TA) = 25 °C, tamanho pequeno, 1,2 mohms de resistência interna do condutor, tensão de saída proporcional à corrente AC (alternada) ou DC (contínua), saída extremamente estável de *tensão offset*, histerese magnética quase zero e temperatura de operação de -40 °C a 150 °C

O conversor de corrente fornece informações econômicas e precisas de soluções para AC ou DC em sistemas automotivos, controle de motor, carga detecção e gestão, suprimentos, fonte de alimentação chaveada, e falha de proteção de sobrecorrente.

Com a resistência interna típica do condutor de 1,2 mohms, proporciona baixo consumo e perda de energia. O *Current Sensor – Allegro (ACS714®)* é fornecido em uma pequena superfície de montagem com *socket pin IC 8 (SOIC8)* (Figura 15):

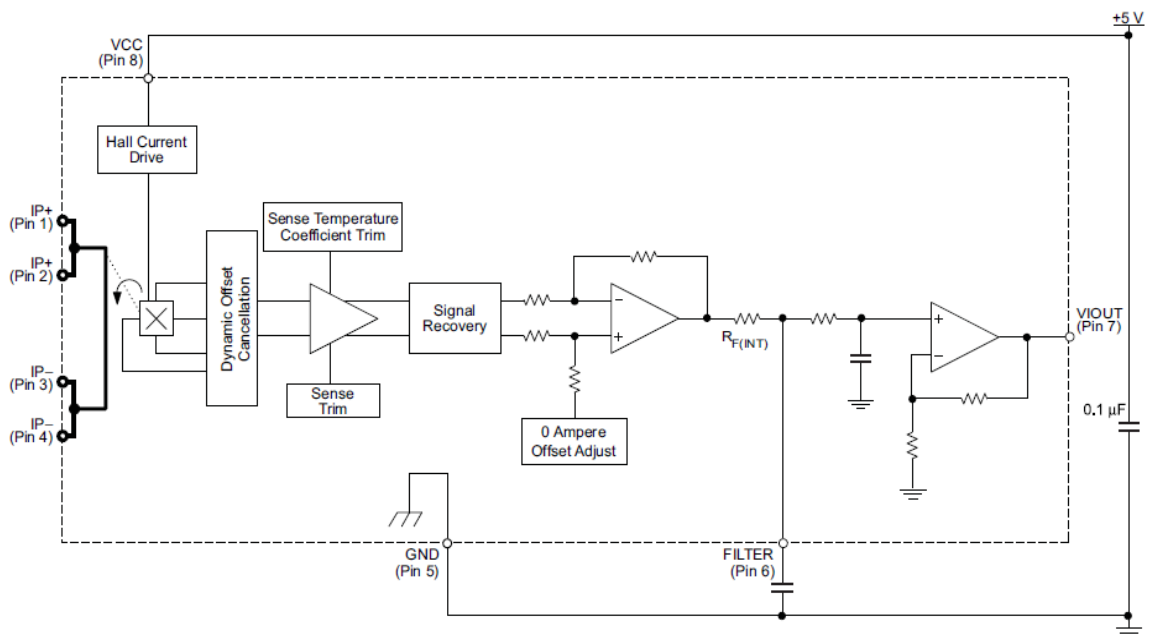


Figura 15: Diagrama de blocos funcionais do conversor de corrente Allegro ACS714®.

Fonte: Allegro MicroSystems LLC, 2012.

Para definições de precisão o conversor conta com a sensibilidade do produto do circuito magnético (G/A) e o ganho do amplificador linear IC (mV/G), programado de fábrica (mV/A). O nível do ruído (V_{NOISE}) do amplificador de ganho linear IC (mV/G) e do nível de ruído para o efeito Hall Allegro deverá ser linear IC (≈ 1 G). O grau da tensão de saída a partir do IC varia em proporção direta com a corrente primária através de sua amplitude em grande escala. A não linearidade na saída pode ser atribuída pela saturação do concentrador de fluxo.

Segundo a Allegro MicroSystems LLC (2012), a tensão de saída ($V_{IOUT}(Q)$) é zero quando a corrente é primária. Para tensão de alimentação unipolar, ele permanece nominalmente $VCC/2$. Assim, $VCC = 5$ V traduz em $V_{IOUT}(Q) =$ variação em 2,5 V. Neste trabalho, a conversão da corrente é determinada pela Equação 31 a seguir:

$$I = \frac{(V_{med} - 2,52)}{0,066} \quad (31)$$

Adotando este dispositivo de conversão juntamente com o *Data Acquisition*, os resultados obtidos nos ensaios do sistema eletrolítico permitirá uma elevada precisão na escala do fluxo de corrente incluindo efeitos da temperatura.

3.3. Cálculo do Consumo de Hidrogênio

De posse do volume de hidrogênio consumido, utilizando um fluxômetro, ou experimentalmente, será possível determinar a quantidade de energia elétrica necessária para gerar certa quantidade de hidrogênio. A energia elétrica (EE) será calculada através da Equação 32 (FERREIRA, 2007):

$$EE = CEE \cdot V_{H_2} \quad (32)$$

Sendo, V_{H_2} = volume de hidrogênio consumido durante o ano em m^3 .

Neste trabalho, a produção de hidrogênio a partir da água é considerada obtendo 0,5 mols de hidrogênio para cada mol de água (relação molar de 1:1/2).

3.4. Desempenho Elétrico e Rendimento Químico

Para determinação do desempenho elétrico da célula a combustível, trabalho conjunto a este, foram realizados ensaios para medidas das correntes e tensões geradas pela célula e a potência fornecida à carga. O objetivo do cálculo do rendimento químico é verificar qual a vazão necessária para geração de uma determinada quantidade de potência elétrica. Para isso devem ser medidas as vazões de hidrogênio e oxigênio, e a potência elétrica gerada. O cálculo da vazão de hidrogênio estequiométrico é dado por:

$$V_{H_2} = 1,05 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P_e}{V_c} \quad (\text{kg/s}) \quad (33)$$

Sendo:

P_e = potência elétrica resultante.

V_c = tensão média por célula unitária, com $V_c = 0,56\text{V}$ (em fase inicial de ativação).

Densidade do $H_2 = 0,084 \text{ kg/m}^3$.

logo:

$$V_{H_2} = 0,0075 \cdot \frac{P_e}{V_c} \quad (\text{L/min}) \quad (34)$$

3.5. Determinação da Curva de Polarização

Para determinação da curva de polarização, é utilizada uma faixa de temperatura na operação de $29,5 \text{ }^\circ\text{C}$ à $43,64 \text{ }^\circ\text{C}$. A pressão dos gases foi mantida a $1,5 \text{ kgf/cm}^2$. Foi realizada uma varredura de potencial de 0 V a 12 V aproximadamente (relativamente alta) para testar os eletrodos para se obter a corrente (A). Realizaram-se três repetições após um período de estabilização, geralmente a partir de 1 hora (SILVA, 2011).

São comparados os comportamentos obtidos nos ensaios e o sistema adotado com a Figura 16, onde Silva (2011) mostra o gráfico do comportamento teórico da eletrólise da água, dividida em três distintas regiões notáveis:

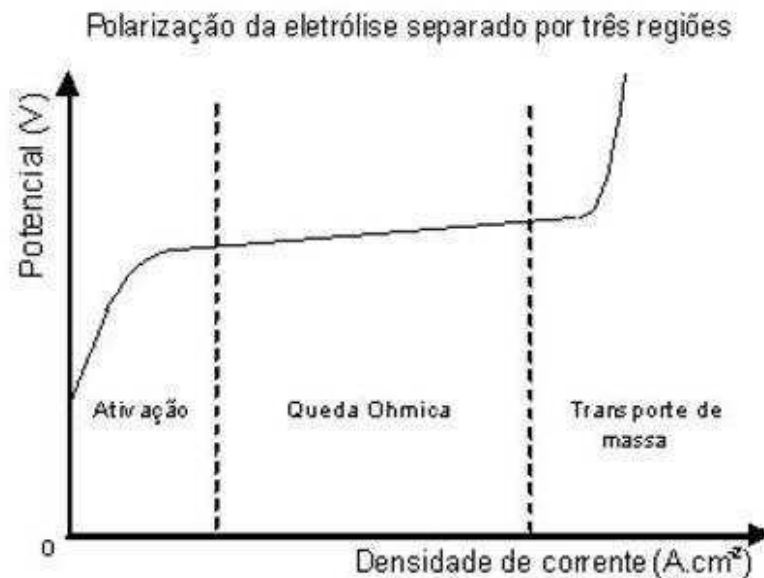


Figura 16: Comportamento gráfico da eletrólise dividida em três regiões: polarização por ativação, por queda ôhmica e por transporte de massa.

- 1) Em baixas densidades de corrente, o potencial da célula sobe acentuadamente como resultado da polarização de ativação.
- 2) Em densidades de corrente intermediárias, o potencial da célula sobe linearmente com a corrente como resultado de queda ôhmica (resistência da célula).
- 3) Em altas densidades de corrente, o potencial da célula sobe acentuadamente saindo da relação linear com a densidade de corrente, como resultado da polarização de transporte de massa.

3.6. Determinação da Eficiência da Célula

Para determinação da eficiência energética do sistema, foram utilizadas as $\eta_{\text{farádica}}$ e $\eta_{\text{térmica}}$ adotando as perdas de energia teórica e a energia de entrada, levando-se em conta as Equações 23, 24 e 25, simplificando os cálculos de tensão celular e a tensão celular total. Os valores da eficiência farádica devem apresentar valor < 1 , devido às constantes perdas, enquanto que a eficiência térmica deve ser $>$

1, com a eletrólise da água operando a uma tensão mais baixa do que a tensão termoneutra.

São consideradas para obtenção da Eficiência farádica e a Eficiência térmica as variações da energia livre de Gibbs e a variações de entalpia a 25 °C.

3.7. Procedimento Adotado

- Verificar os níveis do eletrólito.
- Verificar as conexões do eletrolisador, do conversor de corrente e cabos do multímetro digital para aquisição de dados.
- Ligar fonte alimentadora (Agilent E3633A DC) - (0-8 V, 20 A; 0-20 V, 10 A) do conversor de corrente.
- Ajustar fonte versus conversor Allegro para *Output* de 8 V e 20 A.
- Ligar fonte de alimentação conversora AC/CC e chave do eletrolisador.
- Conectar ao eletrolisador: o multímetro digital através de uma extensão de canais e o conversor de corrente ao pólo positivo do reator e da fonte alimentadora.
- Configurar o software: reconhecimento do software no computador acoplado ao sistema de aquisição de dados.
- Configurar canais de leitura no qual são utilizadas três portas, canais 103, 104 e 105 para a tensão do conversor, a temperatura e a tensão da fonte respectivamente.
- Conectar os tubos de saída de gás O₂ e H₂ a um vaso comunicante com água para medição do fluxo de gás produzido, e segurança do envio de gás ao fluxômetro.
- Conectar o termopar tipo J no eletrolisador.
- Iniciar os testes experimentais.
- Coletar dados no multímetro digital.

- Exportar dados ao software Excel e elaborar gráficos para análise dos comportamentos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação do Eletrolisador Alcalino

Os resultados e discussão obtidos com o eletrolisador alcalino bipolar adotado neste projeto serão apresentados em 3 etapas:

- Avaliação do Sistema Eletrolítico Alcalino: primeiro ensaio.
- Avaliação do Sistema Eletrolítico Alcalino: segundo ensaio.
- Avaliação do Sistema Eletrolítico Alcalino: terceiro ensaio.

4.1.1. Avaliação do sistema eletrolítico alcalino: primeiro ensaio

Com o recebimento do eletrolisador bipolar alcalino disponibilizado pela LABOREMUS, foi analisado em primeiro momento, ensaios de condicionamento do equipamento. O eletrolisador alcalino faz uso de um eletrólito à base de KOH na concentração de 0,102 kg/L em um recipiente cilíndrico com capacidade de 8,5 litros, uma pressão de operação de 1,5 kgf/cm² e temperatura variando com o tempo de operação.

A Figura 17 apresenta o gráfico do comportamento da corrente frente à variação da tensão no reator com o tempo ($C = 0,102$ kg/L). Trata-se de dados iniciais no ato da aquisição do equipamento. A tensão aplicada ao sistema para que ocorra a reação é simulada em intervalos de tempo com emissão de dados a cada 10 segundos.

A reação interna, ou seja, água e o hidróxido de potássio, se dá com o princípio de basicidade, formando um hidróxido líquido e o hidrogênio gasoso em uma reação endotérmica, conforme entalpia na Equação 2.

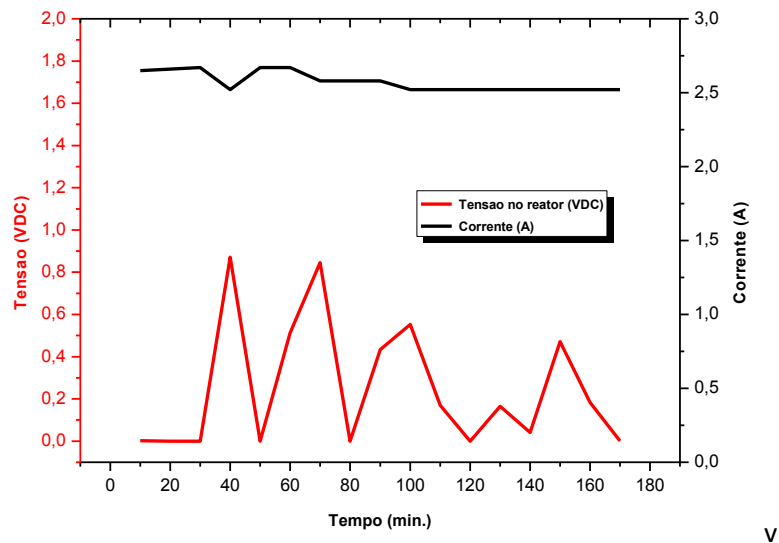


Figura 17: Gráfico do comportamento da corrente frente à variação da tensão com o tempo ($C = 0,102 \text{ kg/L}$).

Por meio da Figura 17, verificaram-se falhas na leitura da tensão da fonte de alimentação, não conseguindo chegar ao envio correto de uma resposta gradativa da tensão frente à corrente em 170 minutos de ensaios. De acordo com a literatura (ZENG and ZHANG, 2010), equação 18, sabe-se que a tensão é diretamente proporcional a corrente. A tensão não se mostrou constante e com um valor bem abaixo (entre 0 e 1 VDC) do valor esperado (em torno de 12 VDC), ou melhor, bem abaixo da quantidade mínima de energia elétrica necessária para produzir hidrogênio (fase reversível – 1,23 V) e realizar uma reação eletroquímica, conforme KIM et al. (2006).

Como confirmação da afirmação anterior, a Figura 18 mostra o comportamento da corrente frente à temperatura no tempo de 170 minutos de ensaio, onde observa-se que o sistema está operando partindo da temperatura aproximada de 29,5 °C.

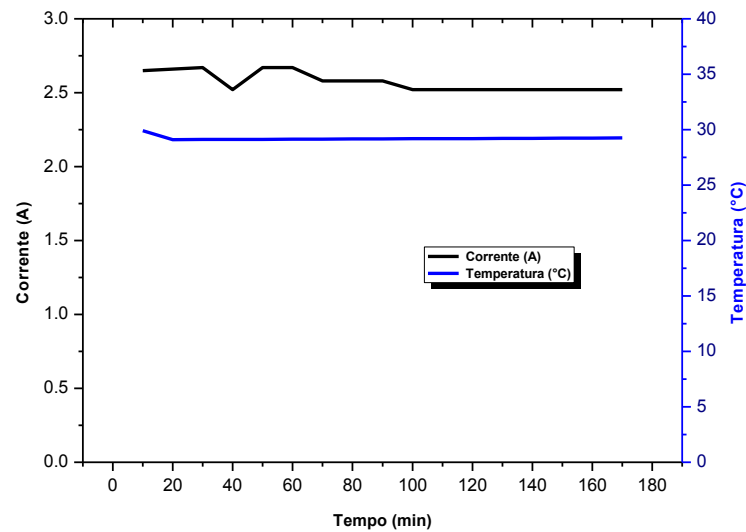


Figura 18: Comportamento da temperatura frente à variação da corrente com o tempo ($C = 0,102 \text{ kg/L}$).

De acordo com a Figura 18, com o não aparecimento da tensão, há uma constância na medida da tensão no conversor de corrente do *data acquisition* em torno de 2,54 V, o que resulta numa corrente muito baixa de 0,3 ampere (A). Não havendo corrente e nem tensão, a temperatura se mostra constante em 29,5 °C, devido a não realização da reação.

Com o início dos ensaios, foi verificado que o *data acquisition* não consegue medir corrente acima de 1 A. Para tanto, foi confeccionado e adaptado um conversor de corrente ACS714[®] para realização das medidas de corrente com melhor precisão. As medições de corrente foram realizadas através das medidas de tensão nos pólos do conversor, conforme a Equação 31. Além das correções e adaptações elétricas (fonte) no eletrolisador, foram realizadas também, as correções hidráulicas e mecânicas. Esta etapa se dá em momentos de ajustes para início do processo de produção de hidrogênio gasoso para alimentar a célula a combustível adaptada no LABFREN e um cromatógrafo.

Utilizando como base um esquema de vasos comunicantes, (Figura 19), foi possível realizar medições experimentais do fluxo de hidrogênio gasoso.

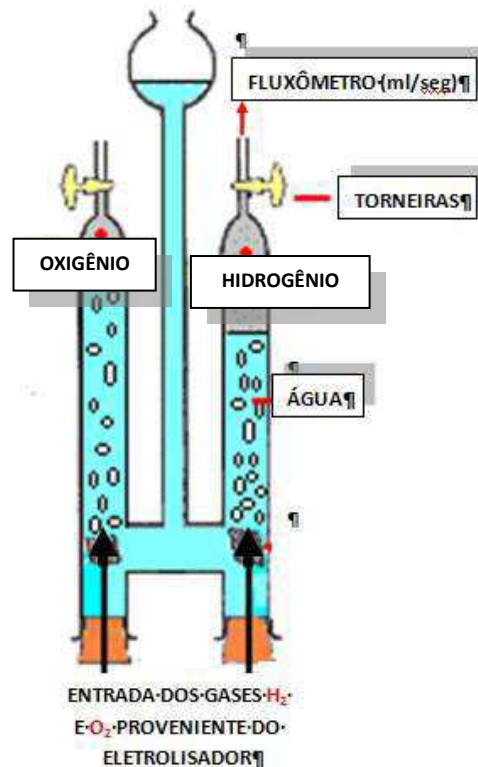


Figura 19: Diagrama da adaptação do princípio de Hoffman para obtenção do fluxo de hidrogênio.

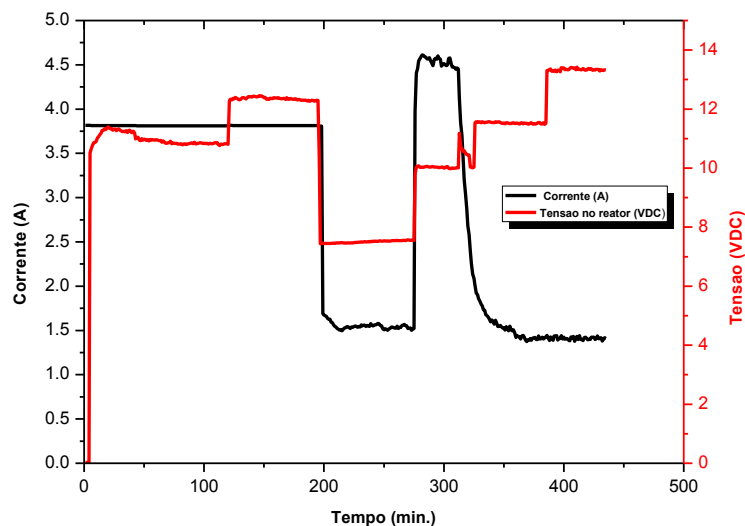
Após as primeiras adaptações, foi observado uma pequena produção de hidrogênio gasoso com a concentração de 0,102 kg/L de KOH. A Tabela 4 apresenta os dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,102 kg/L de KOH em 401 minutos de operação. Foi utilizado o princípio da célula de Hoffman para dois volumes diferentes, de 50 mL e 100 mL. Conforme exposto, obteve-se um fluxo médio de 1,98 mL/s, ou seja, 7,128 L/h de gás hidrogênio.

Tabela 4: Dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,102 kg/L de KOH.

Volume (mL)	Tempo (segundos)	Vazão de Hidrogênio (mL/s)
50	26,12	1,91
50	24,33	2,06
50	23,42	2,13
100	52,33	1,91
100	52,5	1,90
100	51,45	1,94
MÉDIA		1,98

A partir dos resultados da Tabela 4, os parâmetros iniciais adotados na eletrólise da água para produção de hidrogênio e oxigênio, é termodinamicamente desfavorável próximo à temperatura ambiente e só pode ocorrer quando há fornecimento de energia elétrica suficiente e concentração ideal para mobilidade iônica.

A Figura 20 apresenta o gráfico do comportamento da corrente frente à variação da tensão com o tempo utilizando o conversor ACS714[®] (C = 0,102 kg/L).

**Figura 20:** Gráfico do comportamento da corrente frente à variação da tensão com o tempo utilizando o ACS714[®] (C = 0,102 kg/L).

Observando o comportamento dos gráficos na Figura 20, no primeiro momento, com uma tensão de 11,00 VDC à 12,50 VDC a corrente se comportou de forma constante em 3,81 A. No tempo de 191 minutos com um valor de tensão de 7,5 VDC a corrente variou de 1,38 A à 1,75 A. Nestes dois pontos, foi observado a formação de uma função degrau no comportamento em $C = 0,102$ kg/L diretamente proporcional. Com o decorrer do tempo de operação, observou-se um terceiro momento na tensão variando de 10,56 VDC a 13,40 VDC, onde foi aumentada a tensão e novamente retomada ao máximo da fonte. Nestes pontos a corrente não tendenciou a continuidade de uma função degrau direta à tensão, obtendo um decréscimo brusco de 4,60 A à 1,38 A. Isto nos mostra que a concentração do eletrólito não é suficiente para manter a polaridade dos eletrodos e em consequente constante produção de hidrogênio.

A Figura 21 apresenta o comportamento da temperatura frente à variação da corrente com o tempo de operação utilizando o ACS714[®] ($C = 0,102$ kg/L). De acordo com o comportamento dos gráficos verifica-se que mesmo com a variação da corrente em diferentes tensões, a temperatura continuou a aumentar no processo eletrolítico. Nesta concentração a corrente e a temperatura não revelaram nenhuma correlação, mas a temperatura apresentou um aumento linear no intervalo de corrente de 1,78 A à 4,5 A. Após este ponto, a temperatura se mostrou constante em 36,5 °C e 1,38 A. A partir deste ponto, em 310 minutos de operação e após uma queda brusca de corrente (até 1,38 A), a temperatura também se mostrou constante em 36,5 °C. Diante dos dados, observa-se que não há uma constante na simulação em termos de comportamento e uma margem maior de diferença no fluxo, assim, necessita-se de uma melhor/menor concentração no eletrólito e consequente polaridade nos eletrodos.

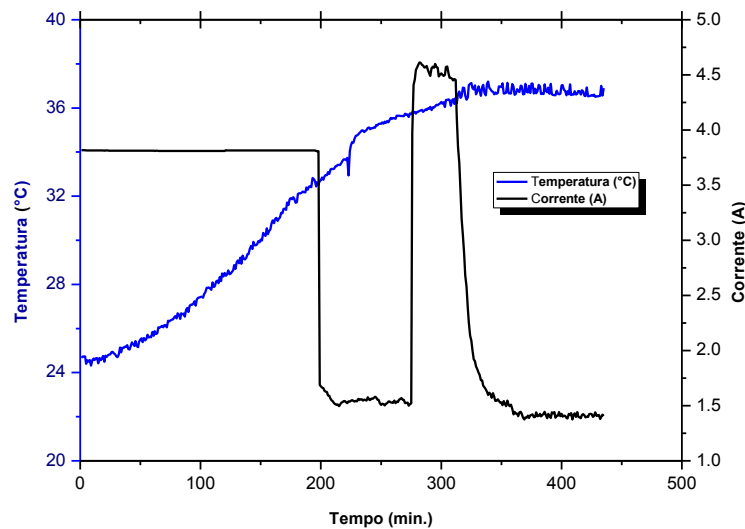


Figura 21: Comportamento da temperatura frente à variação da corrente com o tempo utilizando o ACS714[®] ($C = 0,102 \text{ kg/L}$).

4.1.2. Avaliação do sistema eletrolítico alcalino: segundo ensaio

Com a análise dos dados iniciais, e por não obter uma resposta favorável com a mudança dos parâmetros, verificou-se a necessidade de mudança na concentração. Neste segundo ensaio, foi utilizado o mesmo eletrolisador alcalino aumentando a concentração do eletrólito a base de KOH para $0,178 \text{ kg/L}$ no mesmo recipiente cilíndrico e mesma pressão de operação ($1,5 \text{ kgf/cm}^2$).

A Tabela 5 apresenta os dados da vazão de hidrogênio na concentração de $0,178 \text{ kg/L}$ de KOH.

Por meio dos dados da Tabela 5 foi possível observar um fluxo médio de $2,58 \text{ mL/s}$, ou seja, $9,29 \text{ L/h}$ de hidrogênio gasoso durante 401 minutos de operação. Obteve-se um aumento de $30,30\%$ no fluxo de H_2 com um aumento de $74,51\%$ em relação à concentração inicial. Com este fluxo já consegue-se abastecer algumas células a combustível de 12 watts e, tensão de saída desregulada entre 6 e 12 volts em fluxo contínuo, ou armazenado em cilindro de hidrogênio de hidretos metálicos de 20 litros ou pelo Hydrostik de 14 litros.

Tabela 5: Dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,178 kg/L de KOH.

Volume (mL)	Tempo (segundos)	Vazão de Hidrogênio (mL/s)
100	38,94	2,57
100	39,89	2,51
100	38,55	2,59
50	19,23	2,60
50	18,95	2,64
50	19,35	2,58
MÉDIA		2,58

Dados do ensaio: $V = 9,79$ VDC, $I = 4,50$ A, $T = 35,81$ °C.

A Figura 22 apresenta o comportamento da corrente frente à variação da tensão com um tempo de operação de 401 minutos utilizando o conversor ACS714® ($C = 0,178$ kg/L).

Por meio do perfil dos gráficos, foi observado um comportamento característico de uma função degrau para a tensão de 13 VDC a 6,8 VDC, inversamente proporcional ao obtido para a corrente de 0 A a 3,00 A em 200 minutos de operação. A partir deste ponto, a corrente esboçou um comportamento tendencioso a tensão exercida em 4,50 A, mas com o decorrer do tempo (301 minutos) foi observado mudanças no comportamento da tensão e uma constante a corrente. Ainda com a concentração abaixo do encontrado na literatura (SOUZA, 2009), com uma corrente de 3,0 A à 3,20 A, obteve-se um fluxo de H_2 , o qual pode-se aplicar no mercado, mas não faz parte do objetivo deste estudo.

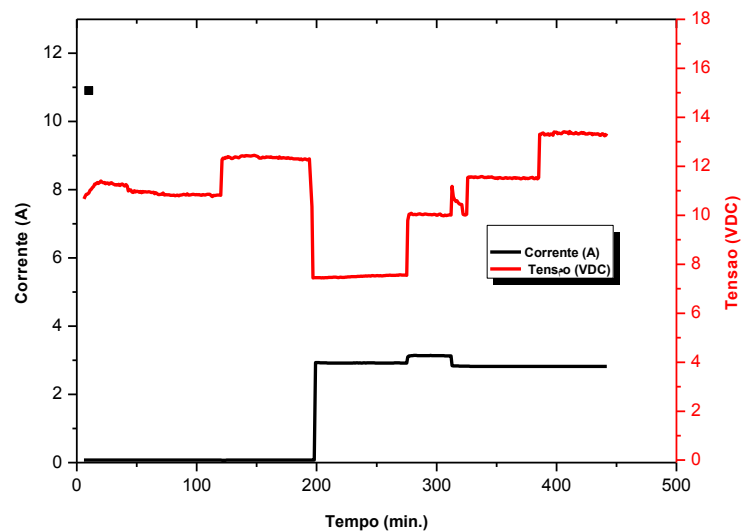


Figura 22: Gráfico do comportamento da corrente frente à variação da tensão com o tempo utilizando o ACS714[®] (C = 0,178 kg/L).

A Figura 23 mostra o comportamento da temperatura frente à variação da corrente com o tempo utilizando o ACS714[®] (C = 0,178 kg/L).

Analisando os gráficos na Figura 23 é possível observar que a corrente possui um comportamento diretamente proporcional à temperatura e, com o aumento da temperatura a partir de 4,50 A e 36 °C, a corrente inicia o processo de resposta linear a temperatura. Esta análise mostra que termodinamicamente ocorreu uma reação acima da temperatura ambiente (25°C) de forma exotérmica, a partir da tensão de 6,8 VDC, liberando calor.

Com os dados anteriores (Figuras 20 a 22), foi observado que deve-se acompanhar e obter no processo de simulação um comportamento linear para a tensão e a corrente, ou seja, diretamente proporcional, formando uma função degrau. Assim, é possível obter um melhor comportamento da corrente frente à temperatura sem muitas oscilações, além da energia livre de Gibbs e entalpia de forma confiável também em função da temperatura.

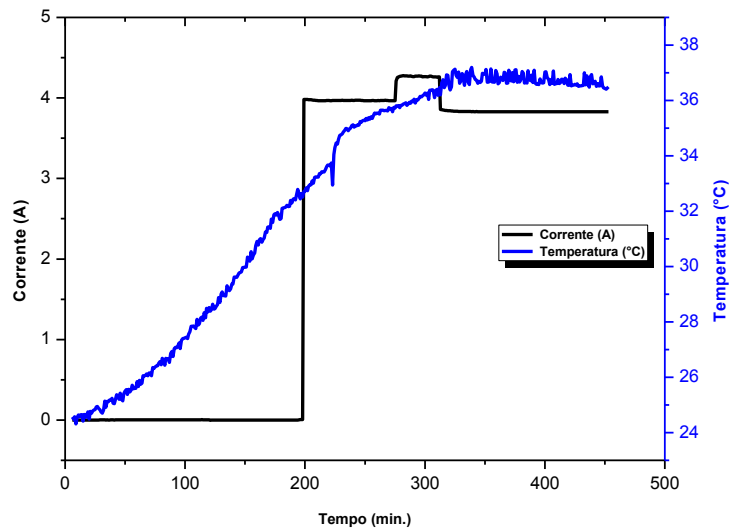


Figura 23: Comportamento da temperatura frente à variação da corrente com o tempo utilizando o ACS714[®] ($C = 0,178 \text{ kg/L}$).

Ainda na Figura 23 é possível observar que no intervalo de tempo de 0 à 197 minutos houve uma falha na leitura do conversor de corrente, isto pode ter sido ocasionado por um erro ou uma falha de medição, mesmo que tenha existido uma reação conforme medição da temperatura na *data acquisition* e da medição do fluxo de hidrogênio.

4.1.3. Avaliação do sistema eletrolítico alcalino: terceiro ensaio

Como observado nos resultados anteriores, com o aumento da concentração obteve-se um melhor comportamento da corrente, fluxo e temperatura, mas não foi obtido uma constante no comportamento destes com o tempo formando uma função degrau. Portanto, foi adotado uma nova concentração tendo como desafio a literatura (SOUZA, 2009) de $0,484 \text{ kg/L}$, buscando um resultado considerado ótimo para o eletrolisador adotado em comparação aos processos industriais. No terceiro ensaio, foi adotado o mesmo eletrolisador alcalino aumentando a concentração do

eletrólito à base de KOH no mesmo recipiente cilíndrico e mesma pressão de operação (1,5 kgf/ cm²).

A Tabela 6 mostra os dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,484 kg/L de KOH com $V = 9,08$ VDC, $I = 3,47$ A e $T = 28,61$ °C.

Tabela 6: Dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,484 kg/L de KOH (teste 1).

Volume (mL)	Tempo (segundos)	Vazão de Hidrogênio (mL/s)
100	28,29	3,53
100	29,31	3,41
100	29,4	3,40
50	14,99	3,34
50	15,02	3,33
50	15,71	3,18
MÉDIA		3,37

Dados do ensaio: $V = 9,08$ VDC, $I = 3,47$ A, $T = 28,61$ °C.

De acordo com os dados expostos na Tabela 06, observou-se um aumento em relação ao fluxo médio na produção de hidrogênio da Tabela 5. Com o aumento da concentração do eletrólito de 0,178 kg/L à 0,484 kg/L, o fluxo médio obtido foi de 3,37 mL/s ou 12,13 L/h de hidrogênio gasoso, representando um aumento de 30,62% em relação ao fluxo anterior. Este fluxo apesar de superar o anterior, consegue em seu máximo abastecer células a combustível com as mesmas características citadas anteriormente e mesmos armazenamentos, mesmo em concentração mais elevada. Este ensaio percorreu um tempo de operação de 101 minutos.

A Tabela 7 mostra os dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,484 kg/L de KOH com $V = 12,15$ VDC, $I = 5,73$ A e $T = 32,66$ °C.

Com o decorrer do ensaio observou-se que na concentração de 0,484 kg/L, com o aumento da tensão de 9,08 VDC para 12 VDC, o comportamento da corrente também sofreu um aumento de 3,47 A para 5,73 A e, conseqüentemente a

temperatura de 28,61°C para 32,66°C em 95 minutos de operação, conforme a Tabela 7.

Tabela 7: Dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,484 kg/L de KOH (teste 2).

Volume (mL)	Tempo (segundos)	Vazão de Hidrogênio (mL/s)
100	21,15	4,73
100	21,11	4,74
100	20,08	4,98
50	11,05	4,52
50	12,1	4,13
50	11,86	4,22
MÉDIA		4,55

Dados do ensaio: V = 12,15 VDC, I = 5,73 A, T = 32,66 °C.

A Tabela 8 mostra os dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,484 kg/L de KOH com V = 12,10 VDC, I = 7,27 A e T = 39,50 °C.

Após 95 minutos de operação em tensão máxima para esta célula eletrolítica, 2,0 VDC por célula unitária, observa-se uma reação exotérmica com aumento espontâneo da temperatura e corrente simultaneamente, mesmo com a tensão e fluxo de hidrogênio praticamente em seu comportamento constante em relação aos dados anteriores. Com um aumento de 5,73 A a 7,27 A e, durante 70 minutos de operação, a corrente novamente sofre uma pequena alteração e conseqüentemente a temperatura, conforme Tabela 8.

Tabela 8: Dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,484 kg/L de KOH (teste 3).

Volume (mL)	Tempo (segundos)	Vazão de Hidrogênio (mL/s)
100	24,15	4,14
100	20,93	4,78
100	21,69	4,61
50	12,08	4,14
50	11,55	4,33
50	11,98	4,17
MÉDIA		4,36

Dados do ensaio: $V = 12,10$ VDC, $I = 7,27$ A, $T = 39,50$ °C.

A Tabela 9 mostra os dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,484 kg/L de KOH com $V = 12,10$ VDC, $I = 7,72$ A e $T = 43,64$ °C. Este ponto do ensaio foi acompanhado durante 136 minutos consecutivos, não apresentando modificações significativas na corrente do sistema e apresentou uma tendência constante a temperatura em 43,64°C.

Tabela 9: Dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,484 kg/L de KOH (teste 4).

Volume (mL)	Tempo (segundos)	Vazão de Hidrogênio (mL/s)
100	17,03	5,87
100	16,88	5,92
100	16,26	6,15
50	8,55	5,85
50	8,5	5,88
50	9,1	5,49
MÉDIA		5,86

Dados do ensaio: $V = 12,10$ VDC, $I = 7,72$ A, $T = 43,64$ °C.

Fazendo-se uma analogia entre as Tabelas 7, 8 e 9, foi observado que, com o passar do tempo de operação, praticamente com uma mesma tensão média (12 VDC), a corrente sofreu espontaneamente um aumento de 5,73 A até 7,72 A, bem como as temperaturas, passando de 32,66 °C (Tabela 7) para 43,64 °C (Tabela 9). Além disso, conseguiu-se um melhor fluxo de produção de hidrogênio nos parâmetros de $V = 12,10$ VDC, $I = 7,72$ A, $T = 43,64$ °C, cerca de 5,86 mL/s ou 21,09 L/h. A partir destes resultados, este denota um ganho aceitável para abastecer algumas especificações de células a combustível, tais como uma célula de 20 watts, tensão de saída desregulada entre 6 e 12 volts. É ideal para pequenas aplicações, como por exemplo, gerador de energia remoto ou protótipos de veículos. Pode ser também armazenado em cilindros de hidrogênio de hidretos metálicos de 20 litros ou pelo Hydrostik de 10 litros.

A Figura 24 apresenta o comportamento da corrente e vazão com o aumento da temperatura.

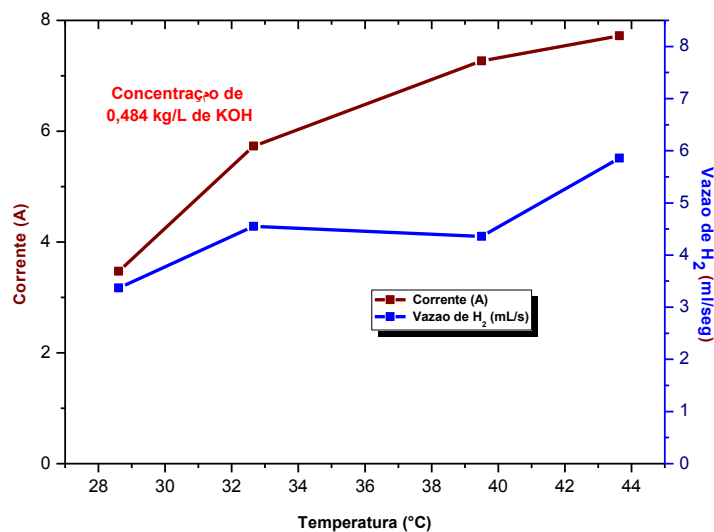


Figura 24: Comportamento da corrente e vazão com o aumento da temperatura.

De acordo com o comportamento das curvas percebe-se um aumento próximo a linearidade da corrente em função do aumento da temperatura no tempo de operação a 12 VDC atingindo cerca de 7,72 A. Observa-se ainda um aumento da vazão de hidrogênio de 3,37 mL/s para 5,86 mL/s. Com um ganho de 73,88 % em

produção de H₂, considerar-se-á este ponto como ponto de partida para os parâmetros a serem adotados neste trabalho, pois segundo Souza (2009), os parâmetros adotados como ideal aos processos eletrolíticos são:

- de 25% em massa para uma temperatura de 80 a 90 °C;
- de 30% a 35% a 120 °C;
- de 40% a 160 °C.

Operando com uma concentração de 0,484 kg/L e temperatura de 43,64 °C, teremos diminuição no custo operacional de forma a atender nossos objetivos. Em continuidade aos próximos passos, deve-se observar e analisar o comportamento das respostas de corrente, temperatura no tempo de operação e vazão de hidrogênio. Além disso, aperfeiçoar o projeto para produzir hidrogênio em atendimento às eficiências laboratoriais em confirmação aos processos industriais, focando nos pontos de resistência do sistema, evitando sobretensões.

Com estas análises, deve-se buscar a melhor alternativa para o armazenamento do hidrogênio produzido e futura aplicação, de acordo com as leis vigentes.

4.1.4. Parametrização do sistema eletrolítico alcalino

Com os parâmetros analisados, foram realizados ensaios de operação no eletrolisador com simulações nas diferentes tensões para acompanhar o comportamento da corrente e, em consequente obtenção das diferentes temperaturas, sabendo-se a vazão média em cada etapa de acordo com as Tabelas 4, 5, 6, 7, 8 e 9.

A Figura 25 apresenta o comportamento da corrente frente à variação da tensão com um tempo de operação de 401 minutos em concentração parametrizada de 0,484 kg/L.

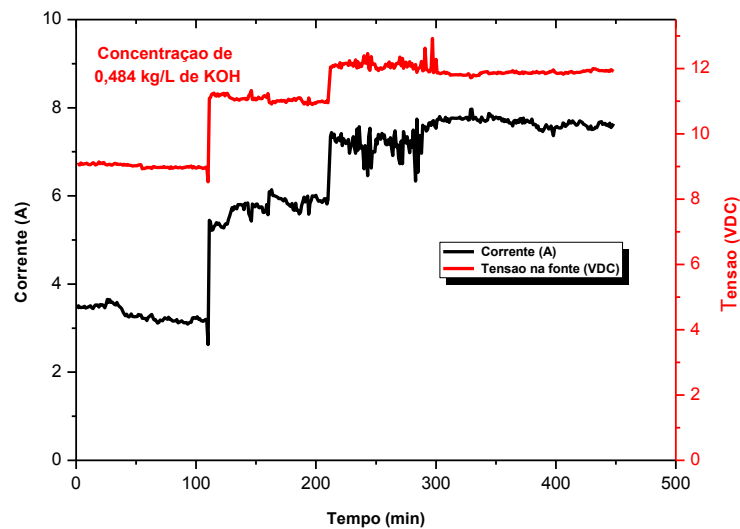


Figura 25: Comportamento da corrente frente à variação da tensão durante 401 minutos de operação.

Analisando o perfil das curvas na Figura 25 é possível perceber que os resultados obtidos se mostram em uma função degrau diretamente proporcional da tensão em relação à corrente sem consideráveis interferências de picos de sobretensão na influência da temperatura ou pressão (SOUZA, 2009). Diferentemente das Figuras 20 e 22, não foi observado queda da condutividade do meio condutor iônico, causada pela concentração de íons junto aos eletrodos, bem como não foi observada redução de mobilidade iônica por aparecimento de nuvens em torno dos íons ou acúmulo de gases junto aos eletrodos, reduzindo a área disponível de reação.

Em alguns pontos a partir de 266 minutos de operação em 12,10 VDC e 7,72 A houve alguns pequenos picos de sobretensão devido ao início da estabilização da temperatura em 43,64 °C. Isto foi ocasionado devido ao início de formação de bolhas e início de formação de gases nos eletrodos, causando tanto resistências de reação quanto resistências de transporte (ZENG and ZHANG, 2010).

De forma pontual, a tensão no reator tende a se comportar de forma constante com o tempo de operação, bem como a corrente em 266 minutos. A Figura 26 mostra o comportamento da corrente frente à tensão aplicada ao reator, onde foram coletadas as médias referentes aos pontos da Figura 26.

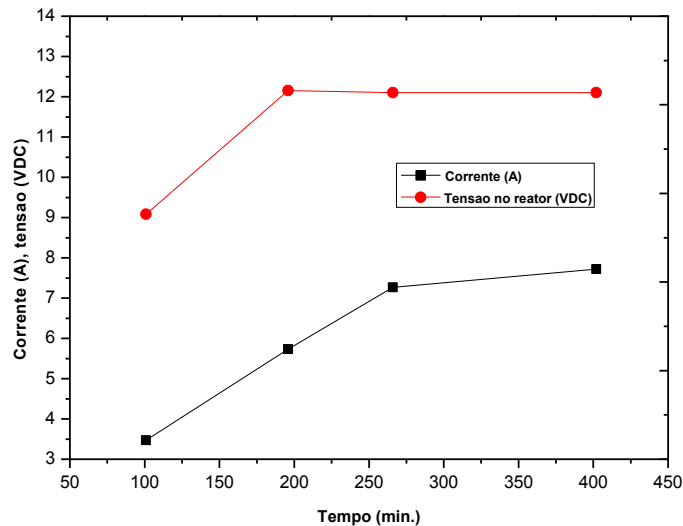


Figura 26: Comportamento da corrente frente a tensão no reator.

A Figura 27 exhibe o comportamento da corrente frente ao aumento da temperatura durante 401 minutos de operação.

Por meio do comportamento das curvas, observa-se que apesar do aumento da corrente, em consequência da tensão, a mesma tende a ficar constante em 7,72 A com picos de queda para a tensão devido ao aumento da temperatura, ou seja, a tensão operacional diminui com aumento da temperatura. Como mencionado anteriormente, de acordo com Souza (2009), isto ocorre devido à temperatura provocar maior evaporação da água do eletrólito.

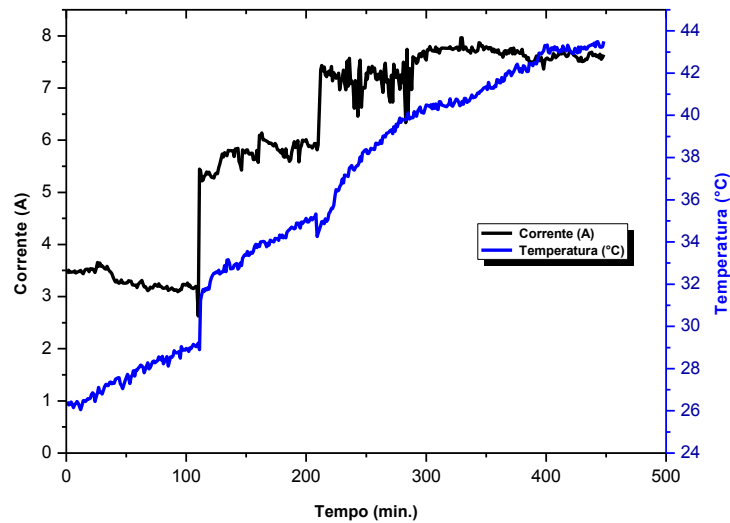


Figura 27: Comportamento da corrente frente ao aumento da temperatura durante 401 minutos de operação.

Para evitar as perdas excessivas de água por evaporação que possam existir com o aumento da temperatura, é necessário pressurizar a célula eletrolítica. Para o efeito da pressão, tem-se que o aumento deste, eleva a eficiência da célula, devido à diminuição das bolhas de gás junto aos eletrodos. O volume das bolhas influi diretamente no aumento da resistência do eletrólito, e sua redução contribui para um decréscimo significativo da tensão.

Portanto, há uma necessidade de um acompanhamento no ponto fixo de tensão 12 VDC durante 8 horas (480 minutos) de trabalho para realmente controlar os parâmetros de temperatura e pressão e acompanhar a real vazão durante este espaço de tempo com o da temperatura de forma espontânea.

4.1.5. Avaliação do comportamento da tensão no reator fixada em 12 VDC no sistema eletrolítico alcalino

Para avaliação do comportamento real do eletrolisador após parametrizações no processo com: $V = 12$ VDC e $C = 0,484$ kg/L, foi simulado um processo de produção de hidrogênio operando o eletrolisador durante 8 horas (480 minutos). A corrente e a temperatura do sistema será consequência das reações inerentes ao processo.

A Figura 28 mostra o comportamento da corrente frente tensão fixa e programada a 12 VDC durante 480 minutos de operação.

Com o comportamento das curvas, é observada em linhas gerais, uma constante em 12,10 VDC, sem muitas oscilações durante o tempo de funcionamento do sistema. Houve uma pequena formação de bolhas no intervalo de 110 minutos a 130 minutos, causando picos de queda na corrente do sistema. Em 298 minutos e 412 minutos houve uma queda na corrente devido ao aparecimento de uma resistência catiônica. Em casos repetitivos e resultados consecutivos não satisfatórios, é interessante redimensionar a distância entre os eletrodos para esta concentração.

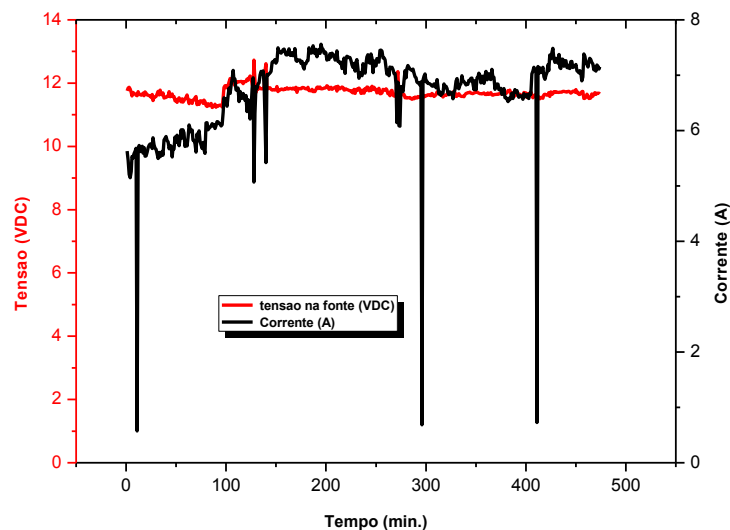


Figura 28: Comportamento da corrente frente tensão fixa e programada a 12 VDC durante 480 minutos de operação.

A Figura 29 mostra o comportamento da corrente e da temperatura frente à tensão fixa e programada em 12 VDC durante 480 minutos de operação.

De acordo com as curvas, houve um aumento brusco da temperatura de 40°C a 44 °C em 110 minutos a 130 minutos, causando em contrapartida a sobretensão sistema e, refletindo na queda de corrente. Após este ponto, houve um aumento linear da temperatura de 44°C a 48°C, e uma tendência média e constante no comportamento da corrente em 7,00 A. No período de 410 minutos a 450 minutos, tanto a temperatura quanto a corrente se mostraram constantes em 49 °C e 7,72 A. Em 298 minutos e 412 minutos confirma-se a formação de bolhas, por evaporação de água, devido ao aumento da temperatura.

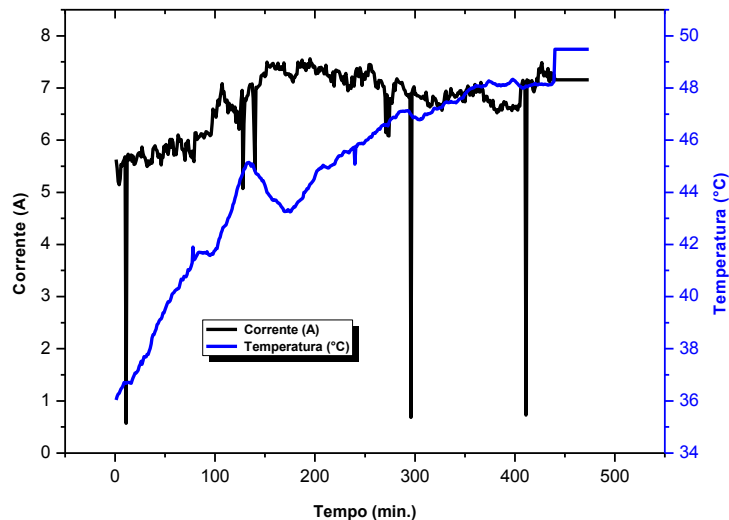


Figura 29: Comportamento da corrente e temperatura frente à tensão fixa e programada em 12 VDC durante 480 minutos de operação.

Não foi observado queda da condutividade do meio condutor iônico, causada pela concentração de íons junto aos eletrodos, que resultasse na formação de uma dupla camada por influência do íon de potássio, mas após a temperatura de 44°C houve uma redução mínima na mobilidade iônica por aparecimento de nuvens em torno dos íons ou acúmulo de gases junto aos eletrodos, conforme a Tabela 10:

Tabela 10: Dados da vazão de hidrogênio em 12 VDC durante 480 minutos de operação.

Temperatura (°C)	Vazão média de hidrogênio (mL/s)	Vazão média de hidrogênio (L/h)
29,5	0,00	0,00
37	4,81	17,31
41	5,56	20,01
44	6,21	22,36
48	5,01	18,03
49	5,80	20,88

Dados do ensaio: $V = 12,10$ VDC e $C = 0,484$ kg/L.

A Tabela 10 mostra os dados da vazão de hidrogênio na concentração de 0,484 kg/L de KOH com $V = 12,10$ VDC de tensão no reator. Este ponto apresentou um comportamento diferente quando comparado a Tabela 9, no tocante a produção de hidrogênio. Isto deve-se ao fato de um maior tempo de operação em tensão a maior, melhorando a densidade de corrente e conseqüente polarização dos eletrodos. Mas, é observado também que foi alcançada uma temperatura a maior, de 49° C, onde no ensaio anterior era de 43,64 °C. Analisando-se a vazão de hidrogênio, o acréscimo de temperatura não se torna um ponto de atenção, pois acima de 44°C, há uma maior formação de bolha, resultando em uma resistência catiônica e aniônica, assim não tendo tantos ganhos ou perdas em termos de produção de hidrogênio, conforme Figura 30.

A Figura 30 mostra o comportamento da vazão de hidrogênio em relação ao comportamento da temperatura a uma tensão 12 VDC.

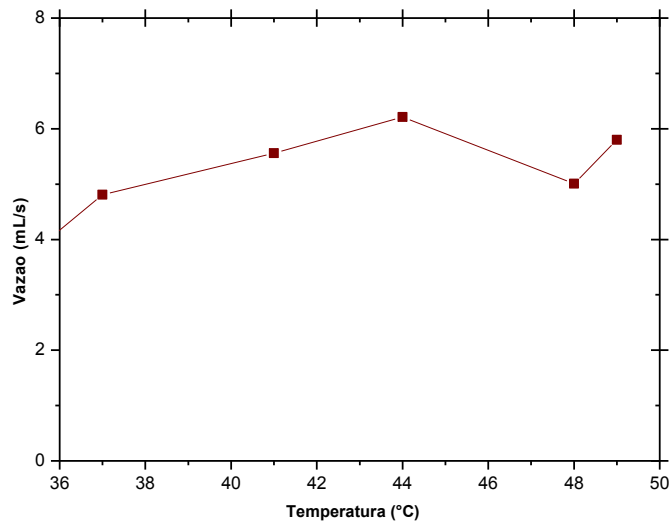


Figura 30: Comportamento da vazão de hidrogênio em relação ao comportamento da temperatura a uma tensão 12 VDC.

De acordo com os dados tabelados, adotando-se como controle ideal para fins de custo e produção do hidrogênio, a temperatura será de 44°C, com controles de pressão e tempo de operação de 480 minutos. Diante a Figura 31, observa-se que a temperatura do sistema cresce de forma exponencial em relação à corrente e associando a Tabela 10, não teríamos grandes ganhos alcançando a temperatura de 49 °C, isto é, teríamos sim, uma perda por evaporação, maior custo operacional, tempo de vida do equipamento (eletrodos), maior alcance de calor, diminuindo a adsorção do produto desejável (H₂) e uma possível formação de camada dupla no cátodo com o potássio, aumentando assim a resistência catiônica.

A Figura 31 mostra a relação entre a corrente do sistema frente à variação de temperatura a uma tensão 12 VDC e concentração de 0,484 kg/L.

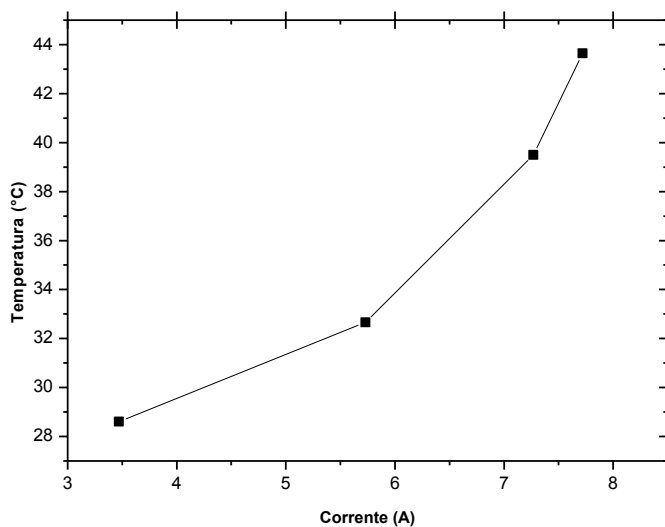


Figura 31: Relação entre a corrente do sistema frente à variação de temperatura a uma tensão 12 VDC.

4.1.6. Determinação da zona de tensão e temperatura do sistema eletrolítico

A Figura 32 mostra o comportamento da vazão de hidrogênio em relação ao comportamento da temperatura a uma tensão 12 VDC durante 480 minutos de operação.

De acordo com a Figura 32 observa-se uma geração de hidrogênio e calor através da eletricidade convencional na linha de tensão termoneutra e reações exotérmicas. Além disso, tem-se um sistema que realiza eletrólise sob condições adiabáticas, ou seja, a entalpia total da reação deve ser fornecida pela corrente elétrica. Sob esta circunstância, a tensão termoneutra é necessária para manter a reação eletroquímica sem geração ou adsorção de calor ao meio externo.

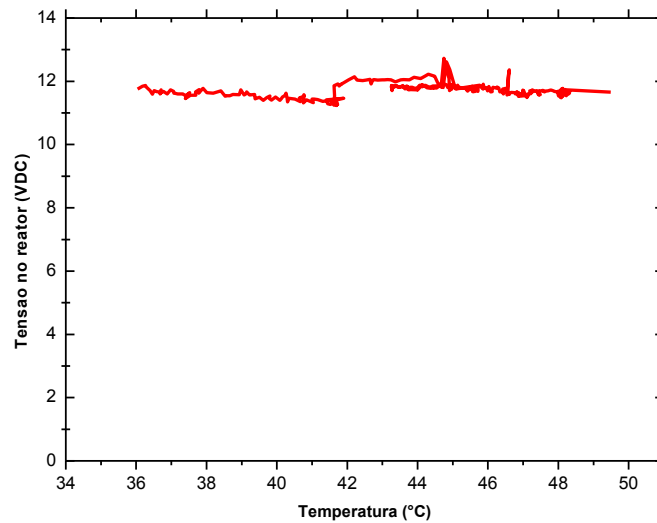


Figura 32: Comportamento da tensão a 12 VDC em relação ao comportamento da temperatura

4.2. Cálculo da área da superfície ativa do eletrolisador

Com um diâmetro (d) de 12 cm em sua célula eletrolítica, o eletrolisador possui uma área de atividade catalítica ($A_{\text{eletrolítica}}$) de:

$$A_{\text{eletrolítica}} = \pi \frac{d^2}{4} = (3,14) \cdot \frac{(12)^2}{4} = 113,097 \text{ cm}^2$$

A partir da área catalítica é possível modelar a corrente do sistema com a densidade de corrente, e partir daí, comparar a viabilidade da planta laboratorial a industrial, conforme ROSSMEISL et al., 2006. Além de verificar a curva de polarização do processo, mostrando a relação entre o potencial e a densidade de corrente, caracterizando o desempenho de uma célula eletrolítica.

4.3. Cálculo da densidade de corrente do sistema eletrolítico

Sabendo-se a área de superfície catalítica, foi determinada a densidade da corrente (j), de acordo com os perfis de corrente entre 3,47 A e 7,72 A. A Tabela 11 mostra os dados da densidade de corrente aplicada ao sistema eletrolítico com concentração (C) de 0,484 kg/L.

Tabela 11: Dados da densidade de corrente aplicada ao sistema eletrolítico em com $C = 0,484$ kg/L.

Corrente (A)	Área catalítica (cm ²)	Densidade de corrente (A/cm ²)
3,47	113,097	0,0307
5,73	113,097	0,0507
7,27	113,097	0,0643
7,72	113,097	0,0683

Considerando-se o último ponto de corrente (7,72 A) a densidade de corrente do sistema será de 0,0683 A/cm² ou 683 A/m² e, comparando-se a literatura (ROSSMEISL et al., 2006), o processo laboratorial da eletrólise da água neste projeto, encontra-se na faixa entre 300 – 1000 A/m², conforme eletrólise da água adotada em escala industrial. Portanto, no sistema eletrolítico adotado não possui sobretensões e/ou a perda ôhmica que venham a aumentar a densidade de corrente e, que possa ser considerada como causas da ineficiência na eletrólise.

4.4. Cálculo da curva de polarização da eletrólise

Sabendo-se da relação quantitativa entre os componentes de tensão da célula eletrolítica e a densidade de corrente, podem-se observar as resistências manifestadas no sistema e, confirmar a presença da reação e sua possível resistência de bolha. Portanto, para determinação da curva de polarização, foi utilizada uma faixa de temperatura na operação de 29,5 °C a 43,64 °C, pressão de 1,5 kgf/cm² e potencial de 0 V a 12 V.

A Figura 33 mostra os comportamentos obtidos nos ensaios do sistema adotado e, em comparação a Silva (2011), observa-se no gráfico o comportamento teórico da eletrólise da água e suas regiões de polarização.

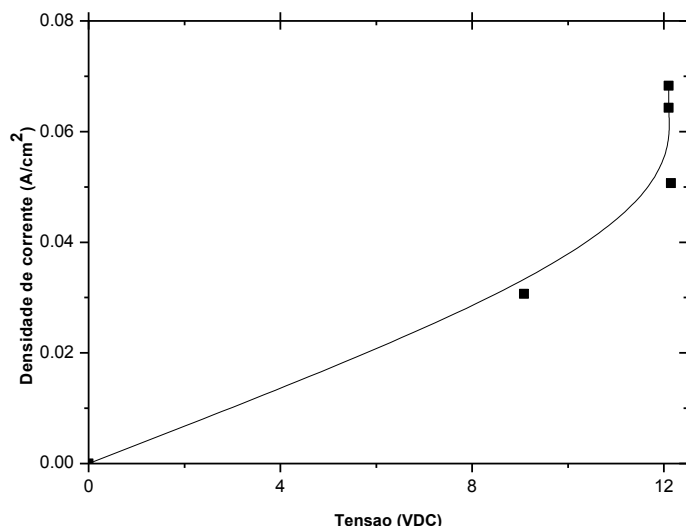


Figura 33: Curva de polarização do sistema eletrolítico alcalino.

De acordo com o comportamento da curva, em primeiro momento, observa-se que a reação ocorre em baixas densidades de corrente e, logo após, o potencial da célula sobe acentuadamente devido à polarização de ativação. Neste momento, de 0 VDC à 7,38 VDC, há confirmação da região mínima de energia (E_1), ou seja, não há geração de calor suficiente para que haja a eletrólise da água (SOUZA, 2009; ROSSMEISL et al., 2005). A partir deste ponto inicia-se um segundo momento, uma reação exotérmica, onde a reação começa a liberar calor ao sistema, chegando a uma região termoneutra, ou seja, há início da geração constante de hidrogênio através do calor e eletricidade, mesmo em pequena quantidade a 8,88 VDC. Por fim, em 12 VDC é observado um crescimento na densidade de corrente até 638 A/m^2 , considerada como intermediária em acordo a literatura (SOUZA, 2009; ROSSMEISL et al., 2005). É observada também, uma relação exponencial entre a densidade de corrente e a área da superfície catalítica da corrente (Equação 30). Neste momento,

há uma maior mobilidade iônica e a cinética de reação ocorre mais rápida. É interessante o controle da corrente/ temperatura para evitar evaporação da água do eletrólito e formação de gases (bolhas) junto aos eletrodos, reduzindo a área disponível da reação.

4.5. Cálculo da eficiência do sistema eletrolítico

O cálculo da eficiência adotada neste projeto é descrita a partir das Equações 23 e 24, apresentando tanto a eficiência farádica como a térmica da eletrólise da água. Com os resultados obtidos, é possível associar o desempenho da célula, propriedades do eletrólito de KOH e forma ou design dos eletrodos dentro da célula. Os cálculos são realizados em cada célula unitária do sistema ($E_{cel} = 2,0$ VDC).

- Eficiência farádica do sistema

$$\eta_{farádica} = \frac{1,23 \text{ (VDC)}}{E_{cel} \text{ (VDC)}} \cdot 100\% = \frac{1,23}{2,0} \cdot (100\%) = (0,615) \cdot (100\%) = 61,50\%$$

- Eficiência térmica do sistema

$$\eta_{térmica} = \frac{1,48 \text{ (VDC)}}{E_{cel} \text{ (VDC)}} \cdot 100\% = \frac{1,48}{2,0} \cdot (100\%) = 0,740 \cdot (100\%) = 74\%$$

Considerando-se 6 células unitárias temos: 61,50 % em eficiência farádica e 74,0 % em eficiência térmica.

Com base nas eficiências encontradas, segundo ZENG and ZHANG (2010), a eficiência farádica confirma o surgimento 61,50 % de reação dentro da célula

eletrolítica e, 74,0 % de conversão e equilíbrio térmico. De acordo com a literatura, mesmo com algumas quedas de tensão, o sistema se mostra competitivo ao processo industrial em meios de superação das resistências-chave, conforme eficiência (ZENG and ZHANG, 2010).

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados e discussões foi possível definir o melhor comportamento e caracterização do eletrolisador bipolar alcalino em escala laboratorial e definir os parâmetros considerados como ideal ao sistema eletrolítico visando à produção de hidrogênio como combustível em comparação aos processos industriais já existentes. Portanto, ao analisar o eletrolisador, conclui-se que:

- Para um melhor comportamento e confiabilidade do eletrolisador, o eletrólito alcalino deve ter uma concentração de 0,484 kg/L, evitando: queda da condutividade do meio condutor iônico, sobretensão e concentração de íons junto aos eletrodos, e a redução da mobilidade iônica e acúmulo de gases junto aos eletrodos.
- A corrente média para a operação considerada ótima do eletrolisador bipolar alcalino é de 7,72 A, influenciando diretamente no comportamento da temperatura e densidade de corrente;
- Com o controle da temperatura em torno de 44 °C evitou-se formação de bolhas e início de formação de gases nos eletrodos de forma excessiva, não ocorrendo resistências inerentes ao processo;
- Não houve degradação dos componentes do eletrolisador, devido ao seu design, espaçamento e material de confecção, conforme observado no comportamento da curva de polarização. Além disso, o processo foi assegurado sem picos de sobretensão;
- Em densidades de corrente intermediárias (683 A/m^2) e superfície catalítica de $113,097 \text{ cm}^2$, o potencial da célula é ascendente de forma linear a corrente como resultado de queda ôhmica (resistência da célula), onde na curva de polarização confirma-se o bom desempenho da célula eletrolítica, conforme eficiência.
- Com relação ao fluxo, conclui-se que, com os comportamentos acima citados, avaliados e adotados, obtêm-se uma produção de hidrogênio de 21,09 L/h, mostrando um ganho de 73,88 % na produção de H_2 em relação às simulações iniciais.

- As eficiências farádica e térmica do processo de 61,50 % e 74,0 % respectivamente, possibilitam confrontar aos processos industriais e, superar as resistências-chaves existentes nos processos laboratoriais encontrados na literatura.

De forma geral o objetivo foi alcançado, caracterizando um eletrolisador bipolar alcalino visando à produção de hidrogênio através da eletrólise da água. Além disso, foi mostrada uma energia pura, renovável e de menor preocupação com o aquecimento global, sendo mais atraente e emitente apenas da água no ponto de uso.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para segmento e enriquecimento do trabalho segue algumas sugestões para trabalhos futuras:

- Incluir um sistema que venha a confiabilizar o envio de apenas gás para um fluxômetro digital em linha com a célula combustível através de um princípio adaptado da célula de Hoffman e deixar o processo operacional transcorrer em maior e melhor margem de tempo.
- Realizar testes do mesmo eletrolisador com fontes de energia alternativa, como a energia solar (fotovoltaica) e/ou a energia eólica como meio de viabilizar tanto ambientalmente como em custos de investimento.
- Promover testes utilizando um eletrolisador de membranas trocadoras de prótons (*PEM*), buscando os melhores parâmetros desenvolvidos e comparar com o eletrolisador bipolar alcalino.
- Fazer comparativo custo X benefício em relação aos dois métodos.
- Para o futuro, há necessidades de investigação e discussão a partir dos aspectos materiais do eletrodo, aditivos, eletrólitos e gestão na formação das bolhas, servindo como um guia completo para o desenvolvimento contínuo da tecnologia de eletrólise da água.
- Avaliar a pureza do hidrogênio produzido pelo eletrolisador alcalino e prever um sistema de purificação antes de armazenar o H_2 em hidretos metálicos, ou cilindros de pressão, de modo a poder utilizar este H_2 em células a combustível, ou como gás vetor em cromatografia gasosa e outros equipamentos que utilizem o H_2 ultra puro.

7. CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

Os relatos de contribuições científicas formalizados neste projeto se fortalecem a partir do processo de otimização do eletrolisador bipolar alcalino, fornecido pela LABOREMUS e com a formação de recursos humanos para preparação de uma consciência crítica de melhoria nos processos.

O grande foco de incentivo a utilização da eletrólise da água hoje é: a redução do consumo de energia, custo operacional e de projeto, manutenção e aumento da confiabilidade, durabilidade, segurança e viabilidade de produção e eficiência. Em comparação a literatura e aos processos industriais, o projeto mostrou como contribuição os seguintes pontos:

- Otimização da eficiência (aumento da confiabilidade, viabilidade de produção e eficiência):

PARÂMETROS COMPARATIVOS	PROJETO	LITERATURA/ PROCESSOS INDUSTRIAIS
Eficiência de reação (farádica) (%)	61,5	59
Eficiência de conversão para o equilíbrio (térmica) (%)	74	71

- Redução de custo energético (redução do consumo de energia, custo)

PARÂMETROS COMPARATIVOS	PROJETO	LITERATURA/ PROCESSOS INDUSTRIAIS
Concentração de KOH (%)	48,4	40,0
Temperatura (°C)	43,64	160,0

- Design do eletrolisador (custo, durabilidade, manutenção)

PARÂMETROS COMPARATIVOS	PROJETO	LITERATURA/ PROCESSOS INDUSTRIAIS
Dimensões/ tamanhos	menores	maiores
Densidade de corrente (desempenho)	maiores	menores

- Segurança

Em escala laboratorial é utilizado um máximo de corrente de 7,72 A e tensão de 12 VDC, assegurando o sistema contra choques de alta intensidade. Na literatura, são encontrados equipamentos de proximidade a 22 A e com altas tensões.

- Economia e segurança laboratorial

A utilização do H₂ em células a combustível, ou como gás vetor em cromatografia gasosa e outros equipamentos que utilizem o H₂ ultra puro, não encontrado na literatura.

- Formação de Recursos Humano (segurança)

Formação de pessoas capacitadas como personalidade crítica para otimizar o processo e confiabilizar a aplicação do hidrogênio em escala laboratorial, melhorando e otimizando o processo produtivo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGBOSSOU K.; CHAHINE R.; HAMELIN J.; LAURENCELLE F.; ANOUAR A; ST-ARNAUD J.M., **Renewable energy systems based on hydrogen for remote applications**. Journal Power Sources, v. 96, p. 72 - 168, 2001.

ALLEGRO MICROSYSTEMS, LLC. **Automotive Grade, Fully Integrated, Hall Effect-Based Linear Current Sensor IC with 2.1 kVRMS Voltage Isolation and a Low-Resistance Current Conductor**. Em: U.S. patents: 5,621,319; 7,598,601; and 7,709,754, p.1-18, 2006.

BALABEL A.; SAKR, I.M.; IBRAHIM, K., **Potential of Renewable Hydrogen Production Technologies For energy requirements in Egypt** - Seventh Conference Of Egyptian Rural Development Water, energy and rural development. Faculty of Engineering, Menoufia University, p. 13 – 15, 2009.

BARD A.J.; FAULKNER L.R., **Electrochemical methods fundamentals and applications**. 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.

BARRETO L.; MAKIHIRA A.; RIAHI K., **The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario**. International Journal Hydrogen Energy, v. 28, p. 84 – 267, 2003.

BELMONT C.; GIRAULT H., **Coplanar interdigitated band electrodes for synthesis - Part I: Ohmic loss evaluation**. Journal of Applied Electrochemistry, v. 24, p. 80 – 475, 1994.

BIRD R.B.; STEWART W.E.; LIGHTFOOT E.N., **Transport phenomena**. 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 2007.

BOCKRIS J.O.M.; CONWAY B.E.; YEAGER E.; WHITE R.E., **Comprehensive treatise of electrochemistry**. Plenum Press, New York, USA, 1981.

BRADY J.E; HUMISTON, G.E., **Química Geral - Unidades SI**, vol. 01, 2ª edição, editora LTC, 1996.

CARCASSI M.N.; FINESCHI F., **Deflagrations of H₂ – air and CH₄ – air lean mixtures in a vented multi-compartment environment**. Energy, v. 30, nº 8, p. 1439 – 1451, 2005.

CASPER M.S., **Hydrogen Manufacture by Electrolisis, Thermal Decompositional Unusual Techniques**. Noyes Data Corporation, Park Ridje, 1 ed., v. 1, p. 200 - 300, New Jersey, USA, 1978.

CENEH - Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio. **Apresentação sobre a experiência da UNICAMP e do Brasil em Tecnologia do Hidrogênio**, p. 2 - 5, Campinas, SP, 2004.

CHERRY R.S., **A hydrogen utopia?** International Journal of Hydrogen, Energy, v. 29, nº 2, p. 125-129, 2004.

College of the desert. **Hydrogen Properties** - Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies, Module 1, Revision 0, p. 15 – 35, 2001.

College of the desert. **Hydrogen Use** - Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies, Module 2, Revision 0, p. 9 – 24, 2001.

CREPEAU B., **Niels Bohr: The Atomic Model**. Great Scientific Minds. Great Neck Publishing, p. 1 - 2, New York, USA, 2006.

CHRISTENSEN C.H., NORSKOV J.K.; JOHANNESSEN T., **Making society independent of fossil fuels - Danish researchers reveal new technology**, Technical University of Denmark, p. 13 - 58, Copenhagen, Denmark, 2005.

DANTE R.C.; GÜERECA L.P.; NERI L.; ESCAMILLA J.L.; AQUINO L.; CELIS, J., **Life cycle analysis of hydrogen fuel: a methodology for a strategic approach of decision making**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 27, nº 2, p. 131- 133, 2002.

DEGIORGIS L.; SANTARELLI M.; CALI M., **Hydrogen from renewable energy: a pilot plant for thermal production and mobility**. Journal Power Sources, v. 171, p. 46 - 237, 2007.

DUNN S., **Hydrogen futures: toward a sustainable energy system**. International Journal of Hydrogen, Energy, v. 27, p. 64 - 235, 2002.

DURGUTLU A., **Experimental investigation of the effect of hydrogen in argon as a shielding gas on TIG welding of austenitic stainless steel**. Science Direct, v.25, nº 01, p. 19 – 23, 2003.

EG&G Technical Services. Inc. **Fuel Cell Handbook**. Science Applications International Corporation. Morgantown, 6ª Edition, West Virginia, USA, 2002.

ELIAZ N.; ELIEZER D.; OLSON D.L., **Hydrogen-assisted processing of materials**. Mater Sci Eng A., v. 289, p. 41 – 53, 2000.

GUROV Y.B.; ALESHKIN D.V.; BERH M.N.; LAPUSHKIN S.V.; MOROKHOV P.V.; PECHKUROV V.A.; POROSHIN N.O.; SANDUKOVSKY V.G.; TEL'KUSHEV M.V.; CHERNYSHEV B.A.; TSCHURENKOVA T.D., **Spectroscopy of superheavy hydrogen isotopes in stopped-pion absorption by nuclei**. Physics of Atomic Nuclei, v. 68, nº 3, p. 491-497, 2004.

HANLEY N.; NEVIN C., **Appraising renewable energy developments in remote communities: the case of the North Assynt Estate, Scotland**. Energy Policy, v. 27, p. 47- 527,1999.

IEA - International Energy Agency. **Hydrogen & Fuel Cells: Review of National R&D - Geothermal Energy Annual Report**, Programs, OECD/IEA, p. 46 - 77, 2004.

ISHERWOOD W.; SMITH J.R.; ACEVES S.M.; BERRY G.; CLARK W.; JOHNSON R. **Remote power systems with advanced storage technologies for Alaskan villages**. Energy, v. 25, p. 20 – 1005, 2000.

JÚDICE C., **1ª Reunião da Rede Brasileira de Células a Óxido Sólido**. PROCAC - Programa Brasileiro de Sistemas de Células a Combustível, Ministério da Ciência e Tecnologia, p. 3 - 18, Rio de Janeiro, 2002.

KIM S.; KORATKAR N.; KARABACAK T.; LU T.M., **Water electrolysis activated by Ru nanorod array electrodes**. Appl Phys Lett, v. 88, nº 26, p. 310 - 613, 2006.

KORONEOS C.; DOMPROS A.; ROUMBAS G.; MOUSSIOPOULOS N., **Life cycle assessment of Hydrogen fuel production processes**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 29, p. 1443 – 1450, 2004.

KORSHENINNIKOV A.A.; NIKOLSKII E.Y.; KUZMIN E.A.; OZAWA A.; MORIMOTO K.; TOKANAI F.; KANUNGO R.; TANIHATA I.; TIMOFEYUK N.K.; GOLOVKOV M.S.; FOMICHEV A.S.; RODIN A.M.; CHELNOKOV M.L.; TER-AKOPIAN G.M.; MITTIG W.; ROUSSEL-CHOMAZ P.; SAVAJOLS H.; POLLACCO E.; OGLOBLIN A.A.; ZHUKOV M.V., **Experimental Evidence for the Existence of 7H and for a Specific Structure of 8He**. Physical Review Letters, v. 90, nº 8, p. 1- 4, 2003.

KRUSER B.; GRINNA S.; BUCH C., **Hydrogen Status og Muligheter**. Published by The Bellona Foundation, rapport nº 6, p. 17 – 38, Oslo. Rússia, 2002.

LABORDE H.M.; LAMY C.; LEGER J.M., **Etude Prospective sur L'état de la Connaissance dans le Domaine Piles à Combustible Hydrogène Oxygène à Electrolyte Polymère Cationique**, Contrat n°896/CNES/93/0990, Avril, 1995.

LABORDE H.M., **Estudo de um sistema automático de produção de hidrogênio eletrolítico com armazenamento de energia visando o seu uso em célula a combustível**. Projeto de Pesquisa, Centro de Ciências e Tecnologia, Laboratório de Fontes Renováveis de Energia - LABFREN/ UAEG/ UFCG, p. 1 – 19, 2010.

LARSEN H.; FEIDENHANS'I R.; PETERSEN L. S., **Riso Energy Report Hydrogen and its competitors**. Riso National Laboratory, v. 3, p. 3 - 65, 2004.

LATTIN W.C.; UTGIKAR V.P., **Transition to hydrogen economy in the United States: a 2006 status report**. International Journal Hydrogen Energy, v. 32, p. 7 – 3230, 2007.

LEROY R.L.; BOWEN C.; LEROY D.J., **The thermodynamics of aqueous water electrolysis**. J Electrochem., v. 127, p. 62 – 1954, 1980.

LOPES D.G., **Análise Técnica e Econômica da Inserção da Tecnologia de Produção de Hidrogênio a partir da Reforma de Etanol para Geração de Energia Elétrica com Células a Combustível**. Planejamento em Sistemas Energéticos, UNICAMP, Tese de Doutorado, Campinas, p. 4 - 84, 2009.

MAHROUS A-F.M.; SAKR I.M.; BALABEL A.; IBRAHIM K., **Experimental Investigation of the Operating Parameters Affecting Hydrogen Production Process through Alkaline Water Electrolysis**. International Journal of Thermal & Environmental Engineering, v. 2, p. 113 - 116, 2011.

MIESSLER G.L.; TARR D.A., **Book in the Inorganic Chemistry**, 3rd Edition, p 300 – 420, 2008.

MUELLER-LANGER F.; TZIMAS E.; KALTSCHMITT M.; PETEVES S., **Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term**. International Journal Hydrogen Energy, v. 32, p. 810 – 3797, 2007.

NAGAI N.; TAKEUCHI M.; FURUTA M.T., **Effects of bubbles between electrodes n alkaline Water Electrolysis Efficiency under forced convection of electrolyte**. WHEC 16, p. 1-10, Lyon, France, 2006.

National Research Council and National Academy of Engineering of the National Academies. **The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs**. p. 11 - 83, Washington, Estados Unidos, 2004.

NIE J.; CHEN Y.; BOEHM, R.F.; KATUKOTA, S., **A Photoelectrochemical Model of Proton Exchange Water Electrolysis for Hydrogen Production**. Journal Heat Transfer, v. 130, 2008.

OLDHAM K.B.; MYLAND J.C., **Fundamentals of electrochemical science**. 1st ed., Academic Press, San Diego, USA, 1993.

PEREIRA F.F., **Desenvolvimento e Avaliação de um sistema de Aquecimento para Cozimento de Argilas Utilizando Hidrogênio Eletrolítico como Combustível**. Centro de Ciências e Tecnologia DEQ/UFCG, Dissertação de Mestrado, p. 1 – 35, Campina Grande, PB, 1999.

PEREIRA F.F., **Desenvolvimento e Avaliação de um Sistema de Aquecimento utilizando Hidrogênio Eletrolítico como Combustível**. Centro de Ciências e Tecnologia, Doutorado em Engenharia de Processos, Tese de Doutorado, Campina Grande, PB, p. 14 – 31, 2005.

ROSSMEISL J.; LOGADOTTIR A.; NORSKOV J.K., **Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces**. Chemical Physics, v. 319, p. 84 -178, 2005.

SILVA E.P., **Introdução à Tecnologia e Economia do Hidrogênio**. Editora da Unicamp, 1ª Edição, p. 204, Campinas, SP, 1991.

SILVA E.P.; Camargo J.C.; Sordi A.; Santos A.M.R., **Recursos Energéticos, Meio Ambiente e Desenvolvimento**, Revista Multidisciplinar dos Centros e Núcleos da Unicamp - MultiCiência, v. 1, p. 1 - 45, Campinas, 2003.

SOUZA M.M.V.M., **Tecnologia do Hidrogênio - FAPERJ**, v. 01, 2ª edição, editora Synergia, p. 1– 45, Rio de Janeiro, 2009.

Ullman's, "Hydrogen", **Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. A13, p. 297-443, Federal Republic German, 1989.

UNEP - **United Nations Environment Programme**, Annual Evaluation Report. Evaluation and Oversight Unit, K0262751 291002, p. 40 – 60, 2001.

WENDT H.; KREYSA G., **Electrochemical engineering**. 1st ed., Heidelberg: Springer-Verlag; Berlin, German, 1999.

WENDT H.; GÖTZ M., **Tecnologia de Células a Combustível**, Institut für Chemische Technologie- Technische Universität Darmstadt- Petersenstrabe 20 - 64287 Darmstadt – German, p. 1 – 9, 1999.

YOUNG D.C.; MILL G.A.; WALL R., **Feasibility of renewable energy storage using hydrogen in remote communities in Bhutan**. International Journal Hydrogen Energy, v. 32, p. 997 - 1009, 2007.

ZENG K.; ZHANG D., **Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications**. Progress in Energy and Combustion, v. 36, p. 307 - 326, 2010.