INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA, INFRAESTRURURA E TERRITÓRIO (ILATIT)

ENGENHARIA QUÍMICA

MODELAGEM SEMIEMPÍRICA E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL PARA PROCESSOS DE ELETRÓLISE ALCALINA

ALBERTO DANIEL ROJAS GARCETE

Foz do Iguaçu
2024

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRURURA E TERRITÓRIO
(ILATIT)

ENGENHARIA QUÍMICA

MODELAGEM SEMIEMPÍRICA E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL PARA PROCESSOS DE ELETRÓLISE ALCALINA

ALBERTO DANIEL ROJAS GARCETE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Drª Andréia Cristina Furtado
Coorientador: Msc. Ediane K. Scherer Isernhagen
Coorientador: Msc. Adalberto T. Tavares Junior

Foz do Iguaçu
2024

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

ALBERTO DANIEL ROJAS GARCETE

MODELAGEM SEMIEMPÍRICA E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL PARA PROCESSOS DE ELETRÓLISE ALCALINA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
gov.br
ANDREIA CRISTINA FURTADO
Data: 21/10/2024 07:11:09-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____
Orientador: Prof. Dra. Andréia Cristina Furtado
UNILA

Documento assinado digitalmente
gov.br
EDIANE KARINE SCHERER ISERNHAGEN
Data: 18/10/2024 14:23:19-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____
Coorientador: MSc. Ediane Karine Scherer Isernhagen
ITAIPU PARQUETEC

Documento assinado digitalmente
gov.br
ADALBERTO TEOGENES TAVARES JUNIOR
Data: 17/10/2024 09:59:35-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____
Coorientador: Msc. Adalberto Teógenes Tavares Junior
ITAIPU PARQUETEC

Documento assinado digitalmente
gov.br
CESAR ADOLFO RODRIGUEZ SOTOMONTE
Data: 15/10/2024 08:08:28-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

_____
Prof. Dr. César Adolfo Rodriguez Sotomonte
UNILA

Foz do Iguaçu, 01 de outubro de 2024.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus orientadores, pelo apoio e orientação essenciais ao longo deste trabalho. À Universidade, por todos os anos de formação, e a cada professor que contribuiu para meu desenvolvimento acadêmico. Também sou grato à instituição Itaipu Parquetec, por ter desenvolvido o sistema de ensaio de eletrólisadores e fornecido os insumos necessários para a realização desta pesquisa. Agradeço igualmente a todos os amigos e familiares, pelo apoio indireto que, de diversas formas, contribuiu para a conclusão deste trabalho.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

RESUMO

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante no universo e na terra normalmente se encontra em sua forma molecular (H_2). Este é um recurso energético versátil, com ampla aplicação em células a combustível para a conversão da energia química em eletricidade, na produção de amônia e como matéria-prima em diversos setores industriais. Para obter hidrogênio eletrolítico com baixas emissões de carbono, é necessário utilizar fontes de energia renováveis. O principal objetivo deste trabalho é apresentar a modelagem e a validação experimental de um sistema de eletrólise alcalina. Foi desenvolvido um modelo eletroquímico semiempírico que permite compreender o comportamento das variáveis de processo, como tensão e corrente, acoplado a um modelo térmico baseado no método das capacitâncias globais. O ajuste dos parâmetros foi realizado utilizando o algoritmo de mínimos quadrados não lineares da ferramenta "Curve Fitter" do software Matlab. Os resultados indicaram que, dentro de uma faixa de temperatura operacional (25ºC – 60ºC) para uma configuração específica de corrente, o modelo é capaz de prever a evolução da tensão do sistema, mesmo em fases transitórias.

Palavras-chave: Eletrólise; Hidrogênio; Modelagem; Simulação; Renováveis.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

Resumen

El hidrógeno es el elemento químico más abundante en el universo y en la Tierra normalmente se encuentra en su forma molecular (H_2). Es un recurso energético versátil, con amplia aplicación en celdas de combustible para la conversión de energía química en electricidad, en la producción de amoníaco y como materia prima en diversos sectores industriales. Para obtener hidrógeno electrolítico con bajas emisiones de carbono, es necesario utilizar fuentes de energía renovables. El principal objetivo de este trabajo es presentar la modelización y la validación experimental de un sistema de electrólisis alcalina. Se desarrolló un modelo electroquímico semiempírico que permite comprender el comportamiento de las variables del proceso, como tensión y corriente, acoplado a un modelo térmico basado en el método de las capacitancias globales. El ajuste de los parámetros se realizó utilizando el algoritmo de mínimos cuadrados no lineales de la herramienta "Curve Fitter" del software Matlab. Los resultados indicaron que, dentro de un rango de temperatura operativa (25°C - 60°C) para una configuración específica de corriente, el modelo es capaz de prever la evolución de la tensión del sistema, incluso en fases transitorias.

Palabras clave: Electrólisis; Hidrógeno; Modelización; Simulación; Renovables.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

ABSTRACT

Hydrogen is the most abundant chemical element in the universe, and on Earth, it is typically found in its molecular form (H_2). It is a versatile energy resource, with wide applications in fuel cells for converting chemical energy into electricity, in ammonia production, and as a raw material in various industrial sectors. To obtain electrolytic hydrogen with low carbon emissions, renewable energy sources must be used. The main objective of this work is to present the modeling and experimental validation of an alkaline electrolysis system. A semi-empirical electrochemical model was developed to understand the behavior of process variables, such as voltage and current, coupled with a thermal model based on the global capacitance method. Parameter fitting was conducted using the non-linear least squares algorithm of the "Curve Fitter" tool in Matlab. The results indicated that, within an operational temperature range (25°C - 60°C) for a specific current configuration, the model is capable of predicting the system's voltage evolution, even during transient phases.

Keywords: Electrolysis; Hydrogen; Modeling; Simulation; Renewables.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diversas aplicações e meios de produção do hidrogênio verde. 16
Figura 2 - Apresentação esquemática de um sistema de eletrólise alcalina. 18
Figura 3 - Esquema de associação de energias renováveis e hidrogênio. 19
Figura 4 - Gráfico tridimensional da curva de polarização de um eletrolisador 24
Figura 5 - Regiões correspondentes aos potenciais de célula. 25
Figura 6 - Sistema de ensaio de eletrolisadores. 29
Figura 7 - Eletrolisador alcalino utilizado na pesquisa. 30
Figura 8 - Vista frontal da região de configuração do sistema. 30
Figura 9 - Sistema de bombeamento experimental 31
Figura 10 - Vista traseira do sistema de ensaio. 31
Figura 11 - Curva de polarização do eletrolisador alcalino. 38
Figura 12 - Perfis de temperatura do processo. 39
Figura 13 - Curva de resfriamento do sistema. 40
Figura 14 - Modelos avaliados de forma simultânea. 41
Figura 15. Eficiência de Faraday em função da corrente. 42
Figura 16 - Eficiência baseada no LHV. 43
Figura 17 - Interface do programa Matlab. 50
Figura 18 - Interfase da ferramenta curve fitter. 51
Figura 19 - Modelos térmicos adotados 52

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados termodinâmicos de formação de compostos químicos.....20
Tabela 2 - Valores de potencial reversível avaliados com base na equação (8). 36
Tabela 3 - Parâmetros ajustados para o modelo eletroquímico.....37
Tabela 4 - Parâmetros estatísticos para os modelos.....39

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEL	Eletrolisador alcalino
EDO	Equação diferencial ordinária
RE	Energias Renováveis
RSME	Raíz do erro quadrático médio
PEM	Membrana de eletrólito polimérico
GEE	Gases de efeito estufa
CSV	Arquivo separado por comas
CCUS	Captura, Utilização e armazenamento de carbono
UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
1.1 OBJETIVOS 13

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 14
2.1 HIDROGÊNIO E CORES 14
2.2 HIDROGÊNIO COMO VETOR ENERGÉTICO E INSUMO QUÍMICO 15
2.3 ELETRÓLISE ALCALINA PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO 17
2.4 ELETRÓLISE E ENERGIAS RENOVÁVEIS 18
2.4.1 TERMODINÂMICA DO PROCESSO 19
2.4.2 MODELAGEM DO PROCESSO 22
2.4.2.1 Modelagem eletroquímica de eletrolisador alcalino 23
2.4.2.2 Modelagem térmica do processo 26
2.4.2.3 Modelo para eficiência de produção 27

3 DESENVOLVIMENTO 29
3.1 MÓDULO EXPERIMENTAL 29
3.2 COLETA DE DADOS 32
3.3 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO ELETROQUÍMICO 32
3.4 RESOLUÇÃO DO MODELO TÉRMICO 33

4 RESULTADOS 36
4.1 MODELOS ELETROQUÍMICO E TÉRMICO. 36
4.2 RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE FARADAY E EFICÊNCIA ENERGÉTICA 42

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 44

6 FUTUROS TRABALHOS 46

REFERÊNCIAS 47

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante no universo e na Terra normalmente se encontra em sua forma molecular (H_2). É um recurso energético versátil, de ampla utilidade em células de combustível, na produção de amônia e como matéria-prima em diversos setores da indústria. Para reduzir a emissão de gases de efeito estufa (GEE) e a dependência de fontes de energia fósseis, muitos países estão desenvolvendo alternativas renováveis para dirigir sua transição energética, abrindo um vasto campo de oportunidades para a produção e utilização de hidrogênio (SQUADRITO et al., 2023).

O uso direto da energia renovável na rede elétrica apresenta desafios devido à discrepância entre a demanda e a produção de energia. Portanto, o excedente de energia elétrica poderia ser armazenado quimicamente na forma de hidrogênio para uso posterior (WANG et al., 2014). Também poderia ser utilizado para a descarbonização de processos que utilizam hidrogênio proveniente de combustíveis fósseis.

Para obter hidrogênio com baixas emissões de carbono, é necessário utilizar fontes de energia renovável (RE) como a eólica, solar ou hidráulica. O hidrogênio verde é produzido a partir da água e da energia elétrica renovável através do processo de eletrólise, no qual a água é dissociada em hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) (CARMO *et al.*, 2013).

Estudar profundamente estes sistemas de produção se mostra relevante pois, ao se desenvolver modelos que representem adequadamente o processo, estes podem ser aproveitados na hora de realizar simulações dinâmicas de sistemas integrados RE/H_2 (ULLEBERG, 2003).

Para tal, o presente trabalho aborda a modelagem semiempírica de um sistema de eletrólise alcalina, com o objetivo de detalhar o comportamento desses sistemas, a metodologia de modelagem e a busca de funções objetivo que possam ser acopladas a estudos futuros de eficiência e otimização de processos.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

1.1 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo que represente sistemas de eletrólise alcalina, utilizando modelos semiempíricos presentes na literatura e contemplando adaptações específicas para o sistema experimental detalhado.

Para atingir esse objetivo principal, são considerados os seguintes objetivos específicos:

- Realizar um estudo termodinâmico do processo de eletrólise alcalina.
- Realizar a modelagem eletroquímica para descrever o comportamento do eletrolisador alcalino.
- Desenvolver um modelo térmico para o sistema de eletrólise.
- Coletar dados experimentais em um sistema de ensaio de eletrolisadores.
- Validar os modelos com os dados experimentais.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HIDROGÊNIO E SUAS CORES

O hidrogênio como elemento é encontrado em forma abundante na natureza, quando associado com oxigênio (água) e em menor medida acompanhado de carbono nos tecidos biológicos e combustíveis fósseis como o metano (MIDILLI *et al.*, 2021). Em sua forma molecular (H_2) é o portador de energia com a maior densidade energética por quilograma, contendo 2,2 vezes mais energia que o gás natural, 2,75 vezes mais que a gasolina e 3 vezes mais que o petróleo (LEBROUHI *et al.*, 2022). O hidrogênio é extraído de combustíveis fósseis, por ação de vapor superaquecido e catalisadores metálicos. Esta técnica recebe o nome de reforma a vapor, requer correntes gasosas compostas de gás natural e vapor que são aquecidas a temperaturas elevadas, entre 700°C e 1000°C (SÁNCHEZ et al., 2020).

Chouhan et al. (2021) sustenta que o hidrogênio produzido a partir de combustíveis fósseis emite 10 quilogramas de CO_2 para cada quilograma de hidrogênio produzido, e o produto deste processo recebe a distinção de hidrogênio cinza. O CO_2 gerado neste processo pode ser utilizado em outros setores industriais, descarbonizando o processo e assim o hidrogênio receberia a distinção de coloração azul, esta tecnologia está em estágios experimentais e são poucas as plantas que a executam (LEBROUHI *et al.*, 2022).

O hidrogênio pode ser produzido por eletrólise da água, gerando os gases oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2) com o uso de uma fonte de energia elétrica. Se a energia elétrica utilizada pelo eletrolisador provier de fontes renováveis, esse hidrogênio será considerado "limpo" e receberá a coloração verde.

Incer-Valverde et al. (2023) mencionam que não existe uma definição universal de cores para o hidrogênio. Nos diversos trabalhos que referenciou (artigos, relatórios e

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

planos nacionais), o autor sustenta que as cores mais comuns reportadas são o hidrogênio cinza, o verde e o azul, com as definições dadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Definição de cores comumente adotadas para o H_2.

Cor do hidrogênio	Definição
Cinza	Hidrogênio produzido a partir da reforma a vapor do metano sem o uso de CCUS (Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono)
Verde	Hidrogênio produzido a partir da eletrólise da água alimentada por fontes de energia renovável.
Azul	Hidrogênio produzido a partir da reforma a vapor do metano, incluindo CCUS.

Fonte: Adaptado de Incer-Valverde et al. (2023).

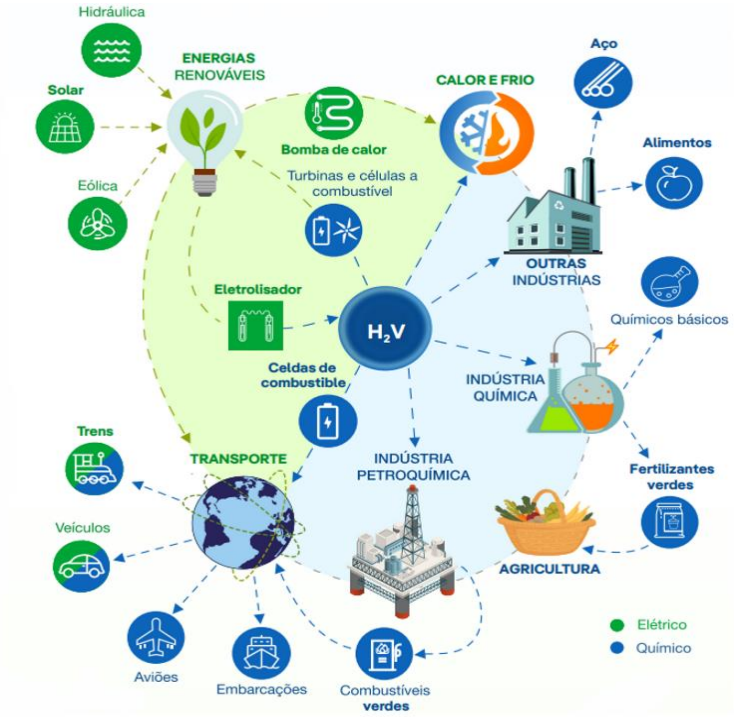
2.2 HIDROGÊNIO COMO VETOR ENERGÉTICO E INSUMO QUÍMICO

Além de caracterizar-se como um vetor energético, o hidrogênio possui outras aplicações industrialmente. Por exemplo, é de conhecimento a ampla utilização deste composto em conjunto com o monóxido de carbono (CO), mediante o mecanismo reacional Fischer-Tropsch, onde podem ser definidas rotas para produzir combustíveis ou compostos hidrocarbonados de interesse comercial (SANTOS; ALENCAR, 2020).

Na Figura 1, é possível observar o amplo campo de aplicações do hidrogênio, destacando sua presença em pilares importantes do desenvolvimento, como as indústrias químicas (por exemplo, a de fertilizantes e a petroquímica). Também pode ser utilizado diretamente em células a combustível, um dispositivo que converte a energia química de um combustível e um oxidante em eletricidade, por meio de uma reação de óxido-redução (WENDT., 2000).

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

Figura 1 - Diversas aplicações e meios de produção do hidrogênio verde.



Fonte: Adaptado de Neoenergia (2023).

Seguidamente, são listados alguns dos usos mais indicados para o hidrogênio de baixa emissão de carbono:

- Pode substituir ao hidrogênio cinza em setores industriais de altas emissões de gases de efeito estufa (refinarias, produção de amônia etc.).
- O hidrogênio verde purificado pode ser injetado em redes de gás natural existentes, reduzindo o consumo de gás natural e as emissões relacionadas à calefação de edificações (PROOST, 2020).
- Desenvolvimento de veículos elétricos movidos a hidrogênio, empregando células a combustível.
- Fornecimento de energia elétrica para áreas não conectadas à rede elétrica local.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

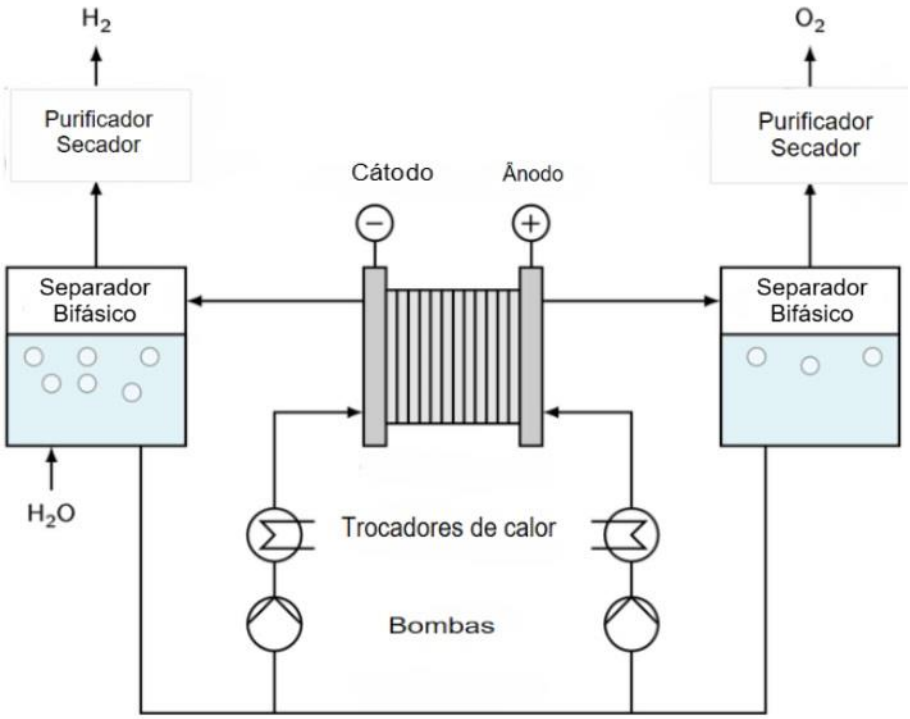
2.3 ELETRÓLISE ALCALINA PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio produzido mediante a tecnologia de eletrólise alcalina (AEL) possui características positivas como a disponibilidade, flexibilidade e elevada pureza do produto para diversas aplicações, mas cabe destacar que a eficiência, segurança, operabilidade, durabilidade e redução de custos de produção, são aspectos que precisam ser polidos, criando linhas de pesquisa e oportunidades para avanços tecnológicos (ZENG; ZHANG, 2010).

Normalmente, o processo de eletrólise utiliza hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito para melhorar a condutividade do meio e facilitar o transporte de elétrons. No entanto, é possível empregar também outras substâncias químicas como hidróxido de sódio (NaOH) (SÁNCHEZ *et al.*, 2020a). A parte central de um sistema AEL é o *stack*, conformado por diversas células eletrolíticas. Nele ocorrem as reações eletroquímicas, que consequentemente geram os gases hidrogênio no cátodo e oxigênio no ânodo. Uma série de equipamentos são necessários para o funcionamento adequado dos reatores eletroquímicos (como trocadores de calor e bombas) e manter a pureza dos gases (filtros e secadores) produzidos conforme pode ser observado no esquema ilustrado na Figura 2, para este trabalho os sistemas auxiliares serão apresentados na seção **3.1** .

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

Figura 2 - Apresentação esquemática de um sistema de eletrólise alcalina.



Fonte: Adaptado de (BRAUNS; & TUREK, 2020).

Melhorar a eficiência de cada etapa do esquema energético associado ao hidrogênio é indispensável para um melhor aproveitamento das potencialidades deste vetor energético, isso abre caminho para técnicas de otimização de processos baseadas em análises de modelos e simulações.

2.4 ELETRÓLISE E ENERGIAS RENOVÁVEIS

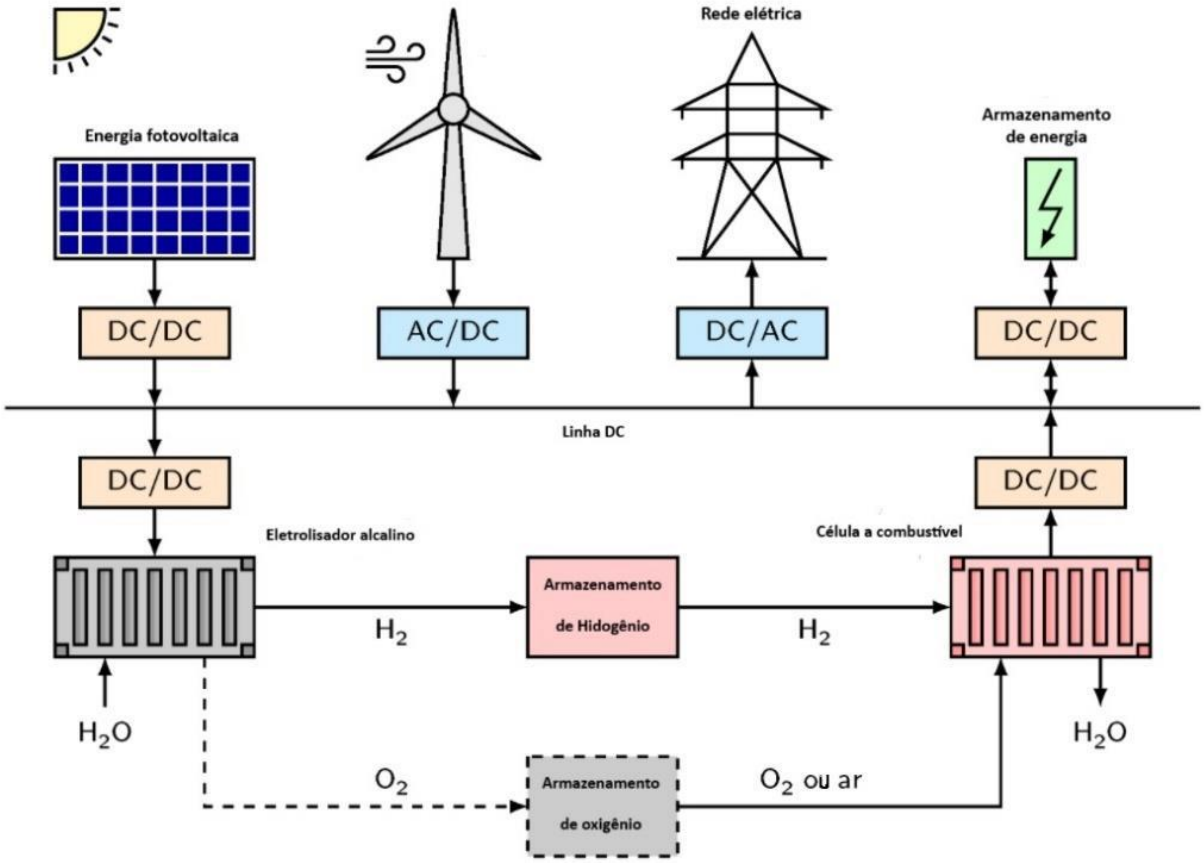
A combinação da eletrólise com energia renovável resulta essencial para a produção sustentável de hidrogênio de baixa emissão de carbono. A energia solar e eólica são as principais opções para esse fim, dada sua ampla disponibilidade. Entretanto, outras energias renováveis como hidrelétrica, a biomassa e a energia geotérmica frequentemente são utilizadas para suprir as bases energéticas do processo (GAHLEITNER, 2013).

Na Figura 3**,** é representado um esquema para um sistema de energia baseada em hidrogênio, onde painéis solares e turbinas eólicas associados a conversores adequados estão conectados a uma linha de DC (corrente contínua) que proporciona

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

alimentação a eletrolisadores. A energia potencial do hidrogênio produzido pode ser aproveitada em células a combustível, assim os gases gerados no processo eletrolítico podem ser redirecionados para as células a combustível. Dispositivos de armazenamento energético auxiliares podem ser utilizados para amortecer as flutuações de potência, assim o sistema energético de hidrogênio pode ser empregado na estabilização da rede elétrica (BRAUNS; TUREK, 2020).

Figura 3 - Esquema de associação de energias renováveis e hidrogênio.



Fonte: Adaptado de (BRAUNS; TUREK, 2020).

2.4.1 Termodinâmica do Processo

A reação química para a dissociação da água (1) em hidrogênio e oxigênio, é idêntica à de combinar estes gases para formar água, com a caraterística de que uma reação vai em sentido inverso da outra.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

$$H_2O_{(l)} + energia \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad (1)$$

As variações na energia livre de Gibbs, entalpia e entropia da reação podem ser calculadas considerando os estados de referência das substâncias puras hidrogênio (H_2), oxigênio (O_2) e água (H_2O). A variação na entalpia da reação resulta da diferença entre os produtos (lado direito da reação) e reagentes (H_2O), expressada conforme (2). Já a variação na entropia da reação, pode ser definida conforme a expressão (3), avaliando a diferença entre as espécies que conformam o produto da reação e as espécies reagentes.

$$\Delta H = \Delta H_{H_2} + \frac{1}{2}\Delta H_{O_2} - \Delta H_{H_2O} \quad (2)$$

$$\Delta S = \Delta S_{H_2} + \frac{1}{2}\Delta S_{O_2} - \Delta S_{H_2O} \quad (3)$$

O processo de dissociação da molécula de água é endotérmico, com entalpia padrão de reação $\Delta \mathrm{H}_R^\circ = 286\ \frac{kJ}{mol}$ e entropia padrão de reação $\Delta S_R^\circ = 164{,}34\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\ K}}$, utilizando estes valores de referência é possível definir a não espontaneidade da reação nestas condições (SÁNCHEZ et al., 2020). Empregando a equação (4) para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs do sistema se obtém um valor de $\Delta G_R^\circ = 237{,}02\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$, estes valores podem ser comprovados empregando os dados fornecidos na **Tabela 1** ou consultando dados disponíveis na literatura (GAMBOU *et al.*, 2022).

$$\Delta G_R = \ \Delta \mathrm{H}_R - \mathrm{T} \cdot \Delta \mathrm{S}_R \quad (4)$$

Tabela 1 - Dados termodinâmicos de formação de compostos químicos

Espécie química	Entalpia padrão de formação (kJ/mol)	Entropia de formação (J/mol K)
H_2O	-286,000	69,91
H_2	0,00	130,68
O_2	0,00	205,14

Fonte: Adaptado de (ATKINS et al., 2006)

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

Ulleberg (2003) propõe que o trabalho elétrico (W_{elec}) necessário para que reação ocorra é igual à variação da energia livre de Gibbs (ΔG) do sistema. Entenda-se $W_{elec} = \Delta G$, de modo que a expressão para o trabalho elétrico realizado sobre um sistema é dado pela expressão (5).

$$W_{elec} = q\ U = n\ F\ U \tag{5}$$

Onde $q\ [C]$ representa a carga elétrica produzida por n mols de elétrons, $F\ \left[\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}\right]$ representa a constante de Faraday e $U\ \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{C}}\ \mathrm{ou}\ \mathrm{V}\right]$ a tensão aplicada ao sistema. Assim, relacionando o (ΔG) com o trabalho elétrico define-se o potencial reversível (U_{rev}) para um processo eletroquímico, para uma única célula (6).

$$U_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{237\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \cdot 1000\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kJ}}}{2 \cdot 96485\,\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}} = 1{,}23\ \mathrm{V} \tag{6}$$

Relacionando a variação de entalpia da reação (ΔH) pode definir-se outro parâmetro de interesse, realizando uma análise semelhante ao do (U_{rev}), o potencial termoneutro (U_{tn}), conforme (7).

$$U_{tn} = \frac{\Delta \mathrm{H}}{nF} = \frac{286\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \cdot 1000\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kJ}}}{2 \cdot 96485\,\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}} = 1{,}48\ \mathrm{V} \tag{7}$$

Sobre condições padrão de temperatura e pressão, $U_{rev} = 1{,}23\ \mathrm{V}$ e $U_{tn} = 1{,}48\ \mathrm{V}$, cabe destacar que estes valores variam com a temperatura e pressão do sistema. Ursúa e Sanchis (2012) detalham no seu trabalho uma equação para o cálculo do potencial reversível conforme a equação (8).

$$U_{rev} = U_{rev(To,Po)} + \frac{R\ T}{n\ F} \cdot \ln\left(\frac{\left(P - P_{v,\mathrm{KOH}}\right)^{3/2}}{\alpha_{\mathrm{H_2O}}}\right) \tag{8}$$

Onde $U_{rev(To,Po)}\ [\mathrm{V}]$ é o potencial reversível a uma temperatura e pressão de referência (25°C e 1 bar), $R = 8{,}315\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol\ K}}$ a constante universal dos gases, $T\ [\mathrm{K}]$ a

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

temperatura, P [bar] a pressão, $P_{v,\mathrm{KOH}}$ [bar] e $\alpha_{\mathrm{H_2O}}$ são a pressão de vapor e o coeficiente de atividade da água na solução de KOH, respectivamente.

A pressão de vapor da solução de KOH ($P_{v,\mathrm{KOH}}$) pode ser calculada conforme observado no trabalho de Balej (1985), empregando as seguintes equações.

$$P_{v,\mathrm{KOH}} = exp\left(2{,}302 \cdot a + b \cdot \ln\left(P_{v,\mathrm{H_2O}}\right)\right) \quad (9)$$

Com a e b sendo coeficientes dependentes da molalidade $m\left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{kg}}\right]$ da solução de KOH conforme as equações (11) e (12), respectivamente. A pressão de vapor da água pura $P_{v,\mathrm{H_2O}}\,[bar]$, pode ser calculada em função da temperatura $T[K]$ conforme (10).

$$P_{v,\mathrm{H_2O}} = \exp\left(81{,}6179 - \frac{7699{,}78}{T} - 10{,}9 \cdot \ln T + 9{,}5891 \cdot 10^{-3} \cdot T\right) \quad (10)$$

$$a = -0{,}0151 \cdot m - 1{,}6788 \cdot 10^{-3} \cdot m^2 + 2{,}2588 \cdot 10^{-5} \cdot m^3 \quad (11)$$

$$b = 1 - 1{,}2062 \cdot 10^{-3} \cdot m + 5{,}6024 \cdot 10^{-4} \cdot m^2 - 7{,}8228 \cdot 10^{-6} \cdot m^3 \quad (12)$$

O coeficiente de atividade da água na solução de KOH ($\alpha_{\mathrm{H_2O}}$) presente na equação (8), pode ser calculado em função da molalidade $m\left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{kg}}\right]$ e a temperatura $\mathrm{T}\,[\mathrm{K}]$, empregando a equação (13) proposta por Balej (1985).

$$\alpha_{\mathrm{H_2O}} = \exp\left(-0{,}05192 \cdot m + 0{,}003302 \cdot m^2 + \frac{(3{,}177 \cdot m - 2{,}131 \cdot m^2)}{T}\right) \quad (13)$$

As equações (8) até (13), são validas em um intervalo de pressões de 1 até 200 bar, temperaturas entre 273,15 até 523.15 K, e concentrações entre 2 e 18 $\mathrm{mol\,kg^{-1}}$ (GAMBOU *et al.*, 2022).

O potencial termoneutro U_{tn} [V] é de aproximadamente $1{,}47 - 1{,}48\ \mathrm{V}$ para a faixa de temperatura entre $0 - 100\ °C$, se vapor é fornecido ao eletrolisador, o potencial termoneutro varia entre $1{,}26 - 1{,}29\ \mathrm{V}$ para temperaturas entre $100 - 1000\ °\mathrm{C}$ (BUTTLER & SPLIETHOFF, 2018).

2.4.2 Modelagem do Processo

Esforços significativos têm sido realizados para a modelagem, caracterização e

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

análise do funcionamento de eletrolisadores alcalinos, especialmente quando alimentados por energia renovável (BRAUNS; TUREK, 2020). Dentre os trabalhos de modelagem, destaca-se o de Ulleberg (2003), que fornece uma descrição matemática da curva de polarização[1] com parâmetros ajustados empiricamente. Esse modelo descreve o comportamento dos eletrolisadores alcalinos e foi aplicado em estudos de eletrolisadores do tipo PEM, como o desenvolvido por Nieto e Bordons (2022). Além disso, outros estudos avaliaram a resposta de sistemas de eletrólise alcalina acoplados a fontes de energia renovável, como demonstrado por Gambou et al. (2022). Diéguez et al. (2008) realizaram uma avaliação térmica do sistema, enquanto Amores, Rodríguez e Carreras (2014) consideraram mudanças em diversas variáveis das células eletrolíticas, incluindo a distância entre os eletrodos, a concentração do eletrólito e diferentes temperaturas do processo.

2.4.2.1 Modelagem eletroquímica de eletrolisador alcalino

A eficiência de um eletrolisador alcalino está diretamente associada à sua curva de polarização (Figura 4), conforme maior é a corrente aplicada ao sistema, maior é o potencial de célula dados os sobrepotenciais de ativação e ôhmico (GAMBOU *et al.*, 2022). Diversos autores representam o potencial aplicado a uma célula eletrolítica como função dos sobrepotenciais apresentados anteriormente (ULLEBERG, 2003;AMORES et al., 2014, 2014; MORA NIETO; BORDONS ALBA, 2022), conforme (14).

$$U_{cell} = U_{rev} + U_{ohm} + U_{act} + U_{conc} \quad (14)$$

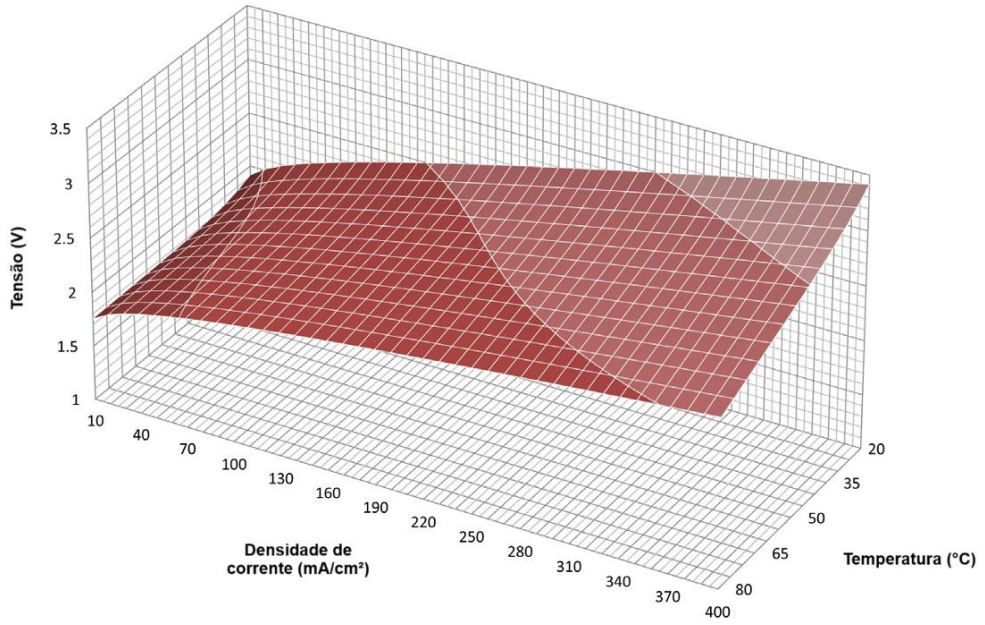
Onde (U_{rev}) corresponde ao potencial reversível relacionado à termodinâmica do processo eletrolítico, (U_{ohm}) o sobrepotencial ôhmico, relacionado a

[1] Mostra a relação entre a tensão aplicada a uma célula de eletrólise e a corrente ou densidade de corrente elétrica do sistema.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

fenômenos de resistividade elétrica dos componentes do sistema, (U_{act}), o sobrepotencial de ativação, que segundo Sánchez et al. (2020), leva em consideração a energia de ativação das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos e por último o sobrepotencial de concentração ou de transferência de massa (U_{conc}), que conforme menciona Amores et al. (2014), está relacionado aos gradientes de concentração presentes nas superfícies dos eletrodos conforme aumenta a taxa de reação.

Figura 4 - Gráfico tridimensional da curva de polarização de um eletrolisador

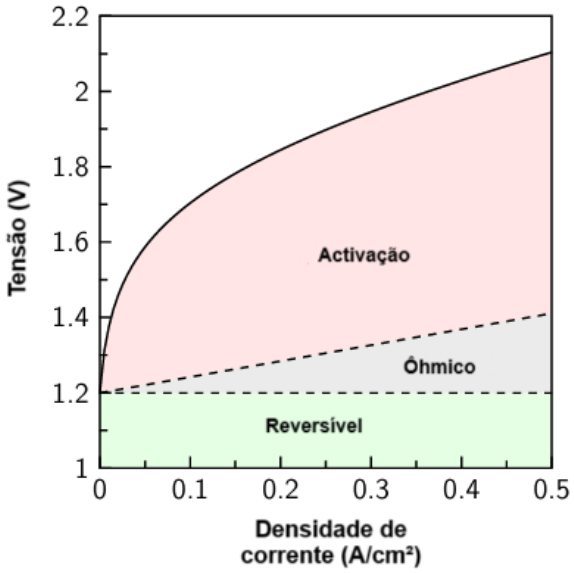


Fonte: adaptado de Amores et al. (2014).

Amores et al. (2014) sustenta que a baixas densidades de corrente os sobrepotenciais de ativação são predominantes, e conforme aumenta a densidade de corrente no meio, os sobrepotenciais de resistência ôhmica adquirem protagonismo. Na Figura 5 é apresentado um esquema de curva de polarização, observando o efeito de cada potencial descrito na equação 9, com excepção do sobrepotencial de concentração.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

Figura 5 - Regiões correspondentes aos potenciais de célula.



Fonte: adaptado de Brauns e Turek (2020).

A curva de polarização de um eletrolisador pode ser modelada empregando relações empíricas entre a corrente e tensão do sistema, diversos autores como Ulleberg (2003); Ursúa e Sanchis (2012) e Amores et al. (2014) apresentam o modelo descrito pela equação (15).

$$U_{cell} = U_{rev} + r \cdot \frac{I}{A} + s \cdot \log\left(t \cdot \frac{I}{A} + 1\right) \tag{15}$$

Nesta, são observados o potencial reversível, que pode ser calculado pela equação (8), seguido do termo correspondente ao sobrepotencial ôhmico, onde se destaca a presença da constante $r \left[\frac{\Omega}{\mathrm{m}^2}\right]$. Por último, encontra-se o termo que descreve o efeito dos sobrepotenciais de ativação, com as constantes s [V] e t $\left[\frac{\mathrm{m}^2}{A}\right]$. Além dessas constantes, os outros parâmetros da expressão incluem $A\,[\mathrm{m}^2]$, que representa a área efetiva dos eletrodos do stack, e I [A], que representa a corrente elétrica.

Conforme sustenta Ulleberg (2003), com o fim de detalhar adequadamente o efeito das mudanças de temperatura nas curvas de polarização de eletrolisadores, os termos referentes aos sobrepotenciais da equação (15), podem ser modificados para

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

detalhar a dependência da temperatura do parâmetro de resistência ôhmica $r\left[\frac{\Omega}{\mathrm{m}^2}\right]$ e dos coeficientes do sobrepotencial de ativação $t\left[\frac{\mathrm{m}^2}{A}\right]$ e $s\ [\mathrm{V}]$, conforme a equação (16).

$$U_{cell} = U_{rev} + \frac{r_1 + r_2 T}{A}\, I + (S_1 + S_2 T + S_3\, T^2) \cdot \log\left(\frac{t_1 + t_2/T + t_3/T^2}{A} I + 1\right) \quad (16)$$

2.4.2.2 Modelagem térmica do processo

Quando toda a energia necessária para a eletrólise provém de uma fonte elétrica, a mínima tensão necessária para suprir as exigências energéticas da reação (para condições padrão $\Delta H = 286\ \mathrm{kJ/mol}$) e o potencial termoneutro U_{tn}, que pode ser definido conforme a equação (7) (ZENG; ZHANG, 2009).

Assim, Sánchez et al. (2020) argumentam que se aplicado um potencial inferior $U_{cell} < U_{tn}$, é necessário aplicar energia ao sistema de fontes externas (exemplo, calor). Caso contrário, $U_{cell} > U_{tn}$ não seria necessário um aporte de calor externo. Diéguez et al. (2008) sustentam que, geralmente eletrolisadores alcalinos trabalham a densidades de corrente relativamente altas, deixando assim o potencial de célula consideravelmente maior ao termoneutro, liberando calor conforme a equação (17).

$$\dot{Q}_{gen} = N\, I\, (U_{cell} - U_{tn}) \quad (17)$$

Onde a diferença $(U_{cell} - U_{tn})\ [\mathrm{V}]$, será o sobrepotencial que associado à corrente aplicada a célula $I\ [\mathrm{A}]$ e ao número de células N conectadas em série no Stack, definem a taxa de calor que o sistema libera.

A dependência no tempo da temperatura de um sistema de eletrólise alcalina foi formulada conforme o método da capacitância térmica global descrito por Incropera (2004).

Autores como Nieto e Alba (2022), Sakas et al. (2022) e Diéguez et al. (2008) empregam o mesmo método nos seus trabalhos. Ao aplicar a técnica assume-se que os gradientes de temperatura no interior do sistema são desprezíveis e se adota uma

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

distribuição uniforme de temperaturas no volume de controle proposto. Os modelos apresentados, são baseados em um balanço energético a um volume de controle com fronteiras geralmente estabelecidas nos limites do Stack, conforme a equação (18).

$$C_T \frac{dT}{dt} = \dot{Q}_{gen} - \dot{Q}_{per} - \dot{Q}_{ref} \quad (18)$$

A expressão $C_T \frac{dT}{dt}$ representa o acúmulo de energia dentro do sistema, com a capacidade térmica $C_T \left[\frac{J}{K}\right]$ e os termos $\dot{Q}_{gen}$, $\dot{Q}_{per}$ e $\dot{Q}_{ref}$ representam o calor gerado, perdido pelas fronteiras do sistema e de resfriamento assistido, respectivamente.

2.4.2.3 Modelo para eficiência de produção

A eficiência de um sistema de eletrólise alcalina pode ser avaliada conforme mencionado por Amores (2003), destacando-se a eficiência de Faraday (equação 19) (19)como uma característica importante. (19)

$$n_f = \frac{\dot{n}_{real}}{\dot{n}_{teórico}} \quad (19)$$

Com $\dot{n}_{real} \left[\frac{mol}{s}\right]$ representando o fluxo real de hidrogênio produzido no eletrolisador e $\dot{n}_{teórico} \left[\frac{mol}{s}\right]$ o fluxo teórico definido pela equação (20).

$$\dot{n}_{teórico} = \frac{\mathrm{N\ I}}{\mathrm{z\ F}} \quad (20)$$

Onde N representa o número de células do Stack, I [A] a corrente aplicada ao sistema e os parâmetros z e $F \left[\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{mol}}\right]$, os mols de elétrons transferidos na semirreação de redução e a constante de Faraday, respectivamente.

A eficiência de Faraday é um parâmetro fundamental na caracterização de eletrolisadores, pois quantifica a eficácia da transferência de carga elétrica dentro do sistema. Conforme argumentado por Sánchez et al. (2020), em sistemas de eletrólise alcalina, existem correntes parasitas que não contribuem para o avanço da reação na geração de produtos desejados, o que pode comprometer a eficiência global do processo.

Outro parâmetro importante é o de eficiência energética, que Sánchez et al.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

(2020) detalha e o de eficiência global (n_g) que representa uma relação entre a energia total aplicada ao eletrolisador e a energia potencial contida no hidrogênio produzido, conforme a equação (21).

$$n_g = \frac{m_{H_2}\, LHV_{H_2}}{\dot{W}_{elet}\ t} \tag{21}$$

Na equação (21), o parâmetro $m_{H_2}\ [\mathrm{kg}]$ representa a massa de hidrogênio gerada durante uma batelada, $LHV_{H_2}\ \left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}}\right]$ o poder calorífico inferior do hidrogênio, $\dot{W}_{elet}\ [\mathrm{W}]$ a potência aplicada à stack e $t\ [\mathrm{s}]$ o tempo de cada batelada do processo. Geralmente para representar o poder calorifico de um combustível utilizam-se duas bases, o poder calorifico inferior (LHV) e o poder calorifico superior (HHV). O HHV se refere ao calor liberado pela combustão do combustível quando a água gerada durante o processo é completamente condensada. Em contraste, o valor calorífico inferior (LHV) é baseado na água em estado gasoso como produto (SHENG; & AZEVEDO, 2005). O valor do poder calorifico inferior LHV para o gás hidrogênio é de $120000\ \mathrm{kJ/kg}$ (SÁNCHEZ et al., 2020).

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

3 DESENVOLVIMENTO

3.1 MÓDULO EXPERIMENTAL

O sistema experimental que serviu de base para este trabalho, denominado "sistema de ensaio de eletrolisadores" é apresentado na Figura 6. Trata-se de uma instalação que possibilita o teste de "stacks" de eletrólise alcalina sob diferentes condições operacionais, permitindo a variação de diversas variáveis do processo.

Figura 6 - Sistema de ensaio de eletrolisadores.

Fonte: o autor (2024).

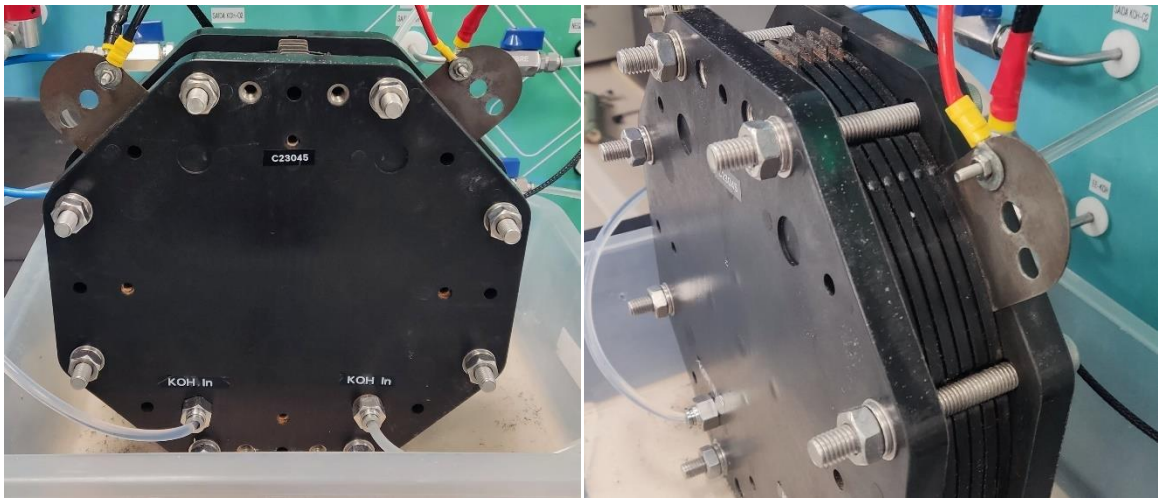
Este sistema de ensaio desenvolvido e instalado no Laboratório de Tecnologias de Hidrogênio, nas dependências do Itaipu Parquetec, é composto pelos seguintes elementos:

1. **Sistema de produção de gases:** Responsável pela eletrólise da água, constituído

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

pelo Stack, onde o hidrogênio é formado no cátodo e o oxigênio no ânodo. As bolhas geradas percorrem o stack, sendo carregadas pelo fluxo do eletrólito até serem recolhidas em canais independentes para sua liberação nos tanques separadores bifásicos, na Figura 7 pode ser observado o stack utilizado neste trabalho.

Figura 7 - Eletrolisador alcalino utilizado na pesquisa.



Fonte: o autor (2024).

2. **Fonte de alimentação de corrente contínua:** Permite ao operador definir o valor de potência no qual deseja operar o equipamento, estabelecendo como constante a corrente ou a tensão aplicada ao stack, na Figura *8*, a fonte do sistema corresponde ao elemento numerado (1).

Figura 8 - Vista frontal da região de configuração do sistema.

Fonte: O autor (2024).

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

3. **Sistema de circulação de eletrólito:** Composto por duas bombas, conforme observado na Figura 9, uma encarregada da recirculação do eletrólito proveniente dos tanques de separação de fases e outra que repõe a água consumida durante o processo eletroquímico.

Figura 9 - Sistema de bombeamento experimental

Fonte: O autor (2024).

4. **Separadores bifásicos:** Consistem em tanques com formato de troncos de cone, conforme ilustrado na Figura 10, onde a mistura líquido-gás na saída dos eletrolisadores é depositada. Neste local, ocorre a separação de fases, direcionando os gases H_2 e O_2 para as respectivas linhas gasosas e a solução de hidróxido de potássio (líquida) para ser reciclada pelo sistema de bombeamento.

Figura 10 - Vista traseira do sistema de ensaio.

Fonte: o autor (2024).

5. **Sistema de controle e automação:** O sistema de ensaio de eletrolisadores possui uma série de sensores de pressão, temperatura e fluxo conectados a um controlador lógico programável, cuja programação permite a coleta de dados que são armazenados em um computador (elemento (2) da Figura *8*), acessíveis através de

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

uma interface de operação.

3.2 COLETA DE DADOS

A etapa de coleta de dados inicia com a configuração do sistema de ensaio de eletrolisadores, que foi equipado com um eletrolisador alcalino comercial com potência máxima de 2,5kW e seis células no total, conforme pode ser observado Figura 7.

Uma vez integrado o eletrolisador alcalino ao sistema de ensaio de eletrolisadores, a fonte de potência foi ajustada para operar a corrente constante. Para obter os dados correspondentes à curva de polarização, foram coletados dados em distintas configurações de potência. Para cada ponto, o sistema foi deixado pelo tempo necessário para que houvesse uma variação de temperatura considerável, permitindo assim um ajuste de dados que contemplasse a variação de corrente, temperatura e tensão do sistema. Os dados foram registrados em arquivos CSV para posterior tratamento.

Para o modelo térmico, a fonte foi configurada para fornecer uma corrente constante de 15A. O sistema alcançou uma tensão média de 10,5V enquanto produzia hidrogênio por um tempo aproximado de 2h, observando constantemente a variação na temperatura do sistema através da interface de operação. Após finalizadas as bateladas foi desligada a fonte elétrica, os outros componentes do sistema continuaram operando a fim de registrar os valores de temperatura no processo de resfriamento. Os mesmos dados foram registrados em um arquivo CSV para futura utilização, com o objetivo de validar os resultados obtidos dos modelos matemáticos.

3.3 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO ELETROQUÍMICO

Por se tratar de um modelo semiempírico, o modelo que descreve a curva de polarização (16) precisa ser ajustado com dados experimentais. Assim o primeiro termo da expressão U_{rev} pode sem calculado empregando a equação (8). O valor do potencial reversível (U_{rev}), não varia muito conforme aumenta a temperatura operacional do

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

processo, isso pode ser confirmado empregando as funções propostas por Ursúa e Sanchis (2012).

Para o ajuste do segundo e terceiro termo da equação (16), que denotam a dependência dos sobrepotenciais ôhmico e de ativação com a temperatura de operação, são empregados dados experimentais descritos na seção 3.2 Coleta de dados. Para isso foi adotada a ferramenta Curve Fitter do Matlab. A interface do software e suas funcionalidades são abordadas no **APÊNDICE A** – Matlab e curve fitter.

3.4 RESOLUÇÃO DO MODELO TÉRMICO

Para resolver o modelo térmico do sistema foram adotadas algumas simplificações, listadas a seguir:

1. O calor gerado ($\dot{Q}_{gen}$) é função da corrente, tensão e número de células do eletrolisador, calores gerados pelas bombas ou outros dispositivos são considerados desprezíveis.
2. O sistema não possui trocadores de calor, porém, o calor gerado no Stack é transferido pelas fronteiras do sistema.
3. A Taxa de transferência de calor cedido para o ambiente externo representada por um esquema de resistência térmica global.
4. A temperatura ambiente observada durante os ensaios é de $21 \pm 3\ ℃$ no Laboratório de Tecnologias de Hidrogênio (Itaipu Parquetec).
5. A energia transportada pelas correntes gasosas de H_2 e O_2, considerada desprezível, no **APÊNDICE B** – simplificação é justificada esta consideração.
6. Quantidade constante de eletrólito no sistema, considerando que as massas de H_2 e O_2 geradas são insignificantes em relação ao volume total do eletrólito.

Considerando a simplificação 2, a expressão que descreve a dependência no tempo da temperatura do sistema (equação (18)) se reduz à expressão dada pela equação

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

(22).

$$C_T \frac{dT}{dt} = \dot{Q}_{gen} - \dot{Q}_{per} \tag{22}$$

Tendo em consideração a simplificação 1, a expressão do calor gerado nas células de eletrólise é indicado conforme a equação (17). E contemplando a simplificação 3, o calor cedido pelo sistema ($\dot{Q}_{per}$) é representado conforme a equação (23), com o parâmetro R_T representando a resistência térmica do sistema.

$$\dot{Q}_{per} = \frac{T - T_{amb}}{R_T} \tag{23}$$

Assim, substituindo as equações (17) e (23) em (22), se obtém a equação (24), equação diferencial ordinária que pode ser resolvida pelo método de substituição de variáveis.

$$C_T \frac{dT}{dt} = N\ I\ (U_{cell} - U_{tn}) - \frac{T - T_{amb}}{R_T} \tag{24}$$

Estabelecendo que a temperatura inicial (T_0) do sistema é igual ao do meio ambiente ($T_0 = T_{amb}$) como condição inicial para resolver a EDO (equação (24)), obtém-se uma solução analítica para o modelo proposto, representada pela equação (25). Esta equação define a temperatura do sistema em função da corrente, tensão e o tempo de cada seção de eletrólise.

$$\mathrm{T} = R_T\ N\ I\ (U_{cell} - U_{tn}) \left[1 - e^{\left(-\frac{t}{R_T\ C_T}\right)}\right] + T_{amb} \tag{25}$$

De modo análogo pode ser proposta um modelo de resfriamento do sistema, onde o termo $\dot{Q}_{gen} = 0$, consequentemente a equação diferencial que descreve as temperaturas do sistema fica definida conforme (26).

$$C_T \frac{dT}{dt} = -\frac{T - T_{amb}}{R_T} \tag{26}$$

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

A solução analítica para a expressão (26), descreve a curva de resfriamento do sistema onde foi empregada a condição inicial $T(0) = \mathrm{T_o}$, com $\mathrm{T_o}$ representando a temperatura uma vez desligada a fonte elétrica do processo, assim é obtida a equação (27).

$$T = e^{\left(-\frac{t}{R_T\, C_T}\right)} (\mathrm{T_o} - T_{amb}) + T_{amb} \qquad (27)$$

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

4 RESULTADOS

4.1 MODELOS ELETROQUÍMICO E TÉRMICO.

Conforme observado na Tabela 2, o potencial reversível (U_{rev}) do sistema entre 30 e 60 °C, que é a variação máxima de temperatura admissível no sistema de ensaio, registra aproximadamente 1,236 V. Esse valor foi adotado para o termo U_{rev} do modelo proposto (16).

Tabela 2 - Valores teóricos de potencial reversível avaliados com base na equação (8).

Temperatura (°C)	Tensão (V)
30	1,2361
45	1,2361
50	1,2360
60	1,2358
100	1,2254

Fonte: O autor (2024).

Os seguintes parâmetros podem ser ajustados diretamente com dados experimentais e empregando a ferramenta Curve Fitter. Na Tabela *3* são representados os valores de ajuste para os parâmetros do modelo eletroquímico (16).

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

Tabela 3 - Parâmetros ajustados para o modelo eletroquímico

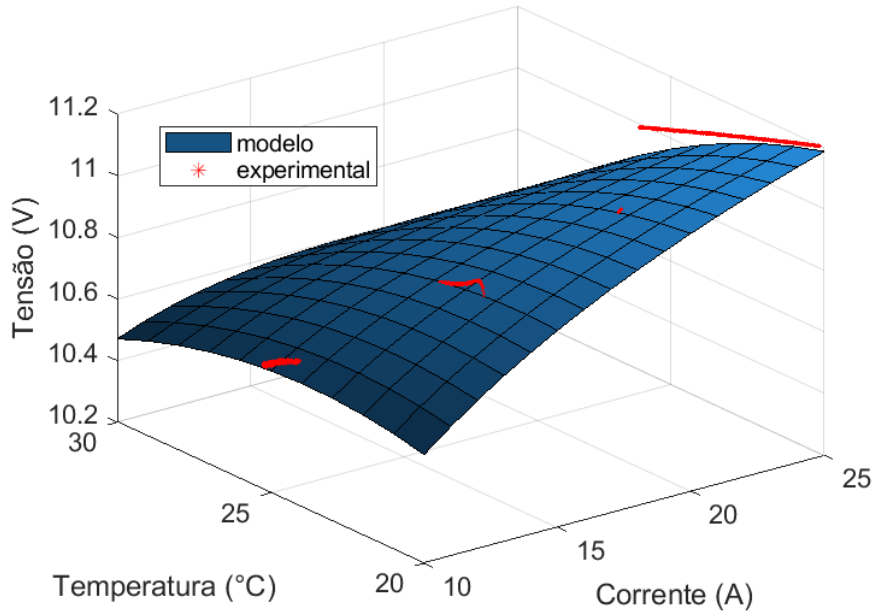
Parâmetro	Valor	Unidade
r_1	1,433 x10^{-4}	$\Omega\ \mathrm{m}^2$
r_2	-7,499 x10^{-6}	$\Omega\ \mathrm{m}^2\ °\mathrm{C}^{-1}$
s_1	1,273	V
s_2	3,410 x10^{-2}	$\mathrm{V}\ °\mathrm{C}^{-1}$
s_3	-5,357 x10^{-4}	$\mathrm{V}\ °\mathrm{C}^{-2}$
t_1	45,109	$\mathrm{m}^2\ \mathrm{A}^{-1}$
t_2	3,464	$\mathrm{m}^2\ \mathrm{A}^{-1}\ °\mathrm{C}$
t_3	2,540	$\mathrm{m}^2\ \mathrm{A}^{-1}\ °\mathrm{C}^2$

Fonte: o autor (2024).

Na Figura 11 pode ser observado o gráfico de tensão do sistema em função da corrente e temperatura, comparado com dados experimentais. O coeficiente de determinação R² para o modelo ajustado (16) possui um valor de $R^2 = 0{,}9645$, e o valor da raiz do erro quadrático médio (RSME) de 0,0312 V. É relevante observar, que embora as métricas estatísticas apresentarem certo grau de erro, o modelo evidencia a queda de tensão no sistema à medida que a temperatura aumenta, para um valor de corrente fixo, comportamento também confirmado por Amores et al. (2014), Sánchez et al. (2020) e Diéguez et al. (2008).

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

Figura 11 - Curva de polarização do eletrolisador alcalino.



Fonte: o autor (2024).

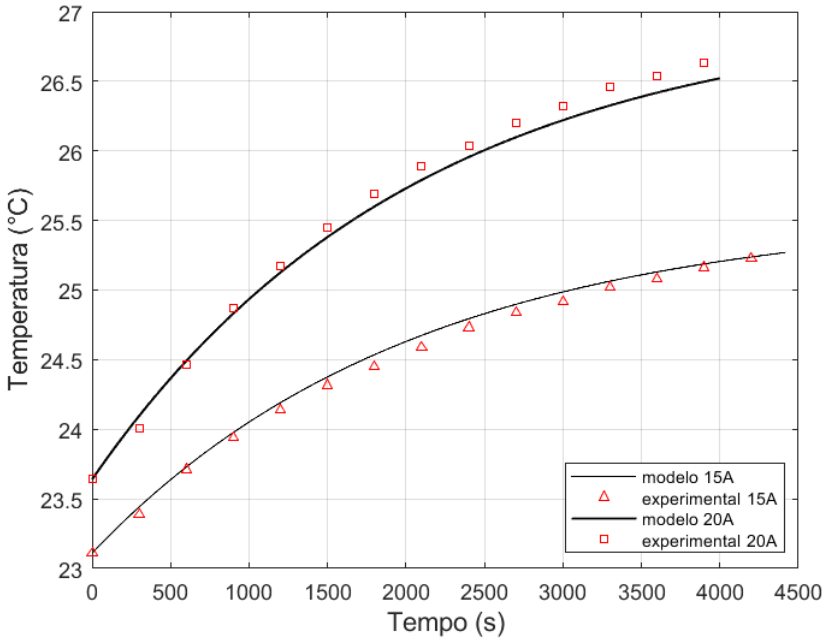
Em relação ao modelo térmico, foi obtida a evolução da temperatura do sistema de eletrólise conhecendo a potência aplicada e a temperatura ambiente, representado pela equação (25).

Conforme menciona Mora Nieto e Bordons Alba (2022), os parâmetros como resistência térmica (R_T) e capacidade térmica (C_T) do sistema podem ser ajustados com dados experimentais. Assim empregando a ferramenta Curve Fitter do Matlab foram realizadas diversas sessões de ajuste para obter a combinações de parâmetros que representem adequadamente o comportamento térmico do sistema.

Os perfis de temperatura experimentais do sistema podem ser observados na Figura *12*, onde foram especificadas as configurações de corrente de 15 e 20 A, comparadas com os perfis de temperatura descritos pela equação (25), com valores de $C_T = 24218\ \frac{\mathrm{J}}{K}$ e $R_T = 0{,}0849\ \frac{K}{\mathrm{W}}$, as métricas estatísticas para estes modelos são presentadas na Tabela *4*.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

Figura 12 - Perfis de temperatura do processo.



Fonte: O autor (2024).

Tabela 4 - Parâmetros estatísticos para os modelos

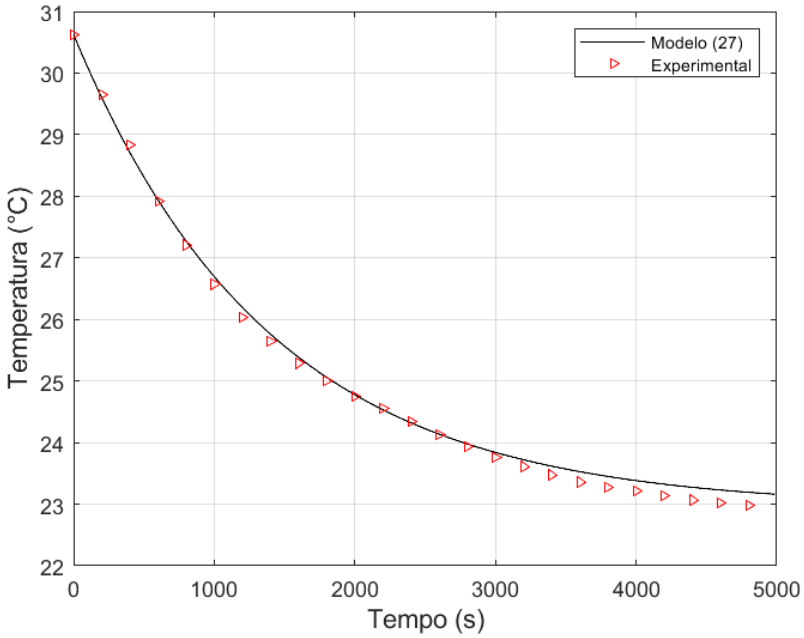
Corrente	Coeficiente de determinação (R^2)	RSME (°C)
15A	0,9920	0,0537
20A	0,9859	0,0959

Fonte: o autor (2024)

Do mesmo modo, para o ajuste dos parâmetros resistência térmica e capacidade térmica do modelo de resfriamento (27), foram empregados dados experimentais. Neste caso foram utilizados os valores $C_T = 24040\ \frac{\mathrm{J}}{K}$ e $R_T = 0{,}0849\ \frac{\mathrm{K}}{\mathrm{W}}$ do modelo anterior como valores iniciais para o ajuste, com a suposição de que esses parâmetros não seriam significativamente influenciados pelo desligamento da fonte de potência. Na Figura 13 pode ser observado o perfil de temperatura correspondente ao resfriamento do sistema.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

Figura 13 - Curva de resfriamento do sistema.



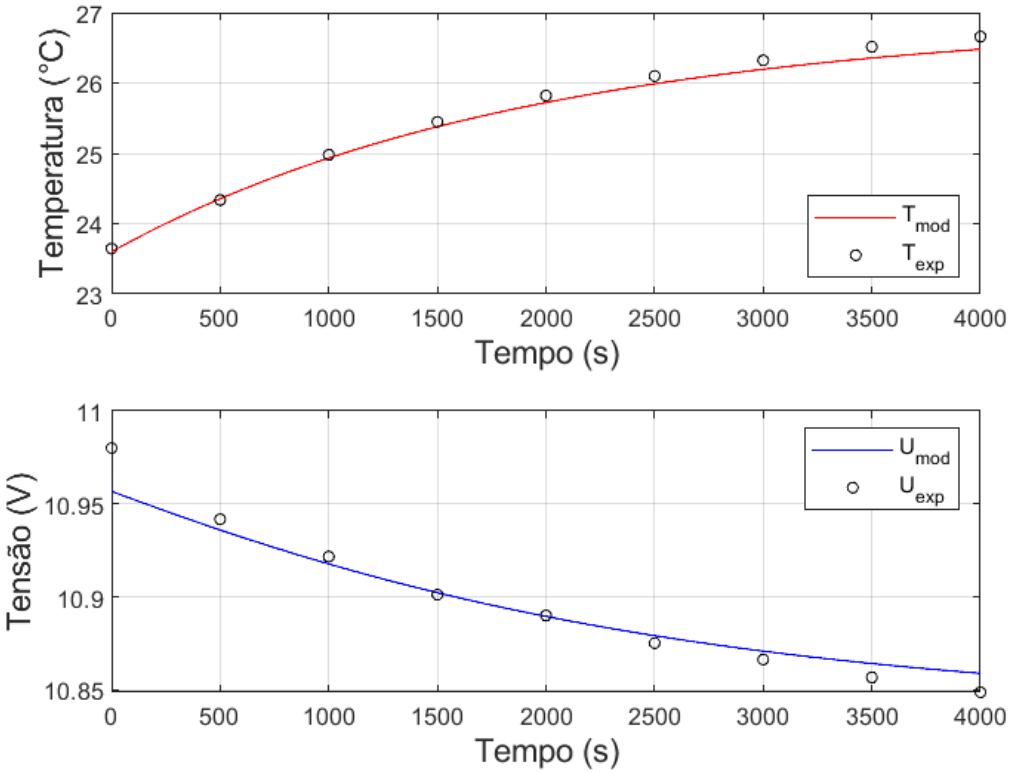
Fonte: O autor (2024).

Os resultados da capacidade e resistência térmicas para o modelo de resfriamento foram, $C_{resf} = 24040\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$ e $R_{resf} = 0{,}0580\ \frac{\mathrm{K}}{\mathrm{W}}$, respectivamente. Dentre os parâmetros térmicos, a maior variação foi observada na resistência térmica. Uma possível explicação para essa discrepância entre os modelos é que, com a fonte de potência desligada, o sistema não está saturado com os gases gerados pela reação, o que aumenta a área efetiva de contato entre a solução e os eletrodos ou outras superfícies do eletrolisador, facilitando assim a transferência de calor para o ambiente. O coeficiente de determinação para o modelo de resfriamento é de $R^2 = 0{,}9953$ e o $RMSE = 0{,}1391$.

Os modelos (16) e (25) podem ser resolvidos simultaneamente, adotando um valor inicial de tensão, para resolver de forma preliminar o modelo térmico (25) e logo retroalimentar o modelo eletroquímico (16) com a temperatura resultante. Na Figura 14 pode ser observado esta análise.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

Figura 14 - Modelos avaliados de forma simultânea.



Fonte: o autor (2024).

A Figura *14* anterior representa o efeito do aumento da temperatura na tensão aplicada ao Stack. É possível observar que com o aumento da temperatura do sistema a tensão decresce, esta resposta é condizente com o observado experimentalmente. Espinosa-López et al., (2018), realizaram esta análise em um sistema de eletrólise PEM de 46kW e observaram este comportamento. O coeficiente de determinação para a avaliação dos modelos é de, $R^2_{Temp} = 0{,}9840$ e $R^2_{Tensão} = 0{,}9655$ com $RSME_T = 0{,}1109$ °C e $RSME_U = 0{,}0064$ V.

Essa análise é de relevante importância, pois o modelo prevê uma tensão de operação em regime permanente após 3 horas de processo. A queda de tensão decorrente do aumento da temperatura do sistema pode ser manipulada alterando a quantidade de solução do sistema, menores quantidade de eletrólito, traz consigo maiores incrementos de temperatura. Com maiores incrementos de temperatura, maior diminuição da tensão do

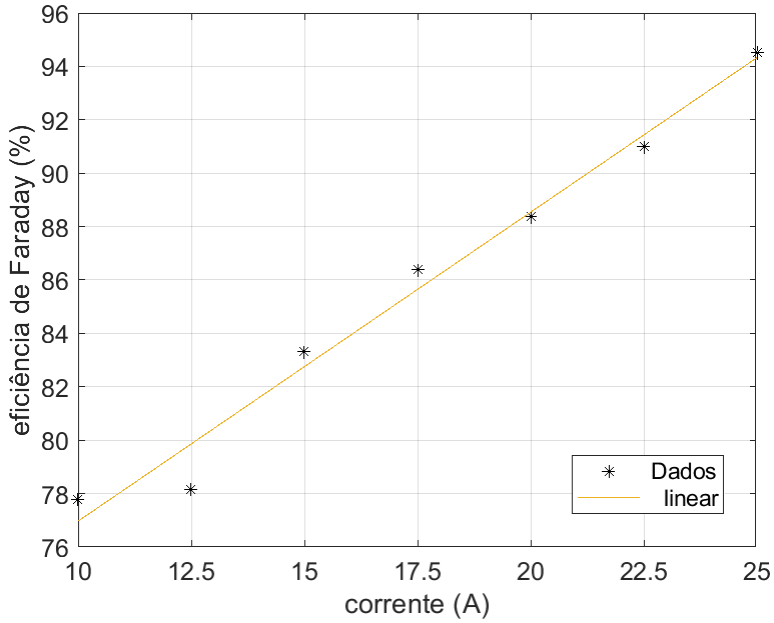
Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

sistema, resultando em maiores eficiências energéticas para cada batelada.

4.2 RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE FARADAY E EFICÊNCIA ENERGÉTICA

A eficiência de Faraday se define como a relação existente entre a quantidade de hidrogênio produzido e a quantidade teórica que se deveria obter segundo a lei de Faraday. A Figura 15 mostra a variação da eficiência de Faraday em função da corrente aplicada ao eletrolisador.

Figura 15. Eficiência de Faraday em função da corrente.



Fonte: O autor (2024).

Observa-se que a eficiência de Faraday apresenta caraterísticas crescentes com o incremento da corrente aplicada. Segundo Amores et al. (2014), sistemas de eletrólise alcalina apresentam decaimento considerável na eficiência de Faraday para baixas correntes ($50 - 100\ \frac{\mathrm{mA}}{\mathrm{cm}^2}$). O modelo de regressão linear dos dados é descrito pela equação (28).

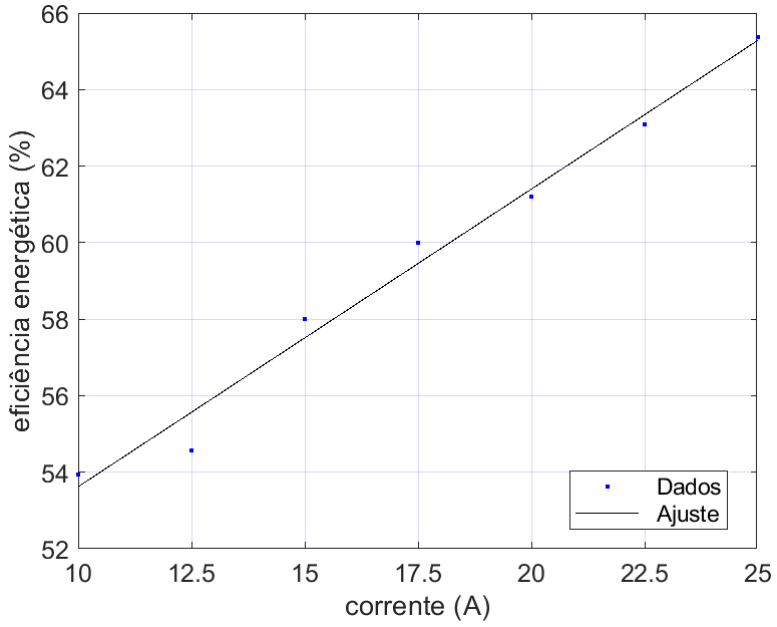
$$n_f = 1{,}157 \cdot I + 65{,}39 \qquad (28)$$

Onde I [A] corresponde à corrente aplicada ao Stack. O coeficiente de determinação para o ajuste do modelo é de $R^2 = 0{,}980$.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

A eficiência energética do processo se define como a relação existente entre a energia útil obtida em forma de hidrogênio e a energia fornecida ao sistema. Na Figura 16, se observa a variação da eficiência energética em função da corrente aplicada ao sistema.

Figura 16 - Eficiência baseada no LHV.



Fonte: O autor (2024).

Do mesmo modo que a eficiência de Faraday, a eficiência energética apresenta valores crescentes conforme aumenta a corrente aplicada ao sistema, a equação (29) representa o ajuste linear obtido.

$$n_g = 0{,}778 \cdot I + 45{,}85 \qquad (29)$$

O ajuste da curva para a eficiência energética apresenta coeficiente de determinação R² = 0,984. É importante destacar que as equações (28) e (29) são válidas exclusivamente para os intervalos de $10 - 25\ \mathrm{A}$ e para o sistema de eletrólise montado com o Stack da **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**. Esses modelos descrevem a eficiência do processo para os valores de corrente aplicada. No caso de não haver corrente aplicada ao eletrolisador $(0\ \mathrm{A})$, os modelos preveem uma eficiência de $n_f = 65{,}39\%$ e $n_g = 45{,}85\%$, o que não possui fundamento físico.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi estudado o processo de eletrólise alcalina, começando por uma revisão bibliográfica que detalha o interesse no hidrogênio produzido em este processo, a termodinâmica da eletrólise e as estratégias de modelagem.

O principal objetivo do trabalho foi desenvolver um modelo que contemple mudanças nas principais variáveis de processo envolvidas, como a tensão e a corrente elétrica aplicada a uma célula, e como essas variáveis repercutem na temperatura do sistema. Com o modelo eletroquímico obtido, foi possível avaliar o comportamento não linear das variáveis de processo corrente e tensão. O modelo prevê mudanças no potencial da célula com alterações não somente da corrente, mas também da temperatura, evidenciando que controlar adequadamente este parâmetro é importante para atingir valores ótimos de eficiência.

Além disso, foi proposto um estudo térmico superficial por meio da técnica das capacitâncias globais, resultando em uma expressão analítica que define a temperatura do sistema como função da potência aplicada e das características do sistema de eletrólise como o número de células, resistências e capacidades térmicas. Estes últimos dois parâmetros foram ajustados com dados experimentais.

É importante mencionar que outros procedimentos mais adequados para chegar a esses valores podem ser adotados, como o feito por Diéguez et al. (2008), que propõe o isolamento total do sistema para verificar esses valores ao realizar curvas de aquecimento. No entanto, essa metodologia não foi escolhida devido a complicações com possíveis arranjos experimentais.

Em relação às análises de eficiência, foram desenvolvidas expressões que podem ser úteis para prever os custos energéticos de sistemas de eletrólise alcalina em função das condições operacionais. Além disso, tanto a curva de polarização quanto a

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

análise das eficiências do processo oferecem uma indicação do grau de desgaste temporal do sistema, seja por corrosão, falta de uso, ou reoperação após longos períodos de inatividade.

Este trabalho contribui de maneira significativa com um modelo que pode ser aproveitado em futuros trabalhos de simulações dinâmicas, onde sejam contemplados o acoplamento de variáveis de processo a fim de encontrar pontos ótimos de operação, melhorias na eficiência de Faraday do processo e determinação do grau de desgaste dos eletrolisadores ao longo do tempo.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

6 FUTUROS TRABALHOS

- Diminuir a área superficial dos eletrodos para obter maior densidade de corrente ou aumentar a potência da fonte de alimentação para o mesmo eletrolisador utilizado neste trabalho. Isto para poder apreciar os sobrepotenciais de transferência de massa que se manifestam a altos valores de densidade de corrente.
- Fazer um estudo geral, adotando uma nova variável de processo que contemple a quantidade de eletrólito presente em um sistema de eletrólise alcalina, isso poderia repercutir nas taxas de aquecimento do sistema.
- Utilização dos modelos apresentados neste trabalho com fontes de energia renovável onde existe flutuabilidade nas variáveis de processo tensão e corrente.
- Adotar modelos eletroquímicos mais robustos que contemplem mudanças na concentração de KOH no sistema, distancias entre eletrodos e regime de escoamento no eletrolisador.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

REFERÊNCIAS

AMORES, Ernesto; RODRÍGUEZ, Jesús; CARRERAS, Christian. Influence of operation parameters in the modeling of alkaline water electrolyzers for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 25, p. 13063–13078, 22 ago. 2014. Acesso em: 29 abr. 2024.

BALEJ, J. Water vapour partial pressures and water activities in potassium and sodium hydroxide solutions over wide concentration and temperature ranges. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 10, n. 4, p. 233–243, 1 jan. 1985. Acesso em: 31 jul. 2024.

BRAUNS, Jörn; TUREK, Thomas. Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review. *Processes*, v. 8, n. 2, 1 fev. 2020. Acesso em: 9 set. 2023.

BUTTLER, Alexander; SPLIETHOFF, Hartmut. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, p. 2440–2454, 1 fev. 2018. Acesso em: 11 set. 2023.

CARMO, Marcelo *et al.* A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 12, p. 4901–4934, 22 abr. 2013. Acesso em: 30 jun. 2024.

CHOUHAN, Kantilal *et al.* Simulation of steam reforming of biogas in an industrial reformer for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 53, p. 26809–26824, 3 ago. 2021. Acesso em: 19 jun. 2024.

DIÉGUEZ, P. M. *et al.* Thermal performance of a commercial alkaline water electrolyzer: Experimental study and mathematical modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 24, p. 7338–7354, 1 dez. 2008. Acesso em: 21 abr. 2024.

ESPINOSA-LÓPEZ, Manuel *et al.* Modelling and experimental validation of a 46 kW PEM high pressure water electrolyzer. *Renewable Energy*, v. 119, p. 160–173, 1 abr. 2018. Acesso em: 16 ago. 2024.

GAHLEITNER, Gerda. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 5, p. 2039–2061, 19 fev. 2013. Acesso em: 18 maio 2024.

GAMBOU, Frank *et al.* A Comprehensive Survey of Alkaline Electrolyzer Modeling: Electrical Domain and Specific Electrolyte Conductivity. *Energies 2022, Vol. 15, Page 3452*, v. 15, n. 9, p. 3452, 9 maio 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/15/9/3452/htm>. Acesso em: 19 maio 2024.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

INCER-VALVERDE, Jimena *et al.* “Colors” of hydrogen: Definitions and carbon intensity. *Energy Conversion and Management*, v. 291, p. 117294, 1 set. 2023. Acesso em: 21 jun. 2024.

LEBROUHI, B. E. *et al.* Global hydrogen development - A technological and geopolitical overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 11, p. 7016–7048, 5 fev. 2022. Acesso em: 19 jun. 2024.

MIDILLI, Adnan *et al.* A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 50, p. 25385–25412, 21 jul. 2021. Acesso em: 19 jun. 2024.

MORA NIETO, Manuel; BORDONS ALBA, Carlos. DESARROLLO Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO DINÁMICO DE UN ELECTROLIZADOR PEM DE 1 KW PARA SU INTEGRACIÓN CON GENERACIÓN RENOVABLE. [S.d.]. Disponível em: <https://doi.org/10.17979/spudc.9788497498418.0560>. Acesso em: 28 abr. 2024.

PROOST, Joris. Critical assessment of the production scale required for fossil parity of green electrolytic hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 35, p. 17067–17075, 10 jul. 2020. Acesso em: 21 jun. 2024.

SAKAS, Georgios *et al.* Dynamic energy and mass balance model for an industrial alkaline water electrolyzer plant process. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 7, p. 4328–4345, 22 jan. 2022. Acesso em: 17 dez. 2023.

SÁNCHEZ, Mónica *et al.* Aspen Plus model of an alkaline electrolysis system for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 7, p. 3916–3929, 7 fev. 2020. Acesso em: 18 set. 2023.

SANTOS, Ronaldo Gonçalves Dos; ALENCAR, Andre Cardoso. Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 36, p. 18114–18132, 17 jul. 2020. Acesso em: 7 set. 2023.

SHENG, Changdong; AZEVEDO, J. L.T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, v. 28, n. 5, p. 499–507, 1 maio 2005. Acesso em: 23 jul. 2024.

SQUADRITO, Gaetano; MAGGIO, Gaetano; NICITA, Agatino. The green hydrogen revolution. *Renewable Energy*, v. 216, p. 119041, 1 nov. 2023. Acesso em: 31 ago. 2023.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

ULLEBERG, Iystein. Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, p. 21–33, 2003. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/ijhydene>. Acesso em: 3 jun. 2024.

URSÚA, Alfredo; SANCHIS, Pablo. Static–dynamic modelling of the electrical behaviour of a commercial advanced alkaline water electrolyser. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 24, p. 18598–18614, 1 dez. 2012. Acesso em: 9 mar. 2024.

WENDT, Hartmut; GÖTZ, Michael; LINARDI, Marcelo. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/NYnZ6bbM7TY6RKRGGTJTmqr/>. Acesso em: 15 jul. 2024.

ZENG, Kai; ZHANG, Dongke. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. 2009. Acesso em: 26 mar. 2024.

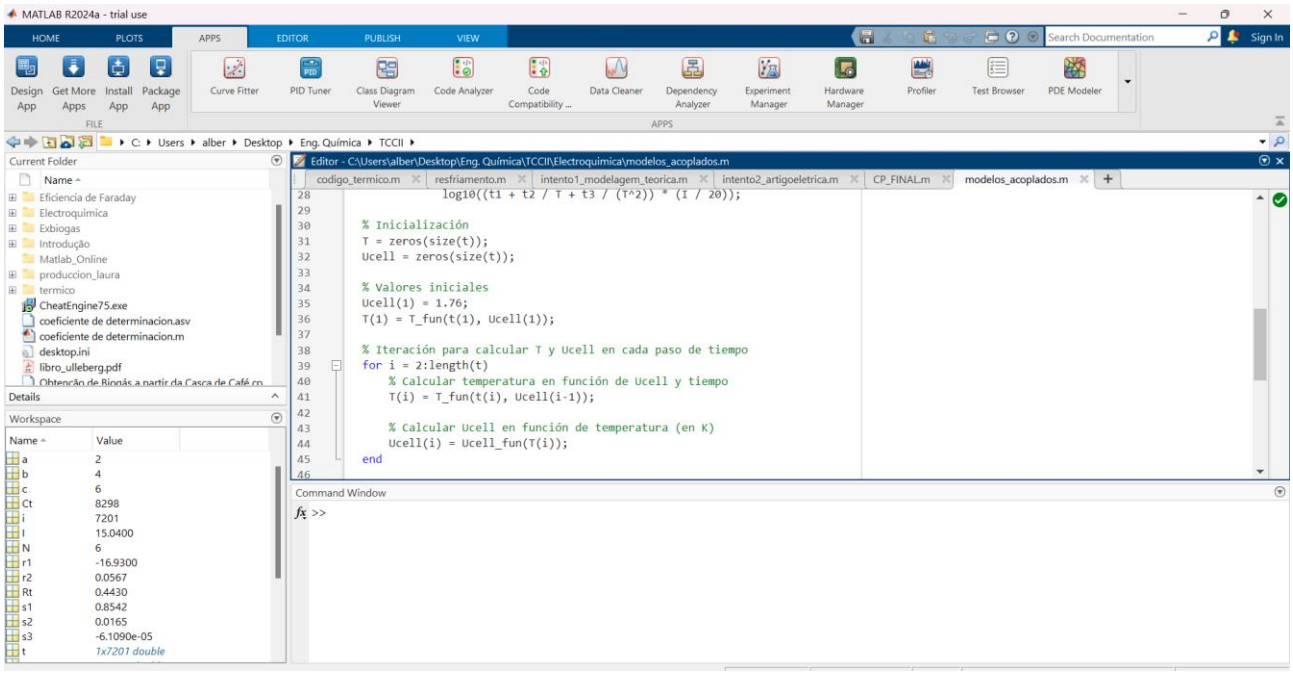
ZENG, Kai; ZHANG, Dongke. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 3, p. 307–326, 1 jun. 2010. Acesso em: 12 set. 2023.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

APÊNDICE A – MATLAB E CURVE FITTER

O MATLAB é uma ferramenta de computação numérica e análise de dados amplamente utilizada em diversas áreas da engenharia, ciências e finanças. Desenvolvido pela MathWorks, o MATLAB oferece um ambiente de programação intuitivo, facilitando a implementação de algoritmos complexos, a visualização de dados e a criação de aplicações. Uma das características mais notáveis do MATLAB é sua extensa biblioteca de funções e ferramentas específicas, que auxiliam na resolução de problemas matemáticos e na análise de dados (MATHWORKS, 2024).

Figura 17 - Interface do programa Matlab.

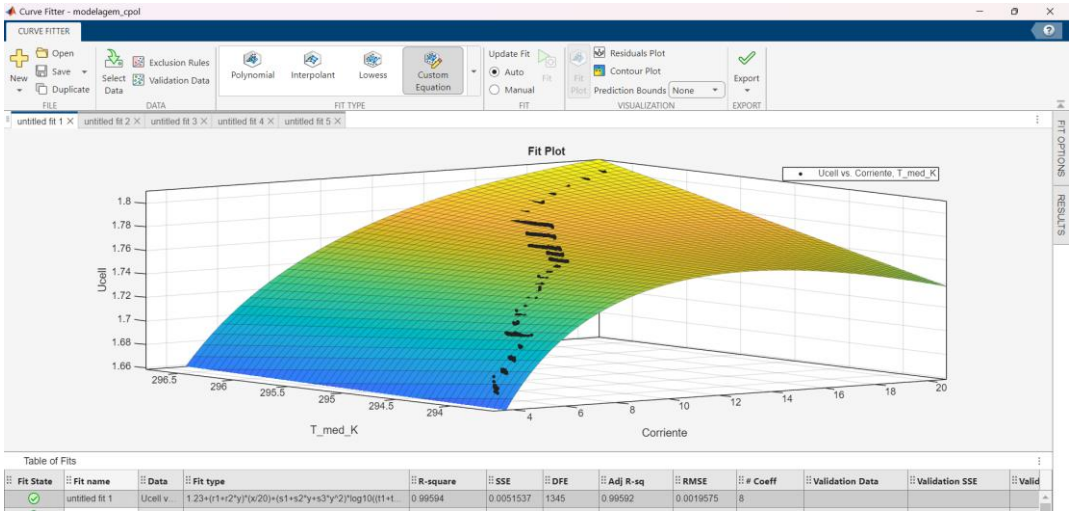


Fonte: O autor (2024).

Dentro da interface do software, observada na Figura 17, cria-se um arquivo .mat que contenha os dados de tensão, corrente e temperatura em forma de vetores coluna, para logo utilizar a funcionalidade “Curve Fitter” (Figura *18*) onde o modelo matemático e carregado selecionando a opção “Custom Equation”, e são definidos os limites de tolerância para o ajuste dos diversos parâmetros das equações pelo método “NonlinearLeastSquares”.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

Figura 18 - Interfase da ferramenta curve fitter.



Fonte: O autor (2024).

Após a filtragem e ajuste dos dados experimentais, o software oferece exportar os dados ajustados em formato de função, que contém todas as métricas estatísticas como o coeficiente de determinação R^2 do ajuste e a raiz do erro quadrático médio (RMSE), essa seção de pode ser salva em um arquivo .sfit para futuras consultas.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

APÊNDICE B – SIMPLIFICAÇÃO EDO

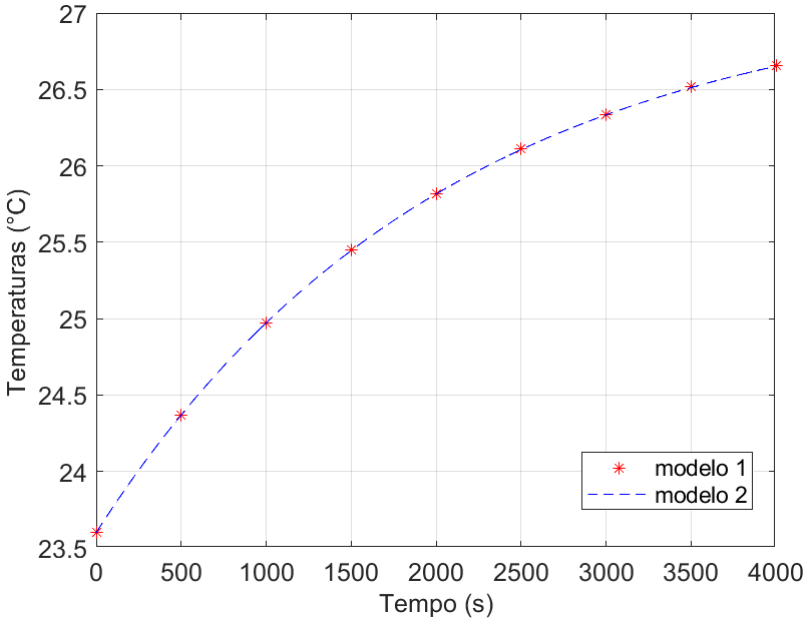
Na Figura *19* pode ser observado os perfis de temperaturas descritos pelos a modelos (25) e o modelo que contempla a energia que sai do sistema pelas correntes gasosas de hidrogênio e oxigênio, conforme a equação diferencial ordinária (30).

$$C_t \frac{dT}{dt} = N\, I\, (U_{cell} - U_{tn}) - \sum m_i C_{pi}(T - T_{amb}) - \frac{T - T_{amb}}{R_T} \qquad (30)$$

Onde o $m_i\ (\mathrm{kg/s})$ corresponde com a vazão mássica dos gases e $C_{pi}\ (\mathrm{J\ kg^{-1}{}^{\circ}C^{-1}})$ com o calor específico das correntes gasosas H_2 e O_2.

O modelo proposto (30) é resolvido de forma numérica empregando a função ode45 do software Matlab. Na figura podem ser apreciados os perfis de temperatura, as legendas referem-se aos modelos que contempla a energia contida nas correntes gasosas (modelo 2) e o modelo simplificado (25) (modelo 1). Resulta apreciável que a consideração do modelo (30) como balanço de energia para o sistema só aporta maior complexidade aos métodos resolutivos e não contribui com informação valiosa ao realizar a comparação entre modelos.

Figura 19 - Modelos térmicos adotados



Fonte: O autor (2024).

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41

O RSME das medidas (modelo 1 e modelo 2) é de $RMSE = 0{,}0027$ e coeficiente de determinação $R^2 = 0{,}999990$. Estos valores similares de métricas estatísticas evidenciam a necessidade de desconsiderar a energia transportada nas correntes de produto do eletrolisador.

Versão Final Homologada
24/10/2024 08:41