



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ELETROLISADOR ALCALINO BIPOLAR: AVALIAÇÃO DE ELETRODOS A BASE  
DE ESPUMA DE NÍQUEL USANDO ENERGIA FOTOVOLTAICA**

**NATÁLIA DE OLIVEIRA SANTIAGO**

**CAMPINA GRANDE - PB**  
**2015**

NATÁLIA DE OLIVEIRA SANTIAGO

**ELETROLISADOR ALCALINO BIPOLAR: AVALIAÇÃO DE ELETRODOS A BASE  
DE ESPUMA DE NÍQUEL USANDO ENERGIA FOTOVOLTAICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Hervé Michael Laborde

CAMPINA GRANDE – PB  
2015

NATÁLIA DE OLIVEIRA SANTIAGO

**ELETROLISADOR ALCALINO BIPOLAR: AVALIAÇÃO DE ELETRODOS A  
BASE DE ESPUMA DE NÍQUEL USANDO ENERGIA FOTOVOLTAICA**

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**EXAMINADORES:**

---

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

---

Prof. Dr. Kepler Borges França  
Examinador interno (UAEQ/CCT/UFCG)

---

Profa. Dra. Flávia de Medeiros Aquino  
Examinadora externa (DEER/CEAR/UFPB)

CAMPINA GRANDE – PB  
2015

*Agradeço ao meu Deus vivo pela sua misericórdia, bondade proteção benção e tão grande amor diante da minha vida.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente aquele que merece toda honra e toda glória, à Deus, afinal tudo em minha vida foi permitido por Ele. Deus é fiel mesmo que nós sejamos falhos, ainda assim ele é fiel e seu amor durará para sempre.

Agradecer aos meus pais, minha mãe, Maria Ivander-Ilka meu pai Charles Willians por todos os ensinamentos, educação, apoio, força, dedicação, esforço, amor e carinho os quais me fazem ser o que sou hoje. Obrigada por acreditar em mim, por confiar em mim mesmo nos momentos que pensei que não conseguiria.

As minhas irmãs Clara Virgínia e Maria Heloisa por todo amor, companheirismo e dedicação que me incentiva a cada dia e me ajuda a sempre seguir em frente. As minhas sobrinhas Valentina Santiago e Alice Santiago por tanto carinho, na qual honro ser tia e servi-las com toda dedicação, amo a todas essas mulheres da minha vida.

A minha nova família, meu esposo Donizete Júnior por me encorajar, estar do meu lado e acreditar, até mesmo quando não seria possível, por toda paciência, cumplicidade e grande amor por mim, que assim seja hoje e sempre, meu amor, minha vida, meu presente de Deus. A nossa filha Angelina Santiago que mesmo ainda estando em formação no meu ventre, tem sido instrumento divino na minha vida, filha és toda minha força e herança, te amo incondicionalmente.

Á minha companheira de toda trajetória, não somente acadêmica, mas de vida, Aldreany Pereira, obrigada pelos desafios enfrentados juntas, pela sua força como mulher, pela sua história de vida, enfim obrigada pela sua presença sempre. Minha irmã postiça!

Ao orientador Hervé Michel Laborde pela amizade, confiança, acolhimento, me ensinando a trilhar pelos caminhos da pesquisa e a construir minha carreira acadêmica com honestidade.

Ao companheiro de laboratório, Mikael Pereira pela ajuda na instalação nos sistemas elétricos e pela criação de um equipamento que auxiliou no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos companheiros de pesquisa Pedro César e Rafael Araújo pelo apoio na pesquisa.

A toda a equipe do LABFREN por fazer meus dias melhores.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFCG, pela colaboração em minha formação.

A Maricé, secretária da Pós-Graduação em Engenharia Química pelo carisma e ajuda sempre que precisamos.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Meus sinceros agradecimentos a todos que colaboraram por mais essa realização em minha vida.

**“Sede fortes, e revigore-se o vosso coração, vós todos que esperais no Senhor. ”**

**(Salmo 31:24)**

## PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DO MESTRADO

---

MOTA, J. D; OLIVEIRA, D. F; SOUSA; A. A. P; SANTIAGO, N. O; SILVA, A. P. A. **APROVEITAMENTO DOS RESÍDUOS DE GRANITO E CAULIM COMO MATERIAIS ADITIVOS NA PRODUÇÃO DE TIJOLOS ECOLÓGICOS.** Revista Química dos Materiais. Vol. 02. Núm. 01/02, Artigo 04. p. 31-38, 2012. ISSN 2177-9120. Publicação: 2015.

MOTA, J. D; OLIVEIRA, D. F; SOUSA; A. A. P; SANTIAGO, N. O; SILVA, A. P. A. **CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA LAMA ABRASIVA PROVENIENTE DO CORTE DE ROCHAS ORNAMENTAIS: UM ESTUDO COMPARATIVO.** Revista Química dos Materiais. Vol. 02. Núm. 01/02, Artigo 05. p. 39-44, 2012. ISSN 2177-9120. Publicação: 2015

SILVA, A. P. A; SOUSA, A. A. P; OLIVEIRA D. F; SANTIAGO, N. O; SALES, E. M. **CLASSIFICAÇÃO DA LAMA ABRASIVA DO BENEFICIAMENTO DE GRANITO, CONFORME A ABNT NBR 10.004/2004.** Ambiente Mineral – Revista Brasileira de Mineração e Meio Ambiente, Volume 4, No 1, 2014 – ISSN 2179-6203.

SANTIAGO, N. O, LIMA, V. E; OLIVEIRA, D. F; SOUSA, A. A. P. **LEVANTAMENTO DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS GERADOS EM UM CONDOMÍNIO DE INDÚSTRIAS NO ESTADO DA PARAÍBA.** III Encontro Pernambucano de Resíduos Sólidos e do I Congresso Brasileiro de Resíduos Sólidos, Recife – PE, 2014.

SANTIAGO, N. O; SOUSA, A. A. P; SÁ, R. F; SOUZA, M. Y. **CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DA LAMA ABRASIVA GERADA EM VÁRIAS ETAPAS NO PROCESSO DE DESDOBRAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS PARA UTILIZAÇÃO COMO MATÉRIA-PRIMA NA OBTENÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS.** III Encontro Pernambucano de Resíduos Sólidos e do I Congresso Brasileiro de Resíduos Sólidos, Recife – PE, 2014.

SANTIAGO, N. O; LABORDE, H. M; SILVA, A. P. A; ALMEIDA, P. C; RÊGO, R, A. **ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE FUNCIONAMENTO DE UM REATOR ELETROLÍTICO COM ELETRODO DE ESPUMA DE NÍQUEL USANDO UMA FERRAMENTA ESTATÍSTICA DE OTIMIZAÇÃO.** 10º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo – SP, 2015.

SILVA, A. P. A; SANTIAGO, N. O; PEREIRA, D. I. S; LABORDE, H. M; FRANÇA, K. B. **ANÁLISE OPERACIONAL COMPARATIVA DE REATORES ELETROLÍTICOS COM ELETRODOS DIFERENTES PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO ENERGIA EÓLICA.** 10º Congresso

Internacional de Bioenergia, São Paulo – SP, 2015.

---

## RESUMO

O uso desenfreado de combustíveis fósseis tem causado problemas climáticos graves em todo o planeta, tais como o aquecimento global e a poluição do ar. Além de seus efeitos negativos perante a natureza, estes acarretam custos cada vez maiores de energia, devido à disponibilidade cada vez menor de reservas de petróleo, de produção e de fornecimento. Nesse contexto o hidrogênio vem a ser um vetor energético, devido a principalmente à sua alta eficiência de conversão, reciclagem e natureza não-poluente. É um combustível que não se encontra na natureza, mas ele pode ser facilmente produzido. Este trabalho apresenta a produção do hidrogênio através da eletrólise da água em meio alcalino (hidróxido de potássio, KOH) num reator de tipo bipolar usando eletrodos de espuma de níquel. A avaliação do reator eletrolítico, constituído de uma célula unitária, foi realizada pelo método estatístico de superfície de resposta visando a otimização dos experimentos através de dois planejamentos com duas variáveis dependentes: a tensão aplicada e a concentração em porcentagem de massa do KOH. A resposta é dada na forma de fluxo de hidrogênio (L/h) com o intuito de analisar o comportamento do reator em diferentes situações. A partir dos parâmetros analisados, foi encontrado o ponto ótimo de funcionamento do reator, obtido com uma concentração de 16,6% em massa de KOH e uma tensão aplicada de 2,6 V, produzindo 0,841 L/h de H<sub>2</sub>, valor máximo obtido para ambos planejamentos.

**Palavras-chave:** Hidrogênio, eletrolisador alcalino, método estatístico.

## ABSTRACT

The society development is associated to the increasing use of fossil fuels, creating serious climatic problems such as global warming and air pollution. The ecological disasters, like floods and droughts, are a consequence of the increasing release of CO<sub>2</sub> and other greenhouse gases. Besides these environmental problems, the costs related to the extraction, production and supply of oil, are increasing due to its availability. Changes are necessary to control this situation and a way out is the use of another fuel in order to guarantee sustainability. This fuel of the future can be hydrogen, mainly due to its high conversion efficiency, recycling and non-polluting nature. It is particularly attractive as a promising substitute of the fossil fuels. This work presents the production of hydrogen by alkaline water electrolysis (potassium hydroxide, KOH) using nickel foam based electrodes. The evaluation of the electrolytic reactor, consisting of a unit cell, was performed by the statistical method of response surface experiments through two plans with two dependent variables: applied tension and KOH concentration. The response is the hydrogen flow (L/h) in order to analyze the reactor behavior in different situations. The optimum point of the reactor operation for both schedules was obtained with a concentration of 16,6% KOH and an applied voltage of 2.6 V, producing 0,841 L/h of H<sub>2</sub>.

**Keywords:** Hydrogen, alkaline electrolyzer, statistical method.

## Sumário

.....	3
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
2.1 Meio Ambiente .....	22
<b>2.1.1 Energia Solar</b> .....	<b>26</b>
2.2 Hidrogênio .....	28
<b>2.3 Fundamentos da Eletrólise</b> .....	<b>29</b>
2.4 Eletroquímica: Equilíbrio Termodinâmico .....	34
<b>2.4.1 Reações Eletroquímicas</b> .....	<b>35</b>
<b>2.4.2 Energia Livre de Gibbs</b> .....	<b>35</b>
<b>2.4.3 Energia de Ativação</b> .....	<b>36</b>
<b>2.4.4 Eletrodo</b> .....	<b>38</b>
<b>2.4.5 Potencial de Eletrodo</b> .....	<b>40</b>
<b>2.4.6 Tensão de Equilíbrio</b> .....	<b>42</b>
<b>2.4.7 Influência da Concentração</b> .....	<b>44</b>
<b>2.4.8 Densidade de Corrente de Troca</b> .....	<b>46</b>
2.5 Eletroquímica: Cinética.....	48
<b>2.5.1 Polarização e Sobretensão</b> .....	<b>48</b>
<b>2.5.2 Polarização e Ativação</b> .....	<b>49</b>
<b>2.5.3 Curvas de Polarização</b> .....	<b>52</b>
<b>2.5.4 Polarização de Concentração</b> .....	<b>54</b>
<b>2.5.5 Polarização de Resistência</b> .....	<b>55</b>
2.6 Planejamento Central Composto – (PCC).....	57
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>60</b>
3.1 Reagentes .....	60
3.2 Materiais.....	60
3.3 Restauração do eletrolisador.....	64
3.4 Montagem do reator eletrolítico .....	64
3.5 Teste do reator eletrolítico.....	65
3.6 Planejamento Central Composto (PCC).....	66
3.7 Curva de polarização .....	68
<b>3.7.1 Medidor de corrente e tensão</b> .....	<b>68</b>
<b>3.7.2 Cálculo do consumo de hidrogênio</b> .....	<b>71</b>

<b>3.7.3 Rendimento químico e elétrico .....</b>	<b>72</b>
<b>3.7.4 Eficiência.....</b>	<b>72</b>
3.8 Projeto e montagem do sistema solar .....	73
<b>3.8.1 Teste 73</b>	
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>74</b>
4.1 Planejamento Central Composto (PCC).....	74
<b>4.1.1 Resultados para ANOVA (Análise de Variância) do primeiro planejamento .....</b>	<b>74</b>
<b>4.1.2 Resultados para ANOVA (Análise de Variância) do segundo planejamento .....</b>	<b>75</b>
4.2 Curvas de Polarização usando energia convencional.....	77
<b>4.2.1 Cálculo do Consumo de Hidrogênio.....</b>	<b>81</b>
<b>4.2.2 Rendimento Químico e Elétrico .....</b>	<b>88</b>
<b>4.5.3 Eficiência.....</b>	<b>89</b>
4.3 Teste com os Painéis Fotovoltaicos .....	96
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>101</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>102</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Emissões de gases CO <sub>2</sub> causado pela queima de combustíveis fósseis no mundo. ....	22
Figura 2: Emissões de gases CO <sub>2</sub> por vários setores no Brasil. ....	23
Figura 3: Matriz energética mundial. ....	24
Figura 4: Matriz energética no Brasil. ....	25
Figura 5: Distribuição geográfica da energia emitida pelo sol no mundo. ....	27
Figura 6: Os 15 passos para instalação de geradores FV. ....	27
Figura 7: Variação da energia livre química de um sistema isolado durante o progresso de uma reação química. ....	370
Figura 8: Formas de produção de hidrogênio. ....	32
Figura 9: Sobretensões de uma célula eletrolítica. ....	33
Figura 10: Variação da energia livre química de um sistema isolado durante o progresso de uma reação química. ....	37
Figura 11: Teoria da dupla camada eletroquímica. ....	39
Figura 12: Representação da distribuição do potencial (a) próximo a uma superfície do eletrodo na dupla camada (b). ....	40
Figura 13: Potencial da célula para a produção de hidrogênio por eletrólise da água como uma função da temperatura. ....	444
Figura 14: Influência da concentração. ....	466
Figura 15: Variação da energia livre eletroquímica através de uma interface metal/solução em equilíbrio. ....	47
Figura 16: Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ). ....	52
Figura 17: Curva de Polarização. ....	53
Figura 18: Ângulo de formação da bolha de gás. ....	566
Figura 19: Representação metodológica experimental. ....	61
Figura 20: Funções do eletrolisador (LABOREMUS). ....	622
Figura 21: Restauração do eletrolisador. ....	644
Figura 22: Montagem do reator eletrolítico. ....	65
Figura 23: Esquema de conexão entre o MDTC P-F e circuito. ....	69
Figura 24: Instalação elétrica. ....	700
Figura 25: Processo em bancada. ....	7171

Figura 26:Gráfico normal probabilístico dos resíduos para primeiro planejamento.....	755
Figura 27:Gráfico normal probabilístico dos resíduos para segundo planejamento.....	777
Figura 28:Curva de polarização para o primeiro planejamento. ....	778
Figura 29:Curva de polarização para o segundo planejamento. ....	79
Figura 30:Consumo energético para o primeiro planejamento.....	811
Figura 31:Relação entre a tensão, corrente e o fluxo de hidrogênio para o primeiro planejamento.....	822
Figura 32:(a) Gráfico de contorno; (b) Gráfico de superfície de resposta. ....	833
Figura 33:Consumo energético para o segundo planejamento.....	855
Figura 34:Relação entre a tensão, corrente e o fluxo de hidrogênio para o segundo planejamento. ....	866
Figura 35:Gráfico de contorno (a) e superfície de resposta (b).....	877
Figura 36:Relação entre a potência e o fluxo de hidrogênio para o primeiro planejamento.....	88
Figura 37:Relação entre a potência e o fluxo de hidrogênio para o segundo planejamento.....	89
Figura 38:Eficiência Farádica para o primeiro planejamento. ....	90
Figura 39:Eficiência Térmica para o primeiro planejamento. ....	900
Figura 40:Eficiência Farádica para o segundo planejamento.....	91
Figura 41:Influência da temperatura no tempo para o segundo planejamento. ....	92
Figura 42:Influência da temperatura com a tensão.no segundo planejamento. ....	933
Figura 43:Eficiência Térmica para o segundo planejamento.....	944
Figura 44: Teste reator com e sem membrana.....	96
Figura 45:Dados de irradiação. ....	97
Figura 46: Comportamento da radiação solar.....	98
Figura 47: Comportamento da corrente.....	99
Figura 48: Instalação atual dos painéis.....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Primeiro Planejamento. ....	67
Tabela 2: Segundo Planejamento. ....	68
Tabela 3: ANOVA para primeiro planejamento. ....	74
Tabela 4: ANOVA para o segundo planejamneto.....	76
Tabela 5: Análise dos melhores resultados.....	94

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

**CO<sub>2</sub>** – Dióxido de Carbono

**AIE** – Agência Internacional de Energia

**CDIAC** - Carcon Dioxide Information Analysis Center

**Seeg** - Sistema de Estimativas de Emissão de Gases de Efeito Estufa-

**CCEE** - Câmara de Comercialização de Energia Elétrica

**ELETRORBRAS** - Centrais Elétricas Brasileiras S.A.

**CEPEL** - Centro de Pesquisa de Energia Elétrica

**PROINFA** – Programa de Incentivo às Fontes Renováveis de Energia Elétrica

**PCHs** - Pequenas Centrais Hidrelétricas

**CENEH** – Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio

**CSP** – Concentrating Solar Power

**GD** - Geração Distribuída

**PCI** - Poder Calorífico Inferior

**PEM** - Proton Exchange Membrane

**BIG** – Banco de Informação de Geração

**ANEEL** – Agência Nacional de Energia de Elétrica

**LABFREN** - Laboratório de Fontes Renováveis de Energia

**UFMG** - Universidade Federal de Campina Grande

**W/m<sup>2</sup>** – Watts por metro quadrado

**km<sup>2</sup>** – quilômetro quadrado

**kW** – quilo watts

**kWh** – quilo watts horas

**kWh/kg** - quilo watts por kilo

**Wp/m<sup>3</sup>** - Wattspico por metro cúbico

**Wp/m<sup>2</sup>** - Wattspico por metro quadrado

**mA** – Miliampere

**L/h** – Litro por hora

**cal/m<sup>3</sup>** - Caloria por metro cúbico

**m<sup>3</sup>/dia** – Metro cúbico ao dia

**m<sup>3</sup>/ano** – Metro cúbico ao ano

**TWh** – Tera watts hora

**MW** – Mega watts

**$kW/m^2/dia$**  – quilowatts por metro quadrado ao dia

**$K$**  - Kelvin

**$L$**  – Litro

**$g$**  – Grama

**$H_2$**  - Hidrogênio

**$Si$**  – Silício

**$Ni$**  – Níquel

**$KOH$**  - Hidróxido de Potássio

**$^{\circ}C$**  – Grau Celsius

**$Mtep$**  – Mega tonelada

**$FV$**  – Fotovoltáico

**$DC$**  - Corrente Direta

**$CC$**  - Corrente Contínua

**$\Delta G$**  - Energia livre química

**$G_M, G_N, G_A$  e  $G_B$**  - Energias livres químicas dos reagentes A e B e dos produtos M e N.

**$G$**  - Energia química

**$q$**  - Carga elétrica

**$\phi$**  - Potencial elétrico

**$\Delta G_{el}$**  - Energia livre eletroquímica

**$kJ mol^{-1}$**  – quilo joule por mol

**$\Delta G^*$**  - Energia de ativação

**$N$**  - Número de átomos

**$E$**  – Potencial elétrico

**$\kappa$**  - Constante de Boltzmann

**$T$**  - Temperatura absoluta

**$v$**  - Velocidade de reação

**$B$**  - Constante

**$R$**  - Constante universal dos gases

**$N_0$**  - Número de Avogadro

**$i$**  - Densidade de corrente elétrica

**$dq$**  - Quantidade de carga elétrica consumida

**$dt$**  - Tempo

$A$  - Área da superfície

$F$  - Constante de Faraday

$K$  - Constante de equilíbrio

$IHL$  - Camada Interna de Helmholtz

$OHL$  - Camada Exterior de Helmholtz

$\phi_{M^0}$  - Potencial do metal

$\phi_{M^+}$  - Potencial num ponto remoto dentro da solução

$fem$  - Força eletromotriz

$E_e$  - Potencial de equilíbrio

$G_{M^0}$  - Energia livre química de um mol do metal na superfície

$G_{M^+}$  - Energia livre química de um mol  $Me^{z^+}$  em solução num ponto remoto da solução

${}^0\Delta^+G_M$  - Variação da energia livre química

$a$  - Atividades

$E^0$  - Potencial padrão do eletrodo

$i_0$  - Densidade de corrente de troca

$\Delta G_e^*$  - Energia de ativação de equilíbrio

$\alpha$  - Coeficiente de transferência

$\eta$  - Sobretensão

$\eta_a$  - Sobretensão anódica

$\eta_c$  - Sobretensão catódica

$i_L^a$  - Densidade de corrente limite anódica

$i_L^c$  - Densidade de corrente limite catódica

$\eta^R$  - Sobretensão de resistência

$I$  - Corrente

$U$  - Tensão aplicada

$L$  - Comprimento

$\kappa$  - Condutividade específica

$A$  - Área da seção transversal do conductor

$R_{bolha,O_2}, R_{bolha,H_2}, R_{ions}, R_{membrana}$  - Resistências de transporte

$\gamma_{sv}$  - Tensão sólido/vapor

$\gamma_{sl}$  - Tensão sólido/líquido

$\gamma_{lv}$  - Tensão líquido/vapor

$\delta$  - Camada limite de Nernst

$R_{\text{ânodo}}$  e  $R_{\text{cátodo}}$  - Resistências de reação

$F_c$  – Força de inércia

$m$  - Massa do corpo

$w$  - Velocidade angular

$r$  - Raio do movimento

**RE** - Reator Eletrolítico

**CO** - Compensador

**R** - Reator

**RC** - Reservatório Central

**R1** - Reservatório 1

**R2** - Reservatório 2

**C1** - Ciclone 1

**C2** - Ciclone 2

**P1** - Purgador 1

**P2** - Purgador 2

**PVC** – Policloreto de Vinila

**MSR** - Metodologia de Superfícies de Resposta

**PCC** - Planejamento Composto Central

$k$  - Número de fatores

$f$  - Número de níveis

$\alpha$  – Nível de significância

**ANOVA** - Análise de Variância

$H_0$  - Hipótese nula

$H_a$  - Hipótese alternativa

**R** - Coeficiente de correlação

**MDTC P-F** - Medidor Digital de Tensão e Corrente Power-Flow

$V$  – Tensão

$V_{\text{máx}}$  - Tensão máxima suportada

$V_{\text{out}}$  – Tensão, valor bruto lido

$Sens_{VCC}$  - Escala de leitura do sensor

$V$  – Volts

$A$  – Ampere

***EE*** - Energia elétrica

***CEE*** - Consumo de energia elétrica

***V<sub>H<sub>2</sub></sub>*** - Volume de hidrogênio

***E<sub>anódico</sub>*** – Potencial anódico

***E<sub>catódico</sub>*** – Potencial Catódico

***E<sub>célula</sub>*** – Potencial da célula

## 1 INTRODUÇÃO

A sociedade moderna enfrenta graves problemas ambientais em todo o planeta, entre eles, aquecimento global, poluição do ar, o esgotamento dos combustíveis fósseis e a degradação do meio ambiente. Isso leva a se buscarem formas alternativas de geração de energia, tais como solar, eólica e nuclear.

O hidrogênio pode ser também uma grande fonte de energia, a ideia do seu uso como combustível passou a ser cogitada a partir da década de 1970, com a crise provocada pelo aumento do petróleo. Esta crise e os níveis alarmantes de poluição ambiental mobilizaram a comunidade internacional, trazendo à tona a conversão eletroquímica de energia, com o uso de células a combustível (APPLEBY et al, 1993).

O hidrogênio é o elemento mais leve e mais abundante no universo, mas não é encontrado de forma livre na natureza e pode ser obtido de várias maneiras, através de fontes convencionais ou renováveis como o vento, água, luz solar e biomassa.

O uso do hidrogênio como vetor energético pode ser vantajoso. Como exemplo, pode-se citar tal vantagem na geração de energia nas horas em que não há vento ou sol como esse tipo de energia é intermitente, ou até mesmo transportar a energia a qualquer lugar para o uso móvel em células a combustível, no caso descentralizar a energia (GRIGORIEV et al, 2006) e (HWANG et al, 2008).

A forma mais comum de extração de hidrogênio pela eletroquímica é a partir da eletrólise da água, separando a molécula de  $H_2O$  em hidrogênio e oxigênio. Os desafios para a utilização generalizada de eletrólise da água são para reduzir o consumo de energia, custo e manutenção e aumentar a confiabilidade, durabilidade e segurança. Em pequenas escalas pode ser muito bem aproveitada. Se a eletricidade utilizada nesse processo é gerada por fonte renovável de energia, a poluição é praticamente nula, por isso existe uma grande vantagem na produção de hidrogênio a partir da água, utilizando energia térmica e elétrica a partir de uma fonte limpa.

Os estudos presentes neste trabalho partiram da análise do comportamento de uma célula eletrolítica utilizando eletrodo de espuma de níquel visando acelerar a produção de hidrogênio. Também se fez uso de uma

membrana para auxiliar na separação dos gases. Discutidas a partir de um método estatístico de otimização. Estabelecendo uma pesquisa mais ampla e um nível de confiabilidade dos dados de 95%.

Tem-se como objetivo geral produzir hidrogênio a partir de fontes energéticas renováveis, aprimorando e aperfeiçoando o estudo do processo aplicado a ideia como energia limpa e eficiente.

Os objetivos específicos são:

- Restauração do eletrolisador, teste do reator: análise do efeito da variação da concentração do eletrólito (KOH).
- Projeto, montagem e teste do sistema de energia solar (fotovoltaico).
- Determinação das características tensão-corrente (curvas de polarização) do eletrolisador bipolar alcalino usando energia convencional
- Determinação das características tensão-corrente (curvas de polarização) do eletrolisador bipolar alcalino usando energia fotovoltaica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Meio Ambiente

As emissões de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) em todo o mundo aumentaram 1,4% em 2012 (Figura 1), nível considerado recorde pela Agência Internacional de Energia (AIE, 2013).

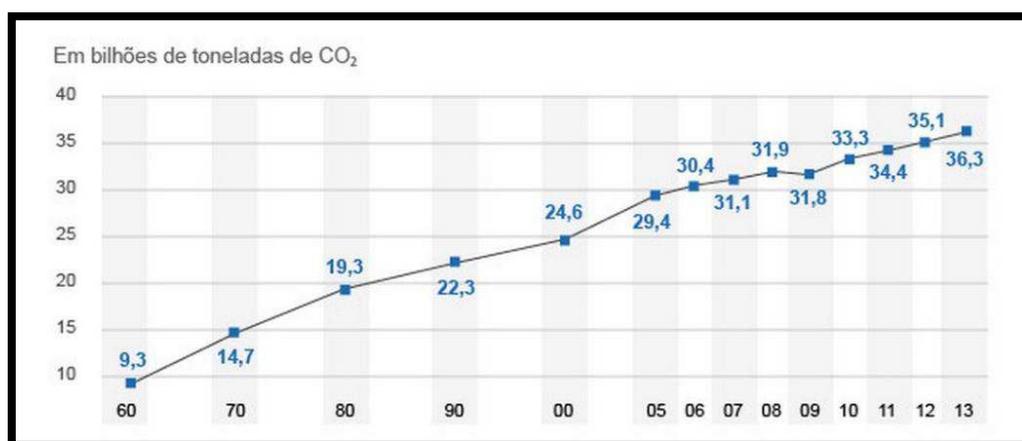


Figura 1: Emissões de gases CO<sub>2</sub> causadas pela queima de combustíveis fósseis no mundo.

Fonte: CDIAC, 2013.

Segundo Maria Van de Hoven (2013), diretora executiva da AIE, com o ritmo atual de emissões a temperatura do planeta deve crescer entre 3,6 °C e 5,3 °C nas próximas décadas. Ainda segundo ela, dois terços dessas emissões são provenientes do setor energético.

As emissões brasileiras de gases de efeito estufa caíram 38,7% no período entre 2005 e 2010 (Figura 2), de acordo com informações do novo inventário nacional elaborado pelo governo federal. Os dados foram divulgados pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.

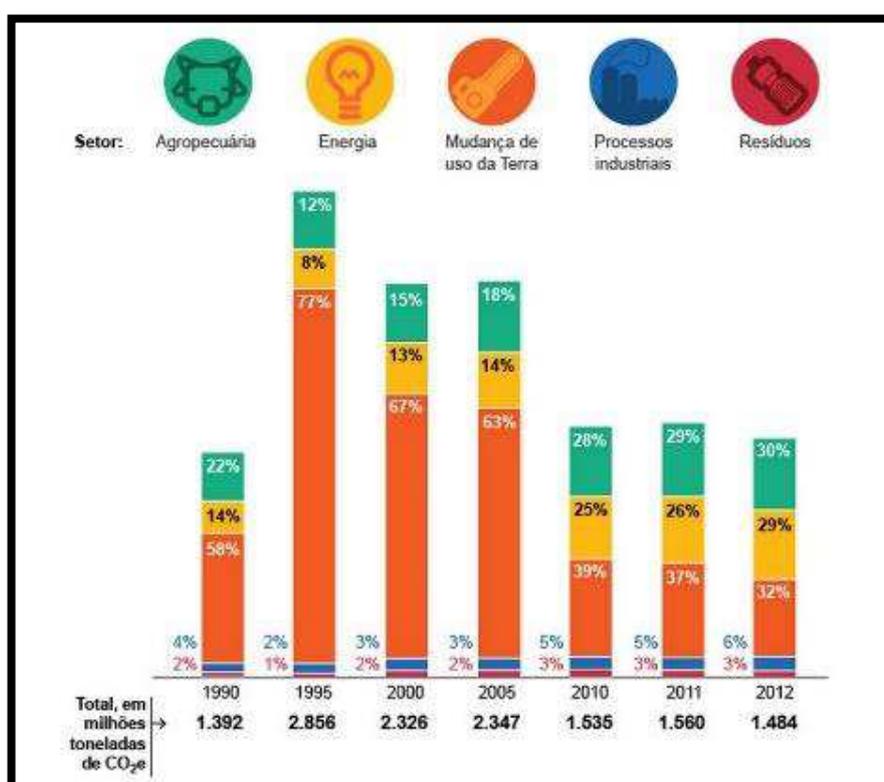


Figura 2: Emissões de gases CO<sub>2</sub> por vários setores no Brasil.

Fonte: Seeg, 2013.

A área em destaque em emissões de CO<sub>2</sub> no Brasil está na mudança de uso da terra, seguida do setor energético e agropecuário. Em 2012 somou um total de 1.484 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>.

A matriz energética mundial (Figura 3) ainda é liderada pelos derivados do petróleo, em aproximadamente 40% do total. Seguido do uso do gás natural com 11,5%, entre outras fontes não renováveis. A participação do uso de

energias renováveis tem destaque para a biomassa da cana-de-açúcar, em 15,4%, seguida da hidráulica (13,8%), lenha e carvão vegetal (9,1%) e outras com 4,1%.



Figura 3: Matriz energética mundial.

Fonte: AIE, MME, 2013.

A matriz brasileira (Figura 4) ainda é dominada pela geração de energia hidráulica em 72,4%, em seguida a térmica dividida em gás, carvão, petróleo, nuclear e biomassa. Ainda temos as energias renováveis e limpas em crescimento nos últimos anos, principalmente as energias eólica e solar.

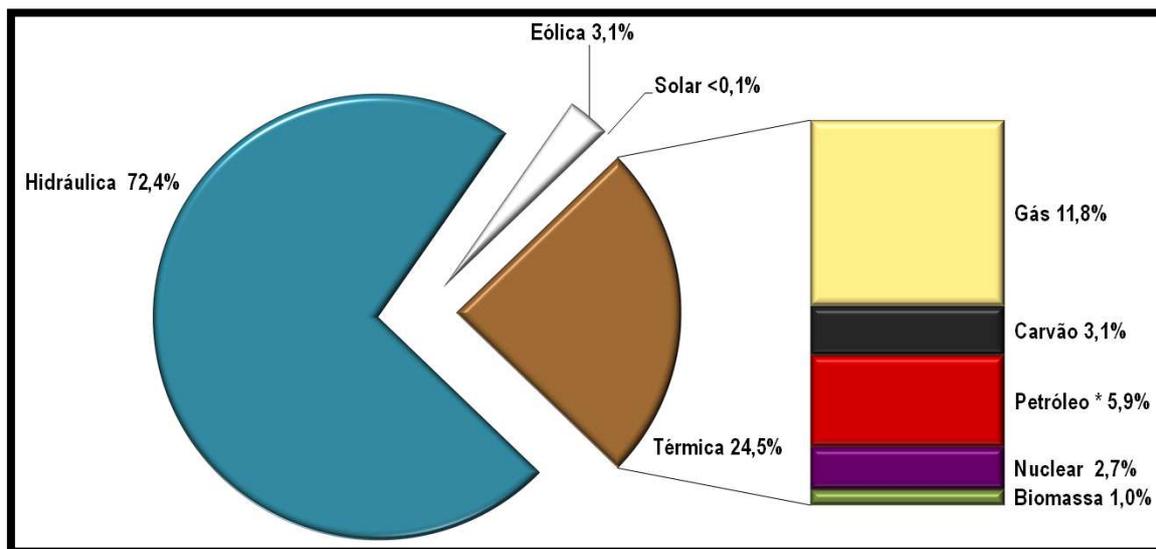


Figura 4: Matriz energética no Brasil.

Fonte: CCEE, Eletrobrás, 2015.

A geração de energia a partir de fontes renováveis tem sido buscada com objetivo de se diminuir a emissão de gases poluentes para o ambiente, principalmente os emitidos pelos combustíveis fósseis (BRAMMER et al, 2006).

Essas fontes de energia são associadas aos impactos ambientais, sobretudo devido à emissão de uma gama de contaminantes, como o CO<sub>2</sub>, que são descarregados no meio ambiente contribuindo de maneira determinante para a poluição ambiental. Aos problemas ambientais citados se adicionam os problemas econômicos, como a elevação do preço dos combustíveis fósseis, determinando o crescimento da importância do hidrogênio no contexto energético global (DUPONT, 2002) e (XIAO, 2003).

Principalmente devido à rápida industrialização e urbanização, o foco está sendo colocado em alternativas de energia limpa para satisfazer a crescente demanda de energia. (VEZIROGLU, 1995), (RAMACHANDRAN et al, 1998), (CZUPPON et al, 1996).

### 2.1.1 Energia Solar

Em um cenário moderado, a energia solar poderia responder por cerca de 11% da oferta mundial de energia elétrica em 2050, algo próximo de 5.000 TWh. A área coberta pelas instalações seria de 8 mil km<sup>2</sup> (300 W/m<sup>2</sup>) equivalente a um quadrado de 90 km de lado (IEA, 2013).

No aquecimento direto (sem geração elétrica), o montante poderia chegar a mais de 400 Mtep, ou 2% da energia mundial de 2050. Os aproveitamentos da energia solar mais representativos, realizados pelo homem, são: o chamado aproveitamento fotovoltaico (FV), que converte a luz do sol em energia elétrica; o aproveitamento da luz solar por concentração (CSP – Concentrating Solar Power), que produz calor para uso direto ou geração de energia elétrica; e o aproveitamento por meio de coletores, que realizam o aquecimento direto da água e/ou de ambientes a partir da luz do sol.

Na década de 50 os painéis solares convertiam apenas 4,5% da energia solar em eletricidade, o que correspondia a 13 Wp/m<sup>2</sup>, a um custo de US\$ 1.785/Wp. Hoje em dia a eficiência média mundial triplicou para 15% (143 Wp/m<sup>2</sup>), a um custo 1.370 vezes mais barato, de US\$ 1,30/Wp. A previsão da Spheralsolar para 2015, no mundo, é de oferta de painéis solares com eficiência de conversão de 23,5% (348 Wp/m<sup>2</sup>).

Os painéis fotovoltaicos (FV), feitos de células de silício cristalino puro (c-Si), são as tecnologias mais empregadas atualmente, com uma participação de mais de 95% do mercado, e apresentam rendimentos de 13 a 17%. As células de película fina são outra variante dos FV, que são formadas pela deposição de camadas extremamente finas de materiais semicondutores fotovoltaicos (silício amorfo – a-Si, telureto de cádmio - CdTe e disselenito de cobre-índio-gálio – CIGS) sobre um material de apoio, tal como o vidro, aço inoxidável ou plástico. A tecnologia é mais barata, porém menos eficiente (MME, 2013).

No caso da conversão fotovoltaica da luz solar, pode ser aplicada em pequenos sistemas autônomos, em geral geração distribuída - GD, e em grandes centrais que empregam energia solar, de modo centralizado. O aproveitamento por concentração (CSP) é mais apropriado para grandes centrais. Em termos de política de governo há estímulos para que a energia

solar se desenvolva no âmbito da GD. A depender da tarifa de energia ao consumidor final e do custo de geração do painel fotovoltaico, isso pode ser vantajoso ou não (MME, 2014).

O potencial brasileiro para energia solar é enorme. A região Nordeste (Figura 5) apresenta os maiores valores de irradiação solar global, com a maior média e a menor variabilidade anual entre as regiões geográficas.

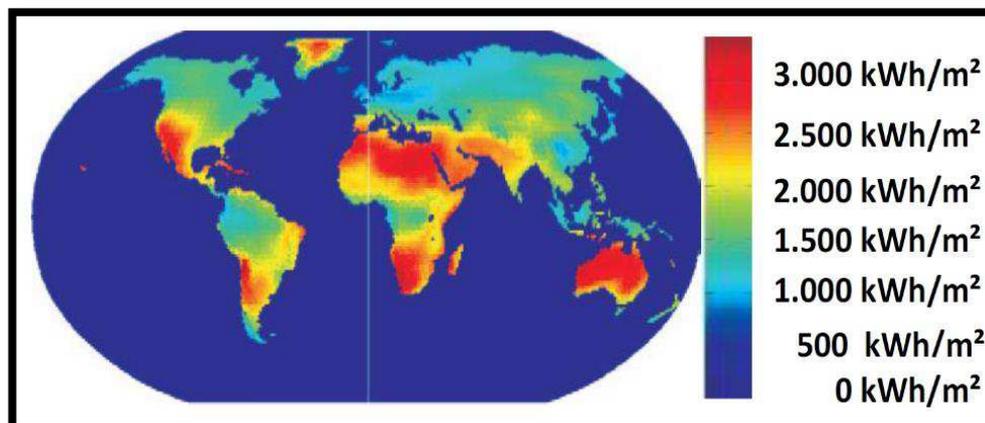


Figura 5: Distribuição geográfica da energia emitida pelo sol no mundo.

Fonte: MME, 2014.

Segundo o Banco de Informações de Geração (BIG) da ANEEL, havia no Brasil, em abril de 2014, 87 usinas tipo FV, totalizando 6.209 kW em operação, em sua grande maioria de pequeno porte, até 30 kW. Considerando-se o indicador médio de  $143 \text{ W/m}^2$ , a potência instalada solar corresponde a uma superfície de painéis de  $43.400 \text{ m}^2$ , o que equivale a um quadrado de 208 metros de lado.

A Figura 6 apresenta os passos para se instalar painéis FV.

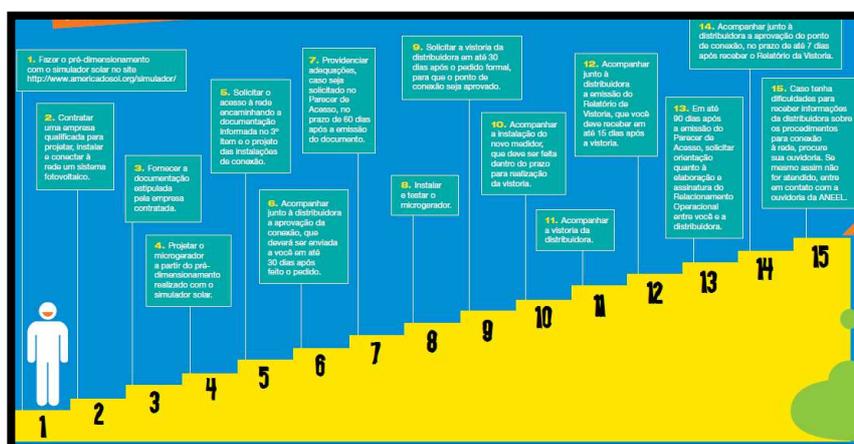


Figura 6: Os 15 passos para instalação de geradores FV.

Fonte: Associação Civil Greenpeace

São necessários alguns cálculos para identificar o quanto de energia será preciso para atender a demanda esperada. Usando a potência e o tempo de uso do equipamento, tem-se o valor de energia utilizada em kWh (Eq. 1).

$$E = P * \Delta t \quad (1)$$

## 2.2 Hidrogênio

Uma nova economia que se baseia na utilização do hidrogênio como fonte energética, ganha cada vez mais espaço no cenário mundial. Em âmbito nacional, crescem as expectativas e chances de participação nesse mercado, especialmente quando se pensa na produção de hidrogênio por meio de fontes renováveis como a água, a biomassa, o vento e o sol, além do seu uso em células a combustível.

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo, tornando-se cerca de três quartos de toda a matéria. A atmosfera contém cerca de 0,07% de hidrogênio, enquanto que a superfície da terra contém cerca de 0,14%. O hidrogênio é o elemento mais leve. A massa de 1 L de hidrogênio equivale a 0,09 g. Enquanto a massa de 1 L de ar é de cerca de 1,2 g. O poder calorífico do hidrogênio é de 3.042 cal/m<sup>3</sup> (considerando a água como um produto). Na combustão, a água é o principal produto, assim, o hidrogênio é considerado como um combustível limpo, não poluente. Em comparação com outros combustíveis gasosos como gás de água, o hidrogênio é inofensivo para os seres humanos e o meio ambiente (SUZUKI, 1982); (BOCKRIS, 1981).

Possui a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido. Quando resfriado ao estado líquido, o hidrogênio de baixo peso molecular ocupa um espaço equivalente a 1/848 daquele que ocuparia no estado gasoso, sendo possível então o seu armazenamento e transporte. No seu estado natural, sob condições normais, o hidrogênio é um gás incolor, inodoro e insípido. É um condutor de energia, uma forma de energia secundária. O hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>) existe como dois átomos ligados pelo compartilhamento de elétrons de ligação covalente. Cada

átomo é composto por um próton e um elétron. Tem densidade de 1/14 do ar. (COLLEGE OF DESERT, 2001).

Um exemplo do potencial energético do hidrogênio está na fonte de força do sol que compõe 30% da massa solar. Em combinação com o oxigênio (na água) ou com outros elementos (nos compostos orgânicos), o hidrogênio compõe 70% da superfície terrestre. Como é quimicamente muito ativo, raramente permanece sozinho como um único elemento, em suspensão ou à parte, estando presente nos compostos do petróleo, carvão, álcool, água, gás natural, biodiesel, entres fontes. Possui grande potencial como meio de estocagem, transporte e conversão de energia, sendo estas propriedades amplamente reconhecidas nos últimos anos (SERVICE, 2002); (SUSAN et al, 2003).

### **2.3 Fundamentos da Eletrólise**

A água é uma das substâncias mais estáveis termodinamicamente na natureza. A unidade básica da eletrólise da água é constituída por um ânodo, um cátodo, fonte de alimentação, e um eletrólito, tal como ilustrado na Figura 7. Uma corrente contínua (CC) é aplicada para manter o balanço de energia elétrica e os elétrons fluem do terminal negativo de uma fonte de CC para o cátodo na qual os elétrons são consumidos por íons de hidrogênio (prótons) de modo a formar o gás. Mantendo a carga elétrica (e de valência) em equilíbrio, os íons hidróxido (ânions) se transferem da solução do eletrólito através de ânodo, pelo qual doam elétrons e estes elétrons retornarem ao terminal positivo da fonte de corrente contínua.

A fim de aumentar a condutividade da solução, eletrólitos que consistem geralmente de íons com uma mobilidade elevada variada com a temperatura equivalente e um melhor controle das impurezas como cloretos e sulfatos são usados no eletrolisador (OLDHAM et al, 1993). O hidróxido de potássio é o eletrólito mais comum na eletrólise da água, evitando a forte corrosão causada pelo uso de eletrólitos ácidos (LEROY, 1983). Concentrações tipicamente de 25% em massa a 80 ° C até 40% a 160 ° C, possibilitando a produção de hidrogênio gasoso com uma eficiência que varia entre 60 a 100 %, sendo que o custo dessa produção depende basicamente da fonte primária de energia

utilizada, que nesse caso deve ser substituída por uma fonte renovável, inesgotável, como o sol ou o vento (MÉMENTO DE L'HYDROGÈNE, 2013).

Os eletrolisadores atuais são muito mais eficientes que nos anos 70, podendo atingir valores máximos na ordem dos 90% de conversão (SANTOS et al, 2005). Existem dois tipos principais de eletrolisadores: os Alcalinos e os PEM (Proton Exchange Membrane). Estes tipos de eletrolisadores possuem já uma vasta utilização em aplicações existentes no mercado, sendo que possuem a tecnologia mais desenvolvida e estudada.

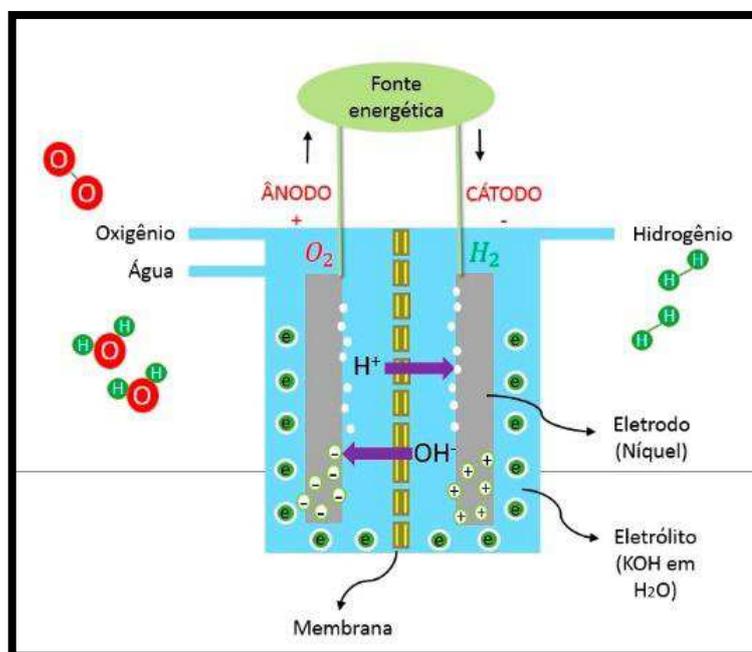
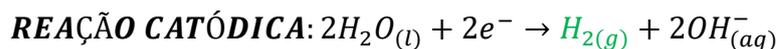


Figura 7: Célula eletrolítica com eletrodo de Níquel em eletrólito de KOH.

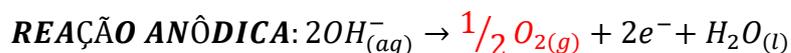
Na eletrólise incluem geralmente: a fonte de alimentação, as células eletrolíticas, uma unidade de purificação de água, uma unidade de desumidificação de gás, uma unidade de purificação de hidrogênio, um compressor e um sistema de controle e monitoramento (MÉMENTO DE L'HYDROGÈNE, 2013).

As reações que ocorrem no sistema de eletrólise da água são conhecidas (SCHRODER et al, 2000).

- Produção de hidrogênio no cátodo:



- Produção de oxigênio no ânodo:



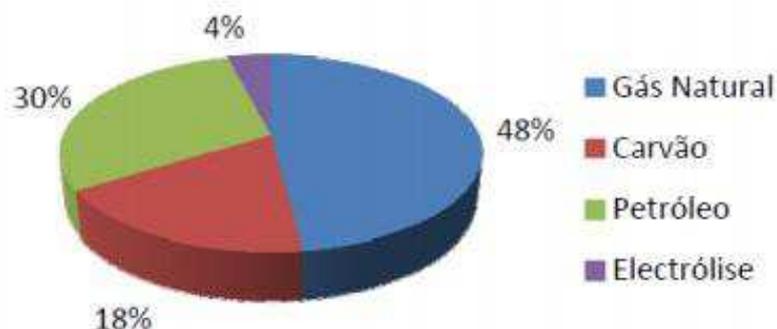
Embora o uso energético do hidrogênio seja pequeno no mundo, sua produção para consumo industrial é significativa. No Brasil, a quantidade de hidrogênio de uso industrial é bastante expressiva nas indústrias de petróleo, alimentícia, de fertilizantes e de aço.

Desde outubro de 2013, a Petrobras (2014) aumentou em 29% o processamento em suas unidades de hidrotreatamento de diesel, o equivalente a um volume de 25 mil m<sup>3</sup>/dia. Essa quantidade, se convertida integralmente em eletricidade por meio de células a combustível de 40% de eficiência, geraria mais de 2,4 TWh (valor calculado com base no PCI - poder calorífico inferior - do hidrogênio igual a 33,3 kWh/kg e em 40% de eficiência de conversão). A produção de hidrogênio para fins energéticos é praticamente inexistente no Brasil. Estima-se que esteja em 5.000 m<sup>3</sup>/ano (valores estimados a partir da capacidade atual instalada nos projetos de demonstração, em torno de 700 kW), consumida totalmente nos projetos de demonstração.

Os sistemas de eletrólise atuais não são competitivos e a reforma de gás natural só é viável economicamente em grande escala, adequada aos sistemas de muitos MW, mas não às plantas com células a combustível existentes hoje, abaixo de 400 kW. Por outro lado, a produção do hidrogênio a partir da reforma do etanol, gaseificação da biomassa e conversão biológica ainda se encontra em fase inicial de desenvolvimento na qual necessita de estudos consolidados.

O hidrogênio pode ser produzido por diferentes métodos (BOCKRIS, 1981) incluindo, com destaque, a eletrólise (HAILE, 2003). A eletrólise da água alcalina é um dos métodos para a produção de hidrogênio que oferece a vantagem da simplicidade. Os desafios para a utilização generalizada de eletrólise da água são para reduzir o consumo de energia, custo e manutenção e aumentar a confiabilidade, durabilidade e segurança.

A Figura 8 apresenta a distribuição das formas de produção de hidrogênio.



*Figura 8: Formas de produção de hidrogênio.  
Fonte: Almeida, et al, 2005.*

Somando um total de 96% para reformação de combustíveis fósseis, distribuídos entre gás natural (48%), petróleo (30%), carvão (18%). A eletrólise com apenas 4% desta produção. E ainda, outros métodos pouco representativos como a pirólise de biomassa e produção fotobiológicas (cianobactérias).

- Reforma do gás natural: o hidrogênio é retirado de frações de gás no próprio refino do petróleo para quebra frações maiores de cadeias de carbono através do hidrocraqueamento.
- Gaseificação do petróleo e do carvão: reações térmicas na presença de oxigênio.
- Eletrólise: produz o mais puro hidrogênio, mas suas aplicações são limitadas (marinha, naves espaciais, indústria eletrônica, alimentos e aplicações médicas)
- Pirólise: a biomassa é exposta a altas temperaturas sem a presença de oxigênio e o que sobra da decomposição é uma mistura de gases.
- Fotobiológico: toda célula necessita de energia química que é obtida a partir da energia luminosa por células fotossintéticas, para células heterotróficas.

As configurações das células se dividem em monopolar e bipolar. A bipolar é mais usada e consiste de dois eletrodos ligados a cada extremidade, assim a cada dois adjacentes forma uma célula unitária e essas são ligadas através da solução eletrolítica, em série. A tensão total é a soma de todas. Essa configuração reduz as perdas ôhmicas, mas exige uma precisão muito maior em sua fabricação, tendo o cuidado para não haver vazamento de eletrólito.

O níquel é um dos materiais de eletrodo mais usado devido à sua elevada atividade e disponibilidade, bem como o seu baixo custo. O níquel apresenta uma alta condutividade de  $10,41 \text{ Sm/mm}^2$  e uma resistividade de  $0,087 \text{ } \Omega\text{mm}^2/\text{m}$  o que facilita a passagem dos íons. O uso do níquel esponjoso faz com que a superfície se torne mais porosa e de fácil reação. Além do efeito de molhabilidade ser menor que caso de uma superfície plana, como a do aço inox, dificultando a formação de bolhas. A Figura 9 mostra as sobretensões principais relacionadas à produção de hidrogênio em uma célula eletrolítica. A formação de bolhas apresenta como sendo a maior resistência desse processo.

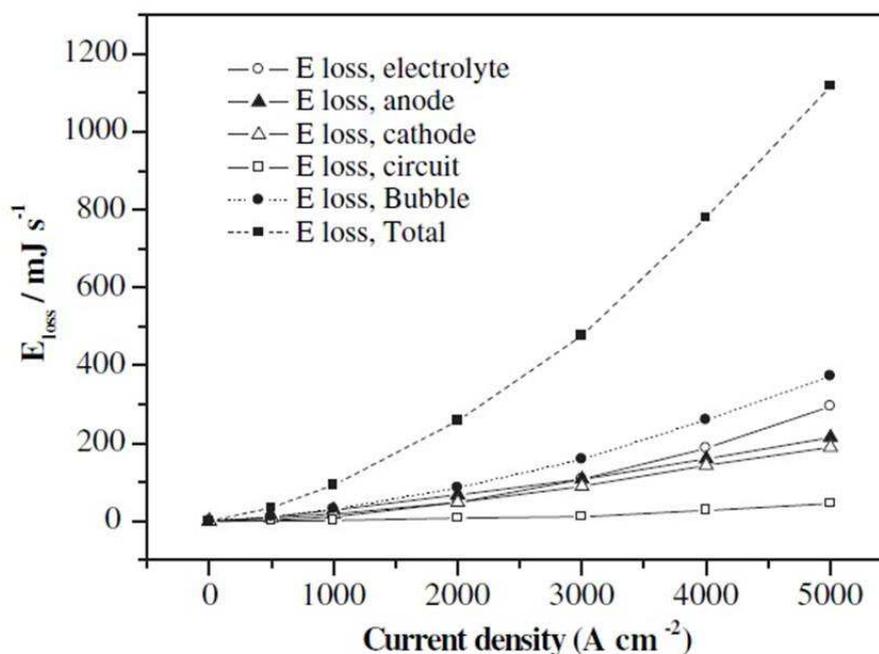


Figura 9: Sobretensões de uma célula eletrolítica.  
Fonte: ZENG, K; ZHANG, D, 2010.

A água necessita de um alto grau de pureza, porque as impurezas podem envenenar o catalizador, impedindo a transferência de íons. Cada sal

formado a partir das impurezas tem sua capacidade de se solubilizar prejudicando a produção.

Além da capacidade hidráulica, a tensão nacional de geração elétrica por fontes renováveis alternativas (energia eólica, fotovoltaica, biomassa) apresenta-se como um ponto positivo para a geração de hidrogênio eletrolítico sem que haja emissões de dióxido de carbono. No PROINFA – Programa de Incentivo às Fontes Renováveis de Energia Elétrica, criado em 2002 pela Lei nº 10.438, o maior programa do mundo de incentivo às fontes alternativas de energia elétrica, implantou, até 31 de dezembro de 2011, um total de 119 empreendimentos, constituído por 41 eólicas, 59 pequenas centrais hidrelétricas (PCHs) e 19 térmicas a biomassa (ELETROBRÁS, 2014).

Apesar da disponibilidade energética, a eletrólise da água tem uso limitado no Brasil devido ao alto custo de produção do hidrogênio quando comparado ao processo de reforma de gás natural.

No Brasil foram desenvolvidas plantas de pequena capacidade, com produção de até 25 m<sup>3</sup>/h de hidrogênio com eletrolisadores unipolares e de até 50 m<sup>3</sup>/h com eletrolisadores bipolares, desenvolvidos nas décadas de 70 e 80, alguns deles ainda em operação (CENEH, 2004).

No momento existem projetos de demonstração sendo desenvolvidos por universidades e empresas de energia para a geração de hidrogênio eletrolítico para aplicações energéticas. O país conta também com plantas eletrolíticas importadas, que produzem hidrogênio com diversos fins industriais. Alguns laboratórios brasileiros têm mais de 20 anos de experiência nas áreas de geração, purificação e compressão de hidrogênio eletrolítico.

## **2.4 Eletroquímica: Equilíbrio Termodinâmico**

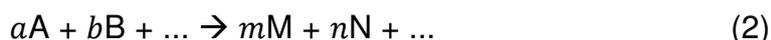
A análise termodinâmica define várias eficiências da eletroquímica com base na entrada de energia teórica e a voltagem da célula, respectivamente. Essas eficiências são então utilizadas para comparar diferentes modelos de células e identificar os meios para superar as resistências.

### 2.4.1 Reações Eletroquímicas

Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior que a distância interatômica. Esta passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons ou ambos. A distância que a corrente elétrica percorre numa reação eletroquímica pode variar bastante, desde uma dimensão da ordem de um tamanho de grãos (mícrons). Na maioria das reações eletroquímicas, os íons se movimentam através de eletrólito líquido, normalmente aquoso. (WOLYNEC, 2003).

### 2.4.2 Energia Livre de Gibbs

Sabe-se que, do ponto de vista termodinâmico, a ocorrência de uma reação química está associada à variação da energia livre química  $\Delta G$ . Para uma reação do tipo:

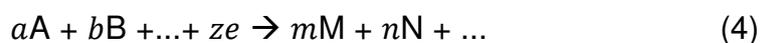


A variação de energia livre química é dada pela diferença do somatório da energia livre química dos produtos e dos reagentes:

$$\Delta G = (mG_M + nG_N + \dots) - (aG_A + bG_B + \dots) \quad (3)$$

onde,  $G_N$ ,  $G_A$  e  $G_B$  são as energias livres químicas dos reagentes A e B e dos produtos M e N, ... respectivamente, da reação (Eq. 2)

Considerando agora uma reação eletroquímica do tipo:



Se uma dada entidade química, possuindo uma energia química  $G$ , é carregada eletricamente, então ela possuirá também uma energia elétrica  $q\phi$ , onde  $q$  é carga elétrica e  $\phi$  é o potencial elétrico no ponto em que esta carga se encontra. Assim, a energia total de uma entidade química carregada eletricamente será:

$$G_{el} = G + q\phi \quad (5)$$

A quantidade de  $G_{el}$  é chamada de energia livre eletroquímica e para uma substância não carregada eletricamente ela será igual à sua energia livre química.

Dessa forma, uma reação eletroquímica do tipo (Eq. 4), será dependente da variação de energia livre eletroquímica, de modo que, quando:

- $\Delta G_{el} < 0$ , a reação será espontânea;
- $\Delta G_{el} = 0$ , a reação estará em equilíbrio;
- $\Delta G_{el} > 0$ , a reação ocorrerá espontaneamente no sentido oposto ao indicado.

A mudança de energia livre de Gibbs da reação química da eletrólise da água é de  $237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (KIM, et al, 2006). O lado de menos energia livre química, representado pela água como reagente, é o lado conseqüentemente mais estável realizado por (Eq. 3). Por esse motivo, é termodinamicamente desfavorável à temperatura ambiente, produzir hidrogênio através da quebra da molécula da água e só pode ocorrer quando a energia elétrica é fornecida suficiente.

#### 2.4.3 Energia de Ativação

De fato, para que uma reação ocorra, é necessário que as espécies reagentes tenham energia suficiente para superar uma ou mais barreiras energéticas, conforme ilustrado na Figura 10. No caso de haver várias barreiras, a reação ocorre em etapas, com formação de produtos intermediários metaestáveis. A etapa controladora da velocidade da reação será aquela com maior barreira energética. A energia que as espécies reagentes necessitam para que a reação se processe é chamada de energia de ativação e é designado por  $\Delta G^*$ .

Em quaisquer sistemas de átomos ou moléculas estas estão em constante movimento e vibração, a não ser que a temperatura seja de zero absoluto (zero grau Kelvin). A energia cinética associada a esse movimento e vibração é conhecida como energia térmica e as temperaturas nada mais são do que o valor médio dessa energia. Assim, um átomo ou molécula num dado sistema poderá ter temperatura desse sistema. Boltzmann mostrou que, se o

número  $N$  de átomos ou moléculas num sistema for muito grande, o número  $n$  tem uma grande energia igual ou superior a  $E$  dado por (Eq. 6) (WOLYNEC, 2003):

$$n = N \exp\left(\frac{-E}{\kappa T}\right) \quad (6)$$

onde  $\kappa$  é a constante de Boltzmann e a  $T$  é a temperatura absoluta.

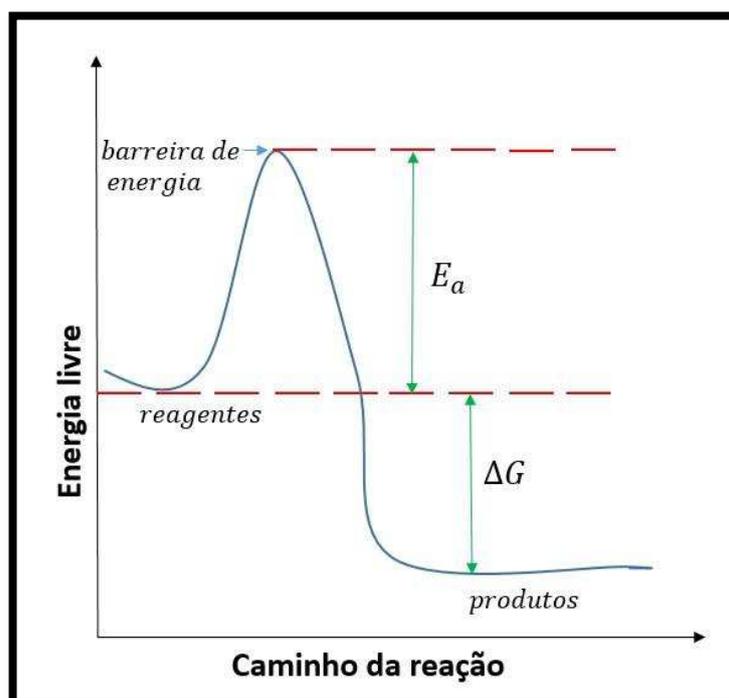


Figura 10: Variação da energia livre química de um sistema isolado durante o progresso de uma reação química.

Fonte: COEURET F, 1992.

A equação (Eq. 6) pode ser utilizada também para determinar o número de átomos ou moléculas reagentes que possuem energia superior à energia de ativação  $\Delta G^*$ . Como a velocidade  $v$  de uma reação é proporcional a esse número, a dependência de  $v$  com a temperatura  $T$  é dada por:

$$v = B \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad (7)$$

Conhecida como equação de Arrhenius, onde  $B$  é uma constante e  $R$  é a constante universal dos gases ( $R = 8,31 \text{ J/mol.K}$ ). O valor de  $R$  está relacionado à constante de Boltzmann pela relação:

$$R = N_0 \kappa \quad (8)$$

onde  $N_0$  é o Número de Avogadro ( $N_0 = 6,02 \times 10^{23}$  átomos/mol).

A equação de Arrhenius é também aplicável a equações eletroquímicas. Contudo, como numa reação eletroquímica ocorre consumo ou formação de carga elétrica, a sua velocidade de reação é normalmente expressa em termos de densidade de corrente elétrica  $i$ . De fato, para uma equação do tipo (Eq. 4) a velocidade da reação pode ser expressa como:

$$v = \frac{dq}{A dt} = \frac{I}{A} = i \quad (9)$$

onde  $dq$  é a quantidade de carga elétrica consumida no tempo  $dt$  e  $A$  é a área da superfície em que a reação ocorre. Pela lei de Faraday a carga  $q$  está relacionada com a carga do elétron pela relação:

$$q = zF \quad (10)$$

onde  $F = N_0 e$  e é a chamada de constante de Faraday ( $F = 96.494$  C/mol).

Dessa forma, a equação de Arrhenius aplicada a uma equação eletroquímica é expressa como:

$$i = zFK \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (11)$$

onde  $K$  é uma constante.

#### 2.4.4 Eletrodo

Quando um metal é mergulhado numa solução aquosa, imediatamente se inicia a reação (Eq. 4), com formação dos íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal. Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, que faz com que os íons, que são carregados positivamente, tenham a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução.

A teoria da camada dupla está ilustrada na Figura 11. Os íons acumulados formar duas camadas de moléculas de solvente, e de espécies

adsorvidas. A única mais perto da superfície do eletrodo é relativamente ordenada, denominada camada interna de Helmholtz (DIH). A outra com menor ordem é chamada camada exterior de Helmholtz (OHL) (PICKETT, 1979). As cargas elétricas na superfície dos eletrodos são compensadas por contra cargas iônicas nas proximidades dos eletrodos.

A camada difusa, conhecida como camada de Gouy-Chapman, é a camada na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micrão ( $1 \mu\text{m}$ ). A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores tais como: o grau de agitação da solução, quais outros íons além de  $\text{Me}^{z+}$  estão presentes e em qual quantidade, e outros. Um metal que forma uma dupla camada elétrica é chamado de eletrodo.

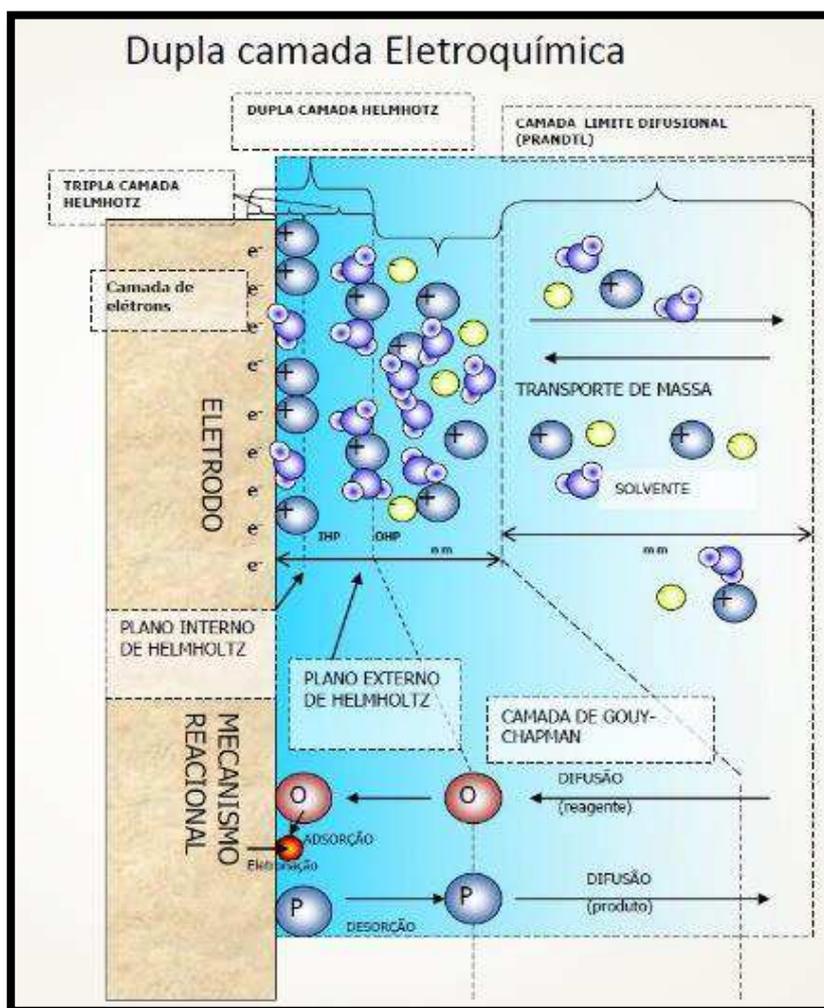


Figura 11: Teoria da dupla camada eletroquímica.

Fonte: COEURET F, 1992.

A distribuição do potencial também é representada em função da distância a partir da superfície do eletrodo na Figura 12. Pode ser visto claramente que a diferença de potencial interfacial existe entre a superfície do eletrodo e a solução devido à existência da dupla camada (WENDT, et al, 1999).

Na qual **a** – representa o comportamento das camadas IHL e OHL denominadas de dupla camada Helmholtz e **b** – representa o comportamento do potencial do eletrodo e da solução.

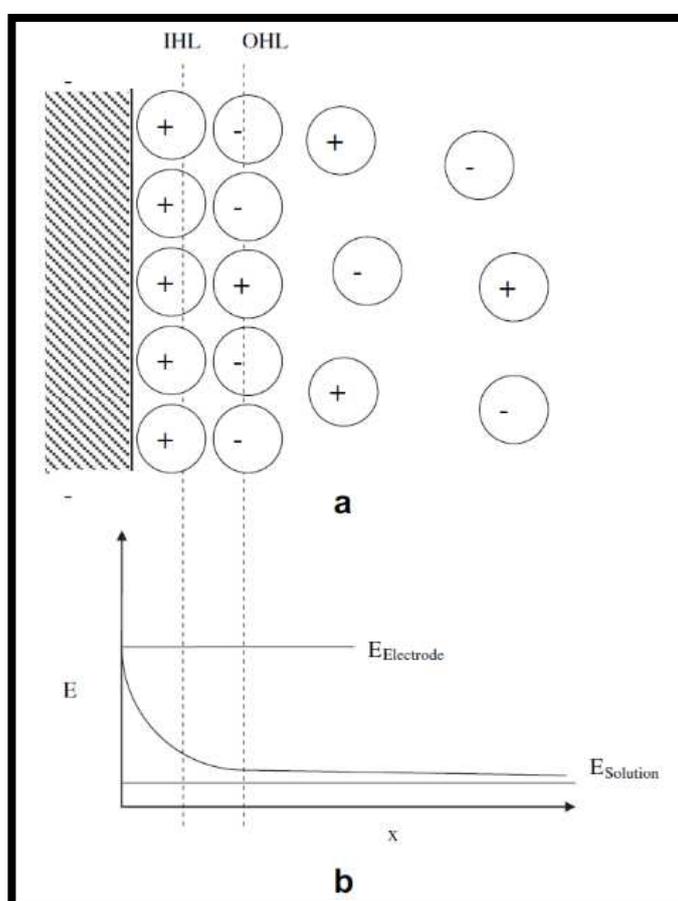


Figura 12: Representação da distribuição de potencial (a) próximo a uma superfície do eletrodo na dupla camada (b).

Fonte: ZENG, K; ZHANG, D., 2010.

#### 2.4.5 Potencial de Eletrodo

A dupla camada elétrica mostra claramente que na interface metal-solução há uma distribuição de cargas elétrica tal que a diferença de potencial

se estabelece entre o metal e a solução. O potencial da célula aberta é chamado de tensão de equilíbrio da célula, isto é definido como o potencial de equilíbrio, diferença entre o potencial do ânodo e o potencial do cátodo respectivo (WENDT, 1999). A magnitude dessa diferença de potencial é dependente do sistema em consideração e sua determinação apresenta interesse tanto de ordem científica como técnica.

Seja  $\phi_{M^0}$  o potencial do metal e o  $\phi_{M^+}$  o potencial num ponto remoto dentro da solução. Assim, a diferença de potencial através da dupla camada elétrica será:

$${}^0\Delta^+\phi_M = \phi_{M^0} - \phi_{M^+} \quad (12)$$

ou

$${}^+\Delta^0\phi_M = \phi_{M^+} - \phi_{M^0} \quad (13)$$

donde

$${}^0\Delta^+\phi_M = {}^+\Delta^0\phi_M \quad (14)$$

Assim, o que se faz é medir uma diferença de potencial relativa com relação a um eletrodo de referência.

Se queremos obter hidrogênio (e oxigênio) a partir de água por eletrólise, tem pelo menos, que vencer uma tensão de célula de equilíbrio, o que também é chamado de "força eletromotriz". Tem-se, assim, uma célula na qual entre seus eletrodos existe uma *fem* (força eletromotriz) que pode ser expressa como:

$$E = \phi_{M^0} - \phi_{H^0} \quad (15)$$

$$E = (\phi_{M^0} - \phi_{M^+}) - (\phi_{H^0} - \phi_{H^+}) \quad (16)$$

$$E = {}^0\Delta^+\phi_M - {}^0\Delta^+\phi_H \quad (17)$$

Como, por convenção,  ${}^0\Delta^+\phi_M = 0$

$$E = {}^0\Delta^+\phi_M \quad (18)$$

Qualquer potencial de um eletrodo cuja medida tenha sido feita em relação a um eletrodo de referência, tanto primário como secundário, é designado como potencial de eletrodo (WOLYNEC, 2003).

#### 2.4.6 Tensão de Equilíbrio

Se a dupla camada elétrica formada sobre um eletrodo for dependente de uma única reação eletroquímica e se esse eletrodo não estiver ligado eletricamente a nenhum outro eletrodo ou fonte elétrica, então, essa reação atingirá numa fração de segundo o equilíbrio, isto é, a velocidade dessa reação nos dois sentidos será idêntica. (WOLYNEC, 2003).

Assim, a reação eletroquímica genérica (Eq. 4) nas condições de equilíbrio será indicada como:



ou



Onde Ox e Red representam, de forma genérica, os componentes da reação (Eq. 19) que se encontram no estado oxidado e reduzido, respectivamente.

Um eletrodo nessas condições estará em equilíbrio e seu potencial de eletrodo é designado como tensão de equilíbrio, sendo indicado com  $E_e$ .

Na prática são poucos os eletrodos capazes de estar em equilíbrio. Contudo, o conceito de tensão de equilíbrio é estendido a qualquer reação eletroquímica como sendo a tensão de eletrodo que o eletrodo assumiria se apenas essa reação fosse responsável pela formação da dupla camada elétrica.

Um caso particular e importante é o equilíbrio da reação:



A semelhança da convenção que se adotou para a tensão elétrica (Eq. 12) e (Eq. 14), seja  $G_{M^0}$  a energia livre química de um mol do metal na superfície e  $G_{M^+}$ , a energia livre química de um mol  $Me^{z^+}$  em solução num ponto remoto da solução. De acordo com essa convenção pode-se escrever:

$${}^0\Delta^+G_M = {}^+\Delta^0G_M \quad (22)$$

Para as condições de equilíbrio da reação (Eq. 21), a variação da energia livre eletroquímica deverá ser nula, isto é,  $G_{elM^0} - G_{elM^+}$ . Lembrando (Eq. 5), pode-se escrever:

$$G_{M^0} + zF\phi_{M^0} = G_{M^+} = zF\phi_{M^+} \quad (23)$$

$$G_{M^0} - G_{M^+} = -zF(\phi_{M^0} - \phi_{M^+}) \quad (24)$$

$${}^0\Delta^+G_M = -zF{}^0\Delta^+\phi_M \quad (25)$$

Considerando que  ${}^0\Delta^+G_M$  é a variação da energia livre química que acompanha a deposição de 1 mol de  $Me^{z^+}$  sobre a superfície do metal, de agora em diante representada simplesmente por  $\Delta G$ , levando em conta a relação (Eq. 18) e (Eq. 25) pode ser reescrita como:

$$\Delta G = -zFE_e \quad (26)$$

Esta equação pode ser estendida para qualquer reação eletroquímica do tipo (Eq. 21), estabelecendo a relação entre o potencial de equilíbrio e a variação da energia livre química dessa reação sofrendo redução (WOLYNEC, 2003).

A Figura 13 mostra a relação entre o potencial de célula em um eletrolisador e a temperatura de funcionamento (BOCKRIS et al, 1981); (VISWANATH, 2004). É dividido em três zonas de camadas, entre a linha de tensão de equilíbrio e a linha de tensão termo-neutra. A tensão de equilíbrio é o potencial mínimo teórico exigido para dissociar a água por eletrólise, abaixo do qual a eletrólise da água não pode prosseguir. A tensão de equilíbrio decresce com o aumento da temperatura. A tensão termo-neutra é a tensão mínima real que tem de ser aplicada para a célula de eletrólise, abaixo do qual a eletrólise é endotérmica e, acima do qual, exotérmica. A tensão termo-neutra inclui, naturalmente, os sobrepotenciais dos eletrodos, que são apenas fracamente

dependentes da temperatura. Assim, a tensão termo-neutra somente apresenta um ligeiro aumento com temperatura. Se a eletrólise da água ocorre na área sombreada na Figura 13, entre a tensão de equilíbrio e a tensão termo-neutra, a reação vai ser endotérmica.

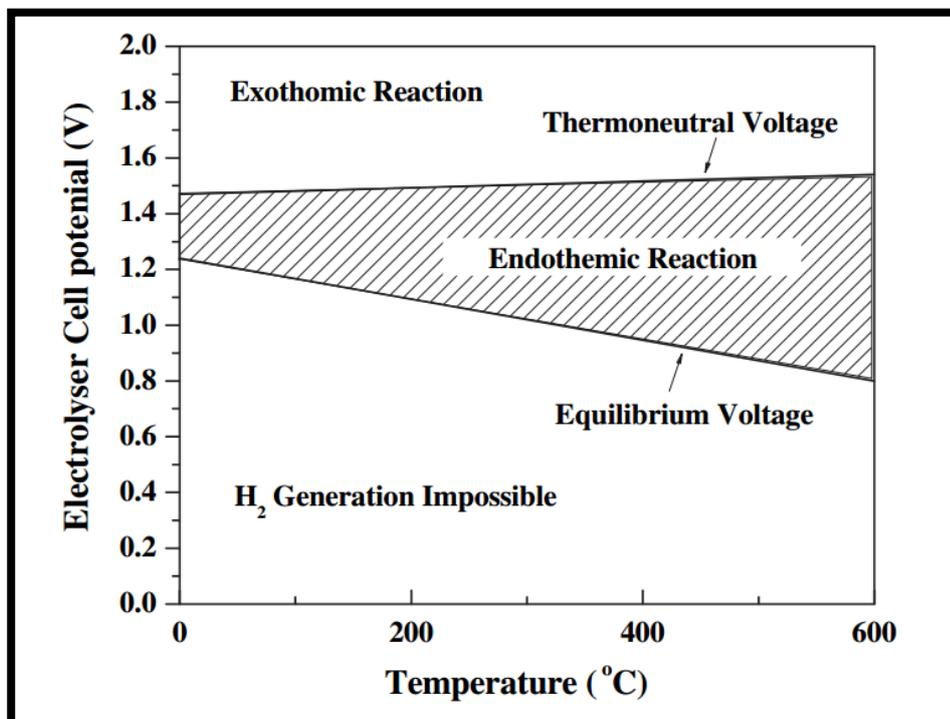


Figura 13: Potencial da célula para a produção de hidrogênio por eletrólise da água como uma função da temperatura.

Fonte: ZENG, K. e ZHANG, D.

#### 2.4.7 Influência da Concentração

Consideramos uma reação química do tipo (Eq. 2) no equilíbrio. Para esta reação é válida a isoterma de vant't Hoff.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n}{a_A^a \cdot a_B^b} \dots \quad (27)$$

onde  $a$  são as atividades (isto é, concentrações efetivas) de A, B, M e N ..., respectivamente, e  $\Delta G^0$  é o valor de  $\Delta G$  que assume quando essas atividades assumem valor unitário. Esta equação é válida também para a reação (Eq. 19) e (Eq. 20), podendo ser reescrita como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (28)$$

Considerando a equação (Eq. 26), resulta:

$$E_e - zFE_e = -zFE^0 + RT \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (29)$$

onde  $E^0$  é a tensão de equilíbrio quando as atividades do reagentes e dos produtos são unitárias, designado como tensão eletrodo padrão.

A equação (Eq. 29) resulta:

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \quad (30)$$

Conhecida como a equação de Nernst.

Para uma  $T = 25^\circ\text{C}$ , a equação pode ser reescrita como:

$$E_e = E^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{[Red]}{[Ox]} = (\text{Volts}) \quad (31)$$

O conjunto de valores de eletrodo padrão  $E^0$  das diferentes reações eletroquímicas constitui a série eletroquímica.

Uma vez conhecido o valor do  $E^0$  para uma dada temperatura, é possível determinar para essa temperatura, a tensão de equilíbrio de uma reação eletroquímica em função das atividades dos produtos e reagentes.

A Figura 14 apresenta a influência da concentração em relação a tensão. No tempo inicial ( $t = 0$ ), o potencial tem valor inicial e a concentração no início da reação tende a infinita, com o decorrer do tempo em  $t = t_1$  o potencial aumenta para  $E_2$  e a concentração diminui ao longo da formação da camada limite, num tempo final a tensão é máxima e a concentração pode chegar a zero. Este é o comportamento dos 3 fatores analisados e que devem ser controlados para que a reação não perca eficiência.

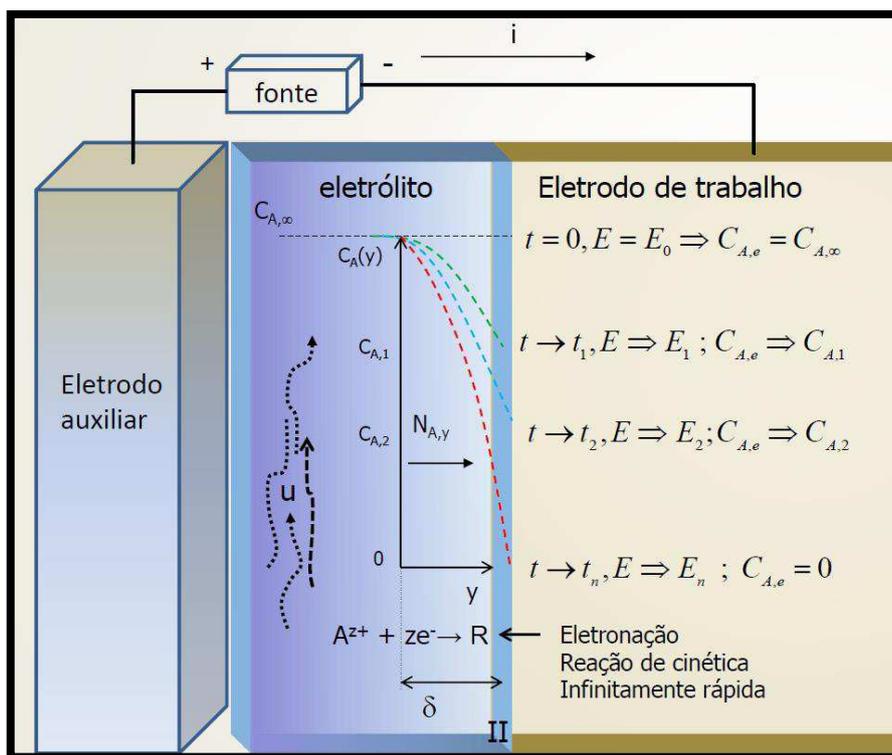


Figura 14: Influência da concentração.

Fonte: COEURET, F.

#### 2.4.8 Densidade de Corrente de Troca

Para uma reação eletroquímica genérica do tipo:



a velocidade dessa reação no sentido  $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$  é proporcional a  $i_{ox}$  e a velocidade no sentido oposto, proporcional a  $i_{red}$  serão iguais no equilíbrio. Ao valor comum dá-se o nome de densidade de corrente de troca, a qual é designada por  $i_0$  (RIEGER, 1987). Assim:

$$i_0 = i_{ox} = -i_{red} \quad (33)$$

A variação da energia livre eletroquímica numa interface metal-solução em equilíbrio está apresentada na Figura 15. Como no equilíbrio  $\Delta G_{el} = 0$ , os níveis energéticos dos poços energéticos terminais são iguais, e com isso a energia de ativação nos dois sentidos da reação será a mesma, sendo designada como energia de ativação de equilíbrio  $\Delta G_e^*$ .

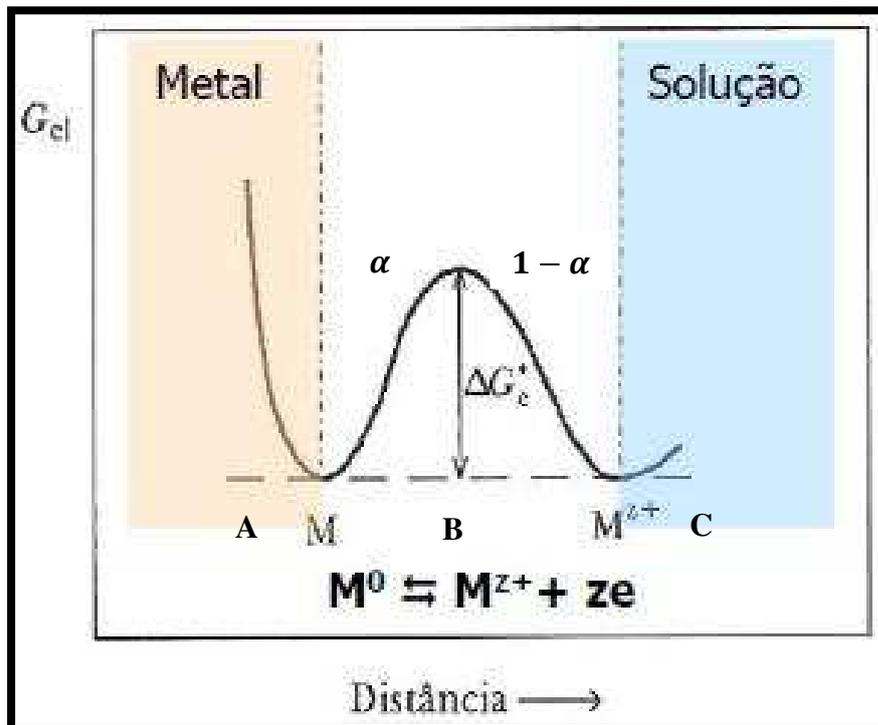


Figura 15: Variação da energia livre eletroquímica através de uma interface metal/solução em equilíbrio.

Fonte: COEURET, F.

Na Figura 15 observa-se o pico da barreira energética que ocorre dentro da dupla camada elétrica a uma fração de distância  $\alpha$ , designada coeficiente de transferência ou simetria e é igual a relação entre a distância AB do pico da barreira a superfície do metal e a distância AC dos íons mais próximos dentro da dupla camada à superfície do metal. AC é na realidade a distância entre o plano de Helmholtz externo e o metal.

Desse modo com (Eq. 11), a dependência de  $i_0$  com a temperatura será dada por:

$$i_0 = zFK \exp\left(\frac{-\Delta G_e^*}{RT}\right) \quad (34)$$

Num certo potencial, a carga do metal será nula e, neste caso, ele é designado como potencial de carga nula  $E_q = 0$ . A importância de potencial de

carga nula está associada aos fenômenos de adsorção de diversas espécies no plano interno de Helmholtz, em particular dos inibidores solúveis.

## 2.5 Eletroquímica: Cinética

A análise cinética revela a dependência de resistências de reação na concentração alcalina, a transferência de íons e locais de reação da superfície do eletrodo, determinada pelo material do eletrodo. A relação quantitativa entre os componentes de tensão da célula e a densidade de corrente é estabelecida, e manifesta a importância de resistências de reação e as resistências de bolha (ZENG, K; ZHANG, D).

A velocidade da reação eletrolítica é caracterizada pela densidade de corrente, em primeiro lugar, e depende da natureza e pré-tratamento das superfícies dos eletrodos. Em segundo lugar, a velocidade de reação depende da composição da solução eletrolítica adjacente aos eletrodos e principalmente dos íons em solução que, sob o efeito do eletrodo, formam camadas, como a dupla camada, citada anteriormente (OLDHAM, 1993).

Serão estudados os processos que ocorrem num eletrodo quando este não se encontra nas condições de equilíbrio, como examinadas anteriormente.

### 2.5.1 Polarização e Sobretensão

Como analisado nos tópicos anteriores quando se estabelece o equilíbrio de uma reação eletroquímica, a mesma se dá nos dois sentidos, tanto no sentido da oxidação, como no sentido da redução, com a mesma velocidade, caracterizada por  $i_0$ , e que através da dupla camada estabelece uma tensão de equilíbrio  $E_e$ , característico dessa reação. Se, por um processo qualquer, esta tensão for alterada, diz então que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida com relação a tensão de equilíbrio, é chamada de sobretensão, e é normalmente designada por  $\eta$ . Assim, se a tensão resultante da polarização for  $E$ , então:

$$\eta = E - E_e \quad (35)$$

Se  $\eta$  for positivo tem-se uma polarização anódica, se for negativo, uma polarização catódica.

### 2.5.2 Polarização e Ativação

As relações deduzidas poderão facilmente ser estendidas a um eletrodo qualquer representativo da reação genérica (Eq. 20).

Quando um eletrodo metálico é polarizado, as condições de equilíbrio não são mais mantidas. Se a polarização for anódica, isto é, se a tensão do metal for torna-lo mais nobre, então cria-se condições para a remoção dos elétrons produzidos e, com isso, essa reação procederá no sentido de dissolução anódica, com uma densidade de corrente:

$$i_a = i_{ox} = -|i_{red}| > 0 \quad (36)$$

Do mesmo modo, se a polarização for catódica, isto é, se a tensão do metal for torna-lo menos nobre, tem-se um suprimento de elétrons e a reação procederá no sentido de deposição catódica, com uma densidade de corrente.

$$i_c = i_{ox} = -|i_{red}| < 0 \quad (37)$$

A questão que se põe agora é como essa densidade de corrente  $i$  ( $i_a$  ou  $i_c$ ) varia com a sobretensão  $\eta$  ( $\eta_a$  ou  $\eta_c$ ).

Quando ocorre uma polarização, a configuração da variação de energia livre eletroquímica na interface metal-solução, correspondente às condições de equilíbrio, sofre uma alteração, conduzindo a um desequilíbrio entre barreiras energéticas dos processos anódicos e catódicos.

Verifica-se que, com isso, o nível da energia livre eletroquímica na superfície do metal sofre um acréscimo de  $zF\eta_a$ , enquanto o plano externo de Helmholtz permanece inalterado. Entre esses externos, o acréscimo energético é uma fração de  $zF\eta_a$  proporcional a distância da superfície do metal. Assim no ponto seguinte, esse acréscimo será  $(1 - \alpha) zF\eta_a$ .

ou seja:

$$\Delta G_a^* = \Delta G_e^* - \alpha zF\eta_a \quad (38)$$

Verifica-se, assim, que, com relação a energia de ativação de equilíbrio, a energia de ativação anódica diminui de  $\alpha zF\eta_a$ , enquanto a catódica aumenta de  $(1 - \alpha) zF\eta_a$ . Desse modo tendo em vista a equação (Eq. 11), tem-se:

$$i_{ox} = zFK \exp \frac{-\Delta G_a^*}{RT} = zFK \exp \frac{-\Delta G_e^*}{RT} \cdot \exp \frac{\alpha zF\eta_a}{RT} \quad (39)$$

De modo idêntico, demonstra-se que a relação entre  $i_c$  e  $\eta_c$  é o mesmo tipo, de modo que independentemente do tipo de polarização, a equação geral que relaciona a densidade de corrente resultante  $i$  ( $i_a$   $i_c$ ) com a sobretensão aplicada  $\eta$  ( $\eta_a$  ou  $\eta_c$ ) é dada por:

$$i = i_0 \left[ \exp \frac{\alpha zF\eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) zF\eta}{RT} \right] \quad (40)$$

Esta equação substitui a equação geral da cinética de eletrodo, sendo conhecida também como equação de Butler-Volmer. Ela é bastante complexa e não permite que  $i$  seja expresso em função de  $\eta$ . De fato, quando  $\eta_a > 0,03 \text{ volts}$ , o segundo termo torna-se desprezível com relação ao primeiro e a equação (Eq. 40) reduz a:

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (41)$$

com

$$b_a = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (42)$$

Do mesmo modo, quando,  $\eta_c < -0,03 \text{ volts}$ ;

$$\eta_c = b_c \log \frac{|i_c|}{i_0} \quad (43)$$

com

$$b_c = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} \quad (44)$$

Representadas de maneira única por meio da equação:

$$\eta = b \log \frac{|i|}{i_0} \quad (45)$$

No entanto a primeira forma na equação (Eq. 45) é mais conveniente quando se faz representação gráfica de polarização, e também, na avaliação

da influência da densidade de corrente de troca sobre a sobretensão: quanto maior o valor de  $i_0$ , menor será o valor de  $\eta$  para uma dada corrente  $i$  (ABOUATALLAH, et al, 2001).

#### 2.5.2.1 Sobretensão de Geração de Hidrogênio

O mecanismo da reação de evolução de hidrogênio é amplamente aceito (BOCKRIS et al, 1981) para ter um passo que envolve a formação de hidrogênio adsorvido, medido pela equação de Tafel.

Na equação de Tafel,  $i_0$ , a densidade de corrente de reação, o qual pode ser comparável como a constante de velocidade de reação, é uma função da natureza do material de eletrodo (cátodo) (NEWMAN., 1991). A sobretensão de produção de hidrogênio significa barreira de energia extra no processo de formação de hidrogênio. A sobretensão sobre o cátodo está diretamente relacionado com a formação de hidrogênio na vizinhança do eletrodo. A formação de hidrogênio é determinada intrinsecamente pela ligação entre o hidrogênio e a superfície do eletrodo (TRASATTI, 1971).

#### 2.5.2.2 Sobretensão de Geração de Oxigênio

O mecanismo da reação de evolução de oxigênio é mais complexo em comparação com as vias propostas para a reação de hidrogênio. Uma das etapas de transferência de carga controla a velocidade. A dependência do coeficiente de transferência  $\alpha$  e de variações de inclinação de Tafel pode ser usado para identificar o passo determinante da velocidade. Por exemplo, um passo de transferência lenta de elétrons determina a reação a baixas temperaturas, por outro lado, uma etapa de recombinação lenta controla a altas temperaturas no eletrodo de Níquel. Os diferentes coeficientes de Tafel entre as etapas podem ser usadas para avaliar os mecanismos (PICKETT, 1979); (CHOQUETTE, 1990). A taxa de reação diminui com o aumento da energia de ativação, reduzindo assim a energia de ativação e favorecendo a eletrólise da água como mais eficiência. Além disso, o valor da energia de ativação com o aumento da densidade de corrente pode ser reduzido utilizando eletrocatalisadores adequados.

### 2.5.3 Curvas de Polarização

A Figura 16 apresenta a visualização da polarização da densidade de corrente obtida através da representação gráfica em diagramas da tensão aplicada ao eletrodo ( $E$ ) versus densidade de corrente ( $i$ ).

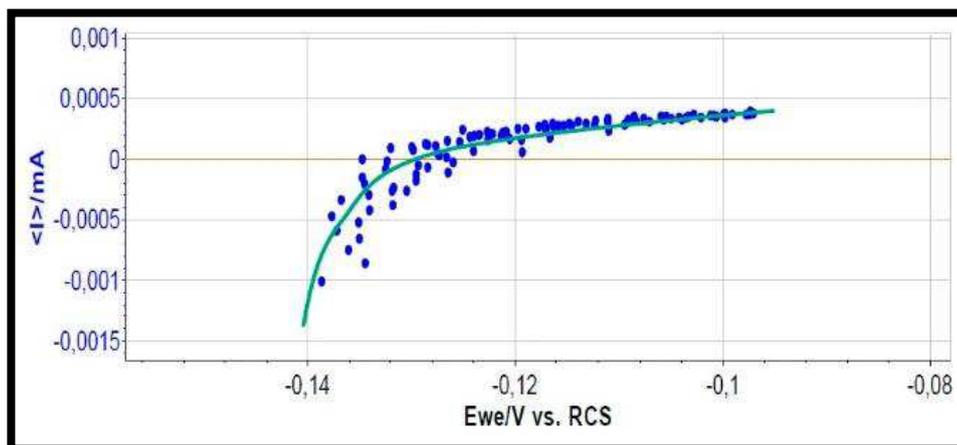


Figura 16: Curvas de polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ).

O gráfico da Figura 17 a seguir expressa a relação entre a densidade de corrente e a tensão, o ponto inicial o potencial é zero com o passar do tempo a densidade de corrente aumenta e neste primeiro intervalo acontece a transferência de massa por convecção, partindo para o segundo ponto, este intervalo é característico da difusividade entre o sólido (eletrodo de Níquel) e o soluto (eletrólito de KOH) e o diferencial da concentração do eletrólito sobre a distância ao longo da placa representada pelo eletrodo. A última etapa é a migração dos elétrons realizando a troca de cargas e o acontecimento das reações eletrolíticas, e finalmente é estabelecido a produção de hidrogênio em uma tensão e densidade de corrente apropriado. Esse intervalo é denominado de camada limite de Nernst ( $\delta$ ).

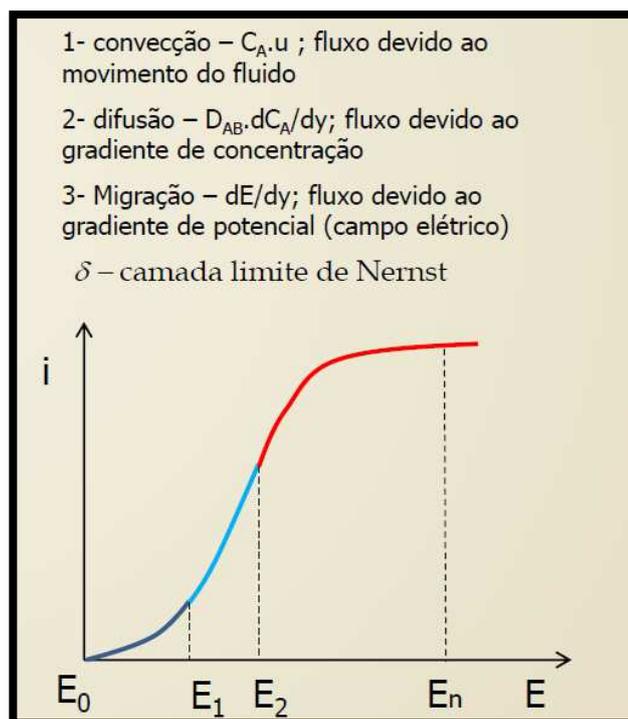


Figura 17: Curva de polarização

Fonte: Coeuret F.

Como a tensão de células contém ânodo e cátodo, identificando às contribuições de cada um para a tensão da célula e os fatores que influenciam, é necessário entender a resistência devido a sobretensão. O típico efeito da temperatura sobre a sobretensão (KINOSHITA, 1992). O aumento da temperatura irá resultar numa diminuição da sobretensão com a mesma densidade de corrente.

A densidade de troca  $i_0$  de uma reação varia com a concentração dos reagentes e produtos envolvidos.

$$i_a = k_a \exp \frac{\alpha z F \eta_a}{RT} \quad (46)$$

$$i_c = k_c a_{Me^{z+}} \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta_c}{RT} \quad (47)$$

Percebe-se, pois, que a curva de polarização anódica independe da concentração dos íons metálicos, mas a catódica depende da concentração.

Pela equação de Nernst, tem-se:

$$E_c = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (48)$$

#### 2.5.4 Polarização de Concentração

De acordo com a equação de Tafel, a medida que aumenta a sobretensão ocorre um aumento na velocidade da reação. No entanto, esse aumento não deve ocorrer indefinidamente. Assim, num processo muito rápido de dissolução anódica, o número de moléculas de água e outros ligantes dentro da dupla camada elétrica podem torna-se insuficientes para solvatar todos os íons metálicos à medida que eles saem do metal. Em consequência, atinge-se uma situação em que a concentração dos ligantes dentro da dupla camada é nula e o processo passa a ser controlado exclusivamente pelo transporte desses ligantes do seio da solução para interface metal-eletrólito (WOLYNEC, 2003).

Uma situação análoga é atingida num processo muito rápido de deposição catódica. Neste caso, a concentração dos íons metálicos dentro da dupla camada atinge um valor nulo e o processo fica controlado pelo e transporte desses íons do seio da solução para a interface metal/eletrólito.

A partir de uma determinada sobretensão a curva desvia-se da relação linear de Tafel. Esse desvio constitui de polarização de concentração. Quando a atividade dos ligantes ou íons metálicos atinge seu valor nulo, o processo passa a ser controlado integralmente pelo transporte das espécies correspondentes e torna-se independente do potencial. Nessas condições tanto o processo de dissolução anódica como de catódica passam a ter densidades de correntes invariantes com a tensão, designadas como, densidade de corrente limite anódica ( $i_L^a$ ) e catódica ( $i_L^c$ ), valor da densidade de corrente limite pode ser aumentado de três modos (WOLYNEC, 2003), a saber:

1. Pelo aumento da temperatura, a qual aumente o valor do coeficiente de difusão.
2. Pelo aumento da concentração dos íons metálicos, o que irá determinar um aumento no valor da atividade.
3. Pela agitação da solução (ou qualquer outro método que cause movimento), a qual irá diminuir e espessura da camada limite.

### 2.5.5 Polarização de Resistência

Quando uma superfície metálica possui uma película condutora de alguma espécie como, por exemplo, uma monocamada de gás, ela não irá alterar a tensão de equilíbrio do eletrodo, pois este não envolve nenhuma passagem de corrente anódica ou catódica. No entanto se o eletrodo estiver polarizado, então, inevitavelmente tem-se uma queda de tensão através da película, pois nenhuma película tem resistividade nula (WOLYNEC, 2003). A sobretensão total fica então aumentada desse valor, designado de sobretensão de resistência ( $\eta^R$ ).

Assim pode-se dizer que a sobretensão total num eletrodo metálico depende de algumas condições, apenas uma é significativa e as demais são desprezíveis.

São elas:

#### 2.5.5.1 Resistências elétricas

Pode ser calculado usando a lei de Ohm.

$$R = \frac{U}{I} \quad (49)$$

em que  $I$  é a corrente quando a tensão  $U$  é aplicado apenas no circuito. Ou, pode ser calculada a partir da equação física:

$$R = \frac{L}{\kappa A} \quad (50)$$

em que  $L$ ,  $\kappa$  e  $A$  são o comprimento, a condutividade específica e a área da seção transversal do condutor (OLDHAM, et al., 1993).

#### 2.5.5.2 Resistências de transportes

Resistências vivenciadas no processo de eletrólise, como bolhas de gases que cobrem a superfície do eletrodo que estão presentes na solução eletrolítica, às resistências à transferência iônica no eletrólito é devido à membrana utilizada para separar os gases de  $H_2$  e  $O_2$ .  $R_{bolha,O_2}$ ,  $R_{bolha,H_2}$ ,  $R_{ions}$ ,  $R_{membrana}$ , são consideradas como resistências de transporte. Ambas as resistências elétricas e resistências de transporte causam a geração de calor de acordo com a lei de Joule (OLDHAM, et al, 1993) e os

fenômenos de transporte e, portanto, a ineficiência do sistema de eletrólise. A energia perdida devido a estas resistências também é conhecida como a perda ôhmica (BELMONT, 1994); (BIRD, et al 2007).

A recirculação do eletrólito é útil na prevenção do desenvolvimento de uma sobretensão adicional devido às diferenças na concentração de eletrólito na célula. A velocidade do fluido no eletrolisador ou que pode ser realizada pela recirculação do eletrólito pode solicitar a remoção das bolhas de gás e de vapor na superfície dos eletrodos. Por outro lado, também pode ajudar a distribuir uniformemente o calor dentro do eletrólito. No arranque, a circulação do eletrólito pode ser utilizada para aquece-lo a uma temperatura de operação, que é recomendado para ser de 80-90 °C (KINOSHITA, 1992); (DYER, 1985).

Compreender a dinâmica do comportamento das bolhas é importante, a fim de determinar as condições para a saída das bolhas de eletrodos. A condição geral termodinâmica para o contato entre as três fases de bolhas de gás, o eletrodo e o eletrólito é um ângulo de contato finito na fronteira de três fases (JONES et al, 1999); (DEFAY, 1966) como ilustrado na Figura 18.

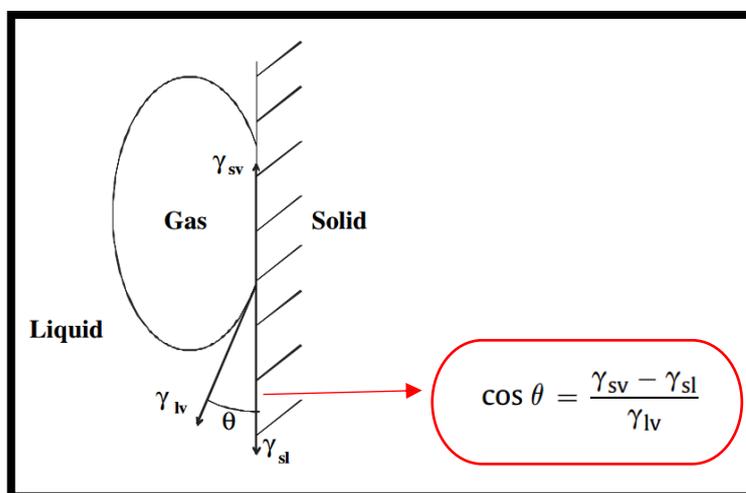


Figura 18: Ângulo de formação da bolha de gás.

Fonte: ZENG, K., ZHANG. D.

onde  $\gamma_{sv}$  é a tensão sólido/vapor que atua entre o eletrodo (metal) e o gás ( $H_2/O_2$ ),  $\gamma_{sl}$  é a tensão sólido/líquido que está entre o eletrodo e o eletrólito e  $\gamma_{lv}$  é a tensão líquido/vapor que é a tensão atuante entre o eletrólito e o gás

formado. Ou seja, existem três estados envolvidos o que torna o processo complexo. O desprendimento das bolhas depende da substituição do eletrólito, na interface sólido/solução, o que é conhecido como “wettability” (KIUCHI, et al, 2006); (MATSUSHIMA, 2003).

#### 2.5.5.3 Resistências de reação eletroquímica

São devido as sobretensões necessárias para ultrapassar as energias de ativação das reações de formação de hidrogênio e de oxigênio na superfície do cátodo e do ânodo, que provocam diretamente o aumento do potencial da célula global. Estas são as barreiras de energia inerentes às reações, que determinam a cinética das reações eletroquímicas (BARD, et al, 2001). As resistências de reação são inerentes às reações eletroquímicas dependendo das atividades de superfície dos eletrodos utilizados.  $R_{\text{ânodo}}$  e  $R_{\text{cátodo}}$  são resistências de reação.

## 2.6 Planejamento Central Composto – (PCC)

O planejamento de experimentos é sem dúvida a melhor maneira de começar uma investigação científica, dessa forma criando uma boa estrutura de desenvolvimento e o produto final poderá ser discutido com base em resultados teóricos, interpretando-os de forma mais simples.

A metodologia de superfícies de resposta (MSR) é um conjunto de técnicas estatístico-matemáticas que visa a otimização. O Planejamento Composto Central (PCC) introduzido por BOX et al., 2005, é um dos delineamentos mais populares para o ajuste de modelos de superfícies de resposta. Ele consiste de:

1.  **$2^{k-f}$  – Pontos de vértice (pontos fatoriais):** a base de qualquer experimento composto central é um experimento fatorial completo de 2 níveis ou experimento fatorial fracionado de resolução V ou maior, em que  $k$  é o número de fatores e  $f$  é o número de níveis de fração de um experimento fatorial  $2^k$ . Este componente é fornecido por estimação dos efeitos principais lineares e todos os efeitos de interação dois a dois. Geralmente, usamos para os pontos de vértices os níveis (+1, ..., -1).

2.  $2^k$  – **Pontos de estrela (pontos axiais)**: as combinações destes níveis do fator permitem a estimativa de todos efeitos quadráticos principais. Quando temos  $\alpha > 1$ , podemos conduzir testes de significância para ordens grandes de efeitos de curvatura. Geralmente, usamos para os pontos de estrela os níveis  $(\pm\alpha, \dots, 0)$   $(0, \pm\alpha, \dots, 0)$  etc.
3.  $n_0$  – **Pontos de centro**: se  $n_0 > 1$  uma estimação do erro puro para  $\sigma^2$  pode ser avaliada e um teste de falta de ajuste é possível. As coordenadas dos pontos de centro são  $(0, \dots, 0)$ .

Verificados os pressupostos de aplicação do modelo e a linearidade do processo, urge caminhar no sentido da superfície de resposta que presumivelmente contém o ótimo (máximo ou mínimo). Para isso procuramos o máximo incremento na resposta: Método Ascendente da Máxima Inclinação (Steepest Ascent) se procuramos um ponto de máximo, ou pelo Método Descendente da Máxima Inclinação (Steepest Descent) se procuramos um mínimo.

Segue a equação:

$$\text{Pontos Fatoriais} + \text{Pontos Axiais} + \text{Pontos Centrais} = \quad (51)$$

$$2^k + 2k + n_0 = \quad (52)$$

$$2^2 + 2 * 2 + 3 = 11 \text{ experimentos} \quad (53)$$

O objetivo é levar o experimento ao máximo, na região ótima.

A Análise de Variância (ANOVA) determinada, as amostras de dois ou mais tratamentos surgem de populações com médias iguais. Analisa-se qual é o efeito das variáveis independentes sobre as dependentes ou respostas. Para que se concretiza esta técnica, são realizados teste F ou teste P, separando a variação dos dados do tratamento e da variação dos resíduos. São teste de comparação de médias. O valor de  $F_{\text{tabelado}}$  (Eq. 54).

- $F_{\text{tabelado}} < F_{\text{calculado}}$  ou  $P < 0,05$  = Há curvatura na região avaliada, modelo a ser adotado deverá ser quadrático.
- $F_{\text{tabelado}} > F_{\text{calculado}}$  ou  $P > 0,05$  = Modelo linear, pois não há curvatura na região avaliada (não há evidências de curvaturas na resposta de exploração).

$$F_{\text{tabelado}} = \frac{\text{grau de liberdade do numerador}}{\text{grau de liberdade do denominador}} = \frac{k-1}{n-k} \quad (54)$$

$$\text{Resíduo} = \text{Valor Experimental} - \text{Valor previsto} \quad (55)$$

logo,

- Hipótese nula ( $H_0$ ) → Médias iguais, não há efeitos sobre Y (resposta).
- Hipótese alternativa ( $H_a$ ) → Médias diferentes, há efeitos sobre Y.

Para isso existe um nível de significância ( $\alpha$ ) de confiança, probabilidade de 95%.

$$\alpha = 0,05 \text{ (95\%)} \quad (56)$$

O valor de resíduos deve ser pequeno, ou seja, em um modelo ideal todas as previsões coincidiram exatamente com as respostas observadas e não haveria resíduos. O valor de  $R^2_{\text{máx}}$  representa o quanto o modelo explica, deve aproximar-se de 100%, pois assim prova a confiança do experimento. O valor de  $R^2$  representa a porcentagem máxima de variação explicável, mas não deve comparar-se a 100%, devido ao erro puro. O R é o coeficiente de correlação e deve ser representado da seguinte maneira:

- $R = 1$  → Perfeita
- $R = 0,75$  → Forte
- $R = 0,5$  e  $0,75$  → Média
- $R = 0,5$  → Fraca
- $R = 0$  → Inexistente

O planejamento que usa uma superfície de resposta (MSR) que é a relação entre a resposta e as variáveis independentes, será de 1<sup>o</sup> ordem:

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 AB \quad (57)$$

Mas se houver curvatura no sistema, o modelo será de 2<sup>a</sup> ordem:

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 AB + \beta_4 A^2 + \beta_5 B^2 \quad (58)$$

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Reagentes

- Espuma porosa de Níquel da Xiamen Tob New Energy Technology Company, Ltda;
- Água Deionizada (Millipore Direct Q3 UV);
- Hidróxido de Potássio (KOH), L H2002.01.AH (Lentilhas P.A. 1000g) (Risco: 80 - ONU: 1813 - Classe: 8 - Emb: II).

#### 3.2 Materiais

- Eletrolisador Bipolar Alcalino (LABOREMUS);
- Conversor de corrente alternada para corrente contínua;
- Termopar tipo J;
- Fonte de alimentação do reator (Agilent E3633 DC 0-8V, 20A; 0-20V, 10A);
- Aquisição dos dados (Data Acquisition, model 34972A da Agilent)
- Registro dos dados em notebook (software Benchlink Data Logger 3);
- Software Excel da Microsoft;
- Software MINITAB;
- Regulador de pressão;
- Manômetro;
- Fluxômetro Coler-Parmer Instrument Company (32908-73);
- Balança analítica SHIMADZU (BL 320H);
- Multímetro digital da Agilent (U1272A);
- Vidraria (Proveta 100 mL, Funil de vidro, Becker 2000 mL, Bastão de vidro, Balões graduados)

Uma representação da metodologia é apresentada na Figura 19.

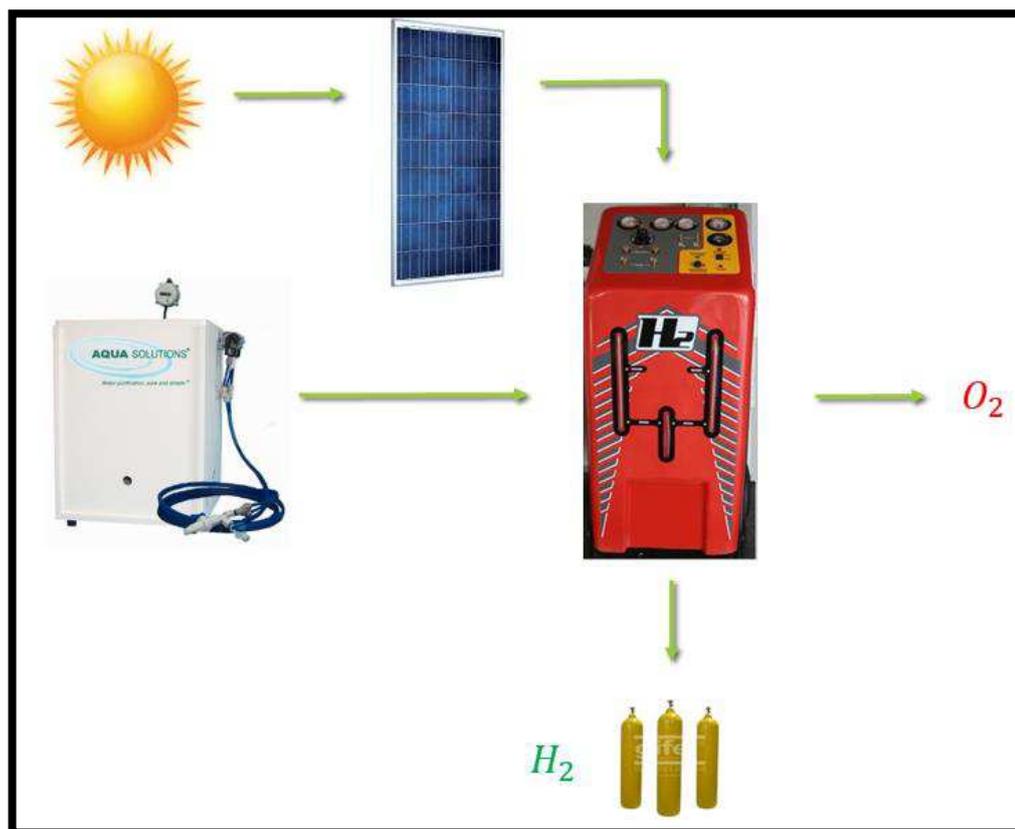


Figura 19: Representação metodológica experimental.

Através da energia emitida pelo sol, o sistema de painéis fotovoltaicos (FV), converte energia térmica em energia elétrica que segue até o eletrolisador, atuando como fonte de energia elétrica renovável. O deionizador é responsável pela purificação da água, a qual será adicionada diferentes concentrações de hidróxido de potássio (KOH) e encaminhada para o reservatório eletrolítico no eletrolisador, onde ocorrerá a eletrólise da água, pela formação dos gases de hidrogênio que segue para o armazenamento em cilindros e o oxigênio que será devolvido ao ambiente.

No eletrolisador as funções são divididas conforme a Figura 20.

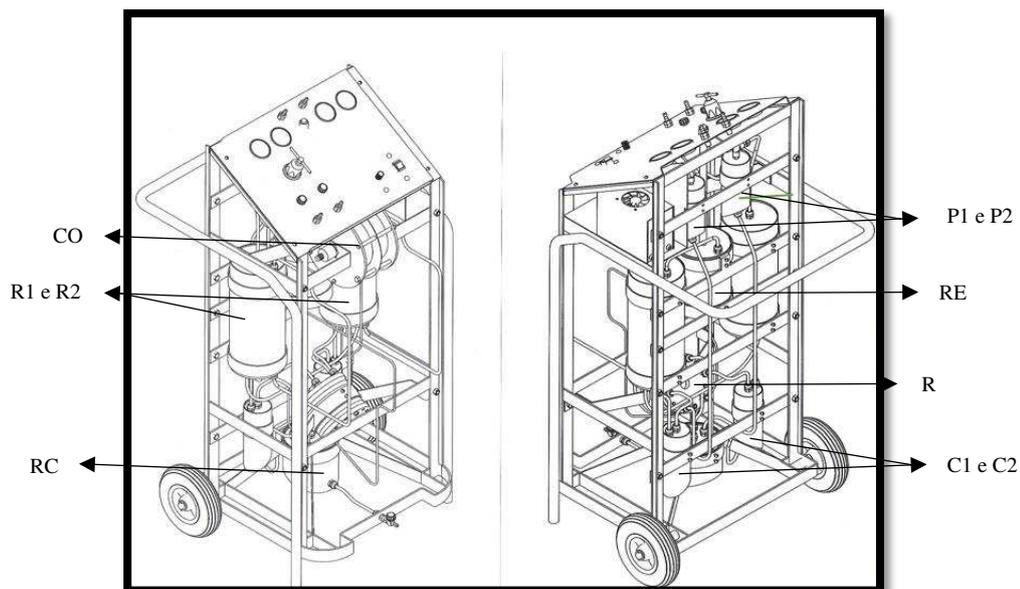


Figura 20: Funções do eletrolisador (LABOREMUS).

O eletrolisador confeccionado pela LABOREMUS Indústria e Comércio de Máquinas Agrícolas Ltda conforme a Figura 20, é constituído por cilindros codificados que se dividem em: Reator Eletrolítico (RE), Compensador (CO), Reator (R), Reservatório Central (RC), Reservatório 1 (R1), Reservatório 2 (R2), Ciclone 1 (C1), Ciclone 2 (C2), Purgador 1 (P1), Purgador 2 (P2), onde suas funções se dividem em:

**Reservatório Eletrolítico (RE):** Local onde armazena a solução eletrolítica (eletrólito).

**Compensador (CO):** Compensa a quantidade de hidrogênio e do oxigênio, ou seja, equilibra a pressão dos gases, através de uma válvula hidropneumática e elimina a utilização de compressores.

**Reator (R):** Recipiente cilíndrico onde ocorrem as reações químicas de oxidação e redução. O reator possui diâmetros de 150 mm, altura de 100 mm e 4 células bipolares com um par de eletrodo (espuma de níquel).

**Reservatório Central (RC):** Acumula o eletrólito de todos os recipientes, pela ação da gravidade, para ser utilizado novamente no processo.

**Reservatórios 1 (R1) e 2 (R2):** Cilindros de 180 mm de diâmetro interno e 350 mm de altura. São interligados e ambos armazenam eletrólito, mas o R2 possui um sistema de refrigeração, ação de resfriar determinado ambiente de forma controlada, para viabilizar o processo, transferindo o calor de uma local para outro.

**Ciclones 1 (C1) e 2 (C2):** Separam os gases e as gotículas de líquido remanescentes, é uma limpeza realizada nos gases. O gás entra carregado de gotículas de líquido, tangenciando na câmara cilíndrica por um ou mais pontos e sai por uma abertura central. No ciclone, as partículas experimentam na direção radial dois tipos de forças: centrífuga e de arraste. A força centrífuga consiste numa força aparente (de inércia) que se manifesta nos corpos em rotação e cujo efeito é o afastamento dos corpos do centro de rotação. É devida a uma rotação que faz variar continuamente a direção do movimento do corpo, dando origem a uma aceleração que pode ser interpretada como uma força de inércia que o empurra para fora. O seu valor é:

$$F_c = mw^2r \quad (59)$$

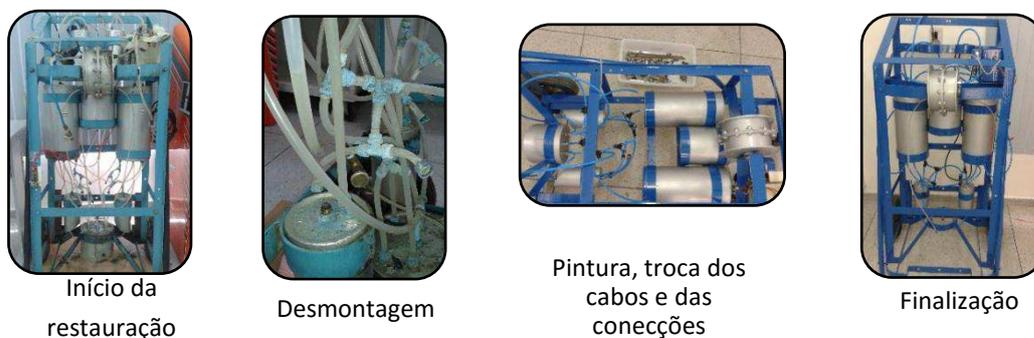
onde  $m$  é a massa do corpo,  $w$  a velocidade angular e  $r$  o raio do movimento (FRENCH, 1970). E força de arrasto é a força que faz resistência ao movimento de um objeto sólido através de um fluido (um líquido ou gás). O arrasto é feito de forças de fricção (atrito), que agem em direção paralela à superfície do objeto (primariamente pelos seus lados, já que as forças de fricção da frente e de trás se anulam), e de forças de pressão, que atuam em uma direção perpendicular à superfície do objeto (primariamente na frente e atrás, já que as forças de pressão se cancelam nas laterais do objeto). Ao contrário de outras forças resistivas, como o atrito, que é quase independente da velocidade, forças de arrasto depende da velocidade (HALLIDAY, 1992).

**Purgadores 1 (P1) e 2 (P2):** Tubo cilíndrico de 160 mm de altura, onde o gás com pequena porção de eletrólito sofre expansão, a formação desse condensado é indesejável, e esse líquido precisa ser retirado do ambiente onde só deveria ter vapor ou gás. A finalidade dos purgadores é a retirada de condensado de um espaço confinado sem permitir a saída de vapor ou gás. Esses purgadores ficam conectados aos vasos de pressão ou ao ambiente em que devem atuar pela parte mais baixa, de forma que o condensado possa sair mais facilmente e retorne para o processo.

### 3.3 Restauração do eletrolisador

A limpeza foi realizada devido ao equipamento estar em más condições para o uso, as tubulações e conexões corroídas pelo eletrólito e os vasos danificados (Figura 21).

A restauração deu início na retirada e troca de todos os cabos e conexões. Em seguida, os vasos foram retirados para limpeza e pintura individualizada. Assim, o eletrolisador foi montado novamente para iniciar os testes.



*Figura 21: Restauração do eletrolisador.*

### 3.4 Montagem do reator eletrolítico

O reator, da mesma forma que o eletrolisador foi desmontado, limpo e restaurado. Sua estrutura de montagem é apresentada na sequência de imagem na Figura 22.



*Figura 22: Montagem do reator eletrolítico.*

- O eletrodo é composto por espuma de níquel cedida pelo LABDES (UFCEG), soldado em placa de aço com área eletrolítica 121,93 cm<sup>2</sup> correspondente à área disponível para reação;
- A membrana é uma espécie de lona em tecido com 3 mm de espessura;
- A estrutura do reator, além do eletrodo e da membrana é composta por moldes em PVC que serve de sustentação e placas finais de aço para estabilização da montagem, e parafusos para garantir a pressão evitando vazamentos junto ao silicone usado na colagem;
- A montagem foi finalizada apresentando saída para o gás hidrogênio e oxigênio separadamente.

### **3.5 Teste do reator eletrolítico**

O reator foi testado inicialmente para analisar seu funcionamento usando uma fonte (Agilent E3633 DC 0-8V, 20A; 0-20V, 10A) de alimentação, verificando a passagem de corrente e a velocidade do fluxo (L/h) para produção de hidrogênio, realizando assim o primeiro planejamento estatístico escolhido como teste. Em seguida, foi elaborado outro planejamento experimental visando aperfeiçoar o experimento de forma a analisar o efeito da alteração ocorrida na variável tensão, esta ferramenta estatística tem sido usada em muitos trabalhos de pesquisa, pois diminui o tempo de perdas e consumos desnecessários.

### 3.6 Planejamento Central Composto (PCC)

No intuito de otimizar o experimento foram escolhidas as variáveis independentes, concentração de KOH em porcentagem de massa (%) e tensão aplicada (V). Uma vez escolhidas as variáveis com dois fatores ( $k = 2$ ), foi proposto o PCC, vale salientar que este tipo de planejamento é fatorial de 1ª ordem, aumentado por pontos adicionais para permitir a estimação dos parâmetros de uma superfície de 2ª ordem.

Nas condições prescritas anteriormente, o PCC foi realizado mediante o uso de um *software MINITAB* (Tabelas 1 e 2).

Foram escolhidos pontos máximos em dois planejamentos diferentes. O primeiro planejamento experimental foi elaborado com baixas concentrações de KOH e valores de tensão ideais para o uso de apenas uma célula eletrolítica. De acordo com os resultados desse primeiro planejamento foi elaborado o segundo planejamento com variáveis de maiores valores para tensão, na qual foi a variável determinante no planejamento anterior e observou-se o comportamento de ambos.

Essa atividade é de importância, pois:

- ✓ Melhora o rendimento do processo;
- ✓ Aumenta o rendimento do processo;
- ✓ Reduz a variabilidade do processo;
- ✓ Reduz o custo de operação.

Este primeiro planejamento foi elaborado para realizar o estudo do comportamento do reator com apenas uma célula, usando valores mínimos em ambas variáveis. Com baixas concentrações de KOH e tensão próximas dos valores encontrados na literatura.

Nível máximo = 15,00%

**A:** 1º Fator – MASSA (%)

Nível mínimo = 7,00%

Nível máximo = 2,50 V

**B:** 2º Fator – TENSÃO

Nível mínimo = 2,00 V

O segundo planejamento teve o intuito de modificar os valores da concentração alcalina, mas com pequenas variações e para a tensão aplicada cujos valores foram aumentados significativamente, permitindo ao sistema de poder analisar o efeito real destas duas variáveis.

Nível máximo = 11,90% em massa

**A: 1º Fator – MASSA**

Nível mínimo = 7,50% em massa

Nível máximo = 4,00 V

**B: 2º Fator - TENSÃO**

Nível mínimo = 3,00 V

A Tabela 1 apresenta os dados emitidos pelo software para primeiro planejamento.

	<i>Variável codificada 1</i>	<i>Variável codificada 2</i>	<i>Variável real 1</i>	<i>Variável real 2</i>	<i>Resposta</i>
Experimentos	<i>1ºFator<sub>(cod.)</sub></i>	<i>2ºFator<sub>(cod.)</sub></i>	<i>Massa (%)</i>	<i>Tensão (V)</i>	<i>Y<sub>H<sub>2</sub></sub>(L/h)</i>
1	-1	-1	7,00	2,00	<b>Y<sub>1</sub> = 0,189</b>
2	+1	-1	15,00	2,00	<b>Y<sub>2</sub> = 0,215</b>
3	-1	+1	7,00	2,50	<b>Y<sub>3</sub> = 0,556</b>
4	+1	+1	15,00	2,50	<b>Y<sub>4</sub> = 0,685</b>
5	-1,41421	0	5,30	2,25	<b>Y<sub>5</sub> = 0,269</b>
6	+1,41421	0	16,60	2,25	<b>Y<sub>6</sub> = 0,508</b>
7	0	-1,41421	11,00	1,89	<b>Y<sub>7</sub> = 0,136</b>
8	0	+1,41421	11,00	2,60	<b>Y<sub>8</sub> = 0,396</b>
9	0	0	11,00	2,25	<b>Y<sub>9</sub> = 0,280</b>
10	0	0	11,00	2,25	<b>Y<sub>10</sub> = 0,230</b>
11	0	0	11,00	2,25	<b>Y<sub>11</sub> = 0,237</b>

Tabela 1: Primeiro Planejamento.

A Tabela 2 apresenta os dados emitidos pelo software para segundo planejamento.

	<i>Variável codificada 1</i>	<i>Variável codificada 2</i>	<i>Variável real 1</i>	<i>Variável real 2</i>	<i>Resposta</i>
--	--------------------------------------	--------------------------------------	----------------------------	----------------------------	-----------------

Experimentos	1ºFator <sub>(cod.)</sub>	2ºFator <sub>(cod.)</sub>	Massa (%)	Tensão (V)	$Y_{H_2}$ (L/h)
1	-1	-1	7,50	3,00	$Y_1 = 0,323$
2	+1	-1	11,90	3,00	$Y_2 = 0,329$
3	-1	+1	7,50	4,00	$Y_3 = 0,475$
4	+1	+1	11,90	4,00	$Y_4 = 0,350$
5	-1,41421	0	6,23	3,50	$Y_5 = 0,178$
6	+1,41421	0	13,00	3,50	$Y_6 = 0,280$
7	0	-1,41421	10,60	2,79	$Y_7 = 0,154$
8	0	+1,41421	10,60	4,20	$Y_8 = 0,549$
9	0	0	10,60	3,50	$Y_9 = 0,289$
10	0	0	10,60	3,50	$Y_{10} = 0,307$
11	0	0	10,60	3,50	$Y_{11} = 0,332$

Tabela 2: Segundo Planejamento.

### 3.7 Curva de polarização

A influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através da representação gráfica em diagramas de tensão do eletrodo  $E$  em Volts versus a densidade de corrente  $i$ . As curvas obtidas são chamadas de curvas de polarização. Quando a densidade de corrente assume valores positivos, é denominada  $i_a$ , e quando assume valores negativos,  $i_c$ . E, na tensão de equilíbrio  $E_e$ , a densidade de corrente assume valor nulo.

#### 3.7.1 Medidor de corrente e tensão

O Medidor Digital de Tensão e Corrente Power-Flow (MDTC P-F) é um aparelho capaz de medir a variação da voltagem e corrente elétrica em um circuito. As leituras são automaticamente mostradas no display LCD. O MDTC P-F possui sistema de leitura automático, que detecta quando alguma fonte de tensão ou corrente for conectada. É descrito o modo de operação e de conexão com o circuito a ser analisado na Figura 23.

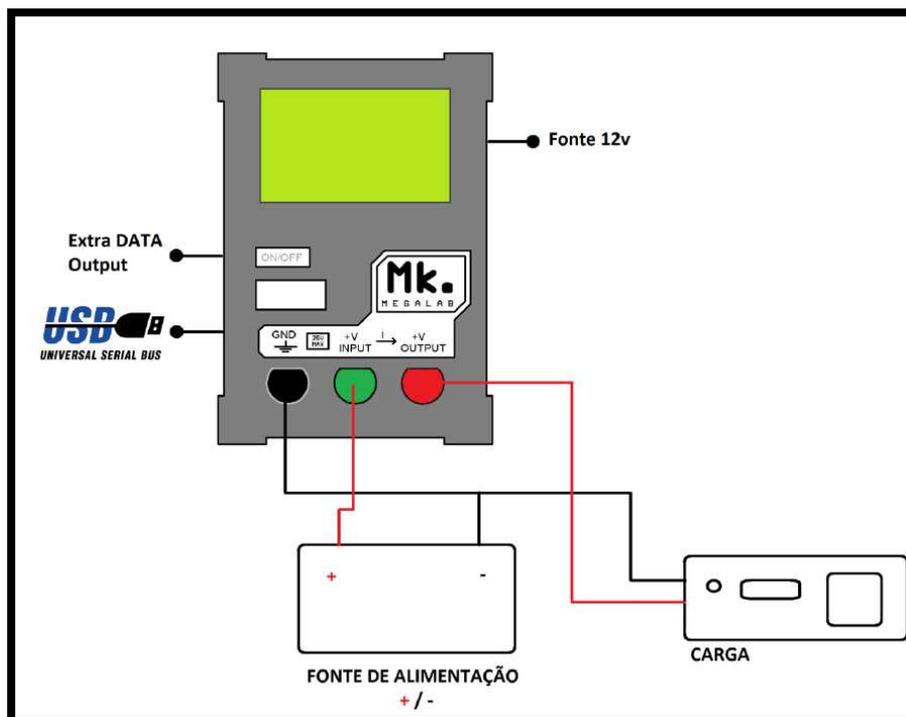


Figura 23: Esquema de conexão entre o MDTC P-F e circuito.

Para interpretação desses dados, faz-se necessário a conversão das leituras conforme as equações a seguir:

$$V = \frac{V_{m\acute{a}x} * V_{out}}{2^{10}} \quad (60)$$

Onde  $V$  é a tensão,  $V_{m\acute{a}x}$  a tensão máxima suportada (25 V) e  $V_{out}$  o valor bruto lido.

A conversão para leitura da corrente é:

$$I = \left( \frac{i_{OUT}}{Sens_{VCC}} \right) - Vi_{OUT}(Q) \quad (61)$$

A corrente é representada por  $I$ ,  $i_{OUT}$  é o valor bruto lido,  $Sens_{VCC}$  a escala de leitura do sensor em  $V/A$  (0,66  $V/A$ ) e  $Vi_{OUT}(Q)$  é a tensão constante lida do sensor quando energizado não submetido a leitura de corrente (0A),  $Vi_{OUT}(Q) = 2,5$  V.

A Figura 24 apresenta a instalação elétrica de todo o sistema e a Figura 23 o processo completo.

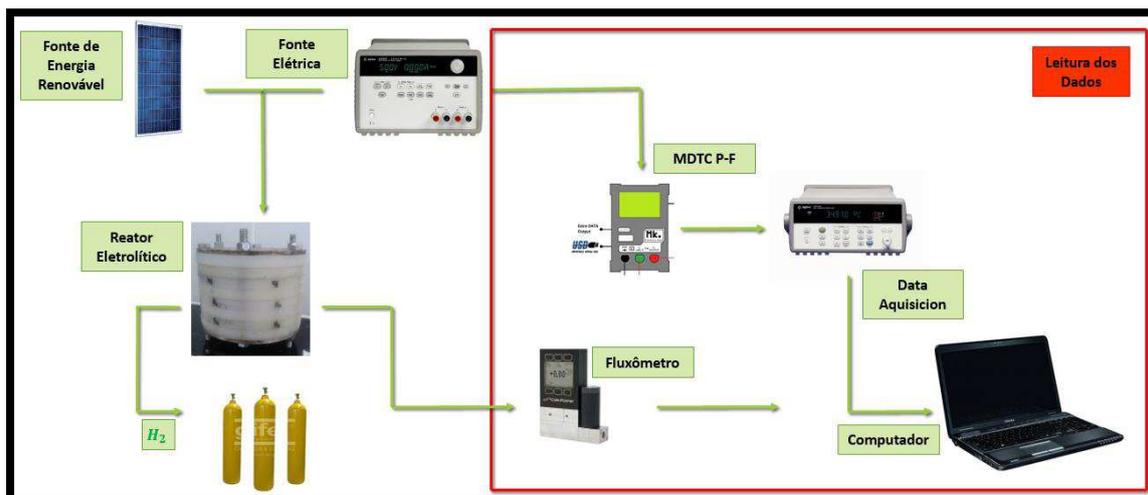


Figura 24: Instalação elétrica.

A fonte de alimentação pode ser de energia renovável emitida pelos painéis fotovoltaicos que é o propósito da pesquisa ou energia elétrica emitida pela fonte Agilent E3633 DC 0-8V, 20A; 0-20V, 10A para realização dos testes. A partir daí o reator passa a produzir hidrogênio que será armazenado em cilindros. A leitura dos dados de tensão e corrente dá-se através do medidor (MDTC P-F) e então para o aparelho de aquisição de dados. Juntamente a este, os dados de temperatura também foram adquiridos. Em paralelo, o fluxômetro faz a leitura da quantidade de hidrogênio que está sendo produzido no momento do teste. O computador capta todos os valores e através do software são realizados os gráficos. A Figura 25 apresenta o processo completo, em bancada.



Figura 25: Processo em bancada.

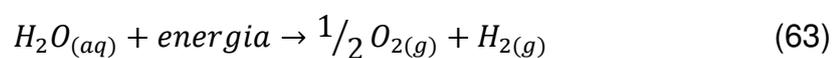
### 3.7.2 Cálculo do consumo de hidrogênio

Com os valores do volume de hidrogênio consumido, adquirido através do fluxômetro, é realizado a determinação da quantidade de energia elétrica necessária.

$$EE = CEE * V_{H_2} \quad (62)$$

Onde  $EE$  representa a energia elétrica, o consumo de energia elétrica dado por  $CEE$  e o volume de hidrogênio consumido durante um período qualquer.

Segundo a estequiometria da reação:



tem-se a relação molar de 1:0,5:1. A cada 1 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> produz-se 111 kg de H<sub>2(g)</sub> (COLLEGE OF DESERT, 2001).

### 3.7.3 Rendimento químico e elétrico

O desempenho elétrico foi realizado a partir de ensaios e obtenções de medidas de correntes e tensões aplicadas à célula eletrolítica e a potência fornecida à carga. Já para o rendimento químico, verificou-se a vazão necessária para gerar uma determinada quantidade de potência elétrica (ZENG, K; ZHANG, D, 2010). O cálculo da vazão de hidrogênio estequiométrico é dado pela Eq. (64):

$$V_{H_2} = 0,0075 \cdot \frac{P_e}{V_c} \quad (64)$$

onde  $P_e$ , potência elétrica,  $V_c$  é a tensão média unitária, a unidade para determinar o cálculo da vazão de hidrogênio dada em L/h.

### 3.7.4 Eficiência

A eficiência da célula é a razão entre a percentagem da energia na saída e energia total na entrada. Usamos a Eq. (65).

$$\%eficiência = \left( \frac{E_{anódico} - E_{catódico}}{E_{célula}} \right) \quad (65)$$

outras duas eficiências precisam ser calculadas, relacionadas a reação da eletrólise: a farádica (Eq. 66) e a térmica (Eq. 67) (ZENG, K; ZHANG, D, 2010).

$$\eta_{farádica} = \frac{1,23(V)}{E_{célula}} \quad (66)$$

$$\eta_{térmica} = \frac{1,48(V)}{E_{célula}} \quad (67)$$

onde a eficiência farádica é sempre menos do que 1, porque há constantes perdas. A eficiência térmica é superior a 1, desde que a eletrólise opere a uma tensão termo-neutra. Este fenômeno ocorre devido ao calor absorvido pelo ambiente. Isto significa que, numa tensão superior a 1,48 V, a célula opera de modo exotérmico e inferior a este valor, endotermicamente.

### 3.8 Projeto e montagem do sistema solar

O projeto e montagem dos painéis foi elaborado usando 4 painéis da KYOCERA modelo: KD140SX-UFBS. Dimensões: 1500 x 668 x 46 (mm) e pesando 12,9 Kg cada placa. As características dos painéis são as seguintes:

- **Potência máxima:** 140 W (25°C) – 101 W (45°C)
- **Tensão máxima:** 17,1 V (25°C) – 16,0 V (45°C)
- **Corrente máxima:** 7,91 A (25°C) – 6,33 A (45°C)
- **Tensão de circuito aberto, Voc:** 22,1 V
- **Corrente de curto circuito, Isc:** 8,68 A

#### 3.8.1 Teste

O simulador solar é uma ferramenta digital que permite o cálculo da potência de um sistema fotovoltaico (gerador de eletricidade solar) para atender à necessidade energética. O simulador foi desenvolvido em parceria entre o Instituto Ideal e a Cooperação Alemã para o desenvolvimento sustentável, por meio da Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH e Kreditanstalt für Wiederaufbau (KfW). Com este sistema, é possível dimensionar o consumo de energia elétrica, além de espaço ou terreno para instalar os módulos solares. É necessário saber a quantidade de energia elétrica gasta por um determinado período de tempo.

A ferramenta está baseada na nova normativa da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) que facilita a conexão à rede de distribuição de mini e microgeradores elétricos a partir de fontes renováveis – Resolução 482/2012.

O eletrolisador é projetado para produzir 5.000 W comportando um reator composto por 4 células. O reator operando separadamente tem uma

potência de aproximadamente 90 W, segundo estudos realizados anteriormente a este trabalho de pesquisa (SOUSA, 2013).

Os painéis também foram testados em um período de 10 h para poder comprovar o que foi emitido pela simulação e analisar os intervalos de picos de sol.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Planejamento Central Composto (PCC)

#### 4.1.1 Resultados para ANOVA (Análise de Variância) do primeiro planejamento

A Tabela 3 expõe os resultados para Análise de Variância do primeiro planejamento.

	Coef.	Coef.	F	P
<b>Constante</b>	0,24900	0,05615	-	0,007
<b>Massa</b>	0,06162	0,03439	3,21	0,133
<b>Tensão</b>	0,15059	0,03439	19,18	0,007
<b>Massa<sup>2</sup></b>	0,09075	0,04093	4,92	0,077
<b>Tensão<sup>2</sup></b>	0,02950	0,04093	0,52	0,503
<b>Massa*Tensão</b>	0,02575	0,48630	0,28	0,619

Tabela 3: ANOVA para primeiro planejamento.

Pode-se observar a partir da ANOVA (Tabela 3) que os valores tanto para o teste F quanto P para a variável tensão apresentaram um modelo quadrático. Segundo os cálculos da Eq. 68, diz-se que:

$$F_{\text{tabelado}} = \frac{\text{grau de liberdade do numerador}}{\text{grau de liberdade do denominador}} = \frac{k-1}{n-k} = \frac{2-1}{11-2} = \frac{1}{9} \quad (68)$$

Segundo a tabela de Distribuição F de Snedecor (5%), na qual apresenta os valores de  $F_{\text{tabelado}}$  de acordo com o grau de liberdade do numerador (1) e do denominador (9), resultando em 5,117. Assim, a variável

tensão obteve um valor de  $F_{\text{tabelado}} < F_{\text{calculado}}$  e  $P < 0,05$ , representando um modelo quadrático, pela presença de curvatura, onde houve efeito significativo sobre seus resultados.

Dessa forma, o modelo gerado resultou na seguinte Eq 69:

$$Y = 0,249 + 0,062\text{Massa} + 0,151\text{Tensão} + 0,091\text{Massa}^2 + 0,029\text{Tensão}^2 + 0,026\text{Massa} * \text{Tensão} \quad (69)$$

Todos os valores influenciam positivamente de acordo com a equação do modelo. Este resultado consegue explicar 84,66% ( $R^2$ ) de um total máximo de 69,31% ( $R^2_{\text{ajustado}}$ ), se aproximando do experimento perfeito ( $R = \sqrt{R^2} = 0,92$ ).

A Figura 26 apresenta o gráfico normal probabilístico dos resíduos. Nota-se que não há fuga de normalidade e os dados se distribuem uniformemente.

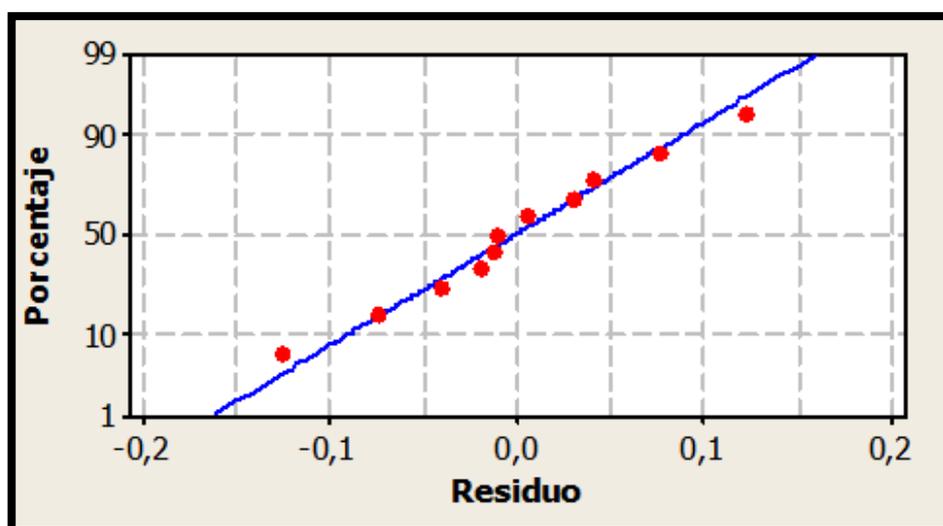


Figura 26: Gráfico normal probabilístico dos resíduos para primeiro planejamento.

#### 4.1.2 Resultados para ANOVA (Análise de Variância) do segundo planejamento

A Tabela 4 expõe os resultados para ANOVA do segundo planejamento.

	Coef.	Coef.	F	P
<b>Constante</b>	0,033902	0,006780	5,35	0,045
<b>Massa</b>	0,000001	0,000001	0,00	0,980
<b>Tensão</b>	0,014134	0,014134	11,15	0,021
<b>Massa<sup>2</sup></b>	0,000759	0,000759	0,60	0,474
<b>Tensão<sup>2</sup></b>	0,003474	0,003474	2,74	0,159
<b>Massa*Tensão</b>	0,001926	0,001926	1,52	0,272

Tabela 4: ANOVA para o segundo planejamento.

A ANOVA da Tabela 4 mostra que os valores do teste F e P para a variável tensão apresenta um efeito significativo em concordância com o primeiro planejamento. O valor de  $F_{\text{tabelado}} = 5,117$  ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ ;  $P < 0,05$ ) revela um modelo quadrático, pela presença de curvatura.

O modelo gerado resultou na equação:

$$Y = 0,69 + 0,0715 \text{ Massa} - 0,877 \text{ Tensão} - 0,000526 \text{ Massa}^2 + 0,196 \text{ Tensão}^2 - 0,0134 \text{ Massa} * \text{Tensão} \quad (70)$$

Para a variável porcentagem em massa, as influências dos dados foram positivas. Os efeitos negativos se apresentam na variável tensão aplicada.

O resultado consegue explicar 84,25% ( $R^2$ ) de um total máximo de 68,49% ( $R^2_{\text{ajustado}}$ ) dos dados, em R (0,92) o valor próximo permanece próximo do perfeito.

Na Figura 27, nota-se que há uma leve fuga de normalidade com possível presença de pontos fora da curva, revelando um pouco de afastamento da série.

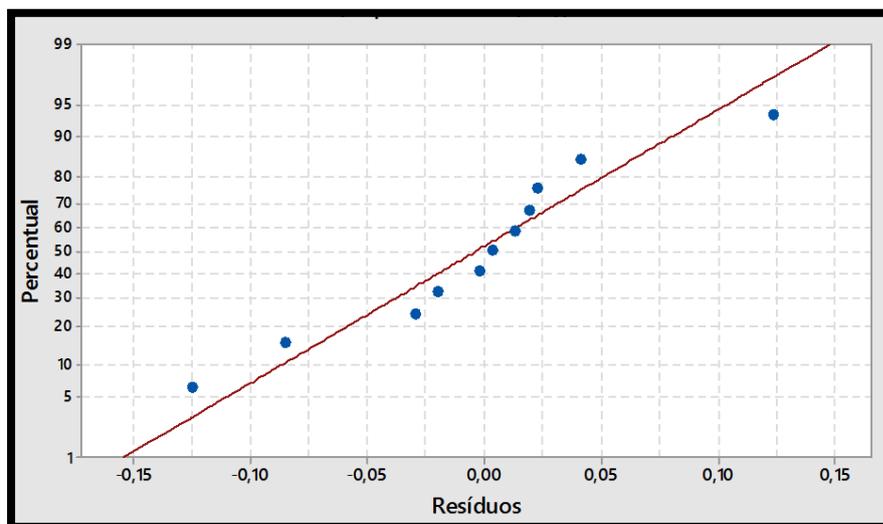


Figura 27: Gráfico normal probabilístico dos resíduos para segundo planejamento.

#### 4.2 Curvas de Polarização usando energia convencional

A curva de polarização do primeiro planejamento utilizando energia da fonte elétrica foi estabelecida e é representada na Figura 28.

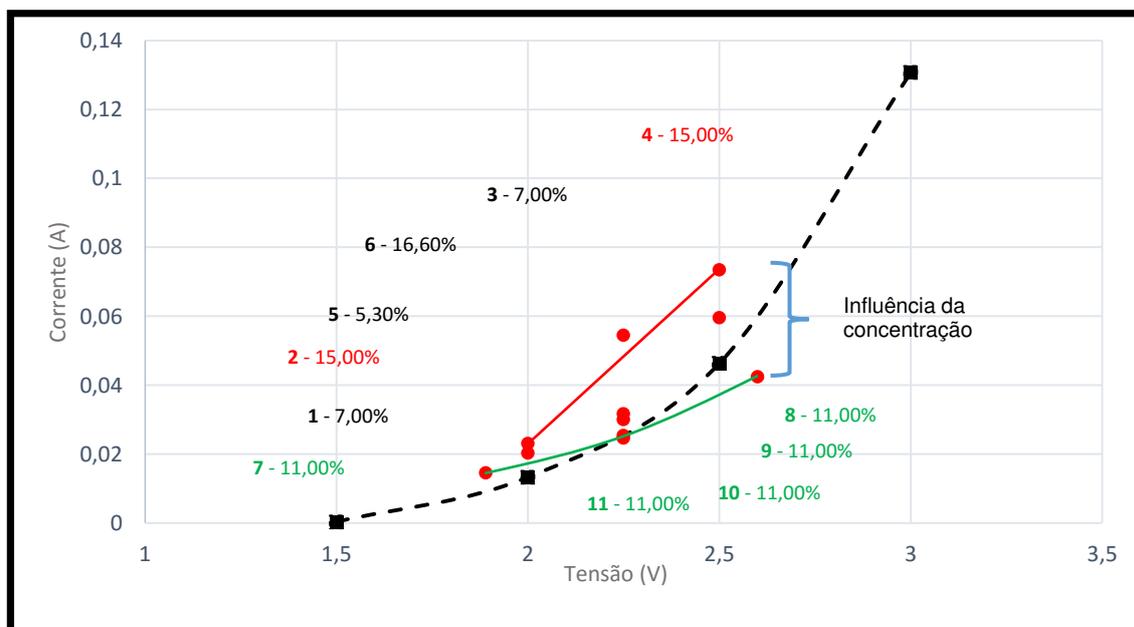


Figura 28: Curva de polarização para o primeiro planejamento.

A Figura 28 apresenta a curva de polarização da célula eletrolítica usada neste trabalho avaliada a partir do primeiro planejamento. Obteve-se um início de produção de hidrogênio, caracterizada pelo aparecimento da corrente, a partir de uma tensão aplicada de aproximadamente 1,50V, conforme a literatura (1,48V). Conforme a teoria, a curva apresenta uma tendência exponencial.

A curva de polarização é realizada com o intuito de analisar o comportamento do reator com os 11 experimentos usando variáveis independentes como a tensão dada em Volts variando de 1,89 a 2,50 V e a concentração em porcentagem de massa de KOH variando de 5,30 a 16,60%.

O experimento 4 apresenta o maior valor de tensão aplicada, em cerca de 2,50 V, correspondendo ao máximo valor de corrente, que representa a passagem dos elétrons através do condutor eletrolítico (KOH), de cerca de 0,07345 A (73,45 mA). Ou seja, o reator com uma célula formada por um eletrodo de níquel, usou uma tensão de 2,50 V para gerar uma produção máxima de 0,685 L/h de H<sub>2</sub> quando a concentração em porcentagem de massa do eletrólito foi de 15,00%.

Ainda, no experimento 3, com a mesma tensão aplicada de 2,50 V e uma concentração de 7% em massa de KOH, o reator eletrolítico atingiu uma corrente de 0,05962 A (56,62 mA) e um fluxo de H<sub>2</sub> de 0,556 L/h. Ou seja, usando praticamente a metade do valor da concentração da solução eletrolítica (diminuição de 15 para 7%) e a mesma tensão (2,50 V), o reator produziu cerca de 23% a menos de H<sub>2</sub> (comparação dos experimentos 3 e 4). Conseqüentemente, foi necessário 19% menos de corrente elétrica e a solução menos concentrada, a qual sabemos que a mesma provoca corrosão no equipamento.

Ainda, por questão discursiva, o experimento 6 apresenta uma porcentagem em massa de 16,6% e uma tensão de 2,25 V (54,47 mA), produziu quase o mesmo fluxo (0,508 L/h) dado pelo experimento 3 (0,556 L/h) com apenas 8,63% de diferença. Mas foi necessário um meio condutivo iônico de 58% mais concentrado para atingir praticamente o mesmo valor que o experimento 3.

Em seqüência, pode-se analisar que não existe uma produção significativa relacionando as 2 variáveis existentes, tensão e concentração da

solução eletrolítica nos outros experimentos realizados com produções abaixo 0,400 L/h. Mas torna-se importante observar a influência do aumento da concentração. Aplicando praticamente a mesma tensão em torno de 2,50V, mas variando a concentração de KOH de 11,00 para 15,00% (aumento de 27,00%) a passagem de corrente dobrou.

A curva de polarização para o segundo planejamento está apresentada na Figura 29.

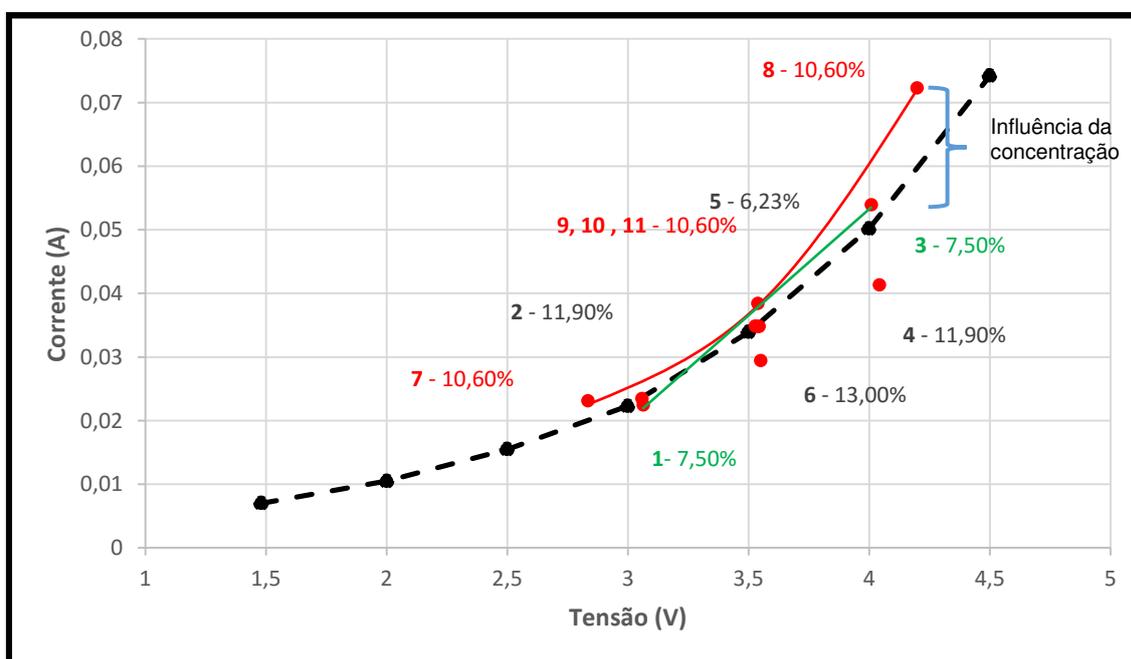


Figura 29: Curva de polarização para o segundo planejamento.

Cada ponto refere-se a um experimento realizado a partir do segundo planejamento que relaciona a variável concentração em porcentagem de massa de KOH em valor mínimo de 7,50% e máximo de 11,90% e a tensão aplicada em 3,00 V como nível mínimo e 4,00 V nível máximo, num total de 11 experimentos. O intuito do segundo planejamento foi analisar o comportamento do reator eletrolítico em situações extremas de tensão.

A tensão mínima aplicada foi de 2,79 V no experimento 7 com 10,60% de KOH, mas considerando reatores eletrolíticos industriais que operam com tensões até 2,10V por célula (MÉMENTO DE L'HYDROGÈNE, 2013), pode-se explicar esse valor relativamente alto pelo fato da concentração do eletrólito ser

baixo e também estimar que o tipo de membrana de separação dos gases usado criou uma resistência elétrica mais importante do que esperado.

O experimento 1 com concentração de 7,50% em KOH atingiu uma corrente de 22 mA. Em sequência, o experimento 2 com a concentração (11,90%) apresentou 36,97% a mais de concentração relacionando com o experimento 1, mas ainda não alcançou uma passagem de corrente satisfatória, tendo o aumento de apenas 1 mA.

O experimento 6 apresentou a maior concentração em 13,00% mas não influenciou no comportamento da corrente como esperado, produzindo apenas 29 mA. Os experimentos 9, 10 e 11 tiveram o mesmo comportamento, usando mesma tensão e concentração em porcentagem de massa de KOH de 10,60% gerando uma corrente de 35 mA.

Para a concentração mais baixa realizada nesta pesquisa (6,23%) aplicando 3,50 V no experimento 5, a quantidade de corrente foi muito mais significativa comparada aos experimentos anteriores, em cerca de 38 mA. Por seguinte, os experimentos 3 e 4 variando apenas as concentrações entre 7,50 e 11,90% e usando o mesmo valor de tensão de 4,00 V, mostram um melhor desempenho do experimento 3 com corrente de 54 mA, 24,07% maior do que no experimento 4 (41 mA).

A curva exponencial cresce à medida que aumenta a tensão aplicada a célula eletrolítica. Com tensões superiores a 4,00 V, a célula apresenta uma passagem de corrente de 73 mA (exp. 8) com 10,60% de KOH, valor que pode ser considerada baixa levando em conta a existência de sobretensões e da resistividade da membrana. Nota-se que a variável tensão é a determinante no sistema, o que prova a importância da energia solar fotovoltaica como uso de fonte de energia renovável.

Analisando novamente a influência da concentração, para este segundo planejamento, se a concentração passar de 7,50 para 10,60% (aumento de 29,25%), a corrente atinge o valor de 54 mA para 72 mA (18 mA a mais), ambos aplicando praticamente a mesma tensão entre 4,00V.

Segundo a literatura, os valores adotados para a concentração do eletrólito podem ter sido abaixo do encontrado usualmente em eletrolisadores comerciais - tipicamente 25,00% em massa de KOH a 80° C até 40,00% a 160 °C, variando em função da temperatura (MÉMENTO DE L'HYDROGÈNE,

2013). Mas, o uso de concentrações mais baixas permite minimizar os problemas de corrosão.

#### 4.2.1 Cálculo do Consumo de Hidrogênio

A Figura 30 apresenta o gráfico do consumo energético em Wh/m<sup>3</sup> para a produção de hidrogênio com as condições do primeiro planejamento.

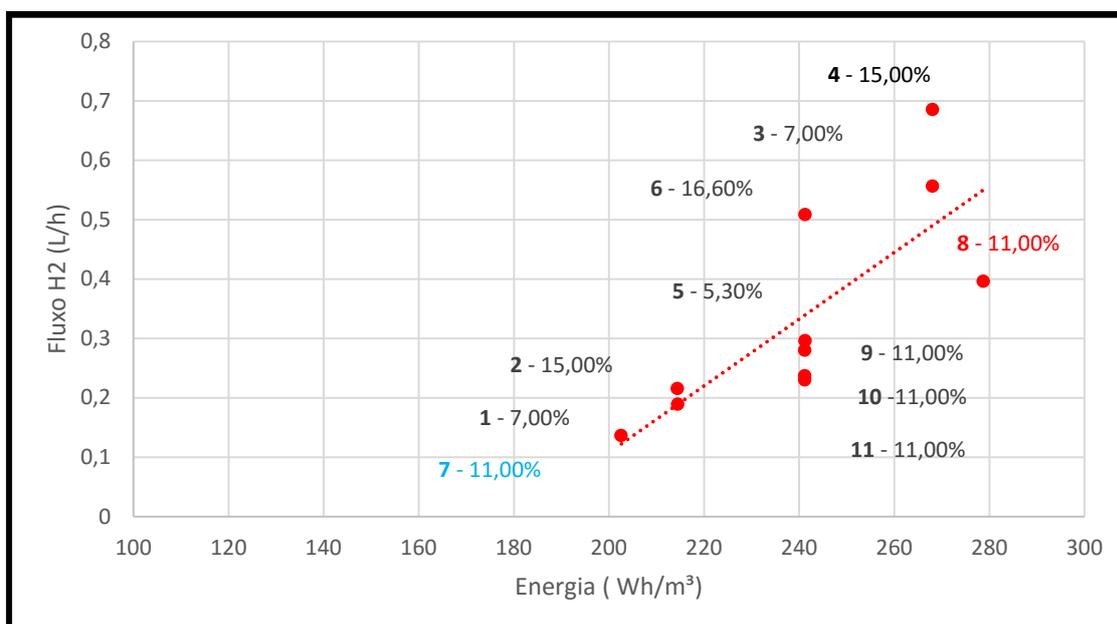


Figura 30: Consumo energético para o primeiro planejamento.

Foi necessário um mínimo de 202,62 Wh/m<sup>3</sup> de energia para gerar 0,136 L/h do gás hidrogênio (exp. 7). E, no experimento 8, o valor da energia atingiu 278,78 Wh/m<sup>3</sup> para produzir 0,396 L/h de hidrogênio, nas mesmas condições de concentração (11,00%).

Comparando os experimentos 3 e 4, com a mesma quantidade de energia (268,07Wh/m<sup>3</sup>), o aumento da concentração de 7 para 15%, praticamente o dobro, provocou uma produção de 18,83% a mais de hidrogênio.

Nos outros experimentos, a quantidade de energia não ultrapassou 240 Wh/m<sup>3</sup>.

A Figura 31 mostra a relação das 3 variáveis determinantes no sistema, tensão aplicada, corrente e o fluxo de hidrogênio em função do experimento realizado.

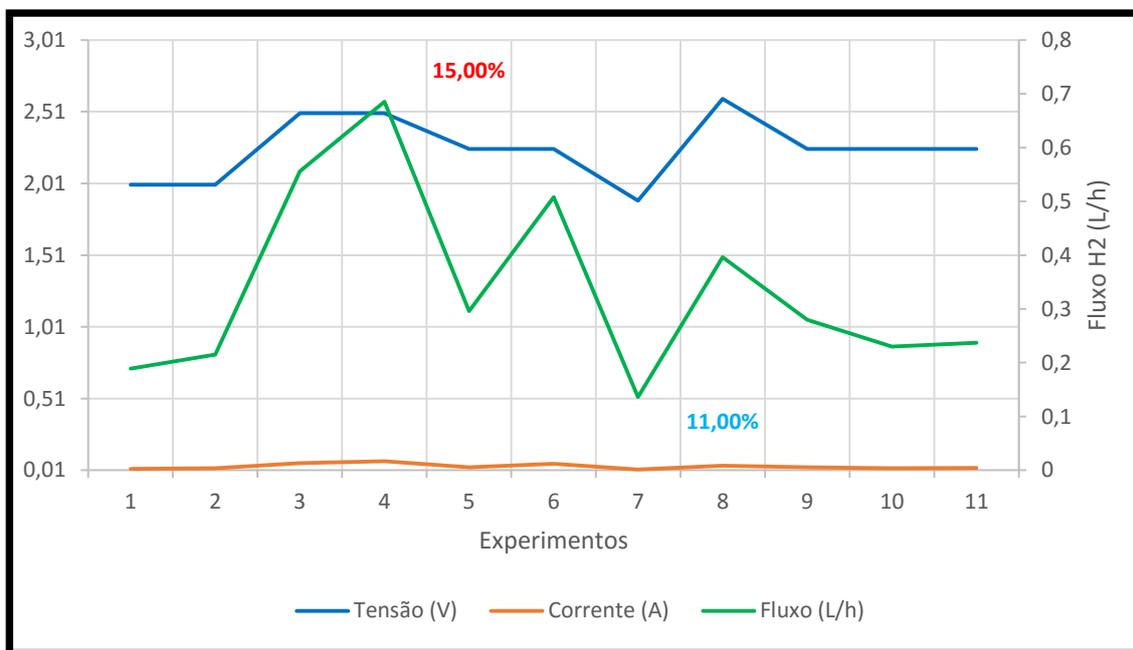


Figura 31: Relação entre a tensão, corrente e o fluxo de hidrogênio para o primeiro planejamento.

Diante destas observações é possível dizer que o processo de produção de hidrogênio no reator eletrolítico estudado ocorreu com maior eficiência aplicando uma tensão de 2,50 V (Exp. 4). A concentração utilizada foi de 15,00% e levou a uma produção significativa de 0,685 L/h de H<sub>2</sub>. Para comprovar os resultados acima, um teste de otimização através do programa estatístico utilizado, o MINITAB, foi realizado.

A Figura 32 apresenta os gráficos de curva de nível e superfície de resposta e demonstra a região do ótimo desempenho para o primeiro planejamento.

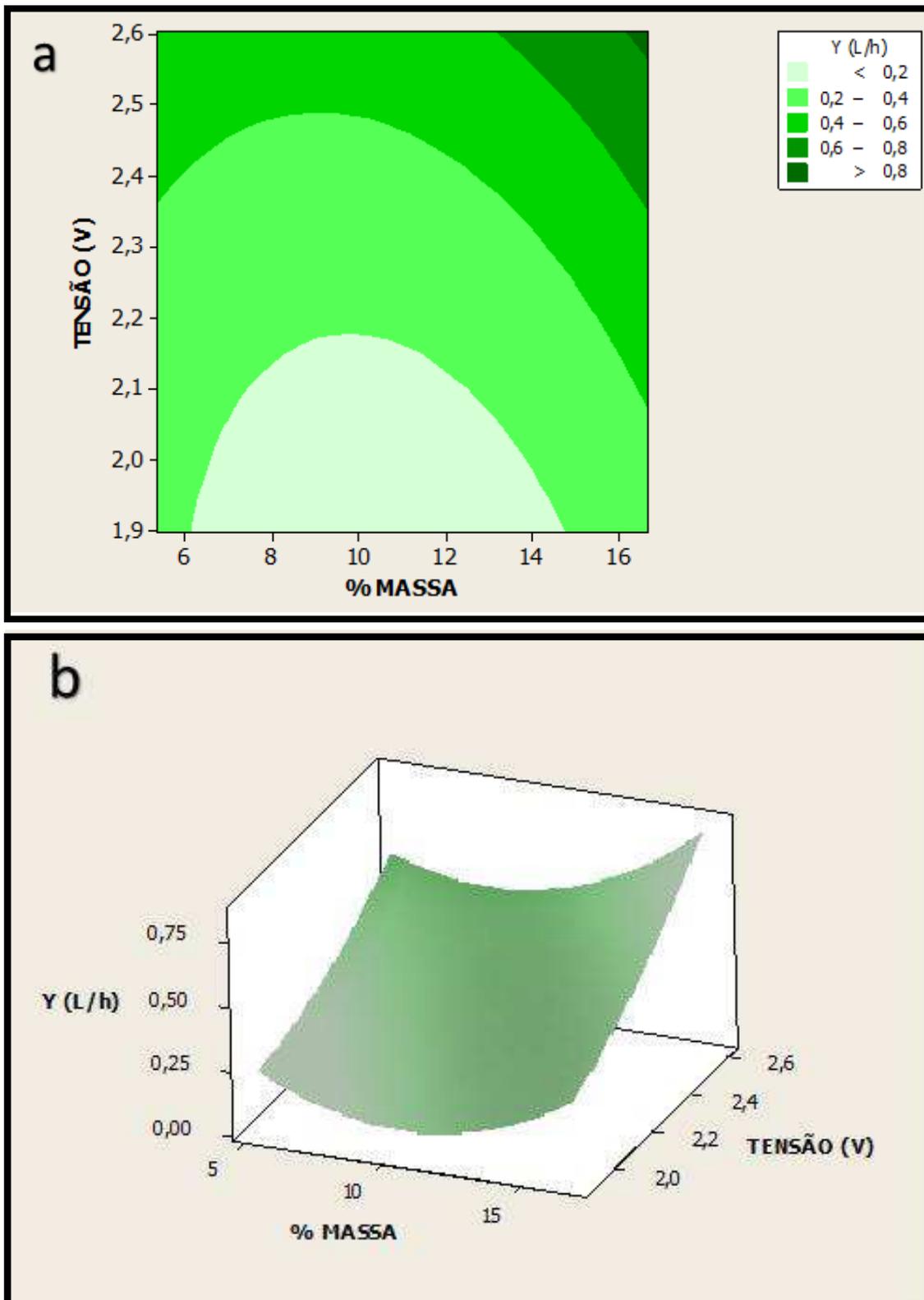


Figura 32:(a) Gráfico de contorno; (b) Gráfico de superfície de resposta.

O gráfico de contorno mostra que cada linha corresponde a uma particular altura em uma superfície de resposta considerada constante. São obtidos rendimentos mais otimizados no máximo na parte superior direita do gráfico de contorno.

Considerando a região do ótimo desempenho, o reator opera em suas melhores condições em concentrações superiores a 16,60% de KOH e tensão aplicada de 2,60 V. Nessas condições, o fluxo de H<sub>2</sub> chegou a 0,841 L/h correspondente a aproximadamente uma densidade de corrente abaixo de 1 mA/cm<sup>2</sup> como ilustrado na Figura 30 que apresenta o gráfico de contorno e de superfície referente ao primeiro planejamento.

Geralmente, os reatores eletrolíticos industriais operam com uma tensão que varia entre 1,70 e 2,10 V por célula. Isso corresponde a um rendimento que pode variar de 70 a 85% para um consumo de energia entre 4,0 a 6,0 kWh/m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>(MÉMENTO DE L'HYDROGÈNE, 2013). O valor da tensão encontra-se dentro dos limites dos parâmetros padrões literários, mas em relação a produção de hidrogênio, que é o foco desta pesquisa, o valor pode ser considerado insatisfatório. As principais razões deste fato são: a baixa concentração do eletrólito e a resistência elétrica elevada provocada pelo tipo e espessura da membrana separadora de gases.

As variáveis não apresentaram um crescimento paralelo, o que prova que são completamente independentes e operam com suas particularidades.

Agora, para o segundo planejamento o consumo energético mais elevado ocorreu no experimento 5 para uma concentração de 6,23% aplicando uma tensão de 3,50 V (Figura 33).

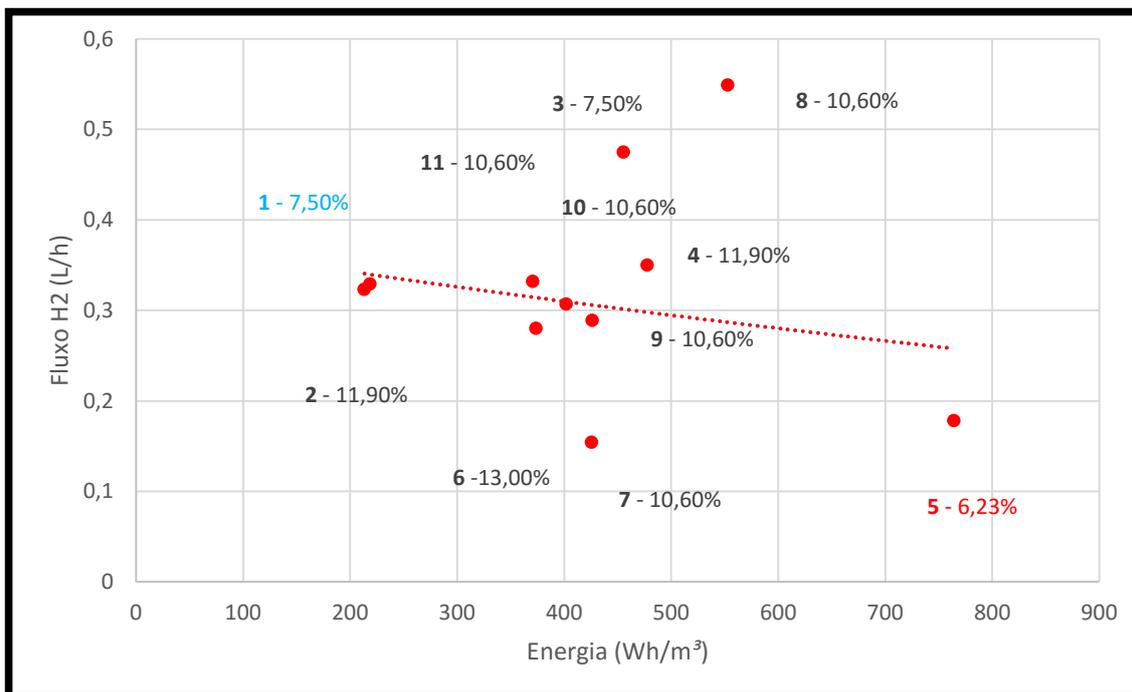


Figura 33: Consumo energético para o segundo planejamento.

O experimento 5 apresentou o maior consumo de energia, cerca de 764,24 Wh/m<sup>3</sup> para produzir apenas 0,178 L/h de hidrogênio aplicando uma tensão de 3,50 V. Os valores de energia consumida para o segundo planejamento variam de 200 a 800 Wh/m<sup>3</sup>. Mas estes valores são todos valores considerados muito baixos para obter uma quantidade razoável de hidrogênio produzido.

Considerado que para produzir 1m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> ou 0,5 m<sup>3</sup> de O<sub>2</sub> são necessários 806,3 g H<sub>2</sub>O, o que corresponde a 730,4 kJ de energia, portanto, 3,55 kWh/m<sup>3</sup>, o valor da maior quantidade de energia obtido neste planejamento (553,08 Wh/m<sup>3</sup>) é muito baixo, mesmo considerando o maior fluxo de H<sub>2</sub> (0,549 L/h, ou 0,000549 m<sup>3</sup>/h dado no exp. 8).

A Figura 34 mostra o comportamento das tensões mais elevadas, correntes e o fluxo de hidrogênio para cada experimento do segundo planejamento.

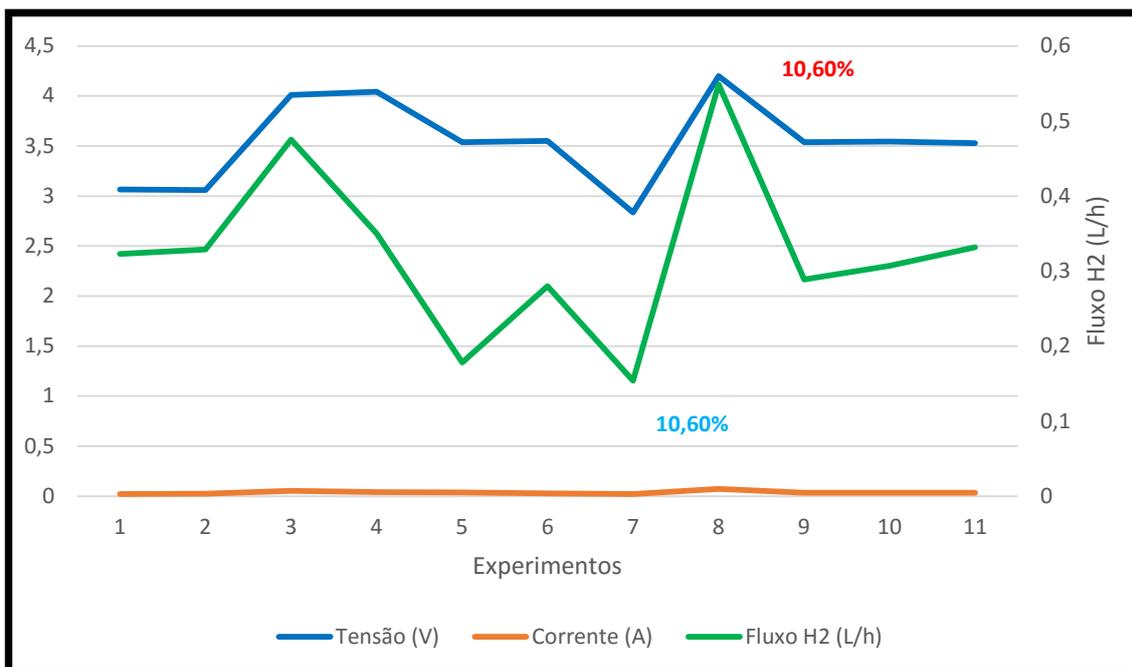


Figura 34: Relação entre a tensão, corrente e o fluxo de hidrogênio para o segundo planejamento.

O comportamento do gráfico da Figura 34 comprova a análise realizada na curva de polarização, ou seja, a produção de H<sub>2</sub> (L/h) depende diretamente da quantidade de energia que se aplica ao sistema eletrolítico. Os valores de tensão estão fora dos padrões estabelecidos pelos estudos da literatura, mas foram necessários para produzir hidrogênio nessas condições.

A análise do experimento 8 (10,60% e 4,20 V) mostra uma produção significativa comparada com os outros experimentos deste planejamento com um valor de 0,549 L/h de H<sub>2</sub> produzido. Com a mesma concentração, o fluxo mais baixo de todo o planejamento foi obtido a partir do experimento 7, explicado pelo valor mais baixa da tensão aplicada (2,79 V e 0,154 L/h de H<sub>2</sub>).

A Figura 35 mostra os gráficos de contorno e superfície de resposta.

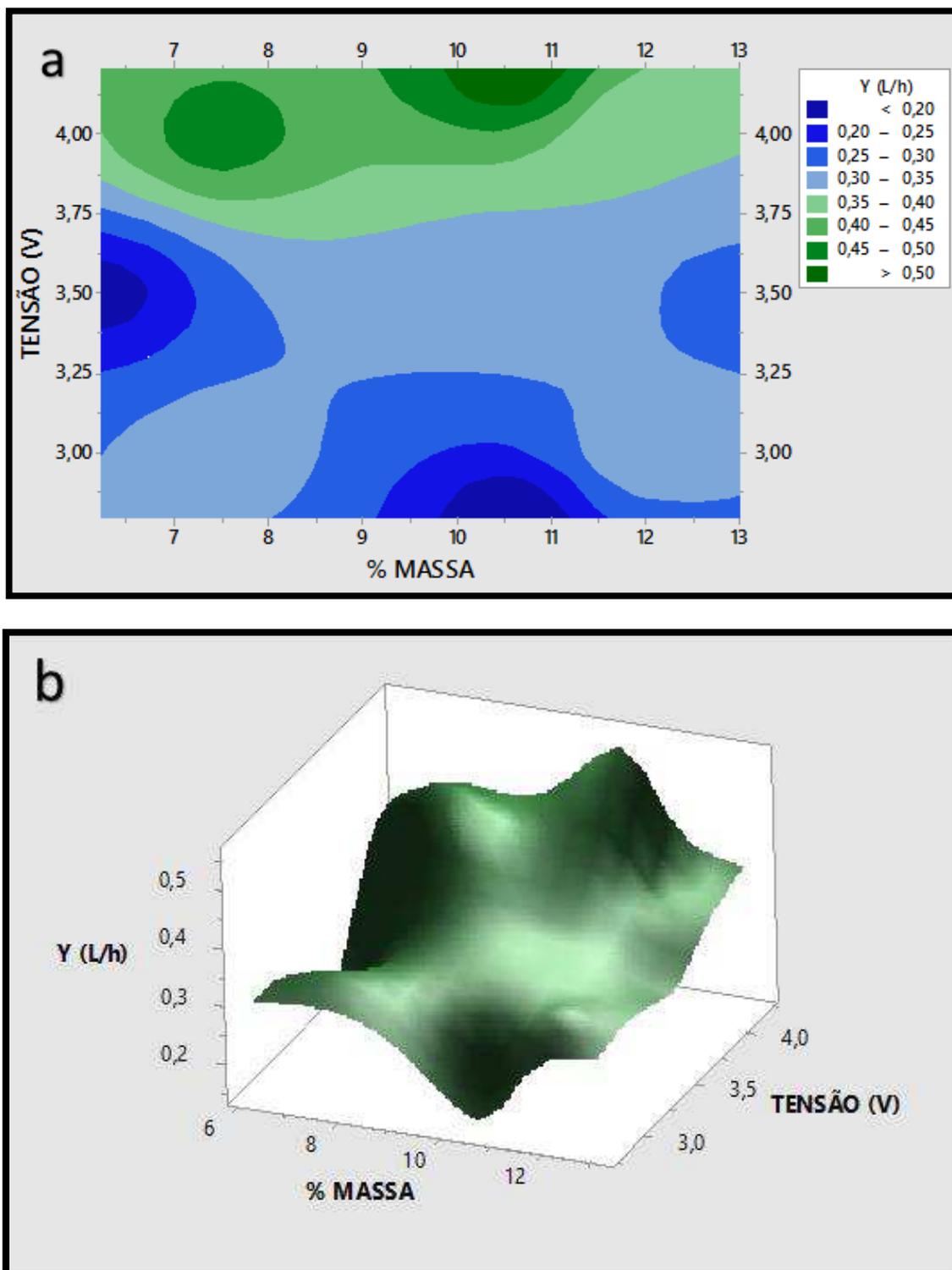


Figura 35: Gráfico de contorno (a) e superfície de resposta (b).

Para obter fluxos superiores a 0,500 L/h, é necessário aplicar uma tensão superior a 4,00 V. Em relação ao primeiro planejamento, a concentração diminui de 15,00 para aproximadamente 11,00%, por isso, a

quantidade de energia fornecida teve que ser aumentada. Diminuir a concentração de KOH é um fator importante a ser considerado. O ponto de otimização para este planejamento foi usando uma concentração de 10 a 11% de KOH e aplicando uma tensão de 4,20 V. Isso gerou em torno de 0,579 L/h de H<sub>2</sub>.

#### 4.2.2 Rendimento Químico e Elétrico

A Figura 36 apresenta a relação entre a potência e a quantidade de gás hidrogênio produzida, medida em L/h.

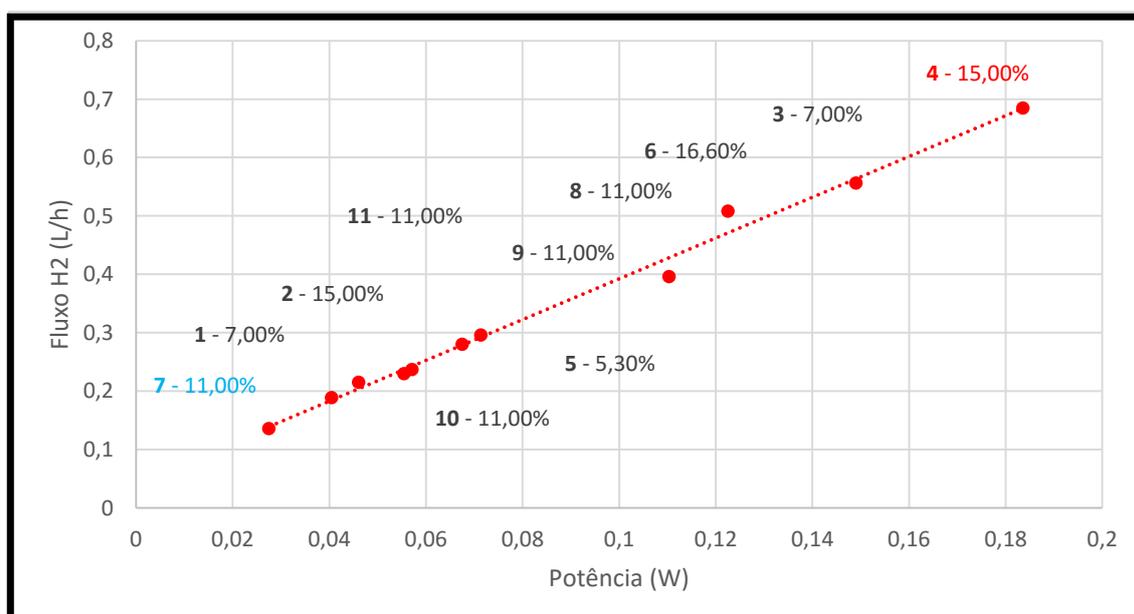


Figura 36: Relação entre a potência e o fluxo de hidrogênio para o primeiro planejamento.

O comportamento da potência do reator eletrolítico está diretamente relacionado com o fluxo de hidrogênio. Isso é facilmente observado porque a potência elétrica é o produto da tensão vez a corrente. Os valores de potência calculados são mínimos, abaixo de 0,2 W, em função da corrente ser muito baixa. Isso pode ser explicado pela existência de resistências elevadas (anódica, catódica, elétrica, etc...)

A relação do segundo planejamento com a potência está ilustrada no gráfico apresentado na Figura 37.

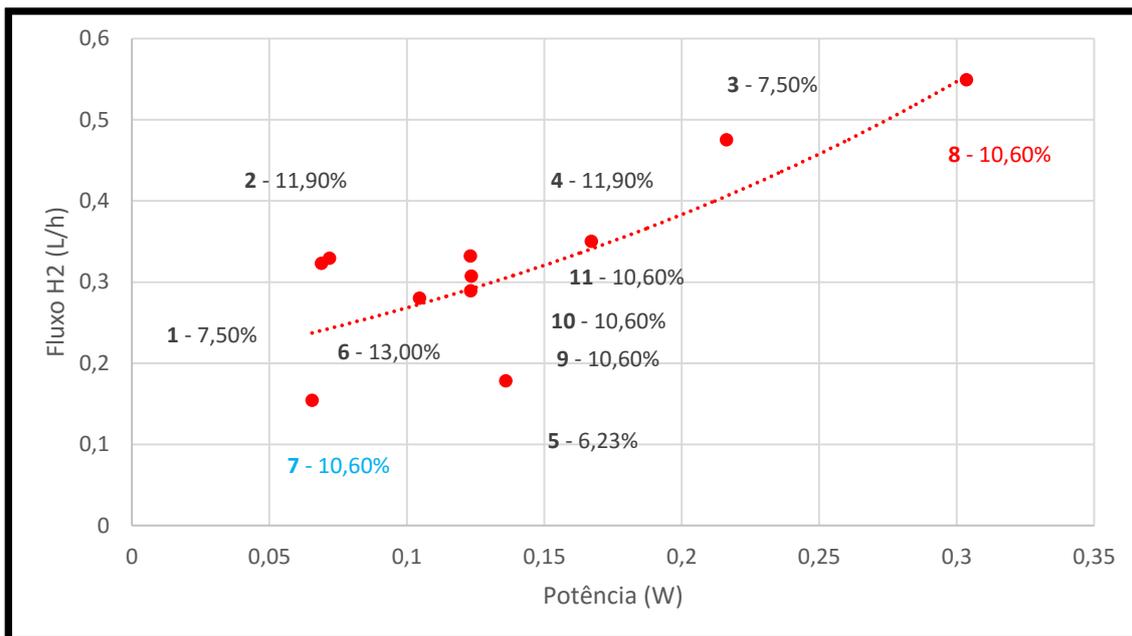


Figura 37: Relação entre a potência e o fluxo de hidrogênio para o segundo planejamento.

Mesmo obtendo valores de potência, no melhor dos casos, cerca de 40% maiores do que no primeiro planejamento, os valores estão ainda muito baixos comparando com a literatura. As mesmas razões citadas acima podem explicar esse resultado.

#### 4.5.3 Eficiência

As eficiências relacionadas a reação da eletrólise: farádica (Eq. 66) e térmica (Eq. 67) foram determinadas. As Figura 38 e 39 mostram os resultados para o estudo do primeiro planejamento.

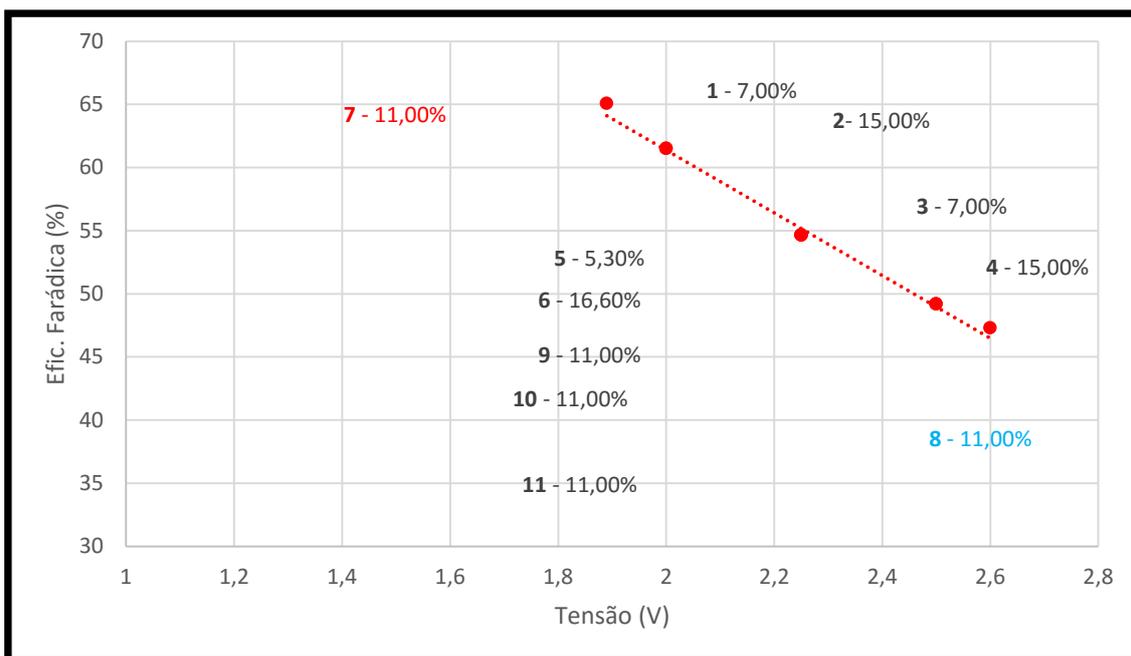


Figura 38: Eficiência Farádica para o primeiro planejamento.

A tensão de equilíbrio é a tensão mínima teórica exigida para dissociar a água durante a eletrólise, com valor teórico de 1,23 V. Abaixo deste valor, a eletrólise da água não pode prosseguir. O valor da tensão decresce com o aumento da temperatura (ZENG, K. e ZHANG, 2010). A eficiência farádica máxima é de 65,08% para uma tensão aplicada de 1,89 V (exp. 7, 11,00% de KOH). À medida que a tensão da célula aumenta, no intervalo compreendido entre 1,89 e 2,50 V, observa-se uma queda na eficiência elétrica do reator, chegando ao valor mínimo de 47,5%. A Figura 39 mostra a variação da eficiência térmica em função da tensão aplicada.

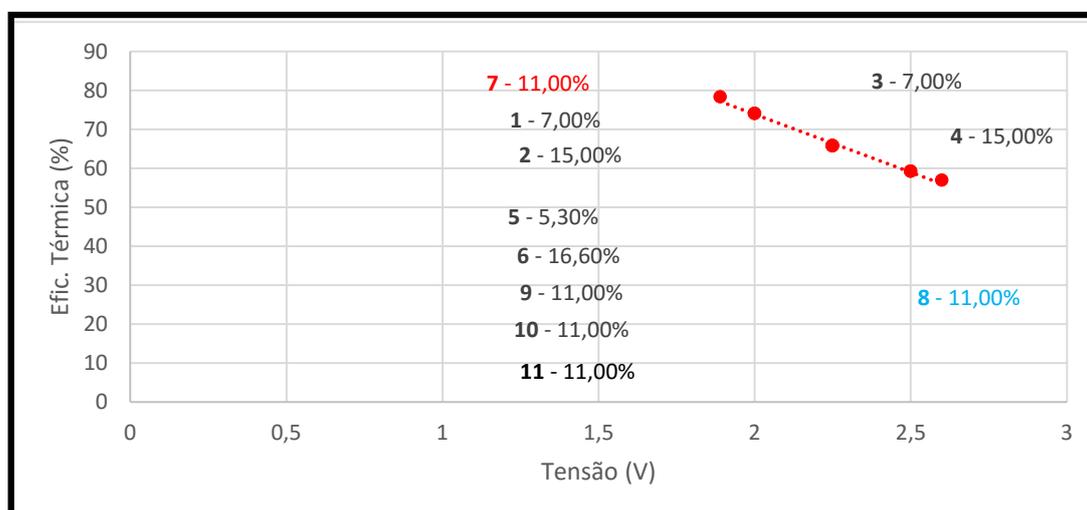


Figura 39: Eficiência Térmica para o primeiro planejamento.

A tensão termoneutra é a tensão mínima real (1,48V) que tem de ser aplicada para a célula produzir. A partir desta tensão, a eletrólise é exotérmica. A tensão termoneutra inclui, naturalmente, os sobretensões dos eletrodos, que são apenas fracamente dependentes da temperatura (ZENG, K. e ZHANG, 2010). O maior valor da eficiência térmica (78,31%) foi obtido no Exp. 7 (1,89 V e 11,00% de KOH), conforme o que foi observado para a eficiência farádica.

Este comportamento pode ser explicado com base na tensão elétrica consumida. Com o aumento da tensão aplicada, de 1,89 a 2,50 V, um consumo maior de energia elétrica é observado, o que provoca uma diminuição da eficiência térmica e farádica. A causa envolve os fenômenos tais como: as sobretensões envolvidas no processo que dificulta o funcionamento da célula, a resistência causada pela membrana na passagem dos íons contribuindo para a diminuição do transporte entre os polos, a resistência elétrica, a formação de bolhas. Todos esses fatores alteram na quantidade de energia que será fornecida e isso diminui a eficiência.

A variação das eficiências farádica e térmica para o segundo planejamento em função da tensão aplicada é representada nas Figura 40 e Figura 41.

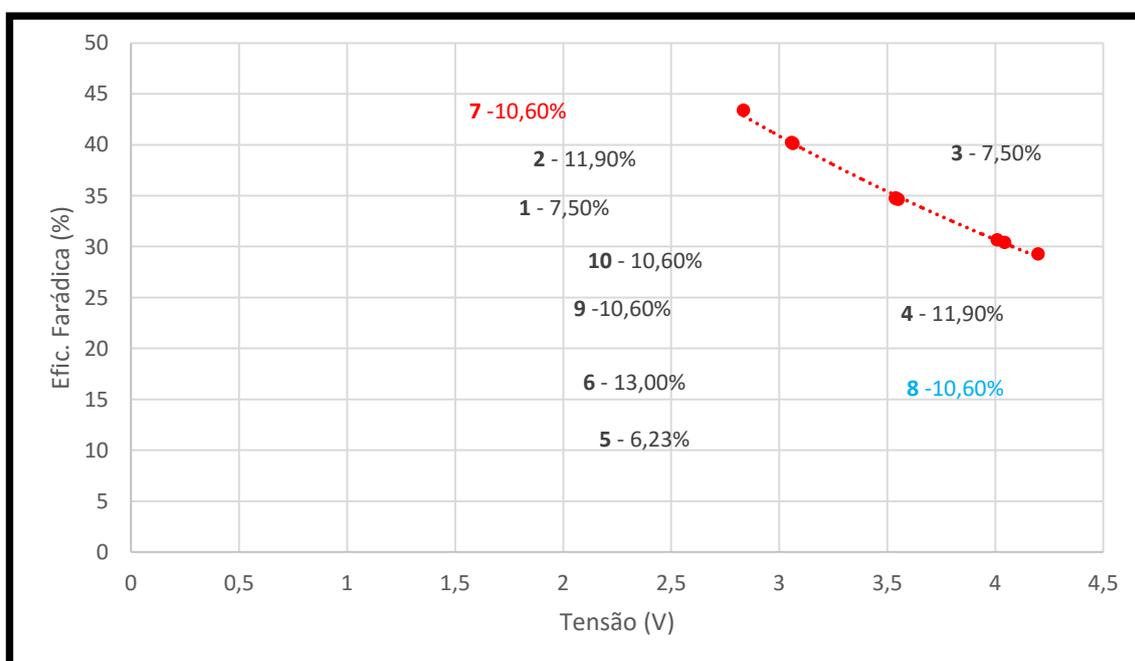


Figura 40: Eficiência Farádica para o segundo planejamento.

A eficiência farádica (Figura 40) para o segundo planejamento teve destaque novamente no experimento 7, com um valor calculado de 43,38% nas seguintes condições: 10,60% de KOH e 2,79 V. A Figura 41 apresenta a importância do efeito da temperatura. O aumento da temperatura provoca uma diminuição da eficiência farádica.

A temperatura é um fator determinante, na qual auxilia na reação eletrolítica que desta maneira pode diminuir a quantidade de energia que será fornecida ao processo. Em um intervalo de 20 min foi realizado a leitura do comportamento da temperatura em cada experimento realizado (Figura 42). Como pode-se observar para este segundo planejamento a temperatura variou numa faixa de 25 a 33°C.

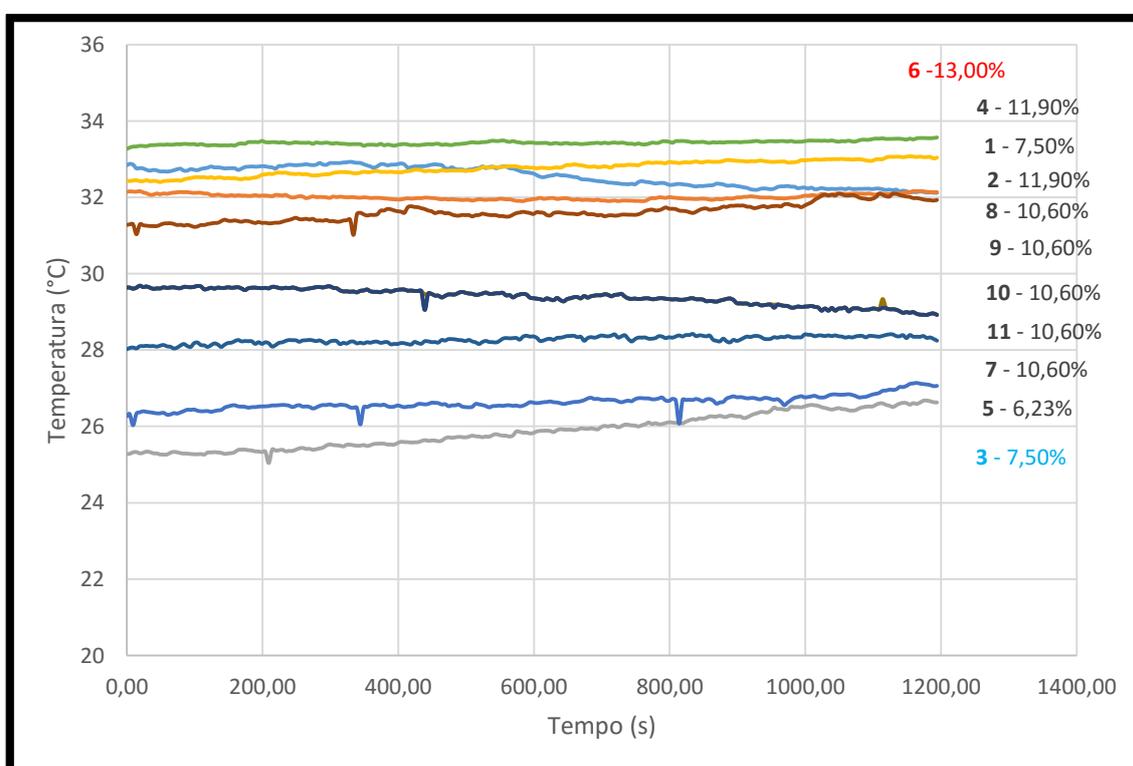


Figura 41: Influência da temperatura no tempo para o segundo planejamento.

O experimento 6 que atuou com a maior concentração usada neste planejamento (13,00%), apresentou uma temperatura de 33,43 °C, comprovando a influência da concentração com a temperatura. Segundo van't Hoff, que considera as atividades químicas de cada reagente envolvido no início da reação, a tensão alcança seu valor necessário para começar a eletrólise. A medida que passa o tempo de reação, a tensão (V) aumenta

ligeiramente e a concentração ao longo da camada limite é distribuída de forma decrescente. Dessa maneira, a quantidade maior de energia que passa pela célula, acarreta uma diminuição das sobretensões.

O aumento da temperatura irá ressaltar numa diminuição da sobretensão com a mesma densidade de corrente (KINOSHITA, 1992). Esse fato favorece a velocidade da reação. A Figura 42 ilustra a influência da temperatura com a tensão (V) aplicada.

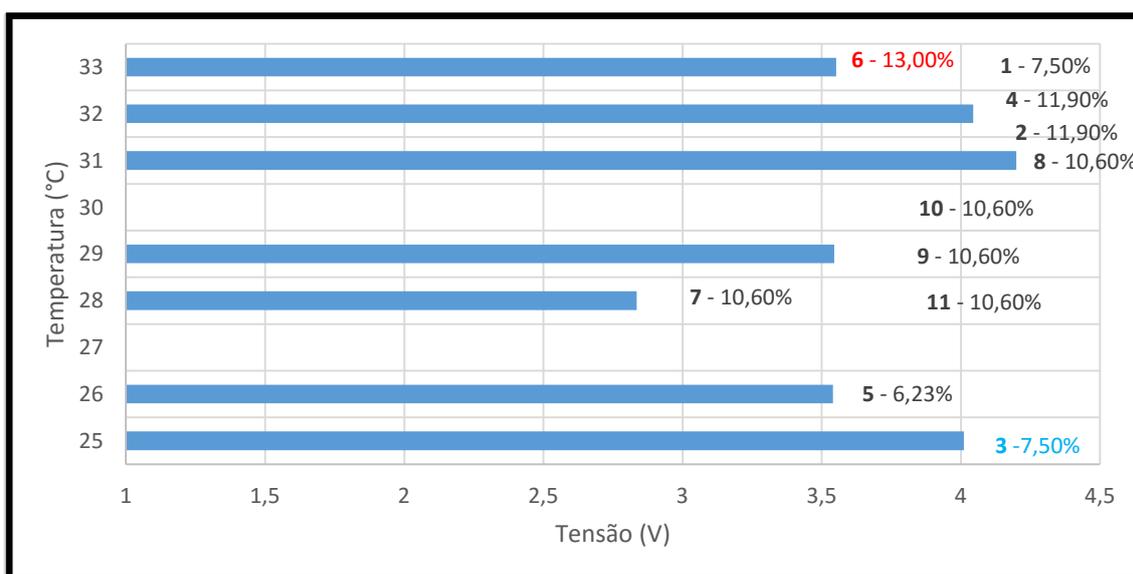


Figura 42: Influência da temperatura com a tensão no segundo planejamento.

Na Figura 42 pode-se observar que, no experimento 6, assim como apresentado na Figura 39, a temperatura atingiu cerca de 33,43°C na concentração máxima usada para este planejamento (13,00%). No experimento 3 (7,50% e 4,00 V), a temperatura ficou em 25,88°C, próxima da temperatura ambiente.

A presença da membrana alterou significativamente o equilíbrio do sistema, dificultando a transferência dos íons na passagem de corrente ânodo/cátodo, aumentando a tensão que deve ser aplicada.

A eficiência térmica para o segundo planejamento está apresentada na Figura 43.

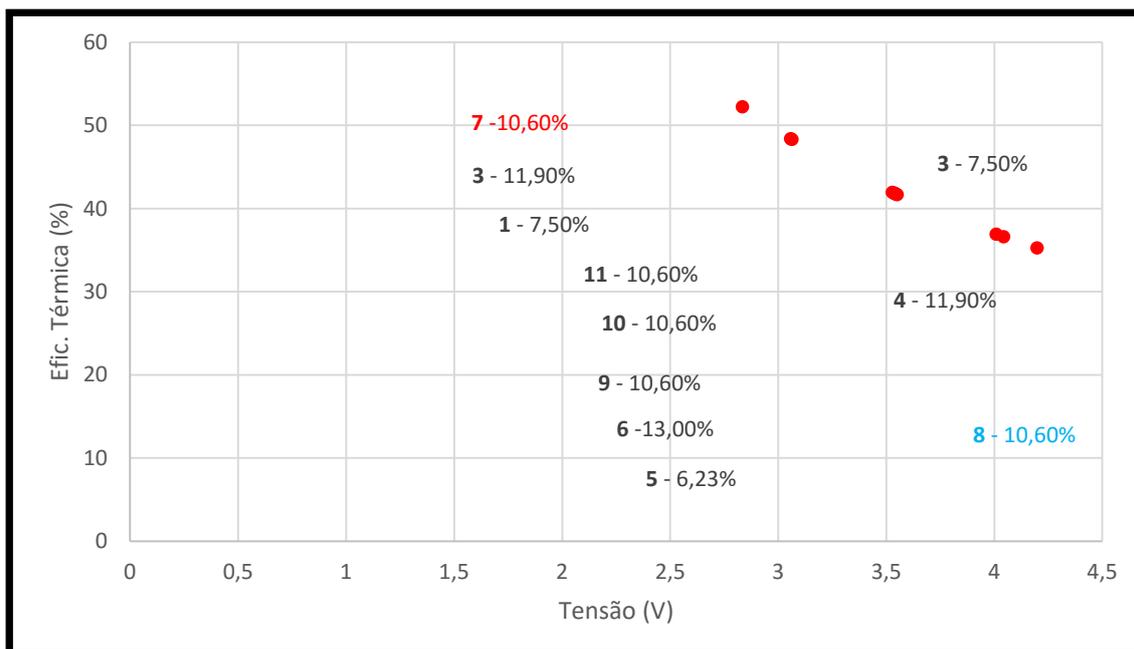


Figura 43: Eficiência Térmica para o segundo planejamento.

A eficiência térmica (Figura 43) de 53,19% no experimento 7 (10,60% e 2,79V) teve o seu maior valor, confirmando a relação entre a tensão teórica e a tensão real aplicada na célula eletrolítica.

Analisando todos os experimentos realizados tanto no primeiro planejamento quanto no segundo representados na Tabela 5, podemos comparar os resultados.

	Energia (Wh/m <sup>3</sup> )	Potência (W)	Efic. Farádica (%)	Efic. Térmica (%)	Fluxo (L/h)
<b>Primeiro</b>	8 – (11,00/2,6V)	4 – (15,00%/2,5V)	7 – (11,00%/1,89V)	7 – (11,00%/1,89V)	4 – (15,00%/2,5V)
<b>Planejamento</b>	<b>278,78</b>	<b>0,1836</b>	<b>65,08</b>	<b>78,31</b>	<b>0,685</b>
<b>Segundo</b>	5 – (6,23%/3,5V)	8 – (10,60%/4,2V)	7 – (11,00%/1,89V)	7 – (11,00%/1,89V)	8 – (10,60%/4,2V)
<b>Planejamento</b>	<b>764,29</b>	<b>0,3036</b>	<b>43,38</b>	<b>52,20</b>	<b>0,549</b>

Tabela 5: Análise dos melhores resultados.

Comparando os dois planejamentos, a quantidade de energia fornecida em Wh/m<sup>3</sup> é notavelmente maior (63,52% a mais) no segundo planejamento do

que no primeiro. Esse fato pode ser explicado pela diferença de concentração em porcentagem de massa de KOH, cerca de 43,36% mais concentrado no primeiro que no segundo, mesmo aplicando uma tensão mais baixa (2,6 V). Dessa forma, isto comprova que o meio condutivo mais concentrado favoreceu a reação eletroquímica.

A potência, como já foi dito anteriormente, é uma relação direta entre a tensão aplicada e a corrente. Conseqüentemente, o segundo planejamento teve destaque (Exp. 8), por ter a maior tensão aplicada (4,2 V), valor que fez com que a potência atingisse um máximo de 0,3036 W por célula unitária.

Em relação às eficiências da célula eletrolítica, pode-se dizer que é uma relação inversa à tensão aplicada, ou seja, quanto maior a tensão, menor será sua eficiência, considerando que a eficiência do processo corresponde à quantidade de energia usada pela célula no experimento. Por esse motivo em ambos os planejamentos para as duas eficiências analisadas, farádica e térmica, teve-se seus resultados ótimos quando aplicadas tensões menores. Mas ainda, pode-se dizer que o primeiro planejamento atingiu valores mais próximos da realidade atual, entre 70 e 85%

Em relação à produção de hidrogênio, o valor destaque para o fluxo de gás H<sub>2</sub> produzido pela célula unitária formada por eletrodos de espuma de níquel foi de 0,685 L/h usando 15,0% de KOH e 2,5 V.

Considera-se, então, que o primeiro planejamento é o mais indicado para uma produção em larga escala, sabendo que há a necessidade de alguns ajustes, como a troca da membrana, por exemplo. Com uma concentração de 16,6% e aplicando uma tensão de 2,6V, resultado obtido pelo teste de otimização realizado pelo software MINITAB, o reator gera cerca de 0,841 L/h de hidrogênio, o maior valor obtido nesta pesquisa.

A membrana utilizada neste trabalho apresentou alguns efeitos negativos, criando, em particular, uma alta resistência elétrica. Portanto, foi elaborado experimentos com e sem a presença da membrana. Os experimentos foram realizados nas condições ótimas correspondentes às do primeiro planejamento. Como os resultados do segundo planejamento foram piores, não foi testado a célula sem a membrana neste caso. A Figura 44 apresenta estes resultados.

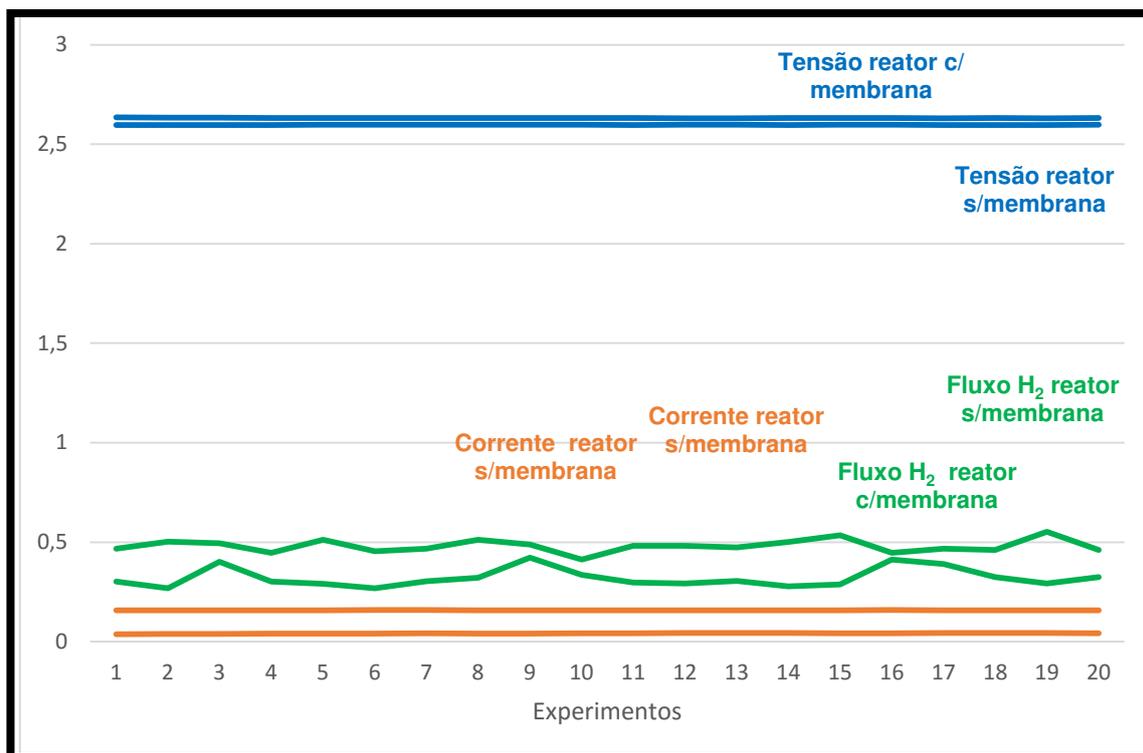


Figura 44: Teste reator com e sem membrana separadora de gases.

Como pode ser analisado na Figura 44, o reator sem membrana tem um funcionamento melhor, considerando o fluxo de produção de hidrogênio em L/h, aplicando a mesma tensão em torno de 2,60 V. A corrente para um reator sem membrana também foi favorável, considerando que houve aumento de 0,042 A (com membrana) para 0,158 A (sem membrana) em média, comprovando a resistência causada pelo uso da membrana que pode ser considerada grossa, e conseqüentemente dificulta a passagem dos íons e a produção efetiva de hidrogênio.

### 4.3 Teste com os Painéis Fotovoltaicos

O eletrolisador tem uma potência de aproximadamente de 5.000 W. Os quatro painéis fotovoltaicos foram instalados em cima do LABFREN, com área total de 6 m<sup>2</sup>, fornecendo cerca de 900 Wp de potência instalada, com base nos dados elétricos informados e na radiação do local (latitude: 7,22°S, longitude: 35,9152°O). Os painéis são de silício policristalino e foram instalados com uma inclinação de 8°. A radiação emitida sobre os painéis (módulos) é de

13.737 kWh. A potência instalada (4 painéis) é suficiente para atender à necessidade energética do eletrolisador utilizado nesta pesquisa, considerando que o reator operou com uma única célula eletrolítica. Assim, a energia que o sol emite é suficiente para atender esta demanda, evitando a emissão de 344 kg de CO<sub>2</sub> por ano. A Figura 45 apresenta a radiação captada na área escolhida num período de um ano. Os dados (irradiação global, difusa e inclinada) são oriundos do Atlas Solarimétrico do Brasil, fornecido pelo Centro de Pesquisa de Energia Elétrica – CEPEL/Eletróbrás.

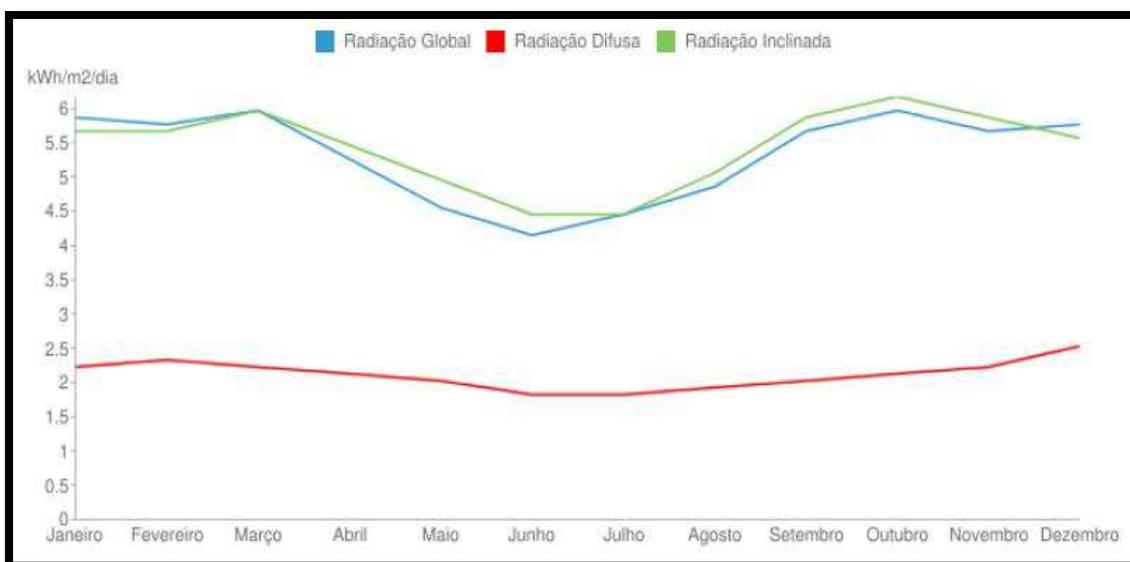


Figura 45: Dados de irradiação.

A radiação solar global incidente num plano horizontal que representa a quantidade total de energia, composta de raios diretos do sol e a radiação inclinada ou refletida que é a radiação emitida pelas superfícies adjacentes terrestres ou qualquer outro obstáculo, ambas acompanham o mesmo trajeto tendo um máximo de energia emitida de 6 kW/m<sup>2</sup>/dia e um mínimo no mês de junho em torno de 4,2 kWh/m<sup>2</sup>/dia. A radiação difusa que é composta de raios espalhados pela atmosfera terrestre e refletidos pelas nuvens, é mais baixa em relação as anteriores, em torno de 2,4 kW/m<sup>2</sup>/dia. Mesmo assim, esta energia é suficiente para alimentar o reator usado na pesquisa.

Este trabalho avaliou as medidas horárias da radiação difusa em superfícies inclinadas a 7,22° para o sul (latitude) e 35,9152° para o oeste (longitude) como citado anteriormente, nas condições climáticas da cidade de

Campina Grande, PB. O gráfico da Figura 46 analisa o comportamento da radiação nesta localidade em um período de 10 horas (medido entre 7h00 e 17h00), horário de maior atuação do sol. Para a realização deste teste, dois painéis foram ligados em paralelo. A potência dos painéis é determinada usando uma resistência de 200  $\Omega$  como carga.

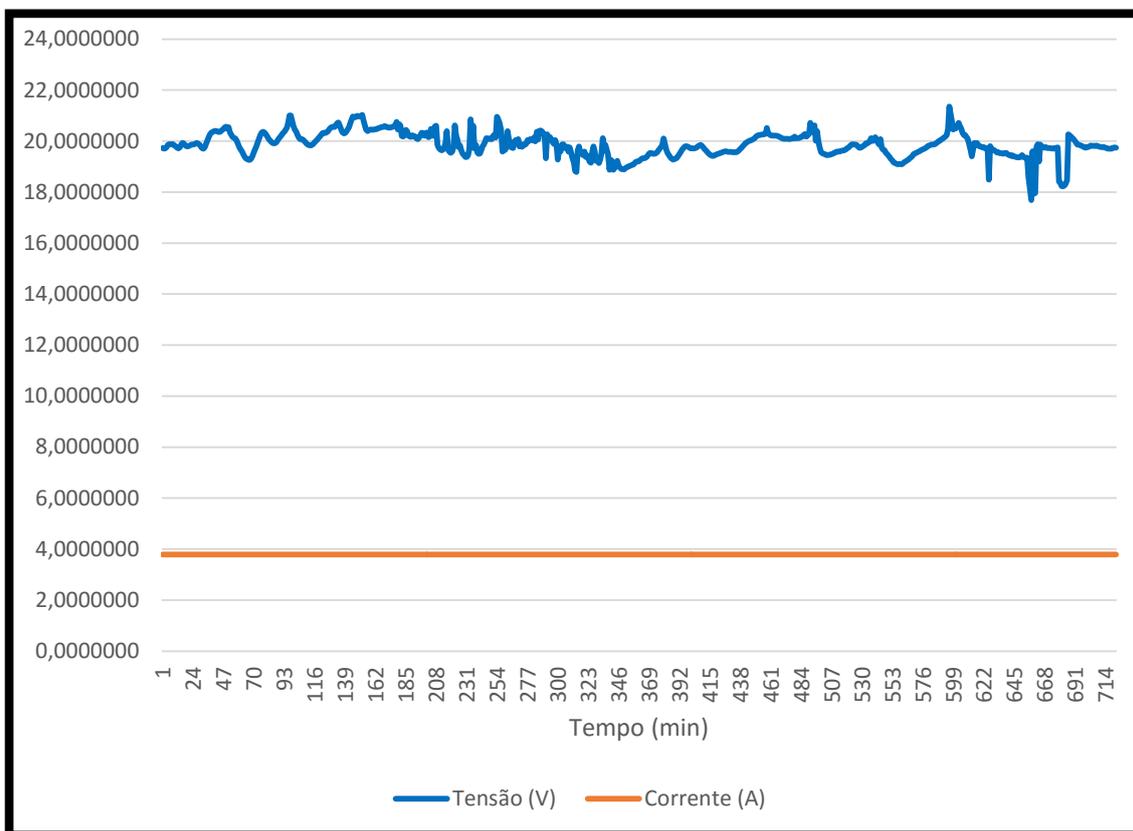


Figura 46: Comportamento da radiação solar

A Figura 46 mostra que os valores da tensão nos painéis não são constantes, mas permanecem num intervalo de 19,00 a 21,00 V. O comportamento da corrente é melhor visualizado na Figura 47.

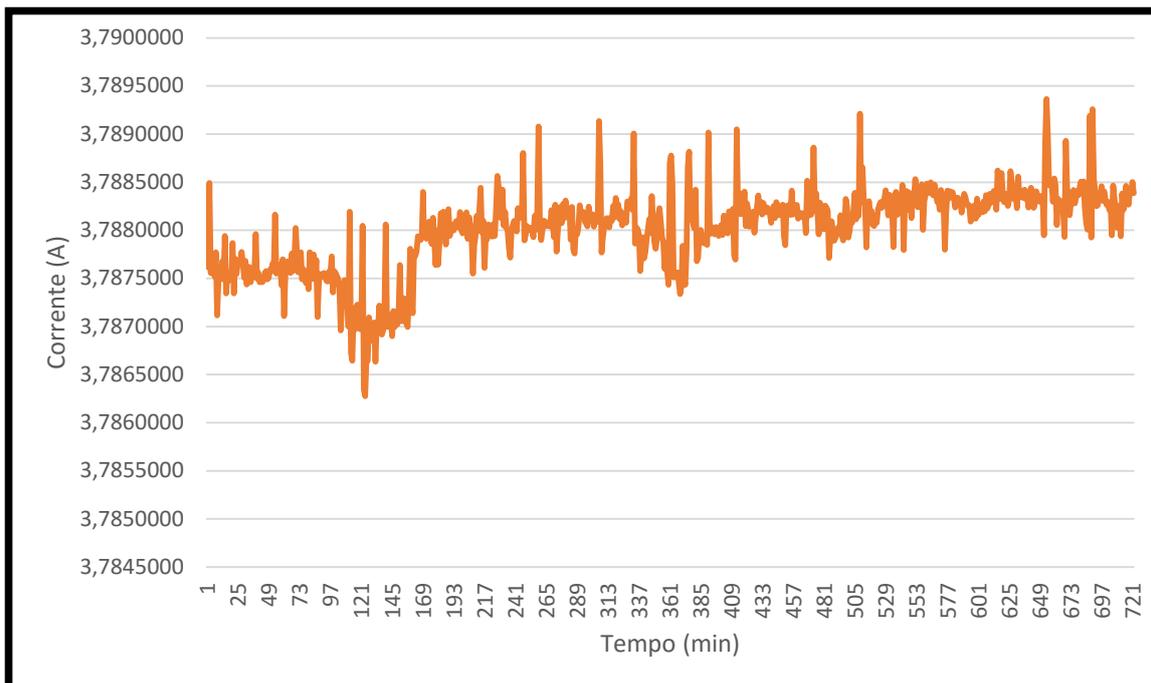


Figura 47: Comportamento da corrente.

A corrente lida foi, em média, de 3,78 A, provando a eficiência da energia gerada pelos painéis. A pequena variação da corrente mostra que essa energia solar fotovoltaica é intermitente, mas, neste caso, níveis altos e constantes de energia foram alcançados. Um sistema solar deste tipo pode ser usado para alimentar o eletrolisador como uma fonte segura e renovável de energia elétrica.

Os painéis foram instalados de acordo com o planejamento e para atender a energia necessária para alimentar o eletrolisador. Estes foram ligados em paralelo, o que permite obter-se uma corrente resultante correspondente à soma de todos os valores de corrente de cada célula fotovoltaica. Mas, esse arranjo pode ser variado de acordo com a demanda de energia que será usada. A Figura 48 mostra o esquema que corresponde à uma instalação de painéis ligados em paralelo.

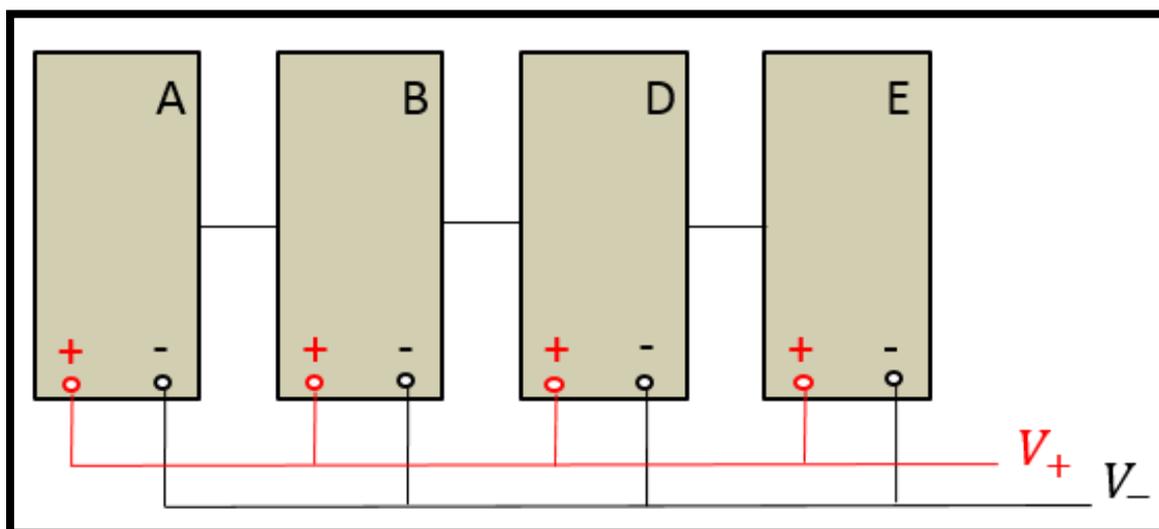


Figura 48: Instalação atual dos painéis FV.

Mas, os painéis podem ser ligados em série ou de forma mista em função da necessidade.

Podendo também realizar a montagem de um banco de baterias para armazenamento desta energia e torná-la estável e constante mesmo em momentos que a quantidade de raios não seja suficiente para alimentar o eletrolisador, tornando uma fonte mais confiável de energia.

## 5 CONCLUSÃO

Todos os fatores são importantes e determinantes para encontrar as melhores condições de funcionamento do reator eletrolítico estudado nesta presente pesquisa.

O desenvolvimento de dois planejamentos estatísticos (Planejamento Composto Central) elaborados a partir de um software MINITAB, ajudou a identificar e relacionar o comportamento do reator eletrolítico com diferentes níveis de concentrações e de tensão. A aplicação de tensões relativamente elevadas (acima de 3 V) não permitiu atingir uma produção de hidrogênio em fluxos significativos.

O fator tensão aplicado se mostrou o fator preponderante do processo. A concentração é um parâmetro importante, pois auxilia e acelera o processo junto à temperatura. O parâmetro usado como resposta foi o fluxo de hidrogênio, por esse motivo deve-se focar neste ponto e tentar adequá-lo ao procedimento mais indicado.

O melhor resultado obtido foi usando uma concentração de 16,6% em porcentagem em massa de KOH e uma tensão aplicada de 2,6 V. Nestas condições, o fluxo de H<sub>2</sub> produzido foi de 0,841 L/h.

O elemento que contribui para a baixa produção de H<sub>2</sub>, quando comparado com a literatura, é a membrana separadora de gases. Essa membrana apresentou uma alta resistência elétrica, prejudicando o funcionamento efetivo do reator necessitando a aplicação de altas tensões que resultaram em baixas correntes. O teste realizado sem membrana permitiu verificar a necessidade de procurar uma membrana mais eficiente.

O uso da energia renovável através dos painéis fotovoltaicos solares é uma alternativa viável, considerando que o reator necessita de pouca energia para operar.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**ABOUATALLAH, R. M; KIRK, D. W; THORPE, S. J; GRAYDON, J. W.** Reactivation of nickel cathodes by dissolved vanadium species during hydrogen evolution in alkaline media. *Electrochim. Acta*, 47, pp. 613-621, 2001.

**ANEEL**, Atlas de Energia Elétrica no Brasil, 2001. Disponível em: [www.aneel.gov.br](http://www.aneel.gov.br)

**AIE** – Agência Internacional de Energia, 2013. Disponível em: <http://www.iea.org/>

**ALMEIDA, A. T.** Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Hidrogênio como combustível, 2005. Disponível em <http://www.eq.uc.pt/inovar/hidrogenio.pdf>. Acesso em 20/07/2013;

**APPLEBY, A.J e FOULKES, F.R.**, Fuel Cell Handbook, Krieger Publishing Company Malabar, Flórida. 1993.

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

**BIG** (Banco de Informação de Geração). Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>

**BOX, G. E. P; HUNTER, J. S; HUNTER, W. G.** Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery, 2nd Edition. Danvers: John Wiley Professional (Wiley Series in Probability and Statistics), 2005.

**BOCKRIS; J. O. M; CONWAY, B. E; YEARGER, E. WHITE, R. E.** Hydrogen Economy; in *Comprehensive Treatise Electrochemistry*; Vol. 3; pág.520-; Plenum Press Editora; New York; 1981.

**BOCKRIS; J. O.** The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment. *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, pp. 731–740, 2002.

**BRAMMER, J. G; LAUER, M; BRIDGWATER, A. V.** Opportunities for biomass-derived “bio-oil” in European heat and power markets. *Energy Policy*, Volume 34, Pages: 2871–2880, 2006.

**BELMONT, C; GIRAULT, H.** Coplanar interdigitated band electrodes for synthesis Part I: Ohmic loss evaluation. *J. Appl. Electrochem.*, 24, pp. 475-480, 1994.

**BIRD, R. B; STEWART, W. E; LIGHTFOOT, P. T.** Transport phenomena (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 2007.

**CCEE** (Câmara de Comercialização de Energia Elétrica), 2015. Disponível em: [http://www.ccee.org.br/portal/faces/pages\\_publico/inicio?\\_afzLoop=158476174488693#%40%3F\\_afzLoop%3D158476174488693%26\\_adf.ctrlstate%3D6w1xf1uso\\_45](http://www.ccee.org.br/portal/faces/pages_publico/inicio?_afzLoop=158476174488693#%40%3F_afzLoop%3D158476174488693%26_adf.ctrlstate%3D6w1xf1uso_45)

**CDIAC** (Carcon Dioxide Information Analysis Center), 2013. Disponível em: <http://cdiac.ornl.gov/>

**CENEH** – Centro Nacional de Referência de Energia em Hidrogênio. Apresentação sobre a experiência da UNICAMP e do Brasil em Tecnologia do Hidrogênio, p. 2-5, Campinas, SP, 2004. Disponível em: <http://www.eco-web.com/reg/04740.html>

**Cemig** (Companhia Elétrica de Minas Gerais). BH, Brasil, 2007. Disponível em: [http://www.cemig.com.br/ptbr/A\\_Cemig\\_e\\_o\\_Futuro/inovacao/Alternativas\\_Enegeticas/Documents/RevistR\\_PeD\\_2007\\_Versao\\_2009.pdf](http://www.cemig.com.br/ptbr/A_Cemig_e_o_Futuro/inovacao/Alternativas_Enegeticas/Documents/RevistR_PeD_2007_Versao_2009.pdf). Acesso em 23/07/14.

**COEURET F.** Introducción a la Ingeniería Electroquímica, Ed. Reverté, Barcelona, 1992.

**COLLEGE OF DESERT.** Hydrogen Properties – Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies, Module 1, Revision 0, p. 15-35, 2001.

**CHOQUETTE, Y; MENARD, H; BROSSARD, L.** Electrocatalytic performance of composite coated electrode for alkaline water electrolysis. Int. J. Hydrogen Energy, 15, pp 21-26, 1990.

**CZUPPON, T. A; KNEZ, S. A; NEWSOME, D. S.** Enciclopédia Othmer da tecnologia química. New York: Wiley p. 884, 1996.

**DEFAY, R; PRIGOGINE, I.** Surface tension and adsorption (1st ed) Longmans, Londres, 1966.

**DYER, C. K.** Improved nickel anodes for industrial water electrolyzers. J. Electrochem. Soc., 132, pp. 64-67, 1985.

**DUPONT, J; FONSECA, G. S; UMPIERRE, A. P; FICHTNER, P. F. P;** Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: recycable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. J. Am. Chem. Soc., 2002.

**ELETRORBRAS** (Centrais Elétricas Brasileiras S.A.). Disponível em: <http://www.eletrorbras.com/elb/data/Pages/LUMIS293E16C4PTBRIE.htm>

**FRENCH, A. P.** Newtonian Mechanics (The M.I.T. Introductory Physics Series). 1st ed. [S.l.]: W. W. Norton & Company Inc., New York, 1970.

**GRIGORIEV, S. A.; POREMBSKY, V. I.; FATEEV, V. N.** Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, p. 171-175, 2006.

**HAILE; S. M.** Materials for fuel cells; Materials Today; Vol. 6; nº 3; Pág.24-29; 2003.

**HALLIDAY, D., RESNICK, R., KRANE, K.S.** Física 1. 4ª ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1992.

**HWANG, J. J.; CHANG, W. R.; WENG, F. B.; SU, A.; CHEN, C. K.** Development of a small vehicular PEM fuel cell system. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 3801-3807, 2008.

**JONES, S. F.; EVANS, G. M.; GALVIN, K. P.** Bubble nucleation from gas cavities – a review. Adv. Colloid Interf., 80, p. 27-50, 1999.

**KIM, S; KORATKAR, N; KARABACAK, T; LU, M.** Water electrolysis activated by Ru nanorod array electrodes. Appl. Phys. Lett., 88, 2631061-3, 2006.

**KINOSHITA, K.** Electrochemical oxygen technology. (1st ed.) John Wiley & Sons, New York, 1992.

**KIUCHI, D; MATSUSHIMA, H; FUKUNAKA, Y; KURIBAYASHI, K.** Ohmic resistance measurement of bubble froth layer in water electrolysis under microgravity. J. Electrochem. Soc., 153, pp. E138-E143, 2006.

**LEROY, R. L.** Industrial water electrolysis – present and future. Int. J. Hydrogen Energy, 8, pp. 401-417, 1983.

**MATSUSHIMA, H; NISHIDA, T; KONISHI, Y; FUKUNAKA, Y; ITO, Y; KURIBAYASHI, K.** Water electrolysis under microgravity – Part 1. Experimental technique. Electrochim. Acta, 48, pp. 4119-4125, 2003.

**MÉMENTO DE L'HYDROGÈNE.** Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible, 2013. Disponível em: [http://www.afhypac.org/images/documents/fiche\\_3.2.1\\_electrolyse\\_de\\_l\\_eau\\_r\\_ev.\\_mai\\_2013\\_th.a.pdf](http://www.afhypac.org/images/documents/fiche_3.2.1_electrolyse_de_l_eau_r_ev._mai_2013_th.a.pdf) .Acesso em: 06/05/2015.

**MME** (Ministério de Minas e Energia). Balanço Energético Nacional – Brasil, 2013.

**MME** (Ministério de Minas e Energia). Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis, Brasil, 2013.

**MDIC** (Ministério da Indústria e Comércio Exterior), 2005. Disponível em: <http://www.mdic.gov.br/sitio/>. Acesso em: 14/06/2014.

**NEWMAN, J. S.** Electrochemical systems Prentice Hall, New Jersey, 1991.

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

**PETROBRAS** - Produção total em refinarias no Brasil, 2004.

**PICKETT, D. J.** Electrochemical reactor design (2nd ed.) Elsevier, Amsterdam, 1979.

**PROINFA** (Programa de Incentivo às Fontes Renováveis de Energia Elétrica). Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/proinfa/>

**RAMACHANDRAN, R; MENON, R. K.** An overview of industrial uses of hydrogen. Int. J. Hydrogen Energy, 23, pp. 593-598, 1998.

**RIEGER, P. H.** Electrochemistry (1st ed.). Prentice-Hall, New Jersey, 1987.

**SANTOS, F. M. S. M; SANTOS, F. A. C. M.** O Combustível “Hidrogênio”, Revista do ISPV, nº35, 2005.

**SCHRODER, U; WADHAWAN, J. D; COMPTON, R. G; MARKEN, F; SUAREZ, P. A. Z; CONSORTI, C. S; SOUZA, R. F; DUPONT, J.** Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6- (S)-dimethylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids; New J. Chem., Vol. 24; Pág.1009-1015, 2000.

**SERVICE; R.F.;** Shrinking Fuel Cells Promise Power in Your Pocket; Science; 5571; p.1222-1224, 2002.

**Seeg** (Sistema de Estimativas de Emissão de Gases de Efeito Estufa), 2013. Disponível em: <http://seeg.eco.br/>

**SOUSA, A. B.;** Estudo de um eletrolisador bipolar alcalino visando a produção de H<sub>2</sub>. Tese, UFCG, 2013.

**SUSAN; M. A. B. H; NODA, A; MITSUSHIMA, S; WATANABE, M.** Brønsted acid–base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors; *Chemical Communication*; Vol. 8; Pág.938-939, 2003.

**SUZUKI, Y.** Em hidrogênio como gás combustível. *Int. J. Hydrogen Energy*, 7, pp. 227-230, 1982.

**TRASATTI, S.** Work function, electronegativity and electrochemical behaviour of metals: 2. Potentials of zero charge and electrochemical work functions. *J. Electroanal. Chem.*, 33, p. 351, 1971.

**VEZIROGLU, T. N.** Vinte anos do movimento de hidrogênio: 1974-1994. *Int. J. Hydrogen Energy*, 20, pp 1-7,1995.

**VISWANATH, R. P.** A patent for generation of electrolytic hydrogen by a cost effective and cheaper route. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, pp. 1191-1194, 2004.

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

**WOLYNEC, S.** *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*; EduSP, SP, p. 38-42, 2003.

**XIAO; L; JOHSON; K. E.** Electrochemistry of 1-butyl-3-methyl-1H-imidazoliumtetrafluoroborate ionic liquid; *J. Electrochem. Soc.*; Vol. 150; nº 6; Pág.E307-E311, 2003.

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