



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA EM DESSALINIZAÇÃO**

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO USO DE ELETRODOS
POROSOS DE NÍQUEL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO
ELETROLÍTICO**

DEYDEBY ILLAN DOS SANTOS PEREIRA

Orientador: Prof. Kepler B. França (Ph. D)

**CAMPINA GRANDE – PB
SETEMBRO DE 2019**

DEYDEBY ILLAN DOS SANTOS PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO USO DE ELETRODOS
POROSOS DE NÍQUEL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO
ELETROLÍTICO**

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

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos.

Linha de Pesquisa: Recursos Regionais e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Kepler B. França (Ph. D).

**CAMPINA GRANDE – PB
SETEMBRO DE 2019**

P436d

Pereira, Deydeby Illan dos Santos.

Desenvolvimento e avaliação do uso de eletrodos porosos de níquel para a produção de hidrogênio eletrolítico / Deydeby Illan dos Santos Pereira. – Campina Grande, 2019.

131 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Prof. Dr. Kepler B. França".

Referências.

1. Hidrogênio. 2. Eletrodo Poroso. 3. Eletrólise. I. França, Kepler B. II. Título.

CDU 661.96(043)

DEYDEBY ILLAN DOS SANTOS PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO USO DE ELETRODOS
POROSOS DE NÍQUEL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO
ELETROLÍTICO**

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

EXAMINADORES



Prof. Kepler B. França (Ph. D) – UAEQ/CCT/UFCG
Orientador



Prof. Dr. Hervé Michel Laborde – UAEQ/CCT/UFCG
Examinador



Prof. Dra. Shirley Waleska Cavalcante Araújo – UAEQ/CCT/UFCG
Examinador



Prof. Dr. Vimário Simões Silva – UAEQ/CCT/UFCG
Examinador



Dr. Antônio Carlos Sales Vasconcelos – UAEQ/CCT/UFCG
Examinador

CAMPINA GRANDE/PB, 25 DE SETEMBRO DE 2019

DEDICO este trabalho especialmente a minha família por ser meu refúgio de carinho, amor e companheirismo de todos os dias.

Agradeço,

Ao Grande Arquiteto do Universo por sempre estar no comando da minha vida; por me guiar e fortalecer nos momentos difíceis, por ser fiel e não me desamparar. Toda honra e toda glória a Deus!

Aos meus queridos pais, Maria da Penha e José Pereira, por me darem além do exemplo de vida, do amor e do carinho, o incentivo para realizar mais esta conquista na minha vida.

A minha querida esposa, Maria Aparecida, por esta comigo desde o começo, compreender todos os momentos de dedicação e dar apoio as minhas realizações.

A minha família pelo apoio e estarem sempre torcendo pelo meu sucesso.

Ao meu orientador Kepler Borges França pela orientação, amizade, confiança, ensinamentos, paciência e oportunidade de desenvolver este trabalho no Laboratório de Referência em Dessalinização – LABDES.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) que contribuíram ao longo desses últimos anos na construção e desenvolvimento do meu conhecimento. Também agradeço aos funcionários da UFCG pela presteza e atendimento quando foi necessário.

Aos amigos de sempre e também aos que fiz durante este momento, em especial os amigos do LABDES. Meu sincero obrigado pela contribuição valiosa de cada um.

Agradeço ao povo brasileiro, responsável direto pelo financiamento da minha educação. Que Deus abençoe o Brasil, o seu povo!

Por fim, agradeço a todos que passaram na minha vida e deixaram contribuição para que este momento de realização e felicidade fosse alcançado.

“Não sou nem otimista, nem pessimista. Os otimistas são ingênuos, e os pessimistas amargos. Sou um realista esperançoso. Sou um homem da esperança. Sei que é para um futuro muito longínquo. Sonho com o dia em que o sol de Deus vai espalhar justiça pelo mundo todo.”

Ariano Suassuna

RESUMO

As fontes não renováveis, sobretudo as de origem fóssil, compõem a maior parte da matriz energética mundial, fato que vem provocando ao meio ambiente sérios desgastes cada vez mais visíveis. Como solução, as fontes renováveis de energia ganharam notoriedade e desprendem atualmente esforços e elevados investimentos para ocuparem maior espaço na oferta de energia. O H₂ apresenta-se como um grande vetor energético limpo e renovável. Por isso, pesquisas devem ser desenvolvidas para torna-lo, de fato, uma realidade energética. É neste sentido que este trabalho teve como objetivo desenvolver um sistema eletrolítico, composto com eletrodos porosos de níquel, visando estudar o desempenho e o balanço econômico para a produção de H₂ sob diferentes potenciais elétricos e concentrações de solução eletrolítica. Com isso, foi avaliado o comportamento técnico do sistema eletrolítico na produção de H₂ e identificados/interpretados os fenômenos eletroquímicos que ocorreram na eletrólise alcalina com o eletrodo poroso de níquel. Também foram realizadas análise morfológica do eletrodo estudado e análise econômica do hidrogênio produzido pelo sistema desenvolvido. O sistema composto por eletrodos porosos de níquel teve melhor desempenho funcionando com soluções eletrolíticas de KOH de baixas concentrações e potencial de 4,0 V. Nessas condições o fluxo médio de H₂ produzido pelo sistema foi igual a 5,48 N.L/h para uma potência de 24,64 W e eficiências farádica, térmica e termodinâmica iguais a 61,5%; 74,0% e 78,7%, respectivamente. Estatisticamente, observou-se que apenas o potencial aplicado ao sistema eletrolítico desenvolvido tem efeito significativo na produção de H₂. O sistema eletrolítico desenvolvido neste estudo consumiu 3,94 kWh para produzir 1,0 m³ de H₂. Teve custo total de investimento igual a US\$ 80,13. O custo da fonte de energia hidrogênio variou entre 0,79 – 0,15 US\$/kWh utilizando fontes renováveis (hidráulica; solar e eólica) e para um período de operação de 4380,0 h/ano ao longo de dez anos de amortização. Os resultados demonstraram que a utilização de eletricidade renovável apresenta-se como um ponto importante para diminuir os custos do H₂ e também para integrar grandes quantidades de energia renovável variável na matriz energética global, corroborando com a literatura. Os resultados também comprovam a ótima eficiência obtida com o uso dos eletrodos porosos de níquel na eletrólise.

Palavras-chaves: Hidrogênio; Eletrodo poroso; Eletrólise.

ABSTRACT

Non-renewable sources, especially those of fossil origin, make up the bulk of the world's energy matrix, a fact that has been causing serious environmental damage to the environment. As a solution, renewable energy sources have gained notoriety and are currently generating efforts and high investments to occupy more space in the energy supply. The H₂ presents itself as a large clean and renewable energy vector. Therefore, researches must be developed to make it, in fact, an energetic reality. It is in this sense that this work had as objective to develop an electrolytic system, composed with porous nickel electrodes, aiming to study the performance and the economic balance for the production of H₂ under different electrical potentials and concentrations of electrolytic solution. With that, the technical behavior of the electrolytic system in the production of H₂ was evaluated and were identified/interpreted is electrochemical phenomena that occurred in the alkaline electrolysis with the porous electrode of nickel. Morphological analysis of the studied electrode and economic analysis of the hydrogen produced by the developed system were also performed. The system composed of nickel porous electrodes performed better with low concentration KOH electrolyte solutions and potential of 4.0 V. Under these conditions the average H₂ flux produced by the system was equal to 5.48 NL/h for a power of 24.64 W and a faradic, thermal and thermodynamic efficiency equal to 61.5%; 74.0% and 78.7%, respectively. Statistically, it was observed that only the potential applied to the developed electrolytic system has a significant effect on H₂ production. The electrolytic system developed in this study consumed 3.94 kWh to produce 1.0 m³ H₂ and had a total investment cost of US \$ 80.13. The cost of the source the power hydrogen varied between 0.79 – 0.15 US\$/kWh using renewable sources (hydraulics, solar and wind) and for a period of operation of 4380.0 h/year over ten years of amortization. The results showed that the use of renewable electricity is an important point to reduce H₂ costs and also to integrate large amounts of variable renewable energy in the global energy matrix, corroborating with the literature. The results also prove the optimum efficiency obtained with the use of nickel porous electrodes in electrolysis.

Keywords: Hydrogen; Porous Electrodes; Electrolysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Métodos de Produção de Hidrogênio.	25
Figura 2 – Ilustração de uma célula eletrolítica para produção de H ₂	28
Figura 3 – Curvas de potencial em função da temperatura para a eletrólise da água.	32
Figura 4 - Componentes do potencial de um eletrolisador alcalino para eletrólise da água. ...	34
Figura 5 – Curva de Polarização da eletrólise da água.	38
Figura 6 – Analogia do circuito elétrico das resistências no sistema de eletrólise da água.	39
Figura 7 – Ângulo de contato no limite trifásico da bolha de gás, do eletrodo e do eletrólito.	40
Figura 8 – Processo de formação de bolhas de H ₂ em um eletrodo poroso de cobre durante eletrólise alcalina.	41
Figura 9 – Configurações unipolar (1) e bipolar (2) de um eletrolisador alcalino.	43
Figura 10 – Sistema eletrolítico, da Angstrom Advanced Inc., para planta geradora de H ₂ por eletrólise de água.	46
Figura 11 – Eletrolisadores compactos para geração de gás rico em hidrogênio.	46
Figura 12 – Diagrama Volcano da correlação entre a densidade de corrente de troca e a entalpia de adsorção do hidrogênio para diferentes metais (adaptado de TRASSATTI, 1972).	48
Figura 13 – Modelo da dupla camada formada na interface eletrodo-eletrólito (adaptada de KIAMAHALLEH, et al., 2012).	50
Figura 14 – Ilustração esquemática da dupla camada e da distribuição de potencial na superfície de eletrodo.	51
Figura 15 – Diagrama esquemático do processo de produção por injeção de gás.	59
Figura 16 – Diagrama esquemático da produção de espuma metálica usando a deposição em espuma polimérica.	61
Figura 17 – Espumas de níquel, com porosidade variada, produzidas por deposição em espuma polimérica.	62
Figura 18 – Evolução da Matriz Energética Mundial entre 1971 e 2016.	64
Figura 19 – Geração Mundial de Eletricidade no ano de 2016.	65

Figura 20 – Matrizes Energética e Elétrica do Brasil no ano de 2017.....	66
Figura 21 – Eletrodos Porosos de Níquel (EPN).....	75
Figura 22 – Separadores e Espaçadores desenvolvidos para o Eletrolisador.....	76
Figura 23 – Projeto do Sistema Eletrolítico Desenvolvido.....	78
Figura 24 – Arranjo dos componentes do Sistema Eletrolítico desenvolvido.....	79
Figura 25 – Sistema Eletrolítico composto por EPN's desenvolvido neste estudo.....	80
Figura 26 – Planejamento Composto Central com (a) $\alpha = 1$ e (b) $\alpha = \sqrt{2}$	84
Figura 27 – Pontos de vértice, pontos axiais e ponto central adotados no PCC realizado.....	86
Figura 28 – MEV da esponja porosa de níquel: (a) x50; (b) x100; (c) x200 e (d) x1500.....	92
Figura 29 – Potência do sistema eletrolítico composto por EPN em função de U e [KOH]. ..	95
Figura 30 – Fluxo de H ₂ produzido em função da potência e de [KOH].....	96
Figura 31 – Curva de Polarização do sistema eletrolítico composto por EPN.....	97
Figura 32 – Resistência elétrica do sistema eletrolítico em diferentes [KOH].	98
Figura 33 – Fluxo de H ₂ produzido em função da taxa de reação de eletrólise em diferentes [KOH].	99
Figura 34 – Eficiência Eletroquímica do sistema em diferentes potenciais e concentrações de KOH.	100
Figura 35 – Consumo de Energia (a) em função do fluxo de H ₂ produzido e (b) do potencial aplicado.	102
Figura 36 – Gráfico de Probabilidade Normal dos Resíduos para o modelo de resposta.	108
Figura 37 – Gráfico de Resíduo versus Ajuste para o modelo de resposta.	109
Figura 38 – Histograma dos Resíduos para o modelo de resposta.	109
Figura 39 – Gráfico de Resíduo versus Ordem para o modelo de resposta.	110
Figura 40 – Custo médio da geração de eletricidade por fontes renováveis no mundo em 2010-2017.....	112
Figura 41 – Custo do kWh gerado pelo H ₂ produzido com fonte hidráulica e em função do período de amortização para diferentes tempos de utilização.	114

Figura 42 – Custo do kWh gerado pelo H₂ produzido com fonte solar e em função do período de amortização para diferentes tempos de utilização..... 114

Figura 43 – Custo do kWh gerado pelo H₂ produzido com fonte eólica e em função do período de amortização para diferentes tempos de utilização..... 115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparativo das densidades de vapor e de líquido do hidrogênio e de outros combustíveis.	22
Tabela 2 – Comparativo do poder calorífico do hidrogênio e de outros combustíveis.	23
Tabela 3 – Comparativo das características de flamabilidade do hidrogênio e de outros combustíveis.	24
Tabela 4 – Métodos de produção das principais esponjas metálicas.	59
Tabela 5 – Características técnico-econômicas atuais (2017) e projetadas (2025) dos eletrolisadores alcalinos.	68
Tabela 6 – Propriedades físico-químicas da esponja porosa de níquel.	74
Tabela 7 – Conjunto de ensaios estabelecidos no PCC realizado.	86
Tabela 8 – Composição química do Eletrodo Poroso de Níquel.	93
Tabela 9 – Resultados dos aspectos técnicos do sistema eletrolítico composto por EPN.	94
Tabela 10 – Resultados dos ensaios estabelecidos no PPC realizado.	103
Tabela 11 – Análise de Superfície de Resposta para o modelo.	104
Tabela 12 – Análise de Superfície de Resposta para o modelo reduzido.	106
Tabela 13 – Custo do investimento realizado para montar o Sistema Eletrolítico composto por EPN.	111
Tabela 14 – Dados utilizados na análise econômica do H ₂ produzido no sistema eletrolítico composto por EPN.	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
DEQ	Departamento de Engenharia Química
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EDX	Espectrometria de Raios-X
EPN	Eletrodos Porosos de Níquel
IEA	Agência Internacional de Energia
GNL	Gás Natural Liquefeito
LABDES	Laboratório de Referência em Dessalinização
LABFREN	Laboratório de Fontes Renováveis de Energia
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MHD	Magnetohidrodinâmica
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
ONUBR	Nações Unidas no Brasil
PCC	Planejamento Composto Central
PCI	Poder Calorífico Inferior
PEH	Plano Externo de Helmholtz
PEM	Eletrolisador de Membrana trocadora de Prótons
PIB	Produto Interno Bruto
PIH	Plano Interno de Helmholtz
PPI	Números de Poros por Polegada Linear
PVC	Policloreto de Vinila ou Policloroeteno
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
RDH	Reações de Desprendimento de Hidrogênio
RDO	Reações de Desprendimento de Oxigênio
SELIC	Sistema Especial de Liquidação e de Custódia
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
Und.	Unidade

LISTA DE SIMBOLOS

A	Amperes
A	Área do eletrodo (m^2)
c	Concentração em mol/m^3
C	Coulomb
C_{Eletr}	Custo da eletricidade (US\$/kWh)
C_{H2}	Custo de produção de hidrogênio (US\$/ $m^3 H_2$)
C_{H2O}	Custo da água consumida (US\$/ m^3)
C_{Man}	Custo de manutenção (US\$/ $m^3 H_2$)
C_{Matéria-prima}	Custo da matéria-prima (US\$)
C_{Op}	Custo de operação (US\$/ $m^3 H_2$)
CO₂	Dióxido de Carbono
Cu₂O	Óxido de cobre
CH₄	Metano
Cal/cm²	Calorias por centímetro quadrado
D	Coefficiente de difusão em m^2/s
E	Potencial mínimo para a eletrólise (V)
Ec	Energia elétrica consumida (kWh/N. m^3)
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
f	Fator de anuidade (1/ano)
F	Constante de Faraday ($9,65 \times 10^4$ C/mol)
Ge	Germânio
GW	Gigawatts
H₂	Hidrogênio
H₂O	Água
H₃O⁺	Íon hidrônio
i	Corrente de operação (A)
i_p	Corrente de pico
i_{pa}	Corrente de pico anódica
i_{pc}	Corrente de pico catódica
Inv	Investimento no sistema de produção de hidrogênio (US\$)
J	Densidade de corrente (A/m^2)
k	Período de amortização (anos)
K	Temperatura na escla Kelvin

kg	Quilograma
kg/h	Quilograma por hora
kg/m³	Quilograma por metro cúbico
KOH	Hidróxido de potássio
[KOH]	Concentração de hidróxido de potássio
kW	Quilowatts
kWh	Quilowatts hora
kJ/kg	Quilojoule por quilograma
kJ/mol	Quilojoule por mol
kJ/h	Quilojoule por hora
m	Metro
mm	Milímetros
mV.s⁻¹	Milivolt por segundo
m²	Metro quadrado
m³	Metro cúbico
m³/h	Metro cúbico por hora
\dot{m}_{H_2}	Fluxo mássico de hidrogênio (kg/s)
MJ/kg	Megajoule por quilograma
MW	Megawatts
<i>n</i>	Número de elétrons transferido na reação
Ni	Níquel
OH⁻	Ânion hidroxila
O₂	Oxigênio
p	Pressão (atm)
pH	Potencial Hidrogeniônico
PCI	Poder calorífico inferior (kJ/kg)
P_{Elet}	Energia elétrica consumida (kW)
Q	Carga elétrica transferida à reação
Q_{H2}	Quantidade de hidrogênio produzido pelo eletrolisador (Nm ³ /h)
Q_{H2O}	Quantidade de água requerida pelo eletrolisador (m ³ /h)
<i>r</i>	Taxa da reação de eletrólise (mol/m ² ·s)
R	Resistência elétrica
RE_{H2}	Retorno energético do hidrogênio (kW)
R_{Eq}	Resistência Elétrica Equivalente
t	Período equivalente de utilização (t/ano)
T_x	Taxa de juros anual (%)
U	Potencial (V)

US\$	Dólar americano
US\$/(m³/h)	Dólar americano por metro cúbico por hora
US\$/(m³ H₂)	Dólar americano por metro cúbico de hidrogênio produzido
US\$/kWh	Dólar americano por quilowatts hora
v	Velocidade de varredura em V/s.
V	Volts
°C	Escala de temperatura Célsius
μmol/mol	Micro mol por mol
η_{farádica}	Eficiência Farádica (%)
η_{térmica}	Eficiência Térmica (%)
η_T	Eficiência Termodinâmica do eletrolisador
ΔE_p	Diferença entre os potenciais de pico
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs da reação
Δt	Variação de tempo
ΔH	Variação da entalpia da reação
α	Distância entre o ponto de estrela e o ponto central
Ω	Ohms

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Diretrizes da Tese	18
1.2	Objetivos	19
1.2.1	<i>Objetivo Geral</i>	19
1.2.2	<i>Objetivos Específicos</i>	19
1.3	Justificativa e Hipóteses	20
1.4	Atividades e Configuração da Tese	21
2	TECNOLOGIA DO HIDROGÊNIO: ESTADO DA ARTE.....	22
2.1	O Hidrogênio	22
2.2	Produção de Hidrogênio.....	25
2.3	Eletrólise da Água.....	27
2.3.1	Aspectos Eletroquímicos e Termodinâmicos	28
2.3.2	Curva Polarização e Efeito da Bolha	38
2.4	Sistema Eletrolítico Alcalino para produção de Hidrogênio.....	43
2.4.1	Eletrodos	47
2.4.1.1	RDH – Reação de Desprendimento de Hidrogênio	50
2.4.1.2	Eletrodos Porosos	54
2.4.2	Eletrólito.....	62
2.5	O Papel das Energias Renováveis no Custo da Produção do Hidrogênio	63
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	72
3.1	Materiais.....	72
3.2	Metodologia.....	73
3.2.1	Análise Morfológica do Eletrodo Poroso de Níquel.....	74
3.2.2	Projeto e Desenvolvimento Sistema Eletrolítico composto por EPN.....	75
3.2.3	Análise dos Aspectos Técnicos do Sistema Eletrolítico composto por EPN.....	80
3.2.4	Análise Estatística.....	84
3.2.5	Análise dos Aspectos Econômicos do Sistema Eletrolítico composto EPN.....	88
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	92
4.1	Análise Morfológica do Eletrodo Poroso de Níquel.....	92
4.2	Análise Técnica do Sistema Eletrolítico composto por EPN	94
4.3	Modelo Estatístico da Produção de Hidrogênio	103

4.4	Análise Econômica do Sistema Eletrolítico composto por EPN.....	110
5	CONCLUSÕES	117
6	SUGESTÕES E PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	120
	REFERÊNCIAS	121
	ANEXOS.....	130

1 INTRODUÇÃO

1.1 Diretrizes da Tese

O panorama mundial está mudando rapidamente por motivos ligados a três das grandes preocupações da humanidade para este século: meio ambiente; energia e economia global. Com a matriz energética mundial atual completamente dependente dos combustíveis fósseis, há uma consolidada emissão de gases de efeito estufa oriundos da combustão.

Segundo as Nações Unidas no Brasil (2018) – ONUBR – a exposição à poluição do ar provoca 7,0 milhões de mortes em todo o mundo a cada ano, e custa cerca de 5,11 trilhões de dólares em perdas de bem-estar no mundo. Nos 15 países que mais emitem gases de efeito estufa, estima-se que os impactos da poluição do ar na saúde custem mais de 4,0% de seu Produto Interno Bruto (PIB); ações para atingir as metas do Acordo de Paris custariam cerca de 1,0% do PIB global (ONUBR, 2018).

Nesse cenário, a busca por alternativas energéticas tem cada vez mais espaço no campo dos estudos, pesquisas e inovação. Dentro das expectativas encontra-se o hidrogênio (H_2). O hidrogênio como fonte renovável de energia é uma alternativa bastante promissora, pois apresenta potencial energético de 122 KJ.g^{-1} ; 2,75 vezes maior que a energia obtida a partir de hidrocarbonetos (LAY et al.,1999). Além disso, a sua utilização não gera gases causadores do efeito estufa ou outro efeito que prejudique o meio ambiente. Todavia a obtenção do hidrogênio ainda o torna uma alternativa inviável do ponto de vista econômico. Assim é preciso maiores avanços na tecnologia de sua obtenção para torná-lo competitivo e, desta forma, um combustível acessível.

Geralmente, são quatro os processos básicos para a produção de hidrogênio a partir de fontes primárias de energia não fósseis: a eletrólise da água; processos termoquímicos; processos radiolíticos e, também, processos biológicos. Essas formas de produção de hidrogênio apresentam balanço energético desfavorável, uma vez que para a geração de hidrogênio ainda consome-se uma quantidade considerável de energia. A eletrólise, por exemplo, apesar de ser promissora apresenta tecnologia que necessita de quantidade de energia que faz com que o hidrogênio produzido perca viabilidade devido aos custos.

O processo de produção de H_2 via eletrólise da água é a maneira mais simples de produzir H_2 de alta pureza até o presente momento, e pode ser um elo intermediário de um sistema de abastecimento e distribuição de energia renovável. Embora possuindo vantagens

de disponibilidade, flexibilidade e pureza elevada para alcançar aplicações generalizadas, a tecnologia de produção de H₂ por eletrólise necessita de melhorias em eficiência, segurança, durabilidade, operabilidade e portabilidade energética, e acima de tudo, redução nos custos de operação. Estas necessidades podem criar oportunidades de pesquisa e desenvolvimento levando a avanços tecnológicos (KAIN ZENG, 2010).

É nesse sentido que esforços devem ser realizados para desenvolver pesquisas empenhadas em aumentar a eficiência do processo de eletrólise para produção de hidrogênio. Estudos sobre a produção de hidrogênio veem sendo desenvolvidos na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) no âmbito do Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) e do Laboratório de Fontes Renováveis de Energia (LABFREN) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química. Nos estudos realizados mais recentemente, por Nascimento (2016); Pereira (2015) e Santiago (2015), o interesse se concentra na caracterização de eletrolisadores alcalinos; controle e automação do sistema de geração; produção de hidrogênio e aplicação em células a combustível; caracterização de eletrolisadores constituídos por Eletrodos Porosos de Níquel (EPN) e a aplicação de energias renováveis para produção de hidrogênio eletrolítico.

Os estudos citados buscaram conseguir avanço na tecnologia do H₂ via eletrólise da água para aumentar sua competitividade perante outras formas de se obter fontes de energia. É nessa diretriz que o presente trabalho de tese se direciona e busca aprofundar estudos mediante o conjunto de objetivos traçados.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um sistema eletrolítico, composto com eletrodos porosos de níquel, visando estudar o desempenho e o balanço econômico para a produção de hidrogênio em diferentes potenciais elétricos e concentrações de solução eletrolítica.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Projetar, montar/desenvolver um sistema eletrolítico composto por eletrodos porosos de níquel para produção de hidrogênio;
-

- Realizar análise morfológica dos eletrodos porosos de níquel através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Raios-X;
- Estudar o desempenho do sistema eletrolítico na produção de hidrogênio em diferentes potenciais elétricos e concentrações da solução eletrolítica de hidróxido de potássio;
- Desenvolver análise econômica do sistema eletrolítico em termos de produção de hidrogênio versus potencial aplicado, tempo de utilização e fontes de energias.

1.3 Justificativa e Hipóteses

Existem varias vantagens relacionadas à produção de hidrogênio que abrangem tanto interesse industrial como governamentais. O hidrogênio será, talvez, o vetor que tomará a parte mais importante antes do final do século (LOPES, 2009). Os dois maiores vetores, eletricidade e hidrogênio, têm a propriedade de ser intercambiáveis através das tecnologias das células a combustível e da eletrólise da água.

A viabilidade energética e econômica do hidrogênio depende de uma tecnologia que permita produzi-lo por meio de um processo com um rendimento energético global que o torne competitivo. É nesse sentido que muitos esforços devem ser realizados para melhorar a tecnologia existente dos processos já conhecidos.

Atualmente o caminho mais barato para a produção de hidrogênio é através do gás natural por meio de um processo chamado de reforma a vapor. Porém se esse processo não retirar o dióxido de carbono (CO_2), que é um subproduto, do ambiente não promove a descarbonização e, logo, não se torna uma fonte limpa de energia. Desta forma, a eletrólise pode ter grande potencial caso seja reduzida a quantidade de energia consumida no processo, aumentando a sua eficiência e substituindo a energia convencional utilizada por uma fonte não convencional e renovável, por exemplo. Além disso, segundo Linardi (2010), a eletrólise representa um processo interessante para armazenar energia elétrica na forma de hidrogênio nos casos em que esta energia fosse desperdiçada. Esta substituição é mais vantajosa se o hidrogênio for produzido a partir de fontes renováveis de energia, como por exemplos as energias eólica e solar (PATRICIO et al., 2012). Em países como o Brasil essas energias tem grande potencial para serem exploradas para a produção de hidrogênio.

Então se houver um avanço na tecnologia de produção de hidrogênio por meio da eletrólise no tocante a economia de energia, e por consequência nos custos, existirá um futuro muito mais viável para inserir o hidrogênio na matriz energética mundial. Considerando essa

hipótese, a presente tese quer contribuir estudando um eletrolisador composto por um novo material como eletrodos. Nesta tese o desenvolvimento e a avaliação do uso de uma espuma metálica porosa de níquel como eletrodo é o caminho escolhido para encontrar resultados que contribuam para o avanço da tecnologia de produção de hidrogênio via eletrólise.

1.4 Atividades e Configuração da Tese

Aplicar e avaliar materiais de baixo custo e com boa atividade eletrocatalítica propicia avanços na tecnologia de produção do hidrogênio eletrolítico, por isso, nesta tese buscou-se estudar a produção do hidrogênio a partir do uso de novos eletrodos. Para isso, foi desenvolvido um eletrolisador bipolar em que foram utilizados Eletrodos Porosos de Níquel para a reação de desprendimento de hidrogênio no lugar de eletrodos sólidos metálicos. Os resultados foram obtidos mediante variações do potencial aplicado e da concentração do eletrólito.

A tese esta organizada com a seguinte configuração:

- Capítulo 1: Introdução ao assunto estudado pela tese de doutorado, explicitando os objetivos, os argumentos justificativos e as hipóteses para apresentar a relevância da pesquisa com possíveis resultados obtidos.
 - Capítulo 2: O Estado da Arte da tecnologia com uma revisão bibliográfica sobre a Tecnologia do Hidrogênio (Propriedades; Técnicas de obtenção; Termodinâmica e a Cinética de Reação na eletrólise; Panorama Nacional e Internacional da tecnologia).
 - O Capítulo 3: Apresenta os Materiais utilizados durante os estudos realizados e os Métodos adotados para obter os resultados condizentes com os objetivos da tese. Os métodos nortearam o desenvolvimento e a avaliação do uso dos eletrodos porosos de níquel em um eletrolisador bipolar, assim como a escolha do planejamento experimental e da análise dos resultados com o auxílio de softwares.
 - O Capítulo 4: Resultados e Discussão alcançados durante os estudos.
 - O Capítulo 5: Conclusões e apresentação das contribuições científicas dos estudos realizados.
 - O Capítulo 6: Sugestões e Perspectivas para trabalhos futuros.
 - Referências utilizadas como suporte teórico-científico nos estudos realizados.
-

2 TECNOLOGIA DO HIDROGÊNIO: ESTADO DA ARTE

2.1 O Hidrogênio

Apesar do hidrogênio está presente em qualquer lugar, é difícil encontrá-lo na atmosfera da crosta terrestre como um elemento isolado. O hidrogênio não está livre, na Terra o encontramos sempre associado a outros elementos. Isso porque o campo gravitacional da Terra é pequeno demais para segurar um elemento tão leve, embora algum hidrogênio seja encontrado em gases vulcânicos (FILHO, 2008).

Nos últimos anos o hidrogênio tornou-se muito popular devido a inúmeras razões. Nomeadamente é considerado um combustível limpo por emitir apenas água na sua utilização, podendo ser produzido utilizando inúmeras fontes de energia, com particular interesse nas energias renováveis (PEREDO, 2012). Além disso, o hidrogênio funciona com células de combustível e pode ser uma das soluções para um desenvolvimento energético sustentável.

Do ponto de vista do teor energético o hidrogênio é o melhor combustível, pois ele tem o maior conteúdo de energia por unidade de massa. Ele é altamente inflamável, com um poder de queima em concentração de 4,0% ou mais de H₂ no ar (CARCASSI; FINESCHI, 2005).

De acordo com Gupta (2009), ao ser comparado com a gasolina o hidrogênio apresenta aproximadamente o triplo de conteúdo energético por unidade de massa, ou seja, 140,4 MJ/kg versus 48,6 MJ/kg. Quando líquido, o hidrogênio possui o segundo mais baixo ponto de ebulição de todas as substâncias (abaixo de -259,0 °C). A densidade do hidrogênio, medida como a quantidade de massa de H₂ contida por unidade de volume, é quatorze vezes menor que a do ar (SOUSA, 2013). A Tabela 1 apresenta uma comparação da densidade do hidrogênio com a densidade de outras substâncias combustíveis.

Tabela 1 – Comparativo das densidades de vapor e de líquido do hidrogênio e de outros combustíveis.

Combustível	Densidade do vapor a 20 °C e 1,0 atm (kg/m ³)	Densidade do líquido a 20 °C e 1,0 atm (kg/m ³)
Hidrogênio	0,08376	70,8
Metano	0,65	422,8
Gasolina	4,4	700,0

Fonte: COLLEGE OF THE DESERT, 2001.

Para Santos (2013), esta baixa densidade volumétrica constitui um problema em

aplicações móveis, principalmente pelas características que o cilindro necessita para acondicionar o hidrogênio e dos equipamentos associados. Os sistemas de armazenamento feitos para aplicações móveis são consideravelmente mais volumosos ou mais pesados que os utilizados para combustíveis líquidos como a gasolina.

O hidrogênio possui poder calorífico superior aos combustíveis mais empregados na matriz energética mundial. Se comparado com estes, observa-se que necessitaria de uma quantidade em massa consideravelmente menor do que a consumida nos atuais processos de geração de energia (PEREIRA, 2005). A Tabela 2 apresenta um comparativo do poder calorífico do hidrogênio e dos principais combustíveis utilizados na matriz energética mundial.

Tabela 2 – Comparativo do poder calorífico do hidrogênio e de outros combustíveis.

Fontes de Energia	Poder Calorífico Inferior (kcal/kg)
Petróleo	10.195
Óleo diesel	10.221
Gasolina	10.377
Álcool	6.437
Querosene	10.292
Gás Natural	11.259
Carvão vegetal	7.365
Bagaço de cana	4.700
Lenha	2.500
Hidrogênio	28.712

Fonte: GERAÇÃO TÉRMICA, 2014.

Diante das propriedades citadas o hidrogênio pode ser perigoso misturando-se com o ar de forma a resultar em uma região muito localizada de flamabilidade que se dispersa rapidamente (SOUSA, 2013). Flamabilidade é uma faixa de temperatura na qual o combustível produz vapores suficientes para formar uma mistura inflamável com o ar.

Combustíveis gasosos como o hidrogênio em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) vaporizam-se mais facilmente para formar uma mistura inflamável com o ar. Nas condições atmosféricas, quando a concentração de H₂ no ar encontra-se na faixa de 4,0 a 75,0% a mistura é potencialmente inflamável; entre 15,0 e 59,0% ela pode explodir (RIBEIRO, 2006). A Tabela 3 apresenta um comparativo da flamabilidade do hidrogênio e de

alguns combustíveis.

Tabela 3 – Comparativo das características de flamabilidade do hidrogênio e de outros combustíveis.

Combustível	Faixa de Flamabilidade (%)	Temperatura de autoignição (°C)
Hidrogênio	4,0 a 75,0	585,0
Metano	5,3 a 15,0	540,0
Gasolina	1,0 a 7,6	230,0 a 480,0

Fonte: RIBEIRO, 2006.

Em resumo, as propriedades do hidrogênio configuram como um desafio tecnológico para a sua abordagem como uma alternativa energética viável. É preciso compreender bem as suas características físicas-químicas para avançarmos significativamente na tecnologia da sua produção de hidrogênio.

A economia do hidrogênio é um conceito que se refere a uma energia ecológica e limpa, mostrando assim, a consciência da comunidade científica para impedir desastres ambientais (SOUSA, 2013). Na verdade, a economia do hidrogênio trata-se do termo empregado para caracterizar o regime energético que estaria fundamentado no hidrogênio e na célula a combustível, sendo uma expressão referente ao sistema desenvolvido para armazenar, distribuir e usar o hidrogênio como matriz energética.

A economia do hidrogênio parte da sua geração por meio de fontes renováveis e não renováveis até a sua utilização como um combustível por possuir um potencial energético que pode suprir a demanda energética mundial de vários setores. Entretanto, as infraestruturas necessárias ainda são pouco desenvolvidas, e o hidrogênio ainda é basicamente produzido a partir de fontes de energia primárias, que são, em sua maioria, poluentes.

O hidrogênio atende muito bem as necessidades da sociedade, uma vez que ele pode ser armazenado, transportado, não é contaminante (independente da fonte primária utilizada), é renovável e também pode ser utilizado como combustível e outras formas (AVACA et al., 2002). Até agora a maior aplicação do hidrogênio foi no programa espacial norte-americano, onde ele é usado como combustível primário dos foguetes e fonte de energia elétrica durante as missões através das células a combustível.

Atualmente, esforços para utilizar o hidrogênio como combustível de veículos estão sendo realizados em diversas partes do mundo por agregar valor devido à redução do crédito de carbono, sendo menos poluente e menos agressor ao meio ambiente. De uma forma geral,

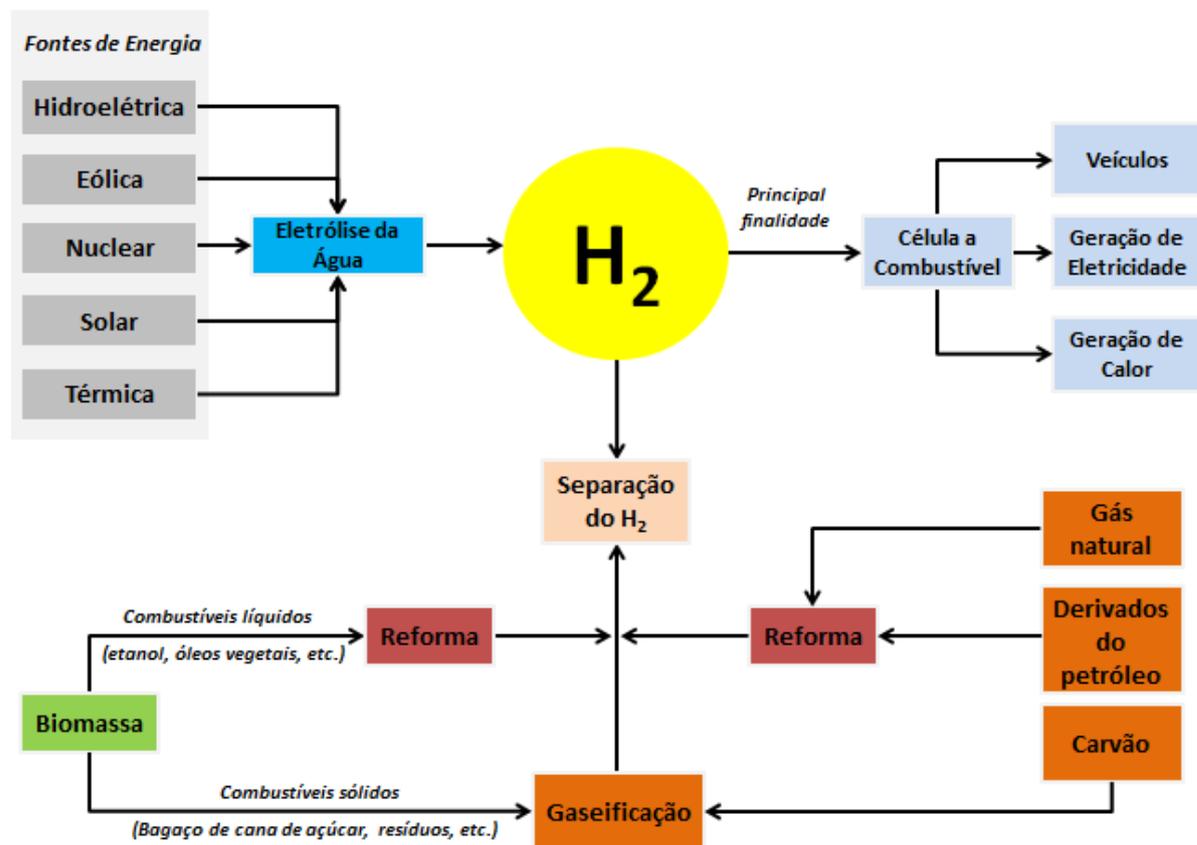
o hidrogênio pode ser utilizado como fonte energética, veicular ou estacionária, como também fonte integrante da célula a combustível em substituição aos combustíveis fósseis.

2.2 Produção de Hidrogênio

A concentração de hidrogênio na atmosfera terrestre é da ordem de 0,5 $\mu\text{mol/mol}$ (SANTOS, 2013). Esse fato inviabiliza a captação direta deste gás do ar atmosférico de forma a fazer com que este vetor energético seja extraído de substâncias abundantes e com alto teor de hidrogênio.

O hidrogênio é usualmente consumido no lugar onde é produzido; predominantemente usado como reagentes na refinação do petróleo, e na manufatura de fertilizante (amônia), plásticos, solventes, e outras mercadorias industriais. As principais formas de produção e utilidade do hidrogênio são mostradas na Figura 1.

Figura 1 – Métodos de Produção de Hidrogênio.



Fonte: Adaptado de SILVA e CAMARGO, 2002.

A escolha do melhor método de produção do hidrogênio depende da quantidade que queremos produzir e do seu grau de pureza. As tecnologias de produção necessitam de energia de alguma forma para que se inicie o processo, por exemplo: calor, luz ou eletricidade. A energia elétrica poderá vir de fontes renováveis, como a energia eólica e/ou solar, tornando o processo de produção perfeitamente limpo e mais barato.

A reforma a vapor do metano (CH_4) ainda é o método mais comum e mais barato para produzir hidrogênio. Segundo Santos (2013) é um método térmico de extração de hidrogênio que envolve a utilização de hidrocarbonetos como fonte, sendo postos a altas temperaturas em ambiente pressurizados para se obter o hidrogênio, além do monóxido de carbono e dióxido de carbono. O hidrogênio pode também ser extraído do petróleo, da gasolina e do metanol mediante o processo de reforma. Este processo de oxidação parcial é um processo comercial que necessita do uso de oxigênio puro, sendo menos eficiente e mais emissor de gás carbônico do que a reforma a vapor do metano.

A gaseificação da biomassa não é um processo recente, contudo, fatores ambientais desejáveis, como remoção de enxofre, tem renovado o interesse por este processo (SANTOS, 2013). Neste processo é comum a utilização de matéria-prima como a biomassa oriunda de diversas fontes, tais como: madeira, restos agrícolas, resíduos da indústria de açúcar e álcool, entre outros.

Outros processos de produção são desenvolvidos atualmente, como o envolvimento de algas. Nestes métodos produzem o chamado 'biohidrogênio' e recebem notoriedade devido ao seu potencial como uma alternativa sustentável para os métodos convencionais, uma vez que neste processo não há emissão de gás carbônico. Estes processos produtivos se dividem basicamente em: processos fotossintéticos, processos fermentativos e processos híbridos (CHATTANATHAN et al., 2012).

De todos os métodos de produção de hidrogênio a eletrólise da água possui grande destaque. A eletrólise da água é um processo eletroquímico onde há a dissociação da água em hidrogênio e oxigênio moleculares (SANTOS, 2013). Nela, a obtenção de hidrogênio e oxigênio é possível por meio da aplicação de uma corrente elétrica na água.

Para produzir hidrogênio extremamente puro em pequenas quantidades, a eletrólise é considerada um processo econômico. Porém, a eletrólise fica cara numa escala maior, devido principalmente à eletricidade que custa atualmente, em média, de 3,0 a 5,0 vezes mais do que um combustível fóssil. Contudo, quando se utiliza energias renováveis pode considerar-se sustentável. Por exemplo, os custos da eletrólise alimentada por painéis fotovoltaicos e/ou

turbina eólica, apesar de serem considerados ainda altos (mas espera-se uma redução considerada nos próximos anos com o avanço da tecnologia), torna o uso da eletrólise muito atraente por ser uma alternativa totalmente limpa.

Além do mais, com o hidrogênio produzido de acordo com a demanda e no lugar de consumo, os custos de transporte e armazenamento são praticamente nulos, o que torna o hidrogênio eletrolítico mais competitivo do que o hidrogênio transportado. Os preços serão ainda melhores com a produção em massa de pequenos eletrolisadores e usando energia elétrica menos cara e tendo eficiências de produção consideráveis.

2.3 Eletrólise da Água

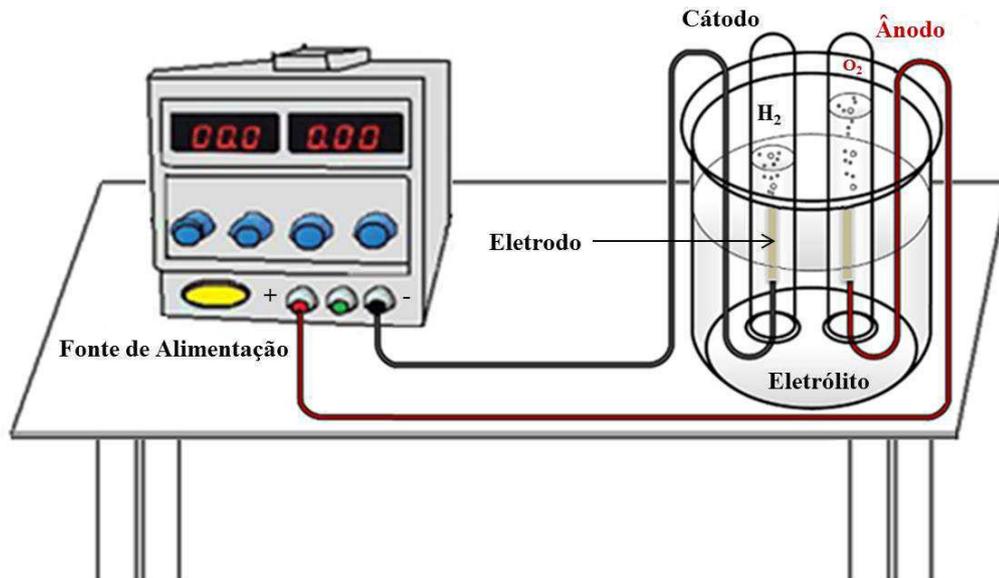
A eletrólise é um processo no qual uma mudança química é produzida pela passagem de corrente elétrica por um líquido (ATKINS; JONES, 2006). Quando se utiliza eletrodos inertes e meio condutor ácido ou básico, em que os produtos das reações desenvolvidas são apenas hidrogênio e oxigênio, ou seja, cujo balanço das reações químicas resulta unicamente na decomposição da água, esse processo é denominado eletrólise da água.

Embora possuindo vantagens de disponibilidade, flexibilidade e pureza elevada para alcançar aplicações generalizadas, a produção de hidrogênio pela eletrólise da água necessita de melhorias em eficiência, segurança, durabilidade, operabilidade e portabilidade energética, e acima de tudo, redução nos custos de operação. Estas necessidades podem criar oportunidades de pesquisa e desenvolvimento levando a avanços tecnológicos (KAIN ZENG, 2010).

O processo de produção de hidrogênio por eletrólise da água é, em princípio, muito simples que ocorre em uma célula eletrolítica. Uma célula eletrolítica básica é constituída de um par de eletrodos imersos em uma solução aquosa de um eletrólito (ATKINS; JONES, 2006). Com isso é aplicado um potencial que gera uma corrente elétrica contínua, fazendo com que elétrons sejam consumidos para formar o H_2 no eletrodo cátodo (-). Com a carga elétrica em equilíbrio, os ânions hidróxido se transferem da solução do eletrólito para o eletrodo ânodo (+), formado o O_2 devido à perda de elétrons para o fluxo de corrente elétrica. A Figura 2 ilustra de forma simples uma célula eletrolítica constituída por um cátodo e um ânodo submersos em solução de um eletrólito com a aplicação de um potencial oriundo de uma fonte de alimentação.

A água consumida deve ser reposta continuamente. Na prática o funcionamento de um eletrolisador ou sistema eletrolítico, que realiza a eletrólise, é mais complicado. Há vários componentes que devem tornar o processo da eletrólise mais eficiente e econômico.

Figura 2 – Ilustração de uma célula eletrolítica para produção de H₂.



Fonte: Autor.

Na eletrólise da água é comum utilizar a solução de hidróxido de potássio (KOH) como o eletrólito. Por exemplo, ela pode ser de 25,0% em massa para uma temperatura entre 80,0 e 90,0 °C; de 30,0 a 35,0% em massa a 120,0 °C e 40,0% em massa a 160,0 °C (PEREIRA, 2005).

2.3.1 Aspectos Eletroquímicos e Termodinâmicos

A eletroquímica e a termodinâmica da eletrólise da água para produção de hidrogênio fornecem dados sobre a eficiência energética do processo eletroquímico, considerando a quantidade de energia utilizada e quantidade de energia teórica necessária. Esses dados são importantes para avaliar diferentes modelos de processos eletrolíticos e, também, buscar avanços tecnológicos.

A reação de decomposição da água é uma reação endotérmica. Está representada pela Equação (1) da seguinte forma:



Na água para produção do hidrogênio é preciso adicionar um eletrólito para dar condutividade elétrica. O eletrólito deve ter alta condutividade iônica; resistente a altas tensões; não se decompor; não apresentar uma volatilidade alta e resistir a variações de pH, uma vez que a concentração de íons hidrogênio varia no meio entre eletrodos e o eletrólito.

A produção do hidrogênio eletrolítico acontece a partir de uma diferença de potencial nos eletrodos, gerando assim um campo elétrico no meio eletrolítico (PEREIRA, 2005). Desta forma é produzido um fluxo iônico direcionado onde os cátions se dirigem para o cátodo e os ânions para o ânodo. Para que as reações ocorram nos eletrodos, se faz necessário atingir o potencial mínimo de eletrólise.

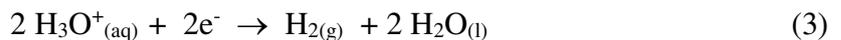
Em qualquer solução aquosa, ocorre auto ionização da água fazendo com que exista a presença dos íons H_3O^+ e OH^- segundo o equilíbrio mostrado na Equação (2):



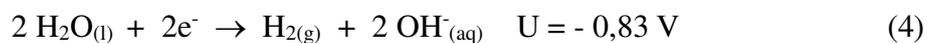
Para os eletrólitos ácido, neutro ou alcalino, as reações estão apresentadas nas Equações (3), (4), (5) e (6):

- Reações catódicas:

- Em eletrólito ácido

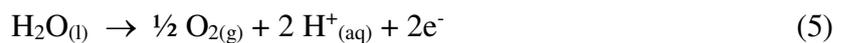


- Em eletrólito neutro ou alcalino

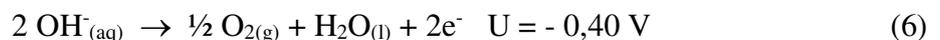


- Reações anódicas:

- Em eletrólito ácido e neutro



- Em eletrólito alcalino



Em temperatura e pressão constantes, a energia requerida para a reação de eletrólise é dada pela variação de entalpia no sistema (ΔH). Parte da energia é elétrica, correspondente à Energia Livre de Gibbs (ΔG) e parte da energia é térmica (Q). Essa correlação pode ser observada na equação que estabelece a variação da Energia Livre de Gibbs, que é dada por:

$$\Delta G = \Delta H - Q \quad \text{Equação (7)}$$

Onde:

- ΔG = Variação da Energia Livre de Gibbs (cal/mol);
- ΔH = Variação de entalpia no sistema (cal/mol);
- Q = Energia térmica gerada pelo sistema (cal/mol).

A variação da Energia Livre de Gibbs para a eletrólise da água, não espontânea, também pode ser escrita pela Equação (8) (ZOSKI, 2007):

$$\Delta G = n \cdot F \cdot U \quad \text{Equação (8)}$$

Onde:

- n = Número de elétrons transferido na reação;
- F = Constante de Faraday (23074 cal/mol·volt);
- U = Potencial elétrico (volt).

Substituindo a Equação (8) na Equação (7), resulta-se:

$$U = \frac{\Delta H - Q}{n \cdot F} \quad (9)$$

Para um processo isotérmico reversível (sem perdas), o calor Q é dado por:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Energia elétrica} \\ \text{fornecida ao sistema} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Variação de energia} \\ \text{química do sistema} \end{array} \right)$$

$$Q = T \cdot \Delta S \quad (10)$$

Onde:

- T = Temperatura em escala absoluta (K);
- ΔS = Variação de entropia no sistema (cal/mol·K).

A aplicação da teoria termodinâmica ao processo de eletrólise conduz ao encontro de dois valores importantes, o do potencial mínimo para o desenvolvimento das reações e o do potencial termoneutro quando se considera não haver troca de calor entre o sistema químico e o meio ambiente. A substituição da Equação (10) na Equação (9) resulta na definição do potencial mínimo reversível (U_1) necessário para realização da eletrólise na condição de perdas nulas:

$$U_1 = \frac{\Delta H - T\Delta S}{n \cdot F} \quad (11)$$

Na Equação (11), o termo $\Delta H - T\Delta S$ é a variação da energia livre de Gibbs (ΔG). A variação de energia livre de Gibbs da reação da eletrólise da água é de 56690 cal/mol (KIM et al, 2006). Dessa maneira, em temperatura ambiente, produzir hidrogênio por eletrólise da água é termodinamicamente desfavorável, só podendo ocorrer quando é fornecida energia elétrica suficiente para a reação.

Devido às perdas no processo da eletrólise, o potencial requerido entre os eletrodos é maior do que o potencial reversível. Na Equação (9), n e F são constantes, e considerando as mesmas condições de pressão, temperatura e concentração de eletrólito, ΔH é constante e Q varia conforme U variar. Como o processo se torna irreversível, Q diminuirá e possivelmente pode tornar-se negativo quando a energia é perdida na forma de calor. No ponto em que Q = 0, toda a energia necessária para o processo de eletrólise é suprida pela energia elétrica. Nesse momento o potencial é chamado de potencial termoneutro (U_2).

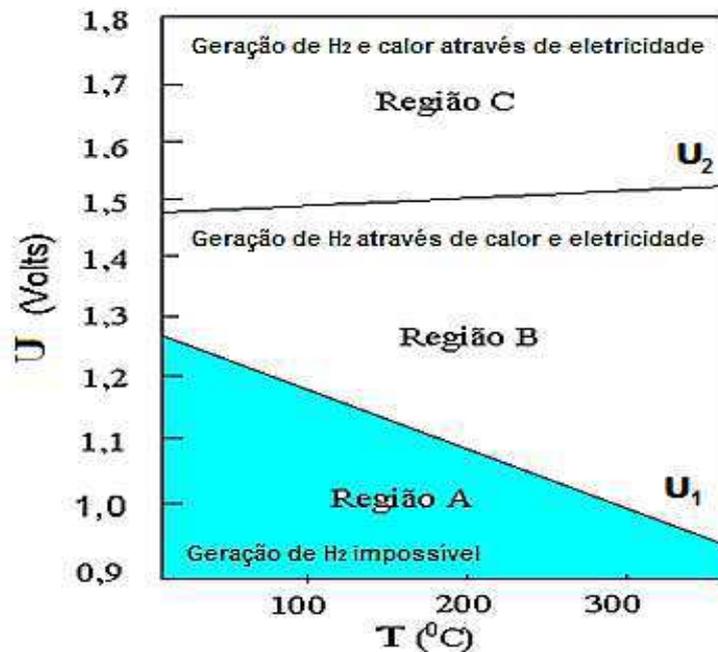
Nas condições normais de pressão e temperatura (1,0 atm e 25 °C) ΔH e ΔG são iguais a 68320 cal/mol e 56690 cal/mol, respectivamente. O potencial mínimo e o potencial termoneutro são representadas, respectivamente, pelas Equações (12) e (13) (PLETCHER, WALSH, 1993; BOCKRIS, CONWAY, 1975). Tanto U_1 como U_2 são funções diretas da temperatura em que se desenvolve o processo.

$$U_1 = \frac{\Delta G}{n \cdot F} = \frac{56690}{2 \cdot 23074} = 1,23 \text{ volts} \quad (12)$$

$$U_2 = \frac{\Delta H}{n \cdot F} = \frac{68320}{2 \cdot 23074} = 1,48 \text{ volts} \quad (13)$$

Resumidamente, a diferença entre a variação da energia livre de Gibbs e a variação da entalpia da reação surge da entropia do processo global, devendo ser balanceada devido à absorção ou liberação de calor do sistema, não por conversão da eletricidade. Em condições normais de temperatura e pressão a eletrólise da água não ocorre com um potencial menor que 1,23 V (curva U_1 da Figura 3). Para tensões entre 1,23 e 1,48 V a eletrólise ocorre desde que o calor seja fornecido ao sistema, o que caracteriza um processo endotérmico. Para tensões acima de 1,48 V (curva U_2 da Figura 3) o calor é transferido para o ambiente, sendo, desta forma, um processo exotérmico. Na Figura 3 essas observações podem ser realizadas a partir da análise das curvas de voltagem em função da temperatura para a eletrólise da água.

Figura 3 – Curvas de potencial em função da temperatura para a eletrólise da água.



Fonte: Adaptado de CASPER, 1978.

Dentro da realidade, os sistemas químicos conhecidos como células eletrolíticas operam todos na Região C da Figura 3 (região de geração de hidrogênio e calor através de eletricidade), com um potencial aplicado acima do limite inferior determinado pela termodinâmica, ou seja, maior do que o calculado pela Equação (13). Isso ocorre porque parte

da energia elétrica é perdida na forma de calor, fazendo com que a temperatura dos eletrodos no eletrolisador aumente. Com isso, o potencial real de operação de uma célula eletrolítica para produção de hidrogênio é dado por:

$$U_{\text{Cel}} = U_1 + \text{Perdas} \quad (14)$$

As perdas no processo da eletrólise são:

$$\text{Perdas} = U_{\text{atv}} + U_{\text{tm}} + iR \quad (15)$$

Onde:

- U_{atv} = Sobrepotencial de ativação;
- U_{tm} = Sobrepotencial de transferência de massa;
- iR = Sobrepotencial ôhmico (i é a corrente e R é a resistência da célula que inclui a parte elétrica, o eletrólito, eletrodo e os demais componentes do eletrolisador).

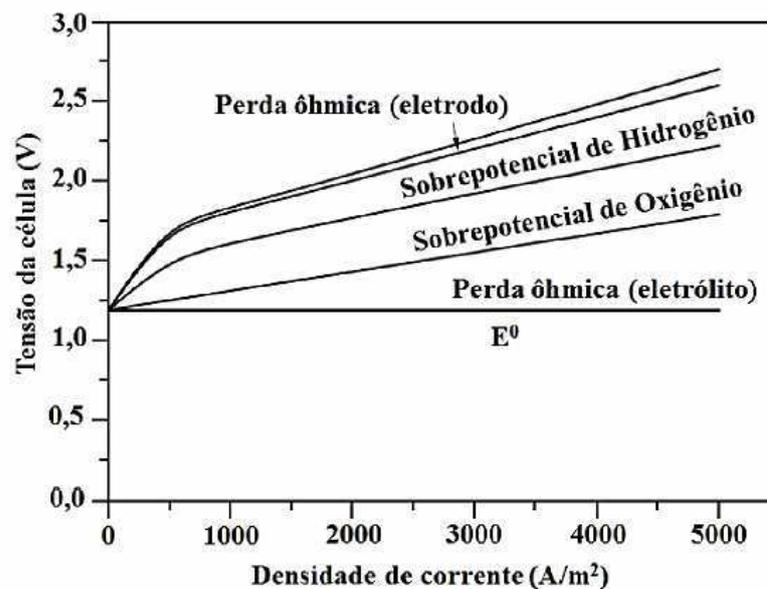
O sobrepotencial de ativação consiste no potencial a mais que é necessário para compensar as perdas devido à cinética das reações de oxidação e redução que ocorrem no anodo e no catodo, respectivamente, durante a eletrólise da água. A transferência de carga elétrica que ocorre entre os elementos químicos (reagentes) e os eletrodos demanda certa energia (PINESCHI, 2013). Esta barreira energética que a carga elétrica precisa transpassar, fluindo dos reagentes para os eletrodos ou, o contrário, dos eletrodos para os reagentes, é altamente dependente das propriedades catalíticas do material que compõe o eletrodo (ÚRSUA et al., 2012). O potencial de ativação da reação de oxidação é bem maior que o potencial de ativação necessário para a reação de redução. O sobrepotencial de ativação não é linear e se comporta com uma tendência logarítmica em relação à corrente que flui através da célula (BARD et al., 2001).

O sobrepotencial de transferência de massa, ou de concentração, é causado pelos processos de transporte de massa do sistema (convecção e difusão) que provocam mudança na concentração eletroativa da espécie entre a solução e a superfície do eletrodo. Este fato ocorre no momento em que a reação eletroquímica é suficientemente rápida para abaixar a concentração da superfície da espécie eletroativa. Quando a taxa de reação é muito menor do que o coeficiente de transferência de massa o sobrepotencial de transferência de massa é insignificante.

Segundo Pineschi (2013), limites para a convecção e difusão de massa reduzem a concentração dos reagentes na solução e contribuem para acúmulo dos gases (H_2 e O_2) produzido na superfície dos eletrodos. O aumento das massas dos íons do metal transportados da superfície do ânodo ao volume da solução pode reduzir o sobrepotencial de transporte de massa. Essa diminuição pode ser conseguida realçando a turbulência da solução. Passar a solução do eletrólito do ânodo para o cátodo a uma velocidade maior, usando-se algum meio mecânico, por exemplo, também contribui para essa redução.

O sobrepotencial ôhmica esta relacionada principalmente à resistência elétrica dos diversos componentes do eletrolisador, como por exemplo, eletrodos e conexões. A resistência elétrica da própria solução eletrolítica ao fluxo dos íons e elétrons que precisa ser vencida para que a eletrólise ocorra também está diretamente relacionada. Para Zeng e Zhang (2010), a principal fonte de resistência elétrica na eletrólise relaciona-se com os sobrepotenciais específicos de hidrogênio e de oxigênio no cátodo e no ânodo, respectivamente. Dessa forma, o sobrepotencial ôhmico é o potencial extra que precisa ser fornecido para vencer as resistências do sistema. O sobrepotencial ôhmico é diretamente proporcional à corrente elétrica aplicada ao sistema (PINESCHI, 2013). A Figura 4 apresenta graficamente as composições do potencial da célula eletrolítica em função da densidade de corrente aplicada.

Figura 4 - Componentes do potencial de um eletrolisador alcalino para eletrólise da água.



Fonte: PALHARES, 2016.

Ticianelli e Gonzalez (2005) afirmam que o sobrepotencial ôhmico pode ser minimizado diminuindo-se as distâncias entre os eletrodos; aumentando a temperatura e a concentração do eletrólito, o que diminui a resistividade, e utilizando-se eletrólitos altamente condutores, como ácidos e bases.

De acordo com Úrsua (2010), os sobrepotenciais de ativação e ôhmico apresentam valores bem superiores que o sobrepotencial de transferência de massa, em especial tratando-se de células alcalinas. A perda poderá ser maior ou menor conforme o sistema eletroquímico que está sendo considerado. Dependendo da natureza desses fatores, o efeito produzido pelo sobrepotencial caracteriza-se por um processo irreversível, onde a energia necessária para vencer o sobrepotencial é dissipada na forma de calor.

Existem várias maneiras de expressar a eficiência na eletrólise, dependendo de como o sistema eletrolítico é avaliado e comparado (SOUSA, 2013). A eficiência energética de um reator eletrolítico é definida como a razão entre a percentagem da energia na saída e a energia total na entrada do sistema eletrolítico. Eletroquimicamente, a eficiência do potencial de uma célula eletrolítica sempre pode ser calculada usando a Equação (16) (KIM et al., 2006). Esta equação expressa a percentagem de eficácia do potencial usado para separar a água com relação ao potencial total aplicado.

$$\% \text{eficiência do Potencial} = \frac{(U_{\text{ânodo}} - U_{\text{cátodo}})}{U_{\text{cel}}} \cdot 100 \quad (16)$$

Onde:

- $U_{\text{ânodo}}$ = Potencial no ânodo;
- $U_{\text{cátodo}}$ = Potencial no cátodo;
- U_{cel} = Potencial da célula.

Há outras duas eficiências que podem ser calculadas com base na mudança da energia envolvida na reação da eletrólise. A primeira é a eficiência farádica ($\eta_{\text{farádica}}$) que é, na verdade, a percentagem da energia teórica necessária para forçar as moléculas de água no potencial real da célula. A outra se trata da eficiência térmica ($\eta_{\text{térmica}}$) que consiste no potencial adicional a célula eletroquímica no momento da reação de eletrólise. Essas duas eficiências usam a modificação da energia livre de Gibbs e a variação de entalpia tanto na reação de decomposição da água como na energia de entrada, adotando como exigência as

perdas de energia teórica e de entrada. As Equações (17) e (18) representam, respectivamente, a eficiência farádica e a eficiência térmica conforme (ZENG; ZHANG, 2010).

$$\eta_{\text{farádica}} = \frac{\Delta G}{\Delta G + \text{perdas}} = \frac{U_{\Delta G}}{U_{\text{cel}}} \cdot 100\% \quad (17)$$

$$\eta_{\text{térmica}} = \frac{\Delta H}{\Delta G + \text{perdas}} = \frac{U_{\Delta H}}{U_{\text{cel}}} \cdot 100\% \quad (18)$$

Onde:

- $U_{\Delta G}$ = Potencial no equilíbrio;
- $U_{\Delta H}$ = Potencial termoneutro.

Segundo Sousa (2013), as Equações (17) e (18) podem ser simplificadas utilizando o potencial aplicado e o potencial da célula total conforme mostrado nas Equações (19) e (20).

$$\eta_{\text{farádica}} = \frac{1,23}{U_{\text{cel}}} \quad (19)$$

$$\eta_{\text{térmica}} = \frac{1,48}{U_{\text{cel}}} \quad (20)$$

Os valores da eficiência farádica são sempre menores que 100,0% devido as constantes perdas de energia pelo sistema. Por outro lado é possível que a eficiência térmica de uma célula eletrolítica possa ultrapassar 100,0% quando o sistema absorver o calor do ambiente operando em modo endotérmico desde que a eletrolise opere sob um potencial mais baixo do que o potencial termoneutro.

Em seu trabalho Pereira (2005) relatou que teoricamente para produzir 1,0 m³ de H₂ e 0,5 m³ de oxigênio (O₂) são necessários 806,3 g de água e 730,4 kJ de energia, ou seja, 3,55 kWh/Nm³ de hidrogênio. Para encontrar a energia que foi consumida por um eletrolisador para produzir 1,0 m³ de H₂ basta fazer uma relação entre a potência e o fluxo volumétrico do hidrogênio produzido (FILHO, 2008), conforme a Equação (21):

$$E_C = \frac{P}{\dot{Q}_{H_2}} \quad (21)$$

Onde:

- E_C = Energia consumida para produzir 1,0 Nm³ de H₂ (kWh/Nm³);
- P = Potência do eletrolisador (kW);
- \dot{Q}_{H_2} = Fluxo volumétrico do hidrogênio produzido (Nm³/h);

O hidrogênio como qualquer outro gás é compressível, ou seja, tem a propriedade de variar de volume com a variação da pressão e/ou da temperatura. Com isso o fluxo volumétrico não pode ser expresso em m³/h, pois não informa qual a verdadeira quantidade (massa) de gás está sendo movimentada. Quando temos a informação completa (fluxo em m³/h em condições normais de temperatura e pressão) é possível realizar a comparação de valores de fluxo volumétrico quando as condições são diferentes.

Geralmente os reatores eletrolíticos industriais operam com um potencial que varia entre 1,7 e 2,1 V por célula. Isso corresponde a um rendimento que pode ir de 70,0 a 85,0% para um consumo de energia entre 4,0 e 6,0 kWh/Nm³ de hidrogênio produzido.

Para um eletrolisador operando em meio alcalino, a vazão da geração de hidrogênio é proporcional à corrente de operação (i). Com isso, para produzir um mol de hidrogênio (0,0224 m³) são necessários duas vezes a constante de Faraday (F), ou seja, 192.978 Coulombs (C). Sendo um ampere igual a um Coulomb por segundo, em uma hora temos 3600 C o que corresponde a um fator de 0,0373 F/h . De acordo com Sousa (2013), fazendo uma relação deste fator com a Equação (4) obtém-se a vazão de geração de hidrogênio relacionada com a corrente aplicada na célula. A Equação (22) expressa o fluxo de hidrogênio (Q_{H_2}) produzido em m³/h em relação a corrente (i) aplicada na célula eletrolítica.

$$Q_{H_2} = 4,5 \times 10^{-4} \cdot i \quad (22)$$

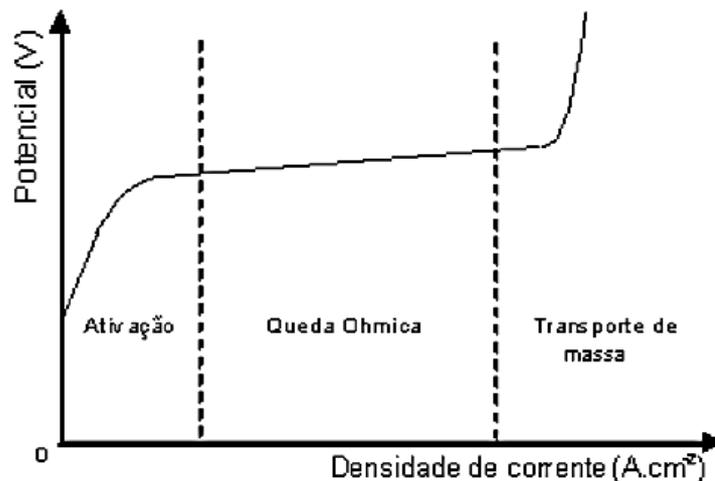
Ao dividir a Equação (22) pela área (A), em cm², dos eletrodos que constituem o reator eletrolítico encontra-se uma relação entre a vazão de hidrogênio e a densidade de corrente (J), em A/cm². A densidade de corrente juntamente com o potencial da célula é importante para determinar a curva de polarização que consiste em uma forma de verificar a eficiência do reator eletrolítico. A Equação (23) apresenta a relação estabelecida pelo fluxo de hidrogênio e a densidade de corrente.

$$\frac{Q_{H_2}}{A} = 4,5 \times 10^{-4} \cdot J \quad (23)$$

2.3.2 Curva Polarização e Efeito da Bolha

A polarização ocorre quando o potencial da superfície do eletrodo é diferente do seu valor de equilíbrio, onde ocorre a reação eletroquímica. A curva de polarização registra a relação entre o potencial e a densidade de corrente, uma importante característica do desempenho de um eletrolisador. A Figura 5 apresenta a curva de polarização teórica da reação de eletrolise alcalina da água. Nela pode-se observar um comportamento gráfico com três regiões distintas: polarização por ativação, polarização por queda ôhmica e polarização por transferência, ou transporte, de massa.

Figura 5 – Curva de Polarização da eletrólise da água.



Fonte: SILVA, 2011.

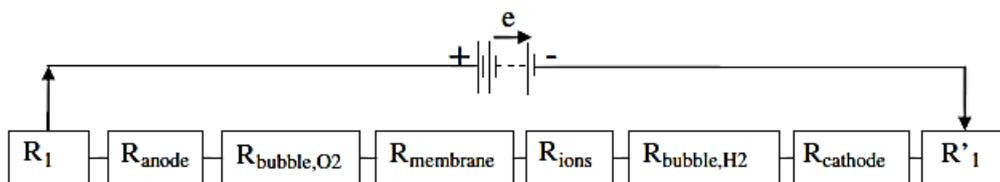
A curva de polarização expressa que em baixas densidades de corrente, o potencial da célula sobe acentuadamente como resultado do sobrepotencial de ativação. Para valores intermediários o sobrepotencial ôhmico, ocasionado devido às resistências do eletrolisador, faz com que o potencial do sistema tenha comportamento praticamente linear com a corrente. Já em altas densidades, o sobrepotencial de transferência de massa provoca um acentuado aumento do potencial. A região gráfica referente à transferência de massa geralmente não aparece em curvas de polarização de sistemas eletrolíticos reais (BUSQUET, 2004). Em seu trabalho, Silva (2011) afirma que para ocorrer tal comportamento seria necessário aplicar um

potencial elevado, podendo formar camadas oxidadas na superfície do eletrodo como consequência.

Dessa maneira, a curva de polarização de um sistema eletrolítico é uma ferramenta indispensável para avaliar o seu desempenho eletroquímico na produção de hidrogênio. Para Knob (2013), a seleção de um eletrolisador apropriado é feita comparando-se justamente os resultados de curvas de polarização obtidas com estudos experimentais. O melhor eletrolisador é aquele que apresentar uma maior taxa de reação, ou seja, uma maior densidade de corrente sob o mesmo sobrepotencial (LINARDI, 2010).

Como já discutido anteriormente, para que a reação eletroquímica de eletrólise da água aconteça, o potencial aplicado deve ser suficiente para vencer barreiras resistivas. Em seu trabalho Zeng e Zhang (2010) realizou uma analogia do circuito elétrico das resistências no sistema de eletrólise de água. A Figura 6 ilustra a analogia do circuito elétrico das resistências no sistema de eletrólise da água. As resistências podem ser divididas em resistências relacionadas ao circuito de conexões dos eletrodos (R_1 ; R'_1) que podem ser calculadas usando a lei de Ohm; resistências referentes à transferência de massa (R_{bolha,O_2} ; $R_{membrana}$; R_{ions} ; R_{bolha,H_2}) que causam a geração de calor de acordo com a lei de Joule e, resistências das reações eletroquímicas ($R_{ânodo}$; $R_{cátodo}$) provocadas pelos sobrepotenciais de ativação das reações de formação de H_2 e O_2 na superfícies dos eletrodos. Com o somatório de todas as resistências tem-se a resistência equivalente total do sistema eletrolítico.

Figura 6 – Analogia do circuito elétrico das resistências no sistema de eletrólise da água.



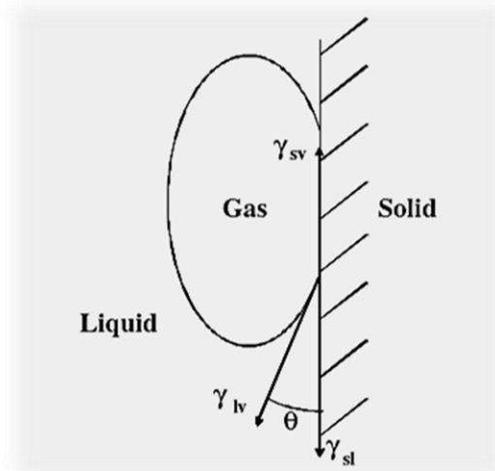
Fonte: ZENG; ZHANG, 2010.

Entender e superar essas resistências abre oportunidades para melhorar a eficiência da eletrólise da água para produção de hidrogênio. Tornar a eletrólise mais eficiente é fazer com que haja redução no consumo de energia, ou seja, aumento da densidade de corrente do sistema eletrolítico sob o mesmo potencial aplicado. Contudo, aumentar a densidade de corrente de forma eficiente não é tão simples, pois em altas densidades de corrente as resistências ôhmicas provocam grandes perdas de energia no processo. Uma grande parte dessa resistência é causada por bolhas geradas eletroliticamente (HINE, 1975; HINE, 1980).

À medida que a eletrólise avança, formam-se bolhas de hidrogênio e oxigênio nas superfícies do ânodo e do cátodo, respectivamente, e só se desprendem da superfície quando crescem o suficiente. A cobertura das superfícies do eletrodo pelas bolhas de gás aumenta diretamente a resistência elétrica de todo o sistema, reduzindo o contato entre o eletrólito e o eletrodo, bloqueando a transferência de elétrons e aumentando a perda ôhmica de todo o sistema (ZENG; ZHANG, 2010, p. 316-317, tradução nossa).

A Figura 7 ilustra a condição termodinâmica que explica o contato trifásico entre a bolha de gás, o eletrodo e o eletrólito na de eletrólise da água. No contato trifásico há um ângulo finito no limite das três fases (JONES et al, 1999; DEFAY, 1966). De acordo com Prasad et al. (2015), as bolhas se desprendem da superfície do eletrodo à medida que as forças de separação superam a força de tensão superficial e podem continuar a crescer mesmo após a separação, desde que o eletrólito circundante permaneça supersaturado com o gás produzido.

Figura 7 – Ângulo de contato no limite trifásico da bolha de gás, do eletrodo e do eletrólito.



Fonte: ZENG; ZHANG, 2010.

Durante a formação de uma bolha na superfície do eletrodo ocorre variação na energia livre de Gibbs. A área unitária referente à interface superfície do eletrodo e eletrólito (sólido/líquido) é substituída pela área da interface superfície do eletrodo e gás gerado (sólido/vapor), ou seja, pela área da bolha em formação. Aplicando-se a equação de Young define-se o ângulo de contato no equilíbrio termodinâmico em termos das tensões interfaciais existentes entre a superfície do eletrodo; o eletrólito e o gás produzido (ZENG; ZHANG, 2010; ADAM, 1968). A Equação (24) apresenta a relação matemática, entre as tensões interfaciais, que determina o valor do ângulo de contato. Com isso, a variação de energia livre de Gibbs envolvida na formação de bolhas é dada pela Equação (25) (ZENG; ZHANG, 2010).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (24)$$

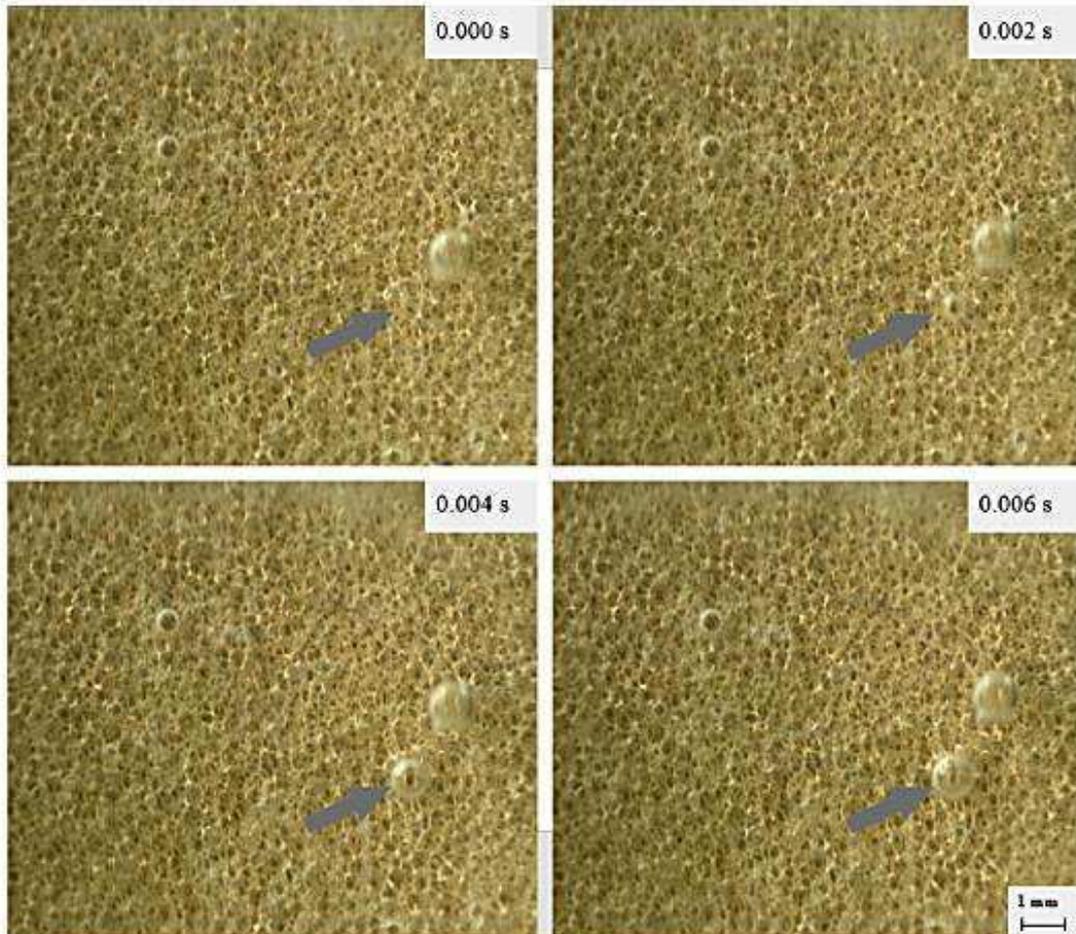
$$\Delta G = \gamma_{LV} \cdot (\cos \theta - 1) \quad (25)$$

Onde:

- θ = Ângulo de contato no equilíbrio termodinâmico;
- γ_{SV} = Tensão superficial da interface sólido/vapor;
- γ_{SL} = Tensão superficial da interface sólido/líquido;
- γ_{LV} = Tensão superficial da interface líquido/vapor.

A Figura 8 apresenta uma sequencia de imagens, em função do tempo, do processo de formação de bolhas de H₂ em um eletrodo poroso. As imagens fazem parte do estudo apresentado no trabalho realizado por Liu et al. (2019).

Figura 8 – Processo de formação de bolhas de H₂ em um eletrodo poroso de cobre durante eletrólise alcalina.



Fonte: LIU et al., 2019.

Liu et al. (2019) afirmam que essas bolhas geradas na superfície dos eletrodos reduzem a sua área ativa e também a condutividade efetiva do eletrólito em função do isolamento elétrico que provoca o aumento da fração de vazios. Dessa forma, a necessidade de entender os fenômenos da bolha relatada no trabalho Zeng e Zhang (2010), continua sendo um ponto importante para o desenvolvimento de sistemas de eletrólise da água mais eficientes em termos de demanda de energia, principalmente quando o objetivo maior for à produção de hidrogênio. Compreender a dinâmica do comportamento da bolha é essencial para determinar quais mecanismos podem ser empregados para reduzir a formação e/ou acelerar a saída das bolhas dos eletrodos.

A circulação facilitada ou mecânica do eletrólito pode acelerar o desprendimento das bolhas dos gases gerados, fornecendo um meio possível para reduzir a resistência provocada por elas. Também são consideradas como alternativas o uso de aditivos na solução eletrolítica e modificações nas propriedades da superfície do eletrodo para torna-los menos atraentes para as bolhas de gás (ZENG; ZHANG, 2010). Inserir aditivos na solução eletrolítica diminui a sua tensão superficial, de modo que as bolhas passam a se desprendem mais facilmente dos eletrodos. A superfície do eletrodo que favorece o contato com a água é classificada como hidrofílica já a que não favorece é como hidrofóbica. Portanto, revestir a superfície do eletrodo para torna-la mais hidrofílica reduz a área da superfície do eletrodo coberta pelas bolhas de gás; diminuindo, desta maneira, a perda de atividade eletrolítica.

Tem sido demonstrado por muitas pesquisas que a imposição de campo externo pode reduzir a cobertura de bolhas na superfície do eletrodo e, em seguida, reduzir significativamente a energia elétrica consumida pela eletrólise da água (IIDA et al., 2007; MATSUSHIMA et al., 2009). Segundo Koza et al. (2011), sob a influência do campo magnético, a transferência de massa de H₂ na superfície do eletrodo é aumentada, e a cobertura de bolhas na superfície do cátodo diminui, resultando na diminuição do potencial do eletrodo.

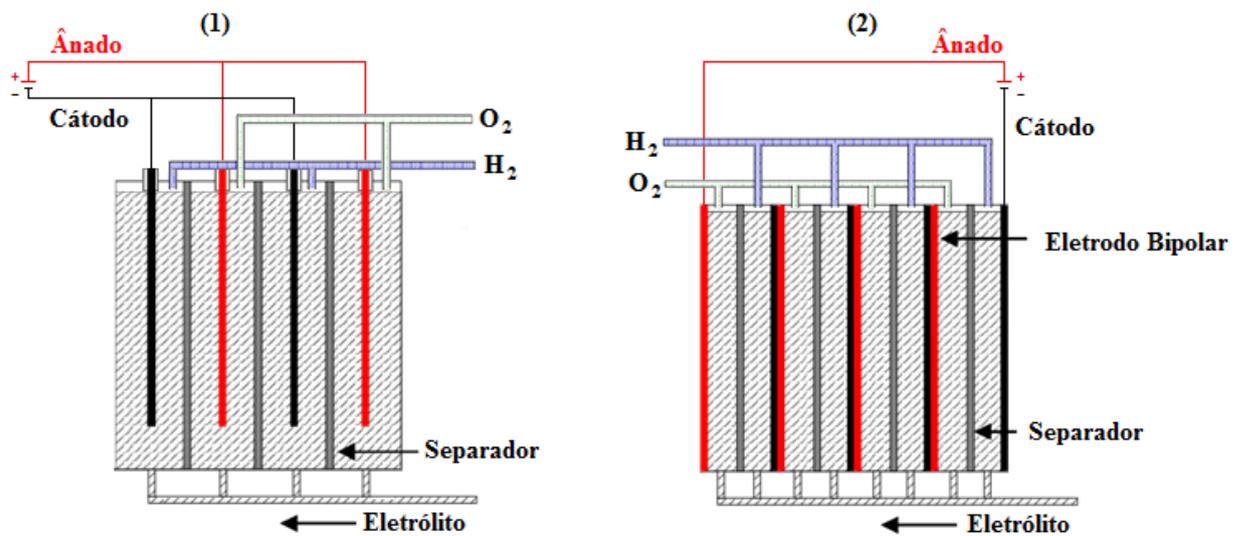
Diante de todo o exposto, é evidente que o efeito detalhado das bolhas ainda demanda esforços no sentido de que sejam realizados novos estudos visando reduzir ainda mais os efeitos negativos das bolhas no processo de eletrólise da água para e, desta forma, haja avanços na tecnologia do hidrogênio.

2.4 Sistema Eletrolítico Alcalino para produção de Hidrogênio

Um sistema eletrolítico consiste em um conjunto de equipamentos acoplados que promove a reação da eletrólise da água de forma sistemática e eficiente para produzir hidrogênio e, também oxigênio. Esse conjunto, de forma bem simples, é geralmente composto por um eletrolisador (ou reator); uma fonte de energia contínua; reservatório para armazenagem e circulação da solução eletrolítica; medidores e/ou controladores de: potencial, corrente elétrica, temperatura e fluxo; conectores; válvulas; mangueiras; circuito elétrico; entre outros.

Como se sabe, o eletrolisador é o principal componente de um sistema eletrolítico para produção de hidrogênio via eletrólise da água. A Figura 9 apresenta os formatos das configurações de um eletrolisador unipolar (1) e de um eletrolisador bipolar (2).

Figura 9 – Configurações unipolar (1) e bipolar (2) de um eletrolisador alcalino.



Fonte: Adaptado de KROPOSKI et al., 2006.

Basicamente, o eletrolisador pode ser unipolar ou bipolar. Os primeiros dispositivos construídos para realizar eletrólise eram compostos por eletrodos unipolares, ou seja, eletrodos que possuem uma única polaridade que pode ser positiva ou negativa. Desta forma, cada eletrodo processa uma única reação e, conseqüentemente, produz somente um gás: H₂ com a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) no eletrodo negativo (cátodo) e O₂ com a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) no eletrodo positivo (ânodo). Os eletrolisadores bipolares foram desenvolvidos posteriormente. Consistem de um arranjo

compacto de muitos eletrodos que atuam simultaneamente como cátodo de um lado e ânodo do outro. Os eletrodos são isolados eletricamente, e um par sucessivo juntamente com um separador de gases forma uma célula unitária. Um eletrolisador bipolar pode conter inúmeras células.

Na configuração unipolar o eletrolisador opera eletricamente em paralelo, logo o potencial total do sistema é igual ao potencial do par cátodo/ânodo que, experimentalmente, varia entre 1,7 e 2,2 V. O isolamento elétrico interno de um eletrolisador unipolar é simples devido o baixo potencial, e a sua corrente pode ser aumentada progressivamente na medida em que novos pares de cátodo/ânodo são adicionados no interior do eletrolisado. Por outro lado, um eletrolisador bipolar opera eletricamente em série. Logo o potencial total aplicado precisa ser suficiente para que cada célula unitária opere entre 1,7 e 2,2 V. Assim, um eletrolisador composto por dez células necessita de potencial entre 17,0 e 22,0 V para realizar a eletrólise da água.

De acordo com Sousa (2013), a maior desvantagem do eletrolisador unipolar são os elevados custos do projeto devido às altas amperagens em baixas tensões. A principal vantagem dos reatores bipolares com relação aos reatores unipolares é justamente a possibilidade de se ter alto potencial ao mesmo tempo em que se tem uma amperagem baixa. Com isso, os eletrolisadores bipolares apresentam também os menores custos com relação a uma fonte de energia, apesar de o projeto ser mais complexo do que o do eletrolisador unipolar.

Para dissociar a água nos eletrolisadores utiliza-se solução composta por água pura e um eletrólito como meio de alta condutividade iônica para transportar a corrente elétrica necessária. A temperatura de operação de sistemas eletrolíticos varia entre 5,0 e 100,0 °C; dependendo da configuração adotada, da alimentação elétrica e da capacidade de produção do sistema. Segundo Ganley (2009), alguns sistemas desenvolvidos chegaram a operar em temperaturas de até 400,0 °C, porém uma temperatura típica de operação esperada é entre 65,0 e 90,0 °C. Sistemas eletrolíticos alcalinos que operam a altas temperaturas podem apresentar melhores eficiências devido à condutividade do eletrólito ser diretamente proporcional à temperatura e o calor contribuir na cinética das reações envolvidas. (PINESCHI, 2013). Muitos sistemas disponíveis no mercado operam a pressão atmosférica; alguns trabalham a pressões mais elevadas ($\geq 30,0$ bar). Quando se utiliza água pura, com condutividade elétrica menor que 5,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, os gases H_2 e O_2 produzidos em sistemas eletrolíticos alcalinos podem ter, respectivamente, 99,7 % e 99,9 % de pureza (ROY, 2006).

Os chamados eletrolisadores avançados ou de última geração, são em maioria bipolares e utilizam eletrólito sólido ou líquido e membrana separadora dos gases produzidos. A maior parte é composta por eletrodos de grande área ativa, são compactos e possuem altas densidades de corrente com maior eficiência de conversão de energia elétrica em hidrogênio. Essas características se devem ao avanço tecnológico conquistado nos últimos anos através de estudos de P&D realizados com o objetivo de tornar a produção de hidrogênio, via eletrolise da água, competitiva.

Cada conquista técnica neste campo reflete diretamente nos custos de investimento e de operação, por isso atualmente há esforços para conseguir uma produção de hidrogênio por eletrólise da água mais competitiva diante dos outros métodos de obtenção. Para atingir este objetivo buscam-se cada vez mais novos materiais para atuarem como eletrodos e eletrólitos mais eficientes, uma vez que, segundo Pineschi (2013), os custos de investimentos para eletrolisadores alcalinos são proporcionais à área ativa da superfície dos eletrodos. O custo de investimento de capital é considerado elevado, principalmente, devido ao uso de eletrodos à base de metais nobres (TORRES; MALFATTI, 2014). Muitos estudos vêm sugerindo o uso de tecnologias diversificadas associadas ao uso de fontes de energia renováveis como, por exemplo, a solar e eólica, para reduzir os custos de operação.

Um dos pontos de grande avanço atual das células eletrolíticas alcalinas é a diminuição dos espaços entre os eletrodos. Hoje, é possível encontrar configurações que apresentam valores menores que 1,0 mm entre cátodo e ânodo, este tipo de arranjo é conhecido como “Zero-Gap Configuration” e contribui na diminuição da resistência elétrica e conseqüentemente das perdas ôhmicas da célula, permitindo maiores valores de densidade de corrente J [A/cm^2]. Aumento nos valores de densidade de corrente J resulta em diminuição nos custos de investimento do sistema, uma vez que para uma mesma área se tem maior corrente e maior produção. Do mesmo modo, melhores valores de eficiência geram menores custos de operação, fazendo com que o custo global do sistema torne-se cada vez mais competitivo. Vale lembrar, que o aumento nos valores de densidade de corrente J apresenta limite prático, pois a passagem de correntes mais elevadas induz também a maiores valores para perdas, havendo, portanto um ponto de operação otimizado entre estes dois fatores (PINESCHI, 2013, p. 35).

Esses avanços podem ser facilmente reconhecidos na eficiência alcançada e declarada por inúmeros fabricantes que conseguiram aumentar os valores de densidade de corrente dos sistemas eletrolíticos sem necessariamente aumentar o consumo de energia. A Figura 10 apresenta um sistema eletrolítico produzido pela empresa Angstrom Advanced Inc., que projeta, fabrica e fornece uma variedade de instrumentos científicos e plantas de hidrogênio e

para campos acadêmicos e industriais. O sistema apresentado produz hidrogênio com grau de pureza igual 99,9% e tem capacidade de produzir de 2,0 a 500,0 Nm³ de hidrogênio por hora com um consumo de energia igual 4,5 kWh/Nm³. Como eletrólito é utilizado KOH a 30%.

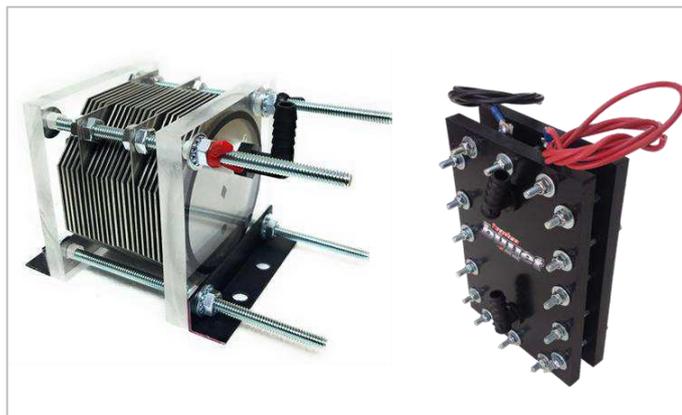
Figura 10 – Sistema eletrolítico, da Angstrom Advanced Inc., para planta geradora de H₂ por eletrólise de água.



Fonte: DIRECT INDUSTRY, 2018.

Na primeira década dos anos dois mil, “pesquisadores independentes” iniciaram pesquisas e desenvolveram eletrolisadores compactos para aplica-los em motores de combustão interna, criando-se algumas empresas para comercializá-los (PINESCHI, 2013). A Figura 11 apresenta modelos de eletrolisadores compactos para a geração de gás rico em hidrogênio.

Figura 11 – Eletrolisadores compactos para geração de gás rico em hidrogênio.



Fonte: HYDRO CLUB USA, 2017; HYDRO BULLET, 2017.

Sem a separação interna dos gases, o produto da eletrólise nesses eletrolisadores é uma mistura gasosa chamada de “gás rico em hidrogênio”. Outro nome muito empregado para este gás é HHO, denominação amplamente difundida e muito utilizada nas iniciativas independentes encontradas na internet e também em trabalhos acadêmicos.

O gás rico em hidrogênio produzido através do processo de eletrólise sem separação de gás apresenta propriedades distintas de uma mistura de gases H_2 e O_2 quando sofre combustão. [...] é inodoro, incolor e apresenta densidade menor que a do ar. [...] quando sofre combustão, este gás apresenta temperatura de chama baixa, de aproximadamente $150\text{ }^\circ\text{C}$, ao mesmo tempo em que libera grande quantidade de energia dependendo do material/substância onde a chama é aplicada (PINESCHI, 2013. p. 65-72).

Para Eckman (2010) e Santilli (2006), o gás rico em hidrogênio apresenta uma composição molecular diferente; sendo composto não somente de gás H_2 e O_2 em proporções estequiométricas de 2:1, mas sim de aglomerados de H_2 , O_2 , íons H^+ e O^- e vapor de H_2O que proporcionam a ele características energéticas distintas. Esse gás tem boa adesão em líquidos e sólidos, e apresenta significativa eficiência na atuação como aditivo em combustíveis não gasosos derivados do petróleo. Ele causa uma espécie de efeito catalítico no processo de combustão dos combustíveis fósseis, como por exemplo, gasolina ou diesel, melhorando eficiência do processo e diminuindo a taxa de consumo destes para mesma potência (DULGER; OZÇELIK, 2000; YILMAZ, et al., 2010; WALL, 2011).

O desenvolvimento de novos sistemas eletrolíticos faz parte da busca por uma produção de hidrogênio cada vez mais eficiente e que seja economicamente viável para atender as demandas de energia que a sociedade atual necessita para realizar suas atividades econômicas e sociais. O compartilhamento de informações, experiências e do uso de novos materiais por meio de artigos, trabalhos acadêmicos e principalmente pela internet vem fazendo com que o hidrogênio ganhe popularidade e, com isso, o interesse de ser dominado tecnologicamente.

2.4.1 Eletrodos

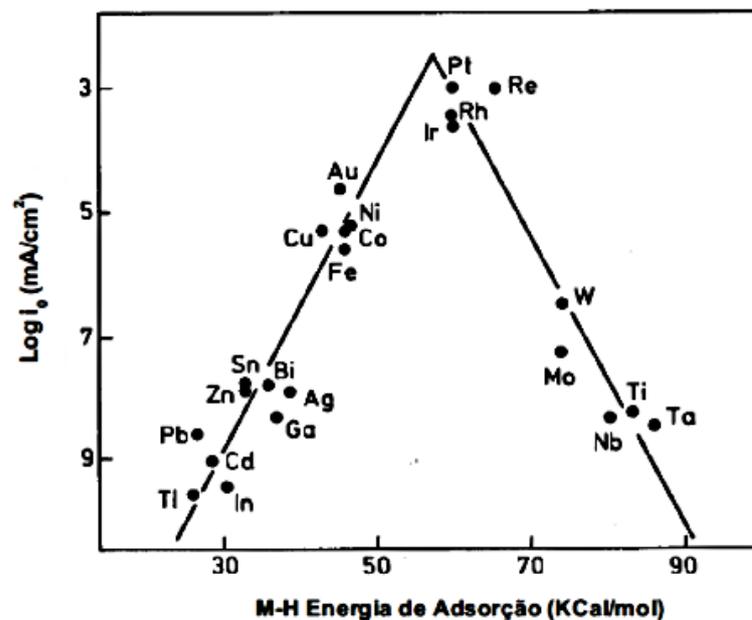
O eletrodo é um componente fundamental para o sistema eletrolítico. É na superfície do eletrodo que, com a aplicação de uma corrente elétrica, as moléculas de água sofrem dissociação havendo a formação dos gases H_2 e O_2 . Desta maneira, o avanço da tecnologia de

produção de hidrogênio via eletrólise alcalina da água é diretamente dependente do nível de desempenho do eletrodo empregado.

Utilizar um eletrodo estável é essencial para a longevidade de um eletrolisador e para minimizar custos de operação e manutenção do ponto de vista econômico. Eletrodos adequados evitam reações indesejadas que poderiam produzir impurezas no gás hidrogênio. Metais e metais/compósitos são normalmente usados como eletrodos para a produção de hidrogênio. Metais de transição como ferro e cobre apresentam boas atividades eletroquímicas, mas são menos resistentes. Estudos disponíveis na literatura demonstram que os metais nobres apresentam o melhor desempenho para a RDH. Os metais nobres tem alta resistência a meios corrosivos e elevada atividade eletroquímica, todavia seus custos são muito elevados.

O desempenho do eletrolisador consiste basicamente na capacidade da sua atividade eletroquímica. A atividade eletroquímica do eletrodo pode ser avaliada através de um gráfico do tipo Volcano, no qual se representa a densidade de corrente de troca da RDH em função da energia livre de Gibbs de adsorção do hidrogênio sobre a superfície do material (RAPELLI, 2012). A Figura 12 descreve o comportamento da densidade de corrente de troca da RDH em função da entalpia do hidrogênio em diferentes metais.

Figura 12 – Diagrama Volcano da correlação entre a densidade de corrente de troca e a entalpia de adsorção do hidrogênio para diferentes metais (adaptado de TRASSATTI, 1972).



Fonte: SIRACUSANO, 2009.

A Figura 12 mostra que a platina é o metal nobre que apresenta o melhor desempenho para a RDH e que o níquel, mesmo possuindo valor de densidade de corrente menor que a platina, pode gerar propriedades eletrocatalíticas elevadas e com bom desempenho para a RDH a ponto de apresentar densidade de corrente de troca próxima dos níveis dos metais nobres. Com isso, o níquel é o material que apresenta a melhor relação custo/benefício e por isso, se popularizou como eletrodo na RDH.

De modo geral, nos eletrolisadores convencionais, o material mais utilizado como eletrodo para a RDH é o níquel fosco eletrodepositado em substrato de aço, também conhecido como “Níquel Watts” (RAPELLI, 2012). O níquel Watts apresenta alta condutividade e significativa resistividade; elevada atividade; disponibilidade e baixo custo. Duro e maleável é resistente à corrosão e mantém suas propriedades físicas e mecânicas mesmo quando submetido a temperaturas extremas (VALE, 2017). Em certa medida, o próprio eletrodo de níquel é um catalisador, influenciando na energia de ativação da reação eletroquímica (KNOB, 2013).

A busca por melhores eletrodos é a chave para reduzir os custos e obter maior eficiência energética do processo de produção de hidrogênio. Dessa maneira, vários estudos têm sugerido procedimentos para modificar a estrutura da superfície e a morfologia dos eletrodos a base de níquel, pois a eficiência do eletrodo pode ser intensificada utilizando procedimentos de revestimento (co-deposição, eletrodeposição ou fusão) com outros elementos (por exemplo: enxofre, ferro, molibdênio, tungstênio, fósforo) que propiciam maior atividade catalítica para a RDH. Também podem ser utilizados eletrodos porosos que apresentem alta área superficial em dimensões físicas reduzidas (RAPELLI, 2012).

Beattie et al. (2009) utilizou espuma de níquel para construir um eletrodo cujo design era considerado bem sucedido por atender a muitas exigências baseadas em uma combinação estratégica como rápida difusão de gás, boa condutividade elétrica e alta área superficial. A espuma de níquel proporcionou uma estrutura aberta (presença de muitos canais), que permite a rápida transferência do gás produzido; além de oferecer uma baixa resistência a transferência de elétrons.

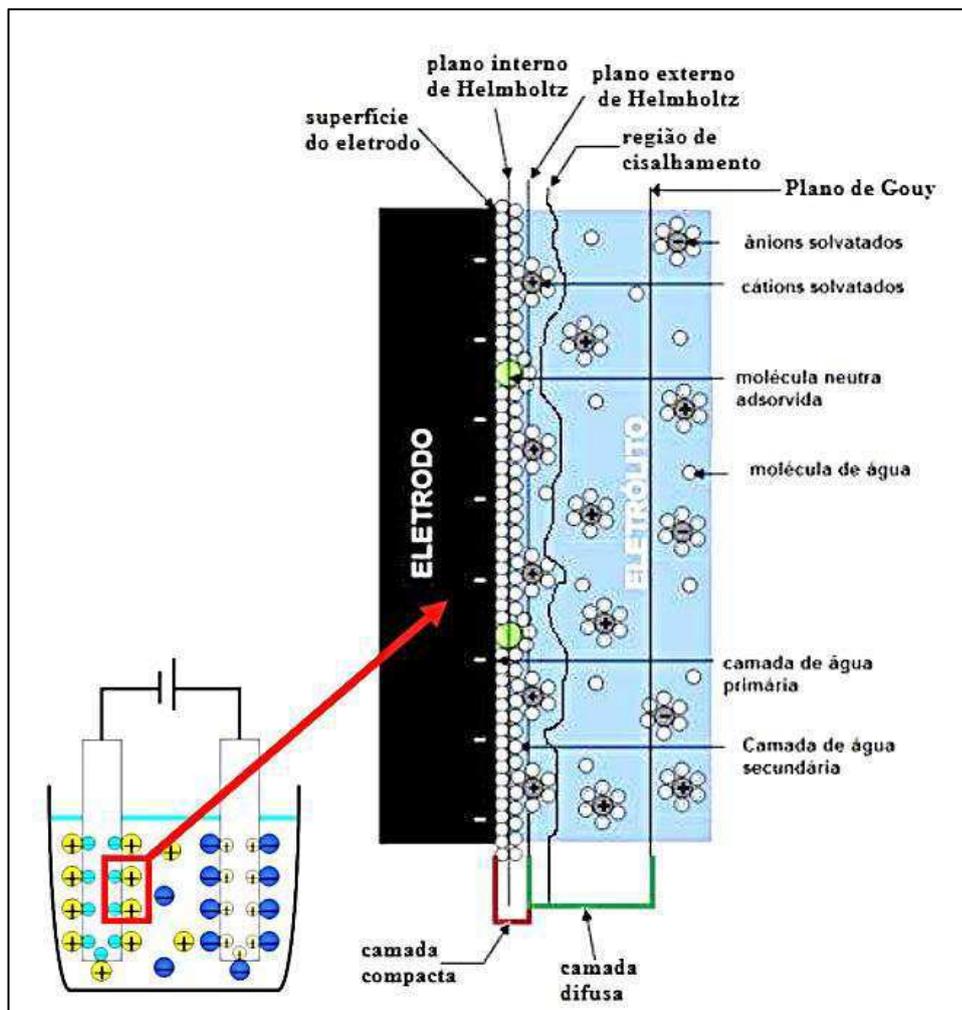
Todo o exposto leva a consideração de que é possível estabelecer o uso da espuma de níquel como eletrodo poroso na eletrolise alcalina da água com a perspectiva de se obter resultados satisfatórios em termos de eficiência do processo de produção de hidrogênio.

2.4.1.1 RDH – Reação de Desprendimento de Hidrogênio

A cinética descreve os fenômenos que acontecem na superfície do eletrodo devido à passagem da corrente elétrica. Estabelece a relação macroscópica entre a densidade de corrente e o sobrepotencial da superfície e a composição da solução eletrolítica adjacente à superfície (NEWMAN, 1991). Esses fenômenos consistem no transporte da espécie iônica do seio do eletrólito à vizinhança do eletrodo para ocorrer às reações de desprendimento de gás (hidrogênio ou oxigênio). Esses íons sob o efeito do eletrodo formam camadas conhecidas como dupla camada (OLDHAM; MYLAND, 1993).

Vários modelos foram propostos para explicar a formação da dupla camada elétrica. A Figura 13 ilustra o modelo da dupla camada atualmente aceito.

Figura 13 – Modelo da dupla camada formada na interface eletrodo-eletrólito (adaptada de KIAMAHALLEH, et al., 2012).



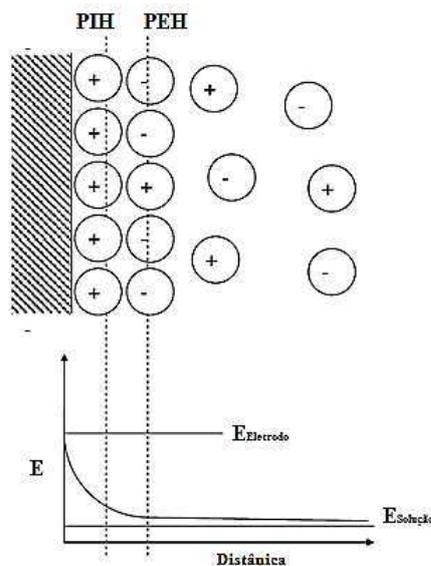
Fonte: FRANCO, 2014.

De acordo com Franco (2014), neste modelo os íons na interface encontram-se divididos em três regiões: a região dos íons dessolvatados especificamente adsorvidos (íons mais próximos ao eletrodo); a região dos íons solvatados e não especificamente adsorvidos e a região difusa (GOUY, 1910).

Essas regiões são delimitadas pela superfície do eletrodo, plano interno de Helmholtz (PIH), plano externo de Helmholtz (PEH) e o plano de Gouy. O PIH passa pelo centro dos íons especificamente adsorvidos e o PEH passa pelo centro dos íons solvatados e não especificamente adsorvidos. O plano de Gouy delimita a região, a partir da qual a concentração de íons solvatados passa a ser constante, isto é, passa a ser igual ao interior da solução. [...] A região compreendida entre a superfície do eletrodo e o PEH é denominada de camada de Helmholtz ou simplesmente camada interna ou compacta. A região compreendida entre o PEH e o plano de Gouy, é denominada de camada difusa (FRANCO, 2014, p. 4-6).

Zeng e Zhang (2010) relatam em seu trabalho que a dupla camada (camada compactada da Figura 13) é formada por uma camada mais próxima da superfície do eletrodo relativamente ordenada (PIH) e outra camada com menos ordem (PEH). Eles afirmam também que as cargas elétricas na superfície do eletrodo são balanceadas por contra cargas iônicas da vizinhança dos eletrodos. Essas constatações explicam a existência da diferença de potencial interfacial entre a superfície do eletrodo e a solução eletrolítica. A Figura 14 ilustra a distribuição de potencial em função da distância da superfície do eletrodo e o fenômeno da dupla camada.

Figura 14 – Ilustração esquemática da dupla camada e da distribuição de potencial na superfície de eletrodo.



Fonte: Adaptado de ZENG; ZHANG, 2010.

A região de cisalhamento limita a região onde a fixação de íons, devido à carga do eletrodo, deixa de acontecer. Ela pode coincidir ou não com o PEH. Por fim, a variação de concentração do eletrólito caracteriza a camada difusa.

De acordo com Linardi (2010), a penetração da dupla camada elétrica é determinada por equações de equilíbrio e é investigada pela cinética de eletrodo. Para processos em que o potencial do eletrodo se afasta do potencial de equilíbrio, diz-se que o eletrodo sofreu polarização, sendo sua medida chamada de sobrepotencial (η). A relação entre a corrente (i) e o sobrepotencial (η) pode ser escrita na equação de Tafel (ABOUATALLAH, et al., 2001):

$$\eta = a + b \log i \quad (26)$$

Sendo:

$$a = \frac{(2,3RT)}{(\alpha F) \log i_0} \quad (27)$$

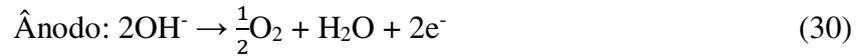
$$b = \frac{(-2,3RT)}{(\alpha F)} \quad (28)$$

Onde:

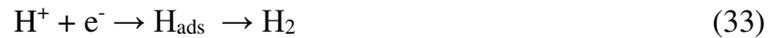
- a = Intercepto da curva;
- b = Inclinação de Tafel;
- α = Coeficiente de transferência;
- i_0 = Densidade de corrente de troca.

A relação linear entre o sobrepotencial e o logaritmo da densidade de corrente de troca é caracterizada pela inclinação de Tafel e a densidade de corrente de troca i_0 . Ambos os parâmetros são comumente usados como dados cinéticos para comparar eletrodos em eletroquímica. A taxa de eletrólise também é uma característica utilizada para comparar; ela pode ser expressa pela corrente ou densidade de corrente associada à reação de desprendimento de gás na superfície do eletrodo. Um bom eletrodo apresenta uma maior taxa de reação, ou seja, uma maior densidade de corrente de troca sob o mesmo sobrepotencial.

Durante a eletrólise alcalina da água a reação de desprendimento de hidrogênio pode ser descrita por diferentes mecanismos. Os mecanismos envolvem etapas de adsorção (reação de Volmer) e de dessorção química ou eletroquímica (reações de Tafel ou de Heyrovsky, respectivamente) (CHEN; LASIA, 1992). As meias reações que ocorrem no cátodo e ânodo, respectivamente, podem ser escritas como:



O mecanismo da reação de evolução do hidrogênio que envolve a formação de hidrogênio por adsorção, Equação (31), seguida de uma dissociação química, Equação (32), ou uma dissociação eletroquímica, Equação (33):



O excesso de potencial durante a reação de desprendimento de hidrogênio no eletrodo (cátodo) geralmente é medido pela equação de Tafel (ZENG; ZHANG, 2010):

$$\eta_{\text{cátodo}} = 2,3 \frac{RT}{\alpha F} \log \frac{i}{i_0} \quad (34)$$

O excesso de potencial no cátodo significa uma barreira extra de energia no processo de formação de H_2 . Esse excesso está diretamente relacionado à formação de hidrogênio nas proximidades do eletrodo, pois a formação de hidrogênio é intrinsecamente determinada pela ligação entre o hidrogênio e a superfície do eletrodo. As propriedades do eletrodo, o tipo e concentração de eletrólito e a temperatura também influenciam a RDH.

Identificar o passo determinante da taxa da RDH é importante para a escolha do eletrodo ideal para um sistema eletrolítico alcalino de produção de hidrogênio:

Se a adsorção de hidrogênio, Equação (31), é a etapa determinante da taxa, um eletrodo que possua em sua superfície mais arestas irá favorecer a transferência eletrônica, de modo a criar mais centros de eletrólise para adsorção de hidrogênio. Se as dissociações de hidrogênio, Equações (32) e (33), forem à etapa determinante da taxa, propriedades físicas como aspereza ou perfuração da superfície aumentarão a transferência de elétrons adicionando área de reação ou impedindo o crescimento das bolhas, que por sua vez aumentam a taxa de eletrólise (ZENG; ZHANG, 2010, p. 314, tradução nossa).

Diferentes faixas de potencial modificam o determinante da taxa da RDH. Em potenciais baixos a transferência de elétrons não é tão rápida quanto à dissociação, logo a adsorção de hidrogênio será a etapa determinante. Diferentemente, em potenciais elevados ou que permitam que a taxa de adsorção de hidrogênio seja maior que a taxa de dissociação, a dissociação de hidrogênio é etapa determinante da taxa da RDH.

O transporte de massa (transferência iônica, dissipação de calor, influencia nas distribuições de corrente e potencial) leva a maiores taxas da RDH, porém a quantidade de bolhas de gás, formadas justamente pelo aumento da taxa de reação, prejudica o contato entre o eletrodo e a solução do eletrólito. Zeng e Zhang (2010) sugerem a recirculação do eletrólito para acelerar mecanicamente a partida das bolhas e prevenir o desenvolvimento de um excesso de potencial adicional devido às diferenças na concentração do eletrólito no sistema.

2.4.1.2 Eletrodos Porosos

O processo de produção de hidrogênio via eletrólise da água é a maneira mais simples de produzir hidrogênio de alta pureza até o presente momento e pode ser usada como um elo intermediário de um sistema de abastecimento e distribuição de energia limpa e sustentável (LIU et al., 2019). No entanto, a eletrólise não é, ainda, amplamente aplicada por causa de sua eficiência relativamente baixa em comparação com a reforma dos combustíveis fósseis, por exemplo. O consumo de energia na eletrólise para produzir 1,0 m³ (CNTP) de hidrogênio pelo eletrolisador industrial é de 4,5 a 5,0 kWh e a eficiência correspondente não é maior do que 61,5% (WANG et al., 2014).

Na literatura existem vários estudos que já foram e que continuam sendo desenvolvidos por pesquisadores que objetivam justamente a redução do consumo de energia durante a eletrólise. Como exemplo tem-se os seguintes estudos:

- Campo de supergravidade para produção de hidrogênio (WANG, et al., 2010);
 - O arranjo de eletrodos intensivo (PLETCHER; LI, 2011);
 - Influência do uso de membrana bipolar e da vibração ultrassônica na eletrolise alcalina da água (HUNG et al., 2012);
 - Eletrodos porosos de Ni-Zn na produção de hidrogênio por eletrólise da água (RAPELLI, 2012);
 - O emprego de eletrodos porosos de níquel em reatores bipolares para a produção de hidrogênio (PEREIRA, 2015);
-

- Efeitos do campo magnético na eletrólise da água utilizando eletrodos de espuma porosa (LIU et al., 2019).

O norte dos estudos citados é a busca pelo aperfeiçoamento da eletrolise. O desafio compreende encontrar ou desenvolver um eletrodo que possua superfície com desempenho eletroquímico favorável à RDH, apresente sítios que facilitem à nucleação e o desprendimento de bolhas do H₂, e tenha grande área interfacial com o eletrólito. Uma das estratégias para aumentar a eficiência do eletrodo é fazer com que ele tenha maior área ativa tornando a sua superfície mais rugosa e por vezes, porosa (RAPELLI, 2012).

Em um estudo realizado por Solmaz e Kardas (2007) foram aplicados eletrodos porosos de Ni-Zn depositado sobre latão. O eletrodo poroso estudado apresentou o menor sobrepotencial após 240 horas de eletrólise. Rapelli (2012) também estudou eletrodos porosos de Ni-Zn realizando a caracterização das suas propriedades eletroquímicas. Os resultados obtidos por Rapelli apontaram que a reação de desprendimento de hidrogênio ocorre em um menor sobrepotencial com o eletrodo poroso de Ni-Zn, em comparação ao eletrodo de níquel sólido. O eletrodo poroso de Ni-Zn também apresentou menor impedância em toda a faixa de frequência analisada no estudo e maior capacitância ou capacidade de armazenamento de carga devido a sua maior área superficial. Esse estudo também revelou que o eletrodo poroso de Ni-Zn tem maior densidade de corrente de troca e maior constante de transferência de carga. Dessa forma, Rapelli concluiu, em seu trabalho, que para manter uma dada produção de hidrogênio o eletrodo poroso estudado apresenta menor gasto de energia que o eletrodo de níquel sólido.

No trabalho de Pereira (2015) foi estudado o emprego de eletrodos porosos de níquel em reatores bipolares para a produção de hidrogênio. Os eletrodos eram compostos basicamente por placas de aço niqueladas que continham esponja metálica de níquel soldada em sua superfície. Foi um estudo comparativo entre eletrodos de placas de aço niquelado e os eletrodos porosos soldados. Os resultados foram positivos com relação ao aumento da eficiência do processo de eletrólise, apresentou uma economia de aproximadamente 45,0% no consumo de energia para produzir um metro cúbico de hidrogênio.

Liu et al. (2019) utilizou eletrodos de espuma porosa com a aplicação de um campo magnético no seu estudo. Com isso verificou que o consumo de energia da eletrólise da água foi consideravelmente reduzido devido à alta densidade de corrente por convecção magnetohidrodinâmica (MHD) alcançada. Algumas propriedades dos eletrodos de espuma

porosa também foram observadas. Além da superfície há espaço para eletrólise da água dentro do eletrodo de espuma porosa; quando as bolhas internas são grandes o suficiente, elas saem a uma velocidade bastante alta e agitam o eletrólito intensamente (LIU et al., 2019).

Os resultados relatados nos trabalhos mencionados são vantajosos e apresentam um caminho para novas pesquisas referentes ao desenvolvimento de eletrolisadores de alta eficiência, para produção de hidrogênio, compostos por eletrodos de metal poroso ou espuma metálica.

No termo “metal poroso”, a palavra “metal” refere-se a todos os materiais à base de metal, incluindo metais puros, ligas metálicas e, também, compósitos com matriz de metal (GOODALL; MORTENSEN, 2014). Ainda de acordo com Goodall e Mortensen (2014), os termos “espuma metálica” e “metal microcelular” designam similarmente qualquer material metálico altamente poroso que tenha uma mesoestrutura regular e uma microestrutura.

Os primeiros dados relacionados à formação de metais porosos datam da primeira metade do século XX, com métodos de produção que consistiam na formação de ligas metálicas cujas fases constituintes possuíam diferentes pontos de ebulição e fusão. Ao aquecer a liga a certa temperatura, uma das fases era fervida, enquanto a outra permanecia em estado líquido, obtendo assim uma dispersão ótima e dando origem a uma estrutura de espuma. Esse método tinha a desvantagem de ter um alto custo e exigir o uso de mercúrio para gerar a fase gasosa.

[...] na metade do século, foi proposta [...] técnica que consiste na adição de hidretos metálicos (TiH_2 , ZrH_2 , ...) em pó, ao metal fundido. Devido a vários problemas [...] foi abandonada. No entanto, pesquisas foram resolvendo esses problemas, a ponto de continuar sendo utilizada atualmente [...]. No início dos anos 60, novas ideias [...] foram patenteadas utilizando procedimentos muito semelhantes aos da atual rota metalúrgica do pó. Também neste momento, é produzido o primeiro material de célula de metal celular totalmente aberto, produzido utilizando o método de infiltração do metal fundido em grãos de sal pré-compactados (pré-formados). A estrutura celular foi obtida após solidificar o metal e dissolver o sal em água. Mas foi em 1967, quando foi patenteado o método, [...], que consistia em injetar gás diretamente no metal fundido, mesmo considerando a adição de partículas estabilizadoras. A vantagem estava na possibilidade de produzir material em contínuo e a um custo notavelmente inferior ao dos anteriores. Desde o final dos anos 80 e início dos anos 90, a tendência muda significativamente, graças ao crescente interesse de empresas e grupos de pesquisa dedicados ao setor. Além disso, durante estes anos, apareceram novas idéias e melhorias dos métodos existentes que incentivaram o interesse por este tipo de materiais. Uma das melhorias mais importantes consistiu em aproveitar a mudança na solubilidade do hidrogênio no metal durante a solidificação para a geração de porosidade no material final (GANGOSO, 2018, p. 3-4, tradução nossa).

As esponjas metálicas são uma classe de materiais com baixas densidades e novas propriedades físicas, mecânicas, térmicas, elétricas e acústicas; oferecem potencial para estruturas leves, para absorção de energia e para gerenciamento térmico; e algumas delas, pelo menos, são baratas (ASHBY et al., 2000). Elas têm densidades relativas (razão entre a densidade do material poroso, ρ , e densidade do material sólido, ρ_s) abaixo de 0,3; sendo os valores mais frequentes entre 0,02 e 0,2 (GANGOSO, 2018). A condutividade elétrica de uma esponja metálica é menor do que a do metal do qual é feita pela razão óbvia de que o seu interior está repleto de vazios não condutores. Pode-se supor que a condutividade deve variar linearmente com a densidade relativa, mas a dependência real é mais forte (ASHBY et al., 2000). Embora reduzida, a condutividade das esponjas metálicas é mais que suficiente para fornecer, por exemplo, um bom aterramento elétrico e proteção contra radiação eletromagnética. A área de superfície grande e acessível das esponjas de metal de célula aberta às tornam atraentes como eletrodos para baterias. As espumas de níquel são amplamente utilizadas nesta aplicação (ASHBY et al., 2000).

As características/propriedades de uma esponja metálica são bem definidas quando se conhece o material do qual ela é feita, a sua densidade relativa, se suas células são abertas ou fechadas e, são influenciadas por sua estrutura, particularmente pela anisotropia e por defeitos. A anisotropia é uma característica do material em que algumas das suas propriedades físicas são diferentes conforme o local do material e os defeitos consistem basicamente em paredes celulares torcidas, afiveladas ou quebradas, e células de excepcional tamanho ou forma.

[...] Existe em metais altamente porosos uma ligação íntima entre a natureza e a microestrutura do material, por um lado, e suas propriedades, por outro. [...] esta ligação nunca foi simples [...]; em metais porosos tem um nível adicional de complexidade porque os poros dão ao material um nível extra de estrutura situado entre a estrutura global da parte metálica (a forma da peça e a macroestrutura) e a estrutura interna do metal ou liga em que é composta (a microestrutura). Este nível extra de estrutura descreve a forma e a escala dos poros. [...] e influencia grandemente suas propriedades. [...] existem duas classes principais de materiais celulares, a saber, materiais “de células abertas”, nos quais a porosidade é interconectada, e materiais de “células fechadas”, nos quais cada célula é envolvida pelo metal. Os primeiros são mais fracos que os segundos, mas eles podem “respirar”. De fato, materiais de células abertas podem ser infiltrados com gás ou líquido, que podem circular através deles, passando pelo metal. Isso, por sua vez, torna os metais microcelulares de poros abertos adequados para todo um novo espectro de aplicações, por exemplo, em catálise, conversão de energia ou gerenciamento térmico. [...] os materiais de células fechadas incluem favos; a considerável variação de força e rigidez dos favos com a orientação

do estresse aplicado ilustra a importância de sua mesoestrutura (GOODALL; MORTENSEN, 2014, p. 2402-2403, tradução nossa).

As esponjas metálicas podem ser produzidas usando uma ampla gama de processos. Os métodos de produção podem ser classificados usando diferentes critérios centrados no processo, por exemplo, o estado do metal (sólido, líquido, gás ou vapor) durante a criação dos poros. Considerando a importância da mesoestrutura na definição das propriedades da esponja metálica, Goodall e Mortensen (2014) classificaram os métodos de produção de acordo com a topologia da porosidade presente no material produzido, dando origem a “famílias” de esponjas metálicas que compartilham muitas características e propriedades gerais. Esse modo de classificar levou Goodall e Mortensen (2014) a dividirem os processos de produção das esponjas metálicas em seis grupos naturais e distintos:

- “Porosidade Isolada”: onde há porosidade diluída, de tal forma que os poros possam ser considerados isolados.
- “Espuma Metálica Verdadeira”: onde uma fase de gás cria um enxame de bolhas de contato separadas por membranas de metal fino (essas espumas, portanto, tendem a ser de células fechadas). Estes nós denominamos espumas de metal verdadeiras.
- “Precursor de Espuma”: onde uma espuma preexistente (geralmente um polímero como o poliuretano) é usada para criar a estrutura da espuma de metal.
- “Porosidade Criada por Parking”: onde um conjunto de elementos individuais (que ou formam o sólido poroso quando combinados ou agem para formar os poros) deixa espaços abertos que podem ser explorados para criar uma espuma.
- “Porosidade criada por uma Mudança de Fase”: onde as transições de fase (geralmente invariantes) de uma fase única para múltiplas fases, uma das quais é um gás, resultam na formação de uma estrutura porosa.
- “Grades Regulares”: onde uma estrutura porosa uniforme, frequentemente composta de elementos de viga regulares, é repetida muitas vezes para formar um material (uma variedade de técnicas pode ser empregada, mas todas precisam de tratamento especial para formar reticulados).

A Tabela 4 fornece uma visão geral das principais esponjas metálicas produzidas pelos métodos descritos anteriormente.

Tabela 4 – Métodos de produção das principais esponjas metálicas.

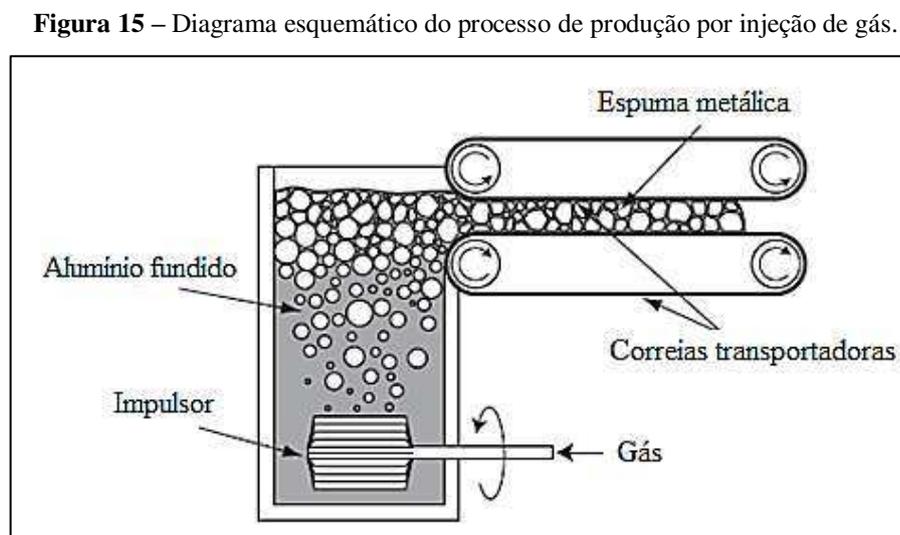
Métodos	Célula fechada ou aberta	Fração volume sólido, V_s	Tamanho do poro, μm	Exemplo de espuma comercial
Aprisionamento de gás	Fechado/parcialmente aberto	0,5-0,8	10-100	
Injeção direta de gás	Fechado	0,05-0,5	1000-10000	Cymat
Agente de espuma em fusão	Fechado	0,1-0,35	1000-5000	Alporas
Agente de espuma precursor	Fechado	0,1-0,35	500-5000	Alulight
Fundição de precisão	Aberto	0,05-0,15	1000-10000	Duocel
Deposição no molde	Aberto	0,02-0,05	1000-10000	INCO Foam
Partículas sinterizadas	Aberto/ parcialmente fechado	0,1-0,45	10-1000	
Fibras sinterizadas	Aberto	0,05-0,3	100-5000	
Espumas Sintáticas	Fechado	0,1-0,7	100-5000	
Método Spaceholder	Aberto	0,1-0,35	10-10000	Versarien Foam
Replicação	Aberto	0,1-0,35	10-10000	Corevo Foam, Constellium
Gasar/estrutura de lótus	Fechado (altamente direcional)	0,25-0,95	5-10000	
Dealloying	Aberto	0,15-0,5	0,5-100	
Reticulados regulares	Aberto	0,05-0,2	1000-10000	

Fonte: Adaptado de GOODALL; MORTENSEN, 2014.

De acordo com Gangoso (2018), atualmente, há duas principais formas de fabricação de espumas. A primeira é baseada na injeção contínua de um gás em um metal líquido ou na decomposição de um agente espumante (dois primeiros métodos descritos por Goodall e Mortensen (2014)). Para essa primeira maneira os três métodos mais conhecidos são:

- Injeção de gás:

. A Figura 15 apresenta um diagrama esquemático do processo de produção de esponja metálica por injeção de gás.



Fonte: Adaptado de GOODALL; MORTENSEN, 2014.

Método amplamente utilizado para fazer espumas de alumínio e suas ligas, consiste em injetar um gás (geralmente ar, embora possa ser usado dióxido de carbono, gases inertes ou água), no metal fundido. Um sistema é fornecido para remover a espuma formada no topo do metal líquido antes de se solidificar. Uma das vantagens deste método é que ele permite a produção contínua de uma espuma de baixa densidade, com a possibilidade de obter espumas com tamanhos desejados.

- Espumas de fundição com agente espumante:

Método semelhante ao de injeção de gás. Em vez de injetar gás no metal fundido é adicionado um agente espumante. Ao contrário do método de injeção de gás, este não é um processo contínuo, uma peça de espuma metálica é obtida de cada vez. As espumas criadas por este método têm uma estrutura de célula fechada. No entanto, por meio dessa técnica é possível obter as estruturas mais homogêneas.

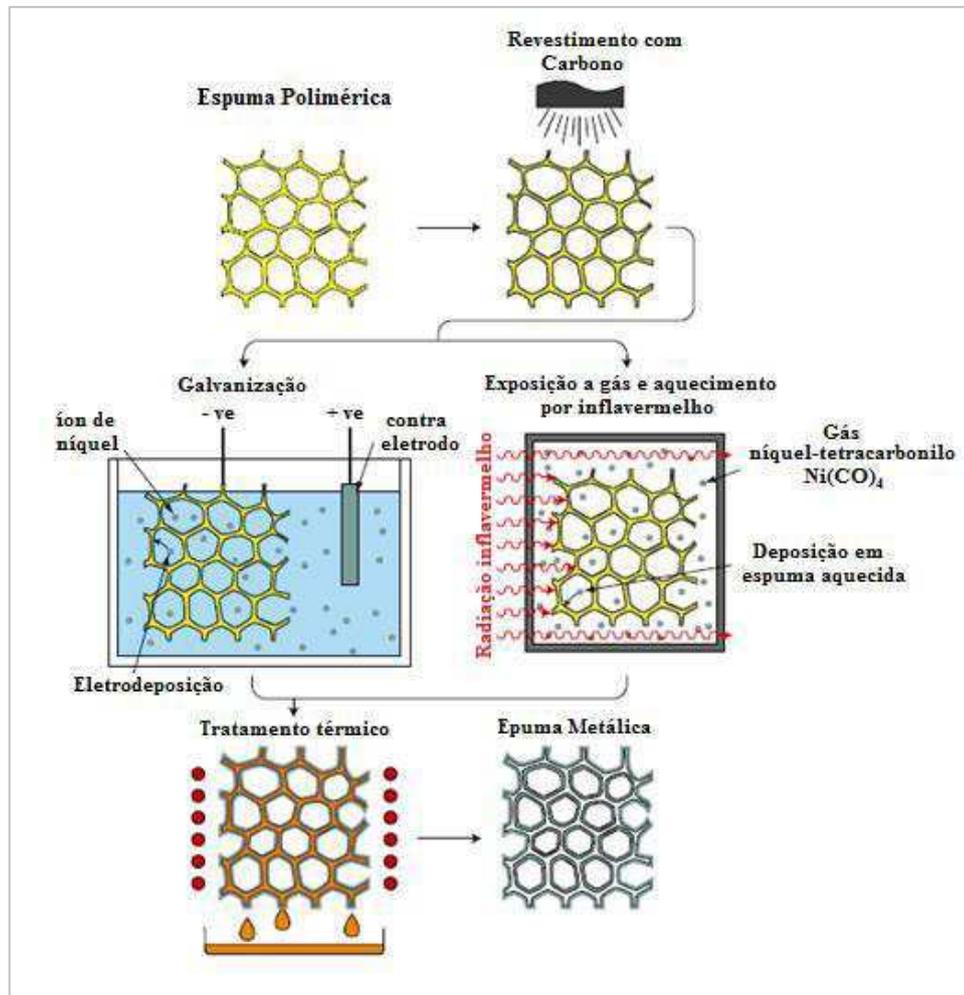
- Solidificação Eutética (Gasar).

Este método aproveita o fato de que muitos metais quando combinados com o hidrogênio formam um sistema eutético no diagrama de equilíbrio. Alguns desses metais são; alumínio; cromo; cobre; ferro; magnésio; manganês e ligas a base de níquel. Quando um desses metais é derretido em uma atmosfera de hidrogênio a alta pressão, o resultado é uma fundição homogênea carregada com hidrogênio. Quando a temperatura é reduzida, a fusão sofre uma transição eutética para um sistema heterogêneo de duas fases (gás-sólido). Quando o fundido solidifica os poros de gás são precipitados e ficam presos no metal, obtendo assim a espuma. Este método também é conhecido como "Gasar".

A segunda maneira é a pulvimetalurgia ou metalurgia do pó. As espumas são obtidas a partir da compactação de um pó metálico seguida da sinterização. Existem além desses, muitos outros métodos de fabricação, menos utilizados. Alguns são: a sinterização de esferas ocas e a deposição de metal em uma pré-forma celular ou precursor de espuma que geralmente consiste de um polímero. A deposição metálica em espuma polimérica é o método mais usado na fabricação de espumas de níquel com poros abertos. Nesse método a espuma de polímero é usada para criar o metal microcelular (poroso) por meio do revestimento do metal na espuma polimérica de poro aberto. A deposição pode ocorrer por vapor eletrolítico, químico ou físico, ou usando uma lama de pó que é depositada e subsequentemente seca e sinterizada; em todos os casos, a deposição geralmente é seguida de remoção do polímero por lixiviação ou pirólise (GOODALL; MORTENSEN, 2014).

A Figura 16 ilustra um diagrama esquemático da produção de espuma metálica usando a deposição em espuma polimérica.

Figura 16 – Diagrama esquemático da produção de espuma metálica usando a deposição em espuma polimérica.



Fonte: Adaptado de GOODALL; MORTENSEN, 2014.

Os eletrodos porosos também podem ser fabricados por meio da eletrodeposição de filmes de ligas de níquel com zinco ou alumínio sobre substrato de aço ou cobre, seguido de imersão em solução alcalina para promover a remoção parcial do filme através da formação e dissolução de hidróxidos solúveis formando, então, os poros.

A Figura 17 apresenta imagens de espumas de níquel produzidas pela deposição em espuma polimérica e com porosidade variada.

Figura 17 – Espumas de níquel, com porosidade variada, produzidas por deposição em espuma polimérica.



Fonte: GOODALL; MORTENSEN, 2014.

Diante de todo o exposto as esponjas metálicas, a exemplo da de níquel, se apresentam como uma possibilidade promissora na questão da produção de hidrogênio, uma vez que aplicadas como eletrodo poroso apresentam, graças à sua estrutura especial, o diferencial de se ter a eletrolise ocorrendo simultaneamente em sua superfície e no seu interior, podendo provocar significativa redução nas perdas de energia, logo aumento na eficiência da tecnologia.

2.4.2 Eletrólito

Os eletrólitos são compostos que dissolvidos em água formam soluções eletrolíticas, ou seja, soluções com capacidade eficaz de conduzir corrente elétrica. A corrente elétrica, como sabemos, é um fluxo ordenado de elétrons que se movimentam, entre dois pontos distintos, quando é aplicada uma diferença de potencial. A origem do eletrólito é fundamental na definição da condutividade elétrica de um meio.

Quanto à natureza química os eletrólitos podem ser ácidos, bases e sais. Do ponto de vista do estado de agregação, os eletrólitos podem ser subdivididos em:

- Soluções eletrolíticas (ácido clorídrico; ácido sulfúrico; etc.);
- Eletrólitos sólidos (alumina; forma alotrópica de óxido de alumínio; etc.);
- Sólidos iônicos (cloreto de sódio; hidróxido de potássio; etc.);
- Sais fundidos (nitratos alcalinos).

Na eletrólise da água, o meio deve ser capaz de conduzir a eletricidade de forma a minimizar as perdas ôhmicas (PALHARES, 2016). Dessa maneira, o eletrólito tem papel essencial na produção de hidrogênio, por isso é fundamental utilizar eletrólitos que propiciem mais ganhos do que perdas ao processo. Segundo Hamann et al. (2007), eletrólitos ácidos levam a problemas de corrosão nas células eletrolíticas, com isso é preferível o uso de eletrólitos alcalinos. Todavia os problemas de corrosão ainda persistiram caso seja aplicadas concentrações muito elevadas.

O hidróxido de potássio (KOH) é o eletrólito mais frequentemente aplicado em estudos sobre a eletrólise da água, como pode ser verificado nos trabalhos de Fatouh et al. (2013), Djafour et al. (2011), Olivares-Ramírez et al. (2007), Cabezas et al. (2014), Ahmad e Shenawy (2006), Shedid e Elshokary (2015) e nos trabalhos de Miles et al. (1976), Miles et al. (1978), Huor et al. (1989) e Huot et al. (1991) apud Zeng e Zhang (2010).

O KOH normalmente é utilizado em eletrolisadores convencionais com concentrações de 25-30,0% (AHMAD; SHENAWY, 2006; MAZLOOMI; SULAIMAN, 2012; ZENG; ZHANG, 2010). Olivares-Ramírez et al. (2007) observaram que a taxa de produção de hidrogênio aumentou à medida que se aumentava a concentração do eletrólito, com valores maiores para o eletrólito KOH.

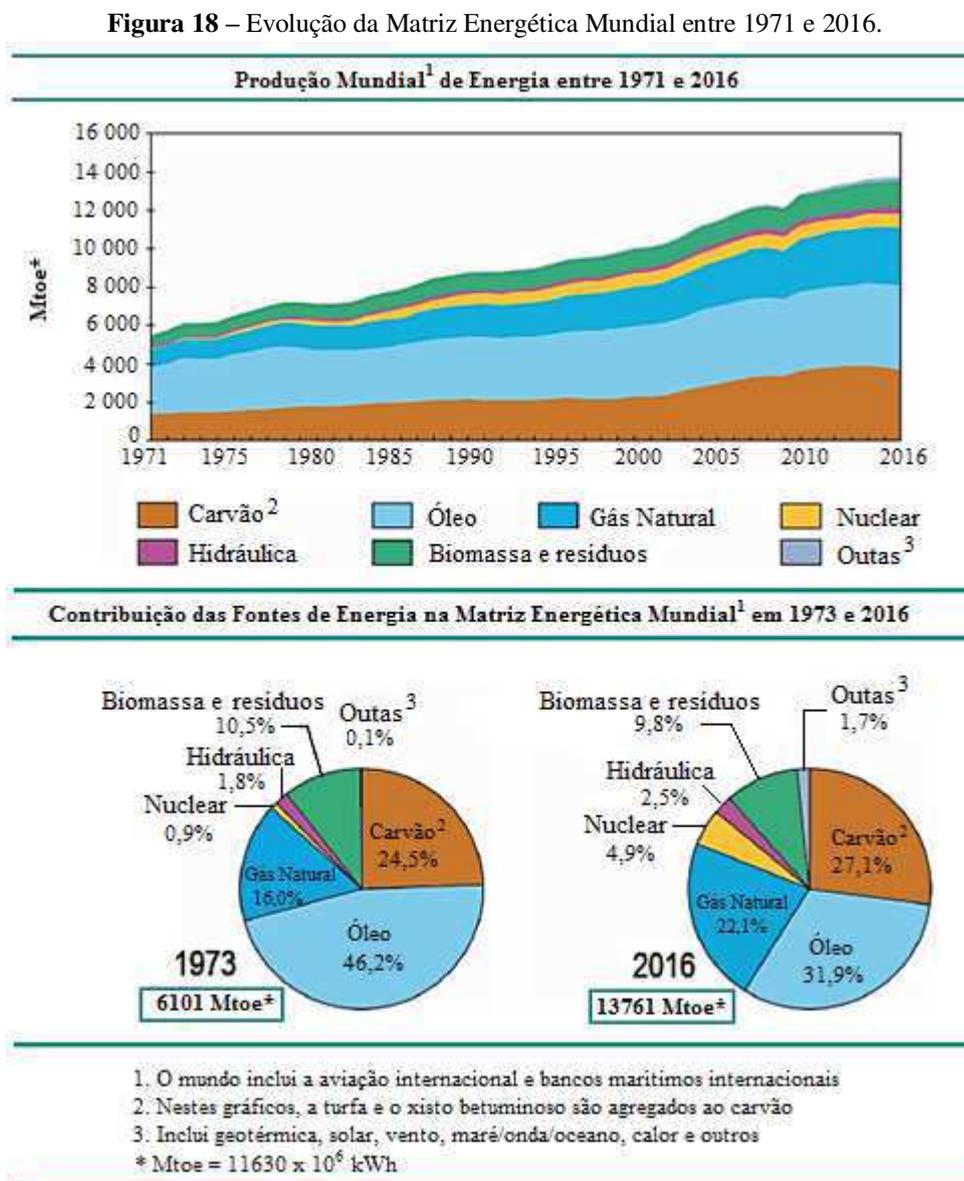
2.5 O Papel das Energias Renováveis no Custo da Produção do Hidrogênio

Além da questão tecnológica, também é necessária a análise econômica para considerar a viabilidade de um novo vetor de energia. O custo do hidrogênio produzido pela eletrólise alcalina da água está relacionado mais precisamente ao da eletricidade. No caso da eletricidade oriunda de fontes renováveis, esses custos podem ser reduzidos de acordo com a composição da matriz elétrica da rede.

O consumo de energia de um país é um dos grandes indicadores de desenvolvimento. A energia sempre foi motivo de preocupação, hoje está centralizada no fato de que a maioria das fontes energéticas em uso no mundo não é renovável e o meio ambiente dá sinais de que a sua preservação deve ser imediata. O surgimento de investimentos em fontes renováveis inicialmente foi motivado, em países desenvolvidos, pela necessidade de diminuir as emissões de gases poluentes sem a existência de interferências significativas no desenvolvimento econômico.

As energias renováveis estão hoje estabelecidas mundialmente como importantes fontes energéticas, a preocupação ambiental foi o *start* para o seu avanço, principalmente nos países desenvolvidos a partir da vigência do Tratado de Kyoto, segundo o qual os países desenvolvidos devem tomar algumas medidas para atingir as metas de redução da emissão de gases poluentes, tendo como principal alvo o dióxido de carbono (CO₂). Dentre estas medidas estão, o aumento da eficiência energética em setores relevantes da economia e a pesquisa, promoção, desenvolvimento e aumento do uso de novas formas renováveis de energia. Já em países ditos em desenvolvimento e emergentes, as energias renováveis são vistas como um instrumento de evolução e crescimento econômico (STEFANELLO et al., 2018, p. 1).

A Figura 18 apresenta a evolução da matriz energética mundial os anos 1971 e 2016.



Fonte: Adaptado de IEA, 2018^a.

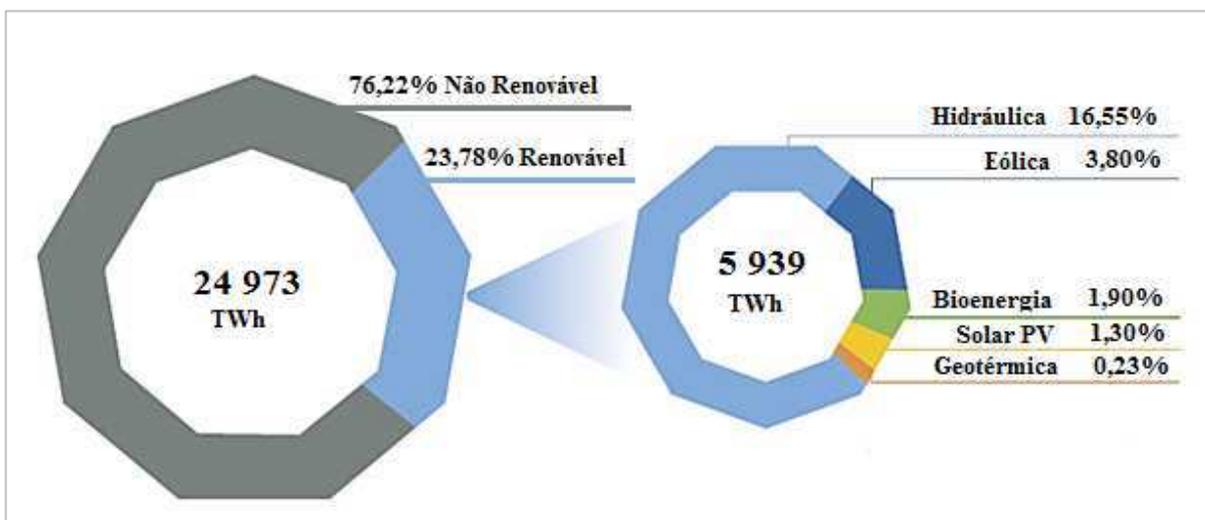
Uma matriz energética sustentável está fortemente direcionada por políticas públicas assertivas e que propiciem grandes investimentos públicos e privados. Países referências na diversificação da matriz em fontes renováveis desenvolveram sistemas de inovação e, políticas conjuntas e coerentes com sua realidade econômica e social (STEFANELLO et al., 2018). Estados Unidos, Alemanha, Japão e China, são as maiores referências no aumento da presença de fontes de energia renovável em suas matrizes energéticas.

Apesar de terem se estabelecido e apresentarem crescimento, principalmente nos últimos anos, as fontes renováveis ainda não tem representatividade significativa na matriz energética mundial. Conforme apresentado na Figura 18, após 40 anos as fontes renováveis (solar, eólica, etc.) de energia representam somente 1,7% da matriz energética.

Somando as contribuições da energia hidráulica, da biomassa e resíduos, a participação ainda continua modesta com apenas 14,0%. Assim, no cenário atual estão sendo empregados investimentos cada vez mais elevados para tornar as fontes renováveis mais presentes na geração de energia, sobre tudo em países com alto potencial energético e que ainda se encontram no grupo subdesenvolvido, como, por exemplo, o Brasil.

A Figura 19 apresenta uma ilustração a cerca da geração mundial de eletricidade no ano de 2016.

Figura 19 – Geração Mundial de Eletricidade no ano de 2016.



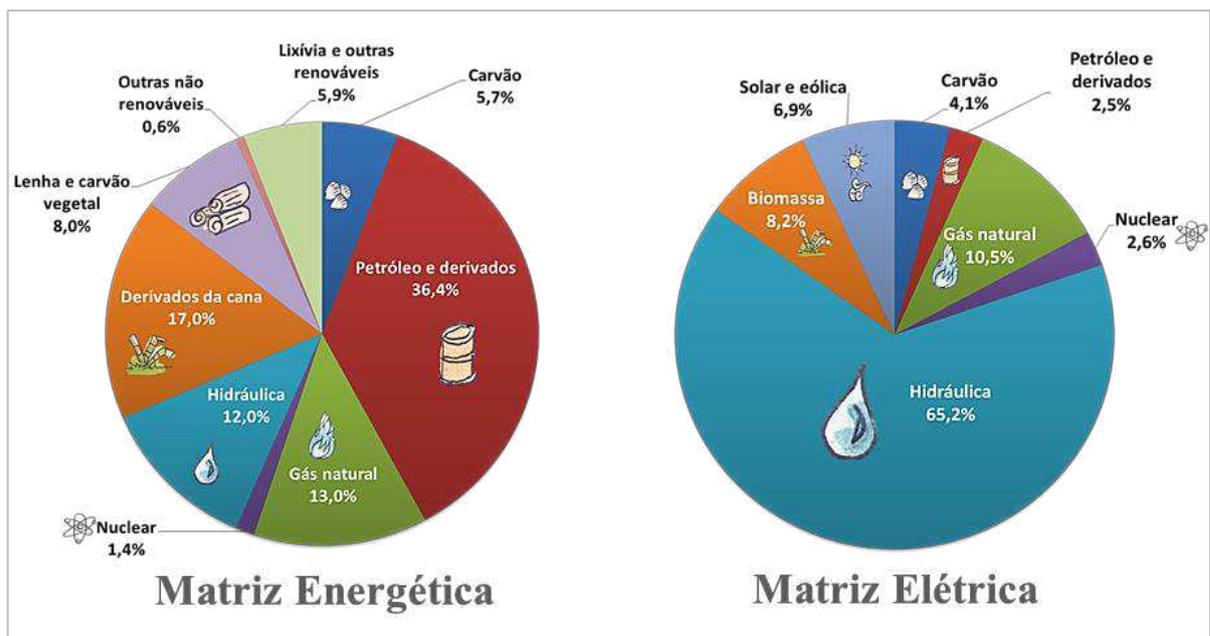
Fonte: Elaborado a partir de IRENA, 2017; IEA, 2018^a e IEA, 2018^b.

De acordo com os documentos divulgados pela Agência Internacional de Energia – IEA (2018^a e 2018^b), a quantidade total de eletricidade gerada no mundo em 2016 foi igual a

24.973,0 TWh. Desse total, 23,78% (5.939,0 TWh) foram gerados por fontes renováveis. A hidroelétrica contribuiu com cerca de 70,0% desse somatório. Com relação ao total gerado mundialmente em 2016, a fonte hidráulica representou 16,6%; a fonte eólica 3,8%; a bioenergia 1,9%; a fonte solar PV 1,3% e a fonte geotérmica 0,23%.

A matriz energética do Brasil é muito diferente da mundial. Apesar de o Brasil ser mais dependente das fontes não renováveis do que das renováveis, o país usa mais fontes renováveis que o resto do mundo (EPE, 2018). O somatório das contribuições das fontes hidráulica, solar, eólica, e da biomassa na geração de eletricidade no Brasil correspondeu a mais de 80,0% do total gerado no ano de 2017. A Figura 20 apresenta as matrizes energética e elétrica do Brasil no ano de 2017.

Figura 20 – Matrizes Energética e Elétrica do Brasil no ano de 2017.



Fonte: EPE, 2018.

A energia é o fator primordial na produção de hidrogênio. O cenário atual das energias renováveis, apresentado anteriormente, vem apresentando contínuo declínio nos seus custos e melhoria da capacidade de carga. Esses fatos juntamente com os avanços conquistados no desenvolvimento da tecnologia eletrolítica estão transformando gradualmente a eletrólise renovável em larga escala em uma opção viável. Outro fato que colabora é que o H_2 pode ser usado como uma forma de superar a intermitência das energias solar e eólica, um meio de armazenamento de energias excedentes produzidas por fontes renováveis. Essas observações

vêm chamando a atenção de instituições de pesquisa e da indústria que, seguindo essa perspectiva, estão considerando a produção de hidrogênio por eletrólise e uso de energias renováveis como uma grande promessa tecnológica para mudar a matriz energética.

De acordo com a France Stratégie (2014), o custo do hidrogênio produzido pela eletrólise depende do gasto de capital do sistema eletrolítico, da duração do uso, e principalmente do preço da eletricidade, que, devido o rendimento, forma a parte variável do custo do hidrogênio produzido pela eletrólise. Como os eletrolisadores são equipamentos intensivos em capital, quanto maior for o tempo de uso e barata for a eletricidade, menor custo terá o hidrogênio produzido.

As fontes de energia renováveis, como a energia eólica e solar, têm características transitórias, que exigem gerenciamento e armazenamento adequados de energia. Dos dados reportados pela Administração Nacional de Energia, o excedente de energia eólica não utilizada na China representou $497,0 \times 10^8$ kWh em 2016, e a energia solar não utilizada no noroeste totalizou mais de $7,0 \times 10^6$ kWh. [...] O hidrogênio é um meio de armazenamento de energia mais adequado que outros combustíveis, devido ao alto valor de calor do hidrogênio. A densidade de energia do hidrogênio é de 140 MJ/kg, que é mais do que duas vezes maior que a dos combustíveis sólidos típicos (50 MJ/kg). [...] Portanto, as vantagens do hidrogênio como portador de energia não são apenas sua alta densidade energética, mas também que o hidrogênio e a eletricidade podem ser interconvertidos através da eletrólise da água. [...] Aproximadamente quatro bilhões de toneladas de hidrogênio são necessárias anualmente, com 95% da produção de hidrogênio derivada do combustível fóssil, que também produz CO₂. Espera-se que a eletrólise da água alimentada por fontes de energia renováveis permita a expansão da produção de hidrogênio, e zero emissão de CO₂. [...] Portanto, armazenar o excedente de energia solar e eólica como hidrogênio é uma grande promessa (CHI; YU, 2018, p. 390-391, tradução nossa).

No final de 2017 o Japão lançou a Estratégia Básica de Hidrogênio, no qual reiterou seu compromisso de ser pioneira na primeira “Sociedade do Hidrogênio” do mundo. A estratégia visa principalmente alcançar a igualdade do custo do hidrogênio em comparação com o de outros combustíveis, como a gasolina e o gás natural liquefeito (GNL); utilizados, respectivamente, no transporte e na geração de energia. Segundo Nagashima (2018), atualmente no Japão o preço do metro cúbico de H₂ é cerca de 100 ienes (¥) (0,90 US\$/Nm³) e a meta é reduzir para 30,0 ¥/Nm³ até 2030 e para 20,0 ¥/Nm³ (0,17 US\$/Nm³) em longo prazo. Para tanto, nos últimos anos, o governo dedicou cerca 1,5 bilhão US\$ para pesquisa e desenvolvimento tecnológico (P&D).

Para Nagashima (2018), um requisito fundamental para o sucesso da "Sociedade do Hidrogênio" é reduzir o custo do combustível hidrogênio e tecnologias relacionadas ao longo

de toda a cadeia de valor. A estratégia do Japão coloca forte ênfase na redução do custo de produção e aquisição de hidrogênio com o objetivo de alcançar uma redução de custo de 80% em torno de 2050, o que tornaria o combustível hidrogênio competitivo com demais alternativas energéticas.

Tecnologias anteriormente duvidadas, como energia solar e eólica, foram estimuladas por ações apoiadas por políticas globais que resultaram em significativa economia em escala, o que acarretou na redução dos custos de implantação em quase 80,0 % em aproximadamente uma década. Então, além da necessidade de grandes volumes de investimento em P&D na tecnologia do hidrogênio, como o Japão e outros países vem fazendo, o avanço dessa tecnologia depende da adoção de uma política firme e objetiva que garanta um ambiente de segurança e confiança para os investidores, como, por exemplo, do setor privado que tem papel fundamental no desenvolvimento econômico mundial.

A Tabela 5 abaixo fornece uma visão geral das características técnico-econômicas dos eletrolisadores alcalinos na atualidade e as melhorias esperadas no futuro.

Tabela 5 – Características técnico-econômicas atuais (2017) e projetadas (2025) dos eletrolisadores alcalinos.

Características Técnico-Econômicas		Ano	
Parâmetro	Unidade	2017	2025
Eficiência	kWh de eletricidade/Nm ³ de H ₂	4,6	4,4
Eficiência (LHV)	%	65,0	68,0
Vitalidade da pilha	Horas de funcionamento	80.000,0	90.000,0
CAPEX – custo total do sistema (incluindo fornecimento de energia e custos de instalação)	Euro/kW	750,0	480,0
OPEX	% CAPEX inicial/ano	2,0	2,0
CAPEX – substituição de pilha	Euro/kW	340,0	215,0
Pressão de saída típica*	Bar	Atmosférica	15,0
Vida do sistema	Anos	20,0	

* Maior pressão de saída leva a um menor custo para pressurizar o hidrogênio para uso final.

Notas: LHV = menor valor de aquecimento; CAPEX = despesas de capital; OPEX = despesas operacionais; CAPEX e OPEX são baseados em um sistema de 20 MW.

Fonte: Adaptado de FCH JU (2017^a) e FCH JU (2014) apud IRENA, 2018^a.

O eletrolisador alcalino tem sido usado pela indústria há quase um século, o seu tempo de vida é atualmente o dobro do tempo de um eletrolisador de membrana com troca de

prótons (PEM) e espera-se que permaneça significativamente mais longo na próxima década (IRENA, 2018^a). As inovações nos produtos dos fabricantes de eletrolisadores concentraram-se em diferentes aspectos: enquanto alguns se concentraram na eficiência (indo até 75% de eficiência), outros se concentraram na flexibilidade. A melhoria de um parâmetro (por exemplo, eficiência) resultará, em geral, na qualidade de outros parâmetros (por exemplo, kW/Nm³).

De acordo com IRENA (2018^a), a tecnologia alcalina não foi originalmente projetada para ser flexível e tem sido tradicionalmente operada em carga constante para atender às necessidades industriais. Com os progressos recentes, novos avanços da tecnologia e as reduções de custos a partir de uma adoção mais ampla, que atualmente são os desafios mais críticos, tornaram a tecnologia alcalina compatível com a prestação de serviços de rede em um curto espaço de tempo. Esforços contínuos de P&D também são necessários para continuar melhorando a densidade de potência, a vida útil e o equilíbrio das eficiências (IRENA, 2018^a).

Hoje, e nos últimos sete anos, a China é o maior produtor de hidrogênio do mundo, com 95,0% da sua produção derivada de combustíveis fósseis devido à economia (CHI, J.; YU, H., 2018). Se a quantidade de eletricidade usada na eletrólise da água pudesse ser reduzida e ela fosse oriunda de fontes renováveis, a indústria de produção de hidrogênio chinesa seria consideravelmente alterada.

A interconversão, ou seja, a conversão recíproca ou mutua, de eletricidade e hidrogênio está se tornando cada vez mais aceita como um meio de usar eficientemente a energia renovável. De acordo com Nagashima (2018), a construção de um projeto em grande escala para eletrólise movida à energia solar com armazenamento de H₂ começará em breve na Prefeitura de Fukushima no Japão. A instalação terá a maior capacidade de entrada de eletricidade do mundo (de 10 MW, com mínimo de 1,5 MW) e a produção máxima de H₂ será de 2.000,0 Nm³/h (média de 1.200,0), quantidade suficiente para o uso de 150,0 residências ou 560,0 veículos (NAGASHIMA, 2018). A instalação será alimentada predominantemente por 20,0 MW de energia solar construída para este fim e apoiada pela rede. Este projeto será um marco na utilização de energia renovável para produção de hidrogênio, estimulará e abrirá caminho para que novos investimentos sejam realizados ao redor do mundo e representa um aumento de mais de 400,0% na produção de H₂ nessa modalidade, pois segundo Nagashima (2018), a produção anual de hidrogênio a partir da energia solar é estimada em 200,0 toneladas e o projeto da prefeitura de Fukushima terá capacidade de produção instalada de 900,0 toneladas por ano.

A Associação Francesa de Hidrogênio e Células à Combustível (AFHYPAC, 2018), relata que o consumo elétrico de eletrolisadores industriais (incluindo auxiliares) é geralmente entre 4,0 e 5,0 kWh/Nm³ de hidrogênio produzido. Já de acordo com Chi e Yu (2018), o consumo de energia para a produção de hidrogênio está entre 4,5 – 5,5 kWh/Nm³ para uma eficiência de aproximadamente 60,0%. Os valores citados estão praticamente dentro da mesma faixa, são referências que norteiam o quanto é preciso reduzir o consumo de eletricidade para avançar na eletrólise alcalina. O sucesso nesta redução acarretará sequencialmente a depreciação dos custos do hidrogênio produzido pela eletrólise, principalmente quando for utilizada eletricidade renovável, que nesse momento tem geração apresentando avanço contínuo com redução nos seus custos e implacável competitividade que está impulsionando a inovação em tecnologia e em novos modelos de negócios.

A energia hidrelétrica produziu historicamente parte da eletricidade de menor custo de qualquer tecnologia de geração [...]. O custo nivelado de eletricidade de projetos hidrelétricos de grande escala em locais excelentes pode chegar a 0,02 US\$/kWh, mas na maioria dos projetos está entre 0,10 US\$/kWh. [...] projetos mais desafiadores, com custos mais elevados de engenharia civil e desenvolvimento, elevaram o custo total [...] nos últimos anos. Isso elevou o custo médio ponderado global de eletricidade para energia hidrelétrica de 0,036 para 0,046 US\$/kWh entre 2010 e 2017. [...]. A eletricidade gerada por biomassa pode ser muito competitiva onde as matérias-primas de baixo custo estão disponíveis no local em plantas industriais, florestais ou de processamento agrícola. Nesses casos, os projetos de geração de energia por biomassa podem produzir eletricidade a partir de 0,03 US\$/kWh [...]. O custo nivelado de eletricidade médio ponderado global para projetos de geração de energia movidos a biomassa caiu levemente entre 2010 e 2017 para um pouco abaixo de 0,07 US\$/kWh. [...]. As energias eólica não terrestre e a solar concentrada tinham capacidade instalada acumulada no final de 2016 de, cerca de, 14 GW e 5 GW, respectivamente, e têm custos mais elevados do que as outras tecnologias mais maduras. Os custos estão caindo, no entanto, e entre 2010 e 2017 os custos da eletricidade dos projetos solar concentrada caíram 33%, indo a 0,22 US\$/kWh, e 13% nos de energia eólica não terrestre, indo para 0,14 US\$/kWh (IRENA, 2018^b, p. 35, tradução nossa).

As reduções no custo da eletricidade de fontes renováveis ocorreram nos últimos dez anos por vários esforços. Nos últimos anos foi possível alcançar economias crescentes de escala na fabricação, com integração vertical e consolidação entre os fabricantes que, por sua vez, conseguiram melhorias no processo de fabricação com a redução das necessidades de materiais e de mão-de-obra. Também foram formadas cadeias de suprimentos globais mais competitivas com capacidade de fornecer produtos sob medida que melhor atendam às condições locais de mercado e recursos. Por fim, foram alcançadas melhorias tecnológicas

que possibilitaram o aumento da capacidade e, principalmente, a redução dos riscos dos projetos, dos custos de capital (impulsionado por estruturas de políticas de apoio) e dos custos de operação e manutenção devido ao nível de maturidade tecnológica das tecnologias de geração de energia renovável.

Toda a exposição mostra que o hidrogênio pode ser o vetor de transição energética renovável que permite o armazenamento e, logo a transferência, de grandes quantidades de energia para os diversos setores (transportes, indústria, residências) que formam a economia e a sociedade mundial. O H₂ pode, portanto, desempenhar papel fundamental na facilitação de três resultados positivos: a descarbonização desses setores; a integração de grandes quantidades de energia renovável variável e o desacoplamento da geração e consumo através do H₂ transportável (IRENA, 2018^a).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

No estudo realizado nesta tese de doutorado foram usados os seguintes equipamentos, instrumentos e reagentes:

- Equipamentos e Instrumentos
 - Vidraria (bécker de 1,0 e 2,0 L; balão volumétrico de 1,0 L; bastão de vidro);
 - Balança analítica HR-200;
 - Reservatório para radiador automotivo;
 - Fonte de alimentação dupla ajustável Minipa MPC-303D;
 - Fonte de alimentação Laboratory Power Supply EA-PS 2032-050;
 - Fonte de alimentação Instrutherm DC Power Supply FA-3003;
 - Multímetro Digital LCD 3" NT DT-9205^a (1x9V G6F22S);
 - Unidade de aquisição, comutação e registro de dados Data Acquisition 34970A;
 - Cabo RS-232;
 - Notebook;
 - Potenciostato EmStat 3 da PalmSens BV;
 - Software Agilent Connection Expert versão 16.2.15823.0;
 - Software BenchLink Data Logger 3 versão 4.3;
 - Software Excel da Microsoft;
 - Software PStace, versão 4.6, da PalmSens BV;
 - Termopar tipo K;
 - Fluxômetro Dwyer RMA-26-SSV;
 - Fluxômetro da Cole-Parmer Instrument Company (32908-73).

 - Reagentes e materiais
 - Espuma porosa de Níquel da Xiamen Tob New Energy Technology Co., LTD.;
 - Água deionizada;
 - Hidróxido de Potássio (KOH) tipo escama com 85% de pureza, da Synth;
-

- Chapa de Teflon de 2,0 milímetros;
- Placa de PVC de 10,0 milímetros;
- Placa de Acrílico de 10,0 milímetros;
- Manta de Borracha Preta de 2,0 milímetros;
- Haste rosqueada de aço inox de 1,5 polegadas;
- Cano PVC de 20 milímetros;
- Arruelas e Porcas;
- Mangueira para gás de 1/8;
- Conectores para mangueira de gás 1/8.
- Adesivo de silicone;
- Fio elétrico 2,0 milímetro;
- Terminais pré-isolados para fio elétrico;
- Resistor elétrico 2,0 ohms.

3.2 Metodologia

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UEAQ/CCT/UFCG). O LABDES é um ambiente de pesquisa com experiência em processos de dessalinização de águas salobras e também em estudos envolvendo o hidrogênio.

A metodologia adotada consistiu basicamente em desenvolver, investigar e estudar o desempenho de um sistema eletrolítico constituído por Eletrodos Porosos de Níquel (EPN) para produção de hidrogênio.

A metodologia deste trabalho foi dividida nas seguintes etapas:

1ª Etapa: Realizar caracterização Morfológica-Estrutural do EPN;

2ª Etapa: Planejar e desenvolver o sistema eletrolítico para produção de hidrogênio que seja composto por EPN; Planejamento Experimental – identificar e escolher variáveis que influenciam os resultados do estudo; definir a quantidade de ensaios que gerem resultados qualitativos e que possam ser expressos matematicamente; realizar análise estatística e modelagem dos resultados.

3ª Etapa: Realizar análise técnica do sistema e Avaliar o seu comportamento na produção de hidrogênio, com a identificar e interpretação dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem na eletrólise alcalina com o EPN;

4ª Etapa: Realizar análise estatística;

5ª Etapa: Realizar análise econômica do sistema eletrolítico composto por EPN.

3.2.1 Análise Morfológica do Eletrodo Poroso de Níquel

Para analisar materiais é necessário analisar a sua microestrutura, pois esta análise permite entender e estabelecer as correlações entre a estrutura, os defeitos e as propriedades. Com as correlações estabelecidas é possível prever as propriedades do material. A Tabela 6 apresenta algumas propriedades físicas e químicas fornecidas pelo fabricante do material.

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas da esponja porosa de níquel.

Especificações da Esponja Porosa de Níquel	
Porosidade	96%
Poros por polegada linear (PPI)	90 – 120
Densidade de superfície	500 g/m ²
Resistência à tração	Vertical – 130 N/cm ² / Horizontal – 100 N/cm ²
Espessura	2,0 mm
Alongamento	Vertical – 5% / Horizontal – 12%
Taxa de resistência	5x10 ⁻⁶
Potencial nominal	3,7 V
Aparência	Cinza-prata

Fonte: Fabricante Xiamen Tob New Energy Technology Co., LTD.

Nesse sentido, foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com uma amostra do EPN. A MEV consistiu na passagem de um feixe de elétrons para varrer a superfície do eletrodo poroso de níquel. A interação com a amostra do EPN gerou diversos tipos de sinais que foram utilizados para a formação de imagens ou análise da composição do EPN. As imagens forneceram informações referentes à morfologia e topografia estrutural do eletrodo.

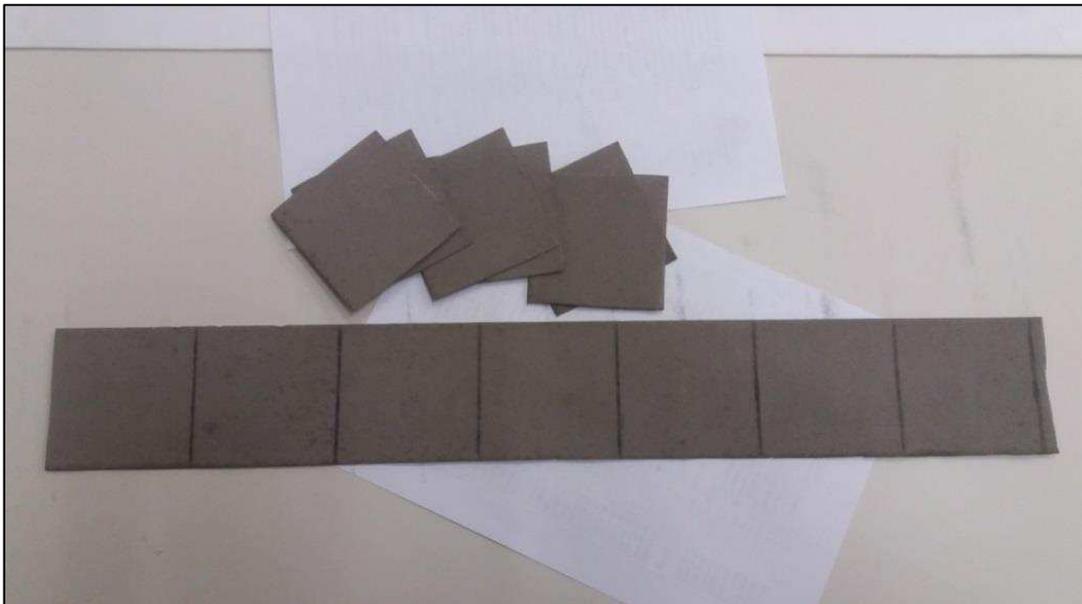
A composição química foi determinada por Espectrometria de Raios-X de dispersão por comprimento de onda; na qual os raios X característicos e gerados a partir da interação feixe-amostra de elétrons são analisados para proporcionar a composição elementar da amostra do eletrodo.

As técnicas para realizar análise morfológica do eletrodo poroso de níquel foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UFCG. O equipamento utilizado foi do fabricante Shimadzu, modelo SuperScan SS 500.

3.2.2 Projeto e Desenvolvimento Sistema Eletrolítico composto por EPN

O desenvolvimento do sistema eletrolítico foi realizado utilizando-se como base revisão bibliográfica acerca de projetos de eletrolisadores (arranjos/configuração) aplicados no passado e na atualidade. O desafio maior do projeto do eletrolisador foi encontrar uma configuração que possibilitasse o uso da esponja porosa de níquel da *Xiamen Tob New Energy Technology Co., LTD.* como sendo o eletrodo. A Figura 21 apresenta os eletrodos porosos de níquel (EPN).

Figura 21 – Eletrodos Porosos de Níquel (EPN).



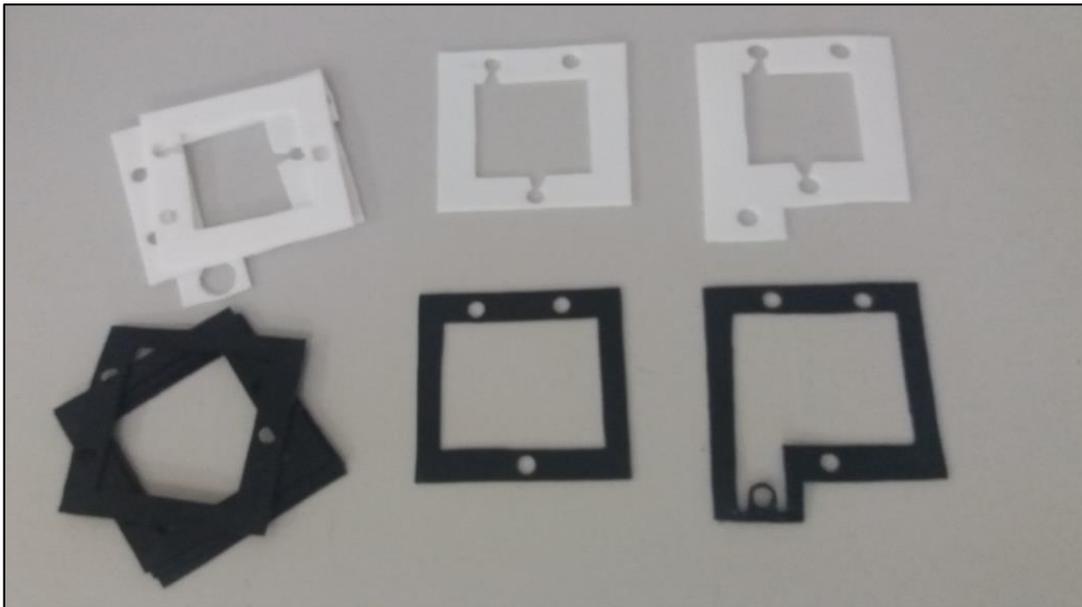
Fonte: Autor.

A esponja porosa de níquel adquirida tem aproximadamente 2,0 milímetros de espessura e vem de fábrica no formato de rolo, apresentando 8,0 centímetros de largura e 300

centímetros de comprimento. Em virtude dessa limitação foi necessário projetar um eletrolisador com configuração que permitisse utilizar a liga como eletrodos. Com isso, o sistema eletrolítico teve configuração celular bipolar e com um total de três (03) eletrodos paralelos: um positivo (ânodo); um negativo (cátodo) e um neutro. Os eletrodos porosos de níquel positivos e negativos tiveram 8,0 cm de largura e 10,0 cm de comprimento. O eletrodo neutro teve a dimensão de 8,0 cm de largura por 8,0 cm de comprimento.

Para distanciar os EPN's foram utilizados separadores confeccionados com chapas de teflon de 2,0 milímetros. Como o eletrodo é poroso, foi preciso elaborar espaçadores com manta de borracha de 2,0 milímetros para fixa-los e vedar o sistema. Os separadores e os espaçadores foram elaborados com orifícios para garantir a circulação interna da solução eletrolítica e também a possibilidade de separação dos gases produzidos na eletrólise. A Figura 22 apresenta os separadores e espaçadores utilizados no eletrolisador.

Figura 22 – Separadores e Espaçadores desenvolvidos para o Eletrolisador.



Fonte: Autor.

O sistema desenvolvido foi do tipo célula seca com configuração celular bipolar. A célula possui eletrodos paralelos, distanciados pelos separadores e fixos pelos espaçadores apresentados na Figura 22. Foi desenvolvida uma estrutura interna para garantir a circulação da solução eletrolítica e dos gases produzido na eletrólise.

O projeto do sistema eletrolítico foi construído para que os gases hidrogênio e oxigênio fossem produzidos em lados opostos da célula. O uso de membranas separadoras de

gases não foi aplicado. Para medir o fluxo dos gases produzidos foi utilizado um fluxômetro da *Coler-Parmer Instrument Company* (32908-73). O fluxo do hidrogênio produzido foi quantificado considerando o fluxo total e a estequiometria da reação de eletrólise.

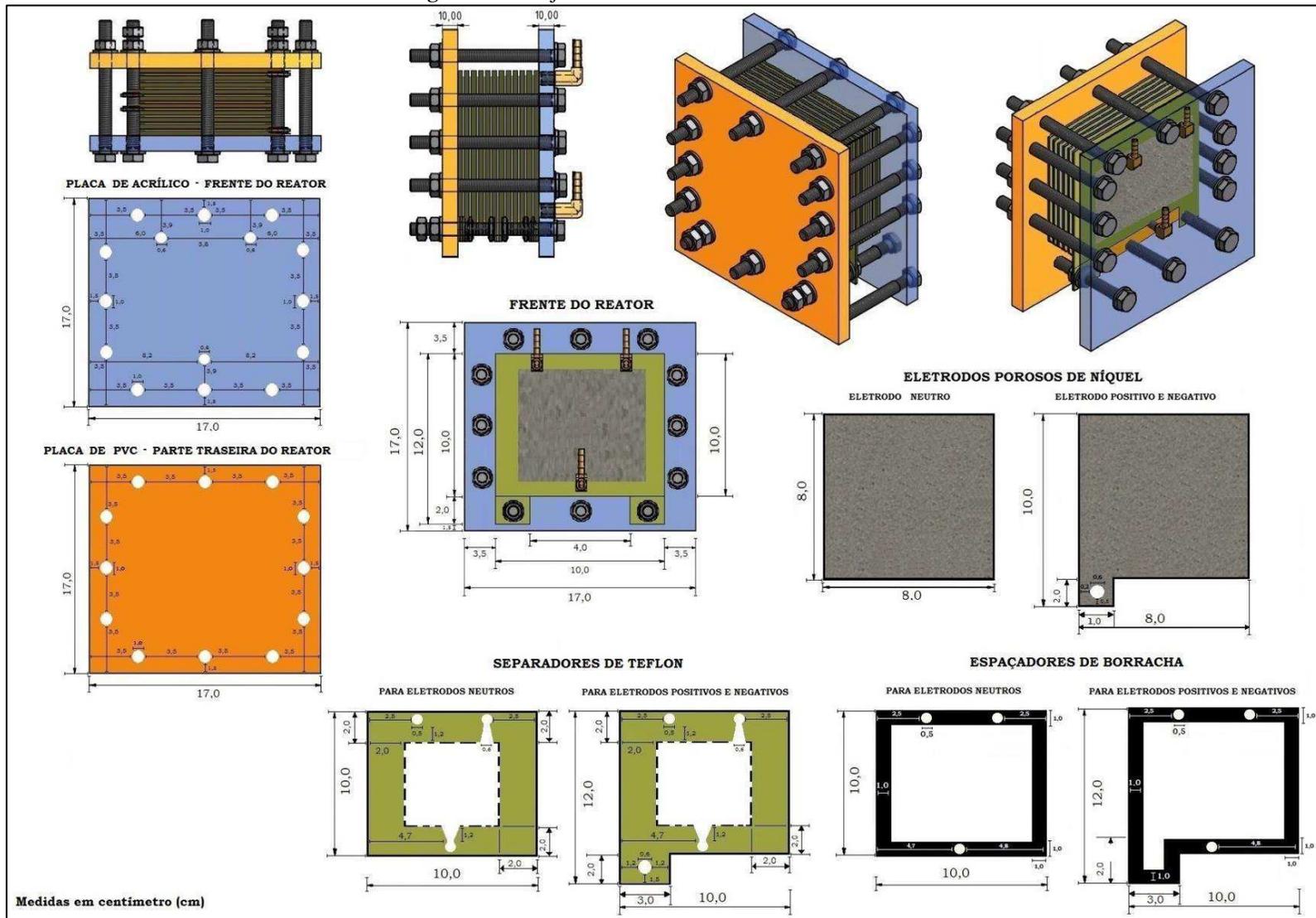
O uso de membranas separadoras de gases não foi aplicado em virtude da dificuldade encontrada em obter um arranjo que permitisse o seu uso no eletrolisador e, também, para favorecer a medição do fluxo de gases no fluxômetro utilizado. Então, a partir da produção dos gases O_2 e H_2 , foi encontrado o fluxo do hidrogênio produzido considerando a estequiometria da reação de eletrólise.

Para armazenar e fazer circular a solução do eletrólito pelo sistema foi utilizado um reservatório de sistema de arrefecimento automotivo adaptado. Mangueiras e conectores também foram usados para essa finalidade. A variação de temperatura interna do eletrolisador foi acompanhada por meio do uso de um termopar do tipo K.

Foram usadas chapas com espessura de 10,0 milímetros para fixar o conjunto formado por EPN e separadores e espaçadores de 2,0. Hastes rosqueadas de aço inox, porcas e arruelas foram usadas para manter esse conjunto compactado e firme.

A Figura 23 apresenta o projeto do sistema eletrolítico desenvolvido neste estudo.

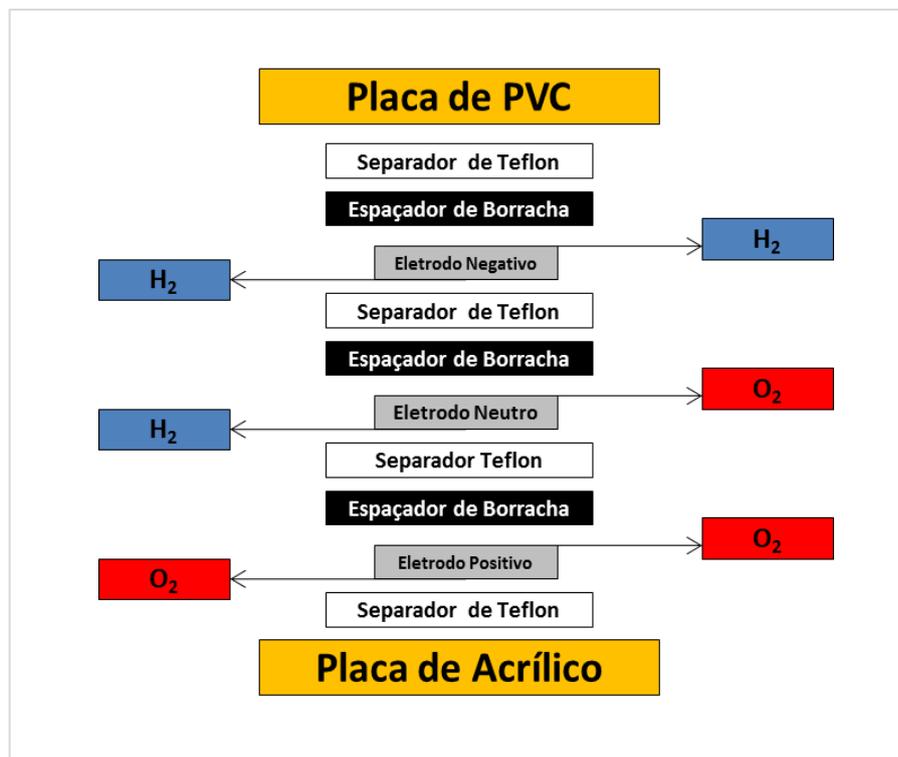
Figura 23 – Projeto do Sistema Eletrolítico Desenvolvido.



Fonte: Autor.

No arranjo elétrico os eletrodos foram conectados em série. Dois EPN's foram conectados a uma fonte de potencial. O primeiro EPN foi conectado ao polo negativo e o terceiro EPN ao positivo da fonte. O segundo EPN operou como eletrodo neutro. Nesse arranjo, como os eletrodos estão conectados em série, os gases hidrogênio e oxigênio são liberados em lados opostos da célula. O eletrodo positivo é o ânodo e nele foi formado o gás oxigênio. O eletrodo negativo é o cátodo e nele foi formado o gás hidrogênio. No eletrodo neutro há a formação dos dois gases, conforme o lado do eletrodo, em virtude do balanço de cargas elétricas favorecido pela corrente elétrica transportada pelo eletrólito KOH. A Figura 24 apresenta o arranjo dos componentes do sistema eletrolítico desenvolvido.

Figura 24 – Arranjo dos componentes do Sistema Eletrolítico desenvolvido.



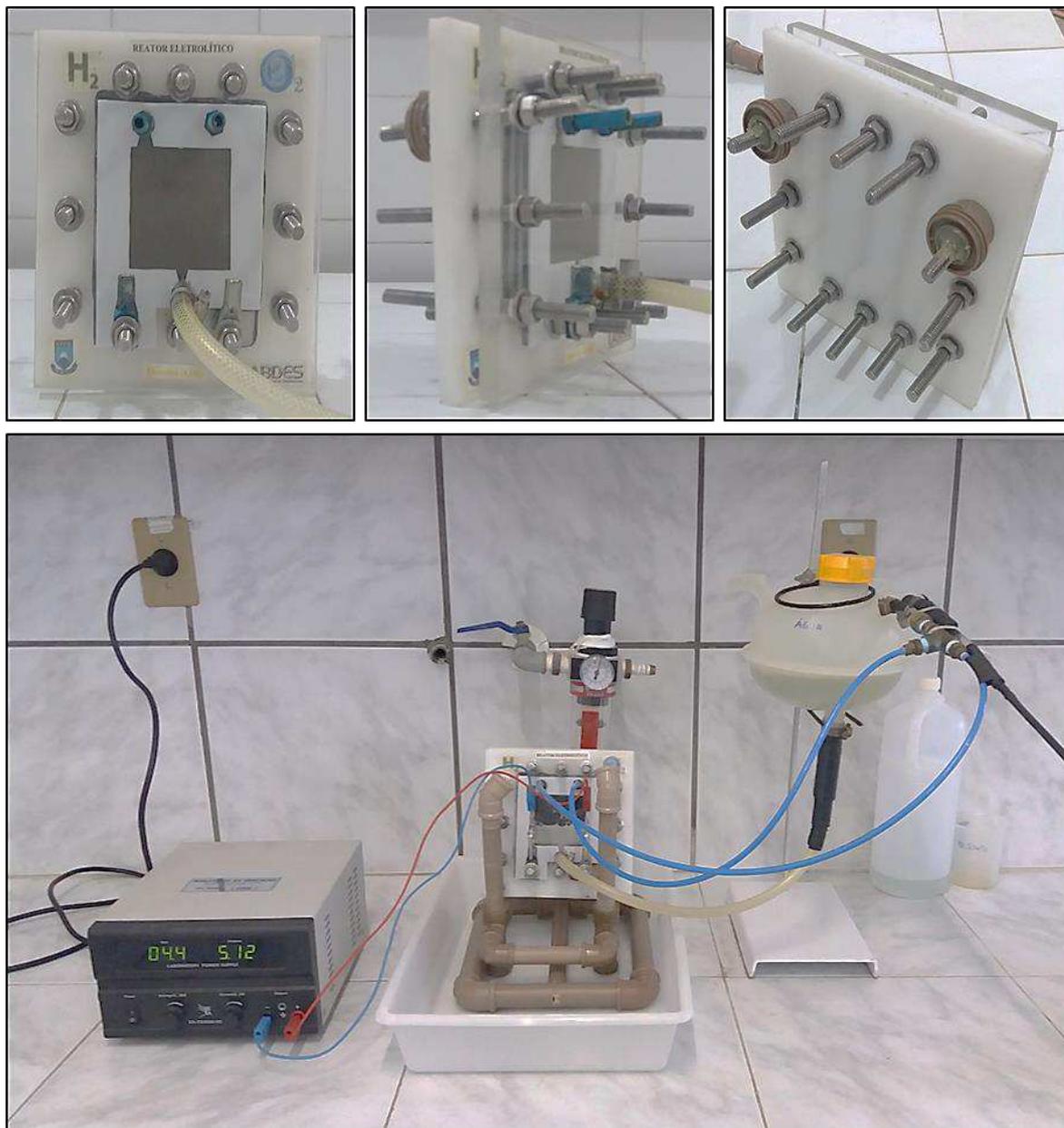
Fonte: Autor.

O sistema eletrolítico composto por EPN desenvolvido foi conectado a um potencial fornecido por uma fonte de alimentação. A solução do eletrólito KOH foi armazenada em um reservatório utilizado em sistema de arrefecimento automotivo. Mangueiras e conectores foram usados para essa finalidade. Um termopar do tipo K foi utilizado para realizar medições de temperatura.

A Figura 25 apresenta o sistema eletrolítico composto por eletrodos porosos de níquel

projetado e desenvolvido neste trabalho.

Figura 25 – Sistema Eletrolítico composto por EPN's desenvolvido neste estudo.



Fonte: Autor.

3.2.3 Análise dos Aspectos Técnicos do Sistema Eletrolítico composto por EPN

Para realizar esta análise foram realizados ensaios variando-se o potencial aplicado e a concentração do eletrólito KOH. O potencial variou entre 1,0 e 7,0 V e as concentrações de KOH utilizadas foram iguais a 15%, 20%, 25% e 30% m/m.

Foram definidos como os aspectos técnicos do sistema eletrolítico os seguintes dados:

1. Corrente (i) gerada com o potencial (U) aplicado;
2. Resistência Elétrica Equivalente (R_{Eq});
3. Potência elétrica (P);
4. Densidade de corrente (J);
5. Taxa da reação de eletrólise (r);
6. Temperatura (T) do eletrólito;
7. Eficiência Farádica ($\eta_{farádica}$);
8. Eficiência Térmica ($\eta_{térmica}$);
9. Eficiência Termodinâmica (η_T);
10. Fluxo volumétrico do hidrogênio produzido (\bar{Q}_{H_2});
11. Fluxo mássico de hidrogênio produzido (\dot{m}_{H_2});
12. Energia Consumida (E_c).

Medições do potencial; da corrente gerada no sistema e da temperatura do eletrólito foram realizadas com o uso de uma unidade de aquisição, comutação e registro de dados *Data Acquisition 34970A*. Os softwares *Agilent Connection Expert* (versão 16.2.15823.0) e *BenchLink Data Logger 3* (versão 4.3) foram usados para fazer a interface de comunicação com um Notebook.

Os dados obtidos foram armazenados e tratados com o auxílio de planilhas eletrônicas desenvolvidas no software *Excel da Microsoft*.

A resistência elétrica equivalente e a potência de operação do sistema eletrolítico foram obtidas utilizando as Equações (35) e (36), respectivamente:

$$R_{Eq} = \frac{U}{i} \quad (35)$$

$$P = U \cdot i \quad (36)$$

Onde:

- R_{Eq} = Resistência elétrica (Ω);
- U = Potencial (V);
- i = Corrente elétrica (A);
- P = Potência de operação (W).

De acordo com Zoski (2007), a taxa de reação depende da área do eletrodo ou da área da fronteira. Sendo a densidade de corrente igual à razão entre a corrente elétrica gerada durante a eletrólise e a área eletrolítica dos eletrodos, Equação (37), então a taxa de reação foi obtida com a aplicação da Equação (38):

$$J = \frac{i}{A} \quad (37)$$

$$r = \frac{J}{n \cdot F} \quad (38)$$

Onde:

- J = Densidade de corrente (A/m^2);
- i = Corrente elétrica (A);
- A = Área do eletrodo (m^2);
- r = Taxa da reação de eletrólise ($mol/m^2 \cdot s$);
- n = Número de elétrons transferido na reação;
- F = Constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 A \cdot s/mol$).

As eficiências farádica e térmica foram calculadas conforme as Equações (19) e (20) apresentadas no trabalho de Zeng and Zhang (2010). Já a eficiência termodinâmica (η_T) do sistema eletrolítico desenvolvido é calculada pela Equação (39) utilizada por Braga (2014) em seu trabalho.

$$\eta_T = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI}{P} \quad (39)$$

Onde:

- \dot{m}_{H_2} = Fluxo mássico de hidrogênio produzido (kg/h);
- PCI = Poder calorífico inferior (119950,0 kJ/kg);
- P = Potência do eletrolisador (W).

Observação: 1,0 W é igual a 3,6 kJ/h.

O volume de hidrogênio produzido pelo sistema eletrolítico foi medida por um fluxômetro da Coler-Parmer Instrument Company (32908-73). Com isso o fluxo mássico de hidrogênio produzido pelo eletrolisador foi encontrado utilizando a Equação (40):

$$\dot{m}_{H_2} = \frac{p \cdot V \cdot MM}{R \cdot T \cdot \Delta t} \quad (40)$$

Onde:

- p = Pressão (atm);
- V = Volume medido (L);
- MM = Massa molar do hidrogênio (kg/mol);
- R = Constante universal dos gases (0,08206 L·atm/mol·K);
- T = Temperatura medida na solução eletrolítica (K);
- Δt = Intervalo de tempo medido (h).

De acordo com a plataforma de coleta de dados da FUCEME, a pressão real do ar em bar absoluto durante os ensaios teve uma média de $\approx 0,9376$ atm (0,95 bar). A umidade relativa do ar variou entre 60,0 – 90,0%. A pressão parcial do hidrogênio produzido foi encontrada utilizando a equação universal dos gases ideais, Equação (41).

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \quad (41)$$

A energia consumida pelo sistema eletrolítico para produzir 1,0 m³ de hidrogênio foi encontrada conforme a Equação (21) utilizada por Filho (2008).

Foram plotados gráficos para auxiliar nas observações e fundamentar as conclusões acerca do estudo realizado. Os gráficos foram de:

- Curvas de polarização;
- Densidade de corrente;
- Fluxo de hidrogênio produzido;
- Potência do eletrolisador;
- Eficiências na produção de H₂;
- Consumo e produção de energia.

3.2.4 Análise Estatística

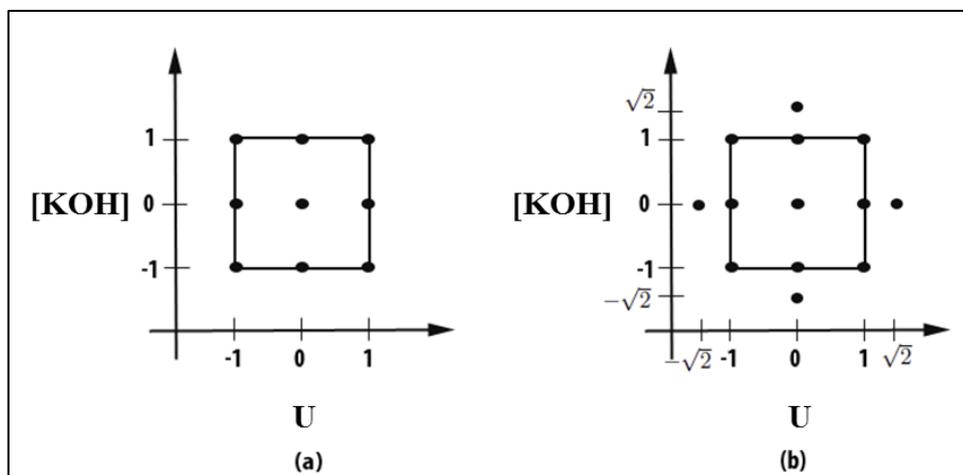
Foi realizado planejamento experimental para determinar um conjunto de ensaios com critérios científicos e estatísticos capazes de fornecer resultados que identificassem a influência dos fatores no comportamento eletroquímico do eletrolisador composto por EPN. Dessa forma, foram definidos como fatores o Potencial (U) aplicado no eletrolisador e a concentração do eletrólito hidróxido de potássio ([KOH]).

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foi usada para aperfeiçoar, ou seja, refinar um modelo após a determinação dos fatores significativos a partir de resultados obtidos em um conjunto de ensaios definidos em um Planejamento Composto Central (PCC). O PCC foi realizado para ajustar o modelo às respostas; consistiu de um planejamento fatorial de 1ª ordem aumentado por pontos adicionais para estimar os parâmetros de 2ª ordem com maior número de graus de liberdade para o resíduo. O PCC teve um ponto central e pontos axiais e de vértice em um bloco.

Os fatores (U e [KOH]) foram manipulados para verificar o efeito provocado na resposta fluxo de hidrogênio produzido (\bar{Q}_{H_2}) pelo sistema eletrolítico estudado. O planejamento foi inteiramente casualizado, onde os fatores foram levados a dois níveis limites denominados baixo (-) e alto (+). Os níveis baixo e alto do potencial (U) aplicado foram, respectivamente, 3,0 e 7,0 volts. Para a [KOH] o nível baixo foi 15% e o nível alto 30%.

A Figura 26 apresenta o esquema gráfico do PPC realizado para os dois fatores e a resposta estudada.

Figura 26 – Planejamento Composto Central com (a) $\alpha = 1$ e (b) $\alpha = \sqrt{2}$.



Fonte: Adaptado de PORTAL ACTION, 2017.

Os quatro pontos $[(-1;0); (0;1); (1;0) \text{ e } (0;-1)]$ localizados nos centros de cada uma das arestas da região experimental da Figura 26(a e b) são as coordenadas dos pontos axiais, pontos em que os fatores são fixados nas médias dos níveis. A distância entre o ponto axial e o ponto central (w) na Figura 26(a) é igual a uma unidade a partir do centro, ou seja, $w = 1,0$. Na Figura 26(b) os pontos axiais estão para além da região experimental definida pelos limites superiores e inferiores originais dos fatores, a uma distância $w = \sqrt{2}$ a partir do centro. Com $w \geq 1,0$ cada fator foi executado em mais de cinco níveis distintos, enquanto o uso de w é composto de apenas três níveis distintos para cada fator, como mostrado na Figura 26(a).

No PCC realizado foram considerados os seguintes componentes:

- **2^{k-f} (pontos de vértice):** planejamento fatorial completo de dois níveis, em que k é o número de fatores e f é o número de níveis de fração de um experimento fatorial 2^2 . f geralmente é fornecido por estimação dos efeitos principais lineares e todos os efeitos de interação dois a dois. Foram usados para os pontos de vértices os níveis $(-1, +1)$. Logo o PCC realizado teve quatro pontos de vértice:

$$2^{k-f} = 2^{2-0} = 4$$

- **$2k$ (pontos axiais):** a combinação dos níveis do fator permite a estimativa de todos os efeitos quadráticos principais. Com $w \geq 1,0$ foram realizados testes de significância para ordens grandes de efeitos de curvatura. Foram usados para os pontos de estrela os níveis $(\pm w, 0)$. Logo o PCC realizado teve quatro pontos de axiais:

$$2k = 2 \times 2 = 4$$

- **n_0 (pontos de centro):** com $n_0 > 1,0$ a estimação do erro puro foi avaliada e um teste de falta de ajuste foi possível. As coordenadas dos pontos de centro foram $(0, 0)$. Foi considerado apenas um ponto:

$$n_0 = 1$$

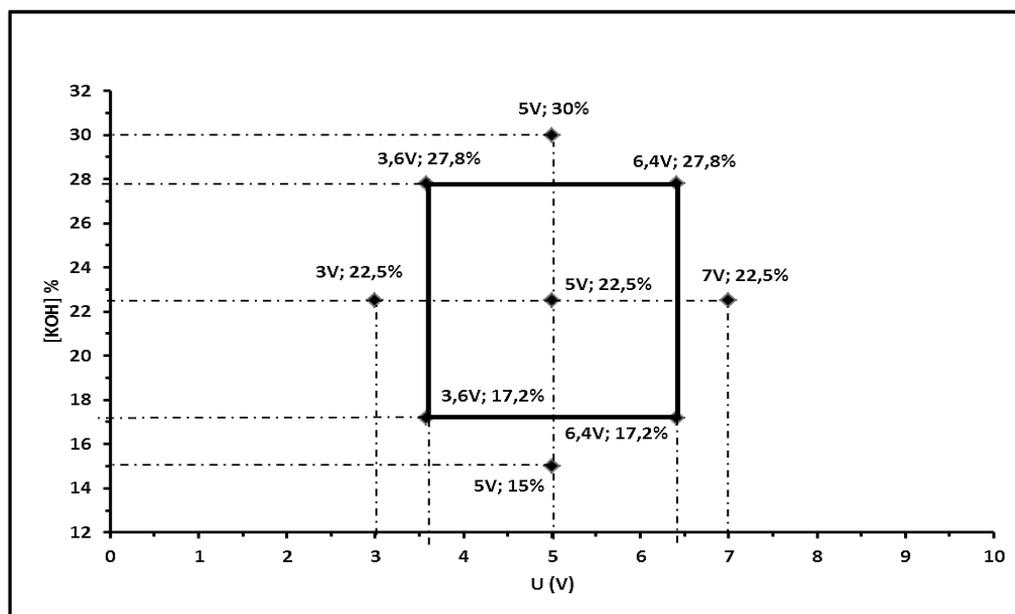
O PCC foi executado em triplicata para favorecer a estimativa do erro experimental. Com isso, o conjunto de ensaios utilizado no PCC teve um número total de 27 ensaios:

$$n = (2^{k-f} + 2k + n_0) \times 3 = (4 + 4 + 1) \times 3 = 27$$

O PCC realizado neste estudo foi executado no software MINITAB (17.0) e, aplicando os valores dos fatores analisados, está representado graficamente pela Figura 27. Os pontos de

vértice, os pontos axiais e ponto central são os valores dos fatores estudados e compõem os tratamentos adotados no PCC realizado.

Figura 27 – Pontos de vértice, pontos axiais e ponto central adotados no PCC realizado.



Fonte: Autor.

A Tabela 7 apresenta o conjunto de ensaios estabelecido no PCC realizado. Nesta tabela é possível observar os valores atribuídos aos fatores e o respectivo tratamento de cada ensaio realizado, completando as informações observadas na Figura 27.

Tabela 7 – Conjunto de ensaios estabelecidos no PCC realizado.

Ensaio	Fatores		Tratamentos	Resposta $y = \bar{Q}_{H_2}$ (N.L/h)		
	U (V)	[KOH] (%)		Repetições		
				1 ^a	2 ^a	3 ^a
01	3,59	17,20	(-1; -1)	y ₁₁	y ₁₂	y ₁₃
02	3,00	22,50	(-√2; 0)	y ₂₁	y ₂₂	y ₂₃
03	3,59	27,80	(-1; +1)	y ₃₁	y ₃₂	y ₃₃
04	5,00	30,00	(0; +√2)	y ₄₁	y ₄₂	y ₄₃
05	5,00	22,50	(0; 0)	y ₅₁	y ₅₂	y ₅₃
06	6,41	27,80	(+1; +1)	y ₆₁	y ₆₂	y ₆₃
07	7,00	22,50	(+√2; 0)	y ₇₁	y ₇₂	y ₇₃
08	6,41	17,20	(+1; -1)	y ₈₁	y ₈₂	y ₈₃
09	5,00	15,00	(0; +√2)	y ₉₁	y ₉₂	y ₉₃

Fonte: Autor.

A partir do conjunto de ensaios estabelecidos, foram analisadas combinações entre os níveis dos fatores de forma aleatorizada para que os fatores estudados influenciassem de maneira igual os resultados e, assim, o modelo e os efeitos mais significativos entre as respostas médias dos tratamentos pudessem ser encontrados.

Para isso foi realizada Análise de Superfície de Resposta no MINITAB (17.0), onde foi testado a falta de ajuste dos modelos e observado o modelo (linear ou quadrático) e o(s) fator(es) com efeito mais significativos sobre a resposta. Nesta técnica estatística foram realizados os testes F e P, separando a variação dos dados do tratamento e da variação dos resíduos.

O nível de significância (α) de 0,05 foi adotado, ou seja, $\alpha = 5,0\%$. Um nível de significância de 0,05 indica um risco de 5,0% de concluir que diferentes condições entre os ensaios alteram a resposta quando as condições estabelecidas não provocaram alterações.

Os testes F e P consistiram em comparar os valores obtidos, na Análise de Variância, para o Valor-F (ou $F_{\text{calculado}}$) e o Valor-P com, respectivamente, F_{tabelado} e o nível de significância adotado:

- Se o Valor-P $\leq 0,05 \rightarrow$ há significância.
- Se o Valor-P $> 0,05 \rightarrow$ não há significância.
- Se o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ e o Valor-P $\leq 0,05 \rightarrow$ A diferença entre as médias dos tratamentos é estatisticamente significativa, logo há efeito nos tratamentos. Um modelo com essas características é significativo e, por isso, deve ser considerado. Já para um fator ou um coeficiente conclui-se que o mesmo tem influência de forma significativa na resposta, então deve estar presente na equação de regressão do modelo.
- Se o $F_{\text{calculado}} \leq F_{\text{tabelado}}$ e o Valor-P $> 0,05 \rightarrow$ A diferença entre as médias dos tratamentos não é estatisticamente significativa, logo não há efeito nos tratamentos. Um modelo com essas características não é significativo e, por isso, não deve ser considerado. Um fator ou um coeficiente que não influencia de forma significativa a resposta, então pode não estar presente na equação de regressão do modelo.

O valor de F_{tabelado} é dado pela Equação 42.

$$F_{\text{tabelado}} = \frac{\text{grau de liberdade do numerador}}{\text{grau de liberdade do denominador}} = \frac{k-1}{n-k} \quad (42)$$

Onde k = número de fatores e n = número de ensaios.

O modelo que descreve estatisticamente os efeitos entre os fatores e a resposta foi representado por uma equação de regressão ou de superfície de resposta de 1ª ou de 2ª ordem, conforme o modelo e os fatores mais significativos determinados nos testes F e P. Com isso, o modelo completo, baseado em n observações da resposta e medidas em diferentes combinações entre os níveis dos fatores, foi representado por uma equação que seguiu os moldes da Equação genérica 43 ou 44 para modelos de superfície de resposta de primeira e de segunda ordem, respectivamente.

$$y = \beta_0 + \beta_1 a_i + \beta_2 b_j + \beta_3 a_i b_j + \varepsilon_{ij} \quad (43)$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 a_i + \beta_2 b_j + \beta_3 a_i b_j + \beta_4 a_i^2 + \beta_5 b_j^2 + \varepsilon_{ij} \quad (44)$$

Onde:

- y = Resposta
- a_i = Valor do nível i do fator A;
- b_j = Valor do nível j do fator B;
- β_0 = Média geral modelo;
- β = Parâmetro do modelo ($k = 0, 1, \dots, 5$);
- ε = Erro experimental.

3.2.5 *Análise dos Aspectos Econômicos do Sistema Eletrolítico composto EPN*

A análise dos aspectos econômicos foi baseada na metodologia desenvolvida por Braga (2014). Esta análise permite avaliar a atratividade do hidrogênio produzido com o sistema eletrolítico desenvolvido neste estudo, podendo dimensionar o ganho de competitividade econômica atribuída ao uso do EPN. Para isso foram realizados estudos dos custos de investimento, operação e manutenção do sistema de produção do hidrogênio. O custo do hidrogênio produzido foi estimado para ser comparado com o custo de outras energias renováveis: hidráulica, solar e eólica.

O custo de produção de hidrogênio compreende todo o investimento necessário para montar o sistema de produção (eletrolizador, eletrólito, etc.) e os custos de operação e

manutenção do sistema de produção. O investimento em equipamentos, tais como fonte de alimentação, fluxômetro, entre outros, foi desconsiderado. A Equação (45) foi apresentada por Braga (2014) para o cálculo do custo de produção de hidrogênio:

$$C_{H_2} = \frac{Inv \cdot f}{t \cdot \bar{Q}_{H_2}} + C_{Op} + C_{Man} \quad (45)$$

Onde:

- C_{H_2} = Custo de produção de hidrogênio (US\$/m³);
- Inv = Investimento no sistema de produção de hidrogênio (US\$);
- t = Tempo de utilização (h/ano);
- f = Fator de anuidade (1/ano);
- \bar{Q}_{H_2} = Fluxo volumétrico do hidrogênio produzido (Nm³/h);
- C_{Op} = Custo de operação (US\$/m³);
- C_{Man} = Custo de manutenção (US\$/m³).

O custo de investimento depende da tecnologia do sistema eletrolítico utilizada. Como apresentado anteriormente, nesta tese foi desenvolvido um sistema composto por eletrodos porosos de níquel para produção de hidrogênio. Desta forma, o investimento no sistema de produção de hidrogênio adotado neste trabalho consiste no custo primário correspondente aos materiais utilizados para montar o sistema eletrolítico. Os custos com mão-de-obra não foram considerados devido à mão-de-obra empregada fazer parte das atividades atribuídas para a realização desta tese. A Equação (46) estima o custo de investimento para montar o sistema eletrolítico desenvolvido nesta tese.

$$Inv = \sum C_{matéria-prima} \quad (46)$$

O fator de anuidade foi definido por Braga (2014) através das Equações (47) e (48).

$$f = \frac{q^k \cdot (q - 1)}{q^k - 1} \quad (47)$$

$$q = 1 + \frac{T_x}{100} \quad (48)$$

Onde:

- q = Razão de anuidade;
- T_x = Taxa de juros anual (%);
- k = Período de amortização (anos).

O custo de operação depende basicamente do tipo de energia empregada no processo de eletrólise (eólica; fotovoltaica ou hidrelétrica). Mas também devem ser considerados os custos com a quantidade de água e do eletrólito (KOH) consumidos na eletrólise. Com isso, baseado na equação proposta por Braga (2014), o custo de operação é dado pela Equação (49).

$$C_{Op} = \frac{P_{Elet} \cdot C_{Elet}}{\bar{Q}_{H_2}} + \frac{Q_{H_2O} \cdot C_{H_2O}}{\bar{Q}_{H_2}} + \frac{Q_{KOH} \cdot C_{KOH}}{\bar{Q}_{H_2}} \quad (49)$$

Onde:

- P_{Elet} = Energia elétrica consumida (kW);
- C_{Elet} = Custo da eletricidade (US\$/kWh);
- Q_{H_2O} = Quantidade de água consumida pelo eletrolisador (m³/h);
- C_{H_2O} = Custo da água consumida (US\$/m³);
- Q_{KOH} = Quantidade do eletrólito KOH consumida pelo eletrolisador (m³/h);
- C_{KOH} = Custo do eletrólito KOH consumido (US\$/(m³/h)).

O custo de manutenção foi considerado como sendo igual a 3,0 % do valor do custo de investimento, assim como adotado por Braga (2014). O custo da manutenção é dado pela Equação (50):

$$C_{Man} = 0,03 \cdot \frac{Inv \cdot f}{t \cdot \bar{Q}_{H_2}} \quad (50)$$

Com isso foram calculados todos os custos para fundamentar a análise econômica do hidrogênio produzido pelo reator desenvolvido com eletrodos porosos de níquel.

É possível estimar o retorno energético proveniente do hidrogênio produzido. A energia disponível no hidrogênio é o produto entre o fluxo mássico de hidrogênio produzido e ao poder calorífico inferior. Com isso, temos na Equação (51) a representação desse cálculo de energia.

$$RE_{H_2} = \dot{m}_{H_2} \cdot PCS \quad (51)$$

Onde:

- RE_{H_2} = Retorno energético do hidrogênio (kW);
- \dot{m}_{H_2} = Fluxo mássico de hidrogênio (kg/h);
- PCS = Poder calorífico superior do hidrogênio (kJ/kg);

Observação: PCS = 141860,0 kJ/kg.

Com a estimativa do retorno energético do hidrogênio produzido e a quantidade de energia consumida na eletrolise, foi realizado um balanço energético para avaliar e fundamentar a viabilidade econômica do sistema eletrolítico.

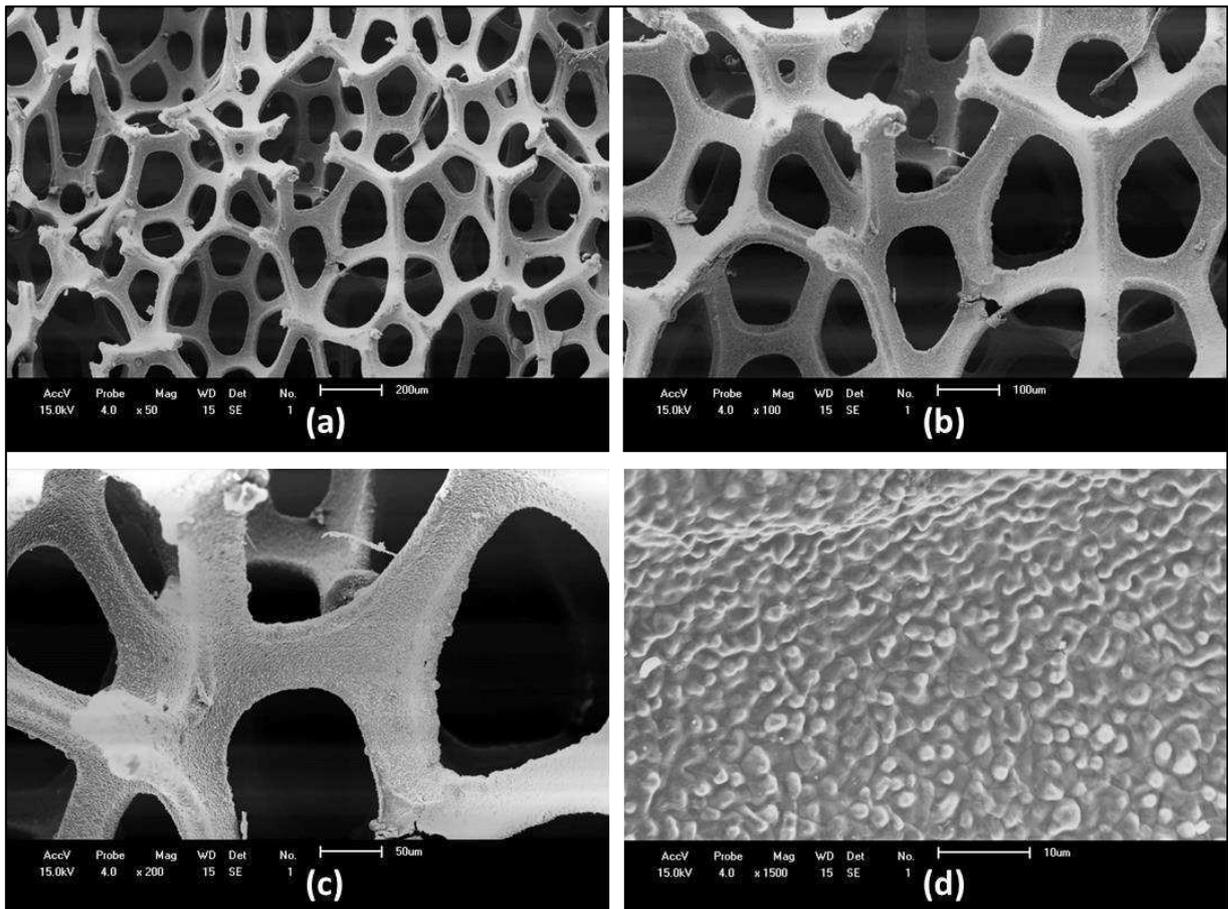
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Morfológica do Eletrodo Poroso de Níquel

O eletrodo estudado neste trabalho consiste de uma esponja metálica com aspecto poroso e de pouca rigidez. A esponja metálica porosa de níquel é comumente empregada na indústria de baterias como a base da placa de eletrodos positivos (Níquel-hidreto metálico/ Ni-Cd). De acordo com o fabricante é composta por níquel puro (99,9%) e apresenta excelentes propriedades de resistência à corrosão e dureza. O níquel é um material que tem elevada disponibilidade; custo considerado baixo e estando disposto no formato poroso favorece a passagem de elétrons, logo às reações eletroquímicas. A Tabela 6, apresentada anteriormente, mostra algumas propriedades físicas e químicas fornecidas pelo fabricante do material.

Foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da esponja porosa de níquel para avaliar sua estrutura morfológica. A Figura 28 apresenta imagens obtidas na MEV.

Figura 28 – MEV da esponja porosa de níquel: (a) x50; (b) x100; (c) x200 e (d) x1500.



Fonte: Autor.

Na Figura 28 (a, b) é possível observar a grande porosidade da esponja e que seus poros apresentam formas semelhantes no decorrer da estrutura. Existem minúsculas estruturas interligadas e compactadas que formam a estrutura geral da esponja (Figura 28d). Também se constata que por meio da sua distribuição granulométrica, as partículas de níquel presentes no material estão dispostas uniformemente na área da boca dos poros (Figura 28c). Essa grande porosidade aliada a uma elevada área superficial de contato, juntamente com a capacidade do níquel em conduzir eletricidade e sua significativa permeabilidade magnética, caracterizam a esponja porosa de níquel como um possível eletrodo de excelente desempenho para atuar na produção de H₂ eletrolítico. Essas propriedades evidenciam a sua capacidade de gerar elevadas correntes, por unidade de superfície ativa, em potenciais relativamente baixos.

A grande porosidade da esponja de níquel aumenta significativamente a superfície específica. Isto, somado às características do metal, possibilita o uso da esponja como um eletrodo capaz de aumentar a eficiência da reação eletroquímica. A alta porosidade é uma propriedade importante na utilização de eletrodos, pois os poros sendo preenchidos com o eletrólito aumentam a superfície interna, acessível à evolução de gás, o que não seria possível em superfícies fechadas. Poros observados na esponja de níquel em estudo levam a caminhos de difusão, suficientemente curtos, de hidrogênio produzido; eles facilitam a liberação mais rápida do gás, evitando a acumulação por excesso.

Os resultados da Microscopia de Raios-X para determinar a composição química do eletrodo poroso de níquel estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição química do Eletrodo Poroso de Níquel.

Elemento	Símbolo	Contribuição (%)
Níquel	Ni	99,065
Alumínio	Al	0,298
Silício	Si	0,229
Cálcio	Ca	0,101
Cloro	Cl	0,075
Ferro	Fe	0,067
Tungstênio	W	0,052
Titânio	Ti	0,042
Potássio	K	0,040
Enxofre	S	0,031
Carbono	C	0,000

Fonte: Autor.

A Microscopia de Raios-X confirmou que o eletrodo poroso é composto em quase sua totalidade (mais de 99%) pelo metal níquel. O eletrodo também é formado por alumínio, silício, ferro, tungstênio, enxofre e titânio que também são usados na fabricação do aço.

Essas características permitem que a esponja também possa ser utilizada como material de filtragem; eletrodo na galvanoplastia; eliminação de calor; amortização de materiais; materiais de blindagem eletromagnética; portador de catalisador; etc.

4.2 Análise Técnica do Sistema Eletrolítico composto por EPN

O hidróxido de potássio (KOH) foi o eletrólito escolhido para ser o meio condutor, pois, de acordo com a literatura, o meio alcalino é preferencial na eletrólise pelo fato da corrosão ser mais facilmente controlada e os materiais para eletrodos serem mais baratos do que os da tecnologia da eletrólise ácida. Além disso, o KOH é a base condutora com o maior potencial eletroquímico.

Para impor experimentalmente ao eletrodo um potencial diferente do potencial de equilíbrio, foi utilizada fonte externa de potencial. Foram aplicados potenciais variando entre 1,0 e 7,0 V para os valores de concentração de KOH, iguais a 15%, 20%, 25% e 30%.

A Tabela 9 apresenta os resultados dos aspectos técnicos obtidos nos ensaios realizados com o sistema eletrolítico desenvolvido. Nesta percebe-se que a produção de H₂ só é quantificada a partir de 3,0 V.

Tabela 9 – Resultados dos aspectos técnicos do sistema eletrolítico composto por EPN.

Ensaio	Fatores		\dot{Q}_{H_2} (N.L/h)	i (A)	R_{Eq} (ohm)	P (W)	J (A/m ²)	r (mol/m ² ·s)	T (°C)	$\eta_{farádica}$ (%)	$\eta_{térmica}$ (%)	\dot{m}_{H_2} (kg/h)	η_T (%)	E_c (kWh/Nm ³)
	U	[KOH]												
01	1,0	15%	0,00	0,12	8,33	0,12	5,28	2,73E-05	28,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
02	2,0		0,00	0,54	3,71	1,08	23,73	1,23E-04	28,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
03	3,0		2,78	2,90	1,04	8,69	127,30	6,60E-04	28,95	82,00	98,67	2,58E-04	98,99	3,13
04	4,0		5,48	5,40	0,74	21,58	237,21	1,23E-03	29,02	61,50	74,00	5,10E-04	78,71	3,94
05	5,0		7,70	8,18	0,61	40,91	359,74	1,86E-03	29,05	49,20	59,20	7,16E-04	58,29	5,31
06	6,0		10,21	10,99	0,55	65,96	483,35	2,50E-03	30,22	41,00	49,33	9,49E-04	47,93	6,46
07	7,0		12,78	14,00	0,50	98,03	615,72	3,19E-03	30,66	35,14	42,29	1,19E-03	40,39	7,67
08	1,0	20%	0,00	0,40	2,50	0,40	17,62	9,13E-05	28,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
09	2,0		0,00	1,20	1,67	2,40	52,76	2,73E-04	28,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	3,0		2,45	3,30	0,91	9,90	145,03	7,51E-04	28,02	82,00	98,67	2,27E-04	76,54	4,05
11	4,0		4,83	6,25	0,64	25,01	274,89	1,42E-03	28,12	61,50	74,00	4,49E-04	59,86	5,17
12	5,0		7,55	9,48	0,53	47,42	417,00	2,16E-03	28,50	49,20	59,20	7,01E-04	49,29	6,28
13	6,0		9,97	12,64	0,47	75,85	555,81	2,88E-03	29,10	41,00	49,33	9,27E-04	40,71	7,61
14	7,0		11,57	14,58	0,48	102,08	641,19	3,32E-03	29,21	35,14	42,29	1,08E-03	35,11	8,82

Fonte: Autor.

Continuação Tabela 9 – Resultados dos aspectos técnicos do sistema eletrolítico composto por EPN.

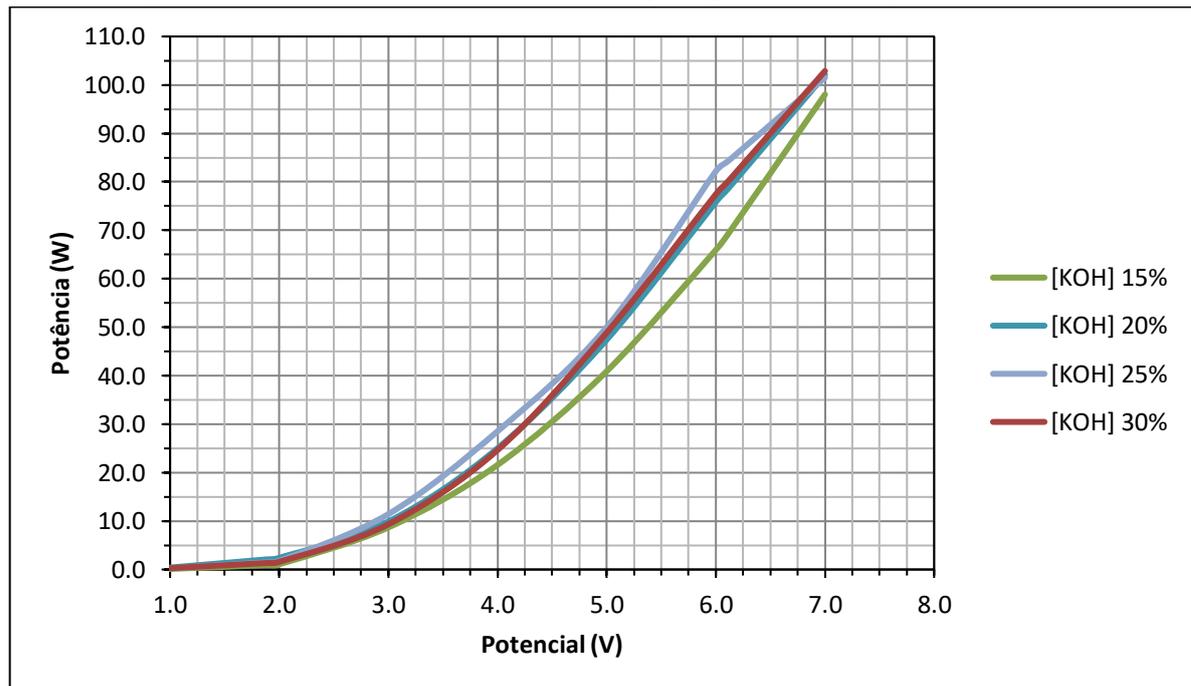
Ensaio	Fatores		\bar{Q}_{H_2} (N.L/h)	i (A)	R_{Eq} (ohm)	P (W)	J (A/m ²)	r (mol/m ² .s)	T (°C)	$\eta_{farádica}$ (%)	$\eta_{térmica}$ (%)	\dot{m}_{H_2} (kg/h)	η_T (%)	E_c (kWh/Nm ³)
	U	[KOH]												
15	1,0	25%	0,00	0,21	4,70	0,21	9,36	4,85E-05	27,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16	2,0		0,00	0,87	2,30	1,74	38,27	1,98E-04	27,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
17	3,0		3,50	3,81	0,79	11,43	167,50	8,68E-04	28,12	82,00	98,67	3,25E-04	94,86	3,27
18	4,0		6,22	7,13	0,56	28,52	313,51	1,62E-03	28,29	61,50	74,00	5,78E-04	67,54	4,59
19	5,0		8,71	10,00	0,50	49,99	439,60	2,28E-03	28,67	49,20	59,20	8,09E-04	53,94	5,74
20	6,0		11,22	13,70	0,44	82,18	602,24	3,12E-03	29,60	41,00	49,33	1,04E-03	42,30	7,32
21	7,0		11,81	14,50	0,48	101,50	637,55	3,30E-03	30,00	35,14	42,29	1,10E-03	36,06	8,59
22	1,0	30%	0,00	0,27	3,67	0,27	11,97	6,20E-05	29,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
23	2,0		0,00	0,79	2,54	1,58	34,63	1,79E-04	29,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
24	3,0		2,71	3,11	0,96	9,33	136,69	7,08E-04	29,47	82,00	98,67	2,52E-04	90,01	3,44
25	4,0		5,09	6,16	0,65	24,64	270,90	1,40E-03	29,47	61,50	74,00	4,73E-04	63,95	4,84
26	5,0		7,79	9,77	0,51	48,87	429,74	2,23E-03	29,67	49,20	59,20	7,24E-04	49,40	6,27
27	6,0		10,44	12,91	0,46	77,44	567,45	2,94E-03	29,73	41,00	49,33	9,71E-04	41,78	7,41
28	7,0		11,48	14,70	0,48	102,87	646,15	3,35E-03	29,96	35,14	42,29	1,07E-03	34,58	8,96

Fonte: Autor.

Conforme o valor do potencial (U) aplicado aumenta, o fluxo de H₂ produzido (\bar{Q}_{H_2}) também aumenta. A quantidade de H₂ produzido está diretamente ligada com a intensidade da corrente elétrica que os eletrodos conseguem transmitir no meio eletrolítico.

A Figura 29 apresenta a relação gráfica entre a potência do sistema eletrolítico e o potencial aplicado.

Figura 29 – Potência do sistema eletrolítico composto por EPN em função de U e [KOH].

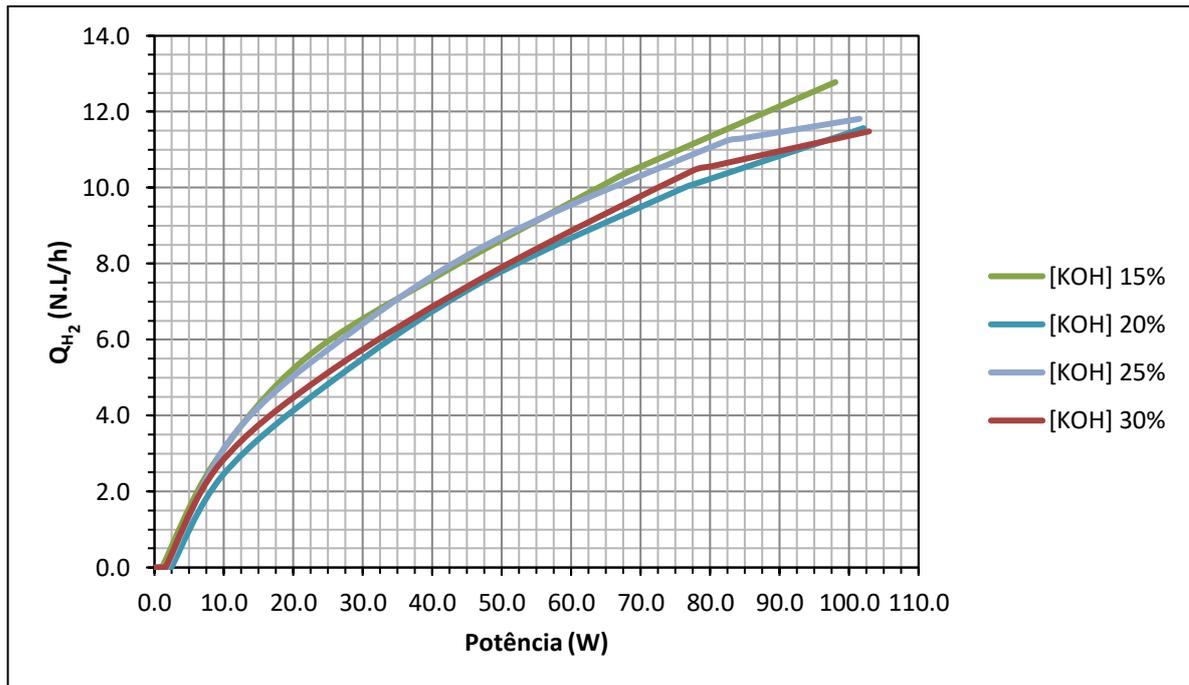


Fonte: Autor.

A potência (P) do sistema eletrolítico é exponencialmente proporcional ao aumento do potencial aplicado e da concentração da solução eletrolítica de KOH. Com o aumento da potência maiores quantidades de hidrogênio foram produzidas.

A Figura 30 apresenta graficamente a relação entre o fluxo de H_2 produzido e o potencial aplicado no sistema eletrolítico desenvolvido.

Figura 30 – Fluxo de H_2 produzido em função da potência e de $[KOH]$.

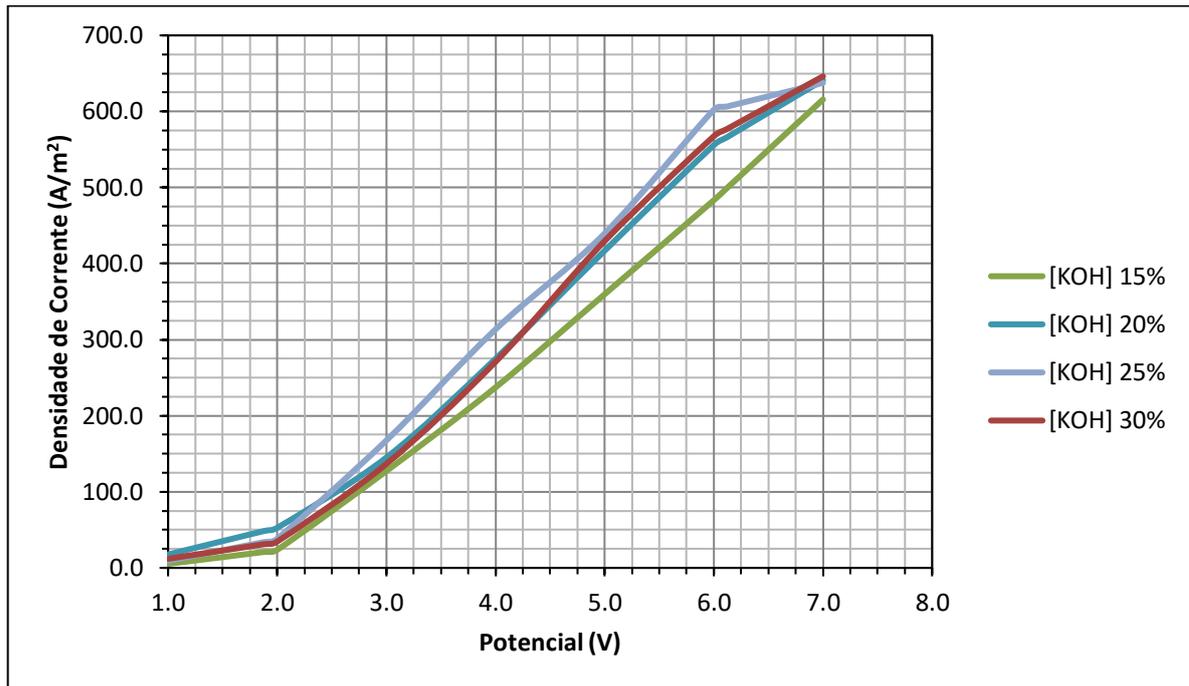


Fonte: Autor.

O gráfico da Figura 30 remeteu a observação de que, mesmo a potência (P) do sistema eletrolítico sendo exponencialmente proporcional ao aumento do potencial e também da $[KOH]$, considerando a mesma potência elétrica do sistema eletrolítico, o fluxo de H_2 produzido é maior quando foi utilizada no ensaio a concentração de KOH menor (15%).

As curvas observadas na Figura 31 são denominadas curvas de polarização, e são referentes ao sistema eletrolítico operando em diferentes potenciais e concentrações de KOH.

Com a representação gráfica de diagramas de potencial aplicado nos eletrodos versus a densidade de corrente gerada foi observada a influência da polarização sobre a produção de hidrogênio pelo sistema eletrolítico. Essas curvas de polarização representam o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo, comportamento semelhante ao reportado por Wolyneć (2003).

Figura 31 – Curva de Polarização do sistema eletrolítico composto por EPN.

Fonte: Autor.

O comportamento da densidade de corrente para as diferentes concentrações de KOH não são exatamente idênticas. Seguindo o mesmo raciocínio de Coeuret (1992) para a curva de polarização (Figura 31), pode-se dizer que no intervalo de 1,0 a 2,0 V acontece a transferência de massa por convecção com o movimento das espécies. No intervalo entre 2,0 e 3,0 V a intensidade da corrente aumentou significativamente. Pode-se dizer que este intervalo é característico da difusividade entre o eletrodo poroso de níquel e o eletrólito KOH. A partir de 3,0 V ocorreu à efetiva migração dos elétrons com a troca de cargas e, assim, o acontecimento da eletrólise com a produção de hidrogênio em potenciais e densidades de corrente observados na Tabela 9.

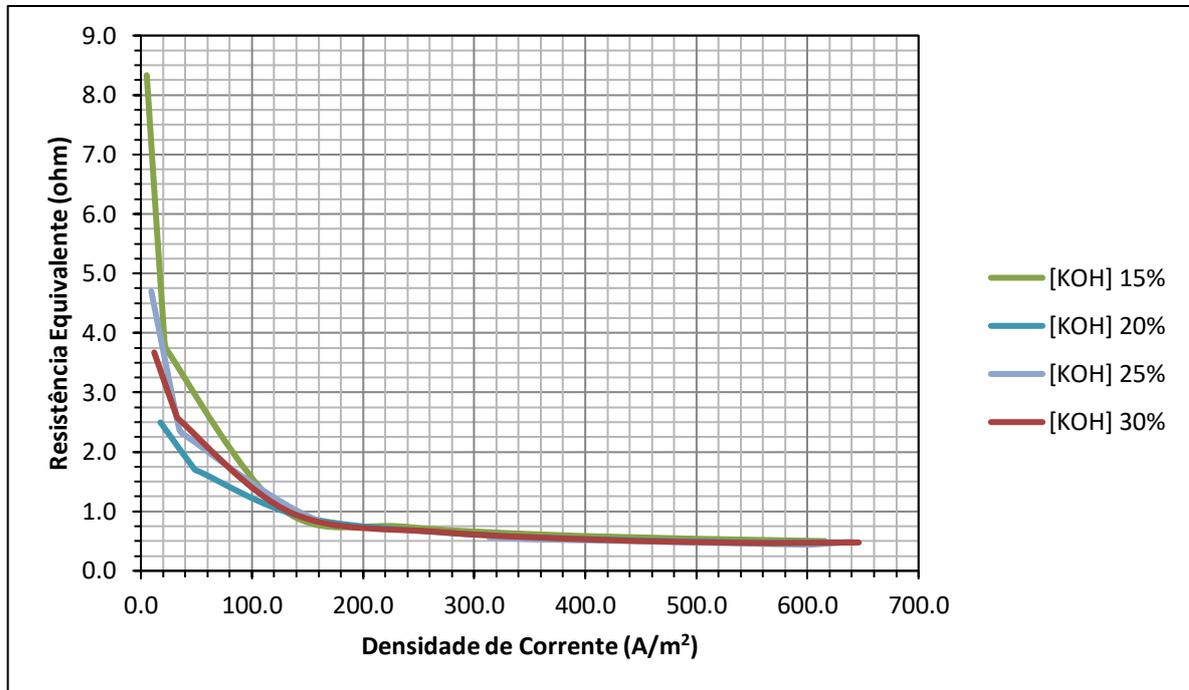
Quando são geradas pequenas correntes nos eletrodos, as reações ocorrem por controle ativado, ou seja, toda a carga fornecida ao sistema reage com os íons presentes em solução e a limitação do processo se dá pela velocidade da transferência de carga.

Ainda sobre as curvas de polarização da Figura 31, foi observado que a curva de polarização para [KOH] igual a 15% foi a única que teve comportamento, após 2,0 V, linear.

A Figura 32 apresenta a relação gráfica entre a resistência equivalente e a densidade de corrente do sistema eletrolítico desenvolvido. Observando os dados de produção de H₂ da Tabela 9 e o gráfico da Figura 32, é possível associar que o fluxo de produção é beneficiado com o ganho da densidade de corrente (J), ou seja, a grande da área ativa do eletrodo poroso

de níquel possibilita ganho na eficiência elétrica com a queda da resistência (R_{Eq}).

Figura 32 – Resistência elétrica do sistema eletrolítico em diferentes [KOH].



Fonte: Autor.

A resistência elétrica equivalente durante a reação de eletrólise é proveniente dos sobrepotenciais existentes para ultrapassar a energia de ativação da reação na superfície dos eletrodos que produzem o hidrogênio e também o oxigênio. De forma semelhante ao que foi observado no trabalho de Zeng e Zhang (2010), esses sobrepotenciais dependeram da atividade superficial dos eletrodos. Esta análise nos remete a observar que, possivelmente, a alta porosidade dos eletrodos porosos no sistema favoreceu a diminuição das resistências de transporte de massa por migração (movimento dos íons no campo elétrico) e também por difusão (movimento das espécies devido um gradiente de concentração).

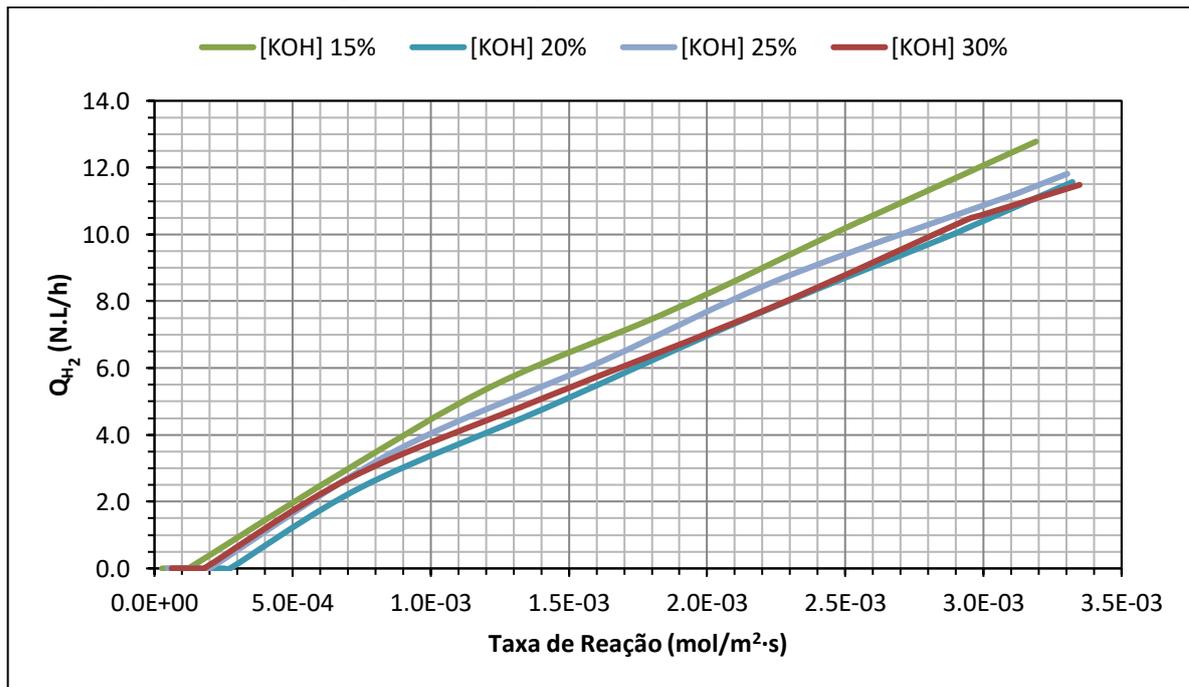
Uma melhor transferência de massa não significa necessariamente uma maior produção de hidrogênio, pois o transporte de massa permite uma melhor taxa de reação, mas quanto maior a taxa de reação, mais bolhas são formadas (PALHARES, 2016). As bolhas impedem o contato entre o eletrodo e o eletrólito, o que aumenta a perda ôhmica do sistema por bloquear a transferência de elétrons.

O eletrodo poroso de níquel além de ter favorecido a reação de eletrólise, também diminuiu a formação de bolhas com a minimização do efeito de molhabilidade que existe na superfície plana, como por exemplo, de uma placa de aço niquelado, que também pode ser

usada como eletrodo (PEREIRA, 2015). A recirculação do eletrólito KOH no sistema acelerou a partida das bolhas que se formaram durante os ensaios.

A Figura 33 apresenta o fluxo de hidrogênio produzido em função da taxa de reação (r) de eletrólise em diferentes [KOH].

Figura 33 – Fluxo de H₂ produzido em função da taxa de reação de eletrólise em diferentes [KOH].

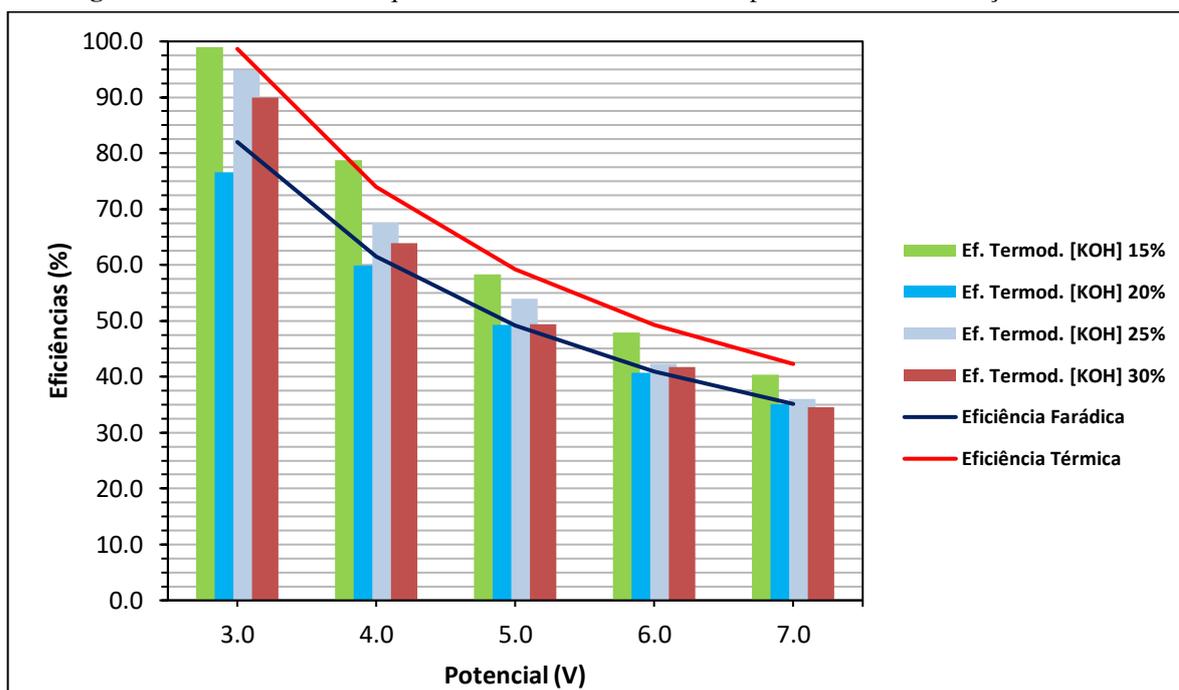


Fonte: Autor.

Os comportamentos dos gráficos mostraram justamente a eficiência do eletrodo poroso de níquel e do sistema de recirculação de eletrólito quanto à minimização da formação de bolhas, pois a produção de hidrogênio verificada cresceu de forma praticamente proporcional à taxa de reação de eletrólise, principalmente em baixas concentrações do eletrólito KOH.

A Figura 34 apresenta a eficiência eletroquímica do sistema eletrolítico composto por eletrodos porosos de níquel desenvolvido neste estudo.

A eficiência eletroquímica do sistema desenvolvido foi avaliada por meio da análise das eficiências farádica ($\eta_{\text{farádica}}$), térmica ($\eta_{\text{térmica}}$) e termodinâmica (η_T). A energia consumida (E_C) para produzir um metro cúbico de hidrogênio ($1,0 \text{ m}^3 \text{ H}_2$) também foi avaliada.

Figura 34 – Eficiência Eletroquímica do sistema em diferentes potenciais e concentrações de KOH.

Fonte: Autor.

Na Figura 34 foi observado que a eficiência eletroquímica do sistema diminuiu conforme o aumento do potencial aplicado, mesmo que o fluxo de hidrogênio produzido tenha aumentado (como é mostrado na Tabela 9).

Também foi observado na Figura 34 que os comportamentos das eficiências farádica e térmica são iguais nas mesmas condições de potencial aplicado e de concentração de KOH. A eficiência farádica é a percentagem da energia teórica necessária para quebrar as moléculas de água no potencial real da célula. Já a eficiência térmica se refere ao potencial adicionado no sistema eletroquímico no momento da reação de eletrólise. Os valores da eficiência farádica são sempre menores que 100,0% devido as constantes perdas de energia. Então quanto maior foi o valor da eficiência farádica, menor quantidade de perdas energéticas o sistema eletrolítico sofreu.

A eficiência térmica pode ser superior a 100,0%, desde que o sistema opere sob um potencial menor que o termoneutro (1,48 V). A eficiência térmica está diretamente ligada à troca de calor entre o sistema eletrolítico e o ambiente: em potencial superior a 1,48 V o sistema opera de modo exotérmico e inferior a este valor, de modo endotérmico. Com isso, chegou-se a observação de que os valores de eficiência térmica próximos de 100,0% (Figura 34) indicam que o sistema eletrolítico tende a perder pequena quantidade de energia na forma de calor para o ambiente.

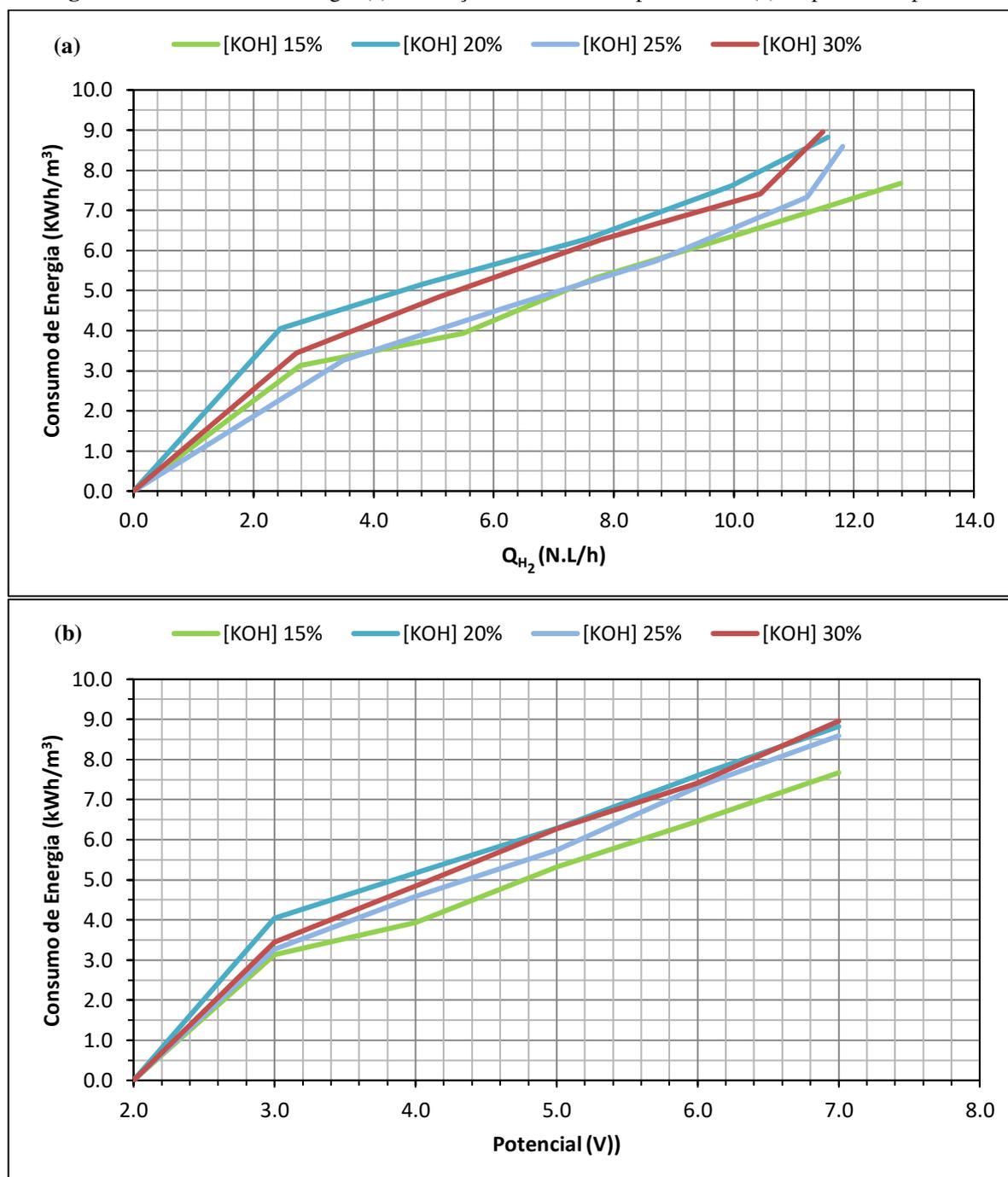
Ainda na Figura 34 observou-se que a eficiência termodinâmica diminui conforme variação positiva do potencial aplicado no sistema. A eficiência termodinâmica expressa o desempenho do sistema eletrolítico em produzir hidrogênio. Quanto maior for o valor da eficiência termodinâmica do sistema, maior capacidade de utilizar a energia fornecida na obtenção de hidrogênio. Para concentrações de KOH igual a 15,0% as eficiências termodinâmicas foram maiores. Logo, nessas condições a capacidade do sistema eletrolítico em utilizar a energia fornecida para produzir hidrogênio é maior.

O sucesso da reação de produção de hidrogênio requer uma alta eficiência de corrente, uma vez que o custo de energia consumida tem um grande peso sobre o processo. A eficiência da corrente depende de vários parâmetros como: características do eletrodo, a geometria do reator, as condições de transporte e etc.

De acordo com a Associação Francesa de Hidrogênio e Células a Combustível (AFHYPAC, 2018), os valores clássicos dos potenciais da célula industrial são da ordem de 1,7 a 2,1 V; o que corresponde a eficiências de eletrólise de 70,0 a 85,0% relativas ao poder calorífico superior do hidrogênio de 3,55 kWh/Nm³. Ainda segundo a AFHYPAC (2018), o consumo elétrico de eletrolisadores industriais (incluindo auxiliares) é geralmente de 4,0 a 5,0 kWh/Nm³ de hidrogênio produzido.

A Figura 35 apresenta os comportamentos gráficos para o consumo de energia necessária para produzir 1,0 m³ de H₂ em (a) função do fluxo de H₂ produzido pelo sistema eletrolítico e (b) do potencial aplicado.

Os resultados apontaram que os comportamentos das curvas foram diferentes nas concentrações de KOH utilizadas. O sistema eletrolítico consumiu mais energia para produzir hidrogênio quando em concentração de KOH maiores, confirmando o que indica os resultados da Figura 34.

Figura 35 – Consumo de Energia (a) em função do fluxo de H₂ produzido e (b) do potencial aplicado.

Fonte: Autor.

Considerando todas as observações realizadas com relação ao desempenho do sistema eletrolítico, foi identificada a melhor condição operacional para a produção de hidrogênio. Essa constatação levou em consideração o fluxo de H₂ produzido; as eficiências farádica, térmica e termodinâmica do sistema e a energia consumida na produção de H₂.

Desta forma, o sistema eletrolítico composto por EPN estudado teve melhor desempenho quando operou com solução eletrolítica de KOH igual a 15% e sob um potencial

igual a 4,0 V. Nessas condições o fluxo médio de H₂ produzido pelo sistema foi igual a 5,48 N.L/h ($5,48 \times 10^{-3}$ Nm³/h). Sua potência foi igual a 24,64 W. As eficiências farádica, térmica e termodinâmica foram iguais a 61,5%; 74,0% e 78,7%, respectivamente.

O sistema eletrolítico composto por EPN desenvolvido neste estudo precisou de 3,94 kWh para produzir 1,0 Nm³ de hidrogênio. Esse resultado foi muito significativo. Ele está abaixo das faixas citadas pela Associação Francesa de Hidrogênio e Células a Combustível, que é de 4,0 a 5,0 kWh/Nm³ de hidrogênio produzido (AFHYPAC, 2018), e por Chi e Yu (2018), entre 4,5 – 5,5 kWh/Nm³ para uma eficiência de aproximadamente 60,0%.

Os resultados expostos demonstram que o sistema eletrolítico composto por EPN apresenta ganho tecnológico e econômico para a produção de hidrogênio via eletrólise alcalina, podendo ser amplamente utilizado para atender a necessidade de tornar o hidrogênio mais competitivo, principalmente por ser de baixo custo e mais eficiente.

4.3 Modelo Estatístico da Produção de Hidrogênio

A Tabela 10 apresenta os resultados das respostas obtidas nos ensaios estabelecidos no PCC realizado. Também são apresentadas para cada tratamento as suas respectivas médias do fluxo de hidrogênio produzido pelo sistema eletrolítico desenvolvido neste estudo.

Tabela 10 – Resultados dos ensaios estabelecidos no PPC realizado.

Ensaio	Fatores		Tratamentos	Resposta: \bar{Q}_{H_2} (N.L/h)			Totais	\bar{Q}_{H_2} (média)
	U (V)	[KOH] (%)		Repetições				
				1 ^a	2 ^a	3 ^a		
01	3,59	17,20	(-1; -1)	4,96	4,82	5,13	14,91	4,97
02	3,00	22,50	(-√2; 0)	3,90	3,50	3,30	10,70	3,57
03	3,59	27,80	(-1; +1)	5,85	5,43	5,09	16,38	5,46
04	5,00	30,00	(0; +√2)	9,40	9,60	9,20	28,20	9,40
05	5,00	22,50	(0; 0)	10,00	9,70	9,60	29,30	9,77
06	6,41	27,80	(+1; +1)	13,79	13,38	13,14	40,31	13,44
07	7,00	22,50	(+√2; 0)	14,50	14,00	13,80	42,30	14,10
08	6,41	17,20	(+1; -1)	13,25	13,07	13,49	39,80	13,27
09	5,00	15,00	(0; +√2)	8,80	9,00	10,00	27,80	9,27

Fonte: Autor.

Após inserir os dados das respostas no PCC realizado, foi realizada a análise de superfície de resposta para ajustar o modelo capaz de explicar o conjunto de ensaios

apresentados na Tabela 10.

A Tabela 11 apresenta a análise de superfície de resposta do PCC realizado para ajustar o modelo estatístico. Nesta é possível observar a ANOVA, os coeficientes codificados e o sumário do modelo obtido.

Tabela 11 – Análise de Superfície de Resposta para o modelo.

Análise de Variância (ANOVA)							
Fonte	DF	Seq SS	Contribuição	Adj SS	Adj MS	Valor-F	Valor-P
Modelo	5	366,488	99,16%	366,488	73,2975	493,06	0,000
Linear	2	364,753	98,69%	9,925	4,9627	33,38	0,000
U	1	364,488	98,61%	7,096	7,0957	47,73	0,000
[KOH]	1	0,266	0,07%	0,348	0,3480	2,34	0,141
Quadrático	2	1,657	0,45%	1,647	0,8287	5,57	0,011
U*U	1	1,415	0,38%	1,515	1,5152	10,19	0,004
[KOH]* [KOH]	1	0,242	0,07%	0,242	0,2424	1,63	0,216
Interação de 2 fatores	1	0,077	0,02%	0,077	0,0768	0,52	0,480
U* [KOH]	1	0,077	0,02%	0,077	0,0768	0,52	0,480
Erro	21	3,122	0,84%	3,122	0,1487		
Lack-of-Fit	3	1,039	0,28%	1,039	0,3463	2,99	0,058
Erro puro	18	2,083	0,56%	2,083	0,1157		
Total	26	369,609	100,00%				
Coeficientes Codificados							
Termo	Efeito	Coef.	SE Coef.	95% CI	Valor-T	Valor-P	VIF
Constante		-13,87	3,82	(-21,81; -5,93)	-3,63	0,002	
U	10,158	5,079	0,735	(3,550; 6,608)	6,91	0,000	174,50
[KOH]	0,680	0,340	0,222	(-0,122; 0,802)	1,53	0,141	224,00
U*U	-0,4167	-0,2083	0,0653	(-0,3440; -0,0726)	-3,19	0,004	139,18
[KOH]*KOH	-0,01185	-0,00593	0,00464	(-0,01558; 0,00372)	-1,28	0,216	199,68
U* [KOH]	-0,0213	-0,0107	0,0148	(-0,0415; 0,0202)	-0,72	0,480	62,00
Sumário do Modelo							
	S	R²	R²_(adj)	PRESS	R²_(pred)		
	0,385563	99,16%	98,95%	5,03782	98,64%		

Fonte: Autor; MINITAB® versão 17.

De acordo com a Tabela F de Fisher – 95% confiança – (em anexo), o valor de $F_{\text{tabelado}(1/7)} = 5,59$. Com isso, a partir dos dados da Tabela 10 foram realizados os testes F e P. Foi observado que:

- A diferença entre as médias dos tratamentos no modelo linear foi estatisticamente significativa. O Valor- $F_{\text{calculado}} > \text{Valor-}F_{\text{tabelado}}$ ($33,38 > 5,59$) e o Valor- $P < \alpha$ ($0,000 <$

0,05). Logo o modelo linear explica a variação na resposta de forma significativa e, por isso, deve ser considerado.

- O fator U tem efeito significativo sobre a resposta \bar{Q}_{H2} e, por isso, deve ser considerado no modelo. Para esse fator o Valor- $F_{\text{calculado}} > \text{Valor-}F_{\text{tabelado}}$ ($47,73 > 5,59$) e o Valor- $P < \alpha$ ($0,000 < 0,05$).
- O fator [KOH] não tem efeito significativo sobre a resposta \bar{Q}_{H2} e, por isso, não deve ser considerado no modelo. Para esse fator o Valor- $F_{\text{calculado}} < \text{Valor-}F_{\text{tabelado}}$ ($2,34 < 5,59$) e o Valor- $P > \alpha$ ($0,141 > 0,05$).
- A diferença entre as médias dos tratamentos no modelo quadrático apresentou possibilidade de ser estatisticamente significativa, pois o Valor- $F_{\text{calculado}} \approx \text{Valor-}F_{\text{tabelado}}$ ($5,57 \approx 5,59$) e o Valor- $P < \alpha$ ($0,011 < 0,05$). A redução dos termos não significativos (fator [KOH]) colabora para um Valor- F_{tabelado} maior que 5,59. Então o modelo quadrático explica a variação na resposta de forma significativa. Todavia, novos testes F e P foram realizados para o modelo após a redução dos termos não significativos apresentados na Tabela 8.
- O termo U*U tem efeito significativo sobre a resposta \bar{Q}_{H2} e, por isso, deve ser considerado no modelo. Para esse termo o Valor- $F_{\text{calculado}} > \text{Valor-}F_{\text{tabelado}}$ ($10,19 > 5,59$) e o Valor- $P > \alpha$ ($0,004 > 0,05$).
- O fator [KOH]*[KOH] não tem efeito significativo sobre a resposta \bar{Q}_{H2} e, por isso, não deve ser considerado no modelo. Para esse termo o Valor- $F_{\text{calculado}} < \text{Valor-}F_{\text{tabelado}}$ ($1,63 < 5,59$) e o Valor- $P > \alpha$ ($0,216 > 0,05$).
- A interação dos dois fatores (U*[KOH]) também não teve efeito significativo sobre resposta \bar{Q}_{H2} estudada e, por isso, não deve ser considerada no modelo. A interação teve Valor- $F_{\text{calculado}} < \text{Valor-}F_{\text{tabelado}}$ ($0,52 < 5,59$) e o Valor- $P > \alpha$ ($0,480 > 0,05$).

Dessa maneira, os modelos linear e quadrático explicam de forma significativa às variações nas respostas obtidas nos ensaios realizados neste estudo e, apenas o fator potencial (U) tem efeito significativo sobre a resposta fluxo de hidrogênio produzido (\bar{Q}_{H2}). Assim, os termos referentes ao fator concentração do eletrólito ([KOH]) e a interação entre os fatores foram excluídos.

O modelo estatístico final foi obtido por meio de novas análises de superfície de resposta, nas quais foram retirados (um termo de cada vez e a partir do termo com o Valor-P

mais alto) os termos não significativos.

A Tabela 12 apresenta os dados da Análise de Superfície de Resposta para o modelo com as reduções realizadas.

Tabela 12 – Análise de Superfície de Resposta para o modelo reduzido.

Análise de Variância (ANOVA)							
Fonte	DF	Seq SS	Contribuição	Adj SS	Adj MS	Valor-F	Valor-P
Modelo	2	365,903	99,00%	365,903	182,951	1184,52	0,000
Linear	1	364,488	98,61%	10,760	10,760	69,66	0,000
U	1	364,488	98,61%	10,760	10,760	69,66	0,000
Quadrático	1	1,415	0,38%	1,415	1,415	9,16	0,006
U*U	1	1,415	0,38%	1,415	1,415	9,16	0,006
Erro	24	3,707	1,00%	3,707	0,154		
Lack-of-Fit	6	1,624	0,44%	1,624	0,271	2,34	0,076
Erro puro	18	2,083	0,56%	2,083	0,116		
Total	26	369,609	100,00%				

Coeficientes Codificados							
Termo	Efeito	Coef.	SE Coef.	95% CI	Valor-T	Valor-P	VIF
Constante		-8,14	1,23	(-10,67; -5,60)	-6,63	0,000	
U	8,617	4,309	0,516	(3,243; 5,374)	8,35	0,000	82,82
U*U	-0,3106	-0,1553	0,0513	(-0,2612; -0,0494)	-3,03	0,000	82,82

Sumário do Modelo					
	S	R ²	R ² _(adj)	PRESS	R ² _(pred)
	0,393004	99,00%	98,91%	4,75123	98,71%

Fonte: Autor; MINITAB® versão 17.

Novos testes F e P foram realizados como os resultados da análise de superfície de resposta da Tabela 12. E foi observado que:

- O modelo linear explicou as variações nas respostas de forma significativa, pois para o modelo o Valor-F_{calculado} > Valor-F_{tabelado} (69,66 > 5,59) e o Valor-P < α (0,006 < 0,05).
- O modelo quadrático explicou as variações nas respostas de forma significativa, pois para o modelo o Valor-F_{calculado} > Valor-F_{tabelado} (9,16 > 5,59) e o Valor-P > α (0,000 < 0,05).
- O fator U é significativo nos modelos linear e quadrático, tem efeito sobre os tratamentos do PCC realizado. Os Valor-F_{calculado} foram maiores do que o Valor-

F_{tabelado} e o Valor-P foi menor que o nível de significância (α) adotado.

O MINITAB® exibiu o teste da falta de ajuste (Lack-of-Fit), uma vez que foram feitas réplicas dos ensaios. Essas replicações representam o "erro puro", pois apenas a variação aleatória pode causar diferenças entre os valores de resposta observados. Para determinar se o modelo ajustou os dados com precisão, foi comparado o Valor-P ao de significância ($\alpha = 0,005$) adotado. Um α de 0,005 significa que a chance de se concluir que o modelo não se ajusta aos dados é de apenas 5%.

Foi observado na Tabela 12 que o Lack-of-Fit não foi significativo: Valor-P $> \alpha$ ($0,076 > 0,05$). Como o Lack-of-Fit determina se o modelo especifica corretamente a relação entre a resposta e os fatores, concluiu-se que não existe evidência de que o modelo não se ajusta aos dados, ou seja, o modelo final obtido se ajusta com exatidão.

A Tabela 12 também apresenta os coeficientes dos termos que compõem o modelo. Ao estimar a equação de regressão para modelar os dados foram estimados os coeficientes com base nos dados dos ensaios. O MINITAB® ajustou o modelo usando o esquema de codificação para os fatores. Com isso, os coeficientes obtidos representam a alteração média na resposta associada aos valores altos e baixos especificados no PCC. Após a redução do modelo, todos os coeficientes codificados obtidos na análise de superfície de resposta da Tabela 11 foram significativos (Valor-P = $0,000 < 0,05$).

Diante do exposto, o modelo estatístico, que descreve adequadamente o conjunto de ensaios utilizado no PCC realizado, está representado pela equação de regressão ou de superfície de resposta de 2ª ordem abaixo:

$$\bar{Q}_{H_2} = -8,14 + 4,309 \cdot U - 0,1553 \cdot U^2 \quad (52)$$

O sumário do modelo da Tabela 12 apresenta importantes critérios estatísticos que foram utilizados para avaliar o quão bem o modelo encontrado se ajusta as respostas analisadas neste estudo. A partir deste sumário foram realizadas as seguintes observações:

1) *Valor de S = 0,393004*

Aponta que o modelo descreve satisfatoriamente a resposta \bar{Q}_{H_2} . O valor de S é medido nas unidades da resposta e representa o quão longe os valores reais da resposta caem dos valores ajustados. Quanto mais baixo for o S, melhor o modelo descreve a resposta.

2) Valor de $R^2 = 99,0\%$

Expressa que o modelo explica 99,0% da variação na resposta. O melhor modelo de superfície de resposta é aquele que tem os valores R^2 mais altos, pois quanto mais alto o valor melhor o modelo ajusta os dados estudados. R^2 é apenas uma medida de o quão bem o modelo ajusta os dados. Mesmo quando um modelo tem um R^2 elevado, é preciso verificar os gráficos de resíduos para conferir se o modelo satisfaz os pressupostos do modelo.

3) Valor PRESS = 4,75123

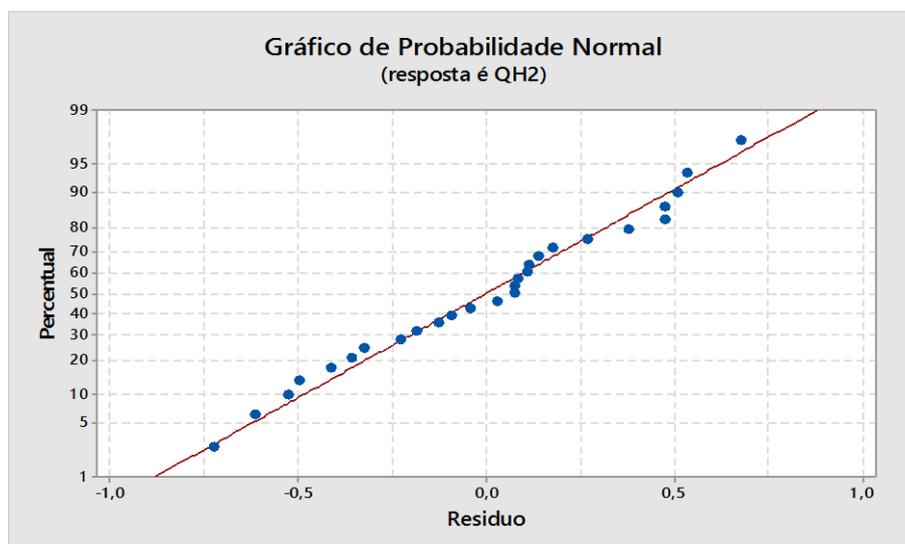
Com o valor PRESS é possível avaliar a capacidade preditiva do modelo. Normalmente, quanto menor o PRESS, melhor a capacidade de predição do modelo. Então o modelo encontrado tem boa capacidade de prever novas respostas diante da variação dos fatores. O MINITAB® usa o PRESS para calcular o $R^2_{(pred)}$, que é geralmente mais intuitivo para ser interpretado. Juntas, essas estatísticas podem evitar o excesso de ajuste do modelo.

4) Valor de $R^2_{(pred)} = 97,17\%$

Esse valor remete a quão bem o modelo prediz as respostas para novas observações. Modelos com valores de $R^2_{(pred)}$ mais elevado têm melhor capacidade preditiva.

Os resíduos do ajuste do modelo de regressão também foram avaliados. As Figuras 36, 37, 38 e 39 apresentam os gráficos de resíduos do ajuste para o modelo de regressão da resposta \bar{Q}_{H2} . A Figura 36 apresenta o gráfico de probabilidade normal dos resíduos, onde é possível observar os resíduos versus seus valores esperados quanto à distribuição.

Figura 36 – Gráfico de Probabilidade Normal dos Resíduos para o modelo de resposta.

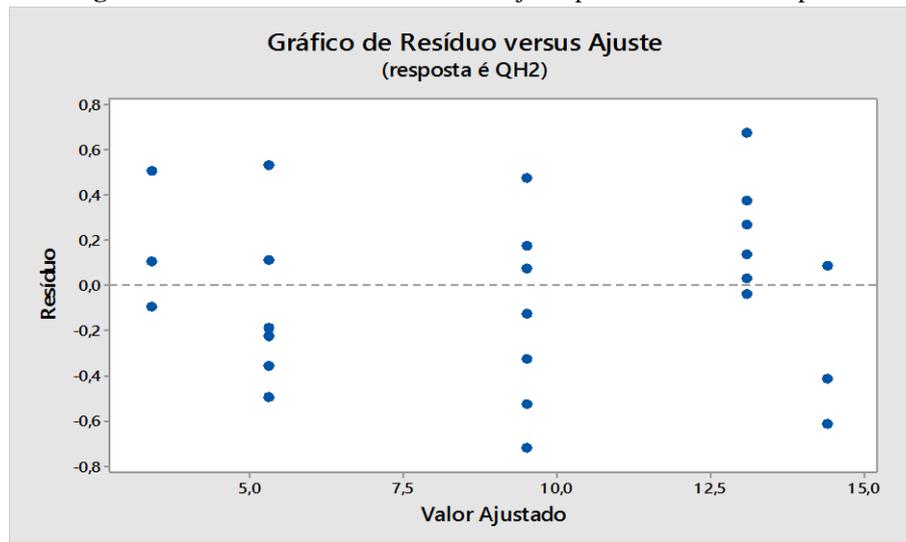


Fonte: Autor; MINITAB® versão 17.

O gráfico de probabilidade normal dos resíduos seguiu aproximadamente uma linha reta. Então há normalidade na distribuição dos resíduos do modelo

A Figura 37 contém o gráfico de resíduo versus ajuste que foi usado para verificar a pressuposição de que os resíduos estão aleatoriamente distribuídos e têm variância constante.

Figura 37 – Gráfico de Resíduo versus Ajuste para o modelo de resposta.

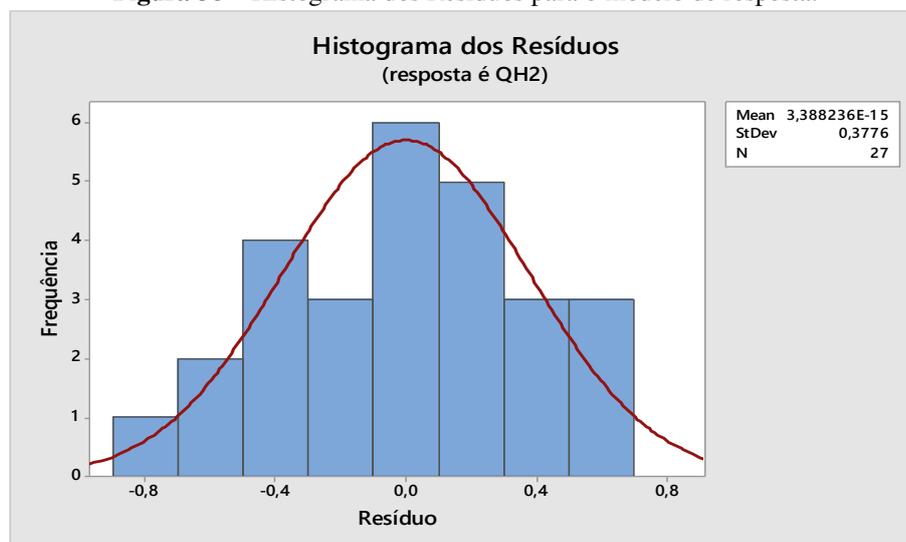


Fonte: Autor; MINITAB® versão 17.

Foi observado que o modelo atende esta pressuposição, pois os pontos caem aleatoriamente em ambos os lados de zero (0,0), sem padrões reconhecíveis.

Na Figura 38 apresenta o histograma dos resíduos para o modelo da resposta.

Figura 38 – Histograma dos Resíduos para o modelo de resposta.

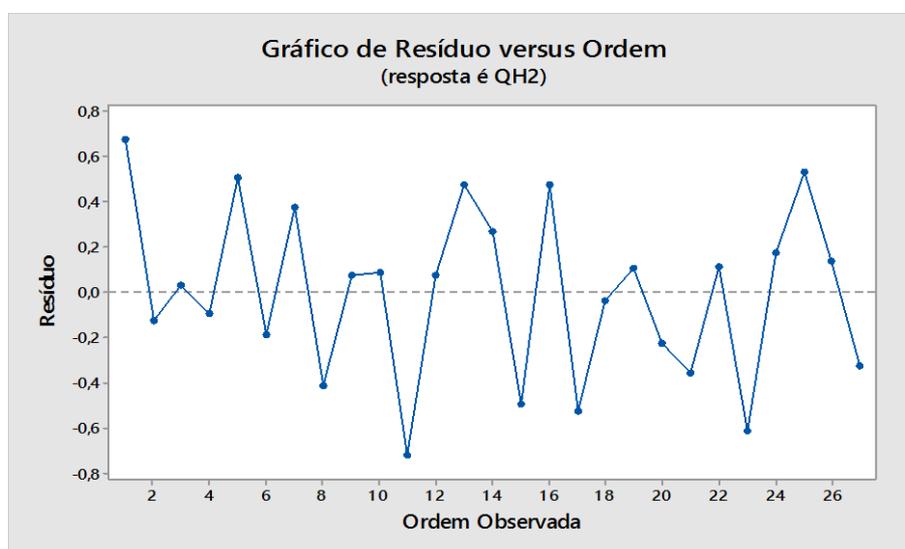


Fonte: Autor; MINITAB® versão 17.

O histograma apresenta a distribuição dos resíduos para todas as observações e determina se esses dados são assimétricos ou se incluem outliers (valor aberrante ou valor atípico, ou que é inconsistente). Foi observado que o histograma apresentou assimetria e a linha de distribuição ajustada mostrou o quão bem os resíduos seguem uma distribuição teórica específica.

O gráfico de resíduos versus ordem está apresentado na Figura 39. O gráfico mostra que os resíduos são independentes. Não há tendências nem padrões, pois os resíduos no gráfico caem aleatoriamente em torno da linha central.

Figura 39 – Gráfico de Resíduo versus Ordem para o modelo de resposta.



Fonte: Autor; MINITAB® versão 17.

Dessa maneira, o modelo representado pela Equação 52 tem fortes características que corroboram a sua utilização como ferramenta matemática para explicar e prever o fluxo de hidrogênio produzido pelo sistema eletrolítico projetado e desenvolvido neste estudo.

4.4 Análise Econômica do Sistema Eletrolítico composto por EPN

No primeiro passo da análise econômica realizada foi determinado o custo do investimento necessário para montar o sistema eletrolítico estudado. O sistema desenvolvido utilizou materiais alternativos de baixos custos. O custo total do investimento foi igual a US\$ 80,13 (cotação de 02 de dezembro de 2018). A Tabela 13 apresenta a relação dos materiais utilizados com suas respectivas quantidades e custos. Também apresenta o valor final do

investimento realizado para montar o sistema eletrolítico composto por EPN.

Tabela 13 – Custo do investimento realizado para montar o Sistema Eletrolítico composto por EPN.

Materiais	Unidade de medida	Custo médio (US\$)	Quantidade Utilizada	Custo final (US\$)
Espuma porosa de Níquel	m ²	170,00	0,05	8,50
Chapa de Teflon (espessura 2,0 mm)	m ²	275,00	0,05	13,75
Chapa de PVC (espessura 2,0 mm)	m ²	65,00	0,05	3,25
Chapa de Acrílico (espessura 2,0 mm)	m ²	150,00	0,05	7,50
Manta de Borracha (espessura 2,0 mm)	m ²	12,00	0,05	0,60
Haste rosqueada aço inox de 1,5 polegadas	m	11,00	2,00	22,00
Arruela de aço inox (d = 1,5 polegadas)	und.	0,05	24,00	1,20
Porca sextavada de inox (passo 1,5 polegadas)	und.	0,13	26,00	3,38
Conectores para mangueira de gás 1/8	und.	1,80	3,00	5,40
Terminais pré-isolados para fio elétrico	und.	0,50	4,00	2,00
Reservatório para radiador automotivo	und.	10,00	1,00	10,00
Mangueiras	m	0,85	3,00	2,55
Cotação dólar: 02-Dez-2018 = R\$ 3,86.			Investimento (US\$)	80,13

Fonte: Autor.

De acordo com o Banco Central do Brasil (2018), a média anual de juros no Brasil para o período dos últimos dozes meses (2017/2018) foi de 6,49%, variando de 6,90% até 6,40%. A meta vigente e estabelecida pela SELIC (Sistema Especial de Liquidação e de Custódia) para a taxa de juros anual é de 6,50%. Desta forma, foi considerada a taxa de juros de 6,5% na análise econômica do H₂ produzido pelo sistema eletrolítico composto por EPN.

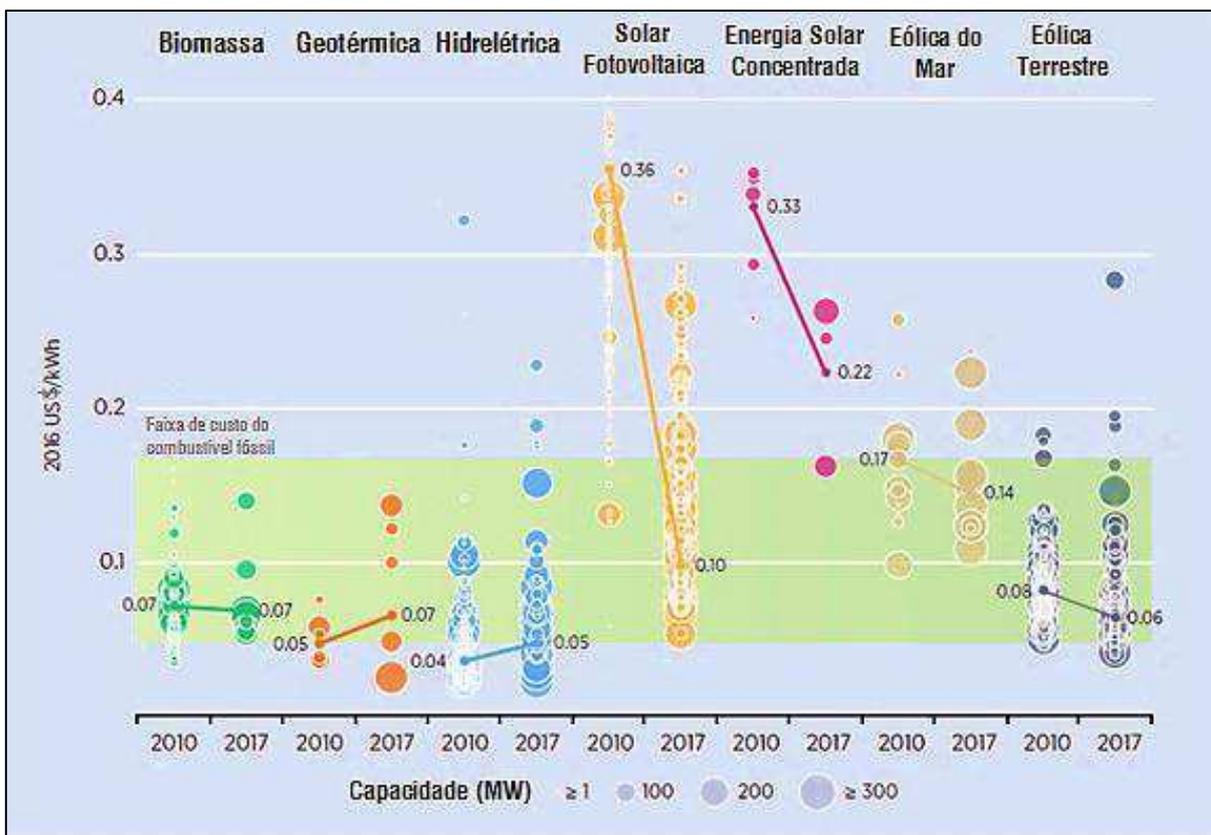
Bhandari et al., (2013) considera o tempo de vida útil de um sistema eletrolítico igual a trinta (30) anos com a necessidade de uma revisão a cada 7,0 – 15,0 anos. O sistema desenvolvido neste estudo utilizou materiais com tempo de vida útil não estimada. Desta forma, o tempo de vida do sistema foi considerado como sendo igual a um terço do considerado por Bhandari et al. (10 anos). Logo o período de amortização também foi de dez (10) anos. Também foram considerados três diferentes períodos de utilização do sistema eletrolítico para um ano completo, ou seja, 365 dias:

- Um turno – 4,0 h/dia – 1460,0 h/ano;
- Dois turnos – 8,0 h/dia – 2920,0 h/ano;
- Três turnos – 12,0 h/dia – 4380,0 h/ano.

O valor médio das tarifas residências (B1) vigentes e homologadas pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) em Dezembro de 2018 foi igual a 0,556 R\$/kWh (0,144 US\$/kWh na cotação de 02-Dez-2018) (ANEEL, 2018). Não foram considerados impostos, taxas e subsídios, de acordo com o perfil do consumidor, nesse estudo. Como a matriz energética do Brasil é em sua maioria dependente de hidrelétrica e a ANEEL não disponibiliza dados específicos do custo da energia de outras fontes no Brasil, então foram utilizados os dados divulgados pela International Renewable Energy Agency (IRENA) relacionados aos custos médios globais de geração de energia nos anos de 2010-2017.

A Figura 40 apresenta os custos médios globais de geração da eletricidade proveniente de hidrelétricas, usinas eólicas e usinas fotovoltaicas em 2010-2017.

Figura 40 – Custo médio da geração de eletricidade por fontes renováveis no mundo em 2010-2017.



Nota: O diâmetro do círculo representa o tamanho do projeto, com seu centro o valor para o custo de cada projeto no eixo Y. As linhas grossas são o valor do custo nivelado de eletricidade (LCOE) médio ponderado global para fábricas comissionadas em cada ano. O custo médio ponderado real do capital é de 7,5% para os países da OCDE e China e 10% para o resto do mundo. A banda representa a faixa de custo de geração de energia movida com combustível fóssil.

Fonte: Adaptado de IRENA, 2018^b.

Os dados da Figura 40 foram utilizados para estabelecer comparações entre os custos

do hidrogênio produzido pelo sistema eletrolítico composto por EPN a partir da eletricidade das fontes hidráulica, solar e eólica. Foram adotados os custos do ano de 2017 das fontes de energia consideradas na análise econômica realizada neste estudo; com isso, na cotação atual do dólar, os custos da energia hidráulica, solar e eólica considerados foram, respectivamente, 0,06 US\$/kWh; 0,11 US\$/kWh e 0,07 US\$/kWh.

A quantidade de água consumida pelo sistema eletrolítico para produzir H₂ foi obtida utilizando a estequiometria da reação de eletrólise e considerando-se a eficiência termodinâmica (78,7%) do sistema eletrolítico desenvolvido.

O Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos de 2016 (BRASIL, 2018) concluiu que o custo médio da tarifa praticada no Brasil para os serviços de abastecimento de água em 2016 foi igual a 3,36 R\$/m³ (1,08 US\$/m³ na cotação de 02-Dez-2018). Esse valor é aplicado para a faixa de consumo residencial normal de até 10,0 m³. Os custos com o reagente KOH da solução eletrolítica usada no sistema foram desconsiderados nesta análise econômica.

A análise econômica realizada utilizou os dados obtidos no ensaio de melhor desempenho do sistema eletrolítico composto por EPN. A Tabela 14 sumariza os dados encontrados utilizados nos cálculos do custo de produção do H₂.

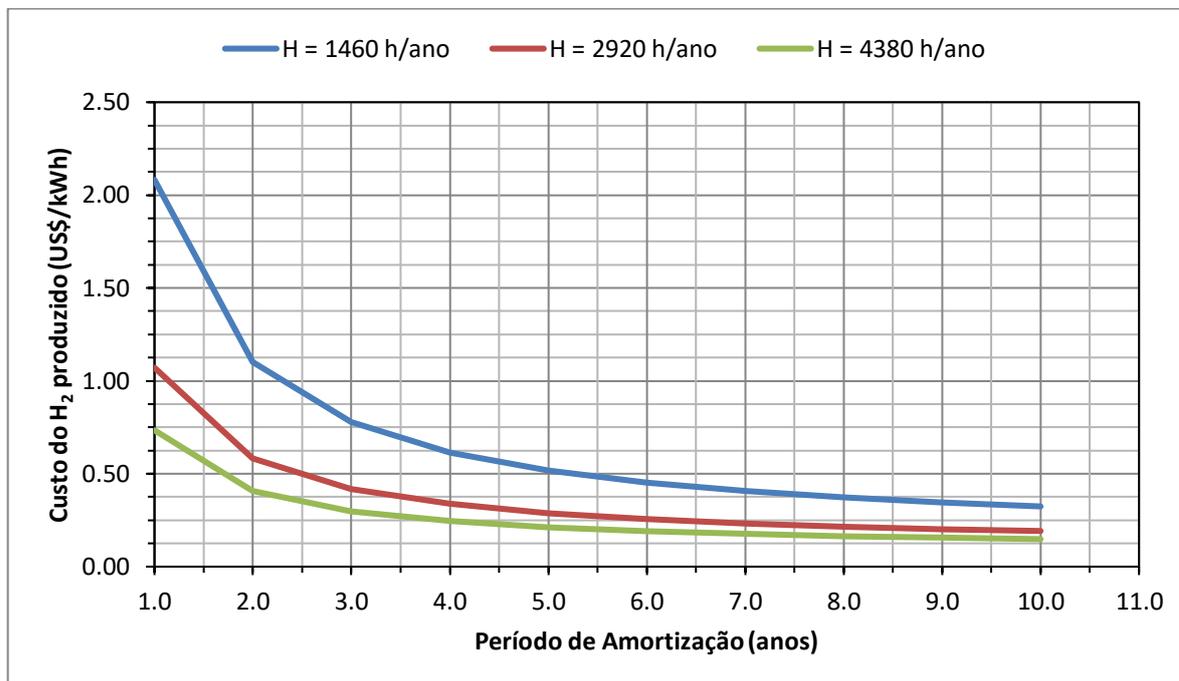
Tabela 14 – Dados utilizados na análise econômica do H₂ produzido no sistema eletrolítico composto por EPN.

Fontes de Energia	Inv. (US\$)	Tx (%)	k (anos)	t (h/ano)	RE _{H2} (kW)
Hidráulica	54,06	6,5%	Até 10 anos	1460,0	2,01x10 ⁻²
Solar				2920,0	
Eólica				4380,0	
Fontes de Energia	P (kW)	C _{Elet} (US\$/kWh)	Q _{H2O} (m ³ /h)	C _{H2O} (US\$/m ³ /h)	C _{Man} (US\$/kWh)
Hidráulica	21,58x10 ⁻³	0,06	0,004	1,08	3,0%
Solar		0,11			
Eólica		0,07			

Fonte: Autor.

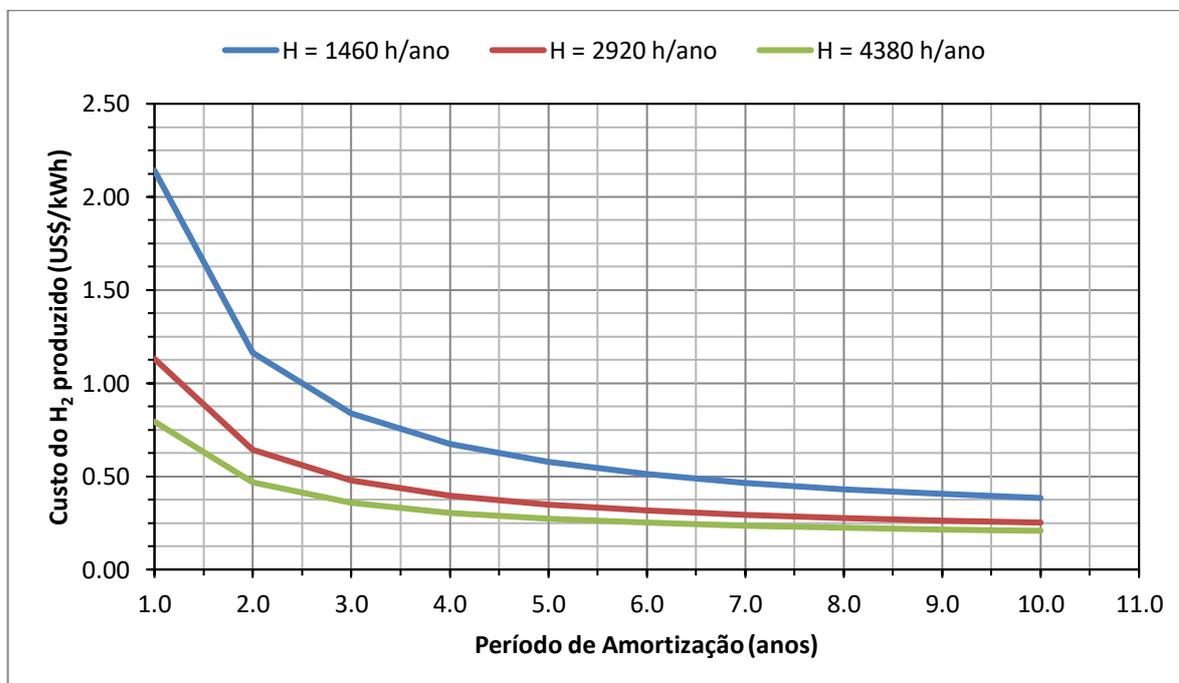
As Figuras 41, 42 e 43 apresentam o comportamento do custo da eletricidade gerada pelo H₂ produzido no sistema eletrolítico, composto por EPN, em função do período de amortização para diferentes tempos de utilização e fontes de energia hidráulica, solar e eólica, respectivamente.

Figura 41 – Custo do kWh gerado pelo H₂ produzido com fonte hidráulica e em função do período de amortização para diferentes tempos de utilização.



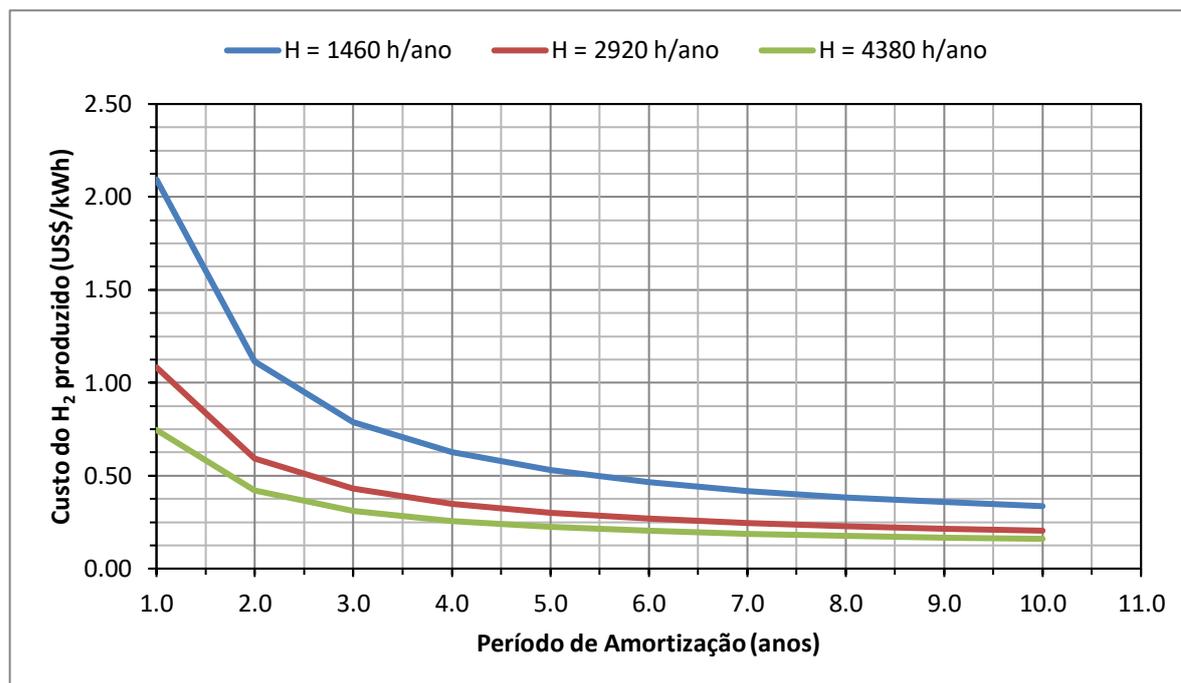
Fonte: Autor.

Figura 42 – Custo do kWh gerado pelo H₂ produzido com fonte solar e em função do período de amortização para diferentes tempos de utilização.



Fonte: Autor.

Figura 43 – Custo do kWh gerado pelo H₂ produzido com fonte eólica e em função do período de amortização para diferentes tempos de utilização.



Fonte: Autor.

De acordo com as Figura 41, 42 e 43, ao longo de dez anos de amortização os custos da eletricidade gerada com o hidrogênio produzido em um período de 4,0 horas por dia (1460,0 h/ano) variaram entre:

- 2,08 – 0,32 US\$/kWh utilizando fonte hidráulica;
- 2,14 – 0,38 US\$/kWh utilizando fonte solar e;
- 2,09 – 0,34 US\$/kWh utilizando energia eólica.

Quando o período de operação considerado foi de 8,0 horas por dia (2920,0 h/ano), ao longo de dez anos de amortização os custos da eletricidade gerada variaram entre:

- 1,07 – 0,19 US\$/kWh utilizando fonte hidráulica;
- 1,13 – 0,25 US\$/kWh utilizando fonte solar e;
- 1,08 – 0,20 US\$/kWh utilizando fonte eólica.

Para um período de 12,0 horas por dia (4380,0 h/ano) e também ao longo de dez anos de amortização, os custos da eletricidade gerada com o hidrogênio produzido variaram entre:

- 0,73 – 0,15 US\$/kWh utilizando fonte hidráulica;
- 0,79 – 0,21 US\$/kWh utilizando fonte solar e;
- 0,75 – 0,16 US\$/kWh utilizando fonte eólica.

Esses resultados demonstraram que quanto maior for o período de utilização diária do sistema eletrolítico composto por EPN, menor será o custo final do hidrogênio produzido, da eletricidade que poderá ser gerada, ao longo do período de amortização.

A análise econômica revelou que os custos do hidrogênio produzido utilizando-se a energia proveniente de hidrelétricas continuam sendo os mais viáveis do ponto de vista financeiro, principalmente em regiões em que a matriz energética possui grande participação desse tipo de energia. Os custos do kWh das energias solar e eólica diminuíram significativamente nos últimos anos, por isso houve uma grande aproximação dos custos do hidrogênio produzido a partir das diferentes fontes de energias renováveis estudadas. O uso das fontes solar e/ou eólica se apresenta muito mais viável quando o objetivo da produção de hidrogênio, usando suas eletricidades, tiver como principal objetivo o armazenamento de energia renovável intermitente, ou seja, a integração de grandes quantidades de energia renovável variável.

Associação Francesa de Hidrogênio e Células a Combustível apresenta dados que estimam o custo da fonte hidrogênio em 0,20 US\$/kWh para um sistema alcalino com rendimento de 60,0%, funcionando sob condições normais durante 7000,0 h/ano (AFHYPAC, 2018). Já os custos do hidrogênio produzido nesse estudo variaram entre 0,73 – 0,15 US\$/kWh para um período de funcionamento de 4380,0 h/ano.

Essa comparação enfatiza a eficiência obtida no sistema eletrolítico composto por EPN que foi desenvolvido; caracteriza a contribuição desse estudo na busca por avanços na tecnologia de produção de hidrogênio e estimula a continuação de estudos nessa mesma perspectiva.

5 CONCLUSÕES

Todos os resultados e observações referentes ao desenvolvimento e avaliação do uso de eletrodos porosos de níquel para produção de hidrogênio eletrolítico, objetivo deste trabalho, acarretaram as seguintes conclusões:

- O projeto do sistema eletrolítico projetado e desenvolvido atendeu as expectativas geradas a partir dos objetivos traçados para este estudo. É possível utilizar a esponja porosa de níquel como eletrodo na reação de eletrólise para produzir hidrogênio de forma eficiente.
 - A morfologia do EPN é responsável por melhorar as propriedades eletroquímicas do eletrodo. A elevada área superficial ativa, gerada pela grande porosidade e pelas propriedades físico-químicas do níquel, tornam o consumo da corrente gerada no sistema eletrolítico mais eficiente. Logo uma quantidade maior de energia fornecida ao sistema é utilizada para produzir hidrogênio.
 - Para produzir hidrogênio no sistema eletrolítico composto por EPN desenvolvido neste estudo é preciso aplicar, no mínimo, um potencial de 3,0 V.
 - De acordo com a interpretação da curva de polarização do sistema eletrolítico composto por EPN, no intervalo de 1,0 a 2,0 V há transferência de massa por convecção; no intervalo entre 2,0 e 3,0 V há difusividade entre o eletrodo e o eletrólito KOH e, a partir de 3,0 V há a efetiva migração dos elétrons com a troca de cargas e, assim, o acontecimento da eletrólise com a produção de hidrogênio.
 - O comportamento da densidade de corrente para as diferentes concentrações de KOH são praticamente idênticas. Só há variação significativa quando há mudança de potencial. Os valores da densidade de corrente (J) expressam o aumento da área ativa do EPN e a diminuição da resistência elétrica equivalente (R_{Eq}). Foi o que possibilitou maior produção de hidrogênio.
 - A alta porosidade do EPN favoreceu a diminuição das resistências de transporte de massa por migração (movimento dos íons no campo elétrico) e também por difusão (movimento das espécies devido um gradiente de concentração).
-

- A alta porosidade do EPN também diminuiu a formação de bolhas com a minimização do efeito de molhabilidade existente em eletrodos com superfície plana. A recirculação do eletrólito KOH utilizada no sistema acelerou a partida das bolhas que se formaram durante os ensaios. Esses dois fatos possibilitaram o crescimento da produção de hidrogênio de forma praticamente proporcional à taxa de reação de eletrólise.
 - A eficiência eletroquímica do sistema eletrolítico composto por EPN diminui conforme o aumento do potencial aplicado mesmo com o aumento do fluxo de hidrogênio produzido. O comportamento das eficiências farádica e térmica é igual para as mesmas condições de potencial aplicado e de concentração de KOH. A eficiência termodinâmica foi maior em baixas concentrações de KOH (15%), ou seja, o aumento da massa de eletrólito entre os eletrodos não favorece a produção de H₂ no sistema.
 - O sistema composto por EPN teve melhor desempenho operando com solução eletrolítica de KOH a 15,0% sob um potencial igual a 4,0 V. Nessas condições o fluxo médio de H₂ produzido pelo sistema é igual a 5,48 NL/h; a potência é igual a 24,64 W e suas eficiências farádica, térmica e termodinâmica são iguais a 61,5%; 74,0% e 78,7%, respectivamente.
 - A análise estatística mostrou que apenas o fator potencial aplicado no sistema tem efeito significativo sobre a resposta fluxo de hidrogênio produzido pelo sistema eletrolítico, corroborando com o que foi observado na análise dos aspectos técnicos do sistema.
 - O modelo estatístico que explica e estima novas respostas para a produção de hidrogênio é dado por: $\bar{Q}_{H_2} = -8,14 + 4,309 \cdot U - 0,1553 \cdot U^2$.
 - O sistema eletrolítico composto por EPN desenvolvido neste estudo consome 3,94 kWh para produzir 1,0 m³ de hidrogênio e tem custo total de investimento igual a US\$ 80,13.
 - Para um período de operação de 1460,0 h/ano e ao longo de dez anos de amortização, os custos da eletricidade gerada pelo H₂ produzido variaram entre 2,08 – 0,32
-

US\$/kWh utilizando fonte hidráulica; 2,14 – 0,38 US\$/kWh utilizando fonte solar e 2,09 – 0,34 US\$/kWh utilizando fonte eólica.

- Para um período de operação de 2920,0 h/ano e ao longo de dez anos de amortização, os custos da eletricidade gerada pelo H₂ produzido variaram entre 1,07 – 0,19 US\$/kWh utilizando fonte hidráulica; 1,13 – 0,25 US\$/kWh utilizando fonte solar e 1,08 – 0,20 US\$/kWh utilizando fonte eólica.
 - Para um período de operação de 4380,0 h/ano e ao longo de dez anos de amortização, os custos da eletricidade gerada pelo H₂ produzido variaram entre 0,73 – 0,15 US\$/kWh utilizando fonte hidráulica; 0,79 – 0,21 US\$/kWh utilizando fonte solar e 0,75 – 0,16 US\$/kWh utilizando fonte eólica.
 - Devido à proximidade dos custos da eletricidade de fontes renováveis ocorrida nos últimos anos, o período de operação do sistema é mais impactante no custo do hidrogênio do que o preço do kWh considerados na análise econômica.
 - A utilização de eletricidade renovável se apresenta como um ponto importante para diminuir os custos do hidrogênio e também para integrar grandes quantidades de energia renovável variável na matriz energética global.
 - Os resultados obtidos neste trabalho foram satisfatórios, contribuem no avanço da tecnologia de produção de hidrogênio e estimulam a continuação de novos estudos nessa mesma perspectiva.
-

6 SUGESTÕES E PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo realizado neste trabalho apresentou resultados significativos para o campo da tecnologia de produção de hidrogênio por eletrólise. Desta maneira, abre possibilidade de continuação, sobretudo, no sentido de aperfeiçoar o uso da esponja porosa de níquel como eletrodo na eletrolise.

Como sugestão, recomenda-se:

- Desenvolver sistema eletrolítico em escalas maiores para identificar novas limitações e contribuir no avanço da tecnologia de produção de hidrogênio;
 - Estudar o uso efetivo de energias renováveis associadas ao sistema eletrolítico composto por eletrodos porosos de níquel;
 - Buscar novas utilidades para a esponja porosa de níquel que proporcione resultados significativos no desenvolvimento tecnológico.
-

REFERÊNCIAS

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*. Volume 47. p. 613–21. 2001.

ADAM, N.K. *The physics and chemistry of surfaces*. 1968.

AHMAD, G. E.; EL SHENAWY, E. T. Optimized photovoltaic system for hydrogen production. *Renewable Energy*, v. 31, n. 7, p. 1043-1054, 2006.

AFHYPAC. Production D'hydrogene par Electrolyse de L'eau. Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible – AFHYPAC. Mémento de L'hydrogène. Fiche 3.2.1. Révision: janvier 2018. Disponível em: <<http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/Fiche%203.2.1%20-%20Electrolyse%20de%20l%27eau%20rev%20%20Janv.%202018-2%20ThA.pdf>>. Acesso em: 20/11/2018.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Ranking das Tarifas. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/ranking-das-tarifas>>. Acesso em: 11 nov. 2018.

ASHBY, M.F.; EVANS, A.; FLECK, N.A.; GIBSON, L.J.; HUTCHINSON, J.W.; WADLEY, H.N.G. *Metal Foams: A Design Guide*. Boston: Butterworth–Heinemann, p.251. 2000.

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

AVACA, L. A.; TOKORO, R. A História, Evolução e Crescimento da Eletroquímica/Eletroanalítica nestes últimos 25 anos. *Química Nova*, Volume 25, n. 1. p. 25-30. 2002.

BARD, J. et al. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications [Livro]*. - New York: John Wiley & Sons, 2001. Volume 2: p. 235-242.

BEATTIE, S. D.; MANOLESCU, D. M.; BLAIR, S. L. High-Capacity Lithium–Air Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*. Volume 156, n. 1. p. A44-A47. 2009.

BHANDARI, R.; TRUDEWIND, C. A.; ZAPP, P. Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis – a review. *Journal of Cleaner Production*, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://www.fz-juelich.de/SharedDocs/Downloads/IEK/IEK-STE/DE/Publikationen/preprints/2013/preprint_03_2013.pdf?blob=publicationFile>. Acesso em: 04/10/2018.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. Histórico de taxas de juros fixadas pelo Copom e evolução da taxa SELIC. Disponível em:

<<https://www.bcb.gov.br/acesoinformacao/legado?url=https:%2F%2Fwww.bcb.gov.br%2FPEc%2FCopom%2FPort%2FtaxaSelic.asp>>. Acesso em: 02/12/2018.

BOCKRIS, J. O. M., CONWAY, B. E. Modern Aspects of Electrochemistry, Plenum Press – New York, 1975.

BRAGA, L. B. Aspectos técnicos, econômicos e ecológicos de processos de produção de hidrogênio. 2014. 140 f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

BRASIL ESCOLA. Eletrólise da água. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/eletrolise-agua.htm>>. Acesso em: 14/10/2018.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2016. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2018. 220 p.: il. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2016>>. Acesso em: 11/11/2018.

BUSQUET, S. et al. A new approach to empirical electrical modeling of a cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell. Journal of Power Sources, v. 134, p. 41-48, 2004.

CABEZAS, M. D.; FRAK, A. E.; SANGUINETTI, A.; FRANCO, J. I.; FASOLI, H. J. Hydrogen energy vector: demonstration pilot plant with minimal peripheral equipment. International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, n. 32, p. 18165-18172, 2014.

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

CASPER, M. S., Hydrogen manufacture by Electrolysis, Thermal Decompositional Unusual Techniques, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA, 1978.

CHATTANATHAN, S. A., ADHIKARI, S., ABDOULMOUMINE N., A review on current status of hydrogen production from bio-oil, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 16, p. 2366-2372, 2012.

CHEN, L.; LASIA, A. Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel-zinc powder electrodes. Journal of Electrochemical Society, 11, 3214 – 3219.1992.

CHI, J.; YU, H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. Chinese Journal of Catalysis. Volume 39, ed. 3, p. 390–394. 2018. Disponível em: <<http://www.cjccatal.org/EN/abstract/abstract22295.shtml>>. Acesso em: 20/01/2019.

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

COLLEGE OF THE DESERT. Hydrogen Properties – Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies. College of the Desert, Palm Desert, CA 92260, USA. Energy

Technology Training Center. 43-500 Monterey Avenue. 2001. Disponível em: <<https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f9/fcm00r0.pdf>>. Acesso em: 08/10/2015.

DEFAY, R.; PRIGOGINE, I. Surface tension and adsorption. 1st ed. London: Longmans; 1966.

DIRECT INDUSTRY. Hydrogen Plant. Disponível em: <http://www.directindustry.com/pt/prod/angstrom-advanced-55646.html#product-item_840501> Acesso em: 28/12/2018.

DJAFOUR, A.; MATOUG, M.; BOURAS, H.; BOUCHEKIMA, B.; AIDA, M. S.; AZOUI, B. Photovoltaic-assisted alkaline water electrolysis: Basic principles. International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 6, p. 4117-4124, 2011.

DULGER, Z.; OZÇELIK, K. R. Fuel Economy Improvement by On Board Electrolytic Hydrogen Production. International Journal of Hydrogen Energy. Istanbul – Turkey: Pergamon. Elsevier: Volume 25. p. 895-897. 2000.

ECKMAN, C. Plasma Orbital Expansion of the Electrons in Water. Proceedings of the NPA. Long Beach: 17th Annual Natural Philosophy Alliance Conference. Volume 6. 2010.

EPE. Matriz Energética e Elétrica. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Ministério de Minas e Energia (MME) – Brasil. 2018. Disponível: <<http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica#ELETRICA>>. Acesso em: 15/01/2019.

Fabricante Xiamen Tob New Energy Technology Co., LTD. Site: <https://www.tobmachine.com/>.

FATOUH, M.; SHEDID, M. H.; ELSHOKARY, S. Effect of operating and geometric parameters on hydrogen production from an alkali electrolyzer. International Journal on Power Engineering and Energy, v. 4, n. 4, p. 395-399, 2013.

FILHO. J. S. S. Caracterização de um Eletrolisador para Produção de Hidrogênio visando o uso de Painéis Fotovoltaicos como Fonte de Energia. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – DEQ/UFCG/Campina Grande – PB, 2008.

FRANCO, J. R. Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2014. Disponível em: <<http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/961/texto%20completo.pdf>>. Acesso em: 08/08/2018.

FRANCE STRATÉGIE. La note d'analyse: Y a-t-il une place pour l'hydrogène dans la transition énergétique? – Étienne Beeker (Département Développement durable). N° 15, août

2014. Disponível em: <<https://www.strategie.gouv.fr/sites/strategie.gouv.fr/files/atoms/files/201-08-06na-fs-hydrogene-hd.pdf>>. Acesso em: 06/12/2018.

GANGOSO, I. M. Espumas Metálicas de Níquel. Caracterización y Comportamiento en servicio. Universidade de Valladolid – Escuela de Ingenierías Industriales, Grado em Ingeniería Mecánica. 2018. Disponível em: <<https://uvadoc.uva.es/bitstream/10324/28843/1/TFG-I-796.pdf>>. Acesso em: 05/01/2019.

GANLEY, J. C. High Temperature and Pressure Alkaline Electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy. Washington: Science Direct, Elsevier: Vol. 34. p. 3604-3611. 2009.

GERAÇÃO TÉRMICA. Tabelas como os valores das capacidades caloríficas de alguns combustíveis. Disponível em: <<http://www.antoniolima.web.br.com/arquivos/podercalorifico.htm>>. Acesso em: 08/09/2014.

GOODALL, R.; MORTENSEN, A. Porous Metals. Physical Metallurgy. Volume III, ed. 5. Capítulo 24. p 2399 – 2595. Elsevier. 2014.

GOUY, M. Sur la Constitution de la Charge Électrique à la Surface d'un Électrolyte. J. Phys. Theor. Appl. v. 9, n. 1, p. 457-468, 1910. Disponível em: <<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00241565/document>>. Acesso em: 08/08/2018.

GUPTA, R. B., Hydrogen Fuel – Production, Transport, and Storage, CRC Press, 611 p., 2009.

HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. Electrochemistry. 2. ed. Weinheim; New York: Wiley-VCH, 531 p. 2007.

HINE, F. Bubble effects on the solution IR drop in a vertical electrolyzer under free and forced convection. J. Electrochem Soc. 127: p. 292-7. 1980.

HINE, F.; YASUDA, M.; NAKAMURA, R.; NODA, T. Hydrodynamic studies of bubble effects on the IR-drops in a vertical rectangular cell. J. Electrochem Soc. 122: p. 1185-90. 1975.

HUNG, CY.; LI, SD.; WANG, CC.; CHEN, CY. Influences of a bipolar membrane and an ultrasonic field on alkaline water electrolysis. Journal of Membrane Science, Volume 389, p. 197-204. 2012.

HYDRO BULLET. Kit HHO. Copyrights© 2017 Hydrobullet Hydrogen Technology. Disponível em: <<http://www.hydrobullet.com/hho-kit/>>. Acesso em: 15/01/2019.

HYDRO CLUB USA. HydroCell. Copyrights© 2017 by HydroClubUSA. Disponível em: <<https://www.hydroclubusa.com/online-store/Individual-Components-c10734033>>. Acesso em: 15/01/2019.

- IEA. Key World Energy Statistics 2018. International Energy Agency (IEA) – Secure, Sustainable, Together. France, 2018^a. Disponível em: <https://webstore.iea.org/download/direct/2291?fileName=Key_World_2018.pdf>. Acesso em: 15/01/2019.
- IEA. Renewables information: Overview – 2018. International Energy Agency (IEA) – Secure, Sustainable, Together. France, 2018^b. Disponível em: <https://webstore.iea.org/download/direct/2260?fileName=Renewables_Information_2018_Overview.pdf>. Acesso em: 15/01/2019.
- IIDA, T.; MATSUSHIMA, H.; FUKUNAKA, Y. Water electrolysis under a magnetic field. *Journal of the Electrochem Society*. Volume 154, ed. 8: p. 112-115. 2007.
- IRENA. Rethinking Energy 2017: Accelerating the global energy transformation. International Renewable Energy Agency – IRENA. Abu Dhabi. 2017.
- IRENA. Hydrogen from renewable power: Technology outlook for the energy transition. International Renewable Energy Agency – IRENA, Abu Dhabi, 2018^a.
- IRENA. Renewable Power Generation Costs in 2017. International Renewable Energy Agency – IRENA Abu Dhabi, 2018^b.
- JONES, S. F; EVANS, G. M; GALVIN, K. P. Bubble nucleation from gas cavities – a review. *Adv. Colloid Interf.*, 80, p. 27-50, 1999.
- KAI ZENG, D. Z. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010. 36: p. 307-326.
- KIAMAHALLEH, M. V. et al. Multiwalled Carbon Nanotubes Based Nanocomposites for Supercapacitors: A Review of Electrode Materials. *NANO: Brief Reports and Reviews*, v. 7, n. 2, 2012. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/263976070>>. Acesso em: 05/01/2019.
- KIM, S.; KORATKAR, N.; KARABACAK, T.; LU, T. M. Water electrolysis activated by Ru nanorod array electrodes. *Appl Phys Lett*, v. 88, n° 26, p. 310-613, 2006.
- KNOB, D. Geração de Hidrogênio por Eletrólise da Água utilizando Energia Solar Fotovoltaica. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. Dissertação (Mestrado). 2013.
- KOZA, J.A.; MHÜLENHOFF, S.; ŻABIŃSKI, P.; NIKRITYUK, P.A.; ECKERT, K.; UHLEMANN, M.; GEBERTL, A.; WEIER, T.; SCHULTZ, L.; ODENBACH, S. Hydrogen evolution under the influence of a magnetic field. *Electrochim Acta*. Volume 56, ed. 6: p. 2665-75. 2011.
- KROPOSKI, B.; SEN, P.; HARRISON, K.; LEVENE, J. e NOVACHEK, F. *Electrolysis, Information and Opportunities for Electric Power Utilities*, 2006.
-

LAY, J. J., LEE, Y. J., NOIKE, T. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. *Water Research*, v. 33 (11), p. 2579-2586, 1999.

LINARDI, M. Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível. São Paulo: Artliber Editora, p. 122, 2010.

LIU, Y.; PAN, L.; LIU, H.; CHEN, T.; YIN, S.; LIU, M. Effects of magnetic field on water electrolysis using foam electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 44, Edição 3. p. 1299-2078. 2019.

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

MATSUSHIMA, H.; KIUCHI D.; FUKUNAKA, Y. Measurement of dissolved hydrogen supersaturation during water electrolysis in a magnetic field. *Electrochimica Acta*. Volume 54, ed. 24: p. 5858-5862. 2009.

MAZLOOMI, S. K.; SULAIMAN, N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 6, p. 4257-4263, 2012.

NAGASHIMA, M. Japan's Hydrogen Strategy and Its Economic and Geopolitical Implications. *Études de l'Ifri*, Ifri, October, 2018.

NASCIMENTO, A. P. Estudo de uma célula a combustível hidrogênio/ar de 1kW de eletrólito membrana polimérica. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. 134 f. : il. color. 2016.

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

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

OLIVARES-RAMÍREZ, J. M.; CAMPOS-CORNELIO, M. L.; GONDÍNEZ, J. U.; BORJA-ARCO, E.; CASTELLANOS, R. H. Studies on the hydrogen evolution reaction on different stainless steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 15, p. 3170-3173, 2007.

ONUBR. OMS: benefícios para saúde superam custos do combate à mudança climática. Nações Unidas no Brasil. Publicado em 06/12/2018. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/oms-beneficios-para-saude-superam-custos-do-combate-a-mudanca-climatica/>>. Acesso em: 19/01/2019.

PALHARES, D. D. F. Produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 101 f. : il. 2016.

- PATRÍCIO, R. A.; SALES, A. D.; SACRAMENTO, E. M.; DE LIMA, L. C.; A, VEZIROGLU, T. N. Wind hydrogen energy system and the gradual replacement of natural gas in the State of Ceará e Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 37, p. 7355 – 7364. 2012.
- PLETCHER, D.; LI, X. Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production. *Jornal Internacional de Energia de Hidrogênio*. Volume 36, edição 23, p. 15089-15104. 2011.
- PEREDO, E. M. M. Produção de Hidrogênio por Fotoeletrolise da Água – Aproveitamento do Subproduto Oxigênio. Dissertação de Mestrado em Optimização Energética na Indústria Química, Instituto Superior do Porto – ISEP, 2012.
- PEREIRA, D. I. S. Avaliação de um Reator constituído por Eletrodos Porosos de Níquel para a Produção de Hidrogênio Eletrolítico. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. 90 f. : il. color. 2015.
- PEREIRA, F. F. Desenvolvimento e Avaliação de um Sistema de Aquecimento para Cozimento de Argilas Utilizando Hidrogênio Eletrolítico como Combustível. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, Centro de Ciências e Tecnologia, UFCG, 2005.
- PINESCHI, S. A. A. Desenvolvimento de Sistema Compacto de Produção de Gás Rico em Hidrogênio, Itajubá, 185p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Energia – Instituto de Engenharia de Energia, Universidade Federal de Itajubá, 2013.
- PLETCHER, D.; WALSH, F. C. *Industrial Electrochemistry*, Paperback edition, 1993.
- PORTAL ACTION. Planejamento Composto Central. 2017. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/planejamento-de-experimento/611-experimento-composto-central>>. Acesso em: 12/09/2018.
- PRASAD, C.; SHAMIT, B.; DHIMAN, C. Study on the characteristics of hydrogen bubble formation and its transport during electrolysis of water. *Chemical Engineering Science*. Volume 138, p. 99-109. 2015.
- RAPELLI, R. M. Eletrodos porosos de níquel/zinco para produção de hidrogênio por eletrolise da água. Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química – Campinas, SP: [s.n.], 2012.
- RIBEIRO, S. K.; REAL, M. V. *Novos Combustíveis*. 92 p.; il.; Rio de Janeiro: E-Papers, 2006.
- ROY, A. Dynamic and Transient Modelling of Electrolyzers Powered by Renewable Energy Sources and Cost Analysis of Electrolytic Hydrogen. Relatório. Loughborough - U.K.: Ph.D. Dissertation, Loughborough University, 2006.
-

- SANTIAGO, N. O. Eletrolisador Alcalino Bipolar: Avaliação de Eletrodos a Base de Espuma de Níquel Usando Energia Fotovoltaica. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. 90 f. : il. color. 2015.
- SANTILLI, R. M. A New Gaseous and combustible Form of Water. International Journal of Hydrogen Energy. Palm Harbor, Florida - USA: Science Direct. Elsevier: Volume 31. p. 1113-1128. 2006.
- SANTOS, J. E. Controle e automação de um sistema de geração de energia elétrica renovável: Avaliação da célula a combustível H₂/ar tipo PEMFC. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Recursos Regionais e Meio Ambiente, Centro de Ciências e Tecnologia, UFCG, 2013.
- SILVA E. P.; CAMARGO, J. C. Integração e Sistemas com Célula Combustível, 1º Workshop Internacional sobre Células a Combustível. São Paulo, SP – 2002.
- SILVA, O. A. M. Estudos Eletroquímicos de Eletrólise a Membrana Polimérica para Produção de Hidrogênio. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. Dissertação (Mestrado). 2011.
- SIRACUSANO, S. Development and characterization of catalysts for electrolytic hydrogen production and chlor – alkali electrolysis cells. Ph.D. course in Materials for Environment and Energy. 2009.
- SHAABAN, A. H. Pulsed DC Anode Depolarization in Water Electrolysis for Hydrogen Generation – Air Force Civil Engineering Support, August 1994.
- SHEDID, M. H.; ELSHOKARY, S. Hydrogen production from an alkali electrolyzer operating with Egypt natural resources. Smart Grid and Renewable Energy, v. 6, n.1, p. 1425, 2015.
- SOLMAZ, R.; KARDAS, G. I. Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings. Energy Conversion and Management 48, 583 – 59 2007.
- SOUSA. A. B. Estudo de um Eletrolisador Bipolar Alcalino Visando a Produção de H₂. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Recursos Regionais e Meio Ambiente, DEQ/UFCG/Campina Grande – PB, 2013.
- SKOOG, A. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.
- STEFANELLO, C.; MARANGONI, F.; ZEFERINO, C. L. A Importância das Políticas Públicas para o Fomento da Energia Solar Fotovoltaica no Brasil. VII Congresso Brasileiro de Energia Solar – Gramado, 2018. Disponível em: <<http://anaiscbens.emnuvens.com.br/cbens/article/view/487>>. Acesso em: 12/12/2018.
-

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. (1998). Eletroquímica: Princípios e Aplicações. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. 232 p.

TORRES, C. S.; MALFATTI, C. F. Eletrodos de Ni-Zn para produção de hidrogênio por eletrólise ácida. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. Volume 9, nº 3, p. 144–150. ISSN 1809-8797. 2014.

TRASATTI, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behavior of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. Volume 39. p. 163-184. 1972.

URSUA, A. Hydrogen Production with alkaline electrolyzers: Electrochemical modelling, electric power supplies and integration with renewable energies. Dissertation, Dept. Electr. Engineering. Pamplona: [s.n.], 2010.

URSUA, A. et al. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends [Artigo] // Proceedings of the IEEE: Vol. 100 - pp. 410-426. Pamplona: [s.n.], 2012.

VALE. Níquel. Copyrights© 2017 – Vale. Disponível em: <<http://www.vale.com/brasil/PT/business/mining/nickel/Paginas/default.aspx>>. Acesso em: 15/01/2019.

WALL, J. Effect of Hydrogen Enriched Hydrocarbon Combustion on Emissions and Performance. Idaho - USA: Department of Biological and Agricultural Engineering - University of Idaho, 2011.

WANG, M.; WANG, Z.; GUO, Z. Water electrolysis enhanced by super gravity field for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 35, ed. 8, p. 3198-3205. 2010.

WANG, M.; WANG, Z.; GONG, X.; GUO, Z. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 29. p. 573-588. 2014.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, São Paulo, Edusp, 2003.

YILMAZ, A. C.; ULUDAMAR, E; AYDIN, K. Effect of Hydroxy (HHO) Gas Addition on Performance and Exhaust Emissions in Compression Ignition Engines. International Journal of Hydrogen Energy. Adana: Science Direct. Elsevier: Volume 35. p. 366-372. 2010.

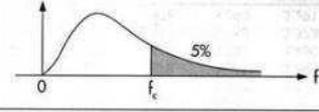
ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Progress in Energy and Combustion Science, v. 36, n. 3, p. 307-326, 2010.

ZOSKI, C. G. Handbook of Electrochemistry. Elsevier, p. 3-29; 2007.

ANEXOS

Tabela F de Fisher - 95% confiança

Tabela VI — Distribuição F
Corpo da tabela dá os valores f_c tais que $P(F > f_c) = 0,05$.



Graus de liberdade do denominador de F: v_2	Grau de liberdade do numerador de F: v_1																Graus de liberdade do denominador de F: v_2						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	16	18	20		24	30	40	60	120	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,4	245,9	246,5	247,3	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3	1
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,42	19,43	19,43	19,44	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50	2
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,72	8,70	8,69	8,67	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53	3
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87	5,86	5,84	5,82	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63	4
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64	4,62	4,60	4,58	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36	5
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96	3,94	3,92	3,90	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67	6
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,53	3,51	3,49	3,47	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23	7
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,24	3,22	3,20	3,17	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93	8
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,03	3,01	2,99	2,96	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71	9
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,87	2,85	2,83	2,80	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54	10
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,74	2,72	2,70	2,67	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40	11
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64	2,62	2,60	2,57	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30	12
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,55	2,53	2,52	2,48	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21	13
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,48	2,46	2,44	2,41	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13	14
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,42	2,40	2,39	2,35	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07	15
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37	2,35	2,33	2,30	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01	16
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,34	2,31	2,29	2,26	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96	17
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,29	2,27	2,25	2,22	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92	18
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,26	2,23	2,22	2,18	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88	19
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,22	2,20	2,18	2,15	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84	20
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,20	2,18	2,16	2,12	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81	21
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17	2,15	2,13	2,10	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78	22
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,15	2,13	2,11	2,08	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76	23
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,13	2,11	2,09	2,05	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73	24
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,11	2,09	2,07	2,04	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71	25
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,09	2,07	2,05	2,02	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69	26
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,08	2,06	2,04	2,00	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67	27
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06	2,04	2,02	1,99	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65	28
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,05	2,03	2,01	1,97	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64	29
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62	30
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,95	1,92	1,90	1,87	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51	40
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,84	1,81	1,78	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39	60
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,77	1,75	1,72	1,69	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25	120
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,69	1,67	1,63	1,60	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00	∞