

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA - CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ANÁLISE DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DE ELETROLISADOR DE
HIDROGÊNIO ALIMENTADO POR FORÇAS CAPILARES

por

Ismael Scheeren

Monografia apresentada ao
Departamento de Engenharia Mecânica da
Escola de Engenharia da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul, como parte
dos requisitos para obtenção do diploma de
Engenheiro Mecânico.

Porto Alegre, janeiro de 2024

CIP - Catalogação na Publicação

Scheeren, Ismael

Análise de eficiência energética de eletrolisador de hidrogênio alimentado por forças capilares / Ismael Scheeren. -- 2024.

20 f.

Orientador: Cirilo Seppi Bresolin.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Curso de Engenharia Mecânica, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

1. Eletrolisador de hidrogênio. 2. Eletrólise d'água. 3. Bombeamento capilar. 4. Membrana porosa. 5. Eficiência energética. I. Seppi Bresolin, Cirilo, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Ismael Scheeren

ANÁLISE DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DE ELETROLISADOR DE
HIDROGÊNIO ALIMENTADO POR FORÇAS CAPILARES

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
ENGENHEIRO MECÂNICO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA
DO
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Ignacio Iturrioz
Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Energia e Fenômenos de Transporte

Orientador: Prof. Cirilo Seppi Bresolin

Comissão de Avaliação:

Prof. Cirilo Seppi Bresolin (presidente)

Prof. Diogo Elias da Vinha Andrade

Prof. Guilherme Henrique Fiorot

Prof. Paulo Smith Schneider

Porto Alegre, janeiro de 2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial à minha esposa Catarine, por me apoiar incondicionalmente e à UFRGS e seus Professores, pelo grande crescimento intelectual que me foi proporcionado.

Scheeren, Ismael. **Análise de eficiência energética de eletrolisador de hidrogênio alimentado por forças capilares**. 2024. 20 p. Monografia de Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2024.

RESUMO

O trabalho realiza a modelagem matemática de um eletrolisador de hidrogênio alimentado por capilaridade, validado por resultados experimentais disponíveis na literatura, e estabelece um algoritmo para analisar a sua eficiência. É realizada a identificação de parâmetros livres do modelo de bombeamento capilar e da eletrólise, juntamente com a avaliação do impacto que essas variáveis ocasionam à eficiência energética do sistema. Constata-se que membranas de polietersulfona mais espessas e com tamanhos de poros maiores, acima de $8 \mu m$, apresentam maior capacidade de bombeamento. Como há um limite da densidade de corrente de $1 A/cm^2$ para que o processo de eletrólise não incorra em ineficiências causadas pela geração de bolhas, constata-se que membranas de até $140 \mu m$ de espessura com $8 \mu m$ de tamanho de poros são suficientemente capazes de suprir continuamente eletrólito de KOH a 27% de concentração em massa ao processo. Membranas mais espessas e com tamanho de raios de poros maiores poderiam ser usadas caso fosse necessário construir células de hidrogênio com altura maior do que $18 cm$. A eficiência energética da célula de hidrogênio varia de 95,15% a 100,69%, cujo pico ocorre na temperatura de operação de $84 ^\circ C$ e com uma densidade de corrente de $0,47 A/cm^2$.

PALAVRAS-CHAVE: eletrolisador de hidrogênio, eletrólise d'água, bombeamento capilar, membrana porosa, eficiência energética.

Scheeren, Ismael. **Energy efficiency analysis of a capillary-fed hydrogen electrolyzer.** 2024. 20p. Mechanical Engineering End of Course Monography – Mechanical Engineering degree, The Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2024.

ABSTRACT

This work establishes a mathematical model of a capillary-fed electrolyzer validated using data available in the literature and creates an algorithm to perform analysis based on energy efficiency. The identification of free parameters that act as input to the capillary pump and the hydrogen electrolysis is performed and the impact of change in these variables on the energy efficiency of the hydrogen cell is evaluated. It is found that thicker polyethersulfone membranes with larger pore sizes, bigger than $8 \mu m$, show greater pumping capacity. Since there is a known current density limit of $1 A/cm^2$ to ensure that the electrolysis process does not incur in higher inefficiencies caused by the production of bubbles, it is found that membranes with thickness of up to $140 \mu m$ and with $8 \mu m$ pore size are sufficiently capable of continuously supplying 27 wt% KOH electrolyte to the process. Thicker membranes with larger sized pores can be used if it is necessary to build a hydrogen cell with a height greater than $18 cm$. The energy efficiency for the hydrogen cell ranges from 95,15% to 100,69% and the peak value occurs at an operating temperature of $84 \text{ }^\circ C$ and at a current density of $0.47 A/cm^2$.

KEYWORDS: hydrogen electrolyzer, water electrolysis, capillary pumping, porous membrane, energy efficiency.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Eletrolisador alimentado por capilaridade. Adaptado de HODGES <i>et al.</i> (2022).	3
Figura 2. Raio médio do poro em função do tamanho nominal do poro da membrana. Em azul, os dados relatados por HODGES <i>et al.</i> (2022) e em vermelho, os valores extrapolados para membranas de 10 μm e 12 μm	8
Figura 3. Superfície em tons azuis: pressão de bombeamento causada pelo efeito capilar do meio poroso. Superfície em tons vermelhos: queda de pressão no meio poroso. As pressões foram avaliadas em função do raio médio do poro e da faixa de temperatura escolhidos.	12
Figura 4. a) Comparação entre a pressão da bomba capilar e a queda de pressão do meio poroso para membranas com raio médio maior que 2 μm . b) Diferença de pressão em função do raio médio do poro e da faixa de temperatura escolhidos.	13
Figura 5. Queda de tensão na célula de hidrogênio em função da temperatura de operação e da densidade de corrente.	13
Figura 6. a) Taxa de produção de hidrogênio em função da densidade de corrente. b) Eficiência da célula em função da temperatura de operação e da densidade de corrente.	14
Figura 7. a) Taxa de produção de hidrogênio em função do raio médio do poro e da espessura da membrana. b) Eficiência da célula em função da espessura da membrana.	14

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores dos coeficientes <i>aik</i> (FELDKAMP, 1969).....	7
Tabela 2. Parâmetros das membranas porosas escolhidas. Expandido a partir de informações contidas em HODGES <i>et al.</i> (2022).	8
Tabela 3. Resultados de operação encontrados para as membranas porosas avaliadas e comparação da membrana de 8 <i>um</i> com resultados contidos na literatura.....	11

NOMENCLATURAS

Abaixo são apresentados os símbolos, siglas e abreviaturas usados ao longo do texto.

Símbolo	Unidade	Descrição
<i>Membrana porosa</i>		
ε	[%]	Porosidade do meio poroso.
r	[m]	Raio médio dos poros do material poroso.
m	[m]	Tamanho médio do poro.
n	-	Número de capilares por unidade de área.
τ	-	Tortuosidade do meio poroso.
h	[m]	Comprimento (altura) do meio poroso.
t	[m]	Espessura do meio poroso.
w	[m]	Largura do meio poroso.
A_{por}	[m ²]	Área da seção transversal do meio poroso.
<i>Eletrólito KOH</i>		
σ	$\left[\frac{N}{m}\right]$	Tensão superficial do eletrólito.
θ	[rad]	Ângulo de contato do eletrólito com a superfície do material poroso.
ξ	[%] em peso	Fração de concentração mássica do eletrólito.
μ	[Pa. s]	Viscosidade do eletrólito.
μ_w	[Pa. s]	Viscosidade da água.
ρ	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	Massa específica do eletrólito.
<i>Eletrolisador de Hidrogênio</i>		
Δp_{cap}	[Pa]	Diferença de pressão gerada pela bomba capilar.
Δp_{por}	[Pa]	Perda de carga no meio poroso.
\dot{m}	$\left[\frac{kg}{s}\right]$	Vazão mássica.
T	[°C]	Temperatura de operação da célula de eletrólise.
A_{elet}	[m ²]	Área do eletrodo.
V	[V]	Tensão elétrica.
γ	$\left[\frac{S}{cm}\right]$	Condutividade elétrica do eletrólito.
P	[W]	Potência.
η	-	Eficiência energética.
<i>Eletrólise</i>		
M	[g]	Massa molar (da água ou do hidrogênio).
i	[A]	Corrente elétrica.
ν	-	Valência da reação química.
F	$\left[\frac{C}{mol}\right]$	Constante de Faraday para a eletrólise.

Abreviaturas	Significado
AEL	Eletrolisador alcalino (<i>Alkaline electrolyser</i>).
CAPEX	Despesas de capital (<i>Capital expenditure</i>).
CFE	Eletrólise alimentada por capilaridade (<i>Capillary Fed-Eletrolisys</i>).
HHV	Máximo Valor de Aquecimento (<i>Higher Heating Value</i>).
IRENA	Agência Internacional de Energia Renovável (<i>International Renewable Energy Agency</i>).
KOH	Hidróxido de potássio.
OPEX	Despesas operacionais (<i>Operational expenditure</i>).
PEM	Membrana de troca de prótons (<i>Proton Exchange Membrane</i>).
PES	Polietersulfona (<i>Polyether Sulfone</i>).
SOEC	Eletrolisador de óxido sólido (<i>Solid oxide electrolyzers</i>).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	2
2. FUNDAMENTAÇÃO	2
2.1. BOMBEAMENTO CAPILAR EM MEIO POROSO	4
3. CASO DE ESTUDO	6
3.1. MODELO FLUIDODINÂMICO	6
3.2. MODELO ELETROQUÍMICO	9
3.3. DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO E DAS CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL POROSO EM FUNÇÃO DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA	10
3.4. DEFINIÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS DA MEMBRANA POROSA EM FUNÇÃO DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA	10
4. RESULTADOS	11
4.1. DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO E DAS CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL POROSO EM FUNÇÃO DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA	11
4.2. DEFINIÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS DA MEMBRANA POROSA EM FUNÇÃO DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA	14
5. CONCLUSÃO	15
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
APÊNDICE A – DIAGRAMA DE BLOCOS DA SOLUÇÃO	18
APÊNDICE B – MODELO EM AUTODESK INVENTOR DA CÉLULA DE HIDROGÊNIO	19
APÊNDICE C – PARÂMETROS USADOS NA MODELAGEM MATEMÁTICA DO ELETROLISADOR	20

1. INTRODUÇÃO

A perspectiva de impacto das mudanças climáticas a longo prazo tem preocupado cientistas (TOL, 2018), principalmente no que diz respeito às economias mais pobres do globo, que tem dificuldades de se adaptar e se preparar para eventos climáticos severos (BERRANG-FORD; FORD; PATERSON, 2011). Isso motivou um número crescente de nações e instituições a propor como meta a geração líquida zero de emissões de carbono até 2050, de forma a limitar o aquecimento global à 1,5 °C acima do patamar pré-industrial (IRENA, 2020). Nesse contexto, o hidrogênio, incluindo suas formas de produção, de consumo e de transporte, tem recebido especial atenção.

O Brasil tem potencial de se tornar um grande fornecedor desse combustível para o mercado mundial, uma vez que possui uma boa matriz energética de característica renovável (NADALETI; SANTOS; LOURENÇO, 2019). Por isso, o país tem despertado interesse mundial como possível fornecedor de hidrogênio verde já que possui experiência no desenvolvimento de soluções sustentáveis e dispõe de recursos naturais abundantes para o aumento da geração de energia limpa (RODRIGUES, 2023). O desenvolvimento de tecnologias nacionais para a geração de hidrogênio verde se faz necessário, já que normalmente o país é dependente de tecnologias externas.

O hidrogênio pode ser gerado usando eletricidade proveniente de recursos renováveis, como vento e luz solar, a partir de um equipamento chamado eletrolisador. A tecnologia atualmente envolvida na produção de hidrogênio faz com que esse gás não seja economicamente competitivo contra os combustíveis fósseis (MIDILLI *et al.*, 2005). Alguns fatores que contribuem para isso são a moderada eficiência dos equipamentos disponíveis comercialmente e o alto custo de capital necessário para a implantação (HODGES *et al.*, 2022).

Existem três principais tecnologias para produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água. Os eletrolisadores alcalinos (AEL) operam de forma a permitir o deslocamento de íons hidróxido OH^- através de um diafragma poroso. A tecnologia é madura e consolidada e o investimento para instalação é menor, quando comparado com eletrolisadores com membrana de troca de prótons (PEM). Apresentam eficiência que varia de 62% a 82% (YUE *et al.*, 2021)., operam com densidades de corrente elétrica baixas, produzem hidrogênio com mais impurezas e operam em temperatura mais elevada, na faixa de 200 °C, quando comparados com o eletrolisador PEM (DAVID; OCAMPO-MARTÍNEZ; SÁNCHEZ-PEÑA, 2019).

Em eletrolisadores PEM, os íons de hidrogênio carregados positivamente H^+ se deslocam através de uma membrana polimérica sólida. São os equipamentos mais empregados comercialmente devido a sua eficiência, que pode chegar a 82% (YUE *et al.*, 2021). Esses equipamentos são compactos e modulares, mas o investimento para instalação é elevado. Produzem hidrogênio com baixo nível de contaminantes (oxigênio, por exemplo) e operam tipicamente na temperatura de 80 °C (FALCÃO; PINTO, 2020).

Os eletrolisadores de óxido sólido (SOEC) operam em temperaturas acima de 700 °C e realizam a eletrólise a partir do vapor d'água. Como consequência, possuem eficiências acima de 90% (YUE *et al.*, 2021). Apesar do desenvolvimento de inovações recentes, há dificuldades relacionadas à durabilidade dos materiais envolvidos nas condições severas de operação. A tecnologia não atingiu a fase de maturidade e apresenta custo de instalação elevado (NI; LEUNG; LEUNG, 2008).

A literatura recente tem proposto diversas melhorias objetivando uma maior eficiência desses equipamentos (ERIKSSON; GRAY, 2017). Uma tecnologia promissora, apresentada por HODGES *et al.* (2022), propõe uma abordagem não convencional para lidar com as bolhas de hidrogênio e oxigênio que se formam no processo de eletrólise da água e diminuem a passagem de corrente elétrica entre cátodo e ânodo, principal fator de ineficiência desses

equipamentos. Esse sistema usa a capilaridade de um material polimérico poroso para fornecer o eletrólito necessário ao processo de eletrólise, evitando a formação de bolhas de gás.

Em escala de sub-MW, eletrolisadores de água considerados estado-da-arte tipicamente necessitam de aproximadamente 53 *kWh* de eletricidade para produzir 1 *kg* de hidrogênio. Essa quantidade de gás contém 39,4 *kWh* de energia em termos do máximo valor de aquecimento (HHV) (ABBASI; ABBASI, 2011). Nesse patamar de eficiência energética, de aproximadamente 83% (que depende da densidade de corrente de operação), a célula consome 47,5 *kWh*, enquanto os sistemas de suporte consomem 5,5 *kWh* (HODGES *et al.*, 2022). A Agência Internacional de Energia Renovável (IRENA) estabeleceu o objetivo de alcançar um consumo de menos de 42 *kWh/kg* em células de hidrogênio até 2050 (IRENA, 2020), o que representa uma queda de 11,6% em relação aos padrões atuais.

Ao comparar os resultados de eletrolisadores convencionais com os resultados alcançados por HODGES *et al.* (2022), é evidente que a tecnologia de alimentação por capilaridade apresenta inúmeras vantagens. O eletrolisador alimentado por capilaridade (CFE) apresentado é capaz de gerar hidrogênio mais eficientemente (39,4 *kWh/kg* a 41,6 *kWh/kg* H_2) do que todos os outros modelos de eletrolisadores comercialmente disponíveis (YUE *et al.*, 2021). A eficiência de uma célula experimental foi medida como sendo de 95% a 85 °C usando 0,8 *A/cm²* e 100% usando 0,3 *A/cm²*. Além de reduzir o consumo médio de energia da célula de hidrogênio para 40,4 *kWh/kg*, há uma significativa redução nos equipamentos periféricos necessários, o que diminui o custo de implantação e operação. Esses números ultrapassam os objetivos estabelecidos pelo IRENA 2050 e implicam em redução direta do custo de produção do hidrogênio. Combinado com a redução do custo de planta, essa tecnologia tem o potencial de tornar o hidrogênio verde uma realidade.

Com isso posto, quais seriam os parâmetros físicos e geométricos a serem usados no projeto de um eletrolisador CFE que resultem em melhor eficiência energética?

1.1.OBJETIVOS

Sabendo da importância que a tecnologia apresentada pode vir a ter para o mercado nacional, o presente trabalho tem por objetivo geral desenvolver a modelagem matemática de um eletrolisador alimentado por capilaridade e estabelecer um algoritmo para realização de análises baseadas na eficiência energética.

Os trabalhos consultados não avaliaram o uso de membranas porosas de maior espessura, nem de tamanho médio de poros maiores que 8 μm . Portanto, como objetivos específicos, o trabalho se propõe a identificar parâmetros construtivos livres e avaliar o impacto que alterações dessas variáveis, como a espessura da membrana e o tamanho médio de poros, ocasionam à eficiência energética da célula de hidrogênio.

2. FUNDAMENTAÇÃO

A célula de um eletrolisador gera os gases Oxigênio e Hidrogênio a partir da eletrólise da água, que ocorre mediante o fornecimento de energia elétrica e térmica (SHIH *et al.*, 2022). Nesse equipamento, a aplicação de uma tensão elétrica causa a separação da molécula de água e há a geração de gás hidrogênio no cátodo e de gás oxigênio no ânodo. Para cada dois mols de água no estado líquido, são gerados dois mols de gás hidrogênio e um mol de gás oxigênio. Para que essa reação ocorra, é necessária a aplicação de 1,229 *V* de tensão elétrica. A reação de eletrólise pode ser descrita da seguinte forma,



A Lei de Faraday para a eletrólise diz que a massa da substância produzida ou consumida \dot{m} durante o processo é diretamente proporcional ao total de carga elétrica i que atravessa o sistema. Quando a eficiência de Faraday (*Faradaic Efficiency*) é igual à 100%, essa mesma equação pode ser usada para calcular a corrente necessária para consumir uma determinada massa de água ou para encontrar a quantidade de gás hidrogênio produzido. Para a reação da Equação 1, a massa gerada pela Lei de Faraday é dada por,

$$\dot{m}_{H_2O,H_2} = \frac{i \frac{M_{H_2O,H_2}}{1000}}{v F} \quad (2)$$

A célula de eletrólise de hidrogênio alimentada por capilaridade é apresentada na Figura 1. Nela, o eletrólito líquido é constantemente bombeado aos eletrodos pela força capilar gerada espontaneamente na membrana porosa e hidrofílica. O separador capilar é mergulhado no reservatório do eletrólito, que precisa ser reabastecido, já que é responsável por fornecer o líquido continuamente ao processo. Na presença de um campo elétrico entre o cátodo e o ânodo, ocorre a dissociação da molécula de água, que resulta em íons de hidrogênio (H^+) e íons de hidróxido (OH^-).

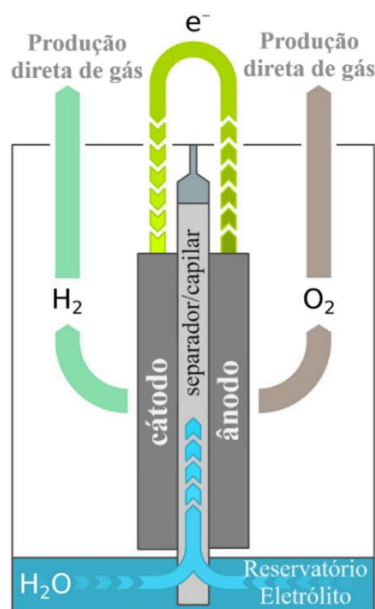


Figura 1. Eletrolisador alimentado por capilaridade. Adaptado de HODGES *et al.* (2022).

Eletrodos porosos difusores de gás são posicionados em lados opostos do separador capilar, acima do nível do reservatório. O eletrólito se move em direção aos eletrodos, que são cobertos por uma fina camada de líquido. Após a formação dos gases, as moléculas de oxigênio e hidrogênio migram através dos eletrodos porosos para as câmaras de gás. A proposta de célula apresentada por HODGES *et al.* (2022) gera ambos os gases diretamente em câmaras de coleta separadas, com baixa formação de bolhas. Um modelo tridimensional desse equipamento foi construído usando a técnica de *Master Modelling Technique* (YIP, 2022) em AutoDesk Inventor® 2024 para facilitar a visualização das cotas. O resultado pode ser consultado no Apêndice B.

A vantagem dessa abordagem é que há acesso continuado às regiões catalizadoras da reação nos eletrodos pelo eletrólito, sem o impedimento causado pelas bolhas. Também garante que a vazão de água em direção ao eletrodo não seja contraposta à vazão do gás migrando em

direção oposta. Isso evita a vazão bifásica contrária inerente aos processos clássicos de eletrólise e sua consequente limitação de transporte de massa.

Outra vantagem em termos de eficiência e redução de custos trazida pela solução é a redução significativa da complexidade dos equipamentos periféricos necessários. Segundo HODGES *et al.* (2022), o novo conceito tem potencial de diminuir o consumo de energia e o custo tanto no investimento inicial (CAPEX) na instalação do equipamento, quanto durante a operação (OPEX). A ausência de bolhas e da formação da frente de gás-líquido remove a necessidade de sistemas de recirculação de líquido e elimina a necessidade de tanques separadores de líquido e gás e seus encanamentos, bombas e conexões. A melhora na eficiência energética da célula movida a forças capilares permite que o sistema seja refrigerado a ar, ou até mesmo refrigerado por radiação, o que elimina a necessidade de *chillers* refrigerados à água. As pequenas quantidades de água necessárias para preenchimento da câmara de eletrólito diminuem a exigência de grandes volumes de bombeamento. Correntes de curto-circuito (*shunt currents*), que normalmente são observadas em eletrolisadores de água alcalinos, que são indesejáveis e geram perdas de eficiência, também podem ser evitadas nesse tipo de configuração. Os resultados experimentais indicam que o cruzamento de moléculas de gás (mistura de gases nas câmaras de saída), que é um fator de risco de explosão em células convencionais, é inferior aos resultados encontrados em outros tipos de células comerciais. Todos esses ganhos de eficiência fazem com que o investimento necessário para a construção da planta de produção de hidrogênio com base nessa tecnologia seja reduzido.

O eletrolisador em questão é capaz de manter uma vazão contínua de água à 27 wt% KOH (com 27% de Hidróxido de Potássio em peso) subindo por um separador saturado, hidrofílico e poroso de polietersulfona (PES). Foi demonstrada a habilidade do separador de suportar o transporte indefinido de água ao eletrolisador quando operado à $1 A/cm^2$, em temperaturas superiores à 80 °C por uma altura de até 18 cm. Essa limitação em altura é explicada pela ação da gravidade no líquido e pela área de seção da membrana testada. Foram realizados testes com separadores porosos com diferentes tamanhos de poros, comercialmente disponíveis, de 0,45 μm , 1,2 μm , 5 μm e 8 μm , onde o separador de 8 μm resultou em maior capacidade de transporte de massa (HODGES *et al.*, 2022).

A definição de eficiência energética η da célula de hidrogênio usada no trabalho é a energia líquida presente no hidrogênio produzido pela célula, dividido pela energia líquida consumida pela célula para produzi-la, expressa em percentual. A eficiência avaliada está restrita somente à célula de hidrogênio e não ao sistema completo de suporte à célula. Em função da definição utilizada, é possível haver condições para as quais a eficiência seja acima de 100%, uma vez que se está inserindo no sistema energia na forma elétrica para haver a liberação de massa de gás hidrogênio que possui energia para aquecimento.

2.1.BOMBEAMENTO CAPILAR EM MEIO POROSO

As forças capilares se originam da interação de um líquido com a superfície de um sólido e são influenciadas pela tensão superficial do líquido, o ângulo de contato com a superfície, o perímetro disponível para o líquido molhar, a densidade do líquido e a gravidade. O líquido apresenta tensão superficial resultante das forças de atração desbalanceadas das moléculas em sua superfície. Na interface entre um líquido e um sólido, se forma um ângulo de contato, que determina a capacidade do líquido de molhar a superfície do sólido (FANG; DANIELS, 1997).

Quando se insere um tubo de diâmetro pequeno (tubo capilar) em um líquido, percebe-se que o nível médio do líquido dentro do tubo sobe. Esse fenômeno é uma consequência das forças capilares. Quanto menor o diâmetro do tubo, maior a elevação do nível do líquido em seu interior. A superfície do líquido pode ser côncava ou convexa, dependendo do ângulo de contato do líquido com a superfície. Um ângulo de contato baixo, induz à formação de uma

superfície côncava, enquanto um ângulo de contato grande induz à formação de uma superfície convexa (SCIENCE ENCYCLOPEDIA, 2024).

Meios porosos estão presentes em várias estruturas da natureza e são usados em diversas aplicações científicas e tecnológicas. Um meio poroso é definido como uma matriz de material sólido com espaços vazios conectados. Esses espaços podem ser preenchidos com fluidos, como água, ar ou óleos e influenciam na forma como esses materiais interagem com o ambiente. Os principais parâmetros para descrever um meio poroso são sua porosidade, tamanho do poro e sua distribuição e as propriedades da superfície do material constituinte (VAFAI, 2015).

As forças capilares podem induzir ou impedir a vazão de um líquido em uma geometria confinada, como em meios porosos, por exemplo. O conceito de bomba capilar estabelece que, para que haja um suporte contínuo do suprimento de líquido, a pressão de bombeamento capilar Δp_{cap} deve ser maior do que a queda de pressão Δp_{por} gerada pelo meio (MASOODI; PILLAI, 2012). Em casos como a célula de hidrogênio descrita anteriormente, a Equação 3 precisa ser satisfeita para que o eletrólito seja continuamente bombeado até os eletrodos, que o consomem.

$$\Delta p_{cap} > \Delta p_{por} \quad (3)$$

A pressão capilar de um meio poroso pode ser calculada pela Equação de Young-Laplace (MASOODI; PILLAI, 2012). A Equação 4 serve como base para a modelagem de uma bomba capilar e é usada para determinar a pressão capilar gerada por um meio poroso (SERRANO; REDONDO, 2019). Percebe-se que a diferença de pressão gerada é diretamente proporcional à tensão superficial σ e ao cosseno do ângulo de contato do líquido com a superfície sólida θ , mas inversamente proporcional ao raio do capilar r .

$$\Delta p_{cap} = 2 \frac{\sigma \cos \theta}{r} \quad (4)$$

A Equação de Hagen-Poiseuille pode ser usada para determinar a vazão volumétrica de um líquido escoando por um tubo circular de raio r (SUTERA; SKALAK, 1993) e é diretamente proporcional à diferença de pressão aplicada na altura h do canal. A Equação 5 apresenta a proposição de Hagen-Poiseuille para calcular a queda de pressão em meios porosos em função da vazão mássica. Foi adicionado um termo para o número de capilares por unidade de área n e um termo para a tortuosidade τ (HODGES *et al.*, 2022).

$$\Delta p_{por} = \frac{8\tau\mu h \dot{m}}{n\rho\pi r^4} \quad (5)$$

A tortuosidade foi adicionada para compensar a queda de pressão em função do caminho de fato percorrido pelo líquido através do meio poroso e é dada pela Equação 6.

$$\tau = \frac{(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon} \quad (6)$$

A porosidade ε é a razão entre os espaços vazios e o espaço total ocupado pelo material poroso e é calculada a partir da Equação 7 (HODGES *et al.*, 2022) para um meio poroso modelado como um feixe de n tubos de raio r .

$$\varepsilon = \frac{n\pi r^2}{A_{por}} \quad (7)$$

Substituindo as Equações 6 e 7 na Equação 5, e fazendo a comparação desse resultado, usando a Equação 3, com a Equação 4, chega-se na Equação 8. Essa relação estabelece a vazão mássica máxima possível para que o eletrólito seja continuamente bombeado pela membrana porosa.

$$\dot{m} < \frac{\varepsilon^2 A_{por} r \sigma \rho \cos \theta}{4(2-\varepsilon)^2 \mu h} \quad (8)$$

3. CASO DE ESTUDO

A modelagem matemática do eletrolisador descrito foi baseada na literatura encontrada sobre os processos envolvidos, como a eletrólise (SHIH *et al.*, 2022), o bombeamento capilar (SERRANO; REDONDO, 2019) e o mecanismo de suporte contínuo de fornecimento de eletrólito ao sistema (HODGES *et al.*, 2022). A modelagem foi dividida em duas partes: o modelo fluidodinâmico calcula a vazão mássica e a queda de pressão no sistema de bombeamento de eletrólito a partir da seleção de parâmetros de entrada, enquanto o modelo eletroquímico calcula a taxa de produção de hidrogênio e a eficiência energética. Ao final do capítulo, encontra-se a descrição dos testes dos modelos com diferentes parâmetros de entrada.

3.1. MODELO FLUIDODINÂMICO

O eletrólito escolhido para a modelagem foi a solução aquosa de 27% em peso de hidróxido de potássio, uma vez que esse eletrólito representa, na faixa de 20 °C à 80 °C, os eletrólitos de 6 M (mols) de hidróxido de potássio (KOH) usados historicamente em eletrolisadores alcalinos industriais (HODGES *et al.*, 2022).

Como a eficiência de Faraday da célula se aproxima de 100% (HODGES *et al.*, 2022) em função da baixa geração de bolhas, esse parâmetro foi desconsiderado no cálculo da corrente elétrica. O separador posicionado entre os eletrodos, usado na modelagem matemática, foi definido como um filtro poroso de polietersulfona, hidrofílico, saturado com o eletrólito. Esse material pode ser adquirido a partir da especificação do raio médio do poro. O valor do ângulo de contato do eletrólito (solução de KOH a 27%) com a superfície do material constituinte do meio poroso (filtro de polietersulfona) foi medido por HODGES *et al.* (2022) usando a técnica da bolha cativa e estabelecido como sendo de 70,3° ou 1,227 rad.

A massa específica do eletrólito ρ foi modelada de acordo com a Equação 9, extraída de dados obtidos experimentalmente (HODGES *et al.*, 2023).

$$\rho = (5,1998 \cdot 10^{-6} T^3 - 3,9771 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,0848 T + 1001,5410) e^{0,0086 \xi} \quad (9)$$

A tensão superficial do eletrólito em função da concentração ξ e da temperatura T foi modelada de acordo com FELDKAMP (1969) e utilizada como um dos métodos para determinação das características do eletrólito na revisão de HODGES *et al.* (2023). No modelo de Feldkamp, a tensão superficial do eletrólito foi dada pela Equação 10 e validada por esse autor para a faixa de temperatura de 10 °C a 170 °C e para a faixa de concentração de 0% à 60% em peso de KOH.

$$\sigma(T, \xi) = \frac{\sum_{i=1}^5 (\sum_{k=1}^5 a_{ik}(T)^{k-1}) \xi^{i-1}}{1000} \quad (10)$$

Os valores para os coeficientes a_{ik} foram obtidos experimentalmente e são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores dos coeficientes a_{ik} (FELDKAMP, 1969).

k\i	1	2	3	4	5
1	75,4787	-0,138489	$-3,38392 \cdot 10^{-4}$	$4,75362 \cdot 10^{-7}$	$-2,64478 \cdot 10^{-10}$
2	-32,889	1,34382	$-9,10138 \cdot 10^{-3}$	$3,96124 \cdot 10^{-5}$	$-5,73565 \cdot 10^{-8}$
3	614,527	-12,8736	0,104855	$-4,49076 \cdot 10^{-4}$	$6,51193 \cdot 10^{-7}$
4	-1455,06	39,8511	-0,344234	$1,44383 \cdot 10^{-3}$	$-2,07599 \cdot 10^{-6}$
5	1333,62	-38,3316	0,335129	$-1,37313 \cdot 10^{-3}$	$1,94911 \cdot 10^{-6}$

A viscosidade do eletrólito μ foi modelada pela Equação 11 (HODGES *et al.*, 2023).

$$\mu = \frac{10^{(\log(\mu_w) + (d_0 + d_1 T + d_2 T^2) \xi)}}{1000} \quad (11)$$

onde $d_0 = 1,584 \text{ Pa s}$, $d_1 = -2,326 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Pa s}}{^\circ\text{C}}$ e $d_2 = 2,303 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Pa s}}{^\circ\text{C}^2}$.

Para realizar o cálculo da equação acima, é necessária a obtenção da viscosidade da água μ_w , em função da temperatura, que foi modelada de acordo com a Equação 12 (LIKHACHEV, 2003).

$$\mu_w = \mu_0 e^{a + \frac{E-b}{R(T+273,15) - \psi - c}} \quad (12)$$

onde $\mu_0 = 2,4055 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$, $a = 4,42 \cdot 10^{-4}$, $b = 9,565 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $c = 1,24 \cdot 10^{-2} \text{ K}$, $E = 4,753 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $R = 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol.K}}$ e $\psi = 139,7 \text{ K}$.

A Figura 2 apresenta a informação do raio médio do poro r em função do tamanho nominal do poro da membrana m , de acordo com o encontrado por HODGES *et al.* (2022) usando a técnica de porometria de fluxo capilar. O autor escolheu tamanhos nominais de poros de $0,45 \mu\text{m}$, $1,2 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ e $8 \mu\text{m}$ e determinou que o filtro de $8 \mu\text{m}$ apresentou a melhor vazão mássica de eletrólito. Entretanto, apesar de comercialmente disponíveis, o autor não relatou o teste de membranas com poros de tamanho de $10 \mu\text{m}$ e $12 \mu\text{m}$ (COBETTER FILTRATION, 2024). Com o objetivo de realizar a verificação da capacidade de bombeamento dessas membranas, foi realizada uma extrapolação linear do raio médio dos poros para membranas de $10 \mu\text{m}$ e $12 \mu\text{m}$ (em vermelho), com base nos dados disponibilizados pelo autor.

A porosidade foi medida experimentalmente (HODGES *et al.*, 2022) e definida para as membranas de $0,45 \mu\text{m}$, $1,2 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ e $8 \mu\text{m}$ de acordo com as informações contidas na Tabela 2. Como se propõe adicionalmente a avaliar membranas cujo tamanho nominal do poro seja de $10 \mu\text{m}$ e $12 \mu\text{m}$ e não se obteve dados da porosidade para esses materiais, estimou-se que a porosidade dessas duas membranas fosse a média das demais, ou seja, 0,814.

O número de capilares por unidade de área foi calculado usando a Equação 13.

$$n = \frac{\varepsilon A_{por}}{\pi r^2} \quad (13)$$

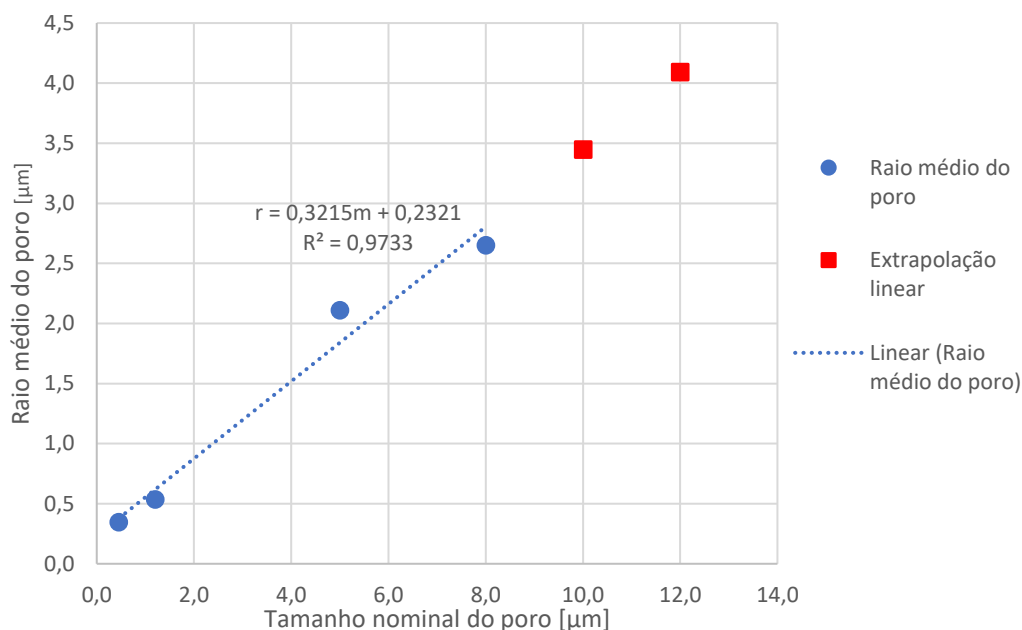


Figura 2. Raio médio do poro em função do tamanho nominal do poro da membrana. Em azul, os dados relatados por HODGES *et al.* (2022) e em vermelho, os valores extrapolados para membranas de 10 μm e 12 μm.

Os resultados dos parâmetros físicos encontrados para as membranas testadas e que são usados na Equação 5 podem ser encontrados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros das membranas porosas escolhidas. Expandido a partir de informações contidas em HODGES *et al.* (2022).

Tamanho nominal do poro m [μm]	Porosidade ε [%]	Número de capilares por unidade de área n	Raio médio dos poros r [μm]	Tortuosidade τ
0,45	0,811	3018887	0,3460	1,7432
1,2	0,844	1323934	0,5330	1,5833
5	0,801	80176	2,1100	1,7948
8	0,798	50640	2,6500	1,8105
10	0,814	30527	3,4471	1,7281
12	0,814	21684	4,0901	1,7280

De acordo com os cálculos realizados por HODGES *et al.* (2022), uma membrana de 8 μm com até 18 cm de altura pode suportar a vazão mássica de água necessária para densidades de corrente de até 1 A/cm². Esse patamar máximo de densidade de corrente é imposto pela formação de bolhas, que diminuem a eficiência de eletrolisadores alcalinos. Esses limites foram utilizados como referência ao longo do trabalho.

A temperatura de operação de uma célula de eletrólise é um parâmetro relevante na operação das células de hidrogênio (TOGHYANI *et al.*, 2019). A literatura consultada aponta que a maioria dos eletrolisadores comerciais de baixa temperatura operam na faixa de 60 °C a 84 °C, que foi a faixa de temperaturas utilizada para avaliar o comportamento do modelo.

A espessura do meio poroso t , que ao mesmo tempo determina a distância de separação entre os eletrodos, aumentando a resistência elétrica, também aumenta sua capacidade de

bombeamento. Foram avaliadas espessuras de 100 μm até 180 μm com incrementos de 10 μm , sendo que o centro desta escala, de 140 μm , foi a espessura de membrana utilizada por HODGES *et al.* (2022) em seus experimentos.

3.2. MODELO ELETROQUÍMICO

A queda de tensão V na célula foi modelada de forma a contabilizar a tensão de circuito aberto, os potenciais de ativação, de resistência ôhmica e de concentração, de acordo com a Equação 14.

$$V = V_0 + V_{\text{ativação}} + V_{\text{ohmica}} + V_{\text{concentração}} \quad (14)$$

A tensão de circuito aberto, necessária para realizar a eletrólise da água, foi modelada a partir da Equação 15, de Nernst (TOGHYANI *et al.*, 2019). A pressão sobre o líquido foi assumida como sendo a atmosférica e as pressões parciais dos gases foram calculadas para as condições dadas.

$$V_0 = 1,229 - 0,00085(T - 298) + 0,0000438 T \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (15)$$

A tensão de ativação, que é necessária para superar as energias de ativação do hidrogênio e do oxigênio nos eletrodos, foi modelada pela Equação 16 (ULLEBERG, 2003).

$$V_{\text{ativação}} = s \log \left(\left(t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2} \right) \frac{i}{A_{\text{elet}}} + 1 \right) \quad (16)$$

$$\text{onde } s = 0,185 \text{ V}, t_1 = -1,002 \frac{\text{m}^2}{\text{A}}, t_2 = 8,424 \frac{\text{m}^2 \text{°C}}{\text{A}}, t_3 = 247,3 \frac{\text{m}^2 \text{°C}^2}{\text{A}}.$$

A tensão ôhmica, que é a soma das quedas de tensão provocadas pelos componentes do equipamento, como eletrodos, membrana porosa e placas bipolares, pode ser calculada em função da condutividade γ do eletrólito de KOH, que depende da temperatura T em $^{\circ}\text{C}$ e da sua concentração (HODGES *et al.*, 2023). Essa relação é dada pela Equação 17. Ademais, a porosidade da membrana de polietersulfona não influencia na resistividade da célula (BURNAT *et al.*, 2015) e não foi considerada.

$$\gamma = A(100\xi) + B(100\xi)^2 + C(100\xi)(T + 273,15) + D \frac{(100\xi)}{(T+273,15)} + E(100\xi)^2 + F(100\xi)^2(T + 273,15)^2 \quad (17)$$

onde $A = 2,22041290677529 \cdot 10^{-3}$, $B = -1,30768354482371 \cdot 10^{-3}$, $C = 3,36467651404824 \cdot 10^{-4}$, $D = -10,7020923675911$, $E = 7,01007041943847 \cdot 10^{-6}$ e $F = -3,2033322578077 \cdot 10^{-9}$.

Assim, a tensão ôhmica foi calculada em função da espessura da membrana e da corrente elétrica, e resultou, portanto, na Equação 18.

$$V_{\text{ohmica}} = \frac{1}{\gamma} t i \quad (18)$$

A tensão de concentração é devido a limitações de transporte que ocorrem a altas densidades de corrente em eletrolisadores alcalinos em função da formação de bolhas de gás

nos eletrodos. Como, no eletrolisador modelado neste trabalho, a geração de bolhas é muito pequena, esse termo da equação foi desconsiderado.

O equacionamento apresentado foi implementado em um modelo matemático em Matlab® R2023a. A estrutura da solução pode ser vista no Apêndice A como diagrama de blocos. A validação do modelo foi realizada usando os dados experimentais de HODGES *et al.* (2022). Com o modelo validado, foi possível explorar os parâmetros do eletrolisador como a temperatura de operação, o tamanho médio do poro da membrana e a espessura da camada do material polimérico poroso visando entender as implicações na eficiência da célula, calculada a partir da Equação 19. A tabela no Apêndice C apresenta um resumo das variáveis utilizadas na modelagem matemática, seus valores nominais ou a faixa de valores utilizados (entre mínimos e máximos).

$$\eta = \frac{P_{H_2}}{P_e} = \frac{\frac{39400 \cdot 60^2 \cdot M_{H_2} i}{v F \cdot 1000}}{V i} = \frac{141840 M_{H_2}}{v F V} \quad (19)$$

3.3. DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO E DAS CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL POROSO EM FUNÇÃO DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

O primeiro experimento executado foi realizado para determinar os parâmetros de operação do eletrolisador e as características do material poroso baseado na eficiência energética. Os dados de raio médio de poro e número de capilares por área para todas as membranas consideradas, a faixa de temperatura de operação, a concentração do eletrólito, o ângulo de contato do eletrólito com a superfície da membrana, as dimensões da membrana e dos eletrodos foram inseridas no algoritmo como constantes. A espessura da membrana foi mantida constante em 140 μm .

O algoritmo inicialmente calcula a viscosidade, a tensão superficial e a massa específica para a faixa de temperaturas considerada. Calcula-se então a pressão capilar que cada uma das membranas é capaz de gerar, de acordo com a Equação 4.

Como se deseja comparar os diferentes tipos de membrana, estabeleceu-se uma vazão mássica de corte de $6 \cdot 10^{-8} \text{ kg/s}$ e ajustou-se a altura da membrana para 18 *cm*. Calculou-se a queda de pressão resultante, em cada uma das membranas.

Avaliou-se quais membranas e a faixa de temperatura mais efetiva em termos de bombeamento capilar. Calculou-se a vazão mássica efetiva máxima para as membranas selecionadas, na melhor temperatura de operação. A partir dessas vazões mássicas, estabeleceu-se a corrente elétrica máxima permitida para não haver o ressecamento da membrana. Uma faixa de densidade de corrente elétrica suportada pelas membranas poliméricas foi escolhida para avaliar a queda de tensão na célula de hidrogênio e calcular a curva de polarização. Por fim, foi calculada a potência de entrada em termos de energia elétrica e a potência de saída em termos de produção de hidrogênio. A eficiência energética foi calculada para a faixa de densidade de corrente e faixa de temperatura selecionadas.

3.4. DEFINIÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS DA MEMBRANA POROSA EM FUNÇÃO DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

No segundo experimento realizado, buscou-se identificar as características geométricas, notadamente a espessura, da membrana porosa que resulte em melhor rendimento energético. Além dos parâmetros de entrada utilizados no primeiro experimento, fixou-se a temperatura de operação e a densidade de corrente elétrica. Estabeleceu-se a faixa de espessura a ser

investigada e calculou-se a vazão mássica que essas condições iniciais poderiam permitir. Calculou-se a queda de tensão e a curva de polarização. Por fim, calculou-se a potência de entrada em termos de energia elétrica e a potência de saída em termos de produção de hidrogênio. A eficiência energética foi calculada para a faixa de espessuras considerada.

4. RESULTADOS

O eletrolisador modelado neste trabalho foi validado pelos resultados experimentais encontrados por HODGES *et al.* (2022) para uma altura de membrana de 18 cm, espessura de 140 μm e tamanho médio de poro de 8 μm . A Tabela 3 apresenta um resumo dos resultados encontrados e a comparação com os dados experimentais. Os desvios indicam que o modelo pode ser considerado validado. Adicionalmente, na mesma tabela, são inseridos os resultados encontrados para as membranas de 10 μm e 12 μm , calculados pelo modelo.

Tabela 3. Resultados de operação encontrados para as membranas porosas avaliadas e comparação da membrana de 8 μm com resultados contidos na literatura.

Tipo de membrana	Desvio [%]	8 μm (HODGES <i>et al.</i> , 2022)	8 μm	10 μm	12 μm
Vazão máxima [kg/s]	5,81	$9,29 \cdot 10^{-8}$	$8,78 \cdot 10^{-8}$	$12,21 \cdot 10^{-8}$	$14,49 \cdot 10^{-8}$
Pressão [Pa]	-2,63	19286,26	19806,73	15226,66	12832,89
Corrente máxima [A]	6,29	1,0	0,9408	1,3077	1,5519

A vazão mássica calculada apresentou um desvio de 5,81%. Essa discrepância é explicada pelo desvio nos valores de tensão superficial, de 3,07%, e de viscosidade, de 35,31%. O modelo matemático usado para calcular a viscosidade do eletrólito foi retirado de HODGES *et al.* (2023), trabalho do mesmo autor porém publicado um ano depois do primeiro. O desvio de corrente máxima suportada pelo sistema pode ser explicado pela queda de tensão da célula, que foi calculada como sendo de 1,5156 V para uma temperatura de 85 °C em uma densidade de corrente de 0,5 A/cm^2 em comparação ao valor de 1,51 V relatado nos resultados experimentais. A eficiência da célula na densidade de corrente de 0,3 A/cm^2 foi calculada como sendo de 93,25% enquanto os dados experimentais indicaram uma eficiência de 100%.

Como a vazão mássica máxima de eletrólito suportada por membranas com tamanho de poros maiores é mais alta, é possível utilizar esses materiais caso haja a possibilidade de impor correntes mais elevadas na célula de hidrogênio. Como os limites práticos de utilização de células de eletrólise estão na ordem de 1 A/cm^2 , pode-se concluir que a membrana de 8 μm é a mais adequada para as condições modeladas. Caso seja necessário utilizar membranas mais altas para otimizar o tamanho da célula, seria possível experimentar a utilização de membranas com maiores poros. A seguir, são estendidas as análises para membranas de tamanhos de poros distintos e para espessuras distintas.

4.1.DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO E DAS CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL POROSO EM FUNÇÃO DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

A Figura 3 apresenta a pressão gerada pelo meio capilar em função da temperatura de operação e do raio médio do poro na superfície em tons azuis. Percebe-se que a pressão de bombeamento aumenta consideravelmente em membranas com raios de poro menores e a

temperatura tem um efeito positivo sobre a pressão gerada. A queda de pressão gerada pelo meio poroso para as mesmas condições é representada pela superfície em tons vermelhos. A queda de pressão é consideravelmente maior para membranas com menor tamanho de poro e a temperatura possui um efeito negativo sobre a queda de pressão. A sobreposição das duas superfícies, numa escala logarítmica, demonstra onde ocorre o seu cruzamento, ou seja, em quais condições a bomba capilar supera a queda de pressão imposta pelo meio poroso ao escoamento. Percebe-se que as superfícies dos gráficos se interceptam nas membranas cujo raio médio está entre $2,11 \mu m$ e $2,65 \mu m$.

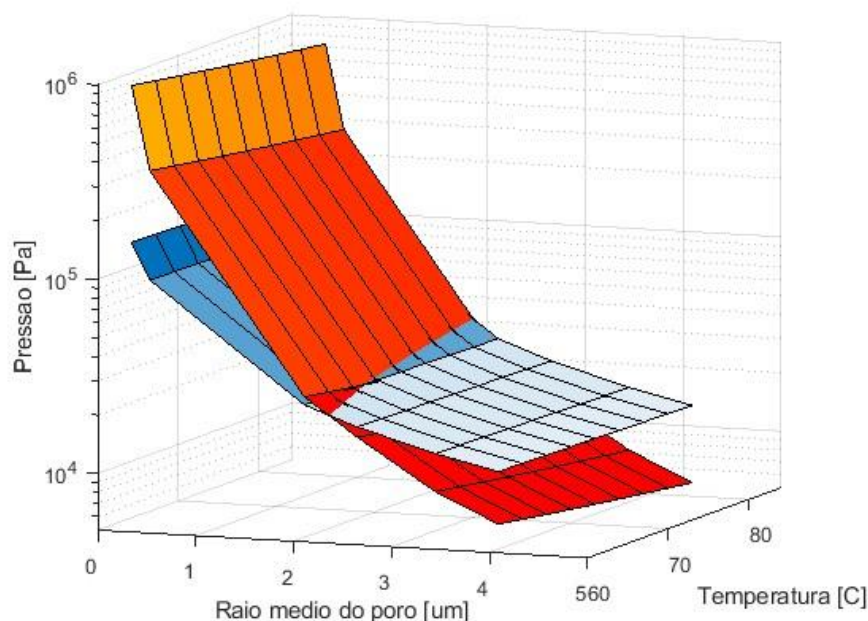


Figura 3. Superfície em tons azuis: pressão de bombeamento causada pelo efeito capilar do meio poroso. Superfície em tons vermelhos: queda de pressão no meio poroso. As pressões foram avaliadas em função do raio médio do poro e da faixa de temperatura escolhidos.

Na Figura 4, o gráfico em a) apresenta a comparação entre a pressão gerada pelas forças capilares (superfície em tons azuis) e a queda de pressão imposta ao escoamento pelo meio poroso (superfície em tons vermelhos) apenas para membranas cujo raio médio seja maior do que $2 \mu m$. O gráfico em b) apresenta a diferença entre as duas superfícies em a). A diferença de pressão é maior para raios médios maiores e para temperaturas de operação maiores, ou seja, há mais capacidade de bombeamento nesses casos.

Com esses resultados, fixou-se a temperatura de operação em $84 \text{ }^\circ\text{C}$ (limite superior da faixa escolhida) para investigar as membranas de maior raio médio de poros, as membranas de $8 \mu m$, $10 \mu m$ e $12 \mu m$.

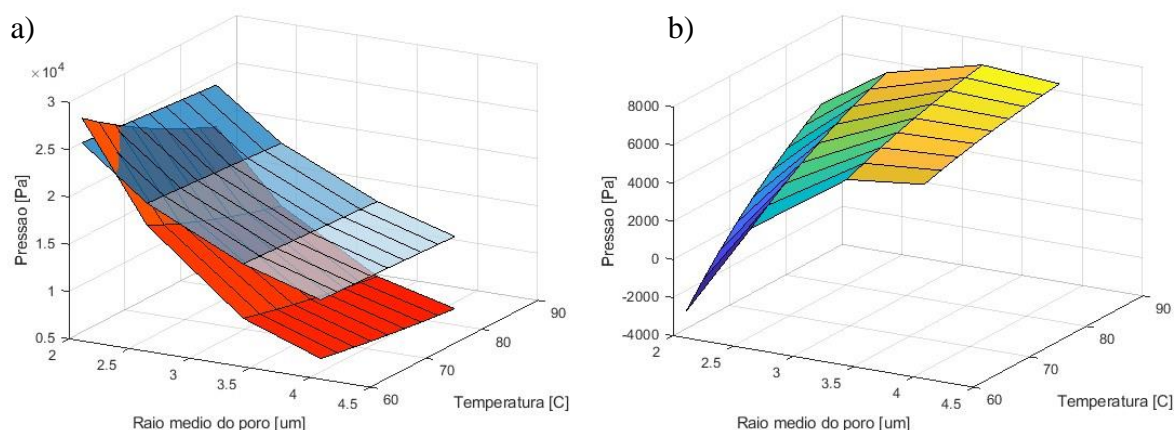


Figura 4. a) Comparação entre a pressão da bomba capilar e a queda de pressão do meio poroso para membranas com raio médio maior que $2 \mu\text{m}$. b) Diferença de pressão em função do raio médio do poro e da faixa de temperatura escolhidos.

A curva de polarização que mostra a queda de tensão em função da densidade de corrente na célula e da temperatura de operação pode ser vista na Figura 5. É possível identificar uma relação inversamente proporcional entre a queda de tensão na célula e a temperatura. Percebe-se que a queda de tensão é mínima em valores de densidade de corrente próximos à $0,47 \text{ A/cm}^2$. No gráfico, é possível identificar o ponto (em vermelho) que minimiza a queda de tensão na célula.

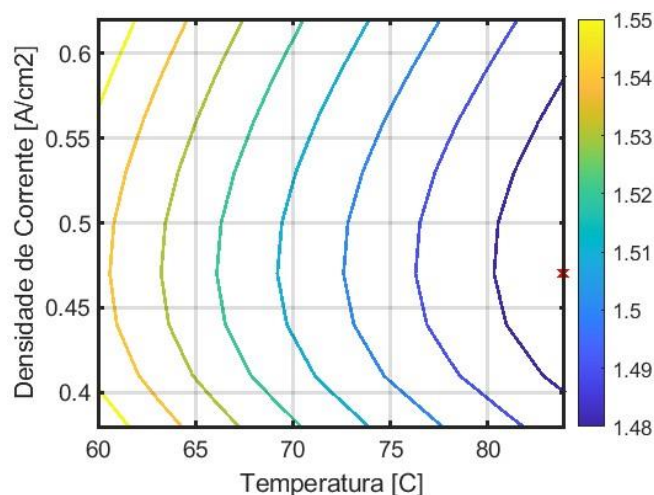


Figura 5. Queda de tensão na célula de hidrogênio em função da temperatura de operação e da densidade de corrente.

A taxa de produção de hidrogênio bem como a eficiência energética foram calculadas em função da temperatura de operação e da densidade de corrente. Esses resultados são apresentados na Figura 6, em a e b respectivamente. A taxa de geração de hidrogênio é diretamente proporcional à densidade de corrente imposta à célula de eletrólise e a eficiência energética é maior para temperaturas mais altas e para densidade de corrente próximos à $0,47 \text{ A/cm}^2$. A faixa de eficiência energética calculada variou entre 95,15% e 100,69%, cujo pico é indicado na figura.

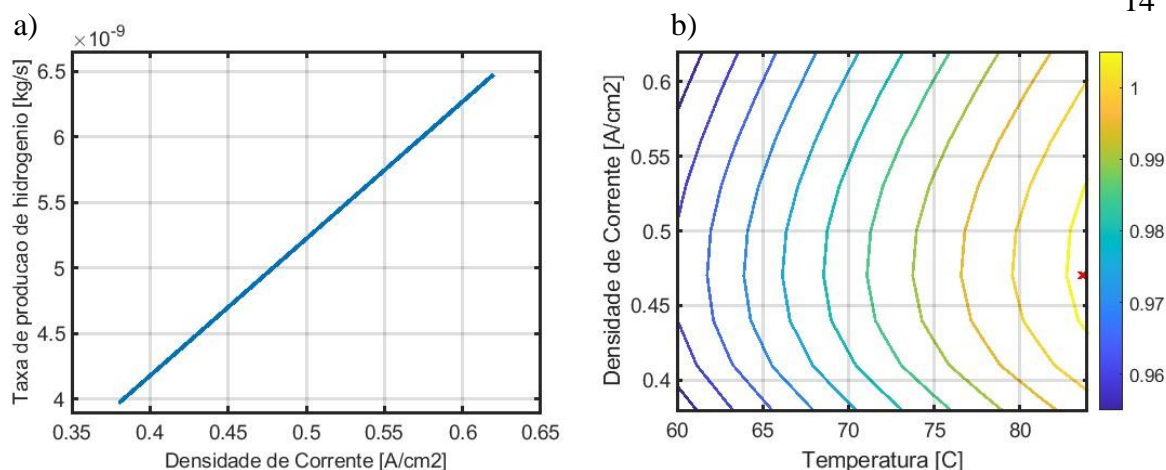


Figura 6. a) Taxa de produção de hidrogênio em função da densidade de corrente. b) Eficiência da célula em função da temperatura de operação e da densidade de corrente.

4.2.DEFINIÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS DA MEMBRANA POROSA EM FUNÇÃO DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

Recalculou-se a vazão mássica, a corrente elétrica e a queda de tensão na célula para as três membranas selecionadas e para as diferentes espessuras. Os resultados mostraram que a tensão sobre a célula diminui com espessuras menores, uma vez que diminui a resistência ôhmica.

A Figura 7 apresenta em a) a taxa de produção de hidrogênio em função da espessura e do raio médio do poro das membranas. Já em b) é apresentada a eficiência energética da célula em função da espessura. A taxa de produção de hidrogênio aumenta com o emprego de membrana mais espessa e com o raio médio de poro maior. Já a eficiência é maior para espessuras de membrana mais delgadas. Esse resultado é explicado pelas perdas ôhmicas ocasionadas pelo maior distanciamento entre os eletrodos.

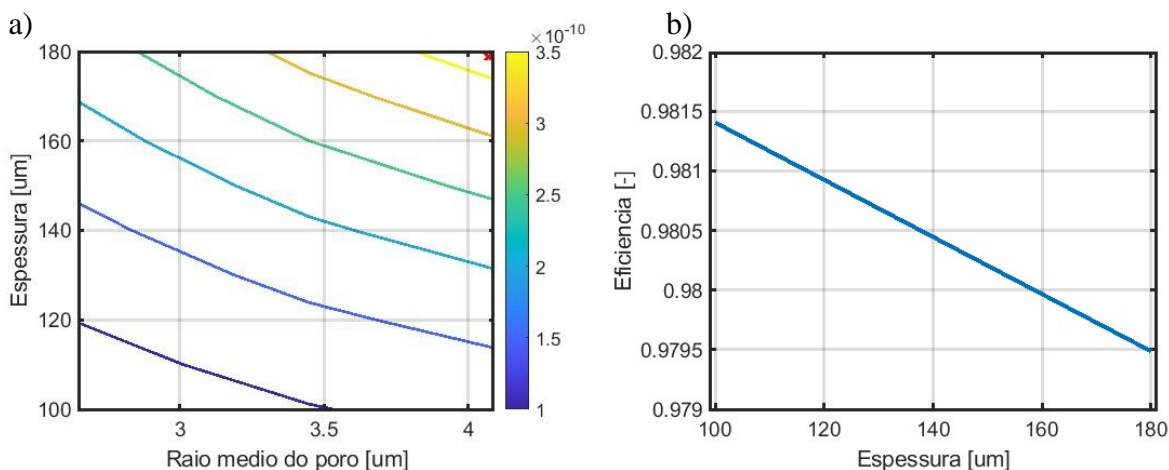


Figura 7. a) Taxa de produção de hidrogênio em função do raio médio do poro e da espessura da membrana. b) Eficiência da célula em função da espessura da membrana.

Embora a taxa de produção de hidrogênio seja mais alta para maiores espessuras e raios médios do poro, densidades de correntes mais altas do que 1 A/cm² seriam necessárias em alguns casos. Restringindo a densidade de corrente para esse valor, a vazão mássica de 1,376 ·

10^{-10} kg/s pode ser alcançada para membrana de $8 \mu\text{m}$ de tamanho de poro até $140 \mu\text{m}$ de espessura. Já a membrana de $10 \mu\text{m}$ de tamanho de poro de $100 \mu\text{m}$ de espessura consegue produzir até $9,759 \cdot 10^{-11}$ kg/s de hidrogênio. O emprego de espessuras maiores para essas duas membranas ou o uso da membrana de $12 \mu\text{m}$ em qualquer espessura requer uma densidade de corrente acima de 1 A/cm^2 . Quanto mais espessa a membrana, pior é sua eficiência energética, que é explicada pelo aumento da queda de tensão ôhmica na célula.

5. CONCLUSÃO

Entende-se que o bombeamento capilar é um importante mecanismo para a melhoria da eficiência energética de eletrolisadores de hidrogênio e para a simplificação dos equipamentos periféricos necessários para o seu funcionamento. A avaliação dos desvios encontrados durante a validação do modelo indica uma discrepância entre os valores modelados de viscosidade do eletrólito e dos valores experimentais relatados na literatura. O trabalho de HODGES *et al.* (2022) aponta uma viscosidade do eletrólito à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ de $0,623 \text{ mPa s}$ enquanto que o trabalho publicado um ano mais tarde, que modela a viscosidade baseada em dados experimentais, indica um valor de $0,8431 \text{ mPa s}$ (HODGES *et al.*, 2023). O modelo matemático empregado no presente trabalho foi baseado no último artigo.

Os parâmetros construtivos livres investigados foram o tamanho do poro da membrana e a sua espessura, a temperatura de operação e a densidade de corrente imposta à célula. A diferença de pressão entre a capacidade de bombeamento da membrana e a queda de carga gerada no meio poroso é maior para raios médios de poros maiores e para temperaturas de operação mais elevadas, ou seja, há maior capacidade de bombeamento capilar nesses casos. A taxa de produção de hidrogênio aumenta com o emprego de membranas mais espessas e com o uso de membranas com raio médio de poro maior.

É possível identificar uma relação inversamente proporcional entre a queda de tensão na célula e a temperatura. Percebe-se que a queda de tensão é mínima em valores de densidade de corrente próximos à $0,47 \text{ A/cm}^2$, onde ocorre também as maiores eficiências observadas. Além disso, a eficiência é maior para espessuras de membrana menores.

Como a vazão mássica máxima de eletrólito suportada por membranas com tamanho de poros maiores é mais alta, é possível utilizar esses materiais caso haja a possibilidade de impor correntes mais elevadas do que 1 A/cm^2 na célula de hidrogênio. Pode-se concluir que a membrana de $8 \mu\text{m}$ é a mais adequada para as condições modeladas. Porém, caso seja necessário utilizar membranas mais altas do que 18 cm para otimizar o tamanho do eletrodo de células de hidrogênio práticas, seria possível experimentar a utilização de membranas com poros maiores.

Como trabalhos futuros, recomenda-se utilizar modelagens matemáticas de outros autores para a viscosidade do eletrólito e comparar com os resultados obtidos. Propõe-se fazer uma avaliação da sensibilidade dos parâmetros de entrada e seu impacto relativo na eficiência energética do eletrolisador. A avaliação de CFD da membrana pode ser útil para investigar se a ocorrência de raios de poros variáveis ao longo da altura da membrana poderia melhorar a pressão de bombeamento capilar. Essa técnica poderia ser empregada para avaliar a geometria da membrana (em relação à largura w e altura h) e determinar o seu formato para atingir os 400 cm^2 usuais em aplicações comerciais de células de hidrogênio.

Recomenda-se medir experimentalmente a porosidade das membranas de $10 \mu\text{m}$ e $12 \mu\text{m}$, já que os resultados utilizados foram extrapolados de valores observados na literatura para outras membranas. Seria útil construir um protótipo nacional para validar o modelo matemático com resultados experimentais para todos os tipos de membranas consideradas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASI, T.; ABBASI, S. 'Renewable' hydrogen: prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15, n. 6, p. 3034-3040, 2011.
- BERRANG-FORD, L.; FORD, J. D.; PATERSON, J. Are we adapting to climate change? **Global Environmental Change**, 21, n. 1, p. 25-33, 2011/02/01/ 2011.
- BURNAT, D.; SCHLUPP, M.; WICHSER, A.; LOTHENBACH, B. *et al.* Composite membranes for alkaline electrolysis based on polysulfone and mineral fillers. **Journal of Power Sources**, 291, p. 163-172, 2015.
- COBETTER FILTRATION. Polyethersulfone (PES) Membrane. Disponível em: [https://es.cobetterfiltration.com/Industries/Medical/Membranas%20y%20dispositivos%20EM/Polyethersulfone-\(PES\)-Membrane/](https://es.cobetterfiltration.com/Industries/Medical/Membranas%20y%20dispositivos%20EM/Polyethersulfone-(PES)-Membrane/). Acesso em: 17 de janeiro de 2024.
- DAVID, M.; OCAMPO-MARTÍNEZ, C.; SÁNCHEZ-PEÑA, R. Advances in alkaline water electrolyzers: A review. **Journal of Energy Storage**, 23, p. 392-403, 2019.
- ERIKSSON, E. L. V.; GRAY, E. M. Optimization and integration of hybrid renewable energy hydrogen fuel cell energy systems – A critical review. **Applied Energy**, 202, p. 348-364, 2017/09/15/ 2017.
- FALCÃO, D.; PINTO, A. A review on PEM electrolyzer modelling: Guidelines for beginners. **Journal of cleaner production**, 261, p. 121184, 2020.
- FANG, H. Y.; DANIELS, J. **Introduction to Environmental Geotechnology**. Taylor & Francis, 1997. 9780849382888.
- FELDKAMP, K. Die Oberflächenspannung wäßriger NaOH-und KOH-Lösungen. **Chemie Ingenieur Technik**, 41, n. 21, p. 1181-1183, 1969.
- HODGES, A.; HOANG, A.; TSEKOURAS, G.; WAGNER, K. *et al.* A high-performance capillary-fed electrolysis cell promises more cost-competitive renewable hydrogen. **Nature Communications**, 13, 03/15 2022.
- HODGES, A.; RENZ, S.; LOHMANN-RICHTERS, F.; AL-MUSAWI, A. *et al.* Critical Analysis of Published Physical Property Data for Aqueous Potassium Hydroxide. Collation into Detailed Models for Alkaline Electrolysis. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 68, n. 7, p. 1485-1506, 2023/07/13 2023.
- IRENA. **Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5 °C Climate Goal**. International Renewable Energy Agency. Abu Dhabi. 2020.
- LIKHACHEV, E. Dependence of Water Viscosity on Temperature and Pressure. **Technical Physics**, 48, n. 4, 2003.
- MASOODI, R.; PILLAI, K. A general formula for capillary suction-pressure in porous media. 15, n. 8, p. 775-783, 2012-06-22 2012.

MIDILLI, A.; AY, M.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 9, n. 3, p. 255-271, 2005/06/01/ 2005.

NADALETI, W.; SANTOS, G.; LOURENÇO, V. The potential and economic viability of hydrogen production from the use of hydroelectric and wind farms surplus energy in Brazil: A national and pioneering analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, 45, 12/01 2019.

NI, M.; LEUNG, M. K.; LEUNG, D. Y. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). **International journal of hydrogen energy**, 33, n. 9, p. 2337-2354, 2008.

RODRIGUES, R. Brazil has potential to be largest producer of green hydrogen, study shows. **Valor International**, Disponível em: <https://valorinternational.globo.com/business/news/2023/01/22/brazil-has-potential-to-be-largest-producer-of-green-hydrogen-study-shows.ghtml>. Acesso em 30 de novembro de 2023. Acesso em: 30 de novembro de 2023.

SCIENCE ENCYCLOPEDIA. Capillary Action. Disponível em: <https://science.jrank.org/pages/1182/Capillary-Action.html>. Acesso em: 25 de janeiro de 2024.

SERRANO, P.; REDONDO, F. J. Analytical modeling of capillary biphasic devices for aeronautical applications. *In*: 8th European conference for aeronautics and space sciences (EUCASS) 2019, Madrid. DOI: 10.13009/EUCASS2019-3.

SHIH, A.; MONTEIRO, M.; DATTILA, F.; PAVESI, D. *et al.* Water electrolysis. **Nature Reviews Methods Primers**, 2, p. 84, 10/01 2022.

SUTERA, S. P.; SKALAK, R. The history of Poiseuille's law. **Annual review of fluid mechanics**, 25, n. 1, p. 1-20, 1993.

TOGHYANI, S.; FAKHRADINI, S.; AFSHARI, E.; BANIASADI, E. *et al.* Optimization of operating parameters of a polymer exchange membrane electrolyzer. **International Journal of Hydrogen Energy**, 44, n. 13, p. 6403-6414, 2019.

TOL, R. S. The economic impacts of climate change. **Review of environmental economics and policy**, 2018.

ULLEBERG, Ø. Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach. **International journal of hydrogen energy**, 28, n. 1, p. 21-33, 2003.

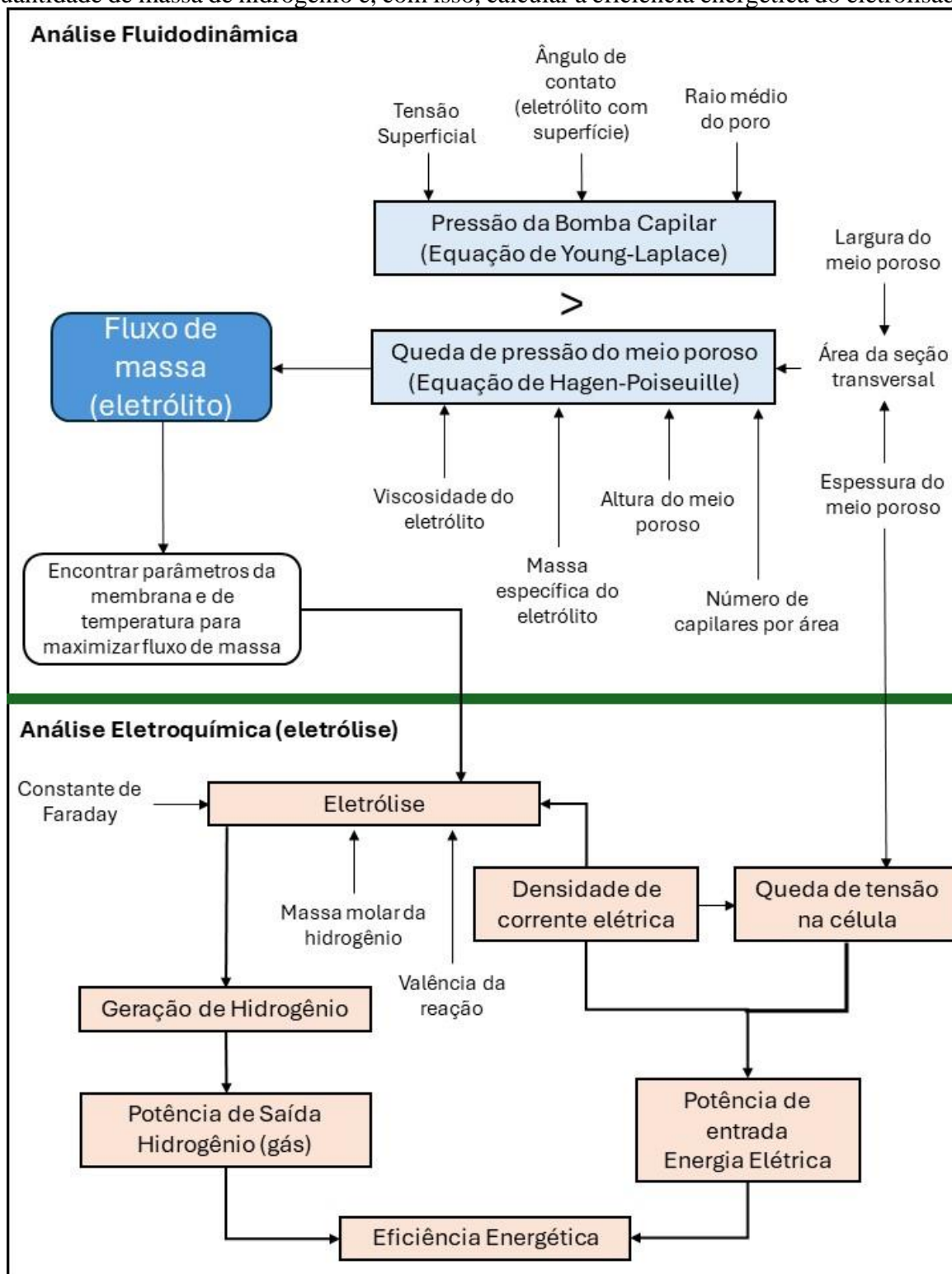
VAFAI, K. **Handbook of porous media**. Crc Press, 2015. 1439885575.

YIP, J. Solidworks Tutorial: Master Modeling Techniques. Disponível em: <https://www.goengineer.com/blog/solidworks-tutorial-master-modeling-technique>. Acesso em: 30 de novembro de 2023.

YUE, M.; LAMBERT, H.; PAHON, E.; ROCHE, R. *et al.* Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 146, p. 111180, 2021/08/01/ 2021.

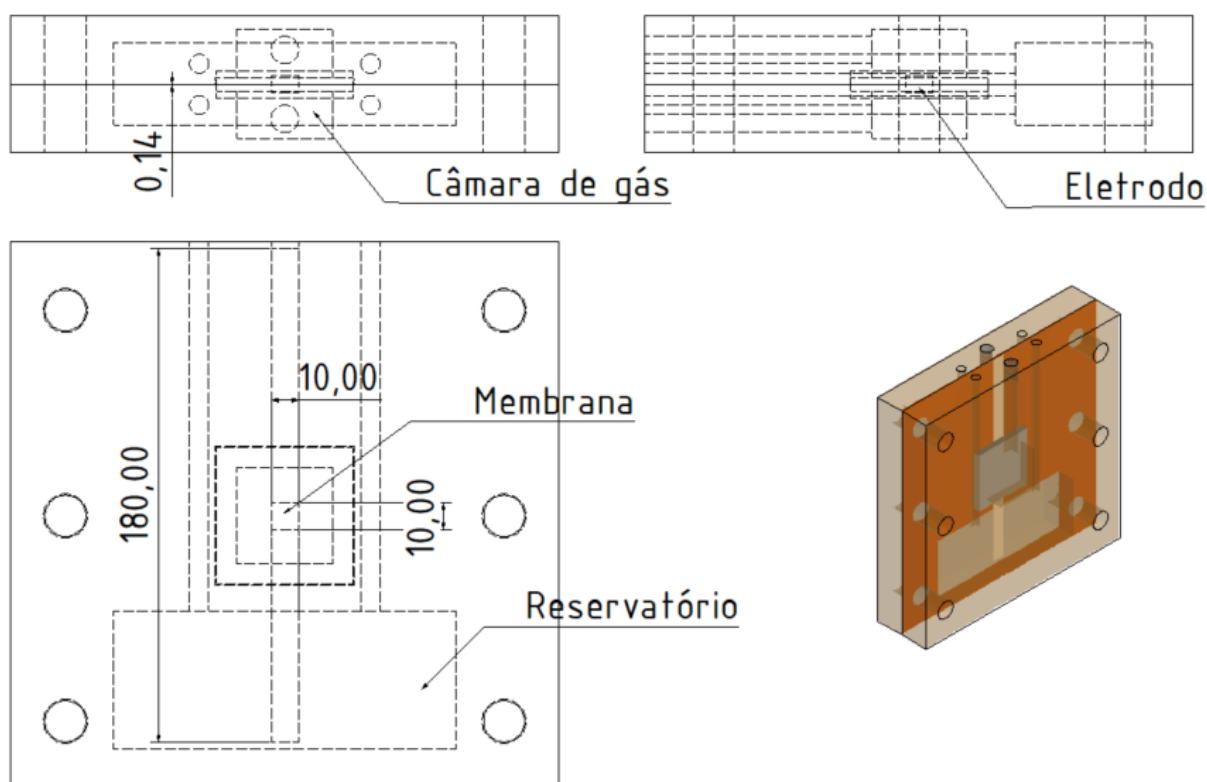
APÊNDICE A – DIAGRAMA DE BLOCOS DA SOLUÇÃO

O diagrama de blocos apresentado a seguir indica como o modelo matemático foi desenvolvido. Há duas etapas distintas de cálculo. Na análise fluidodinâmica, executa-se a comparação da pressão gerada pelo bombeamento capilar com a queda de pressão do meio poroso. Avalia-se o fluxo de massa para identificar os parâmetros de entrada que o maximizam. Na análise eletroquímica, busca-se calcular a energia elétrica gasta para gerar uma certa quantidade de massa de hidrogênio e, com isso, calcular a eficiência energética do eletrolisador.



APÊNDICE B – MODELO EM AUTODESK INVENTOR DA CÉLULA DE HIDROGÊNIO

O resultado da modelagem dos sólidos necessários para a fabricação do eletrolisador alimentado por forças capilares é apresentado no desenho mecânico abaixo. As dimensões são apresentadas em *mm*. É possível identificar o reservatório de eletrólito, que deve ser reabastecido à medida que ocorre o consumo de água. As câmaras de gás servem de passagem para o gás hidrogênio e oxigênio, que sobem pelos canais. Os eletrodos porosos e a membrana porosa são indicadas. Há uma representação tridimensional do conjunto, após a montagem.



APÊNDICE C – PARÂMETROS USADOS NA MODELAGEM MATEMÁTICA DO ELETROLISADOR

A tabela abaixo apresenta os parâmetros utilizados na modelagem matemática, seus valores nominais ou a faixa de valores utilizados (entre mínimos e máximos).

Valor	Mínimo	Nominal	Máximo
<i>Membrana porosa</i>			
h [m]		0,18	
t [m]	$100 \cdot 10^{-6}$	$140 \cdot 10^{-6}$	$180 \cdot 10^{-6}$
w [m]		0,01	
A_{por} [m ²]		$1,4 \cdot 10^{-6}$	
<i>Eletrólito KOH</i>			
σ $\left[\frac{N}{m}\right]$	$77,3980 \cdot 10^{-3}$ à 84 °C		$81,2299 \cdot 10^{-3}$ à 60 °C
θ [rad]		1,22697	
ξ [%] em peso		27	
μ [Pa s]	0,7986 à 84 °C		1,1400 à 84 °C
μ_w [Pa s]	$3,3344 \cdot 10^{-3}$ à 84 °C		$4,6201 \cdot 10^{-3}$ à 84 °C
ρ $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	1222,8198 à 84 °C		1240,2540 à 60 °C
<i>Eletrolisador de Hidrogênio</i>			
T [°C]	60		84
l_{elet} [m]		0,01	
A_{elet} [m ²]		$1,0 \cdot 10^{-4}$	
<i>Eletrólise</i>			
M_{H_2O} [g]		18,015	
M_{H_2} [g]		2,016	
i_{elet} $\left[\frac{A}{cm^2}\right]$	0,38		0,62
v		2	
F $\left[\frac{C}{mol}\right]$		96485,3321	