

AVALIAÇÃO DE TRÊS MODELOS MATEMÁTICOS PARA PRODUÇÃO DE H_2 VERDE VIA ELETRÓLISE

Catarina Silva Ferreira¹; Fernando Luiz Pellegrini Pessoa²; Artur Santos Bispo³; Chrislaine do Bomfim Marinho⁴

¹ Graduando em Engenharia Química; PRH 27 – Exploração, Desenvolvimento e Produção de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível); catarina.ferreira@aln.senaicimatec.edu.br

² Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; fernando.pessoa@fieb.org.br

³ Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; artur.bispo@fbter.org.br

⁴ Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; chislaine.marinho@fbter.org.br

RESUMO

O hidrogênio verde é uma fonte de energia renovável promissora, por se tratar de um vetor potencial à redução de emissões de gases de efeito estufa. Por não ser encontrado livre na natureza, são necessários processos para sua obtenção, como a eletrólise. Essa tecnologia apresenta quatro classificações, onde se diferencia pelo eletrólito escolhido, mas, atualmente, com foco na membrana trocadora de prótons (PEM). Em geral, é fundamentada no uso de modelos matemáticos que englobam fenômenos termodinâmicos, elétricos, efeito de fluxo bifásico e transporte de massa para determinar o funcionamento do sistema, existindo diversos modelos baseados em equações empíricas, semiempíricas e fenomenológicas, diferenciando-se na complexidade. O estudo objetiva comparar 3 modelos elétricos e avaliar, através do levantamento bibliográfico e da extração das equações de cada modelo, no Microsoft Excel. Após comparativo, concluiu-se que o modelo fenomenológico apresentou maior precisão frente aos demais, ainda que estes evidenciam resultados dentro da incerteza experimental.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrogênio; Eletrólise; Modelos Matemáticos.

1. INTRODUÇÃO

O hidrogênio verde (H_2) é uma fonte de energia renovável e, atualmente, é considerado um combustível promissor, como potencial substituinte dos combustíveis fósseis, já que sua aplicação contribuirá para a redução nas emissões de gases de efeito estufa, mitigando assim os impactos negativos das mudanças climáticas. Por se tratar de um componente que não é encontrado livre na natureza, faz-se necessário a utilização de processos para sua obtenção, como por exemplo a eletrólise da água, a qual resultará na produção dos gases hidrogênio e oxigênio. Essa tecnologia apresenta classificações de acordo com os materiais que compõe a estrutura do eletrolisador, bem como o eletrólito escolhido. No caso da eletrólise alcalina (AEL) utiliza-se uma solução líquida de, geralmente, hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH); a eletrólise PEM (*Proton Exchange Membrane*) utiliza uma membrana polimérica de caráter ácido; a eletrólise aniônica utiliza um eletrólito que contenha íons negativos, geralmente, o cloreto de sódio e a de óxido sólido (SOE), sendo seu eletrólito ZrO_2 (óxido de zircônio) cerâmico dopado com Y_2O_3 (óxido de ítrio), que, por sua vez, possui baixo nível de maturidade tecnológica.

Dentre as tecnologias de eletrólise supracitadas, a PEM e a AEL são as que apresentam o maior nível de maturidade tecnológica (TRL) e já são utilizadas comercialmente. A PEM, por sua vez, se destaca em relação a AEL, em termos de vantagens, já que apresenta maior eficiência energética (80-90%) (Kumar and Himabindu, 2019), promove segurança na operação (não utiliza substâncias corrosivas) e possui projetos mais compactos. Contudo, o modelo de eletrólise escolhido depende das condições de produção, bem como dos custos e da eficiência desejados.

A eletrólise, em geral, é fundamentada no uso de modelos matemáticos que englobam fenômenos termodinâmicos, elétricos, efeito de fluxo bifásico e transporte de massa para determinar o funcionamento do sistema. Atualmente, existem diversos modelos matemáticos baseados em equações empíricas, semiempíricas e fenomenológicas com propósito de descrever matematicamente um eletrolisador PEM, onde uma das suas diferenças é sua complexidade. Os modelos empíricos utilizam equações paramétricas construídas a partir de dados experimentais que geram parâmetros sem significados físicos; os semiempíricos se baseiam em leis físicas com parâmetros com significado físico com uso de correlações empíricas em sua grande maioria; os modelos fenomenológicos têm maior informações analíticas e, conseqüentemente, parâmetros a serem avaliados, com base em combinações termodinâmicas com relações fundamentais e eletroquímicas (Kumar and Himabindu, 2019).

Assim sendo, o presente trabalho objetiva comparar três modelos elétricos para, posteriormente, compreender suas principais diferenças na produção do hidrogênio verde.

2. METODOLOGIA

Para realização do estudo, foi realizado o levantamento bibliográfico de artigos e periódicos que apresentassem uma análise acerca dos modelos matemáticos elétricos (empíricos, semiempíricos e fenomenológicos) desenvolvidos para representar o fenômeno na eletrólise PEM. Para isso, foram utilizadas bases de dados científicos e de buscas acadêmicas como o Google Scholar, Plataforma Sucupira e Science Direct. Após a seleção dos artigos mais relevantes, considerando impacto da revista e o volume de citações, foram selecionados os modelos matemáticos de Atlam and Kohle (2011), Garcia-Valverde, Espinosa *et al.* (2012) e Kim *et al.* (2013). Para comparar os modelos, utilizou-se a análise sobre a curva de polarização (gerada com dados obtidos nos artigos estudados) visto que com este gráfico é possível observar o comportamento da célula eletrolítica, desde o momento de início da quebra da molécula da água, a resistência dos fluxos dos íons e elétrons e as perdas por difusão. O quadro 1 mostra, de maneira mais específicas, as funções matemáticas utilizadas.

Quadro 1. Modelos matemáticos e suas expressões

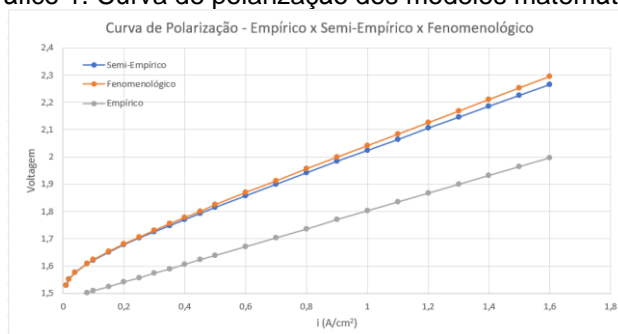
Autores	Expressões
Atlam and Kolhe (2011)	$V = 0.326I + 1.476$
Garcia-Valverde, Espinosa et al (2012)	$V = N_c(E_{cell} + V_{Act,c} + V_{Act,a} + iR_{cell})$ $E_{cell} = 1.5184 - 1.5421 \times 10^{-3}T + 9.523 \times 10^{-5}T \ln(T) + 9.84 \times 10^{-8}T^2$ $V_{Act} = \frac{RT_a}{2\alpha_{aF}} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2i_{0,a}}\right) + \frac{RT_c}{2\alpha_{cF}} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2i_{0,c}}\right)$ $i_0 = i_{0,ref} \exp\left[-\frac{E_{act}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right]$
Kim et al. (2013)	$V = N_c(E_{cell} + V_{Act,c} + V_{Act,a} + iR_{cell})$ $E_{cell} = -(1 - k) \frac{\Delta G}{2F}$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $V_{Act} = \frac{RT_a}{2\alpha_{aF}} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2i_{0,a}}\right) + \frac{RT_c}{2\alpha_{cF}} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2i_{0,c}}\right)$ $i_0 = i_{0,ref} \exp\left[-\frac{E_{act}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right]$

Fonte: Própria

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das pesquisas feitas, os três modelos matemáticos selecionados para construção das análises comparativas foram os modelos de voltagem de Atlam and Kolhe (2011), sendo este um empírico, o de Garcia-Valverde, Espinosa *et al.* (2012), como modelo semiempírico e, por fim, o de Kim *et al.* (2013), como modelo fenomenológico. O gráfico 1 mostra o comparativo entre as curvas de polarização de cada um desses três modelos, onde nota-se a maior aproximação entre as curvas do fenomenológico e semiempírico e a tabela 1 explícita os parâmetros utilizados para aplicação dos modelos.

Gráfico 1. Curva de polarização dos modelos matemáticos



Fonte: Própria

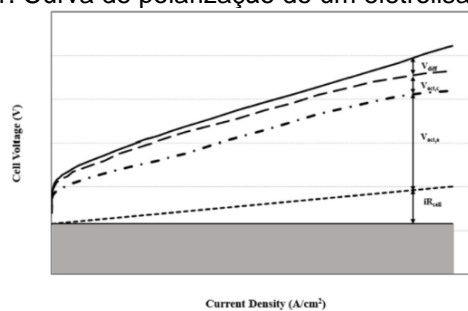
Tabela 1. Parâmetros e condições para cálculo dos modelos matemáticos

Temperatura (K)	293,15
N_{cell} (n° de células do eletrolisador)	1
Teor da água	20
ΔH (J/mol)	0,163
ΔS	285,8
F (constante de Faraday, C/mol)	96,49

Fonte: Própria

A curva de polarização é a relação entre a voltagem e a densidade de corrente, sendo a representação mais comum para demonstrar o desempenho do eletrolisador e, nota-se que, quanto maior a densidade de corrente, maior a voltagem. Avaliando as três curvas, o modelo empírico tem maior afastamento entre as demais por desprezar algumas perdas que ocorrem dentro do eletrolisador, especialmente, o sobrepotencial de ativação (V_{act}), considerando a soma entre o sobrepotencial ôhmico (iR_{ohm}) e a tensão do circuito aberto (e_{rev}), caracterizando linearização em todo gráfico, diferente dos outros modelos que iniciam com uma curvatura e, em seguida linearizam. Avaliando os resultados experimentais com a literatura, nota-se semelhança entre as curvas obtidas no presente trabalho, como mostra a figura 1:

Figura 1. Curva de polarização de um eletrolisador PEM



Fonte: Falcão, 2022

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nas análises comparativas dos três modelos matemáticos selecionados, pode-se concluir que cada um deles apresenta comportamento diferentes a partir dos parâmetros e das condições do sistema, além dos resultados obtidos se aproximarem com a literatura. As diferenças entre os modelos são explicadas pelas perdas desprezadas em cada um. O modelo empírico, em relação aos demais, tem maior afastamento, porque despreza o sobrepotencial de ativação (V_{act}), explicando sua característica linear ao longo do gráfico.

Agradecimentos

Agradecimentos pelo apoio e suporte do SENAI CIMATEC e PRH 27.1 pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, assim como aos orientadores Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, Artur Santos Bispo e Chrislaine do Bomfim Marinho pelo auxílio, acompanhamento e disponibilidade na construção do projeto.

5. REFERÊNCIAS

- 1 KUMAR, S. Shiva; HIMABINDU, V. Hydrogen production by PEM water electrolysis—A review. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 3, p. 442-454, 2019.
- 2 FALCÃO, D. S.; PINTO, A. M. F. R. A review on PEM electrolyze modelling: Guidelines for beginners. **Journal of Cleaner Production**, v. 261, p. 121184, 2022.
- 3 ATLAM, Ozcan; KOLHE, Mohan. Equivalent electrical model for a proton exchange membrane (PEM) electrolyser. **Energy Conversion and management**, v. 52, n. 8-9, p. 2952-2957, 2011.
- 4 GARCÍA-VALVERDE, Rafael; ESPINOSA, Nieves; URBINA, Antonio. Simple PEM water electrolyser model and experimental validation. **international journal of hydrogen energy**, v. 37, n. 2, p. 1927-1938, 2012.
- 5 KIM, Huiyong; PARK, Mikyong; LEE, Kwang Soon. One-dimensional dynamic modeling of a high-pressure water electrolysis system for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 6, p. 2596-2609, 2013.