

Sistema FIEB



PELO FUTURO DA INOVAÇÃO

CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC  
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM  
MODELAGEM COMPUTACIONAL E TECNOLOGIA INDUSTRIAL  
Mestrado Acadêmico em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial

Artur Santos Bispo

**AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DE MODELOS  
MATEMÁTICOS PARA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> VERDE VIA  
ELETRÓLISE PEM**

Dissertação de Mestrado

Salvador

2024



Artur Santos Bispo

**AVALIAÇÃO E COMPARAÇÃO DE MODELOS  
MATEMÁTICOS PARA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> VERDE VIA  
ELETRÓLISE PEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial do Centro Universitário SENAI CIMATEC como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial.

Orientador: Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Salvador

2024



Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Centro Universitário SENAI CIMATEC

B621a Bispo, Artur Santos

Avaliação e comparação de modelos matemáticos para produção de H2 verde via eletrólise PEM / Artur Santos Bispo. – Salvador, 2024.

85 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação, Centro Universitário SENAI CIMATEC, Salvador, 2024.

Inclui referências.

1. H2 Verde. 2. Modelagem – Softwares - Simulação. 3. Condutividade. 4. Eletrólise PEM. 5. Nafion. I. Centro Universitário SENAI CIMATEC. II. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini. III. Título.

CDD 620.00113



# CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC

## Mestrado Acadêmico em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial

A Banca Examinadora, constituída pelos professores abaixo listados, aprova a Defesa de Mestrado, intitulada “**Avaliação e Comparação de Modelos Matemáticos para Produção de H2 Verde Via Eletrólise PEM**” apresentada no dia 27 de março de 2024, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial.

Orientador: **Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa**  
SENAI CIMATEC

Assinado eletronicamente por:  
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa  
CPF: \*\*\*.470.585-\*\*  
Data: 04/04/2024 13:48:46 -03:00

Membro Interno: **Prof. Dr. Marcelo Albano Moret Simões Gonçalves**  
SENAI CIMATEC

Assinado eletronicamente por:  
MARCELO Albano MORET Simões Gonçalves  
CPF: \*\*\*.131.127-\*\*  
Data: 05/04/2024 14:50:37 -03:00

Membro Externo: **Prof. Dr. Márcio André Fernandes Martins**  
UFBA

Assinado eletronicamente por:  
Márcio André Fernandes Martins  
CPF: \*\*\*.051.515-\*\*  
Data: 03/04/2024 17:37:49 -03:00



*“A falha sempre foi a minha maior mentora.”*

*Taric – League of Legends.*

## **Agradecimentos**

Expresso aqui a minha profunda gratidão a todos que me apoiaram ao longo desta jornada. Primeiramente, agradeço à minha família, cujo amor incondicional e suporte constante foram fundamentais para que eu pudesse alcançar este objetivo.

Aos meus amigos, que com suas palavras de incentivo e momentos de descontração me ajudaram a manter o equilíbrio ao longo dessa caminhada.

Ao meu amor, Giovanna, por sua paciência, compreensão e por ser meu porto seguro em todos os momentos, celebrando comigo cada conquista e me apoiando nos desafios. Sua presença me trouxe força e motivação nos momentos em que mais precisei.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos Gustavo, Leo e Chrislaine, que compartilharam comigo não apenas o período do mestrado, mas também as alegrias, as dificuldades e as inúmeras horas de estudo. Vocês foram essenciais para que eu não desistisse e continuasse sempre em frente.

A todos vocês, meu muito obrigado. Este trabalho é fruto não apenas do meu esforço, mas também do apoio e carinho de cada um de vocês.

## RESUMO

Tendo em vista a crescente demanda por hidrogênio verde no atual cenário de descarbonização, além do promissor desempenho da eletrólise PEM (*Proton Exchange Membrane*) quanto a aspectos como *design* de equipamento, densidades de corrente de operação, eficiência energética, tempo de resposta e pureza do hidrogênio, torna-se evidente a necessidade de estudos aprofundados acerca da fenomenologia, modelagem e simulação deste processo. Neste contexto, o presente trabalho tem foco na modelagem matemática do processo de eletrólise PEM para a produção de hidrogênio, com uma atenção especial à condutividade protônica e ao desenvolvimento de um software de simulação e análise. A pesquisa em questão apresenta uma revisão crítica dos modelos matemáticos existentes, evidenciando limitações e desvios significativos nos resultados devido a suposições simplificadas e considerações utilizadas pelos diferentes autores. Uma comparação mais aprofundada entre as diferentes abordagens encontradas na literatura mostrou, por exemplo, que as modelagens empíricas e semi-empírica apresentam desvios de até 8,4% e 14,3%, em termos de voltagem, relativos à fenomenologia, respectivamente.

Em resposta a isso - com foco na condutividade do próton - é realizado um ajuste a um modelo semi-empírico amplamente utilizado na literatura e, além disso, é desenvolvido um novo modelo pseudo-empírico baseado em dados pseudo-experimentais obtidos a partir de um modelo fenomenológico, visando um equilíbrio mais eficaz entre simplicidade e precisão. Ambos os modelos desenvolvidos apresentaram erros abaixo de 4% e  $R^2 > 0,99$  em temperatura ambiente (298,15 K), entretanto, mostraram desempenhos diferentes em temperaturas típicas de operação em eletrolisadores PEM (333,15 K - 353,15 K), o que evidencia a necessidade de análises experimentais mais aprofundadas quanto a condutividade em altas temperaturas relativas.

Ademais, foi desenvolvido um software em Visual Basic for Applications (VBA) que incorpora a modelagem apresentada e revisada no trabalho. Este software permite simulações e análises detalhadas acerca das perdas referentes aos diversos fenômenos presentes no processo, oferecendo insights valiosos para otimizar o processo de produção de hidrogênio.

Em conclusão, por meio do presente trabalho, foi possível o desenvolvimento da modelagem matemática e de um simulador para o processo de produção de H<sub>2</sub> Verde via eletrólise PEM, oferecendo novos caminhos para a otimização de tais sistemas e para o estudo do uso de membranas poliméricas como eletrólitos. Desse modo, os resultados auxiliam não somente no avanço do entendimento teórico do processo de eletrólise PEM, mas também fornecem ferramentas práticas para pesquisa e desenvolvimento no setor.

**Palavras-chave:** H<sub>2</sub> Verde; Modelagem e Simulação; Condutividade Protônica; Eletrólise PEM; Nafion®.

## ABSTRACT

### Evaluation and Comparison of Mathematical Models for Green H<sub>2</sub> Production Via PEM Electrolysis

Considering the growing demand for green hydrogen in the current decarbonization scenario, coupled with the promising performance of PEM (Proton Exchange Membrane) electrolysis in aspects such as design, operating current densities, efficiency, response time, and hydrogen purity, the need for in-depth studies on the phenomenology, modeling, and simulation of this process becomes evident. In this context, this work focuses on the mathematical modeling of the PEM electrolysis process for hydrogen production, with special attention to proton conductivity and the development of simulation and analysis software.

The research presents a critical review of existing mathematical models, highlighting limitations and significant deviations in results due to simplified assumptions and considerations used by different authors. A more in-depth comparison between the different approaches found in the literature showed, for example, that empirical and semi-empirical modeling have deviations of up to 8.4% and 14.3%, in terms of voltage, relative to phenomenology, respectively.

In response to this - and with a focus on the proton conductivity phenomenon - an adjustment to a widely used semi-empirical model in the literature is made, and furthermore, a new pseudo-empirical model based on pseudo-experimental data obtained from a phenomenological model is developed, aiming for a more effective balance between simplicity and accuracy. Both developed models showed errors below 4% and  $R^2 > 0.99$  at room temperature (298.15 K), however, they exhibited different performances at typical operating temperatures in PEM electrolyzers (333.15 K - 353.15 K), highlighting the need for more in-depth experimental analysis regarding conductivity at relative high temperatures.

Furthermore, a software was developed in Visual Basic for Applications (VBA) incorporating all the modeling presented and reviewed in the work. This software enables simulations and detailed analyses regarding losses related to various phenomena present in the process, providing valuable insights for optimizing the hydrogen production process.

In conclusion, through this work, it was possible to develop mathematical modeling and a simulator for the Green H<sub>2</sub> production process via PEM electrolysis, offering new paths for optimizing such systems and for studying the use of polymeric membranes as electrolytes. Thus, the results not only assist in advancing the theoretical understanding of the PEM electrolysis process but also provide practical tools for research and development in the sector.

**Keywords:** Green H<sub>2</sub>; Modeling and Simulation; Proton Conductivity; PEM Electrolysis; Nafion®.

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Classificação colorimétrica do H<sub>2</sub></i>	19
<i>Tabela 2. Tipos de eletrólise</i>	20
<i>Tabela 3. Diferentes materiais para a membrana de troca de prótons</i>	26
<i>Tabela 4. Equações selecionadas para cada modelagem: Empírica, Semi-empírica e Fenomenológica.</i>	56
<i>Tabela 5. Equações utilizadas no desenvolvimento do software</i>	59
<i>Tabela 6. Eletrolisador Default – Especificações</i>	72

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Organograma dos métodos de produção de hidrogênio</i>	18
<i>Figura 2. Esquema da AWE</i>	21
<i>Figura 3. Esquema da SOEC</i>	22
<i>Figura 4. Estrutura do eletrolisador PEM</i>	24
<i>Figura 5. Estrutura do MEA</i>	24
<i>Figura 6. Estruturas Poliméricas: a) Polímero simples. b) Polieletrólito. c) Polieletrólito reticulado. d) Ionômero (Nafion®).</i>	27
<i>Figura 7. Campos de fluxo: Esquerda) Espiral; Direita) Paralelo</i>	29
<i>Figura 8. Mecanismo de Evolução do Adsorvato (AEM)</i>	30
<i>Figura 9. Interação H<sub>2</sub>O – Catalizador</i>	31
<i>Figura 10. Mecanismo Mediado por Oxigênio da Rede (LOM)</i>	32
<i>Figura 11. AEM e LOM – Competição entre mecanismos</i>	32
<i>Figura 12. Diagrama de energia livre de Gibbs para o AEM e LOM – Catalisadores baseados em Lantânio</i>	33
<i>Figura 13. Estrutura molecular – Nafion® 117</i>	33
<i>Figura 14. Resistência x Corrente – Dados de uma célula a combustível PEM (Nafion® 117)</i>	34
<i>Figura 15. Membrana hidratada – disposição das moléculas de H<sub>2</sub>O em relação ao grupo ácido</i>	34
<i>Figura 16. Mecanismos de difusão do próton</i>	35
<i>Figura 17. Mecanismos superficial de difusão do próton</i>	36
<i>Figura 18. Mecanismo Veicular/En masse – Esquema simplificado</i>	37
<i>Figura 19. Esquema representativo das possíveis configurações: Favorável e Não Favorável</i>	38
<i>Figura 20. Esquema representativo – Mecanismo de Grotthuss</i>	39
<i>Figura 21. Mecanismos catalíticos para formação de H<sub>2</sub>: Volmer – Heyrovsky e Volmer – Tafel.</i>	40
<i>Figura 22. Esquema simplificado – Fenômeno de Crossover</i>	41
<i>Figura 23. Volume de controle da modelagem matemática</i>	42
<i>Figura 24. Passo determinante – Grotthuss</i>	51
<i>Figura 25. Isotermas a partir de Choi (2004) - 298,15 K a 353,15 K</i>	58
<i>Figura 26. Comparação entre a modelagem empírica, semi-empírica e fenomenológica.</i>	61
<i>Figura 27. Produção de H<sub>2</sub> – Comparação entre modelos</i>	62
<i>Figura 28. Eficiência de Faraday x Densidade de corrente</i>	63
<i>Figura 29. Variação da condutividade em função da temperatura.</i>	64
<i>Figura 30. Comparação entre os modelos de Springer e Choi frente aos dados experimentais obtidos de Peckham et al. (2008). Temperatura = 298,15 K</i>	65
<i>Figura 31. Comparação entre os modelos de Springer e Springer ajustado frente aos dados experimentais obtidos de Peckham et al. (2008). Temperatura = 298,15 K</i>	67
<i>Figura 32. Comparação do sobrepotencial ôhmico</i>	68
<i>Figura 33. Desempenho do novo modelo empírico proposto – 298,15 K</i>	69
<i>Figura 34. Bispo x Springer ajustado (298,15 K – 353,15 K)</i>	70
<i>Figura 35. Algoritmo de simulação – Produção de H<sub>2</sub> via PEM</i>	71

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**PEM** – Proton Exchange Membrane

**AWE** – Alkaline Water Electrolysis

**SOEC** – Solid Oxide Electrolysis Cell

**TRL** – Technological Readiness Level

**MEA** – Membrane Electrode Assembly

**GDL** – Gas Diffusion Layer

**OER** – Oxygen Evolution Reaction

**HER** – Hydrogen Evolution Reaction

**AEM** – Adsorbate Evolution Mechanism

**LOM** – Lattice Oxygen Mediated Mechanism

**PFSA** – Perfluorosulfonic Acid

**RDS** – Rate Determining Step

**PEMWE** – Proton Exchange Membrane Water Electrolysis

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{H^+}$ - Concentração de Prótons no Poro, mol/cm <sup>3</sup>	$U_{cell}$ – Tensão de circuito aberto, V
$C_{H^+}^{\Sigma}$ – Concentração de Prótons na Superfície, mol/cm <sup>3</sup>	$U_{cell}^0$ – Tensão de circuito aberto padrão, V
$D_{H^+}^E$ – Coeficiente de Difusão (En Masse/Veicular), cm <sup>2</sup> /s	$U_{therm}$ – Tensão termoneutra, V
$D_{H^+}^G$ – Coeficiente de Difusão (Grotthuss), cm <sup>2</sup> /s	$V_{stack}$ – Tensão da Stack, V
$D_{H^+}^W$ – Coeficiente de Difusão (Stephan-Maxwell), cm <sup>2</sup> /s	$V_i$ – Volume molar do solvente (H <sub>2</sub> O), cm <sup>3</sup> /mol
$D_{H^+}^{\Sigma}$ – Coeficiente de Difusão (Superficial), cm <sup>2</sup> /s	$V_M$ – Volume molar da membrana, cm <sup>3</sup> /mol
$E_{exc}$ – Energia de Ativação, J/mol	$a_i$ – Atividade do solvente (H <sub>2</sub> O)
$I_{stack}$ – Corrente da Stack, A	$i_{0,a}$ – Densidade de corrente de troca – ânodo, A/cm <sup>2</sup>
$K_1$ e $K_2$ – Constantes de Equilíbrio da dissociação da água na membrana	$i_{0,c}$ – Densidade de corrente de troca – cátodo, A/cm <sup>2</sup>
$P_{H_2}^{cat}$ – Pressão parcial do H <sub>2</sub> no cátodo, bar	$i_0$ – Densidade de corrente de troca, A/cm <sup>2</sup>
$P_{O_2}^{an}$ – Pressão parcial do O <sub>2</sub> no ânodo, bar	$i_a$ – Densidade de corrente – ânodo, A/cm <sup>2</sup>
$R_{H_2O}$ – Raio da molécula de água, nm	$i_c$ – Densidade de corrente – cátodo, A/cm <sup>2</sup>
$R_f$ – Raio efetivo dos grupos ácidos (SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), nm	$i_{lim}$ – Densidade de corrente limite, A/cm <sup>2</sup>
$R_{eq,a}$ – Resistência equivalente – ânodo, Ω	$k_B$ – Constante de Boltzmann, J/K
$R_{eq,c}$ – Resistência equivalente – cátodo, Ω	$l_{\Sigma}$ – Distância média do passo para a difusão superficial, nm
$R_{cell}$ – Resistência da célula, Ω	$n_{cell}$ – Número de células
$\dot{Q}_{cool}$ – Calor de resfriamento, W	$q_{e^-}$ - Carga do elétron, C
$\dot{Q}_{gen}$ – Calor gerado pela Stack, W	$t_m$ – Espessura da membrana, cm
$\dot{Q}_{loss}$ – Calor dissipado pela Stack, W	$z_{H^+}$ - Número de carga do íon
$\dot{Q}_{store}$ – Calor armazenado na Stack, W	$\Delta G^0$ – Energia livre de Gibbs padrão, J/K
$\dot{n}_{H_2}$ – Taxa de produção do H <sub>2</sub>	$\Delta G_{\Sigma}^{e,0}$ – Energia livre de Gibbs efetiva para ativação da difusão superficial, J/K
$\dot{n}_{H,per}$ – Taxa de hidrogênio permeado no fenômeno de crossover	$\Delta H^0$ – Entalpia padrão, J
$T_{ref}$ – Temperatura de referência, K	$\Delta S^0$ – Entropia padrão, J/K
$T_{max}$ – Torque máximo, J	$\alpha_a$ – Coeficiente de transferência de carga no ânodo
$T_{\theta}$ – Torque referente à rotação da molécula de H <sub>2</sub> O, J	$\alpha_c$ – Coeficiente de transferência de carga no cátodo
$\sigma_{H^+}$ - Condutividade do próton, S/cm	$\gamma_a$ – Fração de reação
$\sigma_{H^+}^E$ - Condutividade do próton pelo mecanismo En Masse/Veicular, S/cm	$\delta_c$ – Taxa de difusão de Stefan-Maxwell em função da concentração
$\sigma_{H^+}^G$ - Condutividade do próton pelo mecanismo Grotthuss, S/cm	$\epsilon_0$ – Permissividade do vácuo, C/J.m
$\sigma_{H^+}^{\Sigma}$ - Condutividade do próton pelo mecanismo Superficial, S/cm	$\epsilon_m$ – Porosidade da membrana
$\sigma_{H^+}^{\alpha}$ - Condutividade do próton por um mecanismo “ $\alpha$ ”, S/cm	$\epsilon_r$ – Permissividade relativa do meio
$\tau_D$ – Tempo médio de passos sucessivos, ps	$\zeta_{rot}$ – Fricção rotacional, J.s

$\tau_D^E$  – Tempo médio de passos sucessivos pelo mecanismo *En Masse*/Veicular, ps

$\tau_D^G$  – Tempo médio de passos sucessivos pelo mecanismo Grotthuss, ps

$\tau_D^S$  – Tempo médio de passos sucessivos pelo mecanismo Superficial, ps

$\omega_\theta$  – Velocidade angular, raio/s

$h$  - Constante de Planck, J.s

$F$  – Constante de Faraday, s.A/mol

$I$  – Corrente, A

$Pot$  – Potência, W

$T$  – Temperatura, K

$i$  – Densidade de corrente, A/cm<sup>2</sup>

$l$  – Distância média do passo, nm

$r$  – A razão entre o volume molar parcial da membrana e da água, ( $V_M/V_i$ )

$v$  – Número de moléculas de solvente (H<sub>2</sub>O) quimicamente ligadas ao grupo ácido (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

$z$  – Quantidade de elétrons transferidos na reação

$\eta_F$  – Eficiência de Faraday

$\eta_{act,A}$  – Sobrepotencial de ativação no ânodo, V

$\eta_{act,C}$  – Sobrepotencial de ativação no cátodo, V

$\eta_{diff}$  – Sobrepotencial de difusão, V

$\eta_{ohm}$  – Sobrepotencial ôhmico, V

$\theta_f$  – Ângulo final de rotação (Grotthuss)

$\theta_i$  – Ângulo inicial de rotação (Grotthuss)

$\lambda_m$  – Conteúdo de água na membrana

$\mu_w$  – Momento dipolar da água, C.m

$\nu_0$  – Frequência térmica, s<sup>-1</sup>

$\kappa$  – Constante em função da dimensão em que ocorre o passeio aleatório

$\delta$  – Distância entre o próton no íon hidrônio e a molécula de água que aceita prótons, nm

$\tau$  – Fator de tortuosidade

# SUMÁRIO

1. Introdução .....	18
1.1 Objetivo .....	18
1.2 Objetivos Específicos .....	18
2. Revisão da Literatura .....	20
2.1 Hidrogênio (H <sub>2</sub> ) .....	20
2.1.1 Tipos de Hidrogênio .....	21
2.2 Processos de Produção de H <sub>2</sub> V .....	22
2.2.1 Eletrólise Alcalina – AWE .....	24
2.2.2 Eletrólise Óxido Sólido – SOEC .....	25
2.2.3 Eletrólise PEM .....	26
2.3 Fenomenologia – PEM .....	31
2.3.1 Ânodo .....	31
2.3.2 Difusão do Próton .....	36
2.3.3 Cátodo .....	42
2.3.4 <i>Gas Crossover</i> .....	44
2.4 Modelagem Matemática – PEM .....	45
2.4.1 Voltagem .....	46
2.4.2 Balanço Material .....	57
2.4.3 Modelo Térmico .....	58
3. Metodologia .....	60
3.1 Comparação da Modelagem Matemática .....	60
3.2 Novos Modelos para Condutividade .....	61
3.3 Desenvolvimento do Software de simulação (VBA) .....	63
4. Resultados e Discussão .....	64
4.1 Avaliação da Modelagem Matemática .....	64
4.2 Análise de Desempenho dos Modelos Propostos .....	70
4.2.1 Springer ajustado .....	70
4.2.2 Modelo Pseudo-empírico – Bispo .....	72
4.3 Software de Simulação – PEM Electrolyzer .....	74

5. Conclusões .....	77
Referências .....	78
Apêndices .....	85
Apêndice 1 – Interface do Software .....	85
Produção Técnica e Científica .....	88

## 1. Introdução

Nos últimos anos, observa-se um crescente interesse em tecnologias sustentáveis de energia, impulsionado pela necessidade de reduzir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar os impactos negativos das emissões de gases de efeito estufa. Nesse contexto, o hidrogênio (H<sub>2</sub>) verde tem surgido como uma alternativa promissora, uma vez que é um vetor de energia limpa e altamente versátil (Atilhan *et al.*, 2021).

O H<sub>2</sub> verde (H<sub>2</sub>V) é produzido através da eletrólise da água, um processo eletroquímico que utiliza eletricidade para decompor a água em hidrogênio e oxigênio. A eletrólise da água em células de membrana de troca de prótons (PEM) tem se destacado como uma das tecnologias mais eficientes e amplamente utilizadas para a produção de H<sub>2</sub>V. As células PEM apresentam alta eficiência energética, operam em temperaturas moderadas e possuem a capacidade de resposta rápida, tornando-as atrativas para aplicações em larga escala (Kumar e Himabindu, 2019).

No entanto, para otimizar o desempenho e a eficiência das células PEM e, conseqüentemente, maximizar a produção de H<sub>2</sub>V, é fundamental compreender os mecanismos e os fenômenos que ocorrem durante o processo de eletrólise. Nesse sentido, a modelagem matemática e a simulação de processos químicos desempenham um papel crucial.

A modelagem matemática da eletrólise PEM envolve o desenvolvimento de equações que descrevem o comportamento do processo eletroquímico. Esses modelos, por sua vez, permitem uma compreensão mais profunda dos fenômenos físico-químicos envolvidos, bem como a predição do desempenho da célula em diferentes condições operacionais. Além disso, a simulação desses processos por meio de técnicas computacionais oferece uma maneira eficiente e econômica de explorar uma ampla gama de cenários e otimizar o *design* e as condições de operação da célula.

### 1.1 Objetivo

Avaliar e comparar a modelagem matemática disponível na literatura, a fim de simular, em código aberto, o processo de produção de hidrogênio verde – via eletrólise PEM.

### 1.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo do trabalho, foram propostos como objetivos específicos:

- Investigar a fenomenologia do processo de produção de H<sub>2</sub>V via eletrólise PEM;
- Averiguar a modelagem matemática dos principais fenômenos da eletrólise PEM;

- Avaliar o desempenho/assertividade dos diversos modelos matemáticos existentes (empíricos, semi-empíricos e fenomenológicos);
- Modelar e validar o fenômeno de condutividade protônica na membrana polimérica Nafion®;
- Desenvolver, em software de código aberto, uma simulação do processo de produção de H<sub>2</sub>V via eletrólise PEM.

## 2. Revisão da Literatura

Nesta seção será apresentada uma revisão bibliográfica acerca das principais questões a serem discutidas, servindo como base para atingir os objetivos do presente trabalho. Serão abordados desde conceitos básicos do H<sub>2</sub>, tais como suas distintas rotas de produção e seus usos na indústria, passando por uma revisão acerca da eletrólise como rota de produção de H<sub>2</sub>, até conceitos mais específicos da fenomenologia da tecnologia PEM e sua modelagem.

### 2.1 Hidrogênio (H<sub>2</sub>)

Apesar de sua simplicidade estrutural – composto por dois átomos de hidrogênio ligados covalentemente, a molécula de hidrogênio desempenha um papel fundamental em várias aplicações industriais e energéticas. Sua versatilidade como combustível e como matéria-prima para a produção de diversos produtos químicos o torna um componente chave na transição para uma economia de baixo carbono (Kumar *et al.*, 2023).

Uma das principais razões para o alto interesse do hidrogênio é o fato de ser um combustível limpo (relativo aos mais comumente comercializados, geralmente de origem fóssil), uma vez que sua reação de combustão produz apenas vapor d'água, sem a liberação de gases de efeito estufa ou outros poluentes atmosféricos, tornando-o uma alternativa atraente para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e um forte agente na mitigação de mudanças climáticas (Xiangyuan *et al.*, 2020).

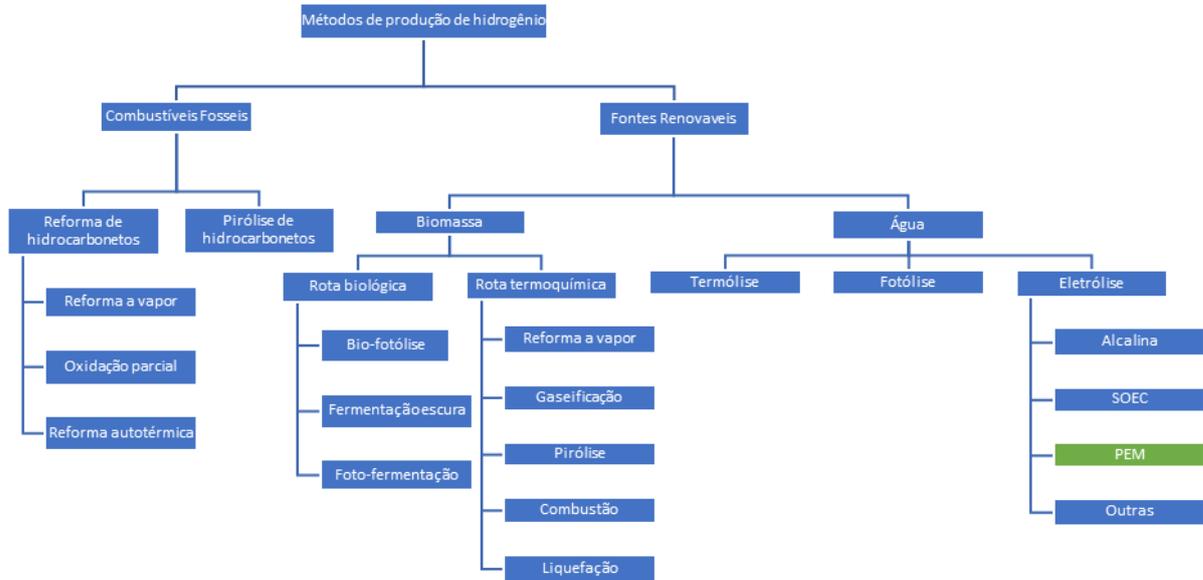
Além disso, o hidrogênio possui uma das maiores densidades energéticas por unidade de massa (140 MJ/kg), o que significa que uma quantidade relativamente pequena de hidrogênio contém uma quantidade significativa de energia (Kumar e Himabindu, 2019). Todavia, o H<sub>2</sub> também apresenta uma baixa densidade energética por unidade de volume, o que, somado a outros fatores como baixa eficiência energética, alta taxa de *boil off* e altos custos, traz um desafio significativo para o armazenamento e transporte do gás (Gorji, 2023).

Outra vantagem do hidrogênio é sua versatilidade como matéria-prima em processos industriais, podendo ser utilizado, como observado por Kumar *et al.* (2023), em diversas reações químicas para produzir uma ampla gama de produtos, desde fertilizantes até plásticos e combustíveis sintéticos. Além disso, o composto pode atuar como um agente redutor, promover reações de hidrogenação e ser incorporado em cadeias de carbono, possibilitando a criação de produtos químicos de alto valor agregado.

Para mais, o hidrogênio é um elemento extremamente abundante na natureza e, embora não seja encontrado em grande quantidade em sua forma livre na atmosfera terrestre, faz-se presente na água, nos hidrocarbonetos e em outras substâncias naturais. Portanto, há uma fonte potencialmente infinita disponível para ser explorada (Gould *et al.* 1963 e Kumar e Himabindu, 2019).

Quanto às formas de obtenção, historicamente, o hidrogênio é produzido principalmente a partir de fontes de energia não renováveis, como gás natural, carvão e petróleo, por meio de processos como reforma a vapor e gaseificação. Esses métodos são amplamente utilizados devido à sua eficiência e disponibilidade, mas estão associados a emissões significativas de gases de efeito estufa. Além dos processos supracitados, existem diversas outras rotas tecnológicas para a obtenção do H<sub>2</sub> que podem ou não ser sustentáveis (Figura 1).

Figura 1. Organograma dos métodos de produção de hidrogênio

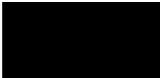
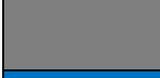


Fonte: Adaptado de Kumar e Himabindu (2019)

### 2.1.1 Tipos de Hidrogênio

Tendo em vista a extensa gama de rotas de produção, a IEA (International Energy Agency), em 2019, tipificou o hidrogênio através de uma escala de cores, a fim de classificar as distintas tecnologias de produção quanto ao teor de carbono associado. A tabela 1 mostra essa estratégia de classificação e a definição/características de cada classe/cor.

Tabela 1. Classificação colorimétrica do H<sub>2</sub>

Cor	Classificação	Descrição
	Preto	Produzido a partir de carvão mineral (antracito), sem CCUS*
	Marrom	Produzido a partir de carvão mineral (hulha), sem CCUS*
	Cinza	Produzido a partir da reforma a vapor do GN (Gás Natural), sem CCUS*
	Azul	Produzido a partir da reforma a vapor do GN, com CCUS*
	Verde	Produzido a partir de fontes renováveis (eólica e solar), via eletrólise da água
	Branco	Natural ou Geológico
	Turquesa	Produzido a partir do craqueamento térmico do CH <sub>4</sub> , sem emissão de CO <sub>2</sub>
	Musgo	Produzido a partir de Biomassa, com ou sem CCUS*

\*CCUS – Carbon Capture, Utilization and Storage

Fonte: Empresa de Pesquisa Energética – EPE (2021).

## 2.2 Processos de Produção de H<sub>2</sub>V

Como bem definido pela IEA, o H<sub>2</sub>V é produzido a partir de energias renováveis – eólica e solar – por meio do processo de eletrólise da água. A eletrólise, por sua vez, consiste num processo eletroquímico que envolve a decomposição da água em seus componentes básicos – H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> – por meio de uma corrente elétrica. A reação global do processo pode ser observada na Eq. 1.



Atualmente, como pode ser visto na tabela 2, existe uma gama de tecnologias de eletrólise que se diferenciam quanto a alguns fatores, tais como: custo de implementação, operação e manutenção, dimensão de planta, condições operacionais, eletrólito, eficiência, taxa de produção de H<sub>2</sub>, níveis de pureza da alimentação de H<sub>2</sub>O e saída de H<sub>2</sub>, tempo de vida útil e TRL (*Technology Readiness Level*).

Tabela 2. Tipos de eletrólise

	ELETRÓLISE A BAIXAS TEMPERATURAS			ELETRÓLISE A ALTAS TEMPERATURAS		
		Eletrólise Alcalina (OH <sup>-</sup> )		Eletrólise de troca de prótons (H <sup>+</sup> )	Eletrólise com íons de oxigênio (O <sup>2-</sup> )	
	Líquido	Eletrólito de membrana polimérica		Eletrólise óxido sólido		
	Convencional	Alcalino sólido	PEM	H <sup>+</sup> - SOE	O <sup>2-</sup> - SOE	Co-eletrólise
<b>TRANS. DE CARGA</b>	OH <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>TEMP.</b>	20 – 80 °C	20 – 200 °C		500 – 1000 °C		750 – 900 °C
<b>ELETRÓLITO</b>	Líquido	Sólido (polímero)		Sólido (cerâmico)		

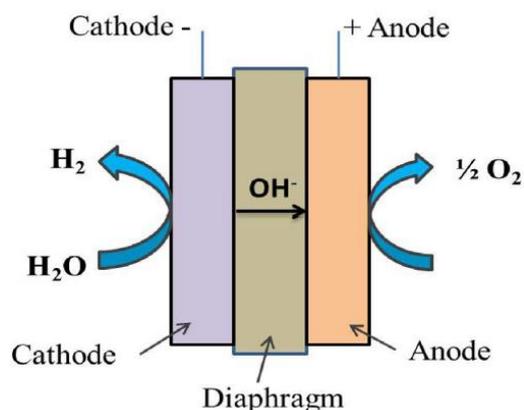
Fonte: Adaptado de Chi e Yu (2018)

Nesse contexto, são relevantes três tecnologias principais: eletrólise alcalina de água (AWE – eletrólito líquido), eletrólise de membrana de troca de prótons (PEM) e eletrólise de óxido sólido (SOEC). Essas tecnologias se destacam devido ao seu alto nível de prontidão tecnológica (*TRL*), sendo que AWE e PEM já estão em estágio comercial e a SOEC está em demonstrações em grande escala. Outras tecnologias como AWE de eletrólito sólido, SOEC de troca de prótons e a co-eletrólise, embora promissoras, ainda estão em fase de desenvolvimento laboratorial (Chi e Yu, 2018).

### 2.2.1 Eletrólise Alcalina – AWE

A configuração do sistema de eletrólise alcalina consiste, basicamente, numa célula eletrolítica com dois eletrodos (ânodo e cátodo, geralmente de níquel), imersos numa solução alcalina (hidróxido de potássio/sódio – KOH/NaOH, respectivamente), além de um diafragma ou membrana de troca aniônica (Figura 2).

Figura 2. Esquema da AWE



Fonte: Kumar e Himabindu (2019)

Neste sistema, em geral, a produção de  $H_2$  ocorre em condições de pressões e temperaturas relativamente baixas ( $20\text{ }^\circ\text{C} - 200\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1\text{ bar} - 25\text{ bar}$ ), como observado por Brauns e Turek (2020), Chi e Yu (2018) e Palhares (2016). O processo é iniciado mediante a alimentação de água no cátodo e a aplicação de uma corrente contínua, favorecendo a reação de redução da água (Eq. 2), formando o gás hidrogênio – borbulhado e retirado como produto – e dois íons hidroxila ( $OH^-$ ).



Em seguida, sob influência do circuito elétrico aplicado entre os eletrodos, a hidroxila é transferida do cátodo para o ânodo através de um diafragma. Posteriormente, no ânodo, ocorre a reação de oxidação da hidroxila, gerando água e oxigênio como produto, além da liberação de dois elétrons (Eq. 3). Por fim, a água produzida pode ser realimentada ao cátodo, a fim de aumentar o rendimento da produção de hidrogênio (Kumar e Himabindu, 2019).



Dentre as vantagens apresentadas por um sistema de eletrólise alcalina, podem ser citados os baixos custos tecnológicos e de materiais, devido à ausência de catalisadores caros (metais nobres) e, como supracitado, ao alto TRL. Além disso, a AWE também se destaca quanto aos valores de eficiência energética, apresentando

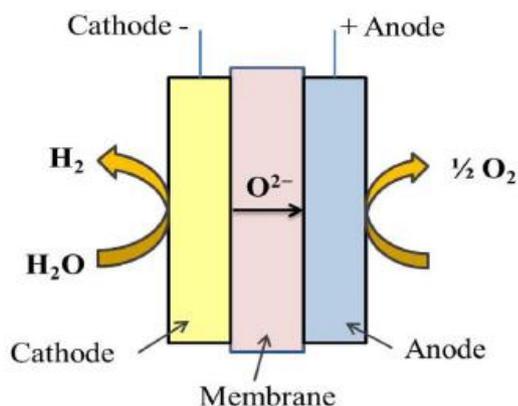
desempenhos que, de acordo com a literatura, variam de 60% a 80% (Kumar e Himabindu, 2019, Chi e Yu, 2018 e Brauns e Turek, 2020).

Todavia, sistemas alcalinos, além das baixas densidades de corrente, podem apresentar desvantagens como a formação de carbonatos nos eletrodos e níveis consideráveis de impurezas dos gases produzidos ( $H_2$  e  $O_2$ ), agregando custos de manutenção e purificação ao processo (Kumar e Himabindu, 2019).

### 2.2.2 Eletrólise Óxido Sólido – SOEC

Estruturalmente, a eletrólise do tipo SOEC pode ser descrita como o conjunto de três regiões cerâmicas, sendo elas os eletrodos – ânodo e cátodo – e o eletrólito – cerâmica de maior densidade (Figura 3). No que diz respeito a composição de cada região do conjunto, em geral, o cátodo é formado por um cermet de níquel e zircônia estabilizado com ítria (YSZ – Yttria-Stabelized Zirconia), enquanto o eletrólito é composto apenas pelo YSZ e o ânodo tem sua composição baseada em óxidos do tipo perovskita – geralmente manganito de lantânio dopado com estrôncio (Grondin *et al.*, 2009).

Figura 3. Esquema da SOEC



Fonte: Kumar e Himabindu (2019)

Quanto ao processo de produção de  $H_2$  em si, assim como na AWE, este é iniciado a partir da alimentação de água no cátodo, onde ocorre a reação de eletrólise propriamente dita (Eq. 4). Entretanto, diferente da tecnologia anterior, a água é alimentada na forma de vapor – devido às altas temperaturas – e o íon formado a partir da eletrólise (transportador de carga) é o  $O^{2-}$ .



A medida em que são formados, os ânions são transferidos através do eletrólito de YSZ e, ao chegarem no ânodo, são oxidados para então gerar moléculas de gás oxigênio, liberando elétrons durante o processo (Eq. 5).



Como anteriormente citado, os eletrolisadores SOEC atuam em faixas relativamente altas de temperatura (500 °C – 1000 °C), favorecendo a reação de eletrólise e demandando uma quantidade menor de energia elétrica para produzir H<sub>2</sub>. Desse modo, sistemas de eletrólise óxido sólido apresentam altos níveis de eficiência energética (90% – 100%). Adicionalmente, essa tecnologia oferece benefícios como a capacidade de operar em altas pressões e o uso de catalisadores de materiais não nobres, resultando em redução de custos do equipamento (Kumar e Himabindu, 2019).

No entanto, embora a SOEC apresente alta eficiência e baixo custo em certos aspectos, a tecnologia ainda possui um baixo TRL em termos de produção em larga escala e, devido a isso, ainda enfrenta desafios relacionados à baixa durabilidade e grandes dimensões da planta (Chi e Yu, 2018).

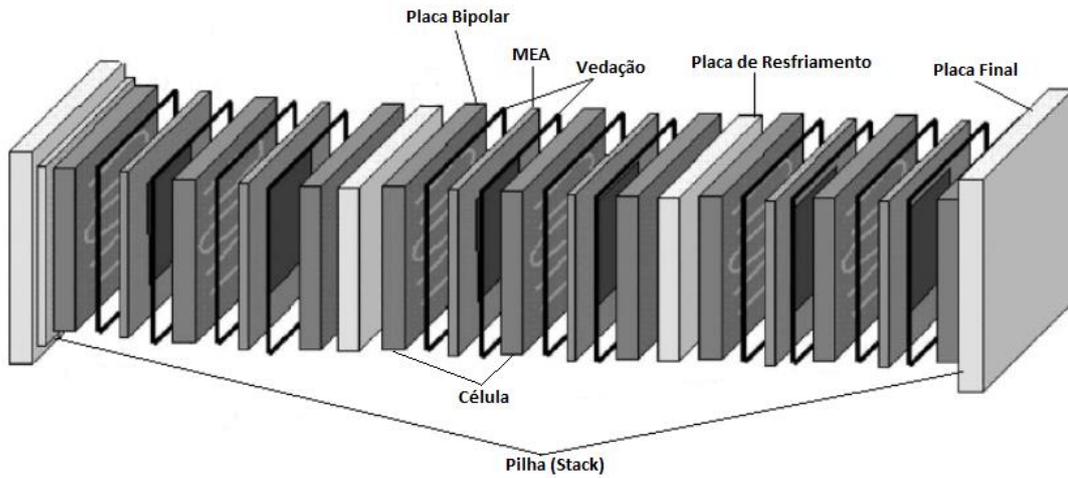
### 2.2.3 Eletrólise PEM

Sendo uma das mais promissoras tecnologias de produção de H<sub>2</sub> a partir da água, a eletrólise PEM apresenta diversas vantagens em relação a aspectos como *design*, densidades de corrente de operação, eficiência, tempo de resposta e pureza do hidrogênio. No entanto, uma grande e principal desvantagem dos eletrolisadores PEM decorre do alto custo dos materiais para sua montagem, uma vez que este utiliza metais nobres em sua estruturação (como titânio ou aço inoxidável), na camada catalítica anódica e catódica (RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> e Pt/Pd, respectivamente) e no eletrólito sólido (membranas poliméricas de ácido perfluorossulfônico, geralmente Nafion®) (Kumar e Himabindu, 2019).

Para compreender a fundo o funcionamento do processo de eletrólise PEM é importante entender cada uma das camadas/etapas do eletrolisador e seus respectivos papéis no processo de produção de H<sub>2</sub>.

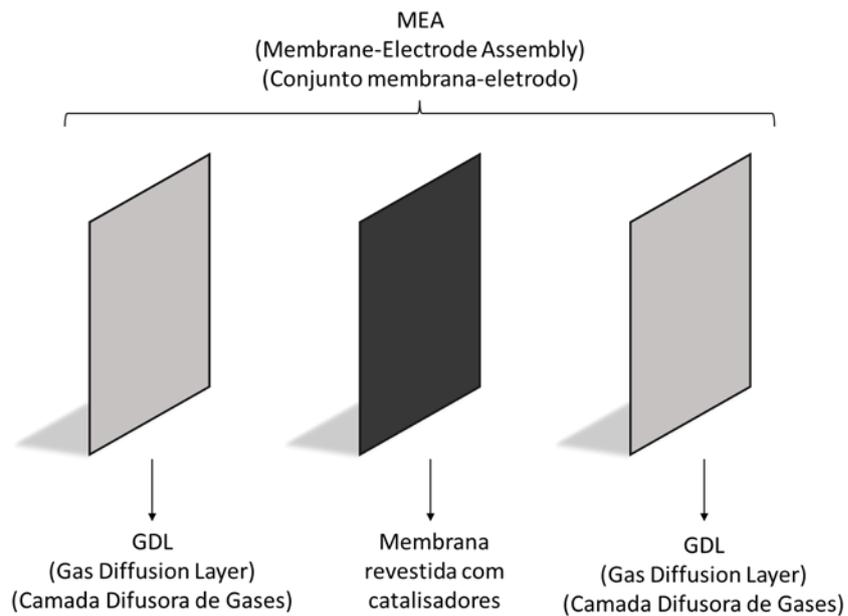
As figuras 4 e 5 ilustram a configuração típica de um eletrolisador PEM. A estrutura conhecida como "*stack*" é composta por um conjunto de células eletrolíticas, associadas eletricamente em série, que consistem em placas bipolares envolvendo o MEA (*Membrane-Electrode Assembly*). O MEA, por sua vez, é composto por uma membrana polimérica, eletrocatalisadores e a camada de difusão dos gases (GDL – *Gás Diffusion Layer*).

Figura 4. Estrutura do eletrolisador PEM



Fonte: Adaptado de Mehta e Cooper (2003)

Figura 5. Estrutura do MEA



Fonte: Própria

- **Placas Bipolares**

As placas bipolares, também chamadas de placas separadoras, correspondem à camada mais externa da célula eletrolítica PEM. Estas são responsáveis por conduzir, além de eletricidade, a entrada e saída do insumo e dos produtos do processo ( $H_2O$  e  $H_2/O_2$ , respectivamente), portanto, devem ser constituídas de

materiais altamente resistentes, com baixa permeabilidade, alta condutividade térmica e baixa resistividade (Kumar e Himabindu, 2019).

Além dos materiais utilizados para a confecção das placas bipolares, outro fator importante que deve ser levado em consideração quanto à essa camada – principalmente no canal anódico – é o *design* do chamado “campo de fluxo” (Toghyani *et al.*, 2018).

O campo de fluxo no canal anódico consiste, basicamente, no padrão de distribuição da água de bombeamento na superfície do eletrodo. Atualmente, diversos estudos são desenvolvidos com o intuito de modelar matematicamente este processo e otimizar o *design* desses campos de fluxo, a fim de alcançar um padrão uniforme de distribuição, contribuindo para o processo de eletrólise da água. Trabalhos como o de Toghyani *et al.* (2018), Nie *et al.* (2008) e Briguglio *et al.* (2013) apresentam diferentes padrões de campo de fluxo e seus respectivos impactos na produção de H<sub>2</sub>.

- **Camada Difusora de Gases (GDL)**

Também chamado de camada porosa de transporte (PTL – *Porous Transport Layer*) ou coletor de corrente, os GDLs são a camada mais externa do MEA e desempenham um papel importante no processo eletrolítico, sendo responsáveis por permitir o fluxo eficiente de elétrons entre os eletrodos e as placas bipolares da célula, garantindo que essa corrente seja conduzida uniformemente e sem perdas significativas. Além disso, têm a importante função de remover os gases produzidos durante o processo de eletrólise, tanto no ânodo quanto no cátodo (O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, respectivamente), atuando como uma camada de difusão, auxiliando na dispersão dos gases e evitando possíveis acúmulos (Arbabi *et al.*, 2016).

Ademais, esse componente também exerce papel fundamental quanto ao fornecimento de resistência mecânica à célula, garantindo a integridade estrutural do MEA e das placas bipolares (Kumar e Himabindu, 2019).

Por fim, vale ressaltar que diversos estudos, tais como o de Arbabi *et al.* (2016) e Lee *et al.* (2019), são desenvolvidos nos campos de modelagem matemática e otimização, a fim de descrever o comportamento bifásico (líquido/gás) decorrente da difusão dos gases produzidos e aumentar a eficiência da remoção destes, evitando o bloqueio dos sítios catalíticos na superfície do eletrodo.

- **Camada Catalítica**

Semelhante às outras tecnologias, na eletrólise PEM, o processo de conversão de água nos gases hidrogênio e oxigênio (Eq. 1) ocorre em duas etapas, sendo a primeira ocorrente no ânodo e a segunda no cátodo. Resumidamente, no ânodo ocorre a reação de *split*/oxidação da água (OER – *Oxygen Evolution Reaction*), na qual o reagente é submetido a uma corrente elétrica e, a partir dessa energia, é dividido em O<sub>2</sub> e H<sup>+</sup>, enquanto no cátodo ocorre a reação de redução do próton formado, produzindo o H<sub>2</sub> gasoso (HER – *Hydrogen Evolution Reaction*). Desse modo,

as configurações típicas de eletrolisadores PEM possuem duas camadas catalíticas, uma para cada eletrodo.

Para o ânodo, normalmente são utilizados catalisadores de óxidos metálicos, em geral RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub>, uma vez que estes dois possuem uma condutividade metálica maior quanto comparado a outros ( $\cong 10^4$  S/cm), devido às características moleculares como distância entre os átomos metálicos e a sobreposição entre o raio catiônico e o orbital d interno (Kumar e Himabindu, 2019; Rozain *et al.*, 2016).

Quanto ao cátodo, os catalisadores mais eficientes são baseados em platina (Pt/C, Pt/CB, Pt/GNF, Pt/CNT, Pt/Vulcan XC-72), diferenciando-se quanto à carga de metal utilizada, uma vez que, tendo em vista o alto custo deste metal nobre, é desejável que haja uma otimização em sua utilização, visando atingir resultados semelhantes com menores cargas de metal. Outra base metálica comumente utilizada é o Paládio (Pd), visto que, além do Pd ser mais abundante e de menor custo que a platina, estes catalisadores, assim como os baseados em Pt, apresentam níveis expressivos de atividade eletrocatalítica e densidade de corrente (Kumar e Himabindu, 2019; Moreira *et al.*, 2004; Giacomini *et al.*, 2003).

Ademais, vale ressaltar que, atualmente, diversos estudos são realizados a fim de avaliar materiais alternativos para a catálise, tanto da HER quanto da OER. Trabalhos como os de Chen *et al.* (2012), Wang *et al.* (2015), Wu *et al.* (2015) e Fan *et al.* (2016) trazem avaliações acerca de eletrocatalisadores baseados em materiais mais baratos e abundantes para a reação catódica, tais como níquel (Ni), molibdênio (Mo) e ferro (Fe). Além disso, autores como Morimitsu *et al.* (2000), De Faria *et al.* (1996) e Terezo *et al.* (2001) apresentam estudos focados em propor a mistura de óxidos metálicos alternativos nos catalisadores anódicos – Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com intuito de reduzir a carga de RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub>.

- **Membrana Polimérica**

A membrana polimérica atua como eletrólito, ou seja, é responsável pela transferência de carga entre os eletrodos - ânodo para cátodo, neste caso. Em geral, Nafion® ou PFSA (polímero de ácido perfluorossulfônico) é o material mais utilizado para membranas em eletrolisadores e células a combustível do tipo PEM, tanto pela sua eficiência na condutividade protônica, quanto pelo seu tempo de vida útil superior quando comparado a outros materiais (Tabela 3) (Choi, 2004).

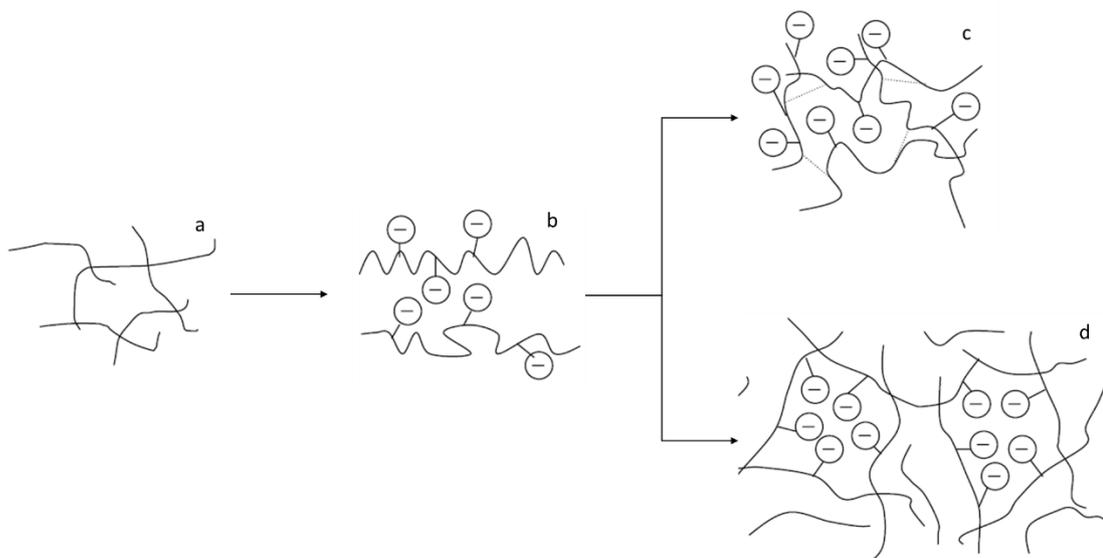
Tabela 3. Diferentes materiais para a membrana de troca de prótons

MEMBRANA	DENSIDADE DE POTÊNCIA (kW/M <sup>2</sup> )	TEMPO DE VIDA (MILHARES DE HORAS)
FENOL SULFÔNICO	0,05 – 1	0,3 – 1
POLIESTIRENO SULFÔNICO	0,4 – 0,6	0,3 – 2
POLITRIFLUORESTIRENO SULFÔNICO	0,75 – 0,8	1 – 10
NAFION	6 – 8	10 – 100

Fonte: Adaptado de Choi (2004)

Para mais, é importante ressaltar que esses polímeros perfluorados – Nafion® – são classificadas como ionômeros: polímeros termoelásticos os quais uma significativa parcela de suas macromoléculas possui grupos iônicos, que podem ser parcialmente ou totalmente neutralizados para formar sais (figura 6). Além disso, com o objetivo de que haja uma eficiente condução protônica entre os eletrodos, é necessário que essa membrana esteja hidratada, uma vez que o processo de transporte do próton ocorre, principalmente, através das moléculas de água (Choi, 2004).

Figura 6. Estruturas Poliméricas: a) Polímero simples. b) Polieletrólito. c) Polieletrólito reticulado. d) Ionômero (Nafion®).



Fonte: Adaptado de Choi et al. (2004)

Desse modo, para entender e modelar o transporte de prótons pela membrana polimérica, é necessário antes entender sua estrutura. De fato, ainda hoje, a nanoestrutura das membranas Nafion® não é plenamente conhecida, entretanto, diversos modelos foram cunhados a fim de descrevê-la (Choi, 2004).

Em 1970, Eisenberg desenvolveu um modelo que considerou a formação de *clusters* iônicos em polímeros orgânicos, compostos por pequenos agregados – multiplet – contendo poucos pares de íons, e por grandes agregados – *clusters* – que são compostos por um material não iônico e vários pares de íons. Em geral, para esse modelo a estrutura da membrana é considerada como uma separação de fases em escala nanométrica, com o multiplet sendo uma matriz de baixo teor de íons intercalada com *clusters* (domínios ricos em íons).

Outro modelo proposto é o de Gierke (1977), que introduz um modelo de rede de *clusters* que leva em conta tanto os íons quanto as moléculas de solvente dentro dos *clusters*. Essas estruturas são representadas como micelas invertidas, que estão conectadas por canais estreitos. Complementando essa abordagem, em 1982, Hsu e

Gierk desenvolveram uma teoria elástica semifenomenológica para descrever a formação de *clusters* iônicos. Essa teoria leva em consideração fatores como a forma catiônica da membrana, peso equivalente e conteúdo de água para explicar a variação experimental do diâmetro dos *clusters*.

Além disso, Mauritz *et al.* (1978) descreveram a organização estrutural da membrana Nafion® em diferentes condições físico-químicas, levando em consideração o equilíbrio entre a deformação elástica da matriz polimérica e as interações moleculares presentes no polímero. Já Yeager e Steck (1981) propuseram um modelo estrutural em três regiões que correlaciona resultados espectroscópicos e de difusão iônica. Esse modelo divide a membrana em regiões hidrofóbica, interfacial e hidrofílica, com diferentes composições de íons, água e polímero em cada região.

Estudos adicionais foram realizados por Eikerling *et al.* (1997), que estenderam o modelo de Gierke considerando a existência de canais e poros na membrana. Por outro lado, Gebel (1997) confirmou a separação de fases entre as poças de água e a matriz polimérica por meio de análises espectroscópicas, propondo, além disso, uma evolução estrutural da membrana Nafion® com base no conteúdo de água, desde a formação de *clusters* isolados até a formação de uma rede de agregados poliméricos.

Com o passar do tempo, estudos adicionais foram desenvolvidos, utilizando técnicas como dispersão de raios-X de baixo ângulo (SAXS), dispersão de nêutrons de baixo ângulo (SANS) e microscopia de força atômica (AFM), confirmando as mudanças estruturais propostas pelos modelos anteriores, contribuindo ainda mais para a compreensão da estrutura das membranas poliméricas.

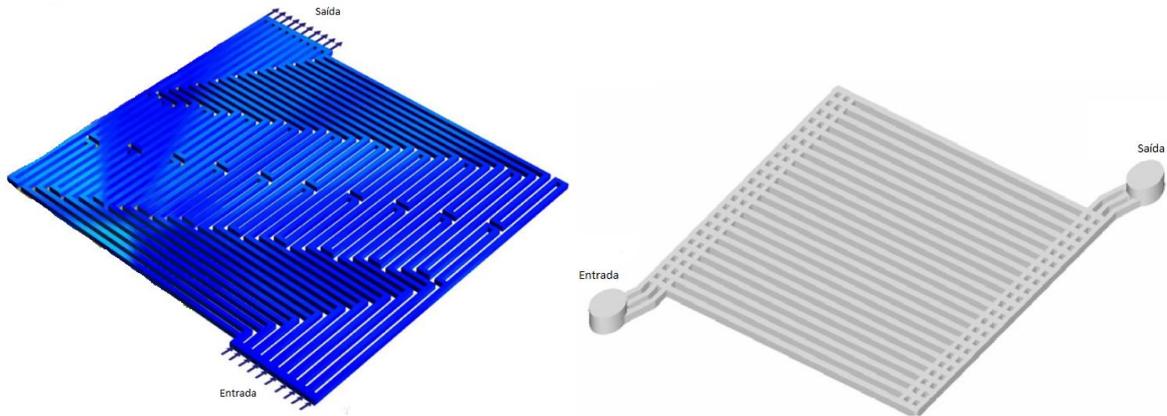
## **2.3 Fenomenologia – PEM**

Uma vez tendo conhecimento da estrutura típica dos eletrolisadores PEM, no que se refere à conformidade e aos materiais utilizados, torna-se possível o entendimento mais aprofundado acerca do processo, abrangendo todas as etapas – desde a alimentação de água até a saída do H<sub>2</sub> gasoso. Desse modo, nessa seção será elucidada toda a fenomenologia do processo de produção do H<sub>2</sub>V via eletrólise PEM, servindo como base para a modelagem matemática realizada *a posteriori*.

### **2.3.1 Ânodo**

Inicialmente, a água é alimentada ao eletrolisador através do canal anódico, sendo essa alimentação realizada pela placa bipolar que, como já mencionado, tem como uma de suas funções distribuir a água de forma mais uniforme possível no eletrodo catalisado. Na figura 7 são apresentados dois possíveis perfis de campo de fluxo para a distribuição da água no eletrodo.

Figura 7. Campos de fluxo: Esquerda) Espiral; Direita) Paralelo

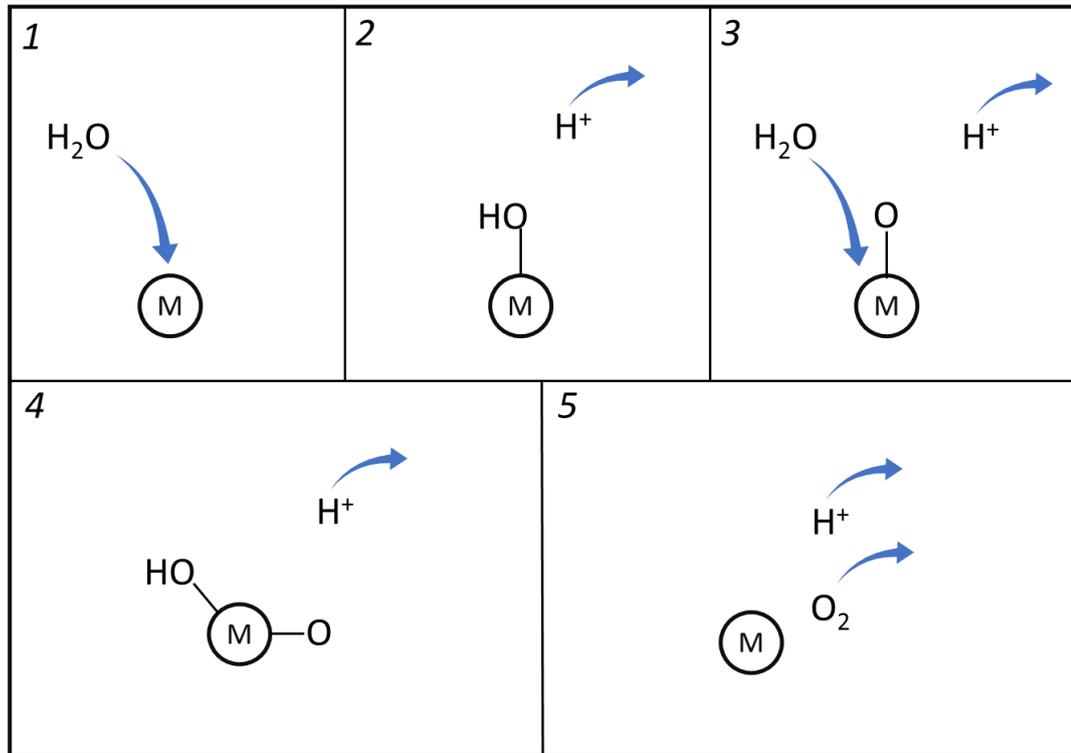


Fonte: Toghiani et al. (2018) e Nie et al. (2008)

A distribuição uniforme da água pela placa bipolar garante que não haja um uso desbalanceado dos catalisadores, causando uma queda na eficiência esperada para o processo de *split* da molécula de H<sub>2</sub>O (Nie et al., 2008).

No momento em que as moléculas de água atingem a camada catalítica, ocorre a sua quebra por meio de catalisadores de óxidos metálicos, como RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub>. Esse processo pode ocorrer por dois mecanismos distintos: o mecanismo de evolução do adsorvato (AEM) e/ou o mecanismo mediado por oxigênio da rede (LOM) (Wang et al., 2021).

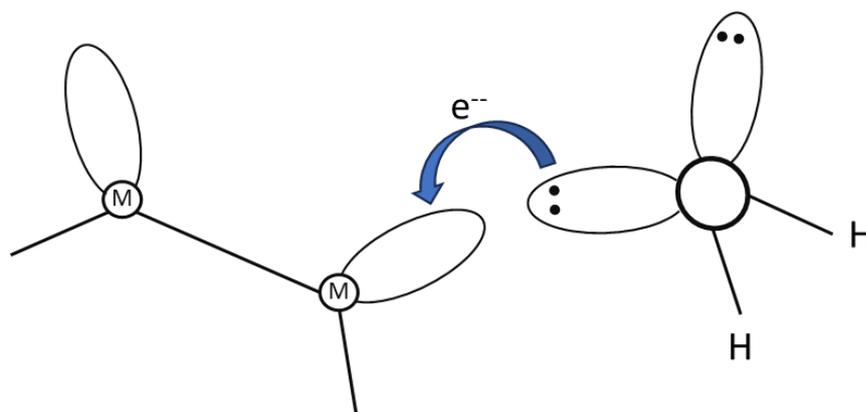
Figura 8. Mecanismo de Evolução do Adsorvato (AEM)



Fonte: Própria

A figura 8 ilustra as etapas do AEM. Na etapa (1), a molécula de água interage fisicamente com a base metálica do catalisador, distorcendo seu campo elétrico e facilitando a quebra das ligações de hidrogênio (De Souza, 2020). Essa interação é dada pela transferência de carga entre o orbital HOMO da molécula de  $H_2O$  com o orbital LUMO do catalisador (figura 9). Em seguida (etapas 2 – 3), ocorre a liberação dos dois átomos de hidrogênio positivamente carregados, mantendo-se ligado ao metal apenas o átomo de oxigênio, ao passo que uma segunda molécula de água se aproxima do sítio catalítico. Por fim (etapas 4 – 5), a segunda molécula de  $H_2O$  também interage com a base metálica, liberando mais dois prótons, enquanto os átomos de oxigênio ligados ao catalisador interagem, formando e liberando uma molécula de  $O_2$ , reiniciando o mecanismo (Wang *et al.*, 2021).

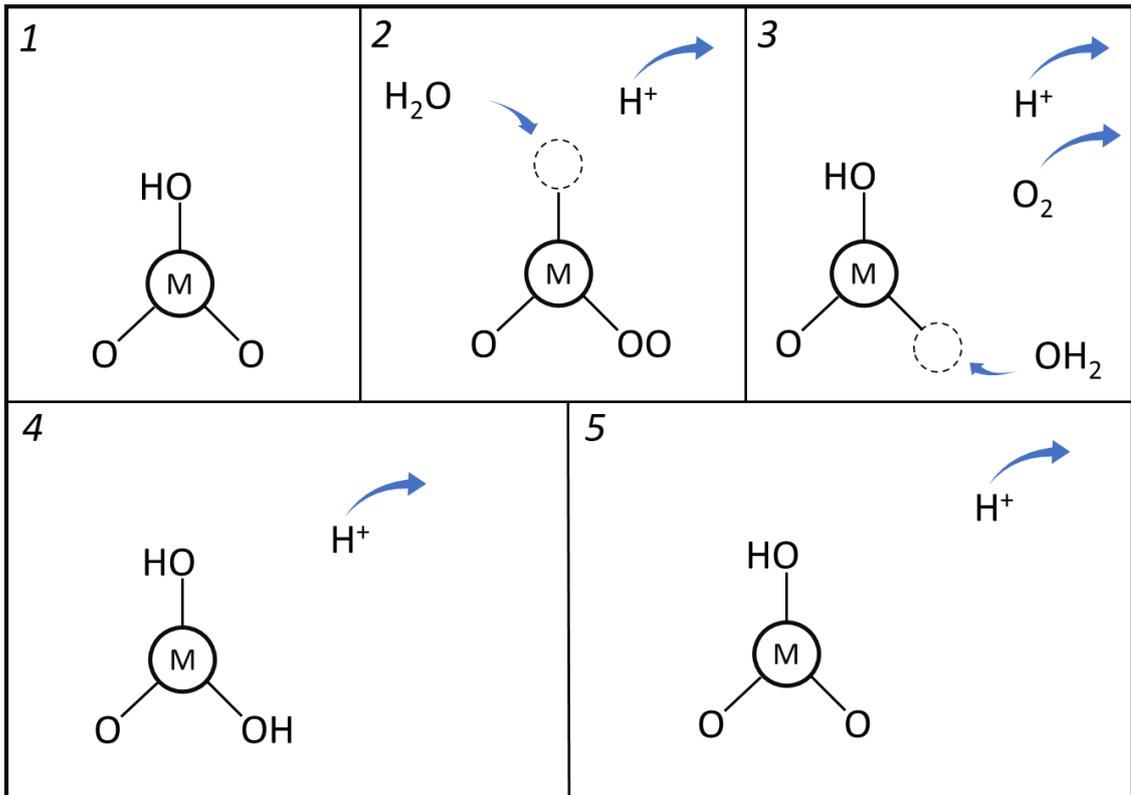
Figura 9. Interação H<sub>2</sub>O – Catalizador



Fonte: Adaptado de De Souza (2020)

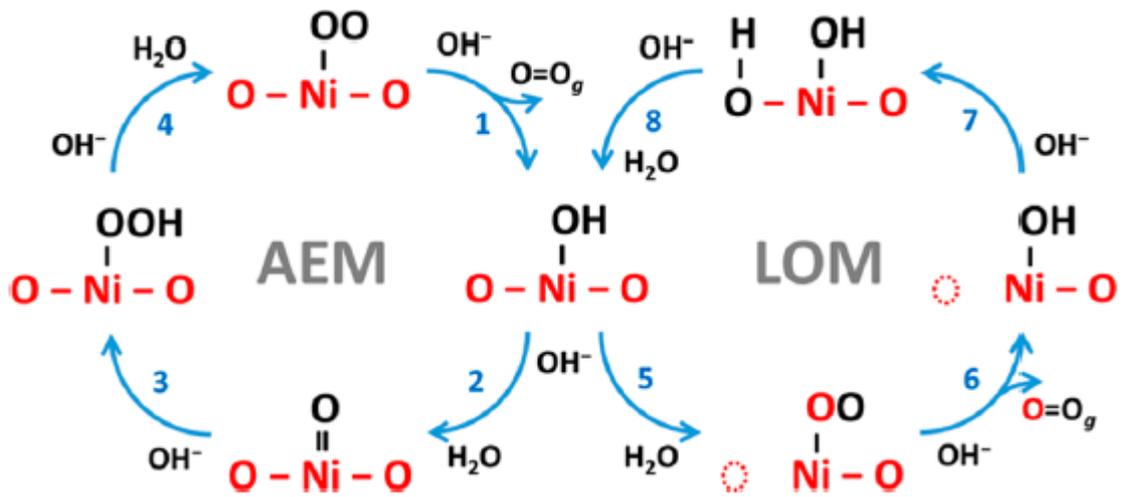
Além disso, de acordo com Yoo *et al.* (2018), outro mecanismo que ocorre paralelamente ao anterior é o LOM. Neste caso, o oxigênio presente na estrutura do catalizador – IrO<sub>2</sub> e RuO<sub>2</sub>, por exemplo – participa diretamente na reação de produção do oxigênio (OER), diferente do AEM, no qual apenas a base metálica possui participação (figura 10). Ademais, a competição entre os mecanismos (figura 11) influencia diretamente na produção de O<sub>2</sub> e íons H<sup>+</sup>, uma vez que estes apresentam valores de  $\Delta G$  (energia livre de Gibbs) dependendo da base catalítica utilizada. Na figura 12, por exemplo, Yoo *et al.* (2018) mostra que, para eletrocatalisadores a base de La (lantânio), existe uma preferência energética ao mecanismo LOM.

Figura 10. Mecanismo Mediado por Oxigênio da Rede (LOM)



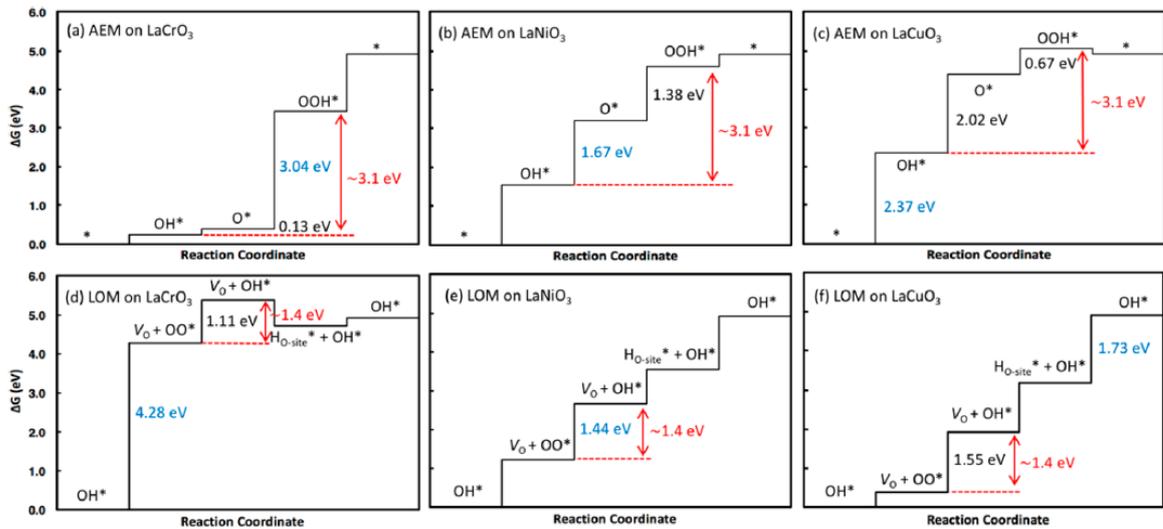
Fonte: Própria

Figura 11. AEM e LOM – Competição entre mecanismos



Fonte: Yoo et al. (2018)

Figura 12. Diagrama de energia livre de Gibbs para o AEM e LOM – Catalisadores baseados em Lantânio



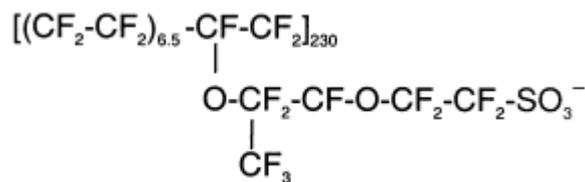
Fonte: Yoo et al. (2018)

Então, após o processo OER, o oxigênio gasoso formado é dissipado através do GDL, borbulhando para ser retirado do sistema como um dos produtos da eletrólise. Enquanto isso, o próton gerado é atraído para a superfície da membrana polimérica, a fim de ser encaminhado para o cátodo, para o processo de redução e formação de H<sub>2</sub>.

### 2.3.2 Difusão do Próton

Como visto anteriormente, o material do qual as membranas típicas são feitas é o PFSA (também conhecido pelo nome comercial Nafion®), sendo este um ionômero, que consiste num polímero com grupos iônicos/ionizáveis em sua composição (figura 13).

Figura 13. Estrutura molecular – Nafion® 117

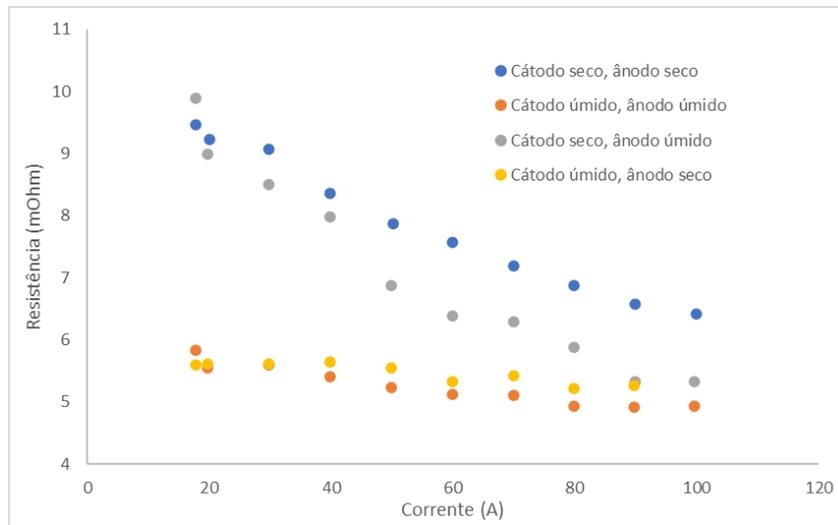


Fonte: Haubold et al. (2000)

Entretanto, como mencionado anteriormente, a membrana por si só não é um condutor ideal de prótons, desse modo, para que a condução ocorra de forma satisfatória, o material precisa ser hidratado. A figura 14, por exemplo, mostra os resultados do trabalho de Ciureanu (2004), mostrando a diferença entre a resistência

ao transporte de prótons em sistemas secos, parcialmente hidratados e totalmente hidratados.

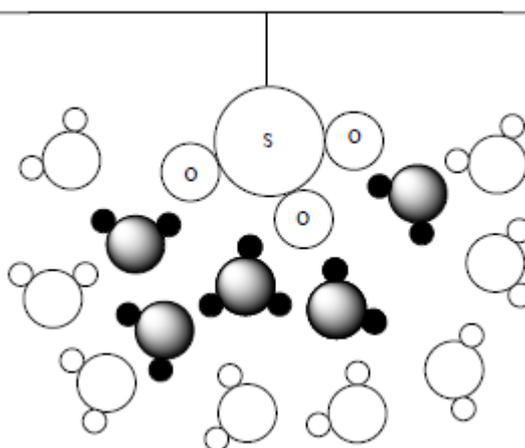
Figura 14. Resistência x Corrente – Dados de uma célula a combustível PEM (Nafion® 117)



Fonte: Adaptado de Ciureanu (2004)

Vale ressaltar também que o nível de hidratação da membrana é mensurado através do parâmetro  $\lambda_m$  (mol de  $H_2O$ /mol de  $SO_3^-$ ), também chamado de conteúdo de água na membrana. Em geral, esse parâmetro varia de 0 (membrana seca) até 22 (membrana totalmente hidratada) e, para além disso, a hidratação pode ser dividida em duas regiões distintas referentes aos poros: Superfície e *Bulk*, como pode ser visto na figura 15 (Choi, 2004).

Figura 15. Membrana hidratada – disposição das moléculas de  $H_2O$  em relação ao grupo ácido

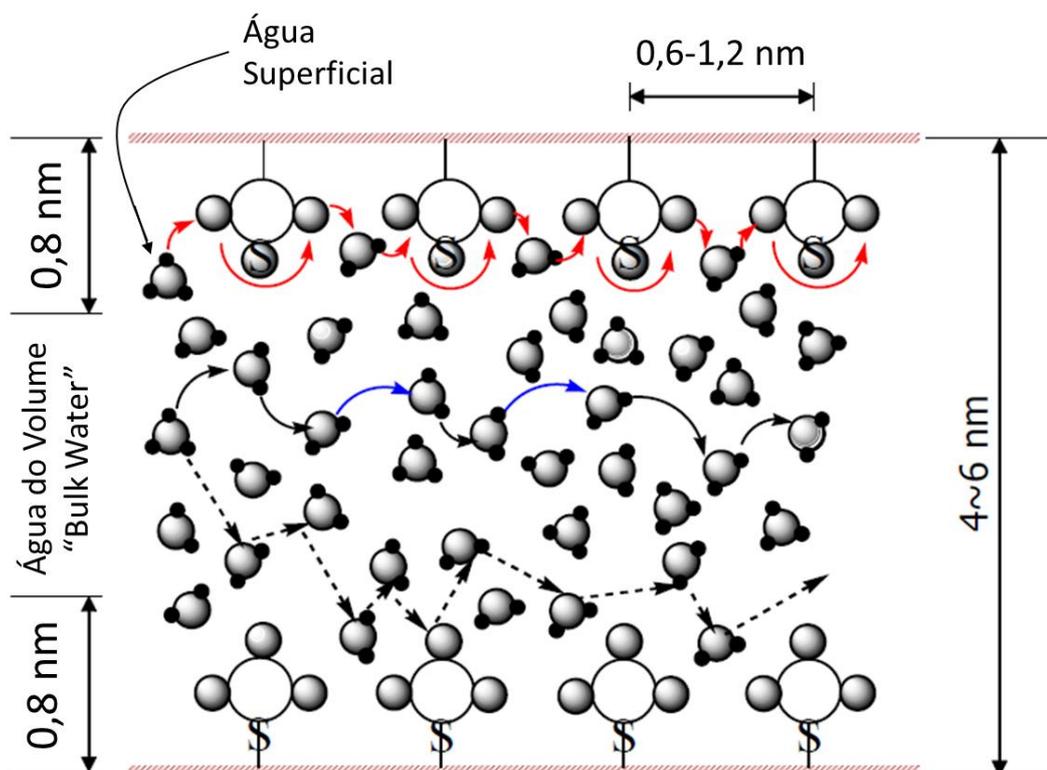


Fonte: Choi (2004)

Durante o processo de hidratação da membrana, a água é primeiramente alocada na camada superficial do poro, onde suas moléculas interagem quimicamente com os grupos  $\text{SO}_3^-$  - cada grupo ácido interage com 5 moléculas de água (moléculas de cor escura na figura 15). Com o aumento de hidratação, as moléculas de água passam a se alocar na camada mais interna do poro (*Bulk Water*), interagindo fisicamente com os grupos  $\text{SO}_3^-$  e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adjacentes (moléculas de cor clara na figura 15) (Choi, 2004).

Sendo assim, de acordo com autores como Sone *et al.* (1996), Choi (2004), Ochi *et al.* (2009) e Zhang e Edwards (2015), o processo difusivo do próton na membrana polimérica ocorre, basicamente, por meio de 3 mecanismos: Superficial, Grotthuss e Veicular/*En masse*.

Figura 16. Mecanismos de difusão do próton



Fonte: Adaptado de Choi (2004)

A figura 16 exemplifica os 3 tipos de mecanismos e onde estes ocorrem, em sua maioria. Os mecanismos Superficial, Veicular e Grotthuss estão representados pelas setas vermelhas, pretas tracejadas e pretas/azuis contínuas, respectivamente.

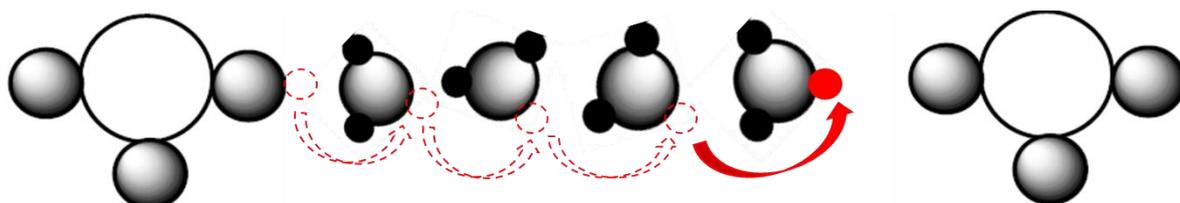
### 2.3.2.1 Mecanismo Superficial

Este mecanismo de difusão trata de saltos dados pelo próton através de uma série de sítios ácidos presentes na superfície do ionômero (região com baixa atividade

de água). Entretanto, esses saltos não são favorecidos e não ocorrem diretamente entre os grupos  $\text{SO}_3^-$ , devido, principalmente, a grande distância entre eles.

Sendo assim, para que ocorra o transporte de  $\text{H}^+$  por esse mecanismo (assim como nos outros), é preciso que a membrana esteja hidratada e, desse modo, a difusão protônica entre os grupos sulfonas ocorre por intermédio das moléculas d'água (figura 17) (Choi, 2004).

Figura 17. Mecanismos superficial de difusão do próton



Fonte: Própria

Além disso, é importante ressaltar que, para que esse processo difusivo ocorra, o próton deve possuir energia suficiente para superar a energia de ativação resultante da atração eletrostática entre o  $\text{SO}_3^-$  e o  $\text{H}_3\text{O}^+$ , sendo este o passo determinante – RDS (Rate Determining Step) – do processo, uma vez que os passos subsequentes – saltos protônicos entre as moléculas de água – ocorrem rapidamente (Choi, 2004).

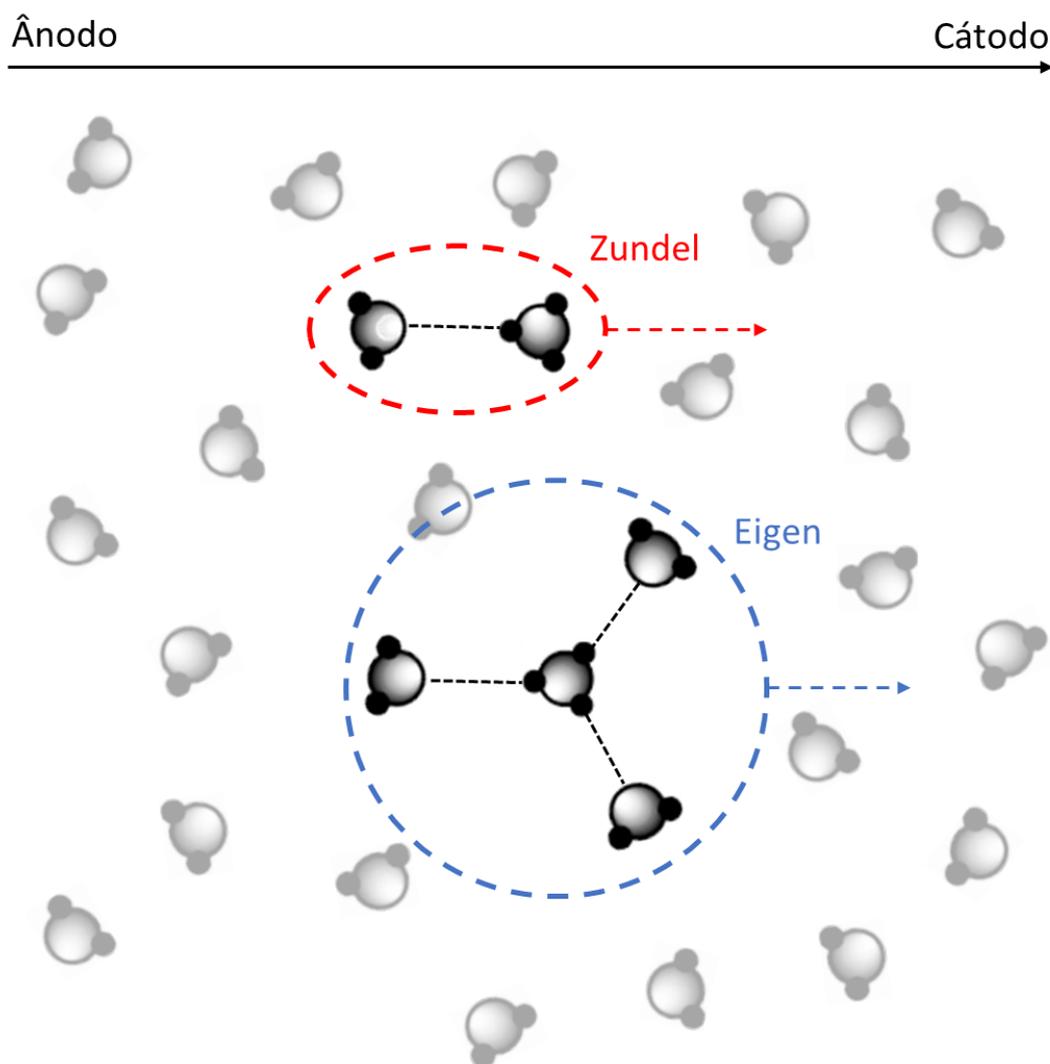
Ou seja, a barreira energética de ativação para o primeiro salto do  $\text{H}^+$  - que ocorre entre o íon hidrônio e a molécula de água adjacente - é igual a diferença entre a energia coulombiana entre o  $\text{SO}_3^-$  e o  $\text{H}_3\text{O}^+$  e a energia coulombiana entre o  $\text{SO}_3^-$  e o novo  $\text{H}_3\text{O}^+$ , formado após o salto (Choi, 2004).

### 2.3.2.2 Mecanismo Veicular/En masse

Mais ao centro do poro, onde as moléculas de água encontram-se livres e em equilíbrio físico com o sistema, o transporte protônico ocorre mais favoravelmente. Entretanto, segundo Paddison *et al.* (2003), nessa região de *bulk water* existe uma diferença na velocidade de difusão do próton em regiões mais próximas e mais distantes da água superficial. De acordo com o autor, nas regiões mais externas – próximas à água superficial, cerca de 1,2 nm de distância da superfície do poro – o transporte de prótons é relativamente mais lento, sendo assim, o mecanismo considerado nessa região é o Veicular/En masse.

Neste mecanismo em questão, o próton é transportado, convencionalmente através da água, pelos íons formados a partir da hidratação do hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), íons esses chamados de Zundel e Eigen ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$  e  $\text{H}_9\text{O}_2^+$ , respectivamente). A figura 18 ilustra como ocorre a migração *en masse* do próton. (Paddison *et al.*, 2003 e Choi, 2004).

Figura 18. Mecanismo Veicular/En masse – Esquema simplificado



Fonte: Própria

### 2.3.2.3 Mecanismo Grotthuss

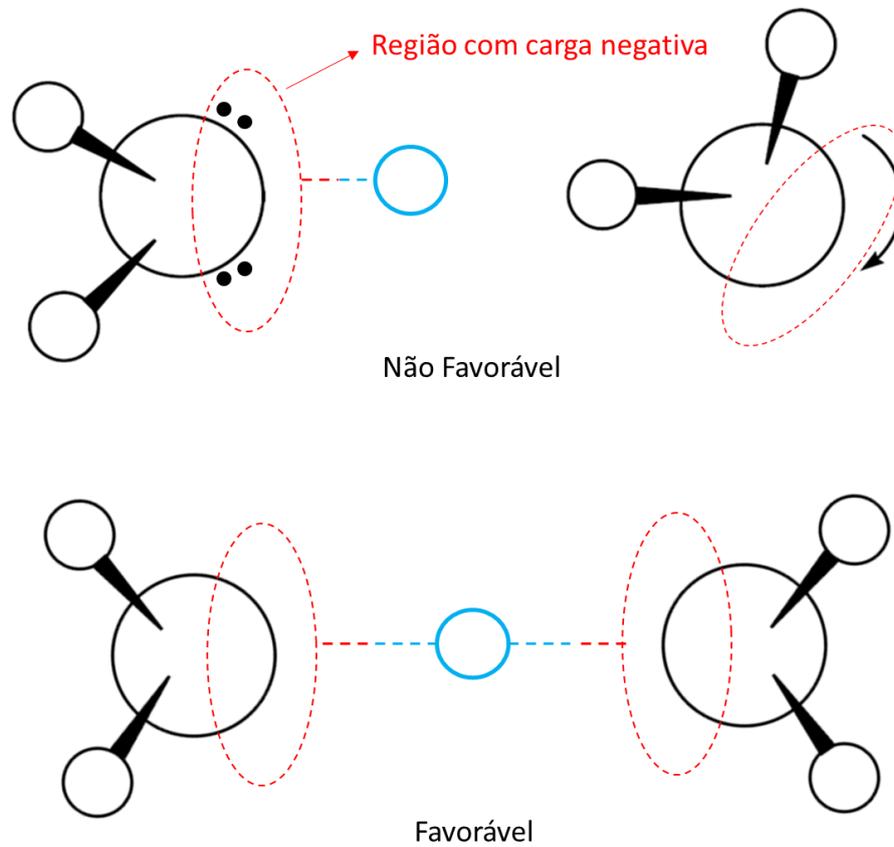
Ainda de acordo com Paddison *et al.* (2003), na região mais interna do *bulk water*, a difusão protônica ocorre mais rapidamente, sendo identificado que o principal mecanismo de transporte ocorrente nessa região é o mecanismo de Grotthuss.

O mecanismo de Grotthuss consiste, basicamente, no salto do  $H^+$  através das moléculas de água. Para que esse salto ocorra, as moléculas precisam estar favoravelmente arranjadas, de modo que a região com carga negativa da molécula de  $H_2O$  receptora interaja com o próton associado ao par eletrônico da molécula de  $H_2O$  carreadora ( $H_2O-H^+$ ).

Sendo assim, caso a molécula de água receptora não esteja favoravelmente posicionada, esta passa por um processo de rotação até que o sistema esteja apto

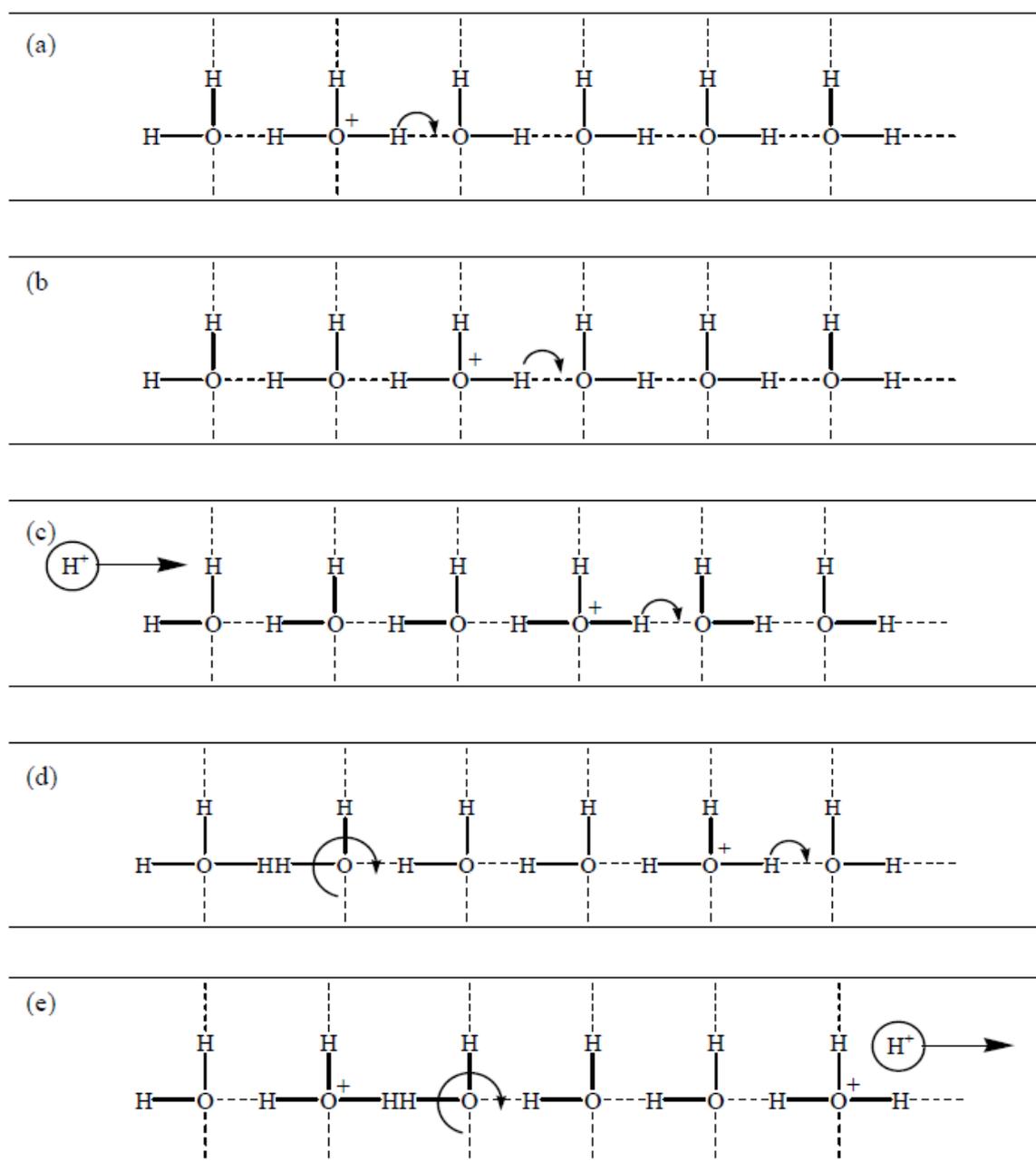
para o transporte protônico. As figuras 19 e 20 mostram as conformidades favorável e não favorável e um exemplo do mecanismo, respectivamente.

Figura 19. Esquema representativo das possíveis configurações: Favorável e Não Favorável



Fonte: Adaptado de Choi (2004)

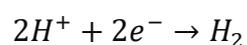
Figura 20. Esquema representativo – Mecanismo de Grotthuss



Fonte: Choi (2004)

### 2.3.3 Cátodo

Após atravessar a membrana polimérica, o próton finalmente alcança a camada catalítica catódica, onde será reduzido à  $H_2$  gasoso (Eq. 6.1).



Eq. 6.1

Entretanto, assim como o OER, a reação de evolução do hidrogênio (HER – Hydrogen Evolution Reaction) não ocorre de forma direta. De acordo com autores

como Wang *et al.* (2021), na presença de catalisadores a base de metais nobres – tais como Pt e Pd – a produção de H<sub>2</sub> é dada por dois possíveis mecanismos: Volmer – Heyrovsky e/ou Volmer – Tafel.

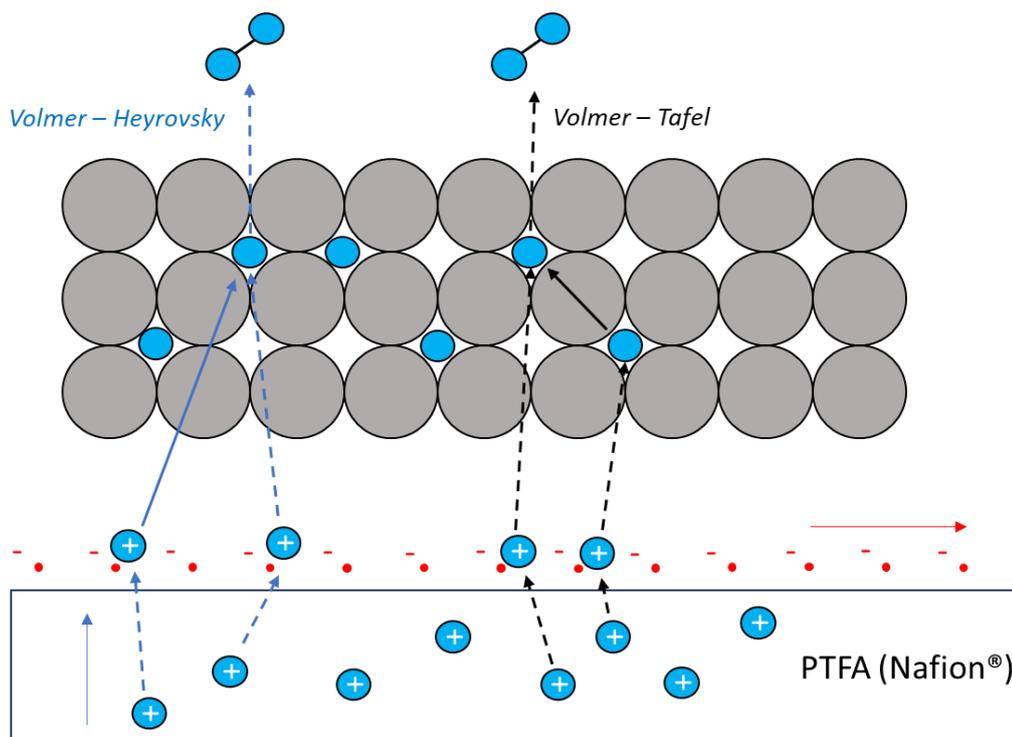
Como os nomes sugerem, ambos mecanismos são iniciados com o mesmo passo, a reação de Volmer, no qual o H<sup>+</sup> oriundo da membrana polimérica é reduzido, em um primeiro momento, pela corrente elétrica e adsorvido na camada catalítica metálica (Eq. 6.2).



Em seguida, duas rotas podem ser seguidas. A primeira é a reação de Heyrovsky (Eq. 7), na qual outro próton é reduzido pela corrente elétrica, entretanto, ao invés de ser adsorvido na base metálica, este reage com o H<sub>ad</sub> para formar uma molécula de H<sub>2</sub> gasoso. A segunda é a reação de Tafel, onde a formação do hidrogênio molecular ocorre a partir da reação entre dois hidrogênios atômicos já adsorvidos no catalisador (Eq. 8). A figura 21 exemplifica as duas rotas catalíticas explicadas (Wang *et al.*, 2021).



Figura 21. Mecanismos catalíticos para formação de  $H_2$ : Volmer – Heyrovsky e Volmer – Tafel.



Fonte: Própria

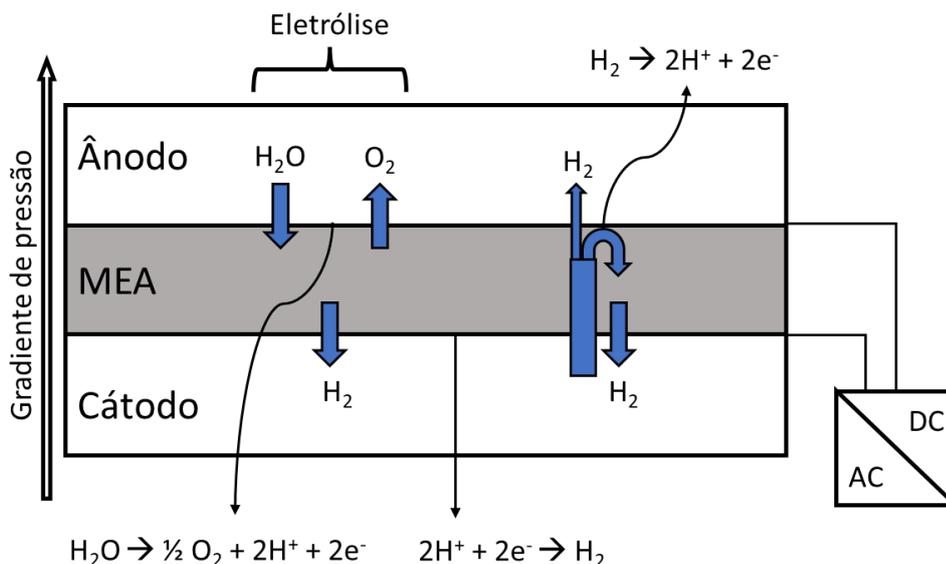
Por fim, ao ser formado, o hidrogênio molecular gasoso é encaminhado para o GDL catódico, onde é difundido e, em seguida, retirado como produto principal do processo de eletrólise (Nie *et al.*, 2008 e Mo *et al.*, 2016).

#### 2.3.4 Gas Crossover

Outro fenômeno importante de ser citado para eletrolisadores PEM, principalmente para equipamentos que atuam sob altas pressões de cátodo, é o tão chamado *Gas Crossover* ou, simplesmente, *Crossover*.

Tendo em vista que, dentre as rotas tecnológicas para armazenamento de hidrogênio, boa parte contempla alguma etapa de pressurização do gás, muitas vezes torna-se energeticamente viável eletrolisadores que atuem a altas pressões de cátodo, produzindo o  $H_2$  já pressurizado. No entanto, é comum observar, nesse tipo de equipamento, a ocorrência do fenômeno de *Crossover*, exemplificado na figura 22.

Figura 22. Esquema simplificado – Fenômeno de Crossover



Fonte: Adaptado de Kim et al. (2013)

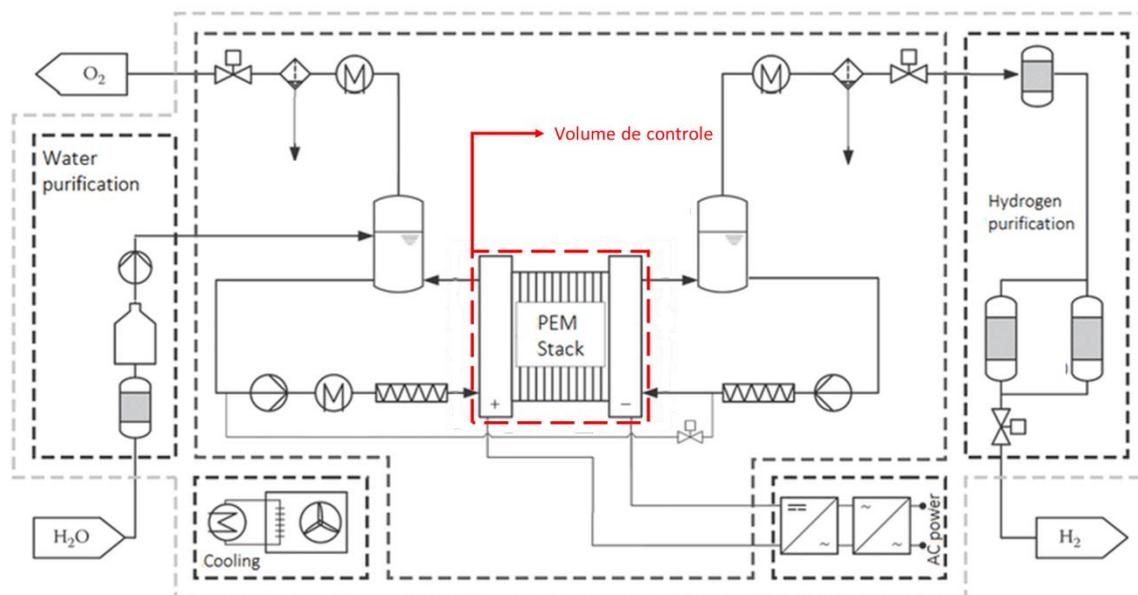
Como pode ser visto, Kim *et al.* (2013) descrevem que, devido à diferença de pressão entre o cátodo e o ânodo, um gradiente de pressão em direção ao canal anódico é formado, fazendo com que uma pequena fração do H<sub>2</sub> produzido permeie de volta pela membrana em direção ao cátodo. Algumas dessas moléculas são decompostas em elétrons e prótons – que se movem de volta para o cátodo – e o restante borbulha no ânodo junto ao oxigênio, saindo junto à corrente de saída anódica como impureza.

Ou seja, devido à perda de parte do produto de interesse final, apesar de apresentar algumas vantagens, PEMWEs a altas pressões consomem, de acordo com Santarelli *et al.* (2009), cerca de 10% a mais de energia para produzir a mesma quantidade de H<sub>2</sub> que um eletrolisador PEM que atua a pressões relativamente baixas.

## 2.4 Modelagem Matemática – PEM

Nesta seção serão abordadas, de forma detalhada, as diversas estratégias de modelagem matemática aplicadas aos eletrolisadores PEM por diversos autores. Serão apresentadas descrições matemáticas dos fenômenos previamente mencionados, com exceção da distribuição de água e difusão de gases (O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) que ocorrem nas placas bipolares e nos GDLs. Estes últimos fenômenos, não serão contemplados neste trabalho. O intuito desta seção é proporcionar um entendimento abrangente das demais interações que afetam o desempenho e a eficiência dos eletrolisadores PEM, possibilitando uma compreensão aprofundada de suas características fundamentais e comportamento operacional. A figura 23 ilustra o volume de controle abordado na modelagem.

Figura 23. Volume de controle da modelagem matemática



Fonte: Adaptado de Kezibri (2018)

## 2.4.1 Voltagem

De modo geral, o modelo base de todo o processo de eletrólise – incluindo de outras tecnologias, além da PEM – é o de voltagem, que trata a voltagem necessária para o processo de produção de hidrogênio em função, principalmente, da densidade de corrente aplicada. Para isso, o modelo leva em consideração, além da tensão teórica/ideal para o processo de eletrólise, algumas perdas inerentes ao processo em decorrência das reações nos eletrodos, processos difusivos e resistência ôhmica (Eq. 9) (Falcão e Pinto, 2020).

$$V_{stack} = n_{cell}(U_{cell} + \eta_{act,c} + \eta_{act,A} + \eta_{diff} + \eta_{ohm}) \quad Eq. 9$$

Sendo  $V_{stack}$  a tensão resultante do eletrolisador,  $n_{cell}$  o número de células,  $U_{cell}$  a tensão de circuito aberto e  $\eta_{act,c}$ ,  $\eta_{act,A}$ ,  $\eta_{diff}$  e  $\eta_{ohm}$ , respectivamente, os sobrepotenciais de ativação no cátodo, ânodo e os sobrepotenciais de difusão e ôhmico.

Entretanto, apesar de essa ser a forma base e completa do modelo de voltagem, alguns autores utilizam-se de formas modificadas dessa equação. Autores como Barbir (2003), Görgün (2005), Agbli *et al.* (2010), García-Valverde *et al.* (2011) e Kim *et al.* (2013), por exemplo, consideram que, para eletrolisadores que atuam a densidades de corrente moderadas ( $\cong 1,6 \text{ A/cm}^2$ ), o sobrepotencial de difusão pode ser negligenciado, devido à sua baixa influência na tensão resultante do processo. Neste mesmo raciocínio, também devido ao irrisório impacto na tensão resultante, autores como Choi (2004) e García-Valverde *et al.* (2011) simplificam ainda mais o modelo de voltagem negligenciando também o sobrepotencial de ativação no cátodo.

Paralelamente, alguns trabalhos fazem uso de modelos empíricos para realizar o cálculo da tensão da *stack* em alternativa ao modelo apresentado na Eq. 9. Atlam e Kolhe (2011) e Sossan *et al.* (2014), por exemplo, trazem as Eqs. 10 e 11 como possíveis modelos empíricos de voltagem em função apenas da corrente de operação.

$$V_{stack} = 0,326I + 1,476 \quad \text{Eq. 10}$$

$$V_{stack} = 33,1 - (43,0 * 10^{-3})I \quad \text{Eq. 11}$$

Ademais, além das modificações e considerações feitas acerca do modelo de voltagem como um todo, vale ressaltar também que diferentes abordagens referentes aos cálculos dos demais parâmetros –  $U_{cell}$ ,  $\eta_{act,C}$ ,  $\eta_{act,A}$ ,  $\eta_{diff}$  e  $\eta_{ohm}$  – são apresentadas na literatura.

#### 2.4.1.1 Tensão de Circuito Aberto ( $U_{cell}$ )

A tensão/voltagem de circuito aberto (também chamada de potencial reversível ou força eletromotriz), por definição, é a diferença de potencial entre os eletrodos quando não há corrente elétrica fluindo na célula eletrolítica (Coutanceau *et al.* 2018).

Matematicamente, esse parâmetro pode ser definido de algumas formas diferentes. Agbli *et al.* (2010), García-Valverde *et al.* (2011) e Kaya e Demir (2017), por exemplo, apresentam uma equação empírica em função da temperatura para o cálculo do  $U_{cell}$  (Eq. 12).

$$U_{cell} = 1,5184 - 1,5421 * 10^{-3}T + 9,523 * 10^{-5}T \ln(T) + 9,84 * 10^{-8} T^2 \quad \text{Eq. 12}$$

Outras referências como Choi (2004), Harrison *et al.* (2006) e Afshari (2020) fazem uso de outro modelo empírico (Eq. 13), desta vez em função tanto da temperatura quanto das pressões parciais do  $H_2$ ,  $O_2$  e  $H_2O$ . Biaku *et al.* (2008) e Toghyani *et al.* (2018) simplificam ainda mais o modelo empírico apresentados pelos autores em questão, considerando pressões parciais unitárias, tornando nulo o terceiro termo da Eq. 13.

$$U_{cell} = 1,23 - 0,00085 (T - 298) + 0,0000438 T \ln\left(\frac{P_{H_2}^{cat} P_{O_2}^{an0,5}}{P_{H_2O}}\right) \quad \text{Eq. 13}$$

Entretanto, diversos autores, tais como Agbli *et al.* (2010), Aouali *et al.* (2016) e Coutanceau *et al.* (2018), optam também por uma representação matemática mais fenomenológica. Tais modelos tomam como base a equação de Nernst, como pode ser visto na Eq. 14.

$$U_{cell} = U_{cell}^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2}^{cat} P_{O_2}^{an0,5}}{P_{H_2O}}\right) \quad \text{Eq. 14}$$

Sendo o potencial reversível padrão ( $U_{cell}^0$ ) – ou seja, o  $U_{cell}$  em condições padrões de temperatura e pressão ( $T_{ref} = 298,15\text{ K}$  e  $P = 1\text{ bar}$ ) – calculado a partir dos parâmetros termodinâmicos de variação de entalpia e entropia –  $\Delta H = 285,8\text{ kJ/mol}$  e  $\Delta S = 0,163\text{ kJ/mol.K}$ , respectivamente (Eqs. 15 e 16).

$$U_{cell}^0 = \frac{\Delta G^0}{nF} \quad \text{Eq. 15}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T_{ref}\Delta S^0 \quad \text{Eq. 16}$$

Além disso, o cálculo da voltagem de circuito aberto pode ser realizado diretamente pela Eq. 15, sendo  $n$  o número de elétrons transferidos e  $F$  o número de Faraday. Desse modo, Agbli *et al.* (2010), Atlam e Kolhe, Aouali *et al.* (2016) e Coutanceau *et al.* (2018) apresentam as Eqs. 17 e 18 para calcular o parâmetro em questão, trazendo também o conceito de potencial/voltagem termoneutra ( $U_{therm}$ ).

$$U_{cell} = \frac{\Delta G}{nF} = U_{therm} + \frac{T\Delta S}{nF} \quad \text{Eq. 17}$$

$$U_{therm} = \frac{\Delta H}{nF} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde o  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $T\Delta S$  representam, respectivamente, a energia total, a energia elétrica mínima e o calor necessários para que ocorra a quebra de uma molécula de água. Entretanto, nesses casos faz-se necessário também o cálculo do  $\Delta H$  e  $\Delta S$  para diferentes condições de temperatura. O trabalho de Aouli *et al.* (2016) apresenta modelos empíricos para determinar esses parâmetros (Eqs. 19 – 21). Os parâmetros representados pelas letras maiúsculas de  $A$  a  $H$  podem ser encontrados no banco de dados *NIST (National Institute of Standards and Technology)*

$$\Delta H_{H_2O,H_2,O_2} = A'T + B'\frac{t^2}{2} + C'\frac{t^3}{3} + D'\frac{t^4}{4} - \frac{E'}{t} + F' - H' \quad \text{Eq. 19}$$

$$\Delta S_{H_2O,H_2,O_2} = A'' \ln(t) + B''t + C''\frac{t^2}{2} + D''\frac{t^3}{3} - \frac{E''}{2t^2} + G'' \quad \text{Eq. 20}$$

$$t = \frac{T(K)}{10^3} \quad \text{Eq. 21}$$

Ademais, a fim de considerar também o fenômeno de *crossover* que ocorre em eletrolisadores de alta pressão, Kim *et al.* (2013) acrescenta na Eq. 17 o termo ' $1 - \kappa$ ' (Eq. 22), sendo  $\kappa$  definido de acordo com a Eq. 23.

$$U_{cell} = (1 - \kappa) \frac{\Delta G}{nF} \quad \text{Eq. 22}$$

$$\kappa = \frac{\gamma_a \dot{n}_{H,per}}{\dot{n}_H + \gamma_a \dot{n}_{H,per}} \quad \text{Eq. 23}$$

Sendo o  $\dot{n}_H$  a taxa molar de hidrogênio molecular produzido,  $\dot{n}_{H,per}$  a taxa molar de hidrogênio que retorna e  $\gamma_a$  a fração de  $H_2$  retornado que é decomposto novamente em prótons e elétrons.

#### 2.4.1.2 Sobrepotenciais de Ativação

Também chamados de sobrepotenciais dos eletrodos, são referentes à ativação das semirreações que ocorrem no ânodo e no cátodo a partir de uma corrente fluindo pela célula eletrolítica. Em outras palavras, é o potencial que as reações eletroquímicas têm que superar para que haja a efetiva conversão dos reagentes em produtos (Agbli *et al.*, 2010 e Aouli *et al.*, 2016).

A maior parte dos trabalhos disponíveis na literatura definem o sobrepotencial de ativação a partir da equação de Butler-Volmer (ou equação de Erdey-Grúz-Volmer).

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{\alpha_a z F}{RT}(E - E_{eq})} - e^{-\frac{\alpha_c z F}{RT}(E - E_{eq})} \right] \quad \text{Eq. 24}$$

A Eq. 24 corresponde ao modelo completo de Butler-Volmer, sendo  $i$  a densidade de corrente de operação,  $\alpha_a$  e  $\alpha_c$  os coeficientes de transferência efetiva do ânodo e cátodo, respectivamente,  $E$  o potencial do eletrodo,  $E_{eq}$  o potencial do equilíbrio e  $i_0$  a densidade de corrente de troca que, por sua vez, pode ser calculada pela Eq. 25.

$$i_0 = i_{0,ref} e^{\frac{-E_{exc}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad \text{Eq. 25}$$

Todavia, a fim de estabelecer uma relação direta entre a densidade de corrente de operação ( $i$ ) e o sobrepotencial de ativação ( $\eta_{act}$ ) associado à reação eletroquímica, a Eq. 24 é unida à Eq. 26, resultando na Eq. 27, amplamente utilizada por diversas referências (García-Valverde *et al.*, 2011, Coutanceau *et al.*, 2018 e Choi, 2004).

$$E - E_{eq} = \eta_{act} \quad \text{Eq. 26}$$

$$i = i_0 \left[ e^{\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta_{act,a}} - e^{-\frac{\alpha_c z F}{RT} \eta_{act,c}} \right] \quad \text{Eq. 27}$$

Assim, como bem explicado por Coutanceau *et al.* (2018) e García-Valverde *et al.* (2011), a Eq. 27 pode ser facilmente simplificada a fim de evidenciar os sobrepotenciais de ativação, tanto para o ânodo (Eq. 28) quanto para o cátodo (Eq. 29).

$$\eta_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_a zF} \ln \left( \frac{i_a}{i_{0,a}} \right) \quad Eq. 28$$

$$\eta_{act,c} = -\frac{RT}{\alpha_c zF} \ln \left( \frac{i_c}{i_{0,c}} \right) \quad Eq. 29$$

Outras referências como Choi (2004), Dale *et al.* (2008), Agbli *et al.* (2010), Aouli *et al.* (2016) e Yigit e Selamet (2016) desenvolvem a equação de Butler-Volmer de forma diferente, definindo os sobrepotenciais de ativação de acordo com as Eq. 30 e 31.

$$\eta_{act,a} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left( \frac{i_a}{2i_{0,a}} \right) \quad Eq. 30$$

$$\eta_{act,c} = -\frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left( \frac{i_c}{2i_{0,c}} \right) \quad Eq. 31$$

Ademais, o trabalho publicado por Onda *et al.* (2014) traz uma alternativa para o cálculo das perdas referentes às semirreações. Neste caso, dados do sobrepotencial de ativação da célula ( $\eta$ ) numa faixa de temperatura de 303 K – 353 K foram utilizados para definir um modelo empírico em função da densidade de corrente ( $i$ ) e temperatura de operação ( $T$ ) (Eq. 32).

$$\eta = \eta_{act,a} + |\eta_{act,c}| \cong 0,08i * (-0,03T + 11,6) + 0,31 \quad Eq. 32$$

### 2.4.1.3 Sobrepotencial de Difusão

De acordo com autores como Lebbal e Lecœuche (2009) e Falcão e Pinto (2020), o sobrepotencial de difusão – também chamado de sobrepotencial de transporte de massa ou propagação gasosa – pode ser definido como a perda relativa à concentração de bolhas próximas aos eletrodos. Esse fenômeno ocorre principalmente em eletrolisadores que operam a altas densidades de corrente ( $> 1,6 \text{ A/cm}^2$ ), uma vez que o aumento da concentração de bolhas ( $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ ) na região dos eletrodos pode dificultar a interação efetiva do reagente com os sítios reativos, retardando a cinética da reação (Marangio *et al.*, 2008).

Marangio *et al.* (2008), Agbli *et al.* (2010), Kim *et al.* (2013), Han *et al.* (2015) e Aouli *et al.* (2016) trazem a descrição matemática desse fenômeno deduzida a partir da equação de Nernst (Eqs. 33 – 35).

$$\eta_{diff} = U_{cell}^0 - U_{cell_0}^0 \quad Eq. 33$$

$$U_{cell}^0 - U_{cell_0}^0 = \left( U_{cell}^0 + \frac{RT}{zF} \ln(C) \right) - \left( U_{cell}^0 + \frac{RT}{zF} \ln(C_0) \right) \quad Eq. 34$$

$$\left( U_{cell}^0 + \frac{RT}{zF} \ln(C) \right) - \left( U_{cell}^0 + \frac{RT}{zF} \ln(C_0) \right) = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad Eq. 35$$

A partir dessa dedução, o modelo pode ser aplicado tanto para o ânodo quanto para o cátodo, dando origem às *Eqs. 36 e 37*.

$$\eta_{diff,a} = \frac{RT_a}{zF} \ln\left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2,0}}\right) \quad Eq. 36$$

$$\eta_{diff,c} = \frac{RT_c}{zF} \ln\left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2,0}}\right) \quad Eq. 37$$

Em paralelo, outras referências trazem uma abordagem sobrepotencial de difusão em função do parâmetro (densidade de corrente limitante). Saeed e Warkozek (2015) e Mohamed *et al.* (2016) trazem o modelo representado na *Eq. 38*, enquanto García-Valverde *et al.* (2011) – considerando que as perdas catódicas são desprezíveis – traz uma versão mais simplificada, unindo o cálculo do sobrepotencial de ativação e de difusão no ânodo (*Eq. 39*).

$$\eta_{diff,a} = -\frac{RT_a}{zF} \ln\left(1 - \frac{i_a}{i_{lim}}\right) \quad Eq. 38$$

$$\eta_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_a zF} \ln\left(\frac{\frac{i_a}{i_{0,a}}}{1 - \frac{i_a}{i_{lim}}}\right) \quad Eq. 39$$

#### 2.4.1.4 Sobrepotencial Ôhmico

Por definição, o sobrepotencial ôhmico se refere às perdas relacionadas à resistência de transferência de carga em diversas instâncias do eletrolisador – placas bipolares, eletrodos, coletores de corrente e membrana, matematicamente representado pela *Eq. 40* (Marangio *et al.*, 2008).

$$\eta_{ohm} = R_{cell} * i = (R_{eq,a} + R_{mem} + R_{eq,c}) \quad Eq. 40$$

Todavia, as perdas mais acentuadas por meio desse fenômeno ocorrem na membrana polimérica, referente à sua resistência à difusão dos prótons (H<sup>+</sup>), do ânodo para o cátodo. Sendo assim, os valores de  $R_{eq,a}$  e  $R_{eq,c}$  podem ser negligenciados, chegando a *Eq. 41* (García-Valverde *et al.*, 2011).

$$\eta_{ohm} = R_{mem} * i \quad Eq. 41$$

Desse modo, o sobrepotencial ôhmico é definido em função da densidade de corrente e da resistência referente à membrana que, por sua vez, pode ser matematicamente definida como a razão entre a espessura da membrana ( $t_m$ ) e sua

condutividade protônica ( $\sigma_{H^+}$ ) – Eq. 42 (Görgün, 2005, Marangio *et al.*, 2008, Agbli *et al.*, 2010, García-Valverde *et al.*, 2011, Kim *et al.*, 2013, Yigit e Selamet, 2016 e Aouli *et al.*, 2016).

$$R_{mem} = \frac{t_m}{\sigma_{H^+}} \quad \text{Eq. 42}$$

Sendo assim, nota-se que o parâmetro chave para o cálculo deste sobrepotencial é a condutividade, uma vez que os valores de densidade de corrente e espessura da membrana serão constantes, atribuídas de acordo com as condições operacionais e configuração do eletrolisador PEM. A condutividade, por sua vez, de acordo com a presente literatura, pode ser calculada a partir de dois modelos distintos, um proposto pelos autores Springer *et al.* (1991) e outro por Choi (2004).

O modelo de Springer *et al.* (1991) define a condutividade do próton na membrana polimérica em função de dois parâmetros: temperatura ( $T$ ) e conteúdo de água na membrana ( $\lambda_m$ ). Sendo assim, baseado na equação de Arrhenius e em dados experimentais numa faixa operacional de 303 K – 353 K, o autor descreve matematicamente a condutividade por meio da Eq. 43.

$$\sigma_{H^+} = \sigma_{303K} * e^{\left[1268\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right]} \quad \text{Eq. 43}$$

Sendo  $\sigma_{303K}$  resultado de uma regressão linear da condutividade, a uma  $T_{ref}$  de 303 K, em função do conteúdo de água na membrana (Eq. 44). Por fim, unindo as Eqs. 43 e 44, obtém-se o modelo semi-empírico de Springer (Eq. 45).

$$\sigma_{303K} = (0,00514 \lambda_m - 0,00326) \quad \text{Eq. 44}$$

$$\sigma_{H^+} = (0,00514 \lambda_m - 0,00326) * e^{\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]} \quad \text{Eq. 45}$$

Diversos autores, tais como Görgün (2005), Marangio *et al.* (2008), García-Valverde *et al.* (2011) e Kim *et al.* (2013) utilizam o modelo proposto para o cálculo do sobrepotencial ôhmico em seus respectivos trabalhos.

Choi (2004), entretanto, traz uma abordagem mais fenomenológica ao seu modelo, levando em consideração cada um dos mecanismos de transporte protônico citados na seção 2.3.2 (Superficial -  $\Sigma$ , Grotthuss -  $G$  - e Veicular -  $E$ ).

$$\sigma_{H^+} = \sigma_{H^+}^{\Sigma} + \sigma_{H^+}^G + \sigma_{H^+}^E \quad \text{Eq. 46}$$

Ou seja, como visto na Eq. 46, este modelo fenomenológico descreve que a condutividade protônica na membrana resulta do somatório das condutividades por cada mecanismo específico.

O autor define o cálculo das condutividades específicas a partir da equação de Nernst-Einstein, em função da temperatura, concentração de prótons e do coeficiente de difusão (Eq. 47) (Bernardi e Verbrugge, 1991; Prentice, 2003).

$$\sigma_{H^+}^{\alpha} = \frac{F^2}{RT} D_{H^+}^{\alpha} C_{H^+}^{\alpha} \quad \text{Eq. 47}$$

Substituindo a Eq. 47 para cada mecanismo apresentado na Eq. 46, é possível alcançar a Eq. 48.

$$\sigma_{H^+} = \frac{F^2}{RT} (D_{H^+}^{\Sigma} C_{H^+}^{\Sigma} + D_{H^+}^G C_{H^+} + D_{H^+}^E C_{H^+}) \quad \text{Eq. 48}$$

Além disso, para o coeficiente de difusão veicular ( $D_{H^+}^E$ ) é considerada a Eq. 49, relacionando este parâmetro com o coeficiente de difusão de Stefan-Maxwell ( $D_{H^+}^W$ ) – dos prótons em  $H_2O$  – e a taxa do coeficiente de difusão ( $\delta_C$ ) – sendo este calculado a partir da Eq. 50.

$$D_{H^+}^E \cong \frac{D_{H^+}^W}{1 + \delta_C} \quad \text{Eq. 49}$$

$$\delta_C = \frac{\sqrt{2}}{\lambda_m} (r)^{2/3} \quad \text{Eq. 50}$$

Ademais, a fim de levar em consideração a tortuosidade dos poros, Choi (2004) adiciona à Eq. 48 o termo  $\varepsilon_m/\tau$ . Desse modo, aplicando também as Eqs. 49 e 50 na Eq. 48, pode ser alcançada a representação matemática da condutividade protônica explicitada na Eq. 51.

$$\sigma_{H^+} = \frac{\varepsilon_m}{\tau} \left[ \frac{F^2}{RT} \left( D_{H^+}^{\Sigma} C_{H^+}^{\Sigma} + D_{H^+}^G C_{H^+} + \frac{D_{H^+}^W}{1 + \delta_C} C_{H^+} \right) \right] \quad \text{Eq. 51}$$

Sendo.

$$\varepsilon_m = \frac{\lambda_m \left( 1/EW_m + w_{SA/M}/MW_{SA} \right)}{\lambda_m \left( 1/EW_m + w_{SA/M}/MW_{SA} \right) + r/EW_m + w_{SA/M} r_{SA/W}/MW_{SA}} \quad \text{Eq. 52}$$

Tendo em vista que os valores de  $F$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $\tau$ ,  $r$ ,  $EW_m$ ,  $MW_{SA}$ ,  $w_{SA/M}$ ,  $r_{SA/W}$  e  $\lambda_m$  serão constantes em relação às condições operacionais e características do equipamento, faz-se necessário apenas o cálculo do coeficiente de difusão e da concentração de prótons.

Para os três mecanismos anteriormente explicados, Choi (2004) faz uso da equação de Einstein-Smoluchowski (Eq. 53) que, de acordo com a teoria do

movimento Browniano, definindo o coeficiente de difusão do próton da seguinte forma (Einstein, 1956):

$$D_{H^+} = \frac{l^2}{\kappa\tau_D} \quad \text{Eq. 53}$$

Sendo  $l$  a distância média do passo/salto protônico,  $\kappa$  uma constante dependente da dimensão em que ocorre o movimento pseudoaleatório da partícula ( $\kappa = 2, 4$  e  $6$  para movimento uni, bi e tridimensional, respectivamente) e  $\tau_D$  o tempo médio entre os passos/saltos.

Para o mecanismo de difusão superficial o autor define um movimento bidimensional do  $H^+$  pela superfície do poro ( $\kappa_\Sigma = 4$ ) e, além disso, descreve matematicamente o tempo médio dos saltos como visto na Eq. 54.

$$\tau_D^\Sigma = v_0^{-1} e^{\left(\frac{\Delta G_\Sigma^{e,0}}{k_B T}\right)} \quad \text{Eq. 54}$$

Sendo.

$$v_0 = \frac{k_B T}{h} \quad \text{Eq. 55}$$

Como explicado na seção 2.3.2.1: “A barreira energética de ativação para o primeiro salto do  $H^+$  ( $\Delta G_\Sigma^{e,0}$ ) - que ocorre entre o íon hidrônio e a molécula de água adjacente - é igual a diferença entre a energia coulombiana entre o  $SO_3^-$  e o  $H_3O^+$  e a energia coulombiana entre o  $SO_3^-$  e o novo  $H_3O^+$ , formado após o salto”, ou seja (Eq. 56):

$$\Delta G_\Sigma^{e,0} = \frac{-(q_{e^-})^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[ \frac{1}{R_f + R_i + pl_\Sigma} - \frac{1}{R_f + R_i + (p-1)l_\Sigma} \right] \quad \text{Eq. 56}$$

Todavia, Choi (2004) faz uso de uma versão simplificada da equação anterior (definida pela Eq. 57), uma vez que, de acordo com o mesmo, a maior parte da demanda energética resulta do primeiro salto (chamado de passo determinante), desse modo, pode-se considerar  $p = 1$ , sendo  $p$  a quantidade de saltos a partir do próton adjacente ao ânion fixo ( $SO_3^-$ ).

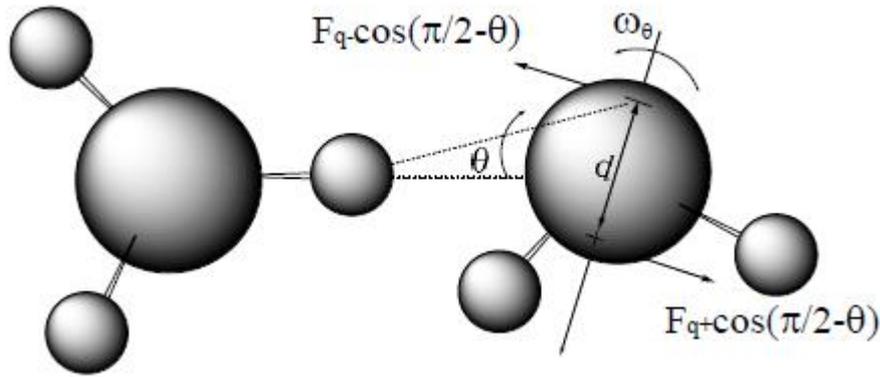
$$\Delta G_\Sigma^{e,0} \approx \frac{-(q_{e^-})^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[ \frac{l_\Sigma}{(R_f + R_i + l_\Sigma)(R_f + R_i)} \right] \quad \text{Eq. 57}$$

Substituindo a Eq. 57 no modelo de difusão de Einstein-Smoluchowski (Eq. 53), obtêm-se o modelo final para o coeficiente de difusão pelo mecanismo superficial (Eq. 58).

$$D_{H^+}^{\Sigma} = \frac{k_B T l_{\Sigma}^2}{h} \frac{1}{4} e^{\left[ \frac{-(q_{e^-})^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[ \frac{l_{\Sigma}}{(R_f+R_i+l_{\Sigma})(R_f+R_i)} \right] \right]} \quad \text{Eq. 58}$$

Quanto ao mecanismo de Grotthuss, o passo determinante é definido como sendo a reorientação da molécula de H<sub>2</sub>O receptora de prótons, incluindo a quebra da interação entre esta e a molécula de água adjacente e sua rotação para interagir com o H<sup>+</sup> do hidrônio (figura 24). Sendo assim, a barreira energética para que ocorra o transporte do próton é o torque de rotação da molécula de H<sub>2</sub>O ( $T_{\theta}$ ) (Choi, 2004).

Figura 24. Passo determinante - Grotthuss



Fonte: Choi (2004)

Neste caso, é assumido que o excesso de carga está centrado no próton e a molécula de água é tratada como um dipolo. A partir dessas suposições, o torque para a reorientação em um ângulo  $\theta$  é definido pela Eq. 59.

$$T_{\theta} \approx -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\mu_w(z_{H^+}q_{e^-})}{\delta^2} \sin \theta \quad \text{Eq. 59}$$

Sendo assim, uma vez que o torque varia com o ângulo  $\theta$  de rotação e o ângulo máximo de rotação é de 90°, temos o torque máximo definido pela Eq. 60.

$$T_{max} \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\mu_w(z_{H^+}q_{e^-})}{\delta^2} \quad \text{Eq. 60}$$

Além disso, partindo da equação de Stokes é possível definir o torque como o produto da velocidade angular –  $\omega_{\theta}$  – e do atrito rotacional –  $\zeta_{rot}$  (Eq. 61), sendo este último descrito em função da viscosidade do fluido –  $\eta$  – e do raio da molécula de água –  $R_{H_2O}$ , considerada uma esfera (Eq. 62).

$$T_{\theta} = \zeta_{rot}\omega_{\theta} \quad \text{Eq. 61}$$

$$\zeta_{rot} = 8\pi\eta R_{H_2O}^3 \quad Eq. 62$$

Correlacionando as Eqs. 59, 60, 61 e 62, temos a velocidade angular definida em função do torque máximo, atrito rotacional e do ângulo entre o vetor do momento dipolo e o íon (Eq. 63):

$$\omega_\theta = -\frac{T_{max}}{\zeta_{rot}} \sin \theta \quad Eq. 63$$

Sendo assim, de acordo com Choi (2004), assumindo um estado pseudoestacionário, o tempo de rotação da molécula de água receptora pode ser definido pela Eq. 64. Então, substituindo a Eq. 63 na Eq. 64, integrando e aplicando na equação de Einstein – Smoluchowski (Eq. 53), o autor define o coeficiente de difusão pelo mecanismo de Grotthuss como mostrado na Eq. 65.

$$\tau_D^G = \int_{\theta_i}^{\theta_f} \frac{d\theta}{\omega_\theta} \quad Eq. 64$$

$$D_{H^+}^G = \frac{l_G^2 \mu_w (z_{H^+} q_{e^-})}{192\pi^2 \eta (\epsilon_0 \epsilon_r) R_{H_2O}^3 \delta^2} \left/ \left[ \ln \left( \frac{\tan(\theta_i/2)}{\tan(\theta_f/2)} \right) \right] \right. \quad Eq. 65$$

Já o coeficiente de difusão do terceiro mecanismo (Veicular), pode ser deduzido, de acordo com Agmon (1996) e Choi (2004), diretamente a partir da equação de Stokes – Einstein (Eq. 66), sendo o  $\tau_D^E$  descrito pela Eq. 67, partindo de Einstein – Smoluchowski.

$$D_{H^+}^W = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_i} \quad Eq. 66$$

$$\tau_D^E = \frac{\pi\eta R_i l_E^2}{k_B T} \quad Eq. 67$$

Por fim, o autor também define as concentrações protônicas nas regiões da superfície e *bulk* do poro (Eqs. 68 e 69):

$$C_{H^+}^\Sigma = \frac{1}{\lambda_m V_i} \frac{K_1 a_i (1 - a_i) (1 + a_i K_2)}{(1 - a_i) (1 + a_i K_1) + K_1 K_2 a_i^2 (1 - a_i^{v-1})} \quad Eq. 68$$

$$C_{H^+}^B = \frac{1}{\lambda_m V_i} \frac{K_1 K_2 a_i^3 (1 - a_i^{v-2})}{(1 - a_i) (1 + a_i K_1) + K_1 K_2 a_i^2 (1 - a_i^{v-1})} \quad Eq. 69$$

Além de apresentar dois modelos distintos para definir a sorção de água pela membrana, a Eq. 70 – conhecida como equação de Flory – Huggins – e a Eq. 71 –

equação implícita deduzida pelo próprio autor, a fim de explicar o paradoxo de Schröder.

$$a_i = (1 - \phi_p) e^{[(1-\frac{1}{r})\phi_p + \phi_p^2]} \quad \text{Eq. 70}$$

$$\left\{ \lambda_m - \frac{\lambda_{i,m} K_1 a_i \left[ 1 - (v+1)(a_i)^v + v(a_i)^{v+1} \right]}{(1-a_i) \left[ 1 + (K_1 - 1)a_i + K_1(a_i)^{v+1} \right]} \right\}^{-1} = a_i^{-1} e^{\left\{ \frac{\bar{V}_i}{RT} \left( \frac{\kappa \lambda_i}{\lambda_i + \bar{V}_M / \bar{V}_i} \right) \right\}^{-1}} \quad \text{Eq. 71}$$

Diversos autores utilizam essa modelagem de caráter fenomenológico para realizar o cálculo da condutividade. Autores como Taherkhani *et al.* (2015) e Zhang e Edwards (2015), por exemplo, fazem uso de uma versão simplificada, levando em consideração apenas dois dos três mecanismos de difusão – Grotthuss e Veicular, uma vez que estes, em membranas totalmente hidratadas, se destacam perante o mecanismo Superficial.

#### 2.4.2 Balanço Material

A partir da modelagem de voltagem apresentada, é possível calcular tanto a capacidade de processamento – água consumida – quanto a capacidade de produção – hidrogênio e oxigênio produzidos – de um eletrolisador PEM específico, com base em determinados parâmetros do processo, como pode ser observado na Eq. 72 (Fragiacomo e Genovese, 2019).

$$\dot{n}_{H_2} = \eta_F \frac{I_{stack}}{zF} n_{cell} \quad \text{Eq. 72}$$

Onde, neste caso,  $\dot{n}_{H_2}$  é a vazão molar de H<sub>2</sub> (kmol/s),  $I_{stack}$  é a corrente de operação da *stack* (A) e  $z$  é o número estequiométrico do H<sub>2</sub> na reação de eletrólise. Equações semelhantes são usadas para determinar a produção de O<sub>2</sub> e consumo de H<sub>2</sub>O

A corrente que percorre o eletrolisador ( $I_{stack}$ ), por sua vez, é calculada por meio da equação de potência elétrica (Eq. 73), a partir dos dados de potência ( $Pot$ ) e voltagem da *stack* ( $V_{stack}$ ), sendo o primeiro um parâmetro específico do equipamento e o segundo calculado pelo modelo de voltagem anteriormente apresentado.

$$I_{stack} = \frac{Pot}{V_{stack}} \quad \text{Eq. 73}$$

Por fim, parâmetro  $\eta_F$  – eficiência de Faraday, que se refere à carga transferida no sistema que contribui, efetivamente, com a reação eletroquímica – pode ser calculado a partir de diferentes modelos matemáticos.

### 2.4.2.1 Eficiência de Faraday

Dentre os modelos de eficiência de Faraday mais comumente encontrados na literatura, alguns referem-se à eletrolisadores alcalinos, como os desenvolvidos por Hug *et al.* (1993) e Ulleberg (1998), não podendo ser utilizados para o cálculo de eletrolisadores do tipo PEM.

Entretanto, alguns autores como Tijani e Rahim (2016), Fragiacomio e Genovese (2019) e Yodwong *et al.* (2020) apresentam algumas alternativas para a obtenção deste parâmetro. O primeiro deles apresenta uma abordagem fenomenológica, calculando a eficiência de Faraday a partir das densidades de corrente e da densidade de fluxo cruzado dos gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> ( $\Phi_{H_2}^{en}$  e  $\Phi_{O_2}^{en}$ , respectivamente) (Eq. 74).

$$\eta_F = 1 - \frac{\Phi_{H_2}^{en}}{i/2F} - 2 \frac{\Phi_{O_2}^{en}}{i/2F} \quad \text{Eq. 74}$$

Já os outros dois autores optam por uma abordagem mais empírica, definindo a eficiência de Faraday a partir da regressão de dados experimentais, como pode ser visto nas Eqs. 75 e 76, respectivamente.

$$\eta_F = -0,0922 + 0,0091 * I + 0,00003 * I^2 - 0,0000003 * I^3 \quad \text{Eq. 75}$$

$$\eta_F = \frac{(-0,0034 * P - 0,001711)}{i} + 1 \quad \text{Eq. 76}$$

### 2.4.3 Modelo Térmico

Como explicado por Garcia – Valverde *et al.* (2011), em geral, o processo de eletrólise ocorre acima da voltagem termoneutra ( $U_{therm}$ ), sendo assim, é evidente a geração de calor pelo sistema. A fim de modelar o comportamento térmico do equipamento, Ulleberg (1998) definiu o balanço de energia do eletrolisador como visto na Eq. 77.

$$\dot{Q}_{gen} = \dot{Q}_{store} + \dot{Q}_{loss} + \dot{Q}_{cool} \quad \text{Eq. 77}$$

Sendo  $\dot{Q}_{gen}$ ,  $\dot{Q}_{store}$ ,  $\dot{Q}_{loss}$  e  $\dot{Q}_{cool}$ , respectivamente, o calor gerado, armazenado, perdido para o ambiente e retirado pelo resfriamento do sistema. Além disso, o autor em questão apresenta as definições matemáticas de cada um desses calores (Eqs. 78, 79, 80 e 81).

$$\dot{Q}_{gen} = (V_{stack} - n_{cell}U_{therm})I \quad \text{Eq. 78}$$

$$\dot{Q}_{store} = C_t \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq. 79}$$

$$\dot{Q}_{loss} = \frac{1}{R_t} (T - T_a) \quad \text{Eq. 80}$$

$$\dot{Q}_{cool} = C_{cw} (T_{cw,i} - T_{cw,o}) \quad \text{Eq. 81}$$

Para esse cenário descrito por Ulleberg (1998), a temperatura da *stack* é conhecida e tratada como um *input* do modelo. Entretanto, para cenários nos quais a temperatura deve ser calculada, o autor traz duas abordagens diferentes: Modelo térmico *quasi*-estático e modelo de capacitância térmica agrupada.

No primeiro modelo, como o próprio nome sugere, o calor gerado pela *stack* e suas perdas são consideradas constantes, sendo assim, a Eq. 77 pode ser modificada para a Eq. 82.

$$T = T_{ini} + \frac{\Delta t}{C_t} (\dot{Q}_{gen} - \dot{Q}_{loss} - \dot{Q}_{cool}) \quad \text{Eq. 82}$$

Por outro lado, o segundo modelo não recorre a tais considerações, trazendo uma definição mais complexa para a temperatura, como visto nas Eqs. 83, 84 e 85.

$$T(t) = \left( T_{ini} - \frac{b}{a} \right) e^{(-at) + \frac{b}{a}} \quad \text{Eq. 83}$$

$$a = \frac{1}{\tau_t} + \frac{C_{cw}}{C_t} \left[ 1 - e^{\left( -\frac{UA_{HX}}{C_{cw}} \right)} \right] \quad \text{Eq. 84}$$

$$b = \frac{(V_{stack} - n_{cell} U_{therm}) I}{C_t} + \frac{T_a}{\tau_t} + \frac{C_{cw} T_{cw,i}}{C_t} \left[ 1 - e^{\left( -\frac{UA_{HX}}{C_{cw}} \right)} \right] \quad \text{Eq. 85}$$

Outros autores, tais como Lebbal e Lecœuche (2009), Agbli *et al.* (2010) e Aouali *et al.* (2016) apresentam uma abordagem semelhante a Eq. 77 para a modelagem térmica de sistemas de eletrólise PEM (Eq. 86). Neste caso, o balanço de energia é descrito em função da entropia relacionada às fontes e sumidouros de calor.

$$C_t \frac{dT}{dt} = T \left[ \sum (\Delta S_q)_{in} - \sum (\Delta S_q)_{out} \right] \quad \text{Eq. 86}$$

### 3. Metodologia

Tendo em vista os objetivos propostos por este trabalho, foi realizada a avaliação do desempenho das modelagens encontradas na literatura, assim como a proposição de novos modelos para a condutividade protônica e o desenvolvimento de um software de código aberto para simular o processo de eletrólise PEM.

#### 3.1 Comparação da Modelagem Matemática

*A priori*, foi realizada a comparação entre os modelos matemáticos discutidos anteriormente. Para isso, 3 diferentes cenários foram propostos: empírico, semi-empírico e fenomenológico. O conjunto de equações utilizadas em cada um desses cenários pode ser visto na tabela 4.

Tabela 4. Equações selecionadas para cada modelagem: Empírica, Semi-empírica e Fenomenológica.

<b>Cenário</b>	<b>Equações</b>
<i>Empírico</i>	Eq. 11
<i>Semi-empírico</i>	Eq. 13; Eq. 32; Eq. 45
<i>Fenomenológico</i>	Eq. 18; Eq. 28; Eqs. 46 - 70

Fonte: Própria

Para a avaliação dos modelos, foi tomado como base um eletrolisador de célula única, operando 293,15 K e 1 bar, com membrana Nafion® 117 com 0,03306 cm de espessura ( $\lambda_m = 20$ ), catalisadores típicos de Pt-Ir. Vale ressaltar que, por conveniência e tendo em vista que os valores referentes ao sobrepotencial de ativação no cátodo e sobrepotencial de difusão (para  $i \leq 1,6 \text{ A/cm}^2$ ) são irrisórios, estes foram desconsiderados durante os cálculos.

Para as análises, foram plotadas as curvas de polarização para cada cenário estabelecido, variando a densidade de corrente de operação de 0 a  $1,6 \text{ A/cm}^2$ . Foram também desenhadas também as curvas de produção de  $\text{H}_2$  em função da densidade de corrente, alcançadas a partir da *Eqs. 72, 73 e 75*.

Outra análise feita foi em relação à condutividade calculada pelos cenários semi-empírico e fenomenológico – mais precisamente, pelos modelos propostos por Springer *et al.* (1991) e Choi (2004), uma vez que tais modelos desempenham um papel fundamental no cálculo do sobrepotencial ôhmico ( $\eta_{ohm}$ ). Neste caso, foi analisado o desempenho de cada modelo em determinar a condutividade protônica frente à temperatura e ao conteúdo de água na membrana ( $\lambda_m$ ). Os resultados fornecidos pelos modelos foram também comparados aos dados experimentais apresentado por Peckham *et al.* (2008), tornando possível alcançar informações importantes para a avaliação dos modelos, tais como o erro médio absoluto e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

### 3.2 Novos Modelos para Condutividade

Posteriormente, foram propostas duas novas abordagens em relação ao cálculo de condutividade protônica: Um ajuste no modelo empírico de Springer *et al.* (1991) e uma nova modelagem pseudo-empírica.

Para realizar o ajuste do modelo de Springer, foram tomados como base os dados experimentais de  $\sigma_{H^+}$  (condutividade) em função de  $\lambda_m$  (conteúdo de água na membrana) fornecidos pelo autor Peckham *et al.* (2008) – 298,15 K. Desse modo, foi realizada uma regressão logarítmica a partir do método dos mínimos quadrados, obtendo a Eq. 87 como resultado.

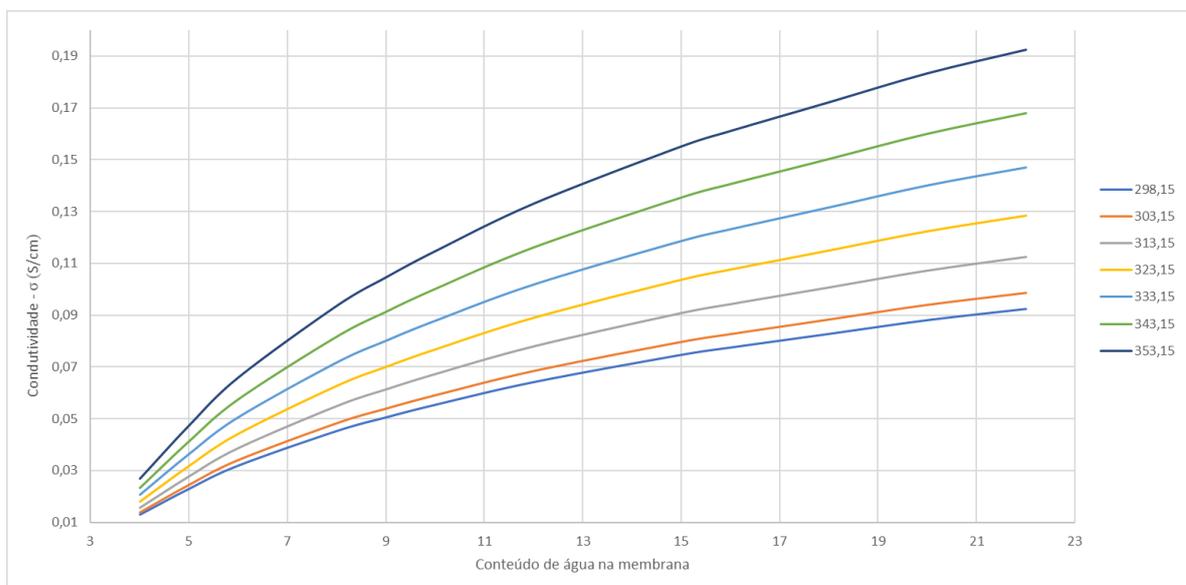
$$\sigma_{298,15K} = 0,046459 \ln(\lambda_m) - 0,051556 \quad \text{Eq. 87}$$

Sendo assim, a Eq. 87 foi utilizada como o termo pré-exponencial na Eq. 43, em detrimento da Eq. 44 e, além disso, uma vez que o novo modelo toma como referência dados à uma temperatura de 298,15 K, a temperatura de referência ( $T_{ref}$ ) também deve ser alterada. Dessa forma, a curva gerada pelo modelo passou a apresentar um comportamento mais condizente com os apresentados pelos dados experimentais, se aproximando de uma função logarítmica ao invés de uma função linear.

Já a modelagem pseudo-empírica proposta, em vez de realizar a modelagem a partir de dados experimentais, tomou como base dados pseudo-experimentais. Ou seja, os dados tomados como base para o desenvolvimento deste modelo foram obtidos a partir do modelo fenomenológico de Choi (2004).

Para isso, primeiramente foram plotadas isotermas numa faixa de temperatura de 298,15 K a 353,15 K obtidas pela Eq. 46 (Figura 25).

Figura 25. Isotermas a partir de Choi (2004) - 298,15 K a 353,15 K



Fonte: Própria

Em seguida, foram determinadas as equações de cada isoterma (método dos mínimos quadrados) a fim de avaliar, com base numa equação logarítmica genérica (Eq. 88), o comportamento dos parâmetros  $A$  e  $B$  em função da temperatura. As equações geradas para cada isoterma – de 298,15 K a 353,15 K – podem ser vistas, respectivamente, nas Eqs. 89 – 95.

$$\sigma_{H^+} = A \ln(\lambda_m) + B \quad \text{Eq. 88}$$

$$\sigma_{298,15} = 0,0466 \ln(\lambda_m) - 0,0518 \quad \text{Eq. 89}$$

$$\sigma_{303,15} = 0,0498 \ln(\lambda_m) + 0,0553 \quad \text{Eq. 90}$$

$$\sigma_{313,15} = 0,0568 \ln(\lambda_m) + 0,0632 \quad \text{Eq. 91}$$

$$\sigma_{323,15} = 0,0649 \ln(\lambda_m) + 0,0724 \quad \text{Eq. 92}$$

$$\sigma_{333,15} = 0,0743 \ln(\lambda_m) + 0,0829 \quad \text{Eq. 93}$$

$$\sigma_{343,15} = 0,0850 \ln(\lambda_m) + 0,0950 \quad \text{Eq. 94}$$

$$\sigma_{353,15} = 0,0974 \ln(\lambda_m) + 0,1089 \quad \text{Eq. 95}$$

### 3.3 Desenvolvimento do Software de simulação (VBA)

O software em questão, desenvolvido na linguagem *Visual Basic for Applications* (VBA), tem como objetivo principal simular a produção de H<sub>2</sub>V via eletrolisador PEM. Para isso, este foi programado em torno da modelagem apresentada neste trabalho, visando apresentar, de forma assertiva, o gasto energético, consumo de água, a eficiência do processo, assim como a produção do principal subproduto – oxigênio (O<sub>2</sub>).

A tabela 5 mostra a modelagem levada em consideração para a simulação. Vale ressaltar que, para essa versão do software, a avaliação térmica do equipamento não foi contemplada (modelo térmico), bem como a influência dos fenômenos de difusão dos gases nos eletrodos e GLDs e a ativação da reação no cátodo, uma vez que estes podem ser negligenciados, sem maiores problemas, em determinadas faixas de operação.

Tabela 5. Equações utilizadas no desenvolvimento do software

Parâmetro a ser calculado	Equações
$V_{stack}$	Eq. 9
$U_{cell}$	Eqs. 17 e 18
$\eta_{act,A}$	Eq. 28
$\eta_{act,C}$	-
$\eta_{Diff}$	-
$\eta_{ohm}$	Eq. 42
$\sigma_{H^+}$	Eqs. 43, 46, 87 e 88
$\eta_F$	Eq. 75
$\dot{Q}_{gen}$	-

Fonte: Própria

Ademais, também foi implementada uma ferramenta de análise, capaz de plotar curvas importantes para a avaliação de sistemas de eletrólise, tais como a curva de polarização, taxa de produção de H<sub>2</sub> (como função da temperatura e/ou densidade de corrente), e condutividade da membrana (função do conteúdo de água na membrana e/ou temperatura).

## 4. Resultados e Discussão

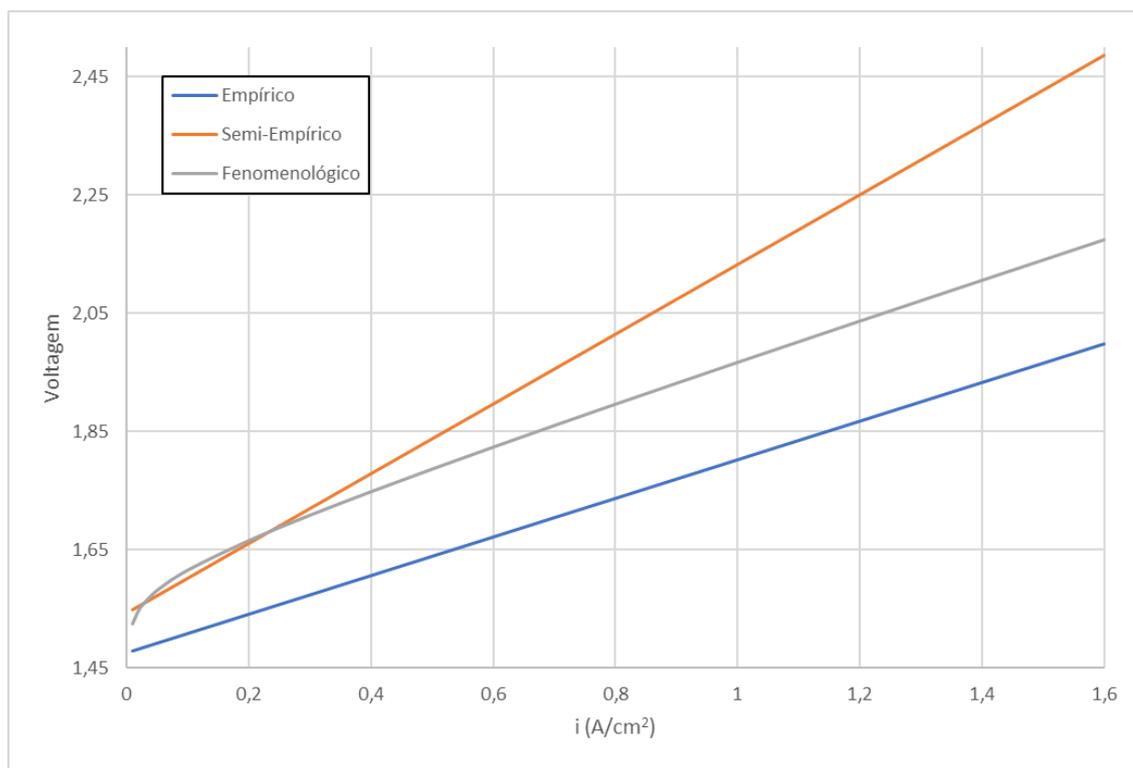
Nesta seção serão apresentados os resultados referentes às análises realizadas acerca da modelagem matemática do processo PEM de produção de hidrogênio, contemplando tanto a comparação entre os modelos empíricos/semi-empíricos e fenomenológicos, disponíveis na literatura, quanto o desenvolvimento de novos modelos para a condutividade protônica e de um software de simulação em código aberto (VBA).

### 4.1 Avaliação da Modelagem Matemática

Como explicado na seção de metodologia, a análise comparativa foi realizada a partir das curvas de polarização ( $V_{stack} \times i$ ) e produção ( $\dot{n}_{H_2} \times i$ ) geradas pelos cenários empírico, semi-empírico e fenomenológico, avaliando o real impacto da escolha dos modelos no cálculo da produção de hidrogênio.

A comparação entre as três modelagens é apresentada na figura 26. Como pode ser observado, as modelagens semi-empírica e fenomenológica fornecem resultados muito semelhantes até densidades de corrente de  $0,4 \text{ A/cm}^2$ , apresentando um desvio máximo de 1,5%. Acima deste valor de densidade de corrente, o modelo semi-empírico fornece resultados superiores de voltagem, chegando até um desvio de 14,3% em relação ao modelo fenomenológico.

Figura 26. Comparação entre a modelagem empírica, semi-empírica e fenomenológica.



Fonte: Própria

Esse desvio crescente se deve, principalmente, ao modelo utilizado para calcular os sobrepotenciais de ativação (Eq. 32), proposto por Onda *et al.* (2002). A razão desse comportamento decorre, possivelmente, das condições operacionais/configurações de equipamento nas quais esse modelo foi desenvolvido, tornando-o “*não ajustável*” a outros cenários.

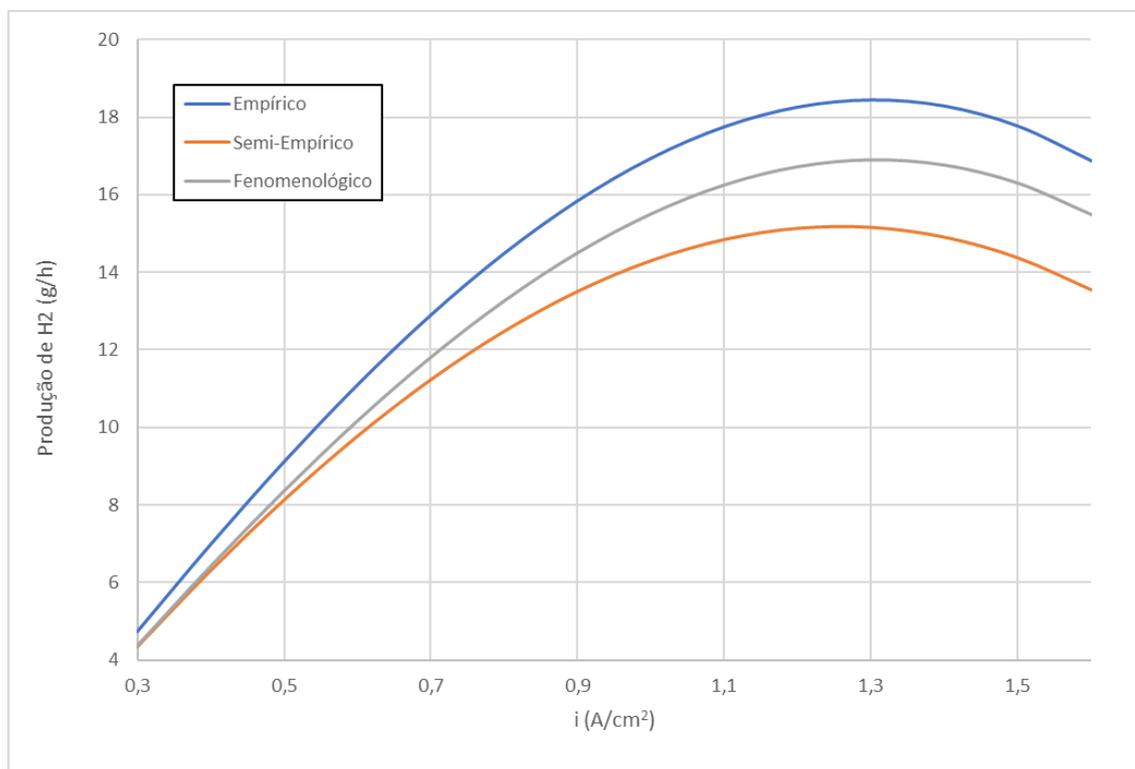
O modelo empírico, por sua vez, apesar do alto erro médio absoluto (MEA), quando comparado ao fenomenológico, apresenta um comportamento/inclinação semelhante (desvio de  $\approx 6\%$  nos coeficientes angulares). Isso ocorre devido às considerações admitidas para a modelagem da Eq. 11, proposta por Atlam e Kolhe (2011), uma vez que estes tomaram como base a Eq. 96 que, por sua vez, desconsidera completamente a influência do sobrepotencial de ativação do ânodo na voltagem resultante da célula (Ojong *et al.*, 2017).

$$V_{cell} = U_{cell} + \eta_{ohm} \quad \text{Eq. 96}$$

A figura 27, por sua vez, mostra a produção de H<sub>2</sub> ( $\dot{n}_{H_2}$  - g/h), em função da densidade de corrente, prevista pelos 3 modelos analisados. A análise gráfica explicita que, assim como na figura 26, os modelos semi-empírico e fenomenológico apresentam resultados semelhantes em densidades de corrente moderadas, com desvio máximo de 1,7% em cenários até 0,4 A/cm<sup>2</sup>. Além disso, o modelo empírico,

por não considerar as perdas referentes à ativação da reação anódica, apresenta uma produção de hidrogênio superior aos outros dois modelos, aproximando-se da descrição de um cenário ideal.

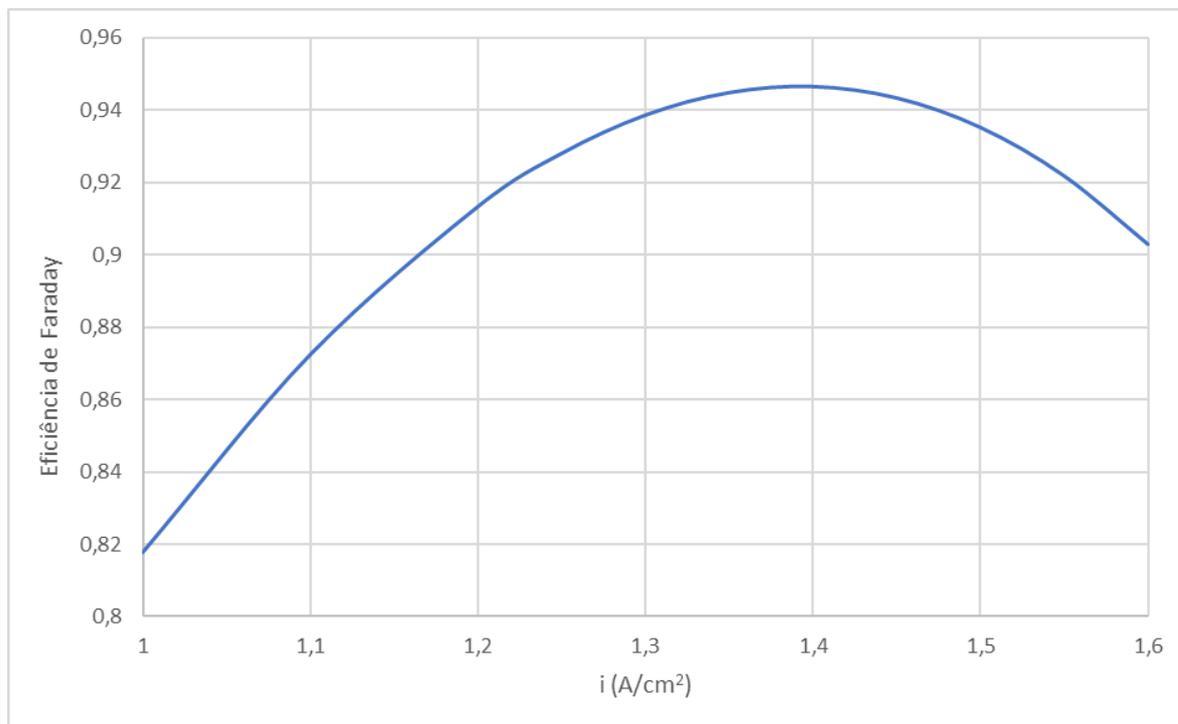
Figura 27. Produção de H<sub>2</sub> – Comparação entre modelos



Fonte: Própria

É válido ressaltar também o comportamento característico das três curvas, evidenciando um ponto ótimo (ponto de máximo) para a produção de H<sub>2</sub> em função da densidade de corrente. Isso ocorre devido à relação polinomial entre a eficiência de Faraday e a corrente de operação (Eq. 75), conforme a figura 28 e congruente aos resultados obtidos por Fragiaco e Genovese (2019). Sendo assim, tendo em vista a equação de taxa de produção de H<sub>2</sub> (Eq. 72), pode ser observado que os 3 modelos possuem pontos ótimos ligeiramente distintos, uma vez que os modelos empírico, semi-empírico e fenomenológico apresentam sua máxima produção a 1,30 A/cm<sup>2</sup>, 1,26 A/cm<sup>2</sup> e 1,31 A/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

Figura 28. Eficiência de Faraday x Densidade de corrente

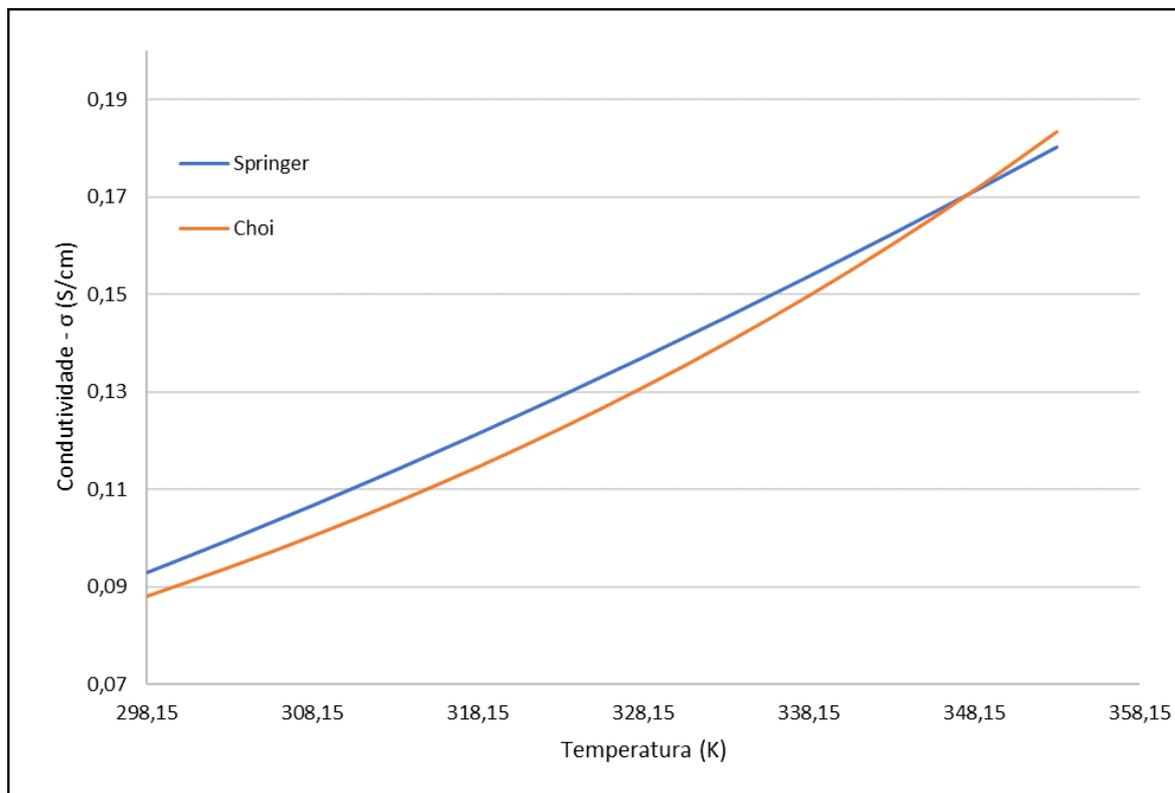


Fonte: Própria

Ademais, outro fator importante a ser levado em consideração, principalmente tratando-se dos modelos semi-empírico e fenomenológico, é a modelagem referente à condutividade protônica, usado para calcular o sobrepotencial ôhmico do eletrolisador. Após análise comparativa, observou-se que o modelo proposto por Choi (2004) – Eqs. 46 – apresenta uma maior complexidade e dificuldade de trabalho quando comparado ao modelo de Springer *et al.* (1991) – Eq. 45. Tal característica se deve ao fato de que este engloba oito equações principais e mais de vinte e cinco parâmetros, enquanto o modelo de Springer consiste em apenas uma equação e dois parâmetros (temperatura e hidratação da membrana). Além disso, o modelo de Choi (2004) considera parâmetros que, muitas vezes, são restritos aos fabricantes das membranas poliméricas e, sendo assim, são de difícil acesso na literatura, tais como o peso equivalente da membrana ( $EW_m$ ), o peso molecular do ácido sólido ( $MW_{SA}$ ), o volume molar parcial entre o ácido sólido e a água ( $r_{SA/W}$ ), dentre outros.

Como mencionado anteriormente, foi realizada a comparação entre os modelos e frente aos dados experimentais encontrados na literatura. Essas análises podem ser observadas nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

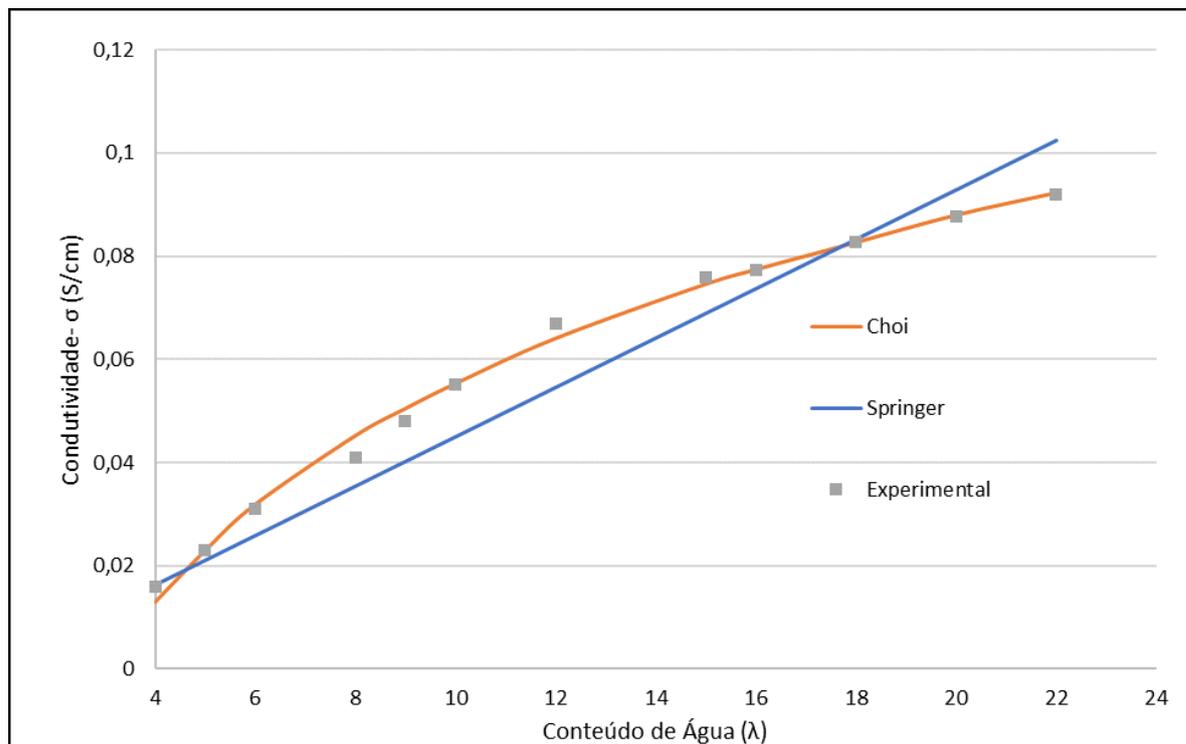
Figura 29. Variação da condutividade em função da temperatura.



Fonte: Própria

A Figura 29 apresenta um gráfico comparativo dos dados obtidos pelos respectivos modelos em diferentes temperaturas (298,15 K – 353,15 K). A partir dos resultados, pode-se inferir que, em relação à temperatura de operação da membrana, ambos os modelos apresentam resultados semelhantes em toda a faixa analisada, com diferenças de, no máximo, 5,3% nos valores de condutividade. Além disso, constatou-se que os modelos apresentam resultados idênticos em temperaturas próximas a 348,15 K.

Figura 30. Comparação entre os modelos de Springer e Choi frente aos dados experimentais obtidos de Peckham et al. (2008). Temperatura = 298,15 K



Fonte: Própria

Já a figura 30 apresenta uma análise sobre a variação da condutividade em função da hidratação da membrana. Através dos resultados obtidos, constata-se que o modelo de Springer *et al.* (1991), quando utilizado em faixas mais baixas de  $\lambda$  (5 – 10), apresenta erros significativos que ultrapassam os 20%. Em paralelo a isso, o modelo fenomenológico de Choi (2004) demonstra um melhor ajuste aos dados experimentais, apresentando erros menores que 9%. Todavia, faixas tão baixas de conteúdo de água na membrana são pouco utilizadas para fins de produção de hidrogênio verde.

Tratando-se de valores de hidratação acima de 10, Choi (2004) ainda apresenta resultados mais satisfatórios em relação à Springer *et al.* (1991). De acordo com a análise realizada e apresentada na figura 29, o erro médio absoluto (MAE) do modelo fenomenológico em faixas de hidratação de 10 – 22 é de 1%, 11 vezes menor quando comparado aos 11% do modelo de Springer (valor esse que se reduz para 6% em sistemas de eletrólise mais comumente utilizados -  $15 \leq \lambda \leq 22$ ). Ademais, vale ressaltar também que, a partir de  $\lambda = 18$ , o modelo semi-empírico passa a fornecer valores acima dos resultados experimentais, o que pode impactar negativamente análises futuras de produção de  $H_2$ , uma vez que este tenderia a prever valores de produção superiores aos alcançados na realidade.

## 4.2 Análise de Desempenho dos Modelos Propostos

Tendo em vista as lacunas/desvantagens referentes aos modelos de condutividade apresentados anteriormente, o presente trabalho pretende desenvolver um novo modelo, visando a simplicidade fornecida por Springer *et al.* (1991) e a assertividade do modelo fenomenológico de Choi (2004). Sendo assim, dois modelos foram propostos: um suscitando ajustes à Eq. 45, tanto no termo pré-exponencial quanto na temperatura de referência; outro sugerindo uso dos resultados de Choi (2004) para regressão – ou seja, modelo empírico baseado no modelo fenomenológico.

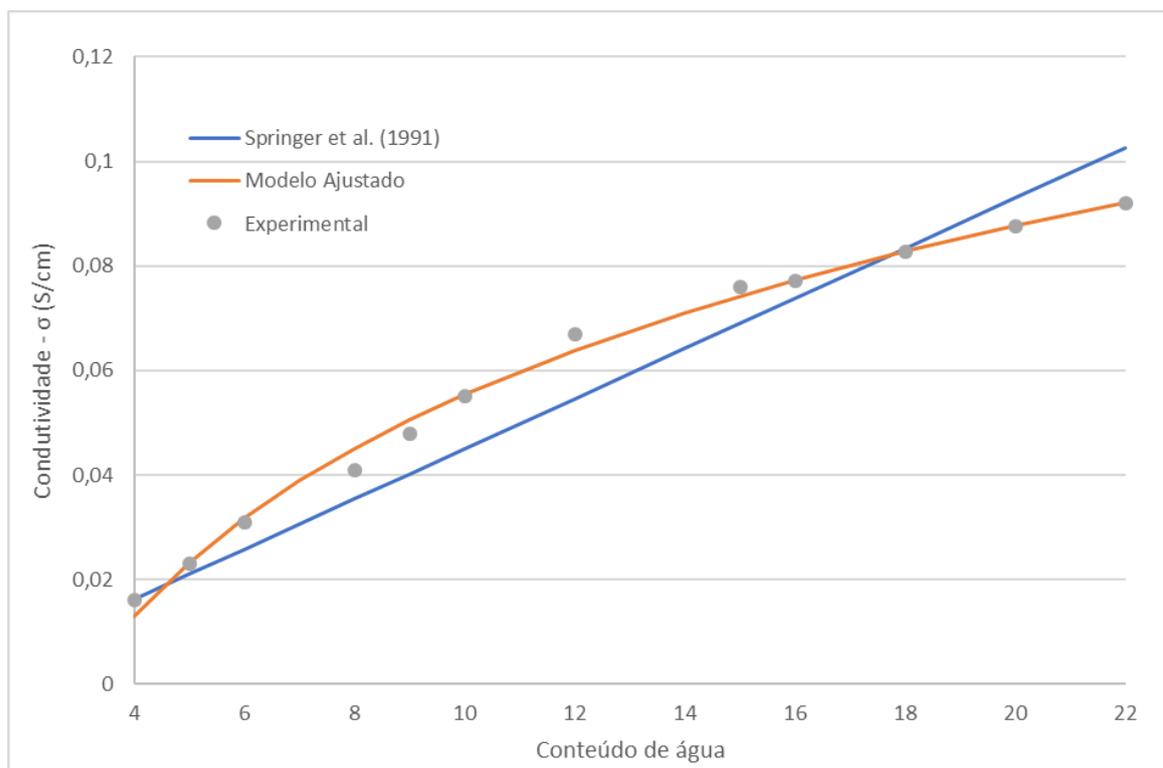
### 4.2.1 Springer ajustado

A Eq. 97 mostra o resultado dos ajustes realizados no modelo proposto com Springer *et al.* (1991).

$$\sigma_{H^+} = (0,046459 \ln \lambda_m - 0,051556) * e^{\left[1268 \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T}\right)\right]} \quad \text{Eq. 97}$$

A Figura 31 ilustra uma comparação gráfica entre os resultados do modelo típico de Springer e do modelo ajustado proposto por este estudo. Como pode ser observado, o modelo ajustado demonstra um melhor desempenho na predição de dados de condutividade protônica, apresentando um maior coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9941$ ) e um menor erro médio absoluto ( $MEA = 4\%$ ) quando comparado ao modelo típico ( $R^2 = 0,958$  e  $MEA = 11\%$ ).

Figura 31. Comparação entre os modelos de Springer e Springer ajustado frente aos dados experimentais obtidos de Peckham et al. (2008). Temperatura = 298,15 K

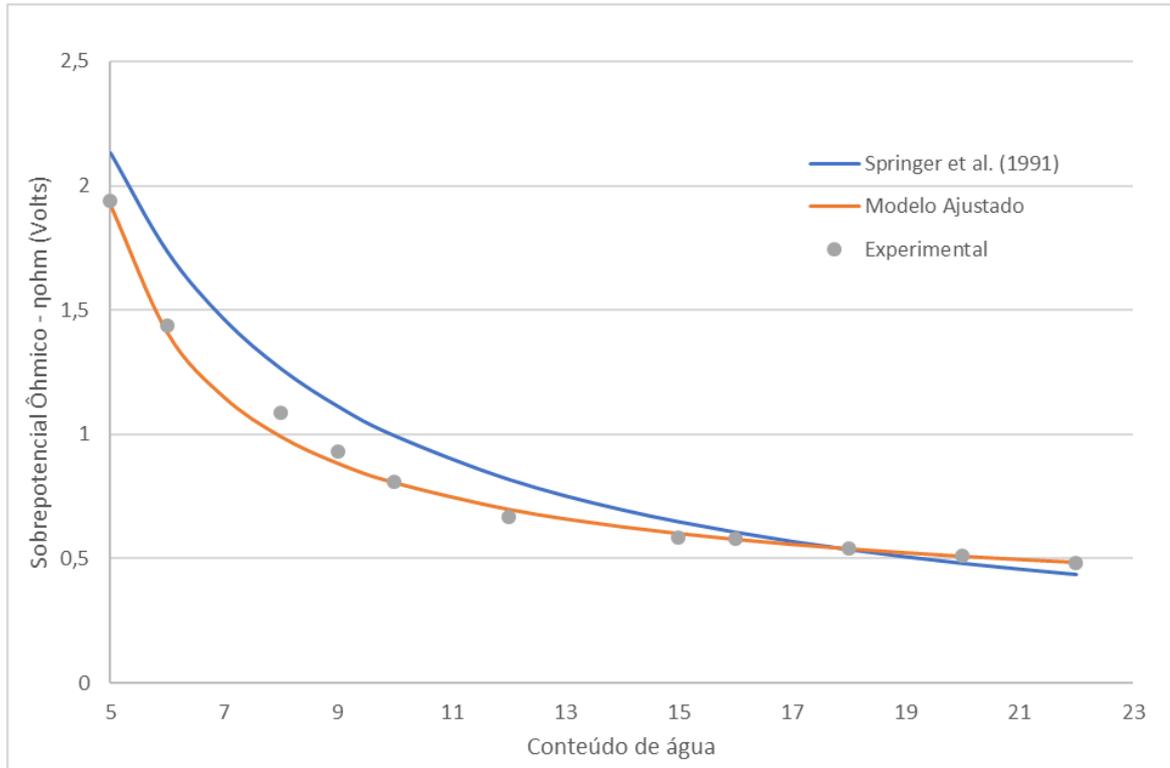


Fonte: Própria

Outro ponto a ser observado é que, a partir de uma determinada faixa de teor de água da membrana, o modelo típico passa a apresentar um desvio acentuado, indicando valores de condutividade superiores aos reais. De fato, como já mencionado, este comportamento pode ser prejudicial ao dimensionamento de sistemas eletrolíticos para produção de  $H_2V$ .

A Figura 32 mostra o comportamento do sobrepotencial ôhmico em função do teor de água fornecido por cada um dos modelos. Conforme observado e consistente com o acima mencionado, em valores mais elevados de carga de solvente na membrana, o modelo típico de Springer descreve um sistema com menos perdas ôhmicas - menos resistente ao transporte de prótons - em relação ao sistema experimental.

Figura 32. Comparação do sobrepotencial ôhmico.



Fonte: Própria

Ademais, no que diz respeito à predição de  $\eta_{ohm}$ , o modelo ajustado seguiu apresentando desempenho superior, com erro médio absoluto quase 3 vezes menor que o fornecido pelo modelo típico ( $MEA = 4,3\%$  e  $12,1\%$ , respectivamente).

#### 4.2.2 Modelo Pseudo-empírico – Bispo

As Eqs. 98– 100 mostram o modelo Bispo, resultante da regressão a partir dos valores fornecidos pelo modelo de Choi (2004).

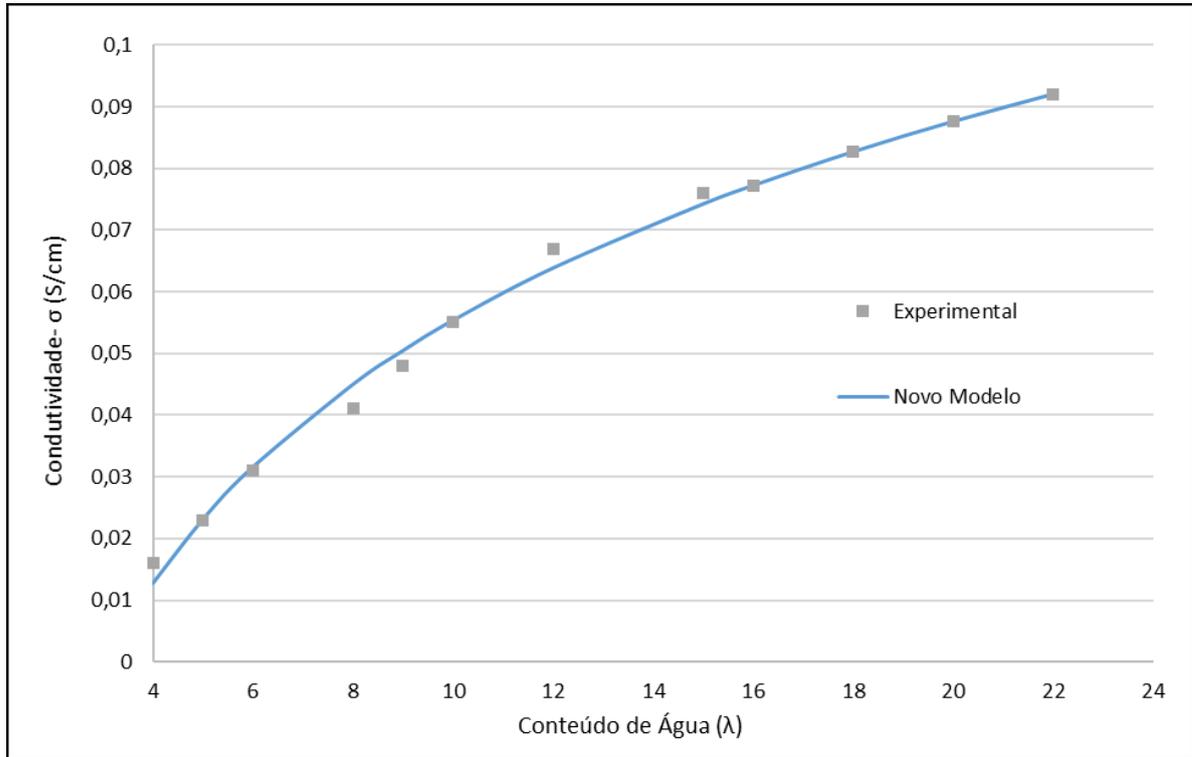
$$\sigma_{H^+} = A(T) \ln \lambda_m - B(T) \quad \text{Eq. 98}$$

$$A(T) = 8,569 * 10^{-4} e^{13,397 * 10^{-3} T} \quad \text{Eq. 99}$$

$$B(T) = 9,168 * 10^{-4} e^{13,523 * 10^{-3} T} \quad \text{Eq. 100}$$

Tal modelo apresentou um ótimo desempenho na predição da condutividade em baixas temperaturas (298,15 K). A nova abordagem apresentou um coeficiente de determinação ligeiramente inferior ao modelo de Choi e ao Springer ajustado ( $R^2 = 0,9939$ ) e um erro médio absoluto de, aproximadamente, 4%. A figura 33 apresenta o desempenho do novo modelo frente aos dados experimentais.

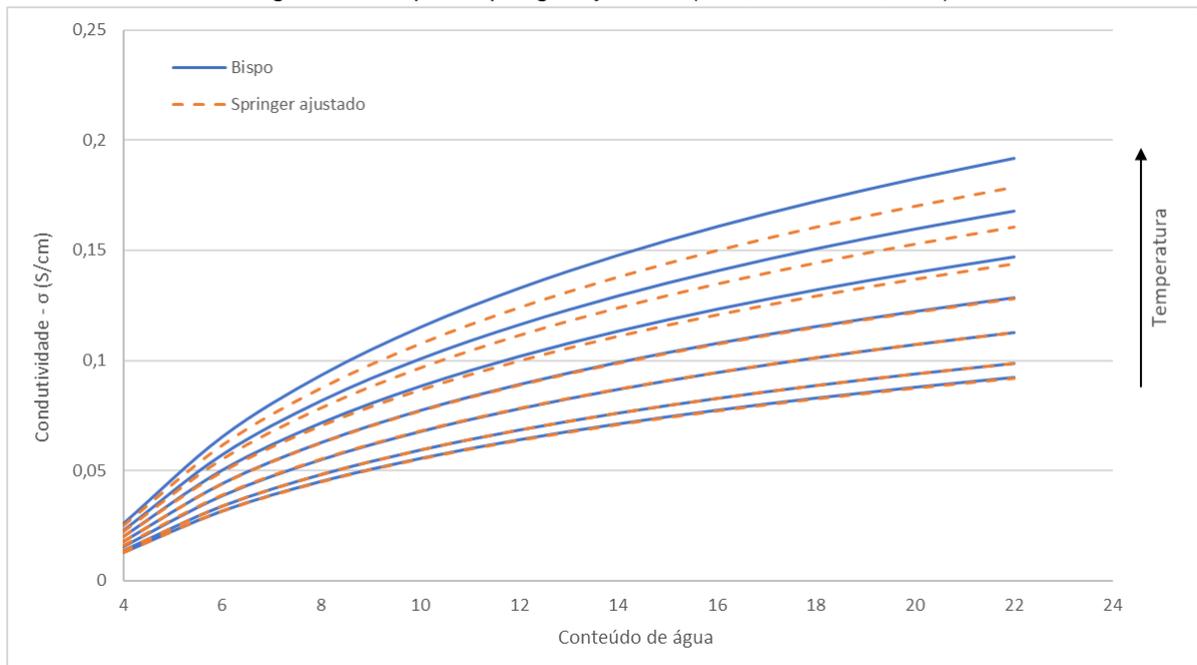
Figura 33. Desempenho do novo modelo empírico proposto – 298,15 K



Fonte: Própria

Entretanto, em temperaturas mais elevadas, os modelos Bispo e Springer ajustado apresentam comportamentos diferentes. Como pode ser observado na Figura 34, em temperaturas moderadas (298,15 K – 323,15 K), ambos descrevem de forma semelhante a variação da condutividade em função do conteúdo de água na membrana. Todavia, num *range* mais elevado de temperatura (323,15 K – 353,15 K), estes apresentam desvios acentuados quando comparados (de até 7%).

Figura 34. Bispo x Springer ajustado (298,15 K – 353,15 K)



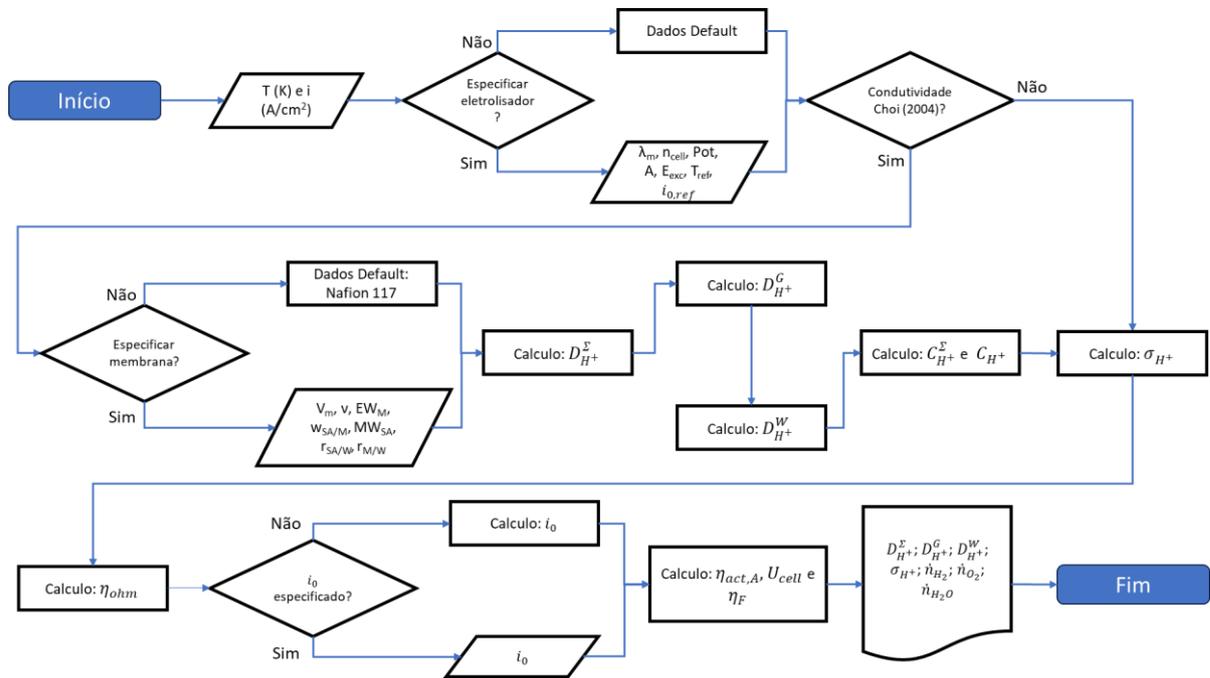
Fonte: Própria

Desse modo, a fim de determinar o melhor modelo a ser utilizado em simulações e tendo em vista a faixa de temperatura típica de operação de eletrolisadores PEM (333,15 K – 353,15 K), faz-se necessário a avaliação destes frente a dados experimentais de condutividade a temperaturas mais elevadas, a fim de estabelecer qual, dentre estes, melhor se ajusta a um cenário real de produção de hidrogênio verde (Avramov *et al.* 2016). De acordo com autores como Onoshi *et al.* (2007), Peckham *et al.* (2008), Casciola *et al.* (2009), Kim *et al.* (2009) e Avramov *et al.* (2016), medições de condutividade protônica em membranas poliméricas – como as membranas PFSA – podem ser realizadas de forma indireta a partir do método de espectroscopia de impedância.

### 4.3 Software de Simulação – PEM Electrolyzer

Por fim, como bem explicado na seção de metodologia, foi desenvolvido um software em código aberto a fim de realizar a simulação do processo de produção de hidrogênio a partir dos diferentes modelos matemáticos encontrados na literatura.

Figura 35. Algoritmo de simulação – Produção de  $H_2$  via PEM



Fonte: Própria

Como pode ser visto na Figura 35, que descreve o algoritmo utilizado, o software faz uso de dois *inputs* obrigatórios – temperatura e densidade de corrente de operação – para seu funcionamento. Os demais – chamados de *inputs* opcionais – são referentes às especificações do equipamento e, caso não sejam especificados, é então considerado um eletrolisador de acordo com as especificações apresentadas na tabela 6.

Tabela 6. Eletrolisador *Default* – Especificações

<b>Especificação</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
<i>Número de células</i>	20	un.
<i>Potência</i>	1	MW
<i>Espessura da membrana</i>	0,03306	cm
<i>Área</i>	100	cm <sup>2</sup>
<i>Conteúdo de água na membrana</i>	20	(mol H <sub>2</sub> O/mol SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
<i>Densidade de corrente de troca</i>	Eq. 25	
<i>Energia de ativação (Pt-Ir)</i>	53,99	kJ/mol
<i>Densidade de corrente de troca de referência</i>	10 <sup>-7</sup>	A/cm <sup>2</sup>
<i>Temperatura de Referência</i>	353,15	K

Fonte: Própria

Além disso, o software desenvolvido também é capaz de fornecer análises gerais do processo – tais como a curva de polarização e a produção de H<sub>2</sub> em função da temperatura e densidade de corrente – bem como análises mais específicas – como o comportamento da condutividade em função da hidratação da membrana e valores para os coeficientes de difusão protônica por cada mecanismo.

Ademais, a interface criada e os códigos para a realização dos cálculos referentes aos modelos contemplados pelo software em questão podem ser observados nos apêndices 1 e 2, respectivamente.

## 5. Conclusões

O trabalho em questão teve como principal objetivo investigar e aprofundar o entendimento do processo de produção de  $H_2$  via eletrólise PEM e sua modelagem matemática – com um foco especial no fenômeno de condutividade protônica – além do desenvolvimento de um software de simulação, em código aberto, a fim de servir como ferramenta de auxílio em processos de otimização desses sistemas eletrolíticos.

A comparação realizada entre os modelos evidenciou os impactos das diferentes abordagens matemáticas nos resultados obtidos para curva de polarização e, conseqüentemente, produção de  $H_2$ . A avaliação das curvas de polarização, por exemplo, apresentou resultados para as modelagens empírica e semi-empírica com desvios de até 8,4% e 14,3% relativos à fenomenologia, respectivamente. Tais impactos foram atribuídos, principalmente, às considerações utilizadas nas modelagens menos rigorosas, como as condições operacionais específicas as quais estas foram desenvolvidas e à não consideração de determinados parâmetros referentes ao eletrolisador.

Quanto ao desenvolvimento dos novos modelos para a condutividade protônica, ambos forneceram respostas congruentes com os dados experimentais a 298,15 K, além de resultados semelhantes – entre si – para temperaturas de até 323,15 K. Entretanto, acima desta faixa, os modelos Bispo e Springer ajustado apresentaram, em seus resultados, desvios que crescentes em função do aumento de temperatura. Desse modo, faz-se necessário, em trabalhos futuros, a comparação destes com dados experimentais de condutividade num range maior de temperatura (298,15 K – 353,18 K), a fim de avaliar qual desempenha o melhor ajuste, além de corrigi-los conforme necessário.

Ademais, o software desenvolvido se mostrou capaz de reproduzir a modelagem matemática de forma efetiva, determinando e fornecendo, ao usuário, parâmetros importantes para a otimização do processo eletrolítico em questão (produção de  $H_2$  e  $O_2$ , consumo de  $H_2O$ , voltagem, pureza do gás, sobrepotenciais, condutividade da membrana e eficiência de Faraday). Este também mostrou-se eficiente em fornecer análises de  $\sigma_{H^+}(\lambda_m)$ ,  $\dot{n}_{H_2}(i)$  e curva de polarização.

Sendo assim, conclui-se que, por meio do presente trabalho, foi possível o desenvolvimento de novas alternativas para a otimização de sistemas de eletrólise PEM e para o estudo do uso de membranas poliméricas como eletrólitos. Desse modo, os resultados auxiliam não somente no avanço do entendimento teórico do processo de eletrólise PEM, mas também fornecem ferramentas práticas para pesquisa e desenvolvimento no setor.

## Referências

- AFSHARI, E. *et al.* Performance assessment of gas crossover phenomenon and water transport mechanism in high pressure PEM electrolyzer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 19, p. 11029-11040, 2021.
- AGBLI, K. S. *et al.* Multiphysics simulation of a PEM electrolyser: Energetic Macroscopic Representation approach. **International journal of hydrogen energy**, v. 36, n. 2, p. 1382-1398, 2011.
- AGMON, Noam. The grothuss mechanism. **Chemical Physics Letters**, v. 244, n. 5-6, p. 456-462, 1995.
- AOUALI, Fatima Zohra *et al.* Analytical modelling and experimental validation of proton exchange membrane electrolyser for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 2, p. 1366-1374, 2017.
- ARBABI, F. *et al.* Three-dimensional computational fluid dynamics modelling of oxygen bubble transport in polymer electrolyte membrane electrolyzer porous transport layers. **Journal of the electrochemical society**, v. 163, n. 11, p. F3062, 2016.
- ATILHAN, Selma *et al.* Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 31, p. 100668, 2021.
- 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. **Atlanta, Ga.**, Abstract No. 438. 1977.
- AVRAMOV, S. G. *et al.* Comparative study on the proton conductivity of perfluorosulfonic and polybenzimidazole based polymer electrolyte membranes. **Bulg. Chem. Commun**, v. 48, p. 43-50, 2016.
- BARBIR, Frano. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. **Solar energy**, v. 78, n. 5, p. 661-669, 2005.
- BERNARDI, Dawn M.; VERBRUGGE, Mark W. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. **AIChE journal**, v. 37, n. 8, p. 1151-1163, 1991.
- BIAKU, C. Y. *et al.* A semiempirical study of the temperature dependence of the anode charge transfer coefficient of a 6 kW PEM electrolyzer. **International journal of hydrogen energy**, v. 33, n. 16, p. 4247-4254, 2008.
- BRAUNS, Jörn; TUREK, Thomas. Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review. **Processes**, v. 8, n. 2, p. 248, 2020.

- BRIGUGLIO, N. *et al.* Design and testing of a compact PEM electrolyzer system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 26, p. 11519-11529, 2013.
- CASCIOLA, Mario *et al.* Preparation, proton conductivity and mechanical properties of nafion 117–zirconium phosphate sulphophenylphosphonate composite membranes. **Fuel Cells**, v. 9, n. 4, p. 381-386, 2009.
- CHEN, W.-F. *et al.* Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 3, p. 943-951, 2013.
- CHI, Jun; YU, Hongmei. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 3, p. 390-394, 2018.
- CHOI, Pyoungho. **Investigation of Thermodynamic and Transport Properties of Proton-Exchange Membranes in Fuel Cell Applications**. 2004. Tese de Doutorado. Worcester Polytechnic Institute.
- COUTANCEAU, Christophe; BARANTON, Stève; AUDICHON, Thomas. **Hydrogen electrochemical production**. Academic Press, 2017.
- DALE, N. V.; MANN, M. D.; SALEHFAR, H. Semiempirical model based on thermodynamic principles for determining 6 kW proton exchange membrane electrolyzer stack characteristics. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 2, p. 1348-1353, 2008.
- DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Electrocatalytic properties of ternary oxide mixtures of composition  $Ru_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Ce_xO_2$ : oxygen evolution from acidic solution. **Journal of applied electrochemistry**, v. 26, p. 1195-1199, 1996.
- EIKERLING, M.; KORNYSHEV, A. A.; STIMMING, U. Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes: a random network model. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 50, p. 10807-10820, 1997.
- EINSTEIN, Albert. **Investigations on the Theory of the Brownian Movement**. Courier Corporation, 1956.
- EISENBERG, A. Clustering of ions in organic polymers- A theoretical approach (Ion clustering in organic polymers). 1969.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio**. 23 de fevereiro de 2021.
- FALCÃO, D. S.; PINTO, A. M. F. R. A review on PEM electrolyzer modelling: Guidelines for beginners. **Journal of cleaner production**, v. 261, p. 121184,

- FAN, Lili *et al.* Atomically isolated nickel species anchored on graphitized carbon for efficient hydrogen evolution electrocatalysis. **Nature communications**, v. 7, n. 1, p. 10667, 2016.
- FRAGIACOMO, Petronilla; GENOVESE, Matteo. Modeling and energy demand analysis of a scalable green hydrogen production system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 57, p. 30237-30255, 2019.
- 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.
- GEBEL, Gérard; LAMBARD, Jacques. Small-angle scattering study of water-swollen perfluorinated ionomer membranes. **Macromolecules**, v. 30, n. 25, p. 7914-7920, 1997.
- GIACOMINI, Márcia Toline *et al.* Characterization of the activity of palladium-modified polythiophene electrodes for the hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 5, p. A588, 2003.
- GÖRGÜN, Haluk. Dynamic modelling of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer. **International journal of hydrogen energy**, v. 31, n. 1, p. 29-38, 2006.
- GORJI, Saman A. Challenges and opportunities in green hydrogen supply chain through metaheuristic optimization. **Journal of Computational Design and Engineering**, v. 10, n. 3, p. 1143-1157, 2023.
- GOULD, Robert J.; GOLD, T.; SALPETER, E. E. The Interstellar Abundance of the Hydrogen Molecule. II. Galactic Abundance and Distribution. **Astrophysical Journal**, vol. 138, p. 408, v. 138, p. 408, 1963.
- GRONDIN, Dominique *et al.* Simulation of a high temperature electrolyzer. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 933-941, 2010.
- HAN, Bo *et al.* Effects of membrane electrode assembly properties on two-phase transport and performance in proton exchange membrane electrolyzer cells. **Electrochimica Acta**, v. 188, p. 317-326, 2016.
- HAUBOLD, H.-G. *et al.* Nano structure of NAFION: a SAXS study. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 10-11, p. 1559-1563, 2001.
- HUG, W.; BUSSMANN, H.; BRINNER, A. Intermittent operation, and operation modeling of an alkaline electrolyzer. **International journal of hydrogen energy**, v. 18, n. 12, p. 973-977, 1993.
- KAYA, M. F.; DEMIR, NESRİN. Numerical investigation of PEM water electrolysis performance for different oxygen evolution electrocatalysts. **Fuel Cells**, v. 17, n. 1, p. 37-47, 2017.

- KEZIBRI, Nouaamane. Study of Process Dynamics of Methane Production from Low Temperature Electrolytic Hydrogen. 2018.
- KIM, Huiyong; PARK, Mikyoung; 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.
- KIM, Je-Deok *et al.* Small-Angle X-ray Scattering and Proton Conductivity of Anhydrous Nafion-Blend Membranes for High Temperature PEFCs. **ECS Transactions**, v. 25, n. 1, p. 405, 2009.
- 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.
- KUMAR, Sumit *et al.* Synergy of green hydrogen sector with offshore industries: Opportunities and challenges for a safe and sustainable hydrogen economy. **Journal of Cleaner Production**, p. 135545, 2023.
- LEBBAL, M. E.; LECŒUCHE, Stéphane. Identification and monitoring of a PEM electrolyser based on dynamical modelling. **International journal of hydrogen energy**, v. 34, n. 14, p. 5992-5999, 2009.
- LEE, J. K.; LEE, C. H.; BAZYLAK, A. Pore network modelling to enhance liquid water transport through porous transport layers for polymer electrolyte membrane electrolyzers. **Journal of Power Sources**, v. 437, p. 226910, 2019.
- MARANGIO, Francesco; SANTARELLI, Massimo; CALÌ, Michele. Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production. **International journal of hydrogen energy**, v. 34, n. 3, p. 1143-1158, 2009.
- MEHTA, Viral; COOPER, Joyce Smith. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. **Journal of power sources**, v. 114, n. 1, p. 32-53, 2003.
- MO, Jingke *et al.* Thin liquid/gas diffusion layers for high-efficiency hydrogen production from water splitting. **Applied energy**, v. 177, p. 817-822, 2016.
- MOREIRA, J. *et al.* Synthesis, characterization and application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalyst in a PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 9, p. 915-920, 2004.
- MORIMITSU, Masatsugu; OTOGAWA, Ryuichi; MATSUNAGA, Morio. Effects of cathodizing on the morphology and composition of IrO<sub>2</sub>□ Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti anodes. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 2-3, p. 401-406, 2000.

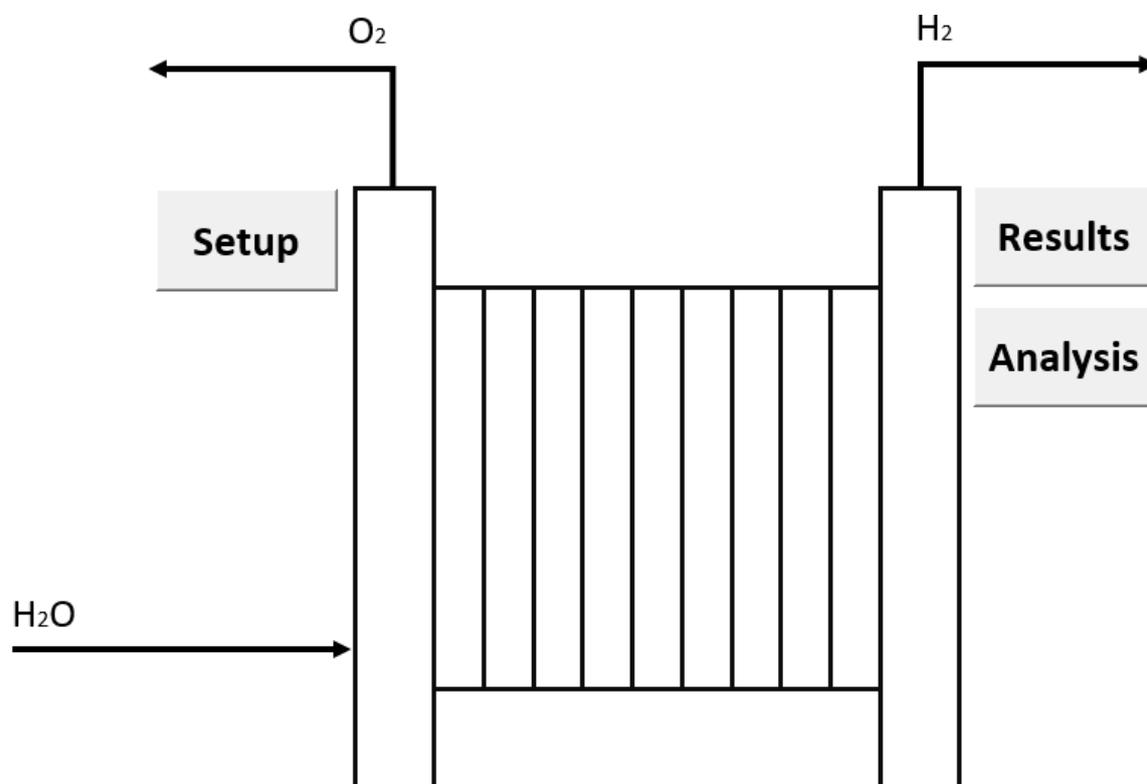
- NIE, Jianhu; CHEN, Yitung; BOEHM, Robert F. Numerical modeling of two-phase flow in a bipolar plate of a PEM electrolyzer cell. In: **ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition**. 2008. p. 783-788.
- OCHI, Shimon *et al.* Investigation of proton diffusion in Nafion® 117 membrane by electrical conductivity and NMR. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 6-8, p. 580-584, 2009.
- OJONG, Emile Tabu *et al.* Development of an experimentally validated semi-empirical fully-coupled performance model of a PEM electrolysis cell with a 3-D structured porous transport layer. **International journal of hydrogen energy**, v. 42, n. 41, p. 25831-25847, 2017.
- ONDA, Kazuo *et al.* Performance analysis of polymer-electrolyte water electrolysis cell at a small-unit test cell and performance prediction of large stacked cell. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 8, p. A1069, 2002.
- ONISHI, Lisa M.; PRAUSNITZ, John M.; NEWMAN, John. Water– Nafion equilibria. Absence of schroeder's paradox. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 34, p. 10166-10173, 2007.
- PALHARES, Dayana D. *et al.* Produção de hidrogênio por eletrólise alcalina da água e energia solar. 2016.
- PECKHAM, Timothy J.; SCHMEISSER, Jennifer; HOLDCROFT, Steven. Relationships of acid and water content to proton transport in statistically sulfonated proton exchange membranes: Variation of water content via control of relative humidity. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 10, p. 2848-2858, 2008.
- PRENTICE, Geoffrey. Electrochemical engineering. In: **Encyclopedia of Physical Science and Technology**. Cambridge: Academic Press, 2003. p. 143-159.
- ROZAIN, Caroline *et al.* Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I–Pure IrO<sub>2</sub>-based anodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 153-160, 2016.
- SONE, Yoshitsugu; EKDUNGE, Per; SIMONSSON, Daniel. Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 4, p. 1254, 1996.
- SOSSAN, Fabrizio *et al.* A model predictive control strategy for the space heating of a smart building including cogeneration of a fuel cell-electrolyzer system. **International Journal of Electrical Power & Energy Systems**, v. 62, p. 879-889, 2014.

- SPRINGER, Thomas E.; ZAWODZINSKI, T. A.; GOTTESFELD, Shimshon. Polymer electrolyte fuel cell model. **Journal of the electrochemical society**, v. 138, n. 8, p. 2334, 1991.
- T. D. Gierke, 152nd **Meeting of the Electrochemical Society Extended Abstracts**,  
TAHERKHANI, Zohre; ABDOLLAHI, Mahdi; SHARIF, Alireza. A thermodynamic approach to model proton conductivity of Nafion-117 membranes: Temperature and water content effects. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 9, p. F1096, 2015.
- TEREZO, Ailton J. *et al.* Separation of transport, charge storage and reaction processes of porous electrocatalytic IrO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 508, n. 1-2, p. 59-69, 2001.
- TIJANI, Alhassan Salami; RAHIM, AH Abdol. Numerical modeling the effect of operating variables on Faraday efficiency in PEM electrolyzer. **Procedia Technology**, v. 26, p. 419-427, 2016.
- TOGHYANI, Somayeh; AFSHARI, Ebrahim; BANIASADI, Ehsan. Three-dimensional computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane electrolyzer with new flow field pattern. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 135, p. 1911-1919, 2019.
- ULLEBERG, Øystein. Stand-alone power systems for the future: optimal design, operation and control of solar-hydrogen energy systems. 1998.
- WANG, Di-Yan *et al.* Highly active and stable hybrid catalyst of cobalt-doped FeS<sub>2</sub> nanosheets–carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 4, p. 1587-1592, 2015.
- WANG, Shan; LU, Aolin; ZHONG, Chuan-Jian. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. **Nano Convergence**, v. 8, p. 1-23, 2021.
- WU, Rui *et al.* Metallic WO<sub>2</sub>–carbon mesoporous nanowires as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 22, p. 6983-6986, 2015.
- XIANGYUAN, Li *et al.* Minimal reaction network method to construct combustion reaction mechanism—hydrogen-oxygen combustion. **Journal of Chemistry in Colleges and Universities**, 2020.
- XU, Wu; SCOTT, Keith. The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 21, p. 12029-12037, 2010.

- YEAGER, H. L.; STECK, A. Cation and water diffusion in Nafion ion exchange membranes: influence of polymer structure. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 128, n. 9, p. 1880, 1981.
- YIGIT, Tevfik; SELAMET, Omer Faruk. Mathematical modeling and dynamic Simulink simulation of high-pressure PEM electrolyzer system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 32, p. 13901-13914, 2016.
- YODWONG, Burin *et al.* Faraday's efficiency modeling of a proton exchange membrane electrolyzer based on experimental data. **Energies**, v. 13, n. 18, p. 4792, 2020.
- YOO, Jong Suk *et al.* Role of lattice oxygen participation in understanding trends in the oxygen evolution reaction on perovskites. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 5, p. 4628-4636, 2018.
- ZHANG, Bo; EDWARDS, Brian J. Modelling Proton Conductivity in Perfluorosulfonate Acid Membranes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 9, p. F1088, 2015.

## Apêndices

### Apêndice 1 – Interface do Software



Setup ×

Specifications | Models

**Mandatory Specs.**

Temperature:  K

Current Density:  A/cm<sup>2</sup>

**Optional Specs.**

Number of Cells:

Exchange Current Density:  A/cm<sup>2</sup>

Membrane Thickness:  cm

Area:  cm<sup>2</sup>

Water Content:

Power:  W

Ref. Exchange Current Density:  A/cm<sup>2</sup>

Ref. Temperature:  K

Act. Energy:  J/mol

**Main Results**Hydrogen Production: **18,3033 kg/h**

Purity:

Oxygen Production: **146,426 kg/h**Water Consumption: **164,730 kg/h**Stack Voltage: **38,5251 Volts****Specific Results**Open Circuit Voltage: **1,18228 Volts**Act. Overpotential: **0,49937 Volts**Ohmic Overpotential: **0,18246 Volts**Conductivity: **0,24459 S/cm<sup>2</sup>**Faraday's Efficiency: **0,94493**

Analysis ✕

Conductivity | Hydrogen Production | Polarization Curve

Temperature:  Kelvin

Thickness:  cm

Water Content Range

Min

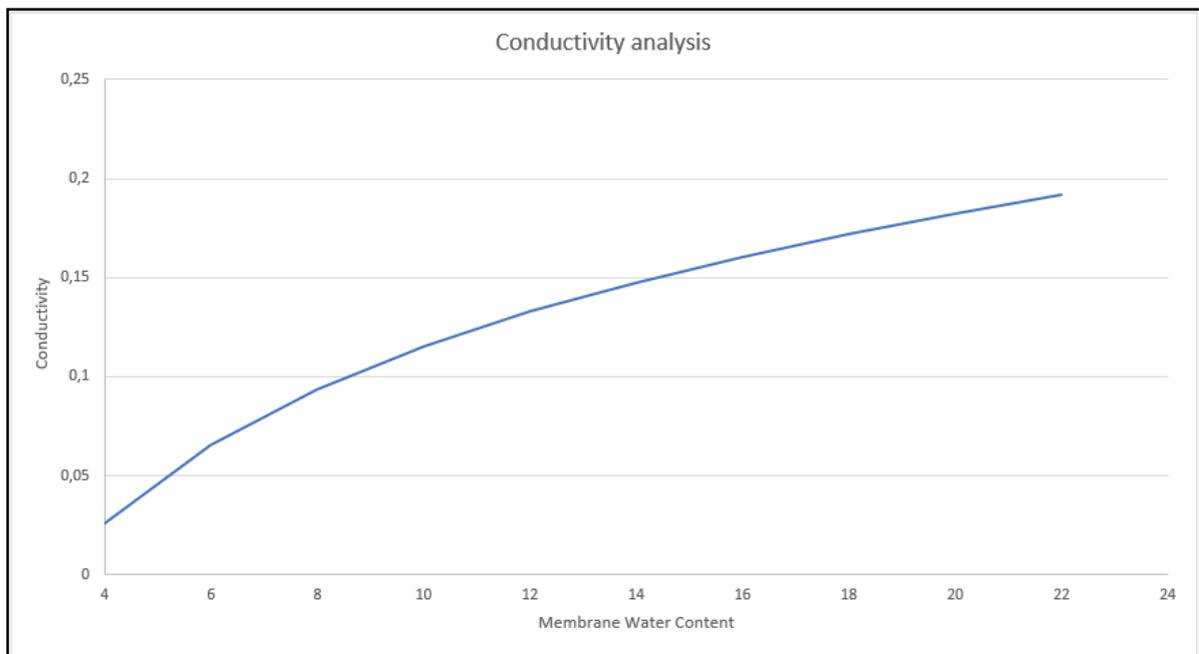
Max

Calculation Model

Springer et al. (1991)

Choi et al. (2005)

Bispo et al. (2024)



## Produção Técnica e Científica

BISPO, Artur S. et al. Waste Heat Recovery from PEM Electrolyzer for Desalinated Water Production in Polygeneration Systems. In: **Computer Aided Chemical Engineering**. Elsevier, 2024. p. 751-756.

BISPO, Artur S. et al. Uma Comparação Entre Modelos Semi-Empíricos e Fenomenológicos de Condutividade de Prótons na Membrana Nafion®. In: **Anais do 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2023, Salvador. Galoá, 2023.