



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“O impacto das placas neutras na produção de hidrogênio e oxigênio em um eletrolisador de água de compartimento único”

KAROLINA FERRAZ FREITAS

Campo Grande – MS
Fevereiro/2025



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“O impacto das placas neutras na produção de hidrogênio e oxigênio em um eletrolisador de água de compartimento único”

KAROLINA FERRAZ FREITAS

Orientador: Prof. Dr. Cauê Alves Martins

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS - Instituto de Física - INFI, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Campo Grande – MS
Fevereiro/2025



AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por me proporcionar saúde, coragem e por todas as bênçãos recebidas.

Aos meus pais e à minha família, sou profundamente grata pelo amor incondicional, pelo apoio constante, pelo exemplo de dedicação e pela presença essencial em minha caminhada.

Ao meu amor, Pedro Henrique, que me apoiou e me ajudou desde o início desta jornada, sendo fundamental para o andamento e a conclusão deste trabalho. Agradeço pela sua parceria, companheirismo, dedicação e encorajamento que sempre me ofereceu.

Aos amigos que estiveram ao meu lado, especialmente nesta etapa tão significativa, minha gratidão pelo incentivo, companhia e palavras de motivação.

Aos colegas de laboratório, agradeço a parceria, disponibilidade e auxílio em todos os momentos que necessitei.

Ao meu orientador, prof. Dr. Cauê Alves Martins, registro meu sincero agradecimento pela orientação, paciência, apoio incansável e sabedoria que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



"O importante é nunca parar de questionar. A curiosidade tem sua própria razão de existir."

Albert Einstein



RESUMO

A crise ambiental devido às emissões de gases de efeito estufa exige a exploração de soluções alternativas para a transição energética. Assim, novas medidas paliativas são necessárias para diminuir o impacto dos motores de combustão alimentados por combustíveis fósseis em funcionamento. Uma alternativa que ainda enfrenta ceticismo é a assistência à combustão através da adição de hidrogênio. De fato, a literatura e as empresas comerciais têm aumentado o uso e a investigação desses eletrolisadores devido ao baixo custo, mas ainda restam questões a serem abordadas, como o papel das placas neutras em eletrolisadores de compartimento único. Este estudo investiga o impacto de placas neutras na produção de hidrogênio e oxigênio em um eletrolisador de água alcalina de compartimento único equipado com eletrodos de aço inoxidável. Usando eletrólitos à base de NaHCO_3 , analisamos as reações de evolução de hidrogênio e oxigênio por meio de medições em meia célula e no eletrolisador. Várias configurações com 3, 4 e 5 placas neutras foram examinadas. Nossas descobertas revelam que a redução do número de placas neutras aumenta a densidade da corrente e o fluxo de gás, indicando maior eficiência. Utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica, descobrimos que os capacitores construídos pelas placas neutras aumentam a resistência geral, que pode ser usada para controlar a temperatura. Também encontramos o impacto da condutividade do eletrólito no desempenho de eletrolisadores equipados com diferentes placas neutras. Portanto, a mudança do eletrólito pode ajustar a condutividade, sendo uma estratégia melhor para controlar a densidade da corrente de saída e a temperatura de acordo. Seguimos parâmetros eletroquímicos, fluxo de gases e a composição dos gases de saída em eletrólise de longo tempo, mostrando que é possível usar eletrolisadores de compartimento único de baixo custo para produzir hidrogênio e oxigênio de forma estável em uma composição virtualmente estável, o que pode ser uma alternativa promissora para a transição energética, no que diz respeito à otimização da combustão de gás liquefeito de gasolina e de outros combustíveis fósseis.

Palavras-chaves: Eletrolisador alcalino; Compartimento único; Aço inoxidável; Monitoramento da estabilidade; Fluxo e composição do gás.



ABSTRACT

The environmental crisis due to greenhouse gas emissions requires the exploration of alternative solutions for the energy transition. Thus, new palliative solutions are necessary to decrease the impact of the fossil fuel fed combustion engines currently operating. One alternative that still faces skepticism is combustion assistance by adding hydrogen. In fact, literature and commercial companies have increased the use and investigation of these electrolyzers due to the low cost, but there is still remaining question to be targeted, such as the role of neutral plates in one-compartment electrolyzers. This study investigates the impact of neutral plates on hydrogen and oxygen production in a one-compartment alkaline water electrolyzer equipped with stainless steel electrodes. Using NaHCO_3 -based electrolytes, we analyzed the hydrogen and oxygen evolution reactions through half-cell and electrolyzer measurements. Various configurations with 3, 4, and 5 neutral plates were examined. Our findings reveal that reducing the number of neutral plates enhances current density and gas flow, indicating improved efficiency. Using electrochemical impedance spectroscopy, we found that the capacitors built by the neutral plates increase overall resistance, which can be used to control temperature. We also found the impact of the electrolyte conductivity on the performance of electrolyzers equipped with different neutral plates. Therefore, changing electrolyte may tune the conductivity, being a better strategy to control output current density, and temperature accordingly. We followed electrochemical parameters, flow of gases, and the composition of the output gases in long-time electrolysis, showing that it is possible to use low-cost one-compartment electrolyzers to stably produce hydrogen and oxygen in a virtually stable composition, which may be a solid alternative for the energy transition, regarding the optimization of liquid petrol gas and other fossil fuel combustion.

Keywords: Alkaline electrolyzer; One-compartment; Stainless steel; Monitoring stability; Gas flow and composition.



LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTE: do inglês, Break Termal Efficiency

C: capacitância

EFC: elemento de fase constante

EIE: espectroscopia de impedância eletroquímica

GLP: gás liquefeito de petróleo

HFR: do inglês, High-Frequency Resistance

HC: hidrocarbonetos não oxidados

HO₂: hidroperóxido

NO_x: óxidos de nitrogênio

PEH: parcela de energia do hidrogênio

PEM: do inglês, Proton Exchange Membrane

REH: reação de evolução de hidrogênio

REO: reação de evolução de oxigênio

R_f: resistência de carga

SS316L: aço inoxidável 316L

VQL: velocidade de queima laminar

Y_o: admitância



LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema ilustrativo do modelo utilizado para construir o eletrolisador de compartimento único. O protótipo é equipado com eletrodos SS316L e placas neutras, onde o principal diferencial entre as placas é a parte de conexão. As placas neutras e o ânodo apresentam orifícios para permitir que o eletrólito e os gases passem pelo sistema. Fonte: Própria autora.....20
- Figura 2. Detalhes do eletrolisador de água alcalino de compartimento único, equipado com dois cátodos de aço inoxidável e um ânodo. A figura ilustra diferentes números e posições de placas neutras, cujo total é o dobro do indicado, pois cada lado possui a mesma quantidade. As placas neutras definem a distância entre o ânodo e os cátodos. Fonte: Própria autora.....22
- Figura 3. Eletrolisador conectado a uma fonte de tensão e a um reservatório (à esquerda) e representação do sistema (à direita), com setas indicando o fluxo do eletrólito e dos gases. Fonte: Própria autora.....23
- Figura 4. Modelo do conjunto experimental para realização de espectroscopia de impedância eletroquímica no eletrolisador. Fonte: Própria autora.....24
- Figura 5. Densidade de corrente e fluxo de gás ($H_2 + O_2$) para eletrolisadores equipados com dois cátodos com 5 (A, D), 4 (B, E) e 3 (C, F) placas neutras entre o ânodo e cada cátodo, respectivamente. As composições dos eletrólitos são I ($NaHCO_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), II ($NaHCO_3$ 1 mol L^{-1}), III ($NaHCO_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1} + Na_2SO_4$ 10 mmol L^{-1}), IV ($NaHCO_3$ $1 \text{ mol L}^{-1} + Na_2SO_4$ 10 mmol L^{-1}), V ($NaHCO_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1} + CaSO_4$ 10 mmol L^{-1}) e VI ($NaHCO_3$ $1 \text{ mol L}^{-1} + CaSO_4$ 10 mmol L^{-1}). Fonte: Própria autora.....26



Figura 6. Voltametrias lineares para reações de evolução de hidrogênio e oxigênio sobre inox 316L (curvas verde e vermelha respectivamente). Seções obtidas a partir de voltametria cíclica em NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} a 0,05 V s^{-1} . Potenciais de início de reação indicados na figura. Fonte: Própria autora.....27

Figura 7. Curva de polarização para eletrolisadores equipados com dois cátodos com 5, 4 e 3 placas neutras entre o ânodo e cada cátodo, respectivamente. A composição dos eletrólitos é NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} . Fonte: Própria autora.....28

Figura 8. Cronoamperometria de 1 hora operando a 9 V com os gráficos apresentando a (a) densidades de corrente e (b) fluxo de gás ao longo do tempo para eletrolisadores equipados com dois cátodos com 5, 4 e 3 placas neutras entre o ânodo e cada cátodo, respectivamente. A composição dos eletrólitos é NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} . Fonte: Própria autora.....28

Figura 9. Fluxo de saída normalizado pela potência aplicada (corrente x tensão da célula) operando a 9 V do para eletrolisadores equipados com dois cátodos com 5, 4 e 3 placas neutras entre o ânodo e cada cátodo, respectivamente. A composição dos eletrólitos é NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} . Fonte: Própria autora.....30

Figura 10. Concentrações de H_2 e O_2 e suas respectivas frações molares da saída de gás produzidas por eletrolisadores de compartimento único operando a 9 V por aproximadamente 400 h com 5 (A, D), 4 (B, E) e 3 (C, F) placas neutras entre o ânodo e cada cátodo, respectivamente. Medidas realizadas em NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (eletrólito IV). Fonte: Própria autora.....31

Figura 11. Eficiência faradaica para as diferentes configurações com 5, 4, e 3 placas neutras entre o ânodo e cada cátodo. Fonte: Própria autora.....33



Figura 12. Gráficos de Nyquist de espectroscopia de impedância eletroquímica coletados em tensão de circuito aberto de 100.000 a 0,01 Hz em NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (eletrólito IV) com 5, 4 e 3 placas neutras em entre o ânodo e cada cátodo respectivamente. Fonte: Própria autora.....34

Figura 13. (a) Gráficos de Nyquist de espectroscopia de impedância eletroquímica coletados em tensão de circuito aberto de 100.000 a 0,01 Hz em NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (símbolos) e simulados (linhas) com 5, 4, e 3 placas neutras entre o ânodo e cada cátodo respectivamente. (b) Detalhes da adaptação em alta frequência. Fonte: Própria autora.....35

Figura 14. Circuito equivalente referente à espectroscopia de impedância eletroquímica coletados em tensão de circuito aberto de 100.000 a 0,01 Hz. Fonte: Própria autora.....35

Figura 15. Gráficos de (a) resistência de carga e (b) capacitância nos eletrodos para as diferentes configurações com 5, 4, e 3 placas neutras entre o ânodo e cada cátodo. Fonte: Própria autora.....37



LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações da composição química do aço inoxidável 316L conforme normas técnicas. Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5601: Aços inoxidáveis – Composição química. Rio de Janeiro: ABNT.....20

Tabela 2. Composição e características dos eletrólitos comumente utilizados em eletrolisador alcalino de compartimento único investigados neste trabalho. Fonte: Própria autora.....25

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos coletados do circuito equivalente simulado com base na espectroscopia de impedância eletroquímica. Fonte: Própria autora.....36



SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	18
2.1. OBJETIVOS GERAIS	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. METODOLOGIA	18
3.1. REAÇÕES DE MEIA CÉLULA	19
3.2. PROTOTIPAGEM DO ELETROLISADOR.....	19
3.3. MEDIDAS EM ELETROLISADOR	23
4. RESULTADOS.....	25
4.1. ESTUDO DOS ELETRÓLITOS	25
4.2. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS E CROMATOGRÁFICAS.....	27
4.3 EFICIÊNCIA FARADAICA	32
4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	33
5. CONCLUSÃO	39
6. REFERÊNCIAS	41



1. INTRODUÇÃO

A escalada da crise ambiental, impulsionada em grande parte pelas emissões de gases de efeito estufa, atingiu um ponto crítico onde é necessária uma ação imediata para mitigar os seus efeitos. Uma parcela significativa dessas emissões provém da combustão de combustíveis fósseis em veículos, motores estacionários e diversas aplicações industriais.¹ Apesar dos rápidos avanços nas tecnologias de energias renováveis, prevê-se que a transição completa dos motores movidos a combustíveis fósseis demore várias décadas.^{2,3} Durante este período de transição, é imperativo encontrar formas de reduzir as emissões dos motores existentes para minimizar o seu impacto ambiental.

Nos últimos anos, os pesquisadores exploraram a utilização de misturas de gás hidrogênio (H_2) no diesel, no gás liquefeito de petróleo (GLP) e em outros motores movidos a combustíveis fósseis para aumentar a eficiência e reduzir as emissões.⁴ Esta abordagem envolve a introdução de uma mistura hidrogênio-oxigênio no processo de combustão, o que pode levar a uma combustão mais completa e a níveis mais baixos de poluentes nocivos. Tecnologias como geradores de hidrogênio integrados e eletrolisadores de água foram desenvolvidas para produzir esse H_2 . Por exemplo, alguns estudos demonstraram melhorias significativas na eficiência da combustão do diesel e reduções nas emissões de NO_x e CO quando se utilizam misturas de combustível enriquecidas com hidrogênio.⁵⁻¹¹

Embora inicialmente recebida com ceticismo, esta tecnologia ganhou recentemente uma força significativa no mercado. Apesar da sua crescente popularidade, os mecanismos fundamentais por trás da sua eficácia permanecem um tanto obscuros. Bakar et al. estudaram os efeitos de diferentes proporções de hidrogênio no comportamento de combustão, desempenho do motor e emissões em um motor diesel de ignição comprimida com duplo combustível.⁷ Eles descobriram que o enriquecimento de hidrogênio a uma vazão de 21,4 L/min resultou na maior eficiência térmica de frenagem (BTE, do inglês, Break Termal Efficiency) de 34,9% devido a redução no comprimento da combustão e ao movimento do faseamento da combustão em direção à fase ideal.⁷ Além disso, os níveis de emissões de CO, CO_2 e fumaça foram melhorados com vazões de hidrogênio de 21,4 L/min e 42,8 L/min.⁷ Os autores sugerem que a alta difusividade do hidrogênio ajuda a produzir uma mistura de



combustível mais uniforme, o que pode reduzir a heterogeneidade na pulverização do combustível diesel.⁷ No entanto, não houve diminuição significativa na concentração de NO_x devido a temperaturas mais elevadas na câmara de combustão em cargas mais elevadas, o que poderia decompor algumas moléculas de nitrogênio diatômico em nitrogênio monoatômico reativo.⁷

Sharma e Dhar investigaram a combustão com mistura de dois combustíveis usando um motor diesel de velocidade constante, operado com hidrogênio e diesel.¹² O motor é operado com cargas de 25, 50 e 75% e a substituição da energia do diesel pela parcela de energia do hidrogênio (PEH) é feita em 0, 5, 10 e 20%. Na faixa testada, foi observado um efeito ligeiramente prejudicial no BTE com 20% de PEH a 75% de carga. Tanto as emissões de CO como de CO_2 diminuem em todas as cargas com o aumento do PEH, devido à introdução de hidrogênio gasoso, conduzindo a uma combustão pobre de combustível diesel. A substituição de hidrogênio em cargas baixas e médias resultou numa redução das emissões de NO_x , principalmente devido à menor eficiência de combustão do hidrogênio gasoso, resultando em menores emissões de NO_x e mais hidrogênio não queimado no interior do cilindro.¹²

No entanto, os outros trabalhos¹³ demonstraram que a adição de pequenas quantidades de hidrogênio a um motor diesel de serviço pesado operado em modo duplo combustível hidrogênio-diesel ajudou a aumentar as emissões de NO_2 e a relação NO_2/NO_x . Verificou-se que a carga do motor e a temperatura da mistura não foram os fatores mais determinantes na produção de NO_2 . Considerando o mecanismo expandido de Zeldovich, os autores sugeriram que o H_2 não queimado pode ser ainda mais oxidado quando combinado com o produto de combustão quente, aumentando a concentração de hidroperóxil (HO_2) e melhorando a conversão de NO em NO_2 .¹³

Mais recentemente, Seelam et al. analisaram os efeitos do duplo combustível hidrogênio-diesel em vários elementos do desempenho do motor diesel de injeção direta.¹⁴ A energia do hidrogênio foi variada no duplo combustível em 0% (100% diesel), 6%, 12%, 18% e 24%. Aumentar a proporção de PEH melhora a BTE do motor (aumento de 7,85% com 24% de PEH) quando comparado ao diesel puro. Os autores sugerem que o maior poder calorífico do hidrogênio, a característica difusiva e a liberação de maior taxa de queima são



responsáveis pela melhoria. Com o aumento da quantidade de hidrogênio, o CO₂, CO e fumaça foram reduzidos em 3,61, 2,84 e 4,85%, respectivamente. Por outro lado, o NO_x aumentou (3,42%), embora tenha sido encontrado um valor mínimo de emissão de NO_x na concentração de 6% de hidrogênio. Os autores associaram esse aumento à duração da reação, à concentração de oxigênio e ao aumento da temperatura no cilindro.¹⁴ É necessária mais investigação para compreender e otimizar plenamente estes sistemas, garantindo a máxima eficiência e reduções de emissões.

Uma melhoria semelhante foi encontrada quando o H₂ é misturado ao GLP.¹⁵⁻¹⁸ Lata et al. mediu o período de atraso de ignição sob diferentes condições de carga e várias substituições de diesel usando hidrogênio, GLP e mistura GLP-hidrogênio como combustíveis secundários.¹⁶ Verificou-se que o hidrogênio proporciona um aumento superior no BTE quando comparado ao GLP. Durante a operação duplo combustível hidrogênio-diesel, foi observada uma redução substancial no ruído de combustão quando o ar de admissão continha 10% de volume de hidrogênio. Além disso, os autores observaram que o atraso de ignição do motor bicomcombustível depende não apenas do tipo de combustível gasoso e de suas concentrações, mas também da temperatura da carga, pressão e concentração de oxigênio.¹⁶

Jemni et al. converteu um motor de ignição por centelha de quatro cilindros totalmente instrumentado em um motor a gás de duplo combustível para funcionar com misturas de GLP e hidrogênio.¹⁷ Uma adição de 15% de H₂ foi suficiente para atingir um BTE ideal em altas rotações do motor em comparação com a operação com gasolina pura e GLP. Os autores sugerem que a presença de H₂ torna a combustão mais rápida e ideal, contribuindo para melhorar a eficiência do motor e para reduzir as emissões de CO₂ e de hidrocarbonetos não oxidados (HC). Os autores sugerem ainda que a escassez de carbono na composição do hidrogênio também impede as emissões de HC.¹⁷

Sankar et al. avaliaram as consequências do enriquecimento de H₂ na velocidade de queima laminar (VQL) de diversas misturas de GLP.¹⁸ A VQL da mistura GLP-ar aumentou com a adição de hidrogênio. Após uma investigação numérica detalhada da estrutura da chama utilizando o mecanismo Aramco para chamas estequiométricas, os autores descobriram que à medida que o conteúdo de H₂ no combustível aumentava, os valores de



pico da fração molar dos radicais H e OH também aumentavam, sugerindo que aumentando o a concentração desses radicais aumenta a taxa de liberação de calor, o que por sua vez faz com que a VQL aumente.¹⁸

A melhor tecnologia estabelecida atualmente para produzir H₂ é através da eletrólise por membrana de troca de prótons (PEM, do inglês Proton Exchange Membrane), que usa um eletrólito de polímero sólido para dividir a água em gases hidrogênio e oxigênio quando uma corrente elétrica é aplicada. Este método se distingue pela sua alta eficiência, tempos de resposta rápidos e produção de H₂ de alta pureza.¹⁹⁻²¹ No entanto, os altos custos da tecnologia, devido aos materiais da membrana e do catalisador, normalmente platina ou irídio, e à necessidade de água pura como matéria-prima, apresentam desvantagens significativas.²²⁻²⁷

Uma alternativa econômica é o eletrolisador alcalino de compartimento único, especialmente útil para aplicações onde o hidrogênio é misturado ao oxigênio (gás HHO) para auxiliar motores de combustão interna.^{4,28} Este sistema pode usar eletrólitos simples como bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e operar sob condições menos rigorosas que os eletrolisadores PEM. O aço inoxidável é um eletrodo de baixo custo que pode ser usado como ânodo e cátodo. No entanto, este material apresenta resistência limitada à corrosão, especialmente como ânodo em alto potencial e pH. A instabilidade do ânodo é prevista pelo diagrama de Pourbaix do Fe, que se transforma em óxidos em alto sobrepotencial em meio alcalino. Assim, como o aço inoxidável é formado principalmente por Fe ele será instável nessas condições eletroquímicas, o que não é encontrado para o cátodo. Mesmo considerando a estabilidade restrita de tal eletrolisador, o sistema alcalino de compartimento único pode ser uma opção prática e acessível para a produção de misturas hidrogênio-oxigênio para aumentar a eficiência do motor de combustão interna e diminuir o impacto ambiental durante a transição energética.

Essuman et al.²⁹ exploraram os efeitos da concentração de eletrólitos, voltagem e tempo de operação no volume de gás HHO produzido por um gerador de HHO personalizado, usando os princípios termodinâmicos e eletroquímicos da eletrólise da água. Suas descobertas revelaram que o aumento da concentração de eletrólitos, voltagem e tempo de operação levou a um maior volume de geração de gás HHO.



Subramaniam et al.³⁰ conduziram uma revisão abrangente das principais técnicas e parâmetros envolvidos na produção de gás HHO. Seu trabalho abrange múltiplas facetas da termodinâmica e cinética que governam as reações de eletrólise, bem como as considerações de projeto e operacionais necessárias para a produção eficiente de gás HHO, destacando a complexidade do sistema e sua dependência desses vários fatores.³⁰⁻³²

Apesar do uso amplo dos eletrolisadores alcalinos com eletrodos de aço inoxidável, ainda há muitas dúvidas sobre os mecanismos que regem seu funcionamento. Um dos pontos menos compreendidos é o papel das chamadas "placas neutras", que ficam entre o ânodo e o cátodo. Sabe-se que essas placas influenciam a distribuição do campo elétrico dentro da célula, afetando a intensidade do campo entre os eletrodos e a queda de tensão no sistema. Além disso, elas podem impactar a eficiência da produção de gás, interferindo no transporte de íons e na formação de bolhas de hidrogênio e oxigênio. No entanto, ainda não está totalmente claro como essas placas contribuem para o desempenho eletroquímico. Estudos mais detalhados são necessários para entender sua real influência na reação e na estabilidade do sistema.

Nesse sentido, este estudo visa esclarecer o papel das placas neutras na produção de hidrogênio e oxigênio dentro de um eletrolisador de água de compartimento único. Ao otimizar a composição eletrolítica baseada em NaHCO_3 e empregar análise cromatográfica para monitorar a composição da mistura gasosa, buscamos entender como as placas neutras afetam a atividade e estabilidade do eletrolisador. Os resultados obtidos com esta pesquisa podem fornecer orientações valiosas para pesquisadores e empresas que desejam melhorar eletrolisadores alcalinos de baixo custo.



2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Investigar o impacto das placas neutras na produção de hidrogênio e oxigênio em um eletrolisador de água alcalina de compartimento único equipado com eletrodos de aço inoxidável. Analisar diferentes configurações de placas neutras e o seu efeito na densidade de corrente, fluxo de gás e eficiência do eletrolisador. Além disso, foram estudados os parâmetros eletroquímicos e a composição dos gases de saída em eletrólise de longo tempo.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o eletrólito ótimo e coletar os parâmetros eletrocatalíticos das reações de evolução de H_2 e O_2 em aço inoxidável a partir de experimentos em meia célula.
- Prototipar um eletrolisador de água de compartimento único, equipado com eletrodos de aço inoxidável que permita variar o número de placas neutras entre ânodo e cátodo.
- Investigar diferentes configurações de placas neutras e seu impacto na densidade de corrente, fluxo de gás e eficiência do eletrolisador durante os experimentos de eletrólise e da espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Determinar a composição da mistura de gases na saída do dispositivo através de cromatografia gasosa.

3. METODOLOGIA

Este trabalho foi dividido em:

- Encontrar um eletrólito otimizado baseado em $NaHCO_3$;
- Reação de meia célula para investigar a reação de evolução de hidrogênio (REH) e a reação de evolução de oxigênio (REO) em aço inoxidável 316L (SS316L);



- Prototipação de um modelo de eletrolisador de compartimento único e investigação do desempenho do eletrolisador, incluindo o estudo do impacto do número de placas neutras entre os eletrodos.

3.1. REAÇÕES DE MEIA CÉLULA

As medidas de meia célula foram realizadas para coletar o potencial de início da REH e REO em aço inoxidável 316L no eletrólito otimizado, conforme discutiremos mais adiante. A voltametria cíclica foi realizada em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, contendo um eletrodo de referência de Ag/AgCl, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de trabalho de SS316L 10 x 10 mm com 0,57 cm² de área de trabalho imersa no eletrólito. Todas as medições foram realizadas a 0,05 V s⁻¹ em um Potenciostato/Galvanostato Interface 5000 Gamry Instruments®.

3.2. PROTOTIPAGEM DO ELETROLISADOR

Empregamos um eletrolisador de água de compartimento único amplamente utilizado, baseado em eletrodos de placa SS316L. O aço inoxidável 316L é uma liga amplamente escolhida para aplicações eletroquímicas devido à sua resistência à corrosão, especialmente em meios agressivos contendo cloretos, e à sua durabilidade mecânica. A Tabela 1 a seguir apresenta a composição química desse material conforme normas estabelecidas.



Tabela 1. Especificações da composição química do aço inoxidável 316L conforme normas técnicas.

Elemento	Porcentagem (%)
Ferro (Fe)	62-72
Cromo (Cr)	16-18
Níquel (Ni)	10-14
Molibdênio (Mo)	2-3
Manganês (Mn)	Até 2
Silício (Si)	Até 1
Fósforo (P)	Até 0,045
Enxofre (S)	Até 0,030
Carbono (C)	Até 0,03

Para uma melhor compreensão do sistema, a Figura 1 apresenta um esquema ilustrativo do modelo adotado para a construção do eletrolisador de compartimento único, destacando as dimensões de cada componente.

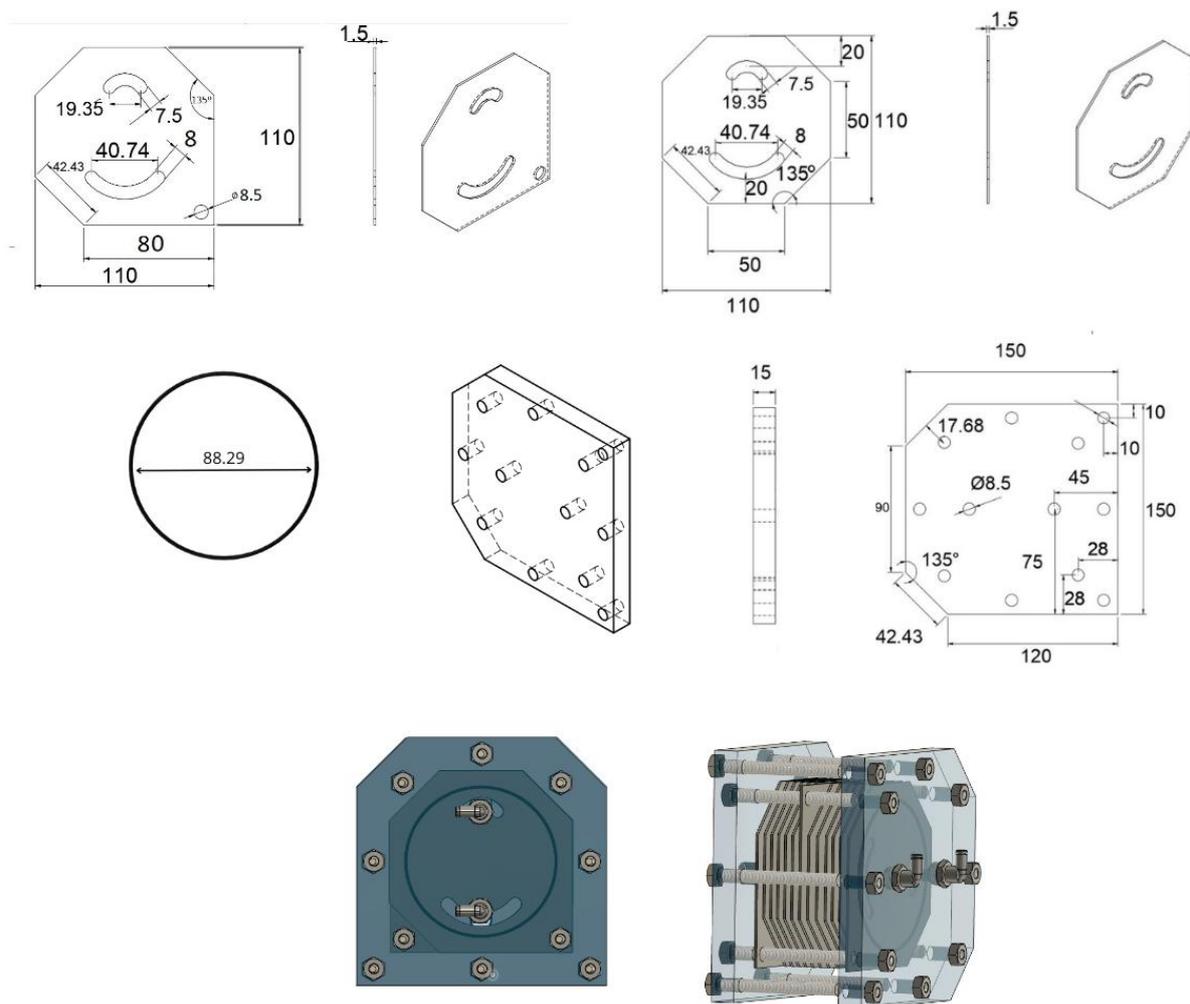


Figura 1. Esquema ilustrativo do modelo utilizado para construir o eletrolisador de compartimento único. O protótipo é equipado com eletrodos SS316L e placas neutras, onde o principal diferencial entre as placas é a parte de conexão. As placas neutras e o ânodo apresentam orifícios para permitir que o eletrólito e os gases passem pelo sistema.

O sistema possui eletrodos poligonais de seção retangular projetados para conexão por meio de parafuso, servindo como ponto de conexão do eletrodo. A configuração inclui dois cátodos e um ânodo posicionado entre eles. O espaçamento entre cada cátodo e o ânodo é determinado pelo número de placas neutras. A Figura 2 fornece uma visão detalhada do eletrolisador. O acesso ao eletrólito é limitado por anéis de vedação de ~9,2 cm, e todos os eletrodos, placas e anéis de vedação são colocados entre duas placas de nylon fixadas por parafusos e porcas. Oito parafusos são utilizados para a fixação do sistema e outros dois são usados para a polarização dos eletrodos.

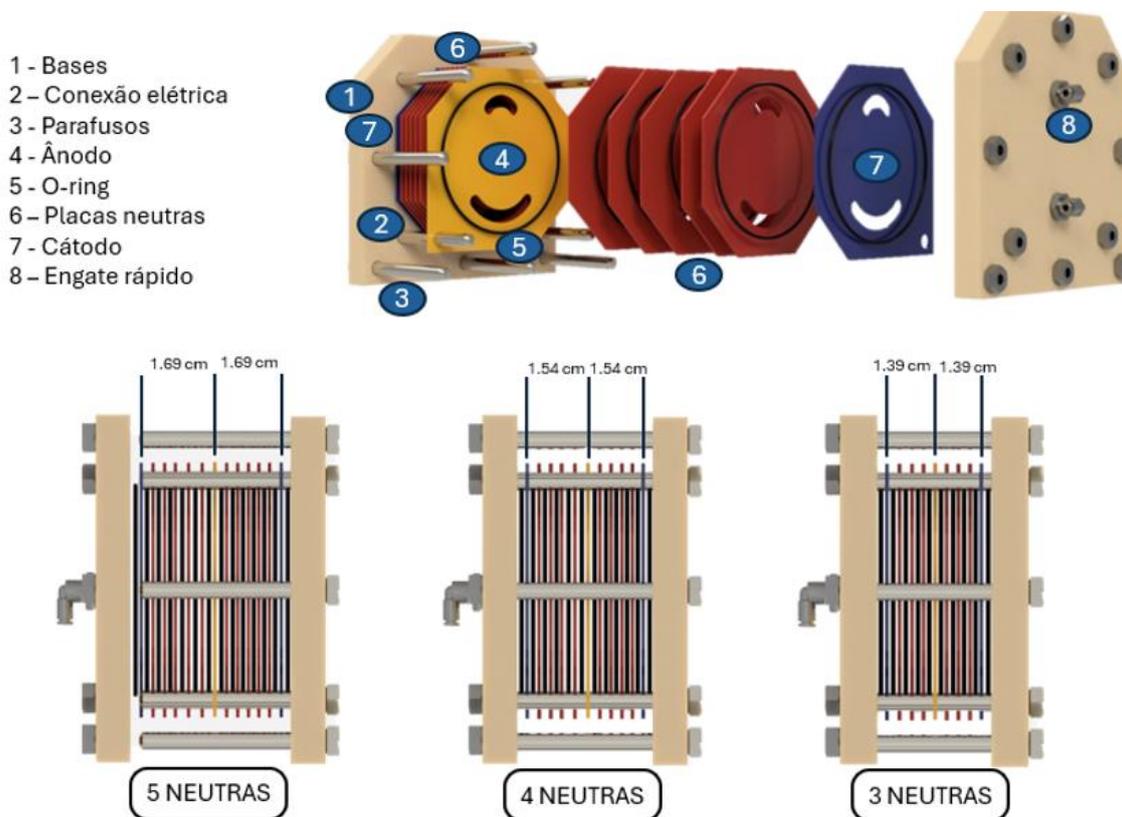


Figura 2. Detalhes do eletrolisador de água alcalino de compartimento único, equipado com dois cátodos de aço inoxidável e um ânodo. A figura ilustra diferentes números e posições de placas neutras, cujo total é o dobro do indicado, pois cada lado possui a mesma quantidade. As placas neutras definem a distância entre o ânodo e os cátodos.

Aqui, avaliamos o impacto das placas neutras variando seu número – especificamente 5, 4 ou 3 placas – entre cada cátodo e ânodo. A quantidade de placas influencia diretamente a distância entre esses eletrodos, conforme ilustrado na Figura 2. Tentativas de operar o sistema com apenas 2 placas neutras ou menos resultaram em superaquecimento, impossibilitando a realização de medições.

O eletrolisador possui uma entrada para eletrólito e uma saída superior destinada à recirculação do eletrólito e à liberação dos gases para um reservatório cheio de eletrólito (Figura 3). Além disso, conta com uma saída adicional exclusiva para a inserção de um eletrodo de referência, permitindo medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

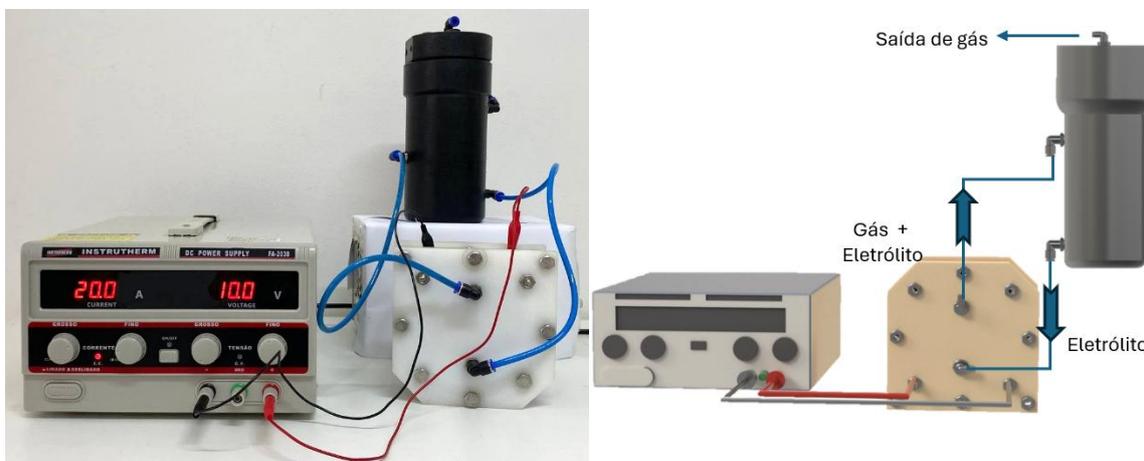


Figura 3. Eletrolisador conectado a uma fonte de tensão e a um reservatório (à esquerda) e representação do sistema (à direita), com setas indicando o fluxo do eletrólito e dos gases.

3.3. MEDIDAS EM ELETROLISADOR

O pH e a condutividade dos eletrólitos foram determinados utilizando um medidor de pH modelo Tecnonon MCA-210 e condutivímetro modelo Instrutherm CD-850, respectivamente. Estudamos as curvas de polarização, operação potencioestática, fluxo de gás ($H_2 + O_2$), composição do gás e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) usando diferentes sistemas com vários eletrólitos e configurações. Esses parâmetros nos ajudaram a compreender o potencial e a estabilidade dos sistemas.

As curvas de polarização (densidade de corrente vs. tensão da célula) foram coletadas e medidas utilizando uma fonte de tensão, modelo Instrutherm FA-2030 32V/20A. A corrente foi normalizada pela área do ânodo, que é $131,58 \text{ cm}^2$ considerando ambos os lados do eletrodo colocado centralmente. A vazão de gás foi medida conectando-se a tubulação de saída Tygon[®] do reservatório (Figura 3) a um medidor de vazão mássica, modelo Omega[®] FMA-1619A-I. A composição do gás ao longo do tempo foi avaliada coletando amostras de $50 \mu\text{L}$ da saída do reservatório e injetando-as em um cromatógrafo gasoso SRI 310C usando injeção na coluna.

A resistência dos sistemas equipados com diferentes números de placas neutras foi investigada utilizando Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) com um Potenciostato/Galvanostato Interface 5000 Gamry Instruments[®]. As medições EIE foram realizadas em tensão de circuito aberto com amplitude de 10 mV, dentro da faixa de frequência de 100.000 a 0,01 Hz. Ambos os cátodos do eletrolisador foram curto-circuitados e conectados como eletrodo de trabalho, enquanto o ânodo serviu como contra-eletrodo. Um eletrodo de referência Ag/AgCl foi colocado na saída da célula, o mais próximo possível do eletrodo de trabalho. O eletrolisador foi preenchido com eletrólito e deixado estacionário durante a medição. A Figura 4 ilustra a configuração experimental da EIE. Esta configuração permite compreender o impacto das placas neutras na resistência geral do sistema.

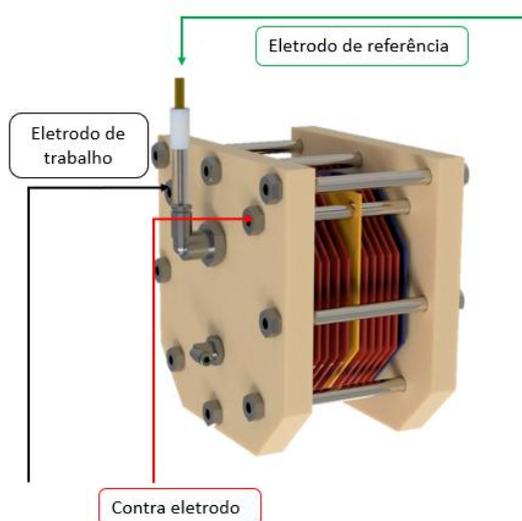


Figura 4. Modelo do conjunto experimental para realização de espectroscopia de impedância eletroquímica no eletrolisador.



4. RESULTADOS

4.1. ESTUDO DOS ELETRÓLITOS

Antes de investigar minuciosamente a configuração do eletrolisador, operamos os sistemas com diferentes números de placas neutras usando várias composições eletrolíticas, conforme descrito na Tabela 2. Foram estudadas seis composições contendo NaHCO_3 , focando em duas concentrações de NaHCO_3 , com e sem adição de 10 mmol L^{-1} de SO_4^{2-} a partir de Na_2SO_4 e CaSO_4 . O objetivo era aumentar a condutividade adicionando SO_4^{2-} ao eletrólito em duas concentrações de NaHCO_3 e monitorar o impacto dos diferentes cátions (Na^+ ou Ca^{2+}).

Tabela 2. Composição e características dos eletrólitos comumente utilizados em eletrolisador alcalino de compartimento único investigados neste trabalho.

Eletrólitos	Composição	pH	Condutividade (mS cm^{-1})
I	NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	7,99	22,8
II	NaHCO_3 1 mol L^{-1}	7,87	33,4
III	NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1}	7,99	23,7
IV	NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1}	7,87	38,7
V	NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CaSO_4 10 mmol L^{-1}	7,82	23,5
VI	NaHCO_3 1 mol L^{-1} + CaSO_4 10 mmol L^{-1}	7,84	26,7

Os valores de pH e condutividades das diferentes composições eletrolíticas estão detalhados na Tabela 2. É importante notar que as condutividades dos eletrólitos com Na_2SO_4 ou CaSO_4 misturado com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaHCO_3 foram semelhantes, medindo $23,7 \text{ mS cm}^{-1}$ e $23,5 \text{ mS cm}^{-1}$, respectivamente. No entanto, adicionar CaSO_4 a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaHCO_3 foi prejudicial, pois levou à precipitação de CaCO_3 , resultando em uma condutividade de $26,7 \text{ mS cm}^{-1}$. Por outro lado, a adição de Na_2SO_4 a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaHCO_3 resultou em uma condutividade de $38,7 \text{ mS cm}^{-1}$ em pH 7,87, identificada aqui como eletrólito IV.



As curvas de polarização foram coletadas simultaneamente com as medições de fluxo de gás, conforme mostrado na Figura 5.

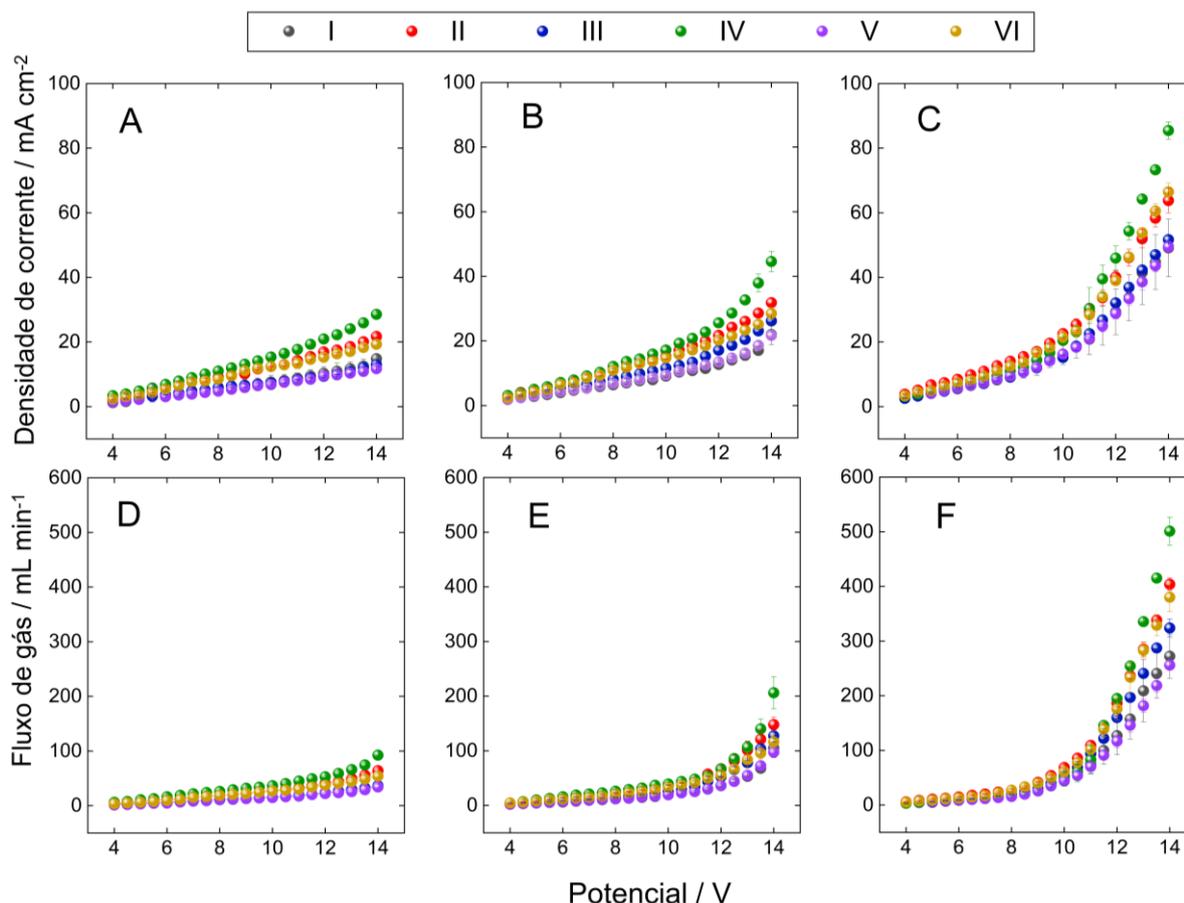


Figura 5. Densidade de corrente e fluxo de gás ($H_2 + O_2$) para eletrolisadores equipados com dois cátodos com 5 (A, D), 4 (B, E) e 3 (C, F) placas neutras entre o ânodo e cada cátodo, respectivamente. As composições dos eletrólitos são I ($NaHCO_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), II ($NaHCO_3$ 1 mol L^{-1}), III ($NaHCO_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1} + Na_2SO_4$ 10 mmol L^{-1}), IV ($NaHCO_3$ $1 \text{ mol L}^{-1} + Na_2SO_4$ 10 mmol L^{-1}), V ($NaHCO_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1} + CaSO_4$ 10 mmol L^{-1}) e VI ($NaHCO_3$ $1 \text{ mol L}^{-1} + CaSO_4$ 10 mmol L^{-1}).

A Figura 5 revela que o eletrolisador produz maior densidade de corrente em toda a faixa de tensão da célula ao usar o eletrólito IV, independentemente do número de placas neutras (5, 4 ou 3, mostradas nas Figuras 5A, 5B e 5C, respectivamente). O pior desempenho é observado com a composição de $0,5 \text{ mol L}^{-1} NaHCO_3 + 10 \text{ mmol L}^{-1} CaSO_4$ (eletrólito V), que possui a menor condutividade de $23,5 \text{ mS cm}^{-1}$. Tendências semelhantes são observadas para o fluxo de gás, o que se alinha às expectativas, uma vez que a massa dos gases



produzidos é proporcional à densidade da corrente de saída (Figuras 5D, 5E e 5F). Por exemplo, a 12 V, o eletrolisador com 4 placas neutras forneceu $36,73 \text{ mL min}^{-1}$ de $\text{H}_2 + \text{O}_2$ com eletrólito V e $66,71 \text{ mL min}^{-1}$ com eletrólito IV (Figura 5E).

O impacto do número de placas neutras é evidente nas curvas de polarização. O desempenho melhora à medida que o número de placas neutras diminui, com um aumento correspondente no fluxo de gás. Isto indica que a redução da distância entre o ânodo e o cátodo facilita a reação. Em 13 V e utilizando eletrólito IV, a densidade de corrente aumenta de $24,11 \text{ mA cm}^{-2}$ com 5 placas neutras para $64,22 \text{ mA cm}^{-2}$ com 3 placas neutras, conforme mostrado nas Figuras 5A e 5C, respectivamente. Da mesma forma, o fluxo de gás aumenta de $65,93 \text{ mL min}^{-1}$ (Figura 5D) para $335,65 \text{ mL min}^{-1}$ (Figura 5F). Portanto, diminuir a distância entre os eletrodos pode resultar em um aumento de 509% no fluxo de gás. Mais importante ainda, o eletrólito IV apresenta o melhor desempenho devido à alta condutividade e solubilidade em alta concentração.

4.2. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS E CROMATOGRÁFICAS

Depois de definir o eletrólito IV para investigação adicional, realizamos medições de meia célula, como mostrado na Figura 6.

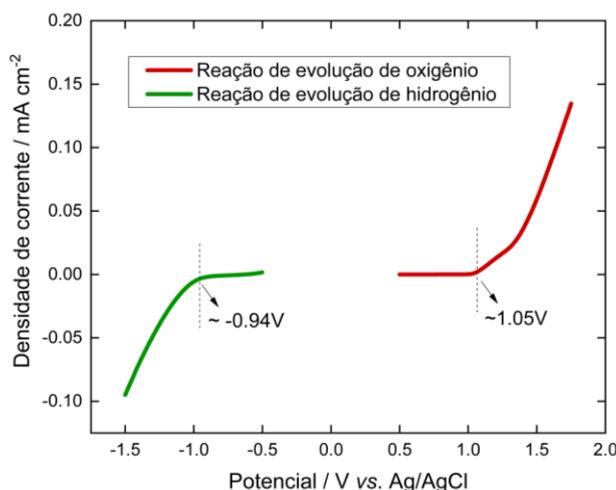


Figura 6. Voltametrias lineares para reações de evolução de hidrogênio e oxigênio sobre inox 316L (curvas verde e vermelha respectivamente). Seções obtidas a partir de voltametria cíclica em



NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} a 0,05 V s^{-1} . Potenciais de início de reação indicados na figura.

O potencial de início ($E_{\text{início}}$) da reação catódica apresenta um valor inferior ao da reação anódica. O $E_{\text{início}}$ para a REH é de -0,94 V, enquanto para o REO é de 1,05 V, resultando em uma tensão de circuito aberto de 1,99 V nessas condições. Conseqüentemente, é necessária uma tensão de célula superior a ~2,0 V para iniciar as reações e são necessárias tensões significativamente mais elevadas para produzir quantidades práticas de gás, como ilustrado na Figura 7. O número de placas neutras não tem impacto na densidade da corrente de saída até cerca de 8,5 V, ponto em que o comportamento começa a diferir.

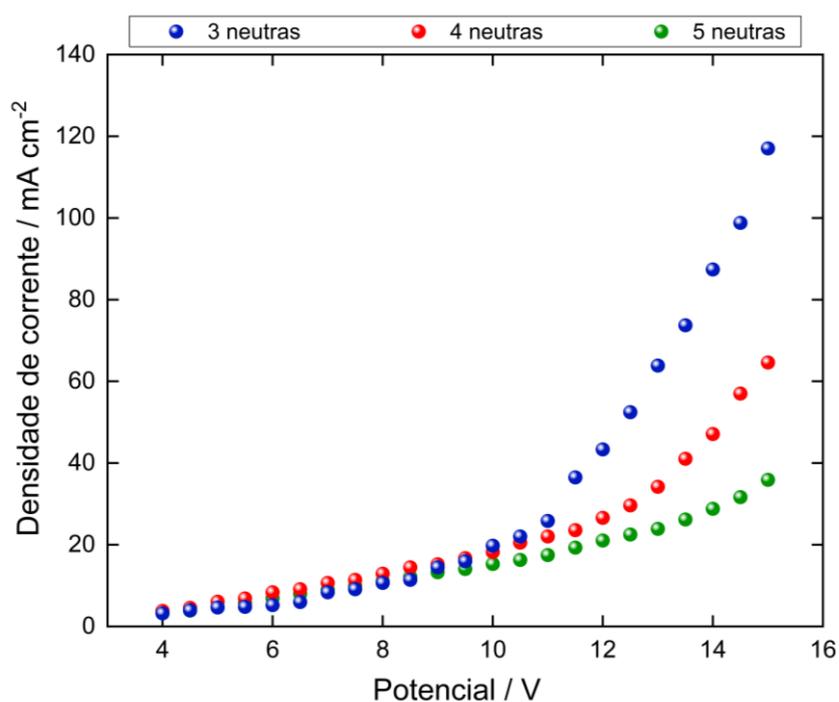


Figura 7. Curva de polarização para eletrolisadores equipados com dois cátodos com 5, 4 e 3 placas neutras entre o ânodo e cada cátodo, respectivamente. A composição dos eletrólitos é NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} .

Assim, para observar o comportamento dos sistemas por um período longo, monitoramos a densidade de corrente e o fluxo de gás a 9 V durante 60 minutos para



eletrolisadores equipados com eletrólito IV e diferentes números de placas neutras, como apresentado na Figura 8.

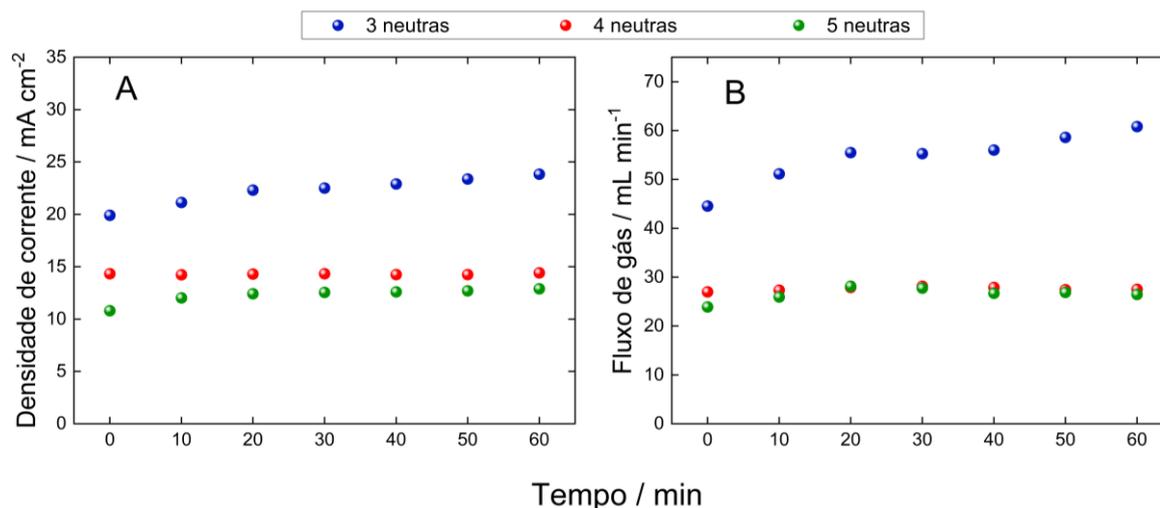


Figura 8. Cronoamperometria de 1 hora operando a 9 V com os gráficos apresentando a (a) densidades de corrente e (b) fluxo de gás ao longo do tempo para eletrolisadores equipados com dois cátodos com 5, 4 e 3 placas neutras entre o ânodo e cada cátodo, respectivamente. A composição dos eletrólitos é NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} .

Em 9 V, a corrente permanece estável em todas as três configurações, com o desempenho mais baixo observado com 5 placas neutras, um desempenho ligeiramente melhorado com 4 placas neutras e o melhor desempenho com 3 placas neutras, fornecendo $\sim 22,27$ mA cm^{-2} para 1 hora, como mostrado na Figura 8A. Como a corrente de saída é relativamente semelhante entre as configurações, o fluxo de gás $\text{H}_2 + \text{O}_2$ também é semelhante para eletrolisadores com 5 e 4 placas neutras. No entanto, varia entre 44,6 e 60,8 mL min^{-1} com 3 placas neutras.

Uma diferença clara surge quando o fluxo de gás é normalizado pela potência de entrada, expressa como mL $\text{min}^{-1} \text{W}^{-1}$, conforme mostrado na Figura 9. O eletrolisador com 3 placas neutras apresenta valores em torno de 2,16 mL $\text{min}^{-1} \text{W}^{-1}$, indicando a maior eficiência por Watt. Por outro lado, o sistema com 4 placas neutras entregou em média 1,88 A a 9 V durante 1 hora, atingindo aproximadamente 16,93 W, enquanto o sistema com 5 placas neutras entregou $\sim 1,62$ A a 9 V durante 1 hora, atingindo cerca de 14,54 W. O fluxo



de gás para ambas as configurações é semelhante, sendo que a configuração de 4 placas neutras parece ser a menos eficiente, exigindo a maior potência de entrada para um fluxo de gás de saída relativamente baixo.

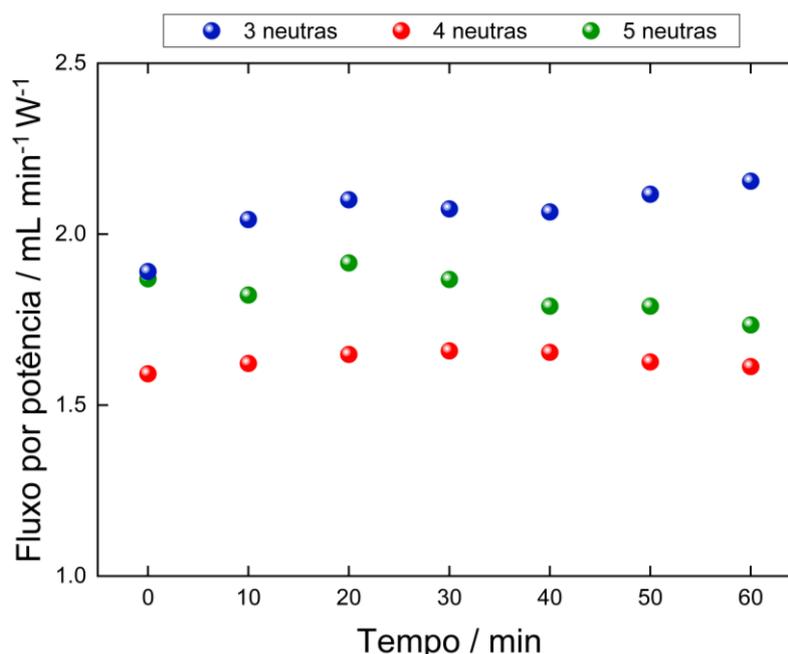


Figura 9. Fluxo de saída normalizado pela potência aplicada (corrente x tensão da célula) operando a 9 V do para eletrolisadores equipados com dois cátodos com 5, 4 e 3 placas neutras entre o ânodo e cada cátodo, respectivamente. A composição dos eletrólitos é NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} .

Como métrica importante para o estudo da estabilidade, monitoramos o sistema nas três configurações por 400 horas (>16 dias) analisando os gases de saída por meio de cromatografia gasosa, conforme mostrado na Figura 10. Rastreamos a concentração e a fração molar de H_2 e O_2 na saída do gás. A proporção de concentração esperada é de 2:1 $\text{H}_2:\text{O}_2$, conforme previsto teoricamente. É comum que empresas, investigadores e entusiastas considerem esta relação como uma verdade inequívoca. Porém, variações nas áreas do cátodo e ânodo, juntamente com a dinâmica dos fluidos, podem alterar esta composição.

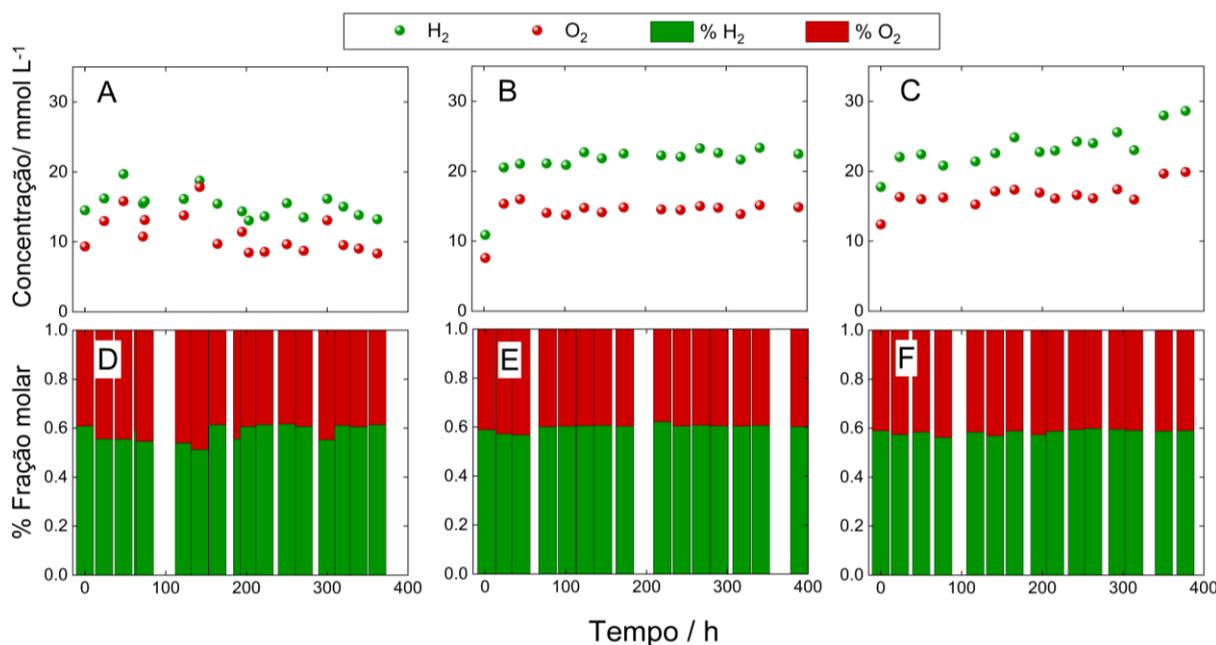


Figura 10. Concentrações de H_2 e O_2 e suas respectivas frações molares da saída de gás produzidas por eletrolisadores de compartimento único operando a 9 V por aproximadamente 400 h com 5 (A, D), 4 (B, E) e 3 (C, F) placas neutras entre o ânodo e cada cátodo, respectivamente. Medidas realizadas em $NaHCO_3$ 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (eletrólito IV).

Inicialmente, é evidente que a composição do gás flutua ao longo do tempo, conforme revelado pelas concentrações (Figuras 10A, 10B e 10C) e frações molares (Figuras 10D, 10E e 10F). Por exemplo, o eletrolisador com 5 placas neutras mostra $14,5$ e $9,35\text{ mmol L}^{-1}$ de H_2 e O_2 após 1 hora de operação (Figura 10A), levando a uma fração molar de $0,6 H_2$ a $0,4 O_2$ (Figura 10D). Assim, observa-se uma proporção inicial de $1,5:1$ para $H_2:O_2$ em vez dos $2:1$ esperados. As concentrações variam de $13,05$ a $19,71\text{ mmol L}^{-1}$ para H_2 e de $8,34$ a $17,86\text{ mmol L}^{-1}$ para O_2 (Figura 10A), enquanto a razão molar flutua entre $0,51$ - $0,62$ para H_2 e $0,38$ - $0,49$ para O_2 (Figura 10D) com 5 neutras.

O sistema com 4 placas neutras começa com $22,68$ e $11,95\text{ mmol L}^{-1}$ de H_2 e O_2 após 1 hora de operação (Figura 10B), levando a uma fração molar de $0,66$ para H_2 e $0,35$ para O_2 (Figura 10E). As concentrações mudam abruptamente durante a operação, atingindo valores semelhantes após 153 horas, resultando numa fração molar de $1:1$ (Figura 10E). Curiosamente, após 400 horas, a fração molar retorna à composição inicial, sugerindo que a dinâmica de desprendimento e transporte de bolhas influencia significativamente o sistema.



Esse comportamento indica que a mecânica dos fluidos desempenha um papel crucial na redistribuição dos gases e na manutenção do equilíbrio reacional ao longo do tempo.

Com 3 placas neutras entre cada cátodo e o ânodo central, o gás de saída é mais rico em H_2 e O_2 comparado às demais configurações (Figura 10C). A composição após 1 hora é 19,59 e 13,58 mol L^{-1} de H_2 e O_2 , e permanece 28,61 e 19,90 mol L^{-1} após 400 horas (Figura 10C). A fração molar é estável com uma variação inferior a 4%.

A variação na fração molar $H_2:O_2$ durante as 400 horas reforça a hipótese de que a dinâmica dos fluidos tem um impacto significativo. Corrente de saída mais alta resulta em maior fluxo de gás, tornando a composição do gás de saída mais uniforme. Angulo et al. relataram que para sistemas que operam em regime laminar e menores números de Reynolds (Re), o que significa fluxos mais baixos, é esperada uma redução na área eletrocatalítica devido à fixação de bolhas na superfície do eletrodo.³³ Para vazões mais altas (Re mais alto), a cobertura do eletrodo por bolhas diminui substancialmente. Os autores sugerem que a vazão pode ter forte impacto na estabilização dos potenciais dos eletrodos, promovendo o desprendimento precoce das bolhas geradas e mantendo uma grande fração da área superficial eletrocatalítica disponível para reação.³³ Embora nossos experimentos tenham sido realizados em fluxo passivo, a vazão é ditada pela densidade da corrente, ou seja, quanto maior a corrente, maior a vazão. Portanto, além de comprovar que a fração molar deve ser investigada caso a caso, a Figura 10 demonstra que o número de placas neutras também afeta a composição do gás produzido.

4.3 EFICIÊNCIA FARADAICA

Através da eficiência faradaica, pode-se medir o quão eficientemente a corrente elétrica aplicada ao eletrolisador é convertida no gás desejado (H_2 ou O_2), considerando as reações eletroquímicas esperadas. Na Figura 11 são mostrados os valores relacionados a eficiência faradaica para 5, 4 e 3 neutras.

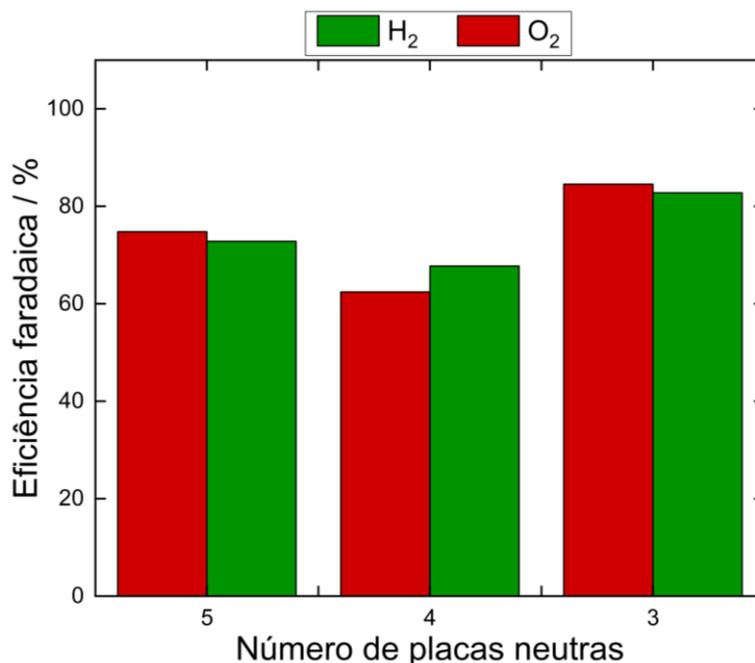


Figura 11. Eficiência faradaica para as diferentes configurações com 5, 4, e 3 placas neutras entre o ânodo e cada cátodo.

A eficiência do eletrolisador variou de 82,8 a 67,8%, conforme ocorreu a variação do número de placas neutras entre cada cátodo e o ânodo. Acredita-se que tenham ocorrido reações paralelas à formação dos gases H₂ e O₂ nos eletrodos, pois os ânodos apresentaram sinais de corrosão como previsto pelo diagrama de Pourbaix do Fe, que se transforma em óxidos em potenciais altos igual ao trabalhado.

O eletrolisador com 3 neutras obteve a melhor porcentagem de conversão de energia elétrica na formação de gases H₂ e O₂, o que está coerente com os resultados analisados anteriormente em que este apresentou valores em torno de 2,16 mL min⁻¹ W⁻¹, indicando a maior eficiência por Watt.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Após compreender o impacto das placas neutras na composição do gás ao longo do tempo, realizamos EIE para as três configurações. É importante destacar que as medições



foram realizadas em uma configuração não convencional, conforme ilustrado na Figura 4. As Figuras 12 e 13 mostram os gráficos de Nyquist e seus respectivos *fittings* para as diferentes configurações. Os semicírculos são indicativos de processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito, esperados para o sistema, e mostrados na inserção da Figura 12. Os primeiros semicírculos em alta frequência parecem virtualmente iguais, como mostra a inserção na Figura 12. O semicírculo maior corresponde a resistências de transferência de carga mais altas. À medida que o número de neutras diminui de 5 para 3, o raio do semicírculo diminui, indicando uma diminuição na resistência à transferência de carga.

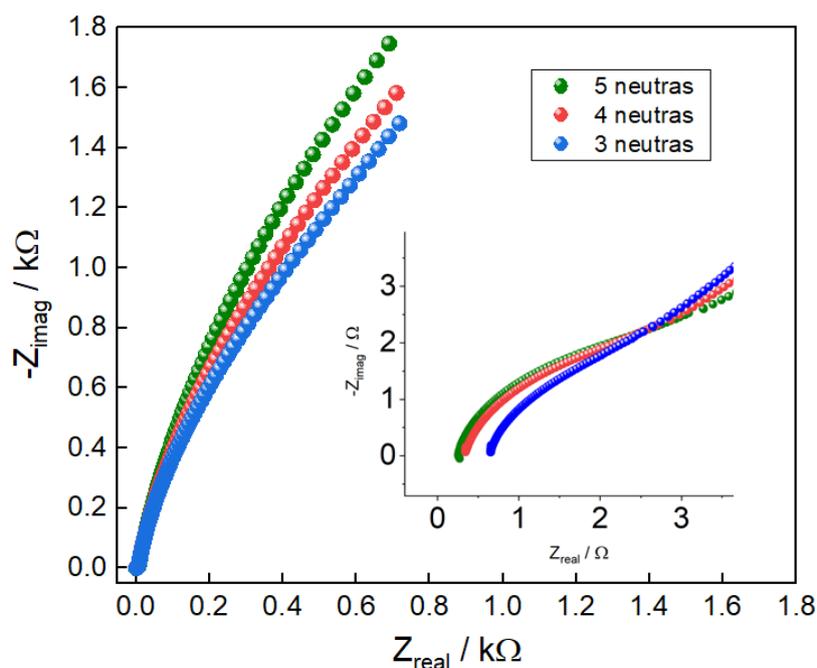


Figura 12. Gráficos de Nyquist de espectroscopia de impedância eletroquímica coletados em tensão de circuito aberto de 100.000 a 0,01 Hz em NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (eletrólito IV) com 5, 4 e 3 placas neutras em entre o ânodo e cada cátodo respectivamente.

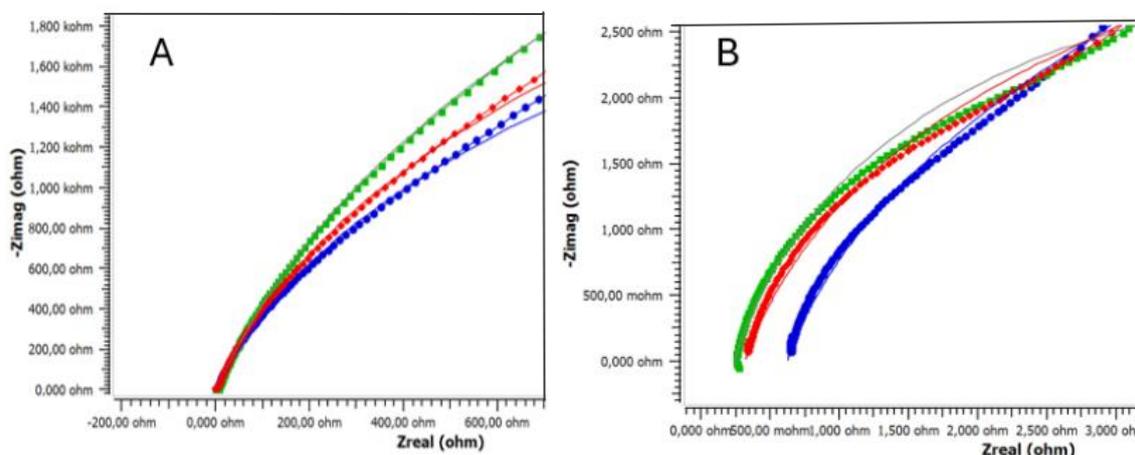


Figura 13. (a) Gráficos de Nyquist de espectroscopia de impedância eletroquímica coletados em tensão de circuito aberto de 100.000 a 0,01 Hz em NaHCO_3 1 mol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1} (símbolos) e simulados (linhas) com 5, 4, e 3 placas neutras entre o ânodo e cada cátodo respectivamente. (b) Detalhes da adaptação em alta frequência.

Um circuito equivalente de célula a combustível se ajusta bem ao diagrama simulado,³⁴ como representado pela Figura 14.

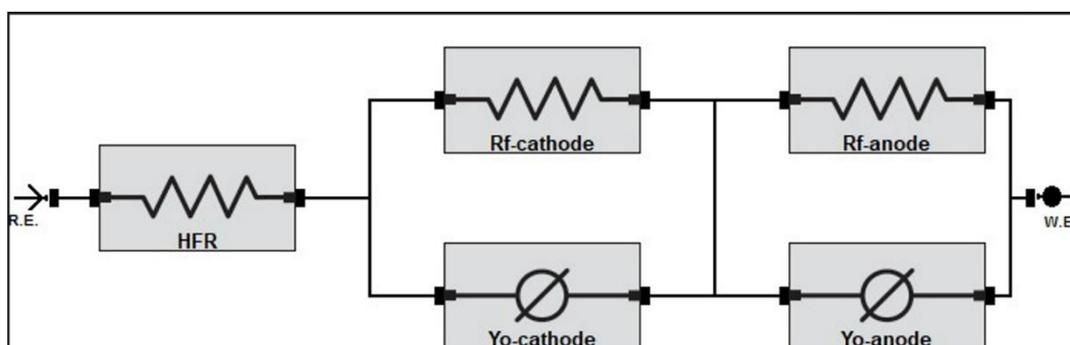


Figura 14. Circuito equivalente referente à espectroscopia de impedância eletroquímica coletados em tensão de circuito aberto de 100.000 a 0,01 Hz.

A Figura 14 apresenta o circuito equivalente da célula eletroquímica, incluindo as resistências de carga (Rf), a admitância (Yo) do cátodo e do ânodo, além da resistência geral de alta frequência (HFR, do inglês High-Frequency Resistance), que representa a resistência da solução eletrolítica à passagem da corrente elétrica. Esse parâmetro é fundamental para entender o comportamento do sistema, pois influencia diretamente sua eficiência. A



resistência de carga está associada à dificuldade que os elétrons encontram ao se transferirem entre os eletrodos e o eletrólito. Quanto maior essa resistência, mais lenta será a reação eletroquímica, o que pode afetar o desempenho do sistema. Já a admitância (Y_o), que é o inverso da impedância, mede o quão facilmente a corrente elétrica consegue passar por determinado componente. No contexto eletroquímico, ela fornece informações sobre a condutividade dos materiais e o comportamento da dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito.

Se a célula fosse totalmente simétrica, com eletrodos idênticos e reações semelhantes, a capacitância total medida seria simplesmente a soma das capacitâncias (C) de ambos os eletrodos. No entanto, em sistemas onde os eletrodos possuem reações diferentes, como no caso em estudo, a distribuição da capacitância é assimétrica. Para lidar com isso, é necessário aplicar uma correção baseada no coeficiente de transferência (α), que reflete a diferença na participação da energia de ativação entre os eletrodos. Essa correção resulta no chamado Elemento de Fase Constante (EFC), que representa desvios do comportamento ideal da célula, podendo estar ligado à rugosidade da superfície dos eletrodos, variações na distribuição de carga e irregularidades na formação da dupla camada elétrica.

Com base no parâmetro fornecido pela simulação do circuito utilizando o software Echem Analyst 2 da Gamry® e nas equações para cálculo da capacitância,³⁵ encontramos os valores de Y_o , C , R_f e α para o cátodo e ânodo nas diferentes configurações, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos coletados do circuito equivalente simulado com base na espectroscopia de impedância eletroquímica

	5	4	3
HFR	0,2438	0,3166	0,577
SD HFR	1,50 E ⁻⁰⁴	0,0014	0,0439
Y_o cátodo	0,00105	0,00206	0,00391
SD Y_o cátodo	6,30 E ⁻⁰⁶	4,90 E ⁻⁰⁵	0,00167



α cátodo	0,83467	0,7792	0,77247
SD α cátodo	5,51 E ⁻⁰⁴	0,00382	0,00289
Rf cátodo	4,61383	4,55867	3.91403
SD Rf cátodo	0,00886	0,04958	0.03994
C cátodo	0,0017	0,00406	0,00757
Yo ânodo	0,00571	0,00588	0,00581
SD Yo ânodo	1,39 E ⁻⁰⁵	4,28 E ⁻⁰⁶	3,37 E ⁻⁰⁵
α ânodo	0,88377	0,8866	0,87947
SD α ânodo	0,0011	4,00 E ⁻⁰⁴	0,0023
Rf ânodo	9054,31587	6348,402	5261,93887
SD Rf ânodo	691,28359	221,54407	180,41382
C ânodo	0,00959	0,00934	0,00929

Através dos dados obtidos pela tabela 3, foi montado dois gráficos comparativos de resistência de carga e capacitância no cátodo e no ânodo, representado na Figura 15.

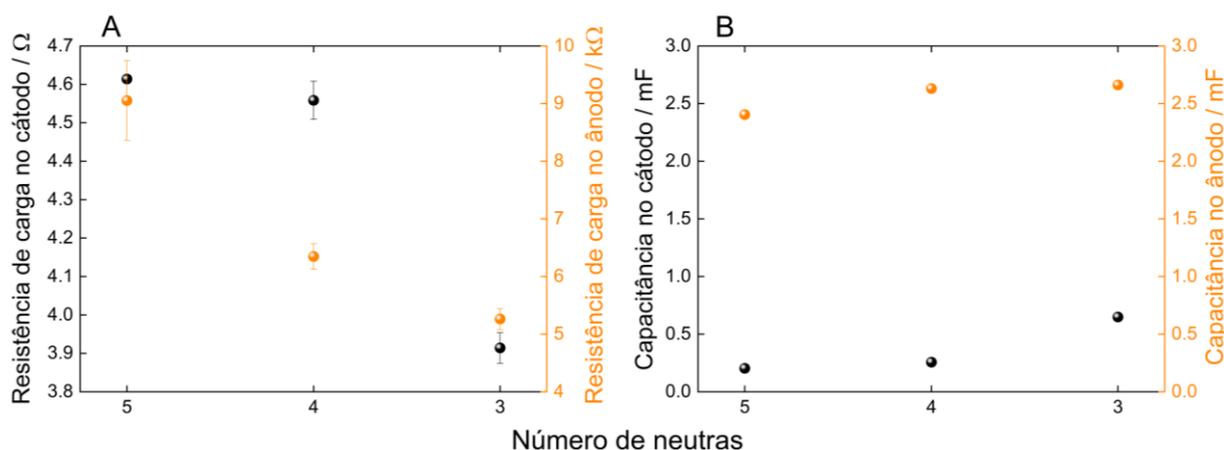


Figura 15. Gráficos de (a) resistência de carga e (b) capacitância nos eletrodos para as diferentes configurações com 5, 4, e 3 placas neutras entre o ânodo e cada cátodo.



O número de placas neutras impacta a resistência (Figura 15A) e a capacitância (Figura 15B) do cátodo e do ânodo. Primeiramente, é importante destacar a baixa transferência de carga no cátodo em comparação ao ânodo (Tabela 3 e Figura 15A), que é metade dos valores em geral. Isto ocorre principalmente porque a área da superfície do cátodo é duas vezes maior que a do ânodo. Diminuir o número de placas neutras de 5 para 3 diminui a resistência à transferência de carga de 4,6 para 3,9 Ω no cátodo e de 9,0 para 5,2 k Ω no ânodo. Este é um resultado claro da diminuição da resistência geral.

A capacitância do cátodo apresenta um ligeiro aumento à medida que o número de placas neutras diminui, variando de 0,20 a 0,65 mF, enquanto a capacitância do ânodo permanece relativamente estável em torno de 2,5 mF, conforme ilustrado na Figura 15B. Essa estabilidade é esperada devido à natureza geométrica da capacitância, uma vez que o ânodo, localizado no centro do eletrolisador, está menos sujeito ao impacto da redução do número de placas neutras, em comparação aos cátodos posicionados nas extremidades.

Coletivamente, a cronoamperometria de longa duração seguida do monitoramento do fluxo de gás aliado à impedância eletroquímica mostram que a redução do número de neutras melhora o desempenho eletroquímico do sistema. Isto é evidente pela redução da resistência à transferência de carga e pelo aumento da capacitância, particularmente no cátodo. Portanto, as placas neutras atuam como capacitores com resistência adicional ao sistema. Pesquisadores e empresas podem controlar o fluxo do gás de saída controlando o número de placas neutras. Mais importante ainda, um eletrolisador de compartimento único de alto desempenho e baixo custo pode ser configurado para fornecer mistura controlada de H₂ e O₂ para auxiliar a combustão. Curiosamente, quanto mais rápido for o desenvolvimento de tecnologias para separar O₂ de H₂, maiores serão as possibilidades de utilização de eletrolisadores de baixo custo. Por exemplo, o O₂ pode ser retido pelo óleo perfluorado produzido,³⁶ enquanto o H₂ pode ser fornecido para aplicações que requerem H₂ puro.

Esta discussão destaca a relação entre o número de placas neutras e as propriedades eletroquímicas do sistema, fornecendo informações valiosas para otimizar o desempenho do eletrodo em aplicações práticas. Em última análise, destaca a importância de monitorar a composição para uma compreensão mais completa do sistema, especialmente em aplicações onde o desempenho depende diretamente dessa variável.



5. CONCLUSÃO

Este estudo investigou exaustivamente a influência das placas neutras no desempenho de um eletrolisador de água alcalina de compartimento único. A otimização da composição eletrolítica foi um aspecto crucial desta pesquisa. Entre as composições testadas, $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ demonstrou a mais alta condutividade e desempenho superior, tornando-a a escolha ideal para esta configuração de eletrolisador.

O número de placas neutras impactou significativamente a eficiência do eletrolisador. A redução do número de placas de cinco para três melhorou a densidade de corrente e o fluxo de gás, indicando que minimizar a distância entre o ânodo e o cátodo facilita a cinética da reação. Notavelmente, foi observado um aumento de 509% na produção de gás com três placas em comparação com cinco, ressaltando a importância da configuração da placa neutra na melhoria do desempenho do eletrolisador.

O monitoramento da estabilidade a longo prazo e da composição do gás revelou variações influenciadas pela mecânica dos fluidos e configurações específicas dos eletrodos. O eletrolisador equipado com três placas neutras manteve uma alta corrente e consequente fração molar estável de hidrogênio e oxigênio por mais de 400 horas, reforçando a importância do projeto mecânico na obtenção de desempenho consistente. Esta estabilidade sugere que tanto a interação dos eletrodos quanto a dinâmica dos fluidos desempenham papéis essenciais na eficiência geral do sistema.

Empregando espectroscopia de impedância eletroquímica, nosso estudo revelou que os capacitores formados pelas placas neutras contribuem para um aumento na resistência global, que pode ser utilizada para regulação de temperatura. Além disso, observamos a influência significativa da condutividade eletrolítica no desempenho de eletrolisadores com números variados de placas neutras. Consequentemente, modificar a composição do eletrólito para ajustar sua condutividade pode ser uma estratégia mais eficaz para controlar a densidade e a temperatura da corrente de saída.

Acompanhamos parâmetros eletroquímicos, fluxo de gases e a composição dos gases de saída em eletrólise de longa duração, mostrando que o eletrolisador de compartimento único de baixo custo pode ser uma alternativa importante para melhorar motores movidos a



combustível fóssil, como aqueles alimentados por gasolina líquida. Essas descobertas fornecem informações valiosas sobre o projeto e operação de eletrolisadores alcalinos econômicos, enfatizando o papel crítico das placas neutras na otimização da produção de hidrogênio e oxigênio. Em última análise, esta investigação contribui para o avanço das tecnologias de energias renováveis, auxiliando na redução das emissões de gases com efeito de estufa e apoiando a transição para sistemas energéticos sustentáveis.



6. REFERÊNCIAS

- (1) Environmental Protection Agency (EPA). *Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2022.*; 2024. <https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks-1990-2022> (accessed 2024-06-17).
- (2) Holechek, J. L.; Geli, H. M. E.; Sawalhah, M. N.; Valdez, R. A Global Assessment: Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050? *Sustainability* **2022**, *14* (8), 4792. <https://doi.org/10.3390/su14084792>.
- (3) Cozzi, L.; Gül, T. *Net Zero by 2050 - A Roadmap for the Global Energy Sector*; International Energy Agency, 2021. https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf (accessed 2024-06-17).
- (4) Akal, D.; Öztuna, S.; Büyükkakın, M. K. A Review of Hydrogen Usage in Internal Combustion Engines (Gasoline-Lpg-Diesel) from Combustion Performance Aspect. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, *45* (60), 35257–35268. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.001>.
- (5) Alçelik, N.; Sarıdemir, S.; Polat, F.; Ağbulut, Ü. Role of Hydrogen-Enrichment for in-Direct Diesel Engine Behaviours Fuelled with the Diesel-Waste Biodiesel Blends. *Energy* **2024**, *302*, 131680. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131680>.
- (6) Bouguessa, R.; Tarabet, L.; Loubar, K.; Belmrabet, T.; Tazerout, M. Experimental Investigation on Biogas Enrichment with Hydrogen for Improving the Combustion in Diesel Engine Operating under Dual Fuel Mode. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, *45* (15), 9052–9063. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.003>.
- (7) Bakar, R. A.; Widudo; Kadirgama, K.; Ramasamy, D.; Yusaf, T.; Kamarulzaman, M. K.; Sivaraos; Aslfattahi, N.; Samylingam, L.; Alwayzy, S. H. Experimental Analysis on the Performance, Combustion/Emission Characteristics of a DI Diesel Engine Using Hydrogen in Dual Fuel Mode. *Int. J. Hydrog. Energy* **2024**, *52*, 843–860. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.129>.



- (8) Karagöz, Y.; Güler, İ.; Sandalcı, T.; Yüksek, L.; Dalkılıç, A. S. Effect of Hydrogen Enrichment on Combustion Characteristics, Emissions and Performance of a Diesel Engine. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41* (1), 656–665. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.064>.
- (9) Vasanthakumar, R.; Loganathan, M.; Chockalingam, S.; Vikneswaran, M.; Manickam, M. A Study on the Effect of Hydrogen Enriched Intake Air on the Characteristics of a Diesel Engine Fueled with Ethanol Blended Diesel. *Int. J. Hydrog. Energy* **2023**, *48* (53), 20507–20524. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.02.113>.
- (10) Thiruselvam, K.; Murugapoopathi, S.; Ramachandran, T.; Amesho, K. T. T. Hydrogen-Enriched Palm Biodiesel as a Potential Alternative Fuel for Diesel Engines: Investigating Performance and Emission Characteristics and Mitigation Strategies for Air Pollutants. *Int. J. Hydrog. Energy* **2023**, *48* (79), 30974–30984. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.256>.
- (11) Verma, S.; Suman, A.; Das, L. M.; Kaushik, S. C.; Tyagi, S. K. A Renewable Pathway towards Increased Utilization of Hydrogen in Diesel Engines. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, *45* (8), 5577–5587. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.213>.
- (12) Sharma, P.; Dhar, A. Effect of Hydrogen Supplementation on Engine Performance and Emissions. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, *43* (15), 7570–7580. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.181>.
- (13) Liu, S.; Li, H.; Liew, C.; Gatts, T.; Wayne, S.; Shade, B.; Clark, N. An Experimental Investigation of NO₂ Emission Characteristics of a Heavy-Duty H₂-Diesel Dual Fuel Engine. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, *36* (18), 12015–12024. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.058>.
- (14) Seelam, N.; Gugulothu, S. K.; Reddy, R. V.; Bhasker, B.; Kumar Panda, J. Exploration of Engine Characteristics in a CRDI Diesel Engine Enriched with Hydrogen in Dual Fuel Mode Using Toroidal Combustion Chamber. *Int. J. Hydrog. Energy* **2022**, *47* (26), 13157–13167. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.056>.
- (15) Yasiry, A. Sh.; Shahad, H. A. K. An Experimental Study of the Effect of Hydrogen Blending on Burning Velocity of LPG at Elevated Pressure. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41* (42), 19269–19277. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.097>.



- (16) Lata, D. B.; Misra, A. Analysis of Ignition Delay Period of a Dual Fuel Diesel Engine with Hydrogen and LPG as Secondary Fuels. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, *36* (5), 3746–3756. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.075>.
- (17) Jemni, M. A.; Kassem, S. H.; Driss, Z.; Abid, M. S. Effects of Hydrogen Enrichment and Injection Location on In-Cylinder Flow Characteristics, Performance and Emissions of Gaseous LPG Engine. *Energy* **2018**, *150*, 92–108. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.120>.
- (18) Sankar, V.; E. V, J.; Mohammad, A.; Velamati, R. K. Effect of Hydrogen Addition on Laminar Burning Velocity of Liquefied Petroleum Gas Blends. *Energy Fuels* **2020**, *34* (1), 798–805. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02442>.
- (19) Barbir, F. PEM Electrolysis for Production of Hydrogen from Renewable Energy Sources. *Sol. Energy* **2005**, *78* (5), 661–669. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.09.003>.
- (20) Kumar, S. S.; Lim, H. Recent Advances in Hydrogen Production through Proton Exchange Membrane Water Electrolysis – a Review. *Sustain. Energy Fuels* **2023**, *7* (15), 3560–3583. <https://doi.org/10.1039/D3SE00336A>.
- (21) Hindson, W. A.; James, S. Effects of Surface Modification on a Proton Exchange Membrane for Improvements in Green Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2024**, *49*, 1040–1047. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.322>.
- (22) Shiva Kumar, S.; Himabindu, V. Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2019**, *2* (3), 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.
- (23) Grigoriev, S. A.; Mamat, M. S.; Dzhus, K. A.; Walker, G. S.; Millet, P. Platinum and Palladium Nano-Particles Supported by Graphitic Nano-Fibers as Catalysts for PEM Water Electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, *36* (6), 4143–4147. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.013>.
- (24) Lim, A.; Kim, J.; Lee, H. J.; Kim, H.-J.; Yoo, S. J.; Jang, J. H.; Young Park, H.; Sung, Y.-E.; Park, H. S. Low-Loading IrO₂ Supported on Pt for Catalysis of PEM Water Electrolysis and Regenerative Fuel Cells. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *272*, 118955. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118955>.



- (25) Wang, S.; Lu, A.; Zhong, C.-J. Hydrogen Production from Water Electrolysis: Role of Catalysts. *Nano Converg.* **2021**, *8* (1), 4. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>.
- (26) Lindquist, G. A.; Oener, S. Z.; Krivina, R.; Motz, A. R.; Keane, A.; Capuano, C.; Ayers, K. E.; Boettcher, S. W. Performance and Durability of Pure-Water-Fed Anion Exchange Membrane Electrolyzers Using Baseline Materials and Operation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (44), 51917–51924. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06053>.
- (27) Prestat, M. Corrosion of Structural Components of Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer Anodes: A Review. *J. Power Sources* **2023**, *556*, 232469. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232469>.
- (28) Chen, Y.; Zhang, J.; Zhang, Z.; Zhang, B.; Hu, J.; Zhong, W.; Ye, Y. A Comprehensive Review of Stability Enhancement Strategies for Metal Nanoparticle Additions to Diesel/Biodiesel and Their Methods of Reducing Pollutant. *Process Saf. Environ. Prot.* **2024**. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.01.052>.
- (29) Essuman, S. P. K.; Nyamful, A.; Agbodemegbe, V.; Debrah, S. K. Experimental Studies of the Effect of Electrolyte Strength, Voltage and Time on the Production of Brown's (HHO) Gas Using Oxyhydrogen Generator. *Open J. Energy Effic.* **2019**, *8* (2), 64–80. <https://doi.org/10.4236/ojee.2019.82005>.
- (30) Subramanian, B.; Ismail, S. Production and Use of HHO Gas in IC Engines. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, *43* (14), 7140–7154. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.120>.
- (31) Muthu, V. S. S.; Osman, S. A.; Osman, S. A. A Review of the Effects of Plate Configurations and Electrolyte Strength on Production of Brown Gas Using Dry Cell Oxyhydrogen Generator. *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.* **2022**, *99* (1), 1–8. <https://doi.org/10.37934/arfmts.99.1.18>.
- (32) El Kady, M. A.; El Fatih Farrag, A.; Gad, M. S.; El Soly, A. K.; Abu Hashish, H. M. Parametric Study and Experimental Investigation of Hydroxy (HHO) Production Using Dry Cell. *Fuel* **2020**, *282*, 118825. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118825>.
- (33) Angulo, A. E.; Frey, D.; Modestino, M. A. Understanding Bubble-Induced Overpotential Losses in Multiphase Flow Electrochemical Reactors. *Energy Fuels* **2022**, *36* (14), 7908–7914. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01543>.



- (34) Yan, X.; Hou, M.; Sun, L.; Liang, D.; Shen, Q.; Xu, H.; Ming, P.; Yi, B. AC Impedance Characteristics of a 2 kW PEM Fuel Cell Stack under Different Operating Conditions and Load Changes. *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32* (17), 4358–4364. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.06.024>.
- (35) Gateman, S. M.; Gharbi, O.; Gomes de Melo, H.; Ngo, K.; Turmine, M.; Vivier, V. On the Use of a Constant Phase Element (CPE) in Electrochemistry. *Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, *36*, 101133. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101133>.
- (36) Savant, S. A.; De Angelis, G.; Nandy, S.; Amstad, E.; Haussener, S. Single Emulsion Drops for Photocatalytic Water Splitting as a Membrane-Free Approach to Product Separation. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2024**, *5* (1), 101755. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2023.101755>.