

Modelagem da Condutividade Iônica da Membrana em Eletrolisadores PEM: Impacto da Contaminação da Água

Ana Livia Fernandes Fonseca^{a,*}, Guilherme de França Machado^a, José Oniram de Aquino Limaverde Filho^b,
Heleno Bispo^c, Marcílio Máximo da Silva^d, Hiuquem Monteiro Lopes^c

^a Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília-DF, Brasil

^b Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Elétrica, Brasília-DF, Brasil

^c Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências de Tecnologia, Campina Grande-PB, Brasil

^d Instituto Federal da Paraíba, Diretoria de Desenvolvimento de Ensino, Campina Grande-PB, Brasil

* ana.fonseca@aluno.unb.br

RESUMO

Este trabalho propõe uma abordagem para a modelagem da condutividade iônica da membrana Nafion-117 em eletrolisadores PEM, incorporando os efeitos da contaminação da água por cátions metálicos. A metodologia descreve a condutividade da membrana em função da ocupação dos sítios sulfônicos, integrando dados experimentais e conceitos de mobilidade iônica. Os resultados, obtidos a partir da implementação do modelo no AVEVA Process Simulation, mostram que cátions multivalentes, como o Fe^{3+} , reduzem significativamente a condutividade da membrana, o que leva à diminuição da produção de hidrogênio sob potência constante.

Palavras-chave: Hidrogênio verde, eletrolisador PEM, condutividade da membrana, Nafion-117

1 Motivações

A transição energética tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias capazes de viabilizar a produção de hidrogênio verde em larga escala, com destaque para os eletrolisadores de água. Nesse contexto, eletrolisadores com membrana de troca de prótons (PEM) apresentam vantagens como alta densidade de corrente e operação dinâmica, sendo considerados promissores para integração com fontes renováveis intermitentes. Entretanto, durante o processo de eletrólise da água, componentes como eletrodos de membrana estão suscetíveis à contaminação por impurezas catiônicas incluindo Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , oriundas da água de alimentação, da corrosão de tubulações ou dos materiais estruturais do sistema (Wang et al., 2015). Esses cátions, são capazes de afetar o desempenho da eletrólise por meio da substituição de íons prótons por íons metálicos, o que associa o desempenho do sistema às propriedades de transporte na membrana polimérica, em especial à sua condutividade iônica.

Adicionalmente, sob aspecto técnico, a produção de hidrogênio se baseia na dissociação eletroquímica da água, iniciando-se seu processo no ânodo com a evolução de oxigênio, gerando prótons (H^+) que migram através da membrana polimérica em direção ao cátodo que sofrem redução e formam o gás hidrogênio (Becker et al., 2023). De acordo com a Lei de Faraday, a taxa molar de produção de H_2 é diretamente proporcional à corrente elétrica que atravessa o sistema, estabelecendo uma relação direta entre a produção de hidrogênio e a eficiência energética do processo. Nesse sentido, a presença de cátions contaminantes na membrana aumenta a resistência ao transporte iônico, elevando o sobrepotencial ôhmico e, consequentemente, a voltagem total do eletrolisador. Assim, o desenvolvimento de modelos capazes de descrever a condutividade da membrana em função da sua composição iônica torna-se fundamental para a análise e otimização do desempenho de eletrolisadores PEM.

Para descrever a condutividade iônica de membranas poliméricas, como a Nafion-117, é amplamente utilizada na literatura a equação semiempírica proposta por Springer et al., 1991, originalmente desenvolvida no contexto de células a combustível com eletrólito polimérico. Posteriormente, trabalhos como García-Valverde et al., 2012, Bessarabov et al., 2016 e Olivier et al., 2017 passaram a empregar essa mesma relação na modelagem de eletrolisadores PEM. Nessa formulação, a condutividade é expressa em função da temperatura de operação e do grau de hidratação da membrana.

Entretanto, embora amplamente utilizada, essa equação semiempírica pode fornecer uma descrição limitada do processo ao analisar o desempenho de eletrolisadores PEM sob condições não ideais, especialmente na presença de cátions metálicos na água de alimentação. Diante disso, este trabalho propõe uma metodologia para o cálculo

da condutividade iônica da membrana, com o objetivo de quantificar os impactos da qualidade da água sobre a eficiência do eletrolisador.

Para isso, realizou-se inicialmente uma análise crítica do modelo tradicional, da qual se derivou uma abordagem capaz de capturar os efeitos da contaminação iônica. Tal abordagem baseia-se na integração de dados experimentais de condutividade de membranas puras e contaminadas (Doyle et al., 2001) com conceitos de mobilidade iônica (Stenina et al., 2004). Foram então avaliados diferentes cenários no ambiente do software AVEVA Process Simulation (APS), com o objetivo de quantificar o impacto da presença de íons metálicos indesejados sobre a resistência interna, o sobrepotencial ôhmico e, consequentemente, sobre a tensão total do eletrolisador. A principal contribuição do trabalho é a formulação de equações que relacionam a composição iônica da água de alimentação às perdas de desempenho do eletrolisador.

2 Metodologia

A modelagem do eletrolisador PEM fundamenta-se na relação direta entre a corrente elétrica e a taxa de produção de hidrogênio, sendo esse processo governado pela Lei de Faraday. A taxa molar de produção de hidrogênio ($\dot{n}_{H_2}$) é descrita conforme a Equação (1).

$$\dot{n}_{H_2} = \eta_F \frac{I_{stack}}{2F} n_{cell} \quad (1)$$

onde n_{cell} é o número de células, η_F é a eficiência de Faraday, I_{stack} é a corrente elétrica de operação e F é a constante de Faraday. A eficiência de Faraday, que representa a fração da carga efetivamente convertida em hidrogênio, é modelada em Tijani e Rahim, 2016 como função da densidade de corrente no eletrolisador.

Observa-se que a taxa de produção de hidrogênio depende diretamente da corrente elétrica no eletrolisador (I_{stack}), a qual pode ser expressa em função da potência elétrica disponível (P_{in}) e da tensão total do eletrolisador (V_{stack}), como indicado na Equação (2).

$$I_{stack} = \frac{P_{in}}{V_{stack}} \quad (2)$$

A tensão total do eletrolisador decorre da soma da tensão reversível e das perdas irreversíveis associadas aos fenômenos eletroquímicos do sistema, sendo descrita na Equação (3).

$$V_{stack} = n_{cell}(V_{Rev} + \eta_{act,c} + \eta_{act,a} + \eta_{diff} + \eta_{Ohm}) \quad (3)$$

em que n_{cell} é o número de células do eletrolisador, V_{Rev} é o potencial reversível, e $\eta_{act,c}$, $\eta_{act,a}$, η_{diff} e η_{Ohm} correspondem, respectivamente, aos sobrepotenciais de ativação no cátodo e no ânodo, de difusão e ôhmico.

A tensão de circuito aberto representa a diferença de potencial máxima entre os eletrodos na ausência de corrente elétrica, sendo tipicamente modelada como função da temperatura de operação (García-Valverde et al., 2012). Por sua vez, o sobrepotencial de ativação está associado à barreira energética necessária para o início das reações eletroquímicas nos eletrodos, dependendo principalmente da densidade de corrente e da temperatura. Modelos amplamente utilizados na literatura descrevem esse termo com base em parâmetros cinéticos característicos do processo eletroquímico (Espinosa-López et al., 2018; García-Valverde et al., 2012). Além disso, para condições típicas de operação, com densidades de corrente moderadas ($\approx 1,6 \text{ A/cm}^2$), os sobrepotenciais de difusão e de ativação no cátodo podem ser desprezados devido à sua baixa influência no desempenho global.

Dentre os termos apresentados na Equação (3), o sobrepotencial ôhmico (η_{Ohm}) assume papel central neste estudo. Isso se deve à sua relação direta com a condutividade iônica da membrana polimérica, que fornece uma resistência a transferência de prótons do ânodo para o cátodo (García-Valverde et al., 2012), sendo, portanto, o principal parâmetro afetado pela presença de contaminantes catiônicos na água de alimentação. Esse termo está associado às perdas decorrentes da resistência interna ao transporte de íons nas diferentes regiões do eletrolisador Roy et al., 2006, podendo ser expresso pela Equação (4).

$$\eta_{ohm} = i \frac{t_m}{\alpha} \quad (4)$$

onde i é a densidade de corrente e t_m e α é a espessura e a condutividade da membrana polimérica, respectivamente.

Diferentemente do método semi-empírico proposto por Springer et al., 1991, a condutividade da membrana foi tratada, neste trabalho, como uma variável dependente do estado de contaminação iônica da membrana. Para

isso, propõe-se representá-la pela fração de ocupação dos sítios sulfônicos por prótons (x_{H^+}) e íons metálicos (x_{M^+}). Como base física para essa abordagem, adota-se a formulação proposta por Wang et al., 2015 e Okada et al., 1999, que definem a condutividade da membrana através da mobilidade adquirida pelos íons:

$$\alpha = FC_{SO_3^-} (x_{H^+} u_{H^+} + x_{M^+} u_{M^+}) \quad (5)$$

O termo multiplicativo da constante de Faraday com a concentração de íons sulfônicos ($FC_{SO_3^-}$) atua como fator de conversão, transformando a velocidade microscópica ($cm^2/V \cdot s$) em capacidade macroscópica de condução (S/cm). Assim, a Equação (5) pode ser reescrita em termos das contribuições individuais de cada espécie iônica:

$$\alpha = x_{H^+} \alpha_{H^+} + x_{M^+} \alpha_{M^+} \quad (6)$$

Essa abordagem assume que cada espécie iônica contribui de forma independente para a condução total da membrana, de modo que a condutividade passa a ser descrita como uma média ponderada das contribuições individuais, em função da ocupação dos sítios sulfônicos e da capacidade de transporte de cada espécie iônica. Embora permita capturar diretamente o efeito da substituição iônica, reconhece-se que essa abordagem simplifica os fenômenos de transporte ao desconsiderar interações entre espécies, como o efeito retardante da mobilidade protônica descrito por Okada et al., 1999. Ainda assim, para uma análise macroscópica do desempenho do eletrolisador e dos impactos globais da contaminação, essa aproximação mostra-se adequada, permitindo quantificar o aumento do sobrepotencial ôhmico de forma consistente, como apresentado em Wang et al., 2015.

Dessa forma, a condutividade da membrana passa a ser descrita em função da ocupação dos sítios sulfônicos por diferentes espécies iônicas, permitindo incorporar explicitamente os efeitos da contaminação na modelagem do eletrolisador. Com base nessa formulação, avaliam-se, na seção de Resultados, os efeitos da presença de cátions metálicos sobre o desempenho do eletrolisador.

3 Resultados

Considera-se, neste estudo, um cenário de contaminação intermediária, no qual 50% dos sítios iônicos da membrana são ocupados por cátions metálicos provenientes da água de alimentação, enquanto o restante é ocupado por prótons gerados na reação de eletrólise da água. Além disso, a Tabela 1 apresenta os limites de condutividade específica da membrana em equilíbrio com água a 23°C, tanto na forma ácida pura quanto na condição totalmente saturada por cátions metálicos, com base nos dados experimentais reportados por Doyle et al., 2001. Esses valores foram utilizados para o cálculo da condutividade da membrana, conforme apresentado na seção de metodologia.

Nesse contexto, considerou-se um eletrolisador composto por 20 células operando a 23°C, com temperatura de referência cinética de 80°C, sob fornecimento de potência de 1 MW. O sistema utiliza uma membrana Nafion-117, com espessura nominal de 220 μm Okada et al., 1999 e área ativa de 100 cm^2 . Foram adotados valores de densidade de corrente de troca de referência e energia de ativação iguais a 10^{-7} A/ cm^2 e 53990 J/mol, respectivamente, conforme Espinosa-López et al., 2018. Sob essas condições, parâmetros como a tensão de circuito aberto e o sobrepotencial de ativação podem ser previamente determinados e tratados como constantes no modelo.

Tabela 1: Limites de condutividade

Tipo de cátion	Condutividade na água (S/cm)
H^+	0,0902
Na^+	0,0187
Li^+	0,0161
K^+	0,0138
Ca^{2+}	0,0091
Fe^{2+}	0,0082
Fe^{3+}	0,0030

Fonte: Adaptado de Doyle et al., 2001

Figura 1: Ambiente de cálculo no APS

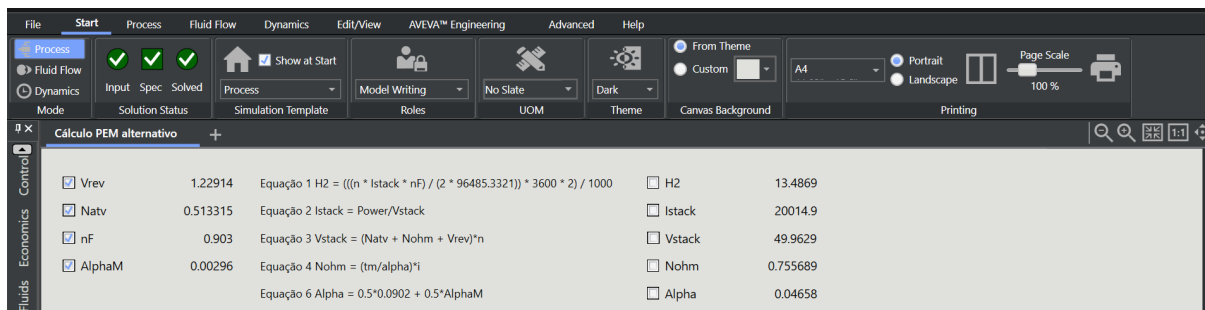


Tabela 2: Cálculo da condutividade iônica da membrana para diferentes sistemas iônicos mistos

Íons	α (S/cm)	Erro relativo (%)
H^+	0,0902	–
$H^+ + Na^+$	0,0544	-39,65
$H^+ + Li^+$	0,0532	-41,08
$H^+ + K^+$	0,0520	-42,36
$H^+ + Ca^{2+}$	0,0496	-44,96
$H^+ + Fe^{2+}$	0,0492	-45,45
$H^+ + Fe^{3+}$	0,0466	-48,36

Fonte: Autor

A implementação das equações do modelo e o cálculo dos parâmetros foram realizados no AVEVA Process Simulation (APS), permitindo a avaliação do desempenho do sistema para diferentes espécies de íons metálicos presentes na água de alimentação. A Figura 1 ilustra a estrutura de cálculo desenvolvida, incluindo as equações de cinética eletroquímica e o cálculo das taxas de produção de gases.

Os resultados indicam que a substituição de prótons por cátions metálicos, decorrente da contaminação da água de alimentação, reduz significativamente a condutividade iônica da membrana. A Tabela 2 apresenta os valores de condutividade em equilíbrio com água, juntamente com as variações percentuais em relação à condição de membrana pura.

Dentre os metais analisados, o ferro apresentou o impacto mais significativo na condutividade, especialmente na forma trivalente (Fe^{3+}). Esse comportamento está associado à elevada afinidade desses íons pelos grupos sulfônicos da Nafion-117, o que favorece sua adsorção em relação a cátions monovalentes e divalentes. Resultados experimentais reportados por Hongsirikarn et al., 2010 evidenciam esse efeito por meio da constante de equilíbrio (K_{eq}) entre os íons metálicos e os grupos sulfônicos: enquanto para o sódio (Na^+) e o cálcio (Ca^{2+}) os valores são aproximadamente 0,84 e 90,6, respectivamente, para o Fe^{3+} esse valor atinge 4848, indicando maior competição pelos sítios ativos da membrana.

A presença de cátions multivalentes, como o ferro, resulta em uma redução significativa do conteúdo de água na membrana, uma vez que esses íons atraem moléculas de água para suas esferas de hidratação, formando complexos água-íon. Esse fenômeno promove o encolhimento da matriz polimérica e a consequente redução da hidratação da membrana (Hongsirikarn et al., 2010; Okada et al., 1999; Wang et al., 2015). Como consequência, observa-se o estreitamento dos canais iônicos, o que dificulta o transporte de prótons tanto pela barreira física associada à ocupação dos sítios sulfônicos quanto pela menor disponibilidade de água, essencial para os mecanismos de condução protônica. Além disso, o transporte associado a cátions metálicos ocorre de forma significativamente mais lenta que a difusão do íon hidrônio (H_3O^+), responsável pelo transporte eficiente de carga em membranas hidratadas.

A mobilidade dos prótons também é reduzida na presença de íons metálicos, caracterizando o chamado “modo de retardação” (Okada et al., 1999). Nesse caso, a velocidade de transporte do H^+ diminui significati-

vamente com o aumento da fração de Fe^{3+} na membrana, enquanto a mobilidade do cátion metálico permanece praticamente inalterada, mantendo seu caráter intrinsecamente mais lento.

Tabela 3: Sobrepotencial ôhmico, tensão total do eletrolisador e taxa de produção de hidrogênio para diferentes sistemas iônicos mistos

Íons	η_{Ohm} (V)	Erro relativo (%)	V_{stack} (V)	Erro relativo (%)	H_2 (kg/h)	Erro relativo (%)
H^+	0,390	–	42,619	–	15,798	–
$H^+ + Na^+$	0,647	65,69	47,746	12,04	14,103	-10,73
$H^+ + Li^+$	0,662	69,71	48,060	12,77	14,011	-11,31
$H^+ + K^+$	0,677	73,48	48,354	13,46	13,926	-11,85
$H^+ + Ca^{2+}$	0,709	81,69	48,350	13,46	13,744	-13,00
$H^+ + Fe^{2+}$	0,715	83,31	49,122	15,26	13,708	-13,23
$H^+ + Fe^{3+}$	0,756	93,65	49,928	17,15	13,487	-14,63

Fonte: Autor

A Tabela 3 apresenta a taxa de produção de hidrogênio para cada sistema iônico misto, bem como os valores de sobrepotencial ôhmico e tensão total, juntamente com suas variações percentuais em relação à condição de membrana pura. Os resultados apresentados evidenciam que a contaminação da membrana por cátions metálicos reduz a taxa de produção de hidrogênio, como consequência direta da diminuição da condutividade iônica e do aumento do sobrepotencial ôhmico. Esse comportamento é refletido na elevação da tensão total do eletrolisador e na redução da corrente de operação, sob condição de potência constante, conforme previsto pela Lei de Faraday.

4 Conclusão

Este trabalho propôs uma abordagem alternativa para a modelagem da condutividade iônica da membrana Nafion-117 em eletrolisadores PEM, incorporando explicitamente os efeitos da contaminação da água por íons metálicos. A metodologia desenvolvida permitiu superar limitações de modelos tradicionais ao integrar dados experimentais e conceitos de transporte iônico, possibilitando a avaliação quantitativa do impacto da contaminação no desempenho do sistema.

Os resultados demonstraram que cátions multivalentes, em especial o Fe^{3+} , exercem o efeito mais significativo na redução da condutividade da membrana, devido à sua elevada afinidade pelos sítios sulfônicos. Como consequência, observou-se o aumento do sobrepotencial ôhmico, que se mostrou o principal mecanismo afetado pela contaminação, refletindo diretamente na diminuição da taxa de produção de hidrogênio. Esses resultados evidenciam que a qualidade da água de alimentação constitui um fator determinante para a viabilidade econômica do processo. Como perspectivas futuras, pretende-se integrar a metodologia proposta a uma planta de produção de hidrogênio verde, sendo possível avaliar os impactos operacionais e econômicos em escala industrial.

Agradecimentos: Os autores agradecem à AVEVA pela disponibilização de licenças de seus softwares, fundamentais para a realização deste estudo acadêmico.

Referências

- Becker, H., Murawski, J., Shinde, D. V., Stephens, I. E. L., Hinds, G., & Smith, G. (2023). Impact of impurities on water electrolysis: a review. *Sustainable Energy & Fuels*, 7(7), 1565–1603. <https://doi.org/10.1039/D2SE01517J>
- Bessarabov, D., Wang, H., Li, H., & Zhao, N. (Ed.). (2016). *PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications*. CRC Press.
- Doyle, M., Lewittes, M. E., Roelofs, M. G., Perusich, S. A., & Lowrey, R. E. (2001). Relationship between ionic conductivity of perfluorinated ionomeric membranes and nonaqueous solvent properties. *Journal of Membrane Science*, 184(2), 257–273.

- Espinosa-López, M., Darras, C., Poggi, P., Glises, R., Baucour, P., Rakotondrainibe, A., Besse, S., & Serre-Combe, P. (2018). Modelling and experimental validation of a 46 kW PEM high pressure water electrolyzer. *Renewable Energy*, 119, 160–173.
- García-Valverde, R., Espinosa, N., & Urbina, A. (2012). Simple PEM water electrolyser model and experimental validation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1927–1938.
- Hongsirikarn, K., Goodwin, J. G., Greenway, S., & Creager, S. (2010). Effect of cations (Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺) on the conductivity of a Nafion membrane. *Journal of Power Sources*, 195(21), 7213–7220.
- Okada, T., Ayato, Y., Yuasa, M., & Sekine, I. (1999). The Effect of Impurity Cations on the Transport Characteristics of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(17), 3315–3322.
- Olivier, P., Bourasseau, C., & Bouamama, P. B. (2017). Low-temperature electrolysis system modelling: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 280–300. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.099>
- Roy, A., Watson, S., & Infield, D. (2006). Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(14), 1964–1979.
- Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., & Gottesfeld, S. (1991). Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(8), 2334–2342.
- Stenina, I., Sistat, P., Rebrov, A., Pourcelly, G., & Yaroslavtsev, A. (2004). Ion mobility in Nafion-117 membranes. *Desalination*, 170(1), 49–57.
- Tijani, A. S., & Rahim, A. A. (2016). Numerical Modeling the Effect of Operating Variables on Faraday Efficiency in PEM Electrolyzer. *Procedia Technology*, 26, 419–427.
- Wang, X., Zhang, L., Li, G., Zhang, G., Shao, Z.-G., & Yi, B. (2015). The influence of Ferric ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis performance. *Electrochimica Acta*, 158, 253–257.