

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

LEVANTAMENTO DO DESEMPENHO DE UM REATOR
ELETROQUÍMICO BIPOLAR USADO PARA OS PROCESSOS DE
SOLDAGEM DE METAIS E OUTROS FINS

JOÃO BOSCO MARINHO DA COSTA

Campina Grande - Paraíba

Agosto de 1995

JOÃO BOSCO MARINHO DA COSTA

**LEVANTAMENTO DO DESEMPENHO DE UM REATOR
ELETROQUÍMICO BIPOLAR USADO PARA OS PROCESSOS DE
SOLDAGENS DE METAIS E OUTROS FINS**

*Dissertação apresentada ao curso de
mestrado em Engenharia Química
da Universidade Federal da Paraíba,
em cumprimento às exigências para
obtenção do grau de Mestre. (M.Sc.).*

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

SUB-ÁREA: ELETROQUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. KEPLER BORGES (Ph.D)

CO-ORIENTADOR: PROF. JÚLIO GOLDFARB (M.Sc)

Campina Grande

1995



C8371

Costa, João Bosco Marinho da.

Levantamento do desempenho de um reator eletroquímico bipolar usado para os processos de soldagens de metais e outros fins / João Bosco Marinho da Costa. - Campina Grande, 1995.

123 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia.

1. Reator Eletroquímico Bipolar. 2. Soldagem de Metais. 3. Dissertação - Engenharia Química. I. Borges, Kepler. II. Goldfarb, Júlio. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 66.087(043)

**LEVANTAMENTO DO DESEMPENHO DE UM REATOR
ELETROQUÍMICO BIPOLAR USADO PARA OS PROCESSOS DE
SOLDAGENS DE METAIS E OUTROS FINS**

Dissertação aprovada em: 17 / 11 / 95

BANCA EXAMINADORA:



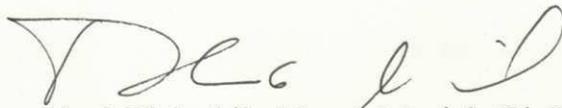
Prof. Kepler Borges (Ph.D.)



Prof. Júlio Goldfarb (M.Sc)



Prof. Guillermo Nahui Palomino (Ph.D.)



Prof. Théophilo Moura Maciel (Ph.D.)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Francisco e Maria

Aos meus sogros Antonio e Brasilina

Aos meus irmãos e cunhados

A minha esposa

Maria Goretti Mangueira Braga Marinho da Costa

e a minha madrinha Elizabeth Marinho.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Kepler Borges França, coordenador do Mestrado de Engenharia Química, pela orientação e incentivo para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e Centro de Apoio a Pesquisa e Ensino Superior - CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Professor Paulo Guimarães, chefe do Departamento de Engenharia Química, pelo seu incentivo e colaboração para a realização deste trabalho.

Ao Professor Júlio Goldfarb, pela sua incansável atenção, dedicação durante a realização deste trabalho.

Aos Professores e funcionários do Núcleo de Energia - NERG, que me ajudaram durante este tempo de busca.

Ao professor José Jailson Nicácio Alves por suas sugestões e orientações.

A engenheira Mirian Cleide Cavalcanti de Amorim pela sua atenção e colaboração.

RESUMO

Tendo por objetivo viabilizar o largo uso industrial dos gases hidrogênio e oxigênio eletrolíticos, foi projetado, construído e testado um reator eletroquímico bipolar com um novo "design" permitindo a separação destes gases com significativa diminuição de volume e com economia dos materiais empregados em comparação com os eletrolisadores bipolares clássicos. Foram pesquisados materiais adequados e sistemas de controle dos gases gerados.

Foram realizados experimentos envolvendo a combustão do hidrogênio com o oxigênio em maçaricos para corte e solda de metais e levantados os parâmetros econômicos em comparação com o acetileno.

A partir das modificações no sistema em termos de volume e produção de hidrogênio e oxigênio existe grande possibilidades do uso desta técnica em diferentes aplicações industriais.

ABSTRACT

This work has the objective to study the performance of the electrochemistry bipolar reactor which was used to separate the gases hydrogen and oxygen from electrolyze of water. A new reactor model was projected, constructed and tested and its design in terms of volume and choice of material were compared with others classic bipolar reactor.

To analyze the performance of the system were studied the hydrogen and oxygen consumption to cut and solder of metals and their results were compared with acetylene gas and also from a mass balance was developed a study to estimate the cost of consumption of hydrogen and oxygen.

From the modifications made in the system for its volume and production of hydrogen and oxygen gases, there are a great possibilities to use this technique in differents industrial applications.

ÍNDICE

1 - Capítulo I - Introdução

a) A Engenharia Eletroquímica	1
b) O Reator Eletrolítico	3

2 - Capítulo II - Fundamentação Teórica

2.1 - Introdução	4
2.2 - Reações na Eletrólise da Água	4
2.2.1 - Reação de Evolução do Hidrogênio	6
2.2.2 - Reação de Evolução do Oxigênio	8
2.2.3 - A Tensão de Decomposição	11
2.2.4 - Eficiência da Corrente de Tensão	16
2.2.5 - Sobretensões	18
2.2.5.1 - Sobretensão de Ativação	18
2.2.5.2 - Sobretensão de Concentração	22
2.2.5.3 - Sobretensão de Resistência	28
2.2.6 - Energia Requerida da Eletrólise	30
2.2.7 - Efeito da Pressão na Tensão de Decomposição	35
2.2.8 - Projeto de um Eletrolisador	40

2.2.8.1 - Composição Básica de um Sistema de Eletrólise de Água	41
2.2.8.2 - Eletrólito	41
2.2.8.3 - Eletrodos	42
2.2.8.4 - Reservatório	44
2.2.8.5 - Separador	44
2.2.9 - Tipos Básicos de Eletrolisadores	45
2.2.9.1 - Eletrolisadores Convencionais	46
2.2.9.2 - Eletrolisadores Unipolares	46
2.2.9.3 - Eletrolisadores Bipolares	48
2.10 - Eletrolisadores Avançados	49

3 - Capítulo III - Trabalho Experimental

3 - Características Gerais do Eletrolisador	51
3.1 - Descrição de Sistema	52
3.2 - Descrição dos Componentes do Eletrolisadore	54
3.2.1 - Reservatórios	56
3.2.2 - Selos de Álcool e Benzina	58
3.2.3 - Vasos de Purga	60
3.2.4 - Visores de Níveis do Eletrólito dos Reservatórios de H ₂ e O ₂ ...	62
3.2.5 - Elementos Periféricos	62
3.2.5.1 - Fonte de Alimentação	62
3.2.5.2 - Pressostato	62

3.2.5.3 - Manômetros	63
3.2.5.4 - Gasômetros de H ₂ e O ₂	63
3.2.5.5 - Maçarico	64
3.2.6 - "Design" do Sistema	64
3.3 - Operação com a Máquina de Solda	66
3.3.1 - Instalação	66
3.3.2 - Procedimentos	66
3.3.2.1 - Procedimento para a Soldagem	66
3.3.2.2 - Procedimento para Auto-Estocagem dos Gases H ₂ e O ₂	67
3.4 - Manutenção	67
3.4.1 - Alimentação de Água Destilada	68
3.4.2 - Álcool e Benzina	68
3.5 - Segurança	68
3.5.1 - Recuo de Chama (Flash back)	69
3.5.2 - Explosão e Incêndio	69
3.6 - Equipamentos Utilizados	70

4 - Capítulo IV - Resultados e Discursões

4.1 - Curva de Polarização	71
4.1.1 - Efeito da Temperatura	71
4.1.2 - Efeito da Concentração	72
4.2 - Rendimento do Sistema	72

4.3 - Teste de Qualidade da Solda	73
---	----

5 - CAPÍTULO V - Custos

5.1 - Custo do Sistema	103
------------------------------	-----

5.2 - Custo das Soldas	104
------------------------------	-----

6 - CAPÍTULO - VI - Conclusões e Perspectivas

6.1 - Conclusões	108
------------------------	-----

6.2 - Perspectivas	109
--------------------------	-----

7 - Bibliografia	111
------------------------	-----

8 - Apêndice A	115
----------------------	-----

9 - Apêndice B.....	116
---------------------	-----

10 - Apêndice C	117
-----------------------	-----

10 - Apêndice D.....	120
----------------------	-----

SIMBOLOGIA

A	- Área da célula
AC	- Corrente Alternada
DC	- Corrente Contínua
E	- Voltagem mínima ou teórica para que possa ocorrer a eletrólise
e^-	- Elétron
E_0	- Tensão reversível da célula
E_n	- Energia requerida na eletrólise
F	- Constante de Faraday
I	- Corrente da célula em Ampère
J	- Joule
j	- Densidade de corrente
kA	- Quilo Ampère
kAh	- Quilo Ampère hora
n_0	- Número de moles
N	- Normais
n	- Número de elétrons transferidos por molécula na reação
P	- Potência consumida em kwh
P_1	- Pressão inicial dos gases
P_2	- Pressão final dos gases
R	- Constante dos gases
R_G	- Taxa de geração de hidrogênio
R_0	- Resistência Ohmica
V	- Tensão real ou prática aplicada à célula

LETRAS GREGAS

ΔE	- Aumento mínimo da voltagem
ΔG	- Variação de energia Livre de Gibbs
ΔH	- Variação de entropia
ΔQ_i	- Calor irreversível dissipado dentro da célula
ΔQ_r	- Calor endotérmico reversível requerido na reação de eletrólise
η_a	- Sobretensão anódica
η_c	- Sobretensão catódica
η_t	- Sobretensão total da célula

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

a) A Engenharia Eletroquímica

A Engenharia Eletroquímica é considerada como um dos ramos da engenharia química, na qual se englobam certos aspectos da engenharia elétrica e da metalurgia. A engenharia eletroquímica também engloba o estudo detalhado da energia nas indústrias, a utilização dessa energia, a construção e o funcionamento dos equipamentos destinados a obtenção de produtos eletroquímicos; tudo isso levando-se em consideração o aspecto econômico diante dos métodos químicos e eletroquímicos para fabricação desses produtos e de similares. Esta área da engenharia também engloba venda, distribuição e consumo dos produtos. Tais indústrias são divididas em diversas classes a saber:

1) Indústrias de natureza eletrolítica e suas divisões:

- a) Eletrodissociação - o cloro, os álcalis e obtenção de hidrogênio e oxigênio;
- b) Eletrobenefício - a obtenção do cobre por lixiviação do material;

- c) Eletrorefinado - a obtenção do cobre e o níquel eletrolítico;
 - d) Eletrodeposição - trata da galvanoplastia e galvanostegia.
- 2) As indústrias de eletrolitos fundido representadas pelo alumínio, magnésio e os metais alcalinos.
- 3) O grupo das indústrias de transformação de energia química em elétrica, representado pela fabricação de baterias primárias e secundárias.
- 4) Fabricação de produtos orgânicos pela oxidação ou redução em pilhas eletrolíticas.
- 5) Indústrias, cujas reações de conversão em fase gasosa, ao se efetuarem, dão-se pela passagem de corrente elétrica.

Todos os processos descritos apresentam em suas aplicações problemas gerais de tecnologia química e elétrica, entretanto, não se pode deixar de ressaltar a qualidade dos produtos obtidos via eletroquímica no que diz respeito ao seu alto grau de pureza e tampouco enfatizar a viabilidade econômica, principalmente quando se dispõe de energia de baixo custo.

A pesquisa realizada se enquadra no estudo das indústrias de natureza eletrolítica, especificamente a ELETRODISSOCIAÇÃO da água, através dos reatores eletroquímicos

b) O Reator Eletroquímico

Reator eletroquímico é um equipamento no qual as transformações químicas ocorridas na matéria prima para obtenção do produto desejado, se dão pela passagem de corrente elétrica.

Existem diversos tipos de reatores eletroquímicos conforme o produto que se pretende obter:

- i) Reatores para obtenção de oxigênio e hidrogênio;
- ii) Reatores para obtenção de cloro e soda caustica;
- iii) Reatores para obtenção de produtos orgânicos;
- iv) Reatores para fins de galvanoplastia.

Nosso trabalho se volta para os reatores eletroquímicos destinados a obtenção de hidrogênio e oxigênio a partir da água. Esses reatores também se denominam ELETROLISADORES.

CAPÍTULO II

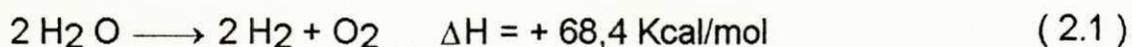
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 - Introdução

O presente capítulo trata dos princípios teóricos que governam os sistemas da eletrólise da água. Aqui irão ser examinados os pontos principais que são necessários a elaboração e execução de um projeto para a construção de um reator eletroquímico para eletrólise da água, voltando-se principalmente para aquele cujo eletrólito é uma base. Entre estes pontos destacam-se: tensão de decomposição, sobretensões, taxa desejada de produção dos gases, reações de evolução do Hidrogênio e Oxigênio e efeitos da evolução gasosa numa célula eletrólítica.

2.2 - Reações na Eletrólise da Água

Quando se cria uma condição para que a água permita a passagem de uma corrente elétrica, e quando se faz passar pela mesma, essa corrente, a água se decompõe como mostra a seguinte reação:

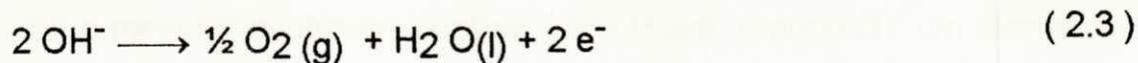


Esta condição é criada através da adição de eletrólitos, como os ácidos, bases e sais. A eletrólise avançada é realizada como um polímero eletrólito sólido, como o "Nafion" da Dupont, que contém um radical sulfônico. A reação de decomposição da água pela eletrólise, consiste na redução de íons H^+ no cátodo, eletrodo negativo da célula, e a oxidação dos íons OH^- no anodo, eletrodo positivo, que no caso de soluções alcalinas ou neutras ocorre da seguinte forma:

i) Reação catódica



ii) Reação Anódica



2.2.1 - Reação de Evolução do Hidrogênio

A evolução catódica do hidrogênio elementar é uma das reações eletroquímicas mais estudadas. Do estudo do mecanismo da reação resultaram os seguintes processos parciais para a reação global de evolução de hidrogênio (REH), (BOCKRIS,1976).

1 - Transporte de íons H^+ (meio ácido) a dupla camada eletroquímica

2 - Descarga dos íons H^+ solvatados

a) Em lugares livres da superfície do eletrodo, formando átomos de hidrogênio adsorvidos (Reação de Volmer)

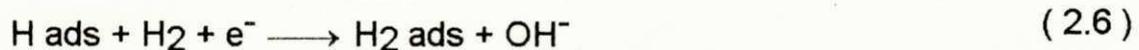


Se o meio for neutro ou alcalino, onde $H \text{ ads}$ representa um átomo de hidrogênio adsorvido na superfície do eletrodo;

b) Em lugares já cobertos da superfície, formando moléculas de hidrogênio adsorvidas (Reação de Heyrovaky)



Para o meio ácido ou para o meio alcalino



3 - Recombinação dos átomos adsorvidos para dar a molécula adsorvida
(Reação de Tafel)



4 - Desorção das moléculas de Hidrogênio

5 - Afastamento das moléculas de Hidrogênio

a) Por difusão

b) Como bolhas de gás

Como foi dito anteriormente a REH tem sido amplamente estudada por diversos autores e as etapas prováveis das reações mostradas se concluiu que a cinética da REH é muito complexa. Um dos fatores importantes que afetam a REH é o metal do eletrodo e suas propriedades superficiais. A exigência desde este ponto de vista é, a procura de metais que adsorvam fortemente átomos de hidrogênio. Essa característica pertence ao grupo de metais da platina e níquel sendo também usados o ferro e o cobre.

2.2.2 - Reação de Evolução do Oxigênio

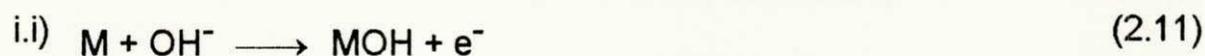
A evolução anódica do oxigênio elementar, REO (Reação de Evolução do Oxigênio), na eletrólise da água é de pouca importância frente a REH; a cinética da REO é uma das mais importantes dos processos anódicos, até mesmo a REO tem sido estudada em forma ampla. Seu mecanismo de reação é menos compreendido do que o mecanismo da REH.

Diversos pesquisadores discutiram a REO e um número de etapas foram sugeridas para esta reação.

O seguinte mecanismo pode ser considerado para soluções alcalinas, representando a espécie metálica por M (Metal) então temos o seguinte:



ou



No caso de soluções ácidas a etapa de descarga pode ser dada por



Nestas reações MO e MOH representam espécies intermediárias. Dependendo da natureza do anodo metálico estas espécies corresponderiam

a uma camada quimiosorvida de oxigênio ou uma camada de óxidos metálicos. A espessura destes filmes varia entre um recobrimento monoatômico e em volta de 100 Å (FISHER,1980).

Dos diversos estudos realizados no eletrodo de oxigênio verificou-se que o mecanismo do processo eletródico é fortemente dependente da natureza do metal que o constitui, da condição de sua superfície, composição e pureza do eletrólito e densidade de corrente. Com isto, concluiu-se que o estudo da cinética da REO é extremamente complicada e não são reproduzíveis (BREITTER,1961).

Com a exceção dos metais nobres, a cinética somente pode ser estudada em poucos metais, (níquel e ferro) os quais apresentam uma forte estabilidade química, enquanto muitos dos outros metais apresentam dissolução anódica no potencial de evolução do oxigênio (MORALES,1982).

Portanto, das discussões anteriores sobre as REH e REO, pode-se concluir que a maioria dos materiais eletródicos úteis para o sistema de eletrólise da água, serão provavelmente os metais do grupo da platina, níquel, ferro e quaisquer outros que adsorvam fortemente átomos de hidrogênio e que na dissolução anódica o potencial de evolução de oxigênio seja insignificante num sistema eletrolítico onde os eletrodos estão inicialmente em equilíbrio com o eletrólito.

Contudo, na maioria dos casos de eletrólise de interesse prático os eletrodos não estão inicialmente em equilíbrio com a solução. No caso da eletrólise da água com eletrodos de níquel em uma solução de hidróxido potássio, antes do início da eletrólise não haverá na solução, gás hidrogênio, nem gás oxigênio, de modo que os eletrodos não podem estar em equilíbrio com a mesma. Nestas condições teremos uma curva de tensão de decomposição como mostra a Figura 2.1.

2.2.3 - A Tensão de decomposição

A tensão de decomposição eletrólítica de soluções aquosas de diversos ácidos e bases com produção de hidrogênio e oxigênio é de aproximadamente 1,7 volts, quando se utilizam eletrodo de platina independentemente da natureza do ácido ou base conforme mostra a Tabela 2.1. (ALVES, 1992).

TABELA 2.1 - Tensão de decomposição e sobretensão na eletrólise de solução aquosa a 1N com eletrodos de platina.

ELETROLITO	Vd (Volts)	PRODUTOS	E° (Volts)	$\eta_{Total} = V_d - E^{\circ}$
HNO ₃	1,69	H ₂ , O ₂	1,23	0,46
H ₂ SO ₄	1,67	H ₂ , O ₂	1,23	0,49
NaOH	1,69	H ₂ , O ₂	1,23	0,46
KOH	1,67	H ₂ , O ₂	1,23	0,44

Quando uma tensão elétrica muito pequena é aplicada aos eletrodos, os íons H⁺ se movimentam em direção ao eletrodo negativo (catodo) e são descarregados para formar gás hidrogênio. De uma maneira similar os íons OH⁻ movimentam-se em direção ao eletrodo positivo (anodo) e são descarregados para formar gás oxigênio, tão pronto como aparecem indícios destes produtos no eletrodo, o sistema constitui um sistema galvânico com uma tensão elétrica denominada tensão química, em oposição à tensão elétrica aplicada.

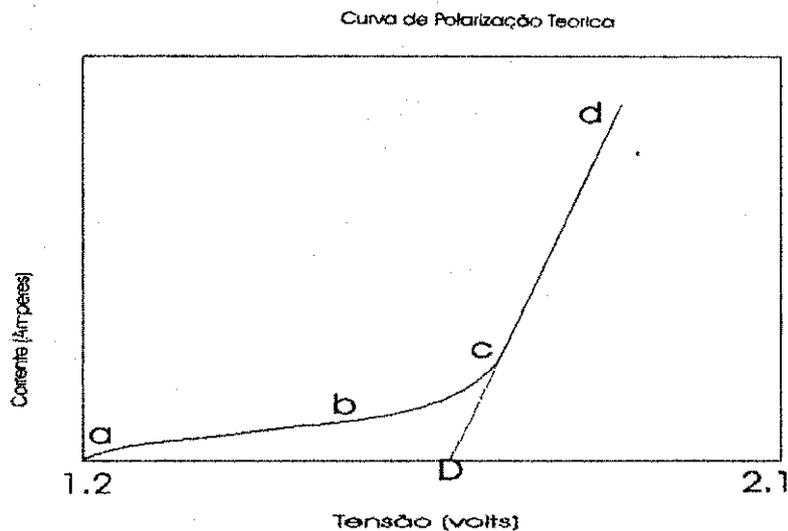


Figura 2.1 - Relação entre a tensão e a corrente

Durante a aplicação inicial da tensão externa a e b, conforme indicado na Figura 2.1, está presente uma corrente muito pequena porém contínua que é denominada corrente residual e provém do fato de que os produtos da eletrólise se difundem longe dos eletrodos. A corrente residual é portanto requerida para manter apropriadas as concentrações do hidrogênio e oxigênio nos eletrodos. Aumentando-se a tensão aplicada, as concentrações de hidrogênio e oxigênio necessárias para se oporem à tensão aplicada se tornam maiores, a difusão será mais rápida, e a corrente residual aumenta. Haverá uma etapa b e c, na qual as pressões parciais de hidrogênio e oxigênio nos eletrodos passam de uma atmosfera. Nesse ponto, os gases se desprendem nos eletrodos, a tensão química não pode mais aumentar; se aumentarmos mais a tensão aplicada, a eletrólise prosseguirá, graças a uma

tensão elétrica resultante que a favorece. Isso ocorre no segmento c-d o qual é geralmente extrapolado a até a corrente nula para dar o valor da tensão aplicada (D) na qual se obtém correntes apreciáveis que favorecem a eletrólise. A tensão aplicada em D é conhecida como tensão de decomposição, mas não tem significado teórico. Esse conceito tem alguma utilidade prática em eletrólise, e o valor D pode ser chamado de tensão de composição prática.

No caso de soluções aquosas de ácidos e álcalis com metais, tendo o níquel e platina, como eletrodos, o valor de tensão de decomposição alcança 1.7 volts aproximadamente. (ALVES, 1992).

No sistema hidrogênio-oxigênio, se todos os constituintes da célula estiverem no estado padrão, e considerando o sistema como termodinâmico reversível, a tensão de decomposição padrão (Eo) (em temperatura e pressão constantes) poderia estar relacionada à variação da entalpia livre padrão

(ΔG_o) ou afinidade química (Ao) por:

$$A_o = -\Delta G_o = -Z F G E_o \quad (2.15)$$

onde: Z = nº de elétron envolvidos em cada reação eletrodica para produzir um mol de H₂ e meio de O₂ no catodo e anodo respectivamente e F (Constante de Faraday) (96.500 Coulombs).

Para este sistema a variação de entalpia livre padrão a 25° C e 1 atm é -56,7 kcal. A partir deste ponto a tensão de decomposição padrão corresponde a 1.229 volts. A diferença de potencial reversível ou termodinâmica pode ser representada através da Equação de Nernst.

$$E_{I=0} = E_{REV} = E^0 - \left(\frac{RT}{ZF} \right) \ln \left(\frac{\text{Atividades Produtos}}{\text{Atividade dos Reagentes}} \right) \quad (2.16)$$

No sistema de eletrólise da água os íons H^+ e OH^- estão presentes no catodo e anodo, respectivamente. As atividades destes íons estão relacionadas á concentração de eletrólito (pela definição de pH de uma solução). A concentração iônica do eletrólito apresenta um efeito da diferença de potencial termodinâmico da célula seguindo a Equação (2.16).

Usando a Equação (2.2) para eletrolise da água se torna:

$$E_{REV} = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}$$

simplificando-a temos,

$$E_{REV} = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln K \quad (2.17)$$

portanto a escolha do eletrólito dependerá principalmente das considerações da condutividade; em nosso caso prefere-se o hidróxido de potássio.

2.2.4 -Eficiência da Corrente da Tensão

Um critério principal para examinar um processo é a eficiência e a economia do sistema. A eficiência da energia (y) do processo é definida como:

$$y = \frac{\text{Energia Teórica}}{\text{Energia Atual}} \quad (2.18)$$

A energia elétrica é o produto da quantidade de eletricidade pela tensão elétrica aplicadas. "Z" é o número de Faraday de eletricidade teoricamente requerida para reação de um mol de uma substância e "P" é o número total de mol de substância transformada, então:

$$y = \left(\frac{E_{REV}}{E} \right) \left(ZF \frac{P}{Q} \right) \quad (2.19)$$

onde :

E_{REV} = Voltagem Teórica Requerida

E = Voltagem Real de Operação da Célula

$Z.F.P$ = Quantidade Teórica de Energia

Q = Quantidade Real de Energia Consumida

Por outro lado, define-se a eficiência de corrente como:

$$K = \frac{K_t}{K_R} = Z \cdot F \frac{P}{Q} \quad (2.20)$$

A eficiência de corrente é muito elevada para o sistema hidrogênio-oxigênio, por que não há reações paralelas e as perdas por dissipação e recombinação de produto são desprezíveis.

A eficiência de tensão é definida por:

$$E_{F_t} = \left(\frac{E_{REV}}{E} \right) \quad (2.21)$$

A voltagem de operação da célula é sempre maior do que 1.23 volts. Com eletrodos de platina a evolução gasosa começa a 1.7 volts e numa célula industrial a voltagem real de operação é de 2.0 volts em média

Como a eficiência de corrente é muito dependente da eficiência da célula e fortemente dependente da eficiência da voltagem, a qual poderá ser tão baixa como 0.6. (MORALES, 1982).

2.2.5 - Sobretensões

A diferença entre as voltagem real e teórica nas células, deve-se às sobretensões. A Sobretensão total pode ser subdividida em diferentes tipos, os quais tem sido amplamente discutidos por Kortum.

Para o sistema H₂ / O₂ são de importância as sobretensões de ativação concentração e de resistência.

A voltagem real de operação da célula é a soma destas contribuições. Cada uma destas parcelas poderá ser maior ou menor dependendo do tipo de sistema eletroquímico que está sendo considerado.

2.2.5.1 - Sobretensão de Ativação

A sobretensão de ativação ou sobretensão de transferência de carga, é particularmente importante na evolução gasosa de H₂ / O₂.

Uma etapa característica de uma reação eletroquímica é a passagem dos portadores de cargas elétricas através da interface eletródica. Este passo designa-se como de transferência e ocorre ultrapassando a barreira de energia da camada de transferência.

A sobretensão de ativação é basicamente um fenômeno da cinética e surge devido a irreversibilidade termodinâmica do processo eletródico. Se

uma reação eletroquímica é conduzida a uma velocidade, o potencial do eletrodo deve ser alterado para manter o fluxo de corrente. E quanto maior for a diferença de potencial devido a passagem de corrente, mais irreversível será o processo. Por comparação entre a cinética eletroquímica e a teoria das velocidades absolutas das reações, que diz que haverá sempre uma etapa que determina a velocidade das sobretensões, poderá ser considerada a barreira energética da etapa que determina a velocidade de modo que a reação eletroquímica progrida a uma velocidade desejada.

A velocidade de um processo eletroquímico depende dentre outras coisas, do efeito do campo elétrico dos íons e elétrons que participam na transformação e da concentração iônica na camada da solução em contato direto com a superfície do eletrodo. Por conseguinte, para compreender o mecanismo da reação eletroquímica, a variação de potencial e a concentração das partículas carregadas devem ser conhecidas como função da distância a partir da superfície dos eletrodos. Daí, a cinética eletroquímica ser estreitamente ligada aos princípios da dupla camada eletroquímica.

A dupla camada eletroquímica tem sido estudada por diversos autores. Considerando as velocidades das reações as densidades das correntes anódicas e a sobretensão de ativação pode se relacionar à densidade de corrente pela equação de Butler-Volmer. (CONWAY, 1965), mostrada a seguir.

$$J = J_0 \left(\exp\left(-\alpha ZF \frac{\eta_a}{RT}\right) - \exp(1-\alpha)ZF \frac{\eta_a}{RT} \right) \quad (2.22)$$

J = densidade de corrente total

J_0 = densidade de corrente de troca

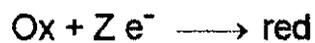
α = coeficiente de transferência

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta

η_a = sobretensão de ativação.

A Equação (2.22) corresponde ao modelo de reação representado por:



A Equação (2.22) pode ser simplificada para os seguintes casos:

i) sobretensão baixa

$$\eta_a = -\frac{RT}{ZFJ} \quad (2.23)$$

O sinal negativo indica que se η_a for negativo, a corrente total é anódica.

No caso de sobretensões baixa, J é diretamente proporcional a η_a

ii) sobretensão elevada

a) comportamento catódico (sobretensão catódica):

$$\eta_c = a - b \log J \quad (2.24)$$

como:

$$a = \left(2,303 \frac{RT}{\alpha ZF} \right) \log J_0 \quad (2.25a)$$

$$b = \left(2,303 \frac{RT}{\alpha ZF} \right) \quad (2.25b)$$

Esta ultima equação relaciona a sobretensão η com a densidade de corrente total catódica e é conhecida como EQUAÇÃO DE TAFEL.

b) comportamento anódico (sobretensão anódica)

$$\eta_a = a' + b' \log J \quad (2.26)$$

com

$$a = -2,303RT \log J_0$$

$$b = 2,303 \frac{RT}{(1-\alpha)ZF}$$

Essa equação é a forma da equação de Tafel aplicada ao comportamento anódico do eletrodo. As constantes de Tafel são determinadas experimentalmente usando um capilar de Luggin que é colocado tão próximo quanto possível do eletrodo problema.

2.2.5.2 - Sobretensão de Concentração

A origem desta sobretensão deve-se ao gradiente de concentração que existe entre a solução da superfície do eletrodo e o resto da solução. O gradiente é causado pela transferência iônica que ocorre na superfície eletródica quando uma corrente circula. A mudança na concentração pode

ser causada pela difusão, migração iônica e convecção. A resistência por convecção pode ser eliminada pela agitação que conduz à homogeneização da solução. A resistência por migração pode ser reduzida pela adição do eletrólito suporte de concentração suficientemente alto de íons. Assim a difusão através da camada de difusão seria o processo principal que controlaria a transferência de íons aos eletrodos. É preciso, contudo, assinalar que essas camadas de difusão são muito delgadas, com espessuras de apenas frações de milímetros. Podemos ver na Figura 2.2 que o gradiente de concentração varia com a distância e, para podermos usar a primeira lei de Fick para o cálculo de corrente de difusão, fazemos uma aproximação (conhecida como aproximação de Nernst).

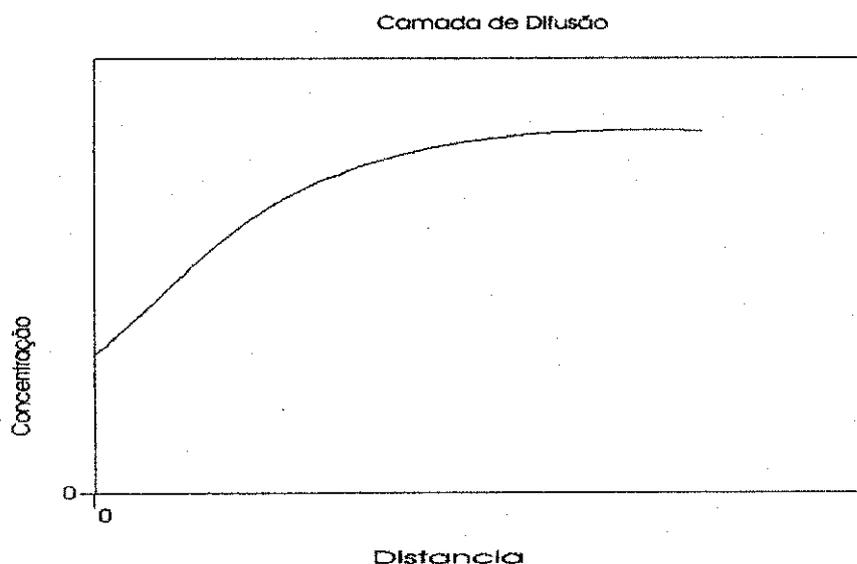


Figura 2.2 - Relação entre a distância entre os eletrodos e a concentração.

Numa certa distância consideramos o gradiente de concentração como sendo linear, tal como mostra a figura 2.3;

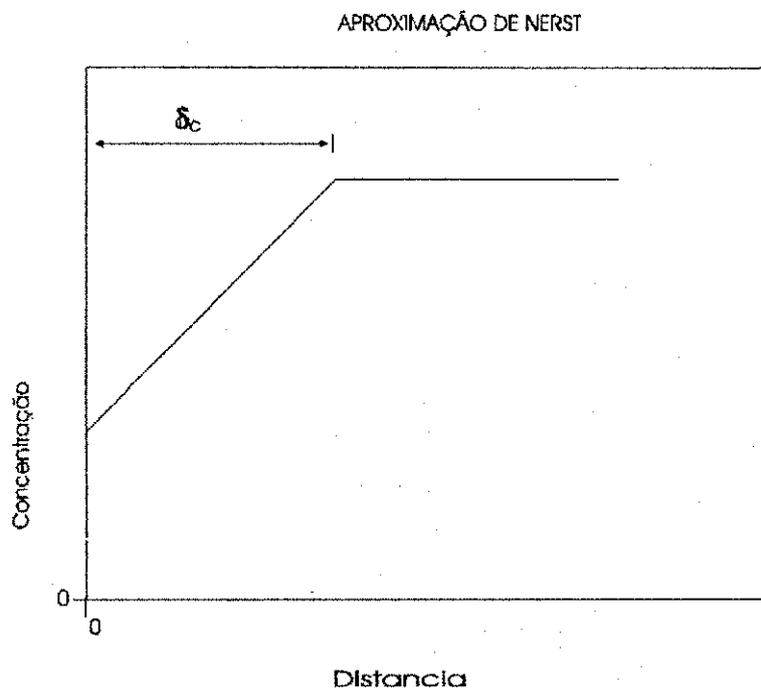


Figura 2.3 - Aproximação de Nerst da camada de fusão.

sendo δ_c a espessura da camada. Quando se estabelece o equilíbrio dinâmico na velocidade de descarga dos íons pela corrente será igual a velocidade de difusão no eletrodo. Da primeira lei de Fick, o fluxo difusional (η_a) pode ser expresso em termos da densidade de corrente por:

$$\eta_a \frac{J}{zF} = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \quad (2.27)$$

sendo:

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{C_s - C_e}{\delta_c}\right) \quad (2.28)$$

então:

$$\eta_a \left(\frac{J}{Z.F}\right) = -D \left(\frac{C_s - C_e}{\delta_c}\right) \quad (2.29)$$

onde:

D = coeficiente de difusão dos íons

C_s = concentração do eletrólito no seio da solução

C_e = concentração do eletrólito na superfície do eletrodo

δ_c = espessura da camada da concentração

$\frac{dc}{dx}$ = gradiente de concentração.

A partir da equação (2.16) pode se observar que o gradiente de concentração é máximo para $C_e = 0$. Esta condição conduz a um valor

máximo de corrente e é conhecida como "corrente de difusão limite", ou limitante (J_1):

$$J_1 = D.Z.F \frac{C_s}{\delta c} \quad (2.30)$$

J_1 mostra-se na figura 2.4,

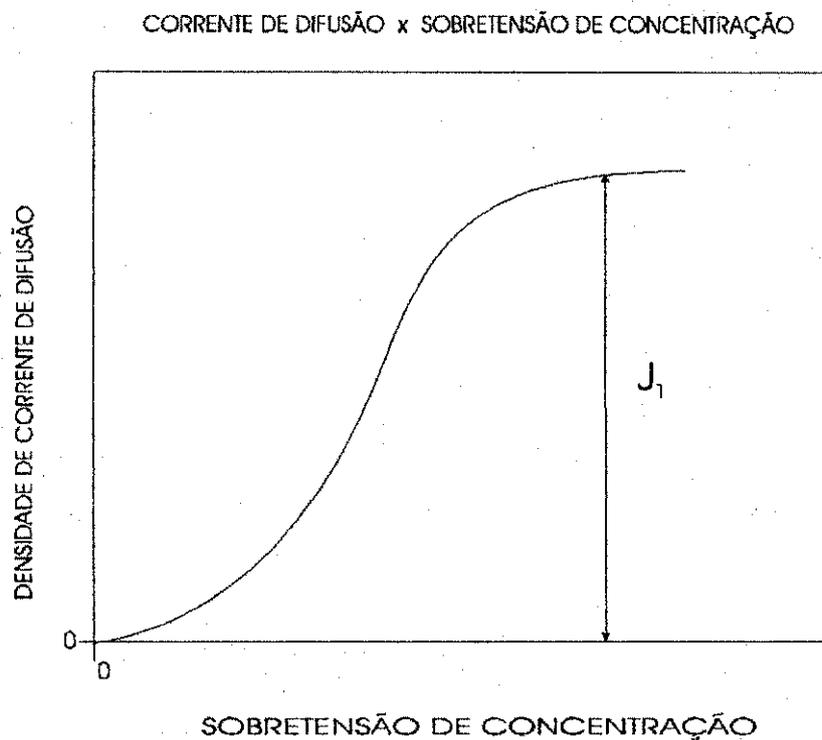


Figura 2.4 - Relação entre a densidade de corrente de difusão e a sobretensão de concentração.

a qual dá a relação entre a sobretensão e densidade de corrente. A densidade de corrente permanece estacionária em J_1 até que um novo processo eletrodico comece a ocorrer, isto é, a descarga de outra espécie iônica, caso exista possibilidade.

A sobretensão de concentração pode ser encontrada considerando a Equação de Nerst (2.16). Antes de se aplicar qualquer potencial externo e os eletrodos, a concentração dos íons será uniforme em toda a solução e os eletrodos estarão em equilíbrio.

Este potencial de equilíbrio será dado por:

$$E_{REV} = E^{\circ} + \left(\frac{RT}{ZF} \right) \ln C_s \quad (2.31)$$

Se o potencial é aplicado a concentração iônica na superfície do eletrodo é

C_e , então:

$$E = E^{\circ} = \left(\frac{RT}{ZF} \right) \ln C_e \quad (2.32)$$

e a sobretensão de concentração η_c é dada por:

$$\eta_c = E - E_{REV} = \left(\frac{RT}{ZF}\right) \ln\left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad (2.33)$$

O efeito da sobretensão de concentração pode ser reduzido pela diminuição da espessura da camada de difusão resultando em um aumento de temperatura do eletrólito ou pela agitação do mesmo. Em sistemas com evolução gasosa nos eletrodos, uma eficiente agitação geralmente é produzida pelos gases liberados.

Assim, no caso da eletrólise da água, o efeito da sobretensão de concentração é freqüentemente muito pequeno e pode ser desprezado, especialmente a densidade de correntes elevadas.

2.2.5.3 - Sobretensão de Resistência

Esta sobretensão também tem sido designada como "queda ohmica" e é causada pela resistência elétrica na célula devido ao eletrólito, ao diafragma e, no caso de sistemas com evolução gasosa, pela presença física das bolhas de gases no eletrólito. No caso de uma célula de eletrólise de água

onde se liberam gases em ambos eletrodos, a queda ohmica será significativa e muito maior que as sobretensões de ativação e concentração.

A condutividade de um eletrólito (K) pode ser relacionada com a densidade de corrente nos eletrodos (J), a queda ohmica e a distância entre os eletrodos (L), pela seguinte equação:

$$k = J \left(\frac{L}{\eta_o} \right) \quad (2.34a)$$

η_o = Sobretensão de resistencia ou queda ohmica.

ou

$$\eta_o = \left(\frac{JL}{K} \right) \quad (2.34b)$$

Qualquer mudança na condutividade do eletrólito, portanto, afetará a queda ohmica na célula. A variação da condutividade do eletrólito na célula devido a presença das bolhas gasosas tem sido estudada por diversos pesquisadores (IBL, MAXWELL, TOBIAS, MEREDITH e FUNK, 1965).

2.2.6 - Energia Requerida na Eletrólise

O processo global de produção de hidrogênio pela eletrólise da água é o inverso do processo de combustão do hidrogênio. Portanto, a quantidade de energia teórica necessária para produzir uma certa quantidade de hidrogênio, equivale ao calor desprendido quando se queima esta mesma quantidade do gás.

Cada molécula de hidrogênio é formada pela adição de dois elétrons e dois íons hidrogênio em solução, de forma que existe uma relação direta entre a corrente (velocidade de fluxo de elétrons) e a velocidade de produção de hidrogênio (é a lei de Faraday). Os desvios da lei de Faraday são caracterizados pela eficiência de corrente elétrica da célula.

A eficiência de corrente elétrica em muitas células é próxima a 100%. Uma baixa eficiência de corrente é o resultado de reações paralelas nos eletrodos durante a eletrólise. Mas teoricamente nenhuma outra reação poderá acontecer, a não ser a recombinação de hidrogênio e oxigênio em solução. Numa célula perfeitamente eficiente, 94 Kwh de energia elétrica são consumidas para cada 26,5 m³ de hidrogênio produzindo. Destes 94 Kwh, somente 79 kWh são fornecidos como energia elétrica; o restante é fornecido como calor.

A energia elétrica entra na célula na forma de potência (produto da tensão pela corrente), e cada processo eletrolítico tem uma tensão teórica correspondente a energia necessária para a reação se proceder.

Na eletrólise somente a energia livre de reação ΔG pode ser transformada em energia elétrica a uma temperatura e pressão constantes. A quantidade de carga elétrica corresponde à quantidade molar indicada no balanço químico da equação da lei da eletrólise de Faraday, Z.F, onde Z é o número de elétrons transferido por molécula e F é a constante de Faraday.

Se esta quantidade de carga elétrica é transportada através de uma diferença de E volts, a quantidade de trabalho necessário é dado por Z.F.E. Como esta variação de energia elétrica não envolve trabalho (Pressão x Volume) e é levado isotermicamente, então a mudança na energia livre de Gibbs do sistema é dada por:

$$\Delta G = -Z.F.E \quad (2.35)$$

Onde E é a diferença de potencial ou tensão, que por convenção é tida como positiva. Como ΔG é negativo para uma dada reação espontânea na célula e E é tido como positivo para uma descarga espontânea da célula, isto resulta um sinal negativo na equação 2.1.

A variação de entropia para uma reação na célula eletrolítica pode ser calculada pelo coeficiente de temperatura da força eletromotriz:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (2.36)$$

Introduzindo-se a equação (2.35) na equação (2.36) tem-se:

$$\Delta S = Z.F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (2.37)$$

A mudança da entalpia para a reação da célula pode ser calculada substituindo-se as equações (2.35) e (2.37) em:

$$\Delta H = (\Delta G + T)\Delta S \quad \text{que resulta em :}$$

$$\Delta H = -Z.F.E + Z.F.T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (2.38)$$

Da equação (2.38), a diferença entre a mudança da energia livre e a mudança da energia total (entalpia) é explicada pela mudança de entropia no processo. Devido a mudança de entropia o termo $T.\Delta S$ não é convertido em eletricidade, devendo ser liberado como calor.

Para uma célula de eletrólise da água, pode-se calcular que a tensão correspondente a mudança de entalpia, ou calor de combustão do hidrogênio é 1,47 volts, a 25° C, enquanto que a tensão correspondente a mudança da energia livre é somente 1,23 volts.

No caso ideal, então, 1,47 volts aplicados para a eletrólise da água por célula, a 25° C deveria produzir hidrogênio isotermicamente, com uma eficiência térmica de 100% onde o calor produzido não seria desperdiçado. Entretanto, uma voltagem tão baixa como 1,23 volts, geraria hidrogênio e oxigênio, mas a célula deveria absorver calor de suas vizinhanças.

A energia elétrica requerida para o processo é somente 83,7% da energia de combustão do hidrogênio; os outros 16,3% são fornecidos como calor. Outra maneira de expressar esse fato é dizer que a quantidade de energia desprendida na combustão do H₂ produzido é 120% do valor da energia elétrica que foi absorvida nesta forma.

Nas células práticas, existem usualmente uma perda de eficiência que é maior do que a diferença entre a tensão correspondente a energia livre e a tensão correspondente a entalpia.

As células, na prática, operam a tensão maior do que 1,47 volts e liberam calor por causa da perda de eficiência que ocorre nas células. O calor requerido para suprir a entropia de reação é, então absorvido da soma destes calores desperdiçados, e a célula, na prática, não absorve calor de suas vizinhanças. Se uma célula de performance perfeita operasse a uma tensão abaixo de 1,47 volts, ela deveria atuar como um refrigerador, absorvendo calor das vizinhanças para compensar a deficiência de energia na entrada. Parece pouco provável o desenvolvimento de células de

eletrolisadores que operem muito próximo ao ideal, por que eles, na verdade, atuariam como refrigeradores.

Entretanto, existe a possibilidade de se obter células operando a 1,47 volts, que representaria uma conversão de 100% de energia elétrica em energia de combustão. Se uma célula com tal performance pode ser encontrada, então uma eficiência de 100% pode ser demonstrada, e isto, ainda assim, representaria uma eficiência eletroquímica de 83%.

Isto é curioso, porque um equipamento prático produziria frio com uma eficiência de 100% o que violaria as leis básicas da Termodinâmica. A tensão de 1,47 volts é onde se pretende chegar com o desenvolvimento de células de eletrolisadores avançados.

A tensão corresponde a energia livre, EREV ou tensão reversível como ela é chamada, e varia, com a temperatura como mostra a figura 2.5.

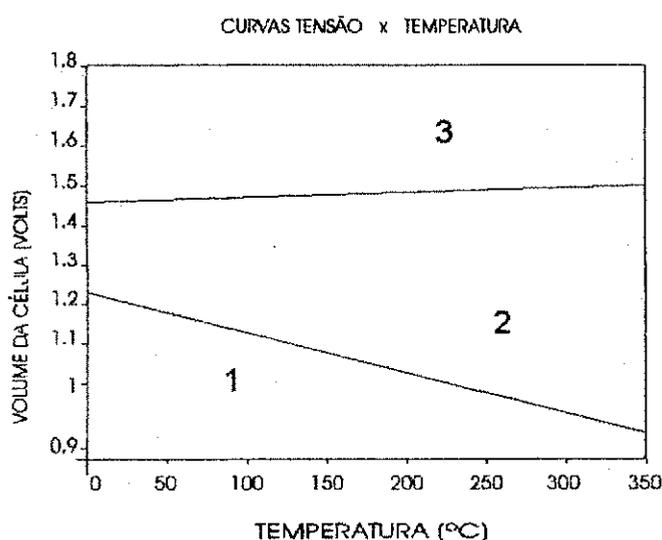


Figura 2.5 - Curvas de tensão versus temperatura

Como pode ser visto, aumentando-se a temperatura, a tensão de decomposição da água diminui. Este fator operacional é favorável às células de eletrólise porque a maiores temperaturas o processo no eletrodo ocorre mais rapidamente, com menos perda, e desta forma, a energia necessária na alimentação é menor. Isto é o contrário no caso da célula combustível: a energia fornecida pela célula diminui quando a temperatura aumenta. A tensão correspondente à mudança de entalpia, ou "tensão termoneutra", varia somente ligeiramente com a temperatura, indo de 1,47 volts a 25° C para 1,5 volts a 340° C. Isto também pode ser visto na figura 2.5. Três áreas podem ser identificadas nesta figura: (1) na qual o hidrogênio não evolui; (2) na qual o hidrogênio é produzido com uma eficiência aparente maior que 100%; (3) na qual o hidrogênio é produzido com eficiência menor que 100% e há liberação de calor.

2.2.7 - Efeito da Pressão na Tensão de Decomposição

Neste sub item serão considerados os aspectos teóricos do efeito da pressão na tensão de decomposição da água e sobre a perda de eficiência que a célula apresenta.

Durante a eletrólise, a mudança na energia livre pode ser escrita

como:

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.39)$$

Para um processo a temperatura constante, a equação (2.39) torna-se:

$$\left(\frac{\partial G_p}{\partial P}\right) - \left(\frac{\partial G_r}{\partial P}\right) = V_p - V_r \quad (2.40)$$

Onde G_r , G_p , V_r , V_p são a energia livre de Gibbs e os volumes dos reagentes e produtos respectivamente. Então a equação (2.40) pode ser escrita:

$$\partial\left(\frac{\Delta G}{\partial P}\right) = -\Delta V \quad (2.41)$$

Onde ΔV é a mudança no volume do sistema durante a reação. Substituindo ΔG na equação (2.41), então a seguinte equação é obtida.

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial P}\right) = -\left(\frac{\Delta V}{Z.F}\right) \quad (2.42)$$

Assumindo que o volume da água líquida é pequeno comparado com o dos produtos gasosos hidrogênio e oxigênio, e além disso admitindo o volume destes gases obtidos como sendo o de um gás ideal, então:

$$PV = nR.T \quad (2.43)$$

onde n é o número de moles, então a seguinte equação pode ser obtida:

$$dE = \left(\frac{nR.T}{Z.F} \right) \left\{ \left(\frac{dP}{P_{H_2}} \right) + \left(\frac{dP}{P_{O_2}} \right) \right\}$$

Por integração entre as condições ambiente e a pressão de operação, a seguinte equação pode ser obtida:

$$E_p = E_1 + \left(\frac{0,058}{2} \right) \log P_{H_2} + \left(\frac{0,058}{4} \right) \log P_{O_2} \quad (2.44)$$

como durante a eletrolise $P_{H_2} = P_{O_2}$, então

$$E_p = E_1 + 0,0435 \log P \quad (2.45)$$

Então, aumentando-se a pressão de operação de um eletrolisador de água, isto resultará teoricamente em um aumento da tensão de decomposição de 43 mV (0,043V), para cada aumento de dez vezes na pressão. A energia para compensar esta tensão adicional é exatamente igual ao potencial de energia contido no hidrogênio a alta pressão. Na prática, os eletrolisadores operam a pressões maiores que a atmosférica. A perda da eficiência da célula é menor a altas pressões. Isto deve-se a várias razões, incluindo-se o fato de que as bolhas de gás que evoluem são menores e oferecem menor resistência à passagem de corrente de íons através da célula.

A pressões acima de 400 Psi, a economia de energia devido ao incremento da eficiência é maior do que a energia extra despendida para vencer com eletrolisadores pressurizados. É um caminho extremamente eficiente de geração de hidrogênio pressurizado; e para um incremento na pressão, estando esta acima de pressões moderadas, isto pode ser feito com uma eficiência "aparente" maior que 100%.

Acrescente-se ainda que para a corrente passar através do eletrolisador, a energia estática do sistema precisa ser vencida. Muitos sistemas de eletrólise práticos contêm bomba para circulação do eletrólito, ou fluido de refrigeração e estes consomem pouca, mas significativa quantidade de energia. A tensão fornecida para a célula deve ser relativamente baixa,

enquanto a tensão disponível convencionalmente é alta. A conversão da corrente alternada para corrente contínua não tem uma eficiência de 100%.

A energia necessária nas células é geralmente maior do que a energia correspondente à tensão mínima teórica descrita anteriormente. A perda de eficiência ocorre por vários motivos: (a) a resistência ôhmica do eletrólito maior ou menor, (b) mudanças na tensão dos eletrodos devido a fenômenos de polarização (mudanças dos íons hidrogênio, íons oxigênio ou da água nas vizinhanças dos eletrodos) e (c) gradiente de tensão surgido na interface eletrodo-eletrólito devido a lentidão nas reações de eletrodo. Além disto, há pequenas perdas na condução de corrente através das partes metálicas da célula.

Como uma célula opera a uma tensão maior que o valor teórico de 1,23 volts, (a uma dada pressão e temperatura), a diferença entre a tensão real e tensão teórica necessária é chamada sobretensão. A mudança na tensão dos eletrodos individuais é freqüentemente chamada polarização, e os termos sobretensão e polarização são usados como sinônimos. A eficiência de tensão da célula pode ser determinada comparando-se a tensão real de operação com a tensão teórica mínima necessária nas mesmas condições de operação. A tensão de operação de uma célula varia de acordo com a corrente que passa através dela. Exatamente como em uma resistência ôhmica, um incremento na corrente resulta em um incremento na tensão.

Assim, a eficiência de tensão de um eletrolisado é função da corrente que passa através dele, diminuindo quando a corrente é aumentada. Se a tensão de operação de uma célula é graficada versus a corrente por unidade de área do eletrodo, comumente denominada densidade de corrente, uma curva característica, chamada curva de polarização, é obtida. Esta curva é um parâmetro vital no projeto de um sistema de eletrólise porque ela mostra a relação entre a tensão (que dá eficiência) e a densidade de corrente (que é a velocidade de produção do hidrogênio).

Claramente, dobrando-se a velocidade de produção de hidrogênio, o custo de capital da célula é reduzido a metade, porém a eficiência da célula diminui. A curva de polarização pode ser usada para mostrar um comportamento comercial contrário entre o custo de capital e a eficiência de corrente, permitindo assim, a determinação de um ponto ótimo de operação.

A corrente requerida para decompor a água é determinada pelo fato de que dois elétrons são necessários para a descarga de uma molécula de hidrogênio.

2.2.8 - Projeto de um Eletrolisador

Dentre os aspectos a serem considerados no projeto de um sistema qualquer, é importante termos como referência, outros processos já

desenvolvidos e experiências anteriores, seja de trabalho por nós desenvolvidos, seja através de trabalhos de outros pesquisadores.

2.2.8.1 - Composição Básica de um Sistema de Eletrólise de Água

Uma célula eletrolítica básica consiste dos seguintes elementos:

Eletrólito, eletrodos, reservatório e separadores.

2.2.8.2 -Eletrólito

É uma solução aquosa ou outro composto de boa condutividade elétrica quando em solução. A escolha do eletrólito é de muita importância pelo fato do mesmo ter que apresentar as seguintes características: ter alta condutividade, não se decompor quimicamente devido a diferença de potencial aplicada para a quebra da molécula de água; não ser volátil, e apresentar resistência a variações de pH.

Nas aplicações práticas, estes critérios são conseguidos com o uso de um ácido forte ou uma base forte. A maior parte dos sais tem tendência a se decompor quimicamente quando submetidos a altas tensões na células o que praticamente impossibilita o seu uso. Os eletrólitos ácidos apresentam sérios

problemas de corrosão e por isso não são usualmente relacionados para serem utilizados nos eletrolizadores.

Assim, a maioria dos eletrolizadores comerciais operam com um eletrólito alcalino. A máxima condutividade ocorre em soluções de Hidróxido de Potássio (KOH) numa concentração de 30% em peso, sendo esta a concentração normalmente utilizada nos eletrolizadores comerciais.

Há uma notável exceção ao uso de eletrólitos alcalinos, que é o uso de um material sólido polimérico de troca iônica que também apresenta uma boa condutividade iônica. As resinas de troca iônica que têm íons negativos móveis, são notoriamente sensíveis à decomposição química a altas temperaturas, e isto limita a escolha a sistemas ácidos de troca iônica. O trabalho de maior sucesso que utiliza eletrólito sólido de troca iônica, tem utilizado polímero ácido flúor poliestireno sulfônico.

2.2.8.3 - Eletrodos

Estes devem possuir as seguintes características: ser condutores elétricos, ter superfície catalítica adequada para a descarga dos íons hidrogênio e hidroxila, ter uma grande área de interface com o eletrólito, e sítios adequadas para nucleação das bolhas de gás.

A forma dos eletrodos varia consideravelmente do projeto de uma célula para outro. Grandes áreas de contacto com o eletrólito são obtidas usando-se diversas estruturas sintetizadas, como juntas de finas telas, pratos perfurados, planos com superfície eletroquímica rugosa e, maior recentemente, eletrodos volumétricas tipo esponjas.

Em células alcalinas, o níquel é mais comumente utilizado como catalisador de superfície. Visto que eletrodos de níquel puro é caro, então aço recoberto com níquel é mais freqüentemente utilizado. A aplicação de metais preciosos como catalisadores, tais como platina, melhora consideravelmente o processo no eletrodo, permitindo que a reação de descarga do ion hidrogênio se processe mais rapidamente do que com o níquel, porém o custo extra do metal não justifica a sua aplicação.

No caso do eletrólito ácido polimérico, os eletrodos devem ser feitos com materiais quimicamente mais resistentes do que o aço ou mesmo o níquel. Tântalo e ouro têm sido usados, mas outros metais como platina, rádio, irídio, são necessários como catalisadores. Quando a platina é usada uma grande superfície específica pode ser conseguida através do uso de negro de platina, formado de partículas de platina metálica finamente dividida a qual é agregada no metal do eletrodo.

2.2.8.4 -Reservatório

É usado para comportar o eletrólito. Em algumas células, um tanque de aço níquel e platina com uma tampa é usado, enquanto em outras, as chapas do metal sólido são interpostas entre os eletrodos, que são empilhados juntamente com as gaxetas na periferia, usados para lacrar as bordas externas. Desta maneira, o reservatório não é necessário e a corrente passa de um eletrodo ao mais próximo através da solução de eletrólito.

2.2.8.5 - Separador

Colocado entre dois eletrodos, este serve para evitar que os gases oxigênio e hidrogênio se misturem no interior da célula. O separador deve ser feito de uma substância porosa por onde possa passar a solução de eletrólito facilitando a condução de íon de um compartimento da célula para outro. Este poros devem permanecer cheios de líquido, de forma que o gás não possa passar por eles. Além disto, o material do separador não deve ser corroído pelo eletrólito nem pelos gases gerados. O separador é feito usualmente na forma de chapas.

No caso de células alcalinas, asbestos tem sido usado e com bastante êxito. Alguns materiais como titanato de potássio, tem sido empregado em

células eletrolíticas. Existe também a resina polimérica de troca iônica que atua também como separador.

Além dos componentes citados anteriormente, os quais correspondem ao eletrolisador propriamente dito, o sistema completo requer outros componentes. Estes incluem a fonte de tensão, que consiste de um transformador, um retificador de corrente alternada para corrente contínua, dutos para conduzir os gases, sistema de separação do eletrólito e gás, trocador de calor, além de desumidificadores dos gases.

2.2.9 - Tipos Básicos de Eletrolisadores

Os sistemas de reatores eletroquímicos são muito similares aos sistemas de reatores químicos e, freqüentemente, apresentam os mesmos problemas.

No caso particular das células eletrolíticas para a produção de hidrogênio e oxigênio, distinguem-se dois tipos de eletrolisadores: convencionais e avançados.

2.2.9.1- Eletrolisadores Convencionais

Nesta categoria estão englobados praticamente todos os eletrolisadores atualmente em uso para produção de hidrogênio e oxigênio em larga escala. Estes eletrolisadores, na grande maioria de procedência são fabricados por empresas de grande tradição e experiência no ramo e não têm apresentado grandes modificações em sua tecnologia nas últimas décadas. Dentro dos eletrolisadores do tipo convencional, pode-se comparar as tecnologias de acordo com a ligação das células eletrolíticas em unipolares e bipolares.

2.2.9.1a - Eletrolisadores Unipolares.

Na construção do eletrolisador unipolar, cada eletrodo tem a mesma polaridade em ambas as faces, e nela tem lugar apenas uma única reação, ou seja, há evolução de hidrogênio ou de oxigênio . Todos os eletrodos de mesma polaridade são ligados em paralelo conforme ilustrado na Figura 2.6a

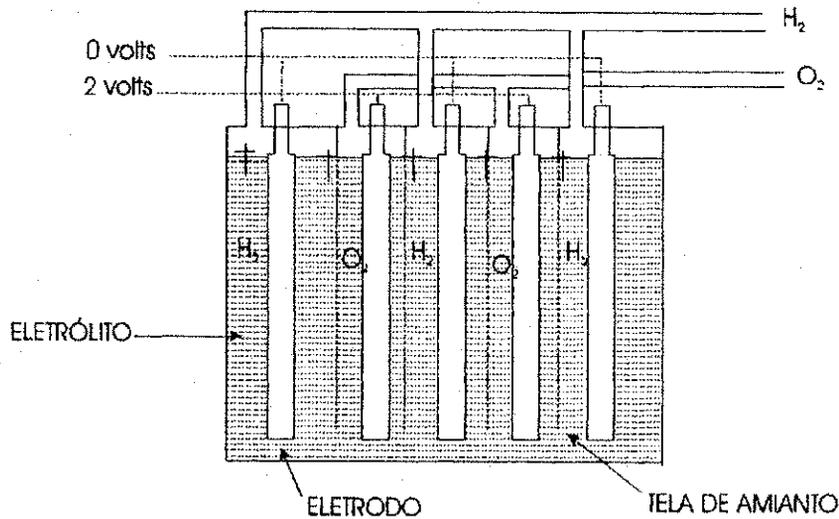


Figura 2.6a - Eletrolisador Unipolar

de modo que a tensão total da célula equivalente a de um par anodo-catodo é aproximadamente 2V. O eletrolisador é formado por um número suficiente de células ligadas em paralelo, de modo a fornecer a quantidade de gás desejada. Como a tensão por células é de 2V, devido o tipo de associação das células, isto implica, na prática, baixa tensão e alta corrente.

Por exemplo, para um eletrolisador de 1kw, temos 2V e 500 A. Os eletrolisadores unipolares apresentam a vantagem de maior simplicidade construtiva e serem estanques; por outro lado, têm a desvantagem de necessitarem de fontes retificadoras complexas e caras. As células unipolares tradicionais são também conhecidas como células tipo tanque ou eletrólitos estagnados

2.2.9.1b - Eletrolisadores Bipolares

No eletrolisador bipolar, cada lado do eletrodo tem polaridade diferente, de modo que uma face do eletrodo serve como anodo para uma célula, e a outra face do eletrodo serve como catodo de seu vizinho por junta de borracha com ele ligado em série. Cada par de eletrodo separados pelo diafragma constitui uma célula. conforme ilustrado na figura 2.6b.

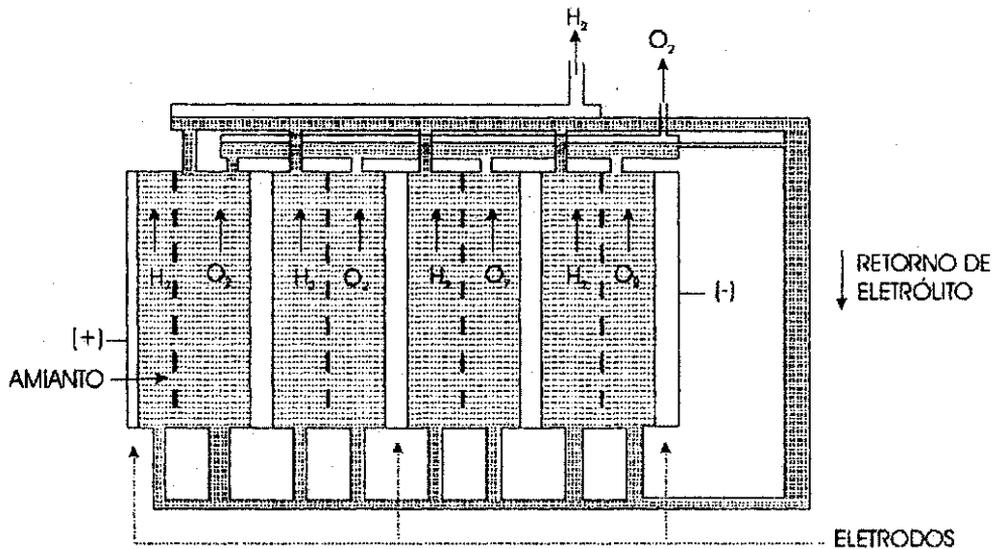


Figura 2.6b - Eletrolisador Bipolar

A tensão total é o numero de células multiplicado por 2 volts; isto implica em maior tensão total e menor corrente. Os eletrolisadores bipolares

apresentam a vantagem de menores custos com a fonte retificada, porém o projeto de cada célula é mais complexo. A essa construção também se denomina filtro-prensa. Atualmente são os mais empregados e desenvolvidos.

2.10 - Eletrolisadores Avançados

Os eletrolisadores de última geração, são todos bipolares, com eletrólito sólido; o eletrólito é também a membrana separadora. Os eletrodos, anodo e catodo são níquel esponjoso com grande atividade electrocatalítica. O eletrólito sólido é uma membrana dialítica conforme ilustrado na figura 2.7 ,

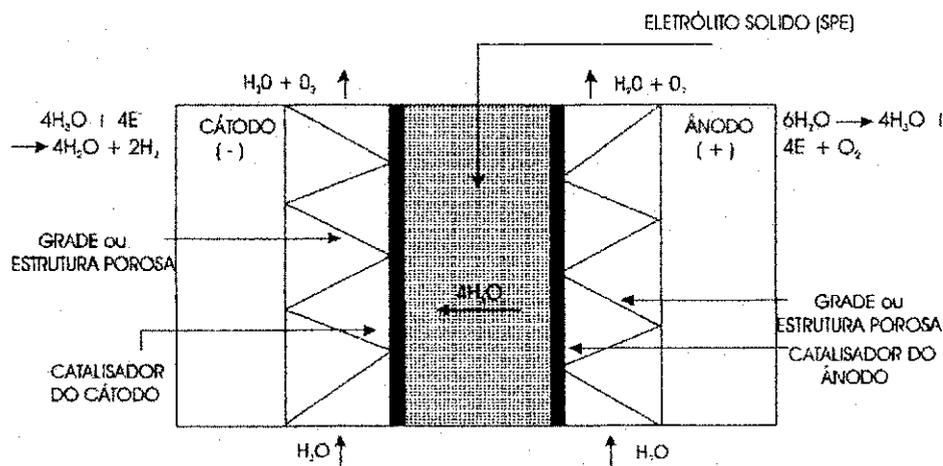


Figura 2.7 - Eletrolisador Avançado

que conduz a corrente elétrica deixando passar uma única espécie de íons, podendo ser cátions H^+ (membranas catiônicas) ou ânions. (membranas

aniônicas). A tecnologia dos eletrolisadores avançados foi desenvolvida a partir da célula combustível desenvolvida por Bacon em 1950, que empregou pela primeira vez um polímero plástico simultaneamente como eletrólito e membrana separadora.

Como em qualquer outro projeto para construção de reatores, os eletrolisadores bipolares também obedecem as mesmas regras no que diz respeito a escolha do material, capacidade de produção, equipamentos auxiliares e custos.

CAPÍTULO III

TRABALHO EXPERIMENTAL

3 - Características Gerais do Eletrolisador

Foi projetado e construído um eletrolisador bipolar no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba com as seguintes características:

- Tipo: BIPOLAR
- Potência: 2 kW
- Eletrolito: KOH a 28% em peso
- Número de Células: 30 (30 anodos e 30 catodos)
- Tensão da Rede: 220 Volts
- Tensão de Alimentação: 78 Volts
- Densidade de Corrente: 20 A/dm²
- Vazão de Gases: 450 l/h de H₂ e 225 l/h de O₂

Este eletrolisador apresenta a originalidade de separar o hidrogênio do oxigênio da água e é provavelmente o único do país com este design em

eletrolisadores de pequena potência. Esta pesquisa é fruto de eletrolisadores anteriores tendo como etapa fundamental o eletrolisador bipolar de 2 kW que constituiu a tese de mestrado do engenheiro José Jailson Nicácio Alves.

Nesta pesquisa foram consideradas as seguintes questões:

- Domínio da tecnologia de eletrolisadores de pequena potência com separação de hidrogênio e oxigênio. Importante salientar que foi transferido o "know-how" do "design" de célula combustível tipo polímero eletrólito sólido.
- Estanqueidade, conseguiu-se pela primeira vez um sistema estanque em eletrolisadores deste tipo a partir de um novo "design" envolvendo amianto e gachetas de isolamento.
- Controle dos níveis de eletrólitos nos vasos de oxigênio e hidrogênio a partir de uma coluna de água com pressão equivalente a pressão estática da campândula do gasômetro de H₂ ou O₂.

3.1 - Descrição do Sistema

O eletrolisador projetado apresenta as unidades: especificadas na figura 3.1.

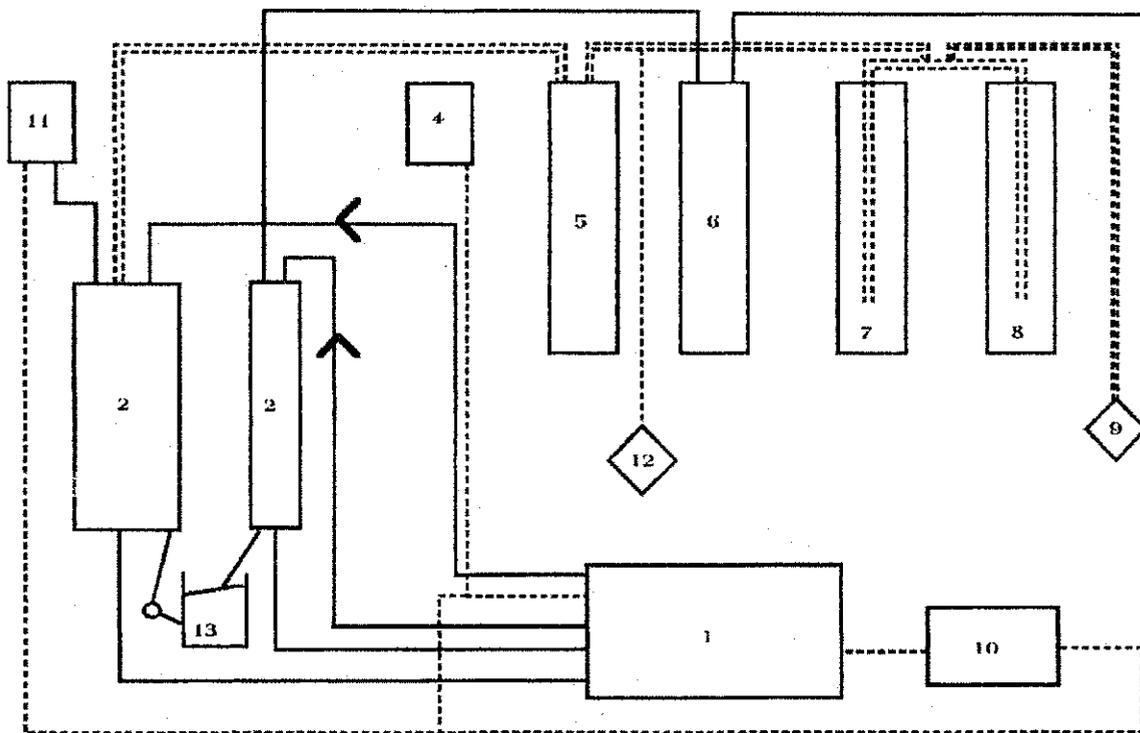


Figura 3.1 - ELETROLISADOR BIPOLAR

FLUXOGRAMA DO PROCESSO:

- (1) Eletrolisador
- (2) Reservatório de Eletrólito
- (3) Trocador de Calor Se encontra interno nos reservatórios 2
- (4) Dispositivo de Medição de Corrente Elétrica
- (5 e 6) Selos Purgadores
- (7) Selo de Álcool
- (8) Selo de Benzina
- (9) Maçarico
- (10) Fornecimento de Energia
- (11) Pressostato
- (12) Manômetro
- (13) Sistema de Refrigeração

3.2 - Descrição dos Componentes do Eletrolisador

O eletrolisador projetado é do tipo bipolar formado de 30 células, constituídas internamente de eletrodos de aço 1020 revestidos com eletrodeposição de níquel, separadores de amianto de 0,25 cm de espessura de gachetas de borrachas de 0,25 cm e 0,5 cm de espessura especialmente para eletrólise da água, conforme figura 3.2.

Afim de evitar perdas de cargas no circuito o eletrolisador foi inclinado de 11° em relação a horizontal. Esta configuração permite a alimentação adequada do eletrólito e saída direcionada e separada das bolhas de H₂ e O₂ em cada fase do eletrodo bipolar (face anódica e face catódica). Entre o eletrodo inicial e o final do eletrolisador foi aplicado uma tensão de 78V, sendo 2,6V a tensão por célula. O sistema de filtro prensa foi realizado por meio de dois cabeçotes de aço de espessura 1,3 cm medindo (32x32)cm preso por tirantes de barras de 0,63 cm, de diâmetro isolados por tubos plásticos.

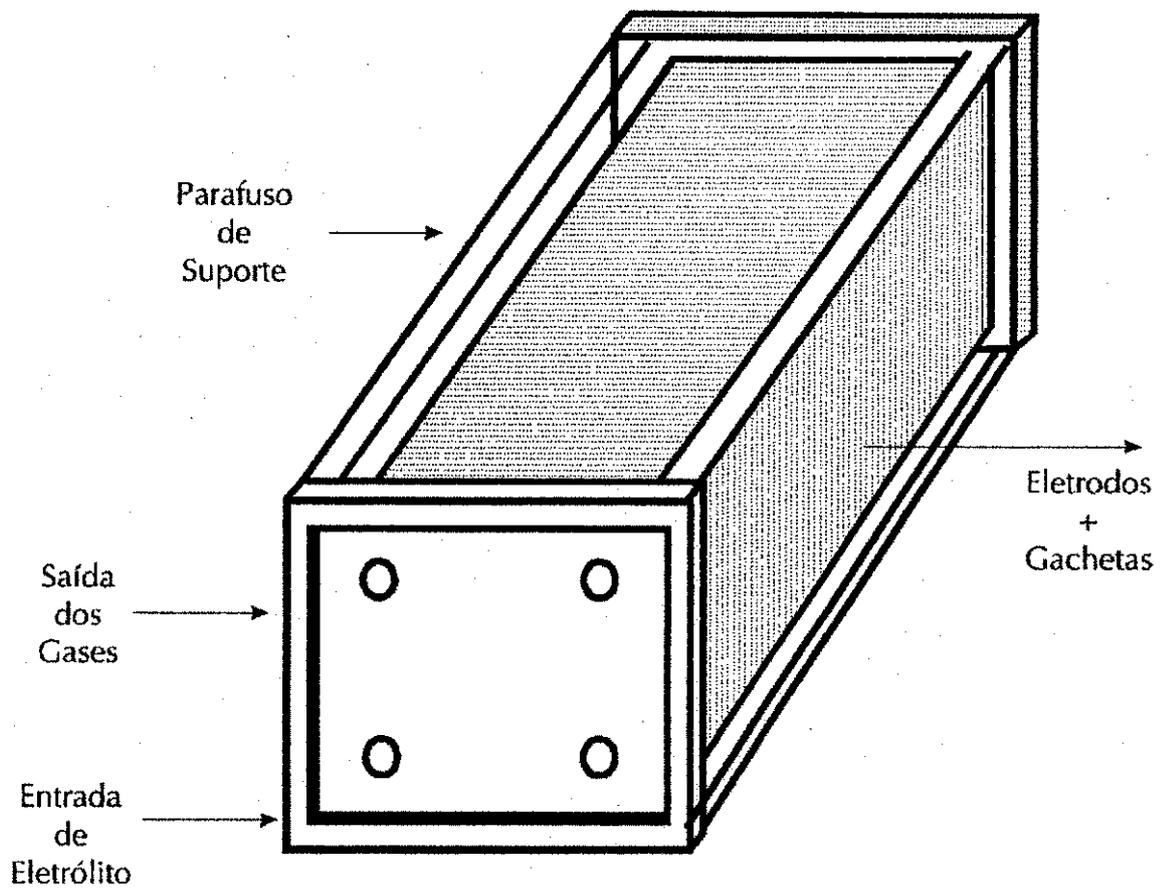


Figura 3.2 - Eletrolisador: Tipo Bipolar ou Filtro Prensa com 31 Placas Paralelas

3.2.1 - Reservatórios

Os gases (O_2 e H_2) gerados no eletrolisador bipolar em compartimentos diferenciados são conduzidos em galerias distintas para os reservatórios de eletrólito correspondentes sob forma de uma emulsão de eletrólito e gás.

Os reservatórios, além da função de alimentar o sistema, também fazem a separação das fases líquida e gasosa. Para atingir este objetivo estes reservatórios são trocadores de calor tipo casco tubo, refrigerados por uma bomba de circulação, conforme figura 3.3.

Uma vez separados, os gases são conduzidos para os purgadores enquanto o eletrólito resfriado retorna ao eletrolisador.

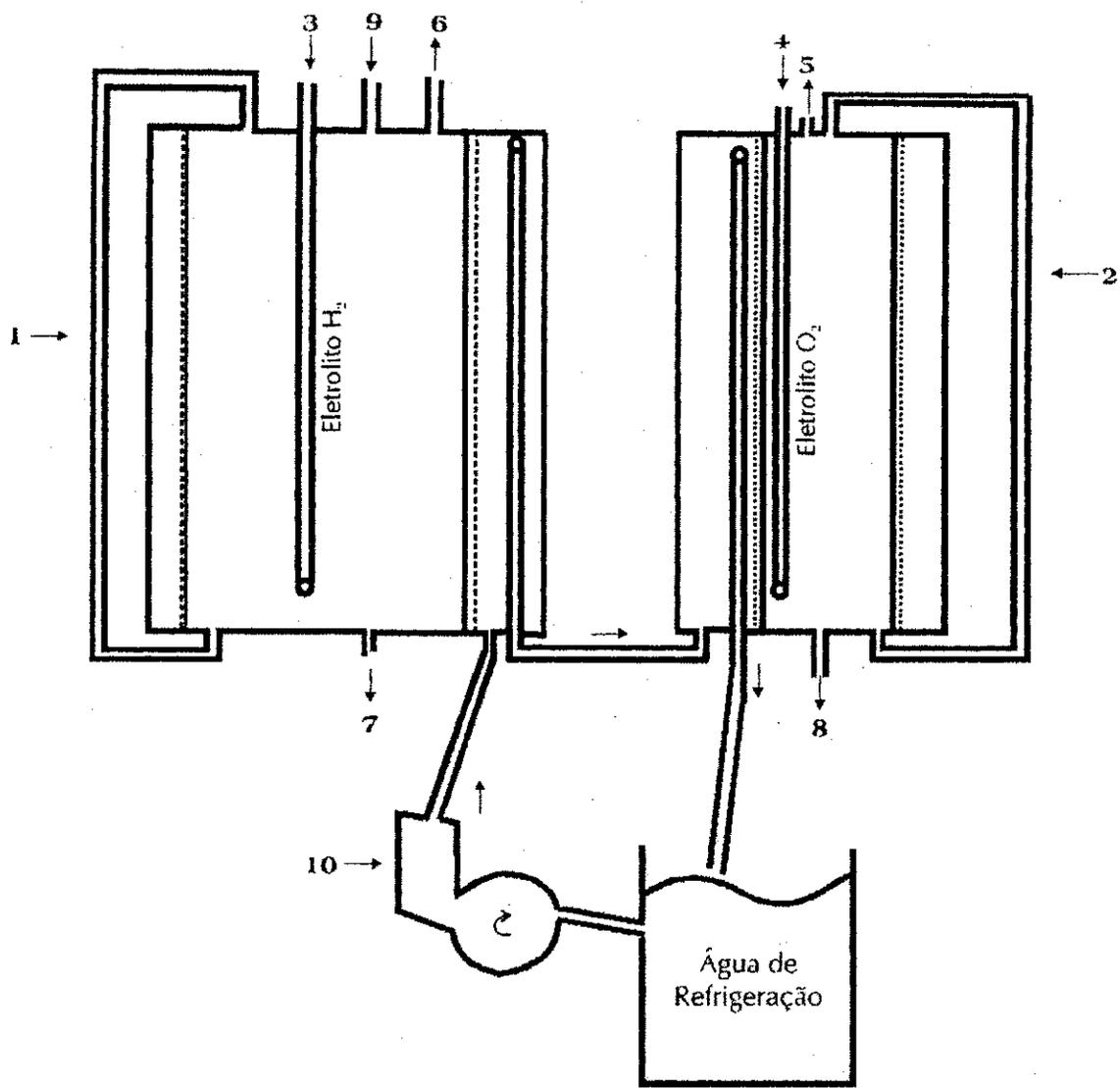


Figura 3.3 - Reservatórios de Eletrólito com Trocador de Calor Tipo Casco Tubo, Sistema de Refrigeração e Visores de Nível

- 1 e 2 - Visores de Nível
- 3 e 4 - Entradas de Gás + Eletrólito
- 5 e 6 - Saídas de Gás
- 7 e 8 - Saídas de Eletrólito para o Eletrolisador
- 9 - Alimentação
- 10 - Bomba de Circulação

3.2.2 - Selos de Álcool e Benzina

Os selos de álcool e benzina são constituídos por dois vasos onde o gás hidrogênio borbulha, arrastando vapores infinitesimais desses fluidos que são modificadores da velocidade de chama. Estes fluidos além de modificarem as características da chama obtida, também evitam o recuo de chama. O álcool proporciona uma chama pontiaguda ideal para cortes de metais, enquanto a benzina provoca uma queda de temperatura e maior distância da chama sendo ideal para solda de metais. A figura 3.4 ilustra o esquema deste selo.

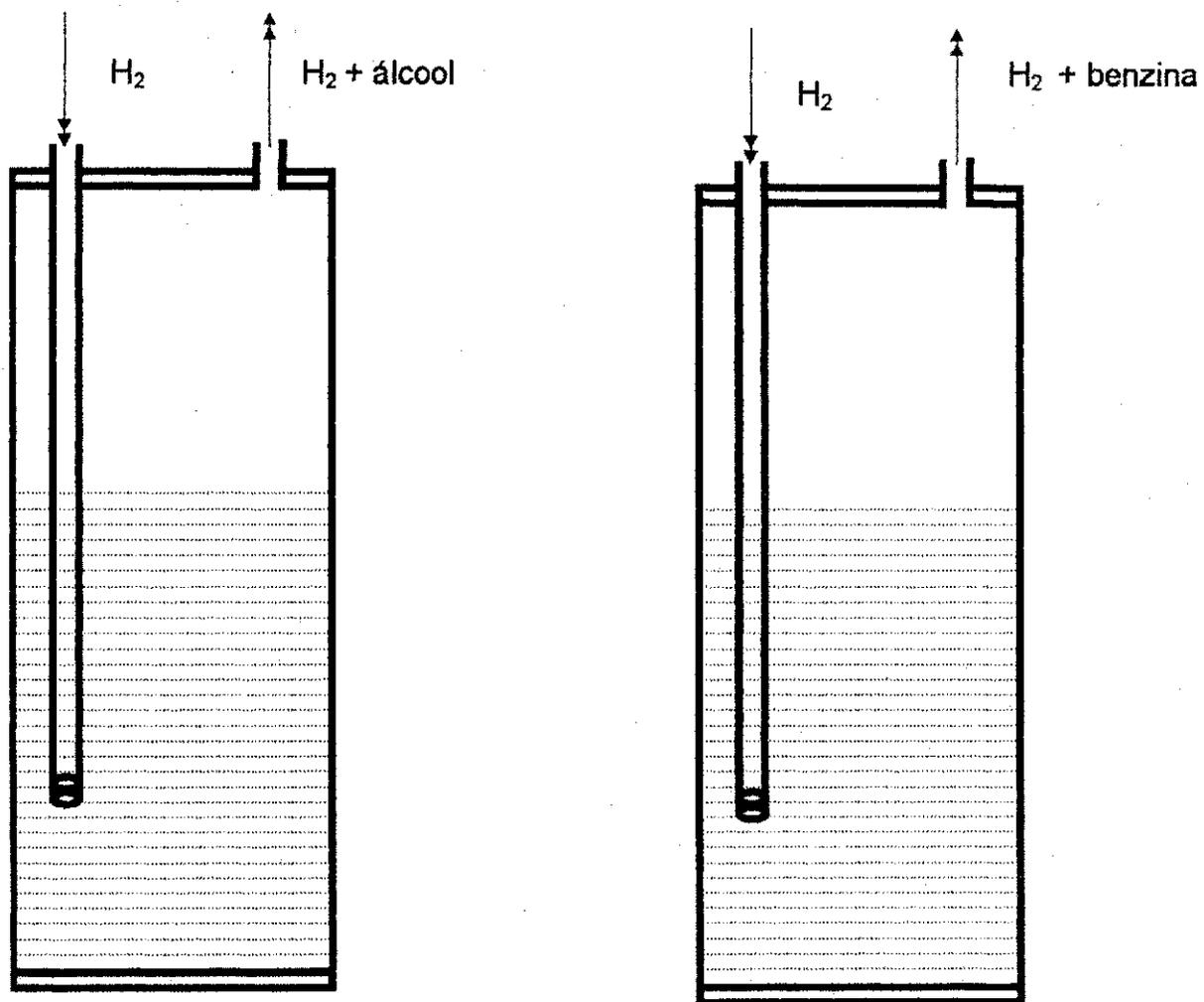


Figura 3.4 - Esquema dos selos de álcool e benzina

3.2.3 - Vasos de Purga

Os gases hidrogênio e oxigênio são conduzidos para os respectivos reservatórios transportando ainda traços de eletrólito com água ($\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$) que são purificados nos vasos de purgamento. A estes vasos estão conectados os medidores de pressão de H_2 e O_2 e válvulas que os liberam para o uso. A figura 3.5 ilustra esquematicamente estes vasos.

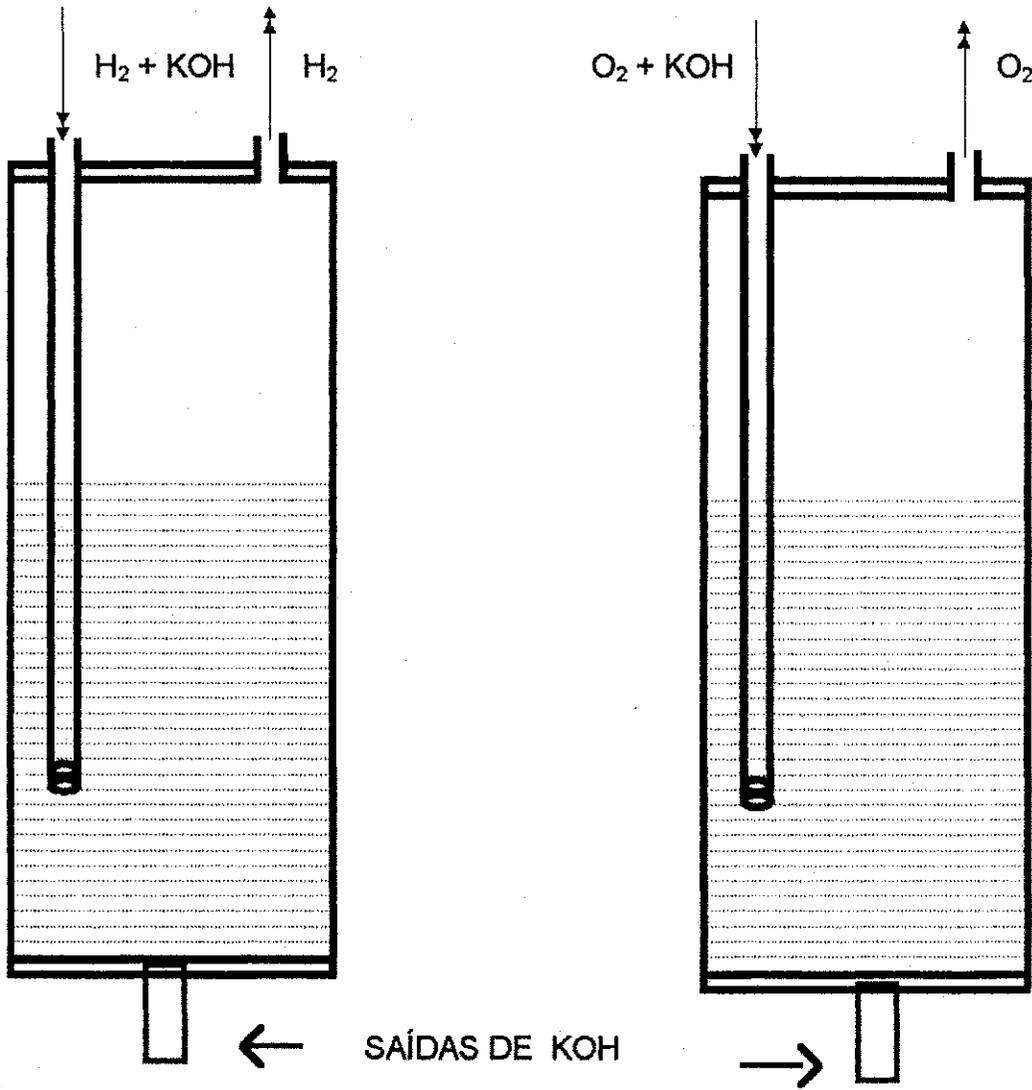


Figura 3.5 - Vasos de Purga

3.2.4 - Visores de Níveis do Eletrolito dos Reservatórios de H₂ e O₂

Conectados aos reservatórios de H₂ e O₂, encontram-se os visores de níveis constituídos por um tubo especial de plástico, conforme figura 3.3.

3.2.5 - Elementos Periféricos

3.2.5.1 - Fonte de Alimentação

A fonte de alimentação é constituída por um transformador de 220 VAC para 78 VAC. A corrente é retificada por meio de 4 diodos ligados em ponte de Weastone. Ao sistema de alimentação de energia foram acoplados um led, um amperímetro, um voltímetro, um contactor, um fusível e um disjuntor.

3.2.5.2 - Pressostato

O "feed-back" do sistema é constituído de um pressostato adquirido da Fligor tipo PB 1-100. Este pressostato permite que a pressão de trabalho seja constante, fato que evita o recuo de chama.

3.2.5.3 - Manômetros

Os manômetros são de fabricação da firma Record, na faixa de pressão entre 0-7 Kgf/cm².

3.2.5.4 - Gasômetros de H₂ e O₂

Foi recuperado um gasometro primário já existente conforme figura 3.6 e construído um gasometro secundário.

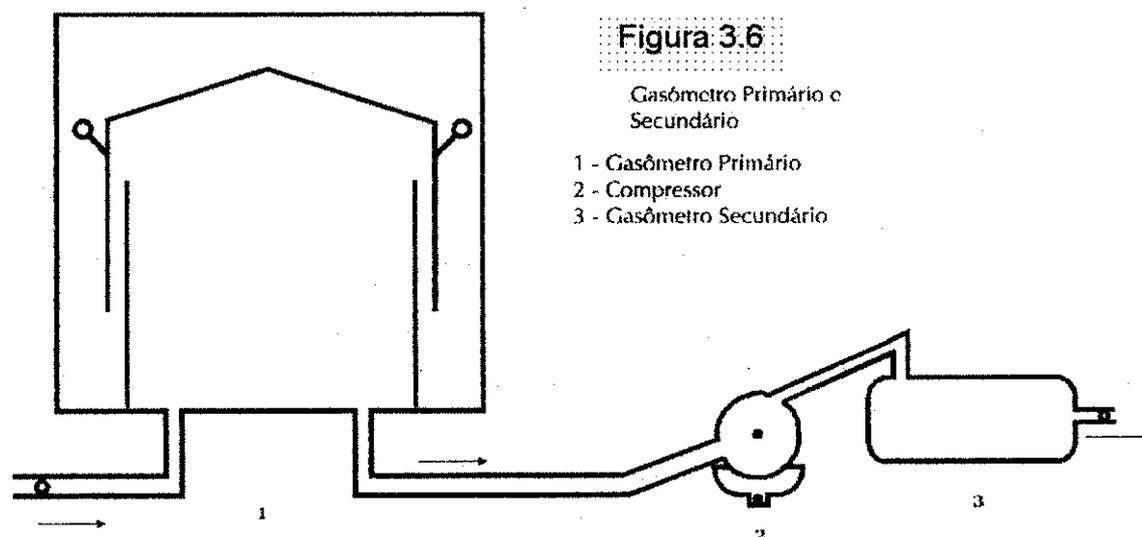


Figura 3.6

Gasômetro Primário e Secundário

- 1 - Gasômetro Primário
- 2 - Compressor
- 3 - Gasômetro Secundário

3.2.5.5 - Maçarico

O maçarico utilizado é um modelo P 200 fabricado pela indústria White Martins. Acoplado ao maçarico foram colocadas duas válvulas para evitar refluxo dos gases, denominadas cartelas protefluxo, de fabricação da White Martins. Na linha de hidrogênio foi colocado uma válvula seca anti-chama que evita o recuo de chama.

3.2.6 - “Design” do Sistema

O sistema consta de 2 planos. Na parte inferior está o eletrolisador bipolar na parte superior há uma divisória constituída de chapa metálica dividindo a alimentação elétrica de um lado e os vasos e trocadores de calor do outro lado.

Este “design” possibilita que o eletrólito seja recuperado na parte superior, se separando dos gases O_2 e H_2 que se dirigem para os vasos de purga e vasos condicionadores de chama como mostra a figura 3.7.

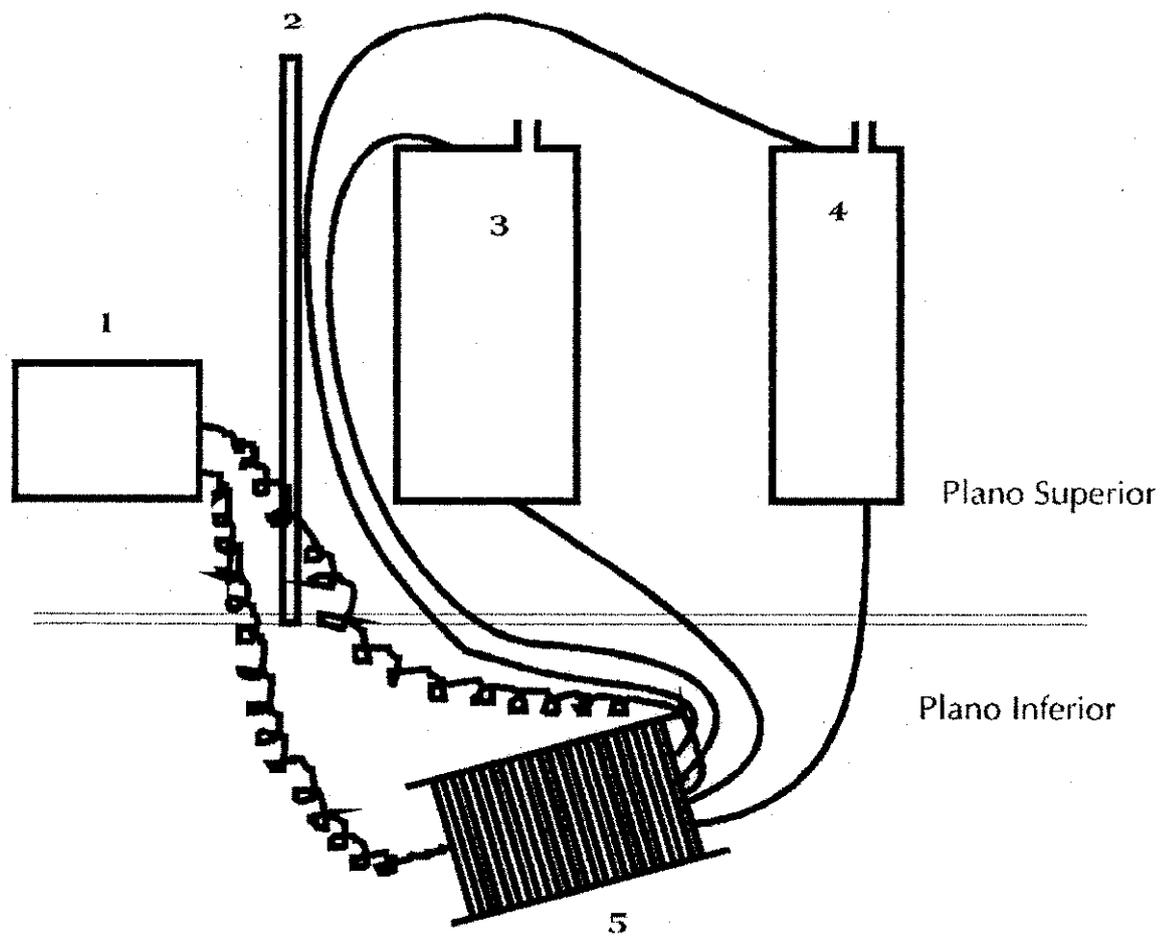


Figura 3.7 - "Design" do Sistema em 2 Planos

- 1 - Fonte de Alimentação de Energia Elétrica
- 2 - Divisoria Metálica
- 3 e 4 - Reservatórios de Eletrólito
- 5 - Eletrolisador

3.3 - Operação com a Máquina de Solda

3.3.1 - Instalação

A máquina de solda deve ser colocada em um ambiente em que o ar circule, para evacuar ocasionais perdas de H_2 , e afastado de fontes de calor e chama. As tomadas elétricas devem ser de mercúrio e as lâmpadas especiais à prova de explosão. A instalação elétrica deve estar preparada para uma corrente de 40 A.

3.3.2 - Procedimentos

Dependendo da utilização, são dois os procedimentos que se deve seguir para a utilização da máquina.

3.3.2.1 - Procedimento para a Soldagem

Para serem realizadas soldas e cortes de metais deve-se fechar todas as válvulas existentes na máquina, posicionar a seletora para 30 A, ligar a válvula de alimentação, aguardar o comando do pressostato e, verificando se

a pressão do manómetro atingiu 2 Kgf/cm^2 , regula-se a pressão de saída do gás para $1,5 \text{ Kgf/cm}^2$. Em seguida procede-se o acendimento da chama.

3.3.2.2 - Procedimento para Auto Estocagem dos Gases H_2 e O_2

Inicialmente abre-se as válvulas de saída dos gases H_2 e O_2 para as saídas respectivamente dos gasómetros de H_2 e O_2 . Quando se deseja armazenar apenas um gás o outro gás passa por uma coluna de centímetros de água, de pressão igual a pressão estática da campândula do gasómetro primário para o secundário conforme mostra a figura 3.6.

3.4 - Manutenção

A manutenção é fundamental para o perfeito desempenho da máquina de solda. A manutenção compreende principalmente a verificação do fluxo de gases observando-se se há ou não vazamentos, a densidade e qualidade do eletrólito que tende gradativamente a degradar-se ($\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{KHCO}_3$), pontos de aquecimento na máquina e principalmente a observação do estado de contato dos eletrodos do eletrólizador.

3.4.1 - Alimentação de Água Destilada

Deve-se alimentar com água destilada sempre que o nível de eletrólito estiver no ponto mínimo. Esta operação deve ser realizada com a máquina desligada e as válvulas do maçarico abertas.

3.4.2 - Álcool e Benzina

Os selos de álcool e benzina devem ser periodicamente completados. Como existe sempre o arraste de H₂O pelos gases H₂ e O₂ deve-se, em períodos maiores, em torno de 3 meses substituir totalmente os fluídos de álcool e benzina.

3.5 - Segurança

Sendo o hidrogênio, tal como o acetileno, um gás altamente explosivo, deve-se manter todos os procedimentos referentes a gases combustíveis. Seguem abaixo as principais medidas de segurança:

3.5.1 - Recuo de chama (Flash back)

Como a velocidade de chama do H_2 é muito alta (2,8 m/s), enquanto que a do metano é 0,3 m/s, existe tendência do recuo de chama. Uma das funções dos selos de álcool e benzina é diminuir a velocidade de chama com a adição de pequenas quantidades destes fluidos ao gás. Se o álcool e a benzina estiverem puros, as misturas com H_2 não permitem recuo de chama.

Além disso foi colocada uma válvula anti-chama na linha de hidrogênio e duas válvulas anti-retorno para o H_2 e O_2 conectadas ao maçarico.

3.5.2 - Explosão e Incêndio

Caso as válvulas de segurança não sejam substituídas após longo uso ou o álcool ou a benzina estejam fracos (mais água do que álcool e benzina), pode haver recuo de chama com explosão e incêndio. Neste caso deve-se desligar a fonte de alimentação. Como a quantidade de hidrogênio acumulada é pequena, uma explosão e incêndio não trarão graves consequências.

É importante assinalar que o vaso de eletrólito de H_2 foi projetado de tal maneira que a tampa que fecha o duto de alimentação se solte com o aumento da pressão da combustão $H_2 + O_2$.

3.6 - Equipamentos Utilizados

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Fonte de Tensão Variável - usada para construção da curva de polarização. Tipo UM-230, nº 1080 fabricada pela Sociedade Técnica Paulista Ltda, com a tensão de entrada 220V e tensão de saída variável entre 0 e 220V com frequência de 60 Hz,
- Fonte retificadora de corrente,
- Amperímetro tipo HP corrente até 30 A,
- Multímetro SANWA tipo 320-XB,
- Rotametro LANDA nº 78287, fabricado pela Omel S/A Ind. Brasileira,
- Equipamento para medição de resistência das soldas.

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para um maior domínio da tecnologia da eletrólise bipolar com produção de gases separados levantou-se diferentes dados do sistema como sejam: curva de polarização, rendimento e o comportamento da variação da mistura H_2 / O_2 no processo de soldagem.

4.1 - Curva de Polarização

As curvas de polarização podem ser observadas nas figuras 4.1 a 4.8.

4.1.1 - Efeito da Temperatura

Conforme mostram as figuras 4.1 e 4.a observa-se com nitidez o aumento da corrente quando a temperatura e a concentração se elevam. No ponto em que se observa a queda de corrente é evidentemente o ponto de tensão mínima de decomposição isto é, 1,23 V por célula. Isto acontece devido ao fenômeno de polarização devido a formação das bolhas que aumenta a resistência do sistema. Este fenômeno é também conhecido como

ponto de equilíbrio entre as placas dos eletrodos, o eletrólito e as bolhas dos gases. A partir deste ponto, o processo passa a obedecer as leis de Faraday da eletrólise. O fenômeno foi comparado nas temperaturas de 25 e 70° C.

4.1.2 - Efeito da Concentração

As figuras de 4.1 a 4.4, mostram as curvas de polarização da máquina nas concentrações (16, 20, 26 e 30%) de KOH em peso. Observa-se que quanto maior a concentração do eletrólito, para uma dada temperatura e tensão aplicada, a corrente será maior. O que implica em uma maior produção de gases.

4.2 - Rendimento do Sistema

Teoricamente a energia para decomposição da água é de 3,55 KWh/Nm³ de H₂. Nos testes realizados a temperatura de 25 e 70°C nas concentrações de (16, 20, 26 e 30%) de K O H em peso obteve-se os rendimentos apresentados nas figuras 4.13 e 4.14. Das figuras 4.9 e 4.10 podemos observar que numa mesma temperatura e tensão de trabalho a corrente aumenta com o aumento da concentração do eletrólito, isto ocorre devido a diminuição de resistência ohmica da solução eletrolítica. Podemos

observar que entre a figura 4.9 e a figura 4.10 existe um aumento significativo da corrente o que ocorre devido ao aumento da temperatura de trabalho.

Com relação as figuras 4.11 e 4.12, o que se conclui é que acontece um aumento de vazão o que é uma consequência do aumento da corrente observado nas figuras 4.9 e 4.10.

Sobre as figuras 4.13 e 4.14 o que se afirma é que as mesmas são também consequência dos resultados das figuras 4.9 a 4.12 e com isto deduzimos que devemos trabalhar numa temperatura de 70° C e uma concentração de eletrólito de 30%.

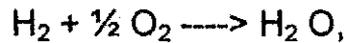
As tabelas 4.1 e 4.2, construídas observando-se a lei de Faraday da eletrólise, nos mostra que nosso trabalho realizou-se com uma precisão visto encontrarmos um erro máximo de 5% o que pode ter sido provocado por pouca precisão dos equipamentos como medidor de vazão de gás, amperímetro e voltímetro.

4.3 - Qualidades da Solda

Devido às dificuldades de equipamentos específicos só foram realizados testes macromecânicos, em nosso caso teste de fadiga, das soldas realizadas em chapas de 1 a 3 mm de espessura, cujos resultados se encontram nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5. As referidas tabelas nos mostram as

quantidades dos gases hidrogênio e oxigênio na reação de combustão para os processos de soldagem.

A estequiometria normal da reação de combustão do hidrogênio é



nos processos de soldagem dos materiais ferrosos sendo necessário um excesso de oxigênio na reação para garantir a combustão total do hidrogênio, evitando que traços deste reajam com o carbono do material ferroso, tornando a solda frágil e de qualidade inferior.

Estas tabelas foram construídas fazendo-se soldas em chapas de 1 a 3 mm de espessura variando-se a quantidade de excesso de oxigênio na mistura H_2 / O_2 , e comparando-se com uma peça de mesma espessura soldada com a solda oxi-acetilenica. O teste de comparação é feito submetendo-se a peça soldada com a solda oxi-hidrogênica e a peça de iguais características soldada com a solda oxi-acetilenica, a testes de fadiga e comparado os resultados. As tabelas nos mostra que o ideal para essas soldas, é trabalhar com um excesso de oxigênio de 60%.

DADOS PARA AS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Curva 1

TEMPERATURA 25 ^a C	
Tensão (volts)	Corrente(amperes)
0	0
20	0,3
30	0,5
37	0,3
42	4,8
50	6,0
55	7,0
60	12
65	14
70	16
*72	16,7

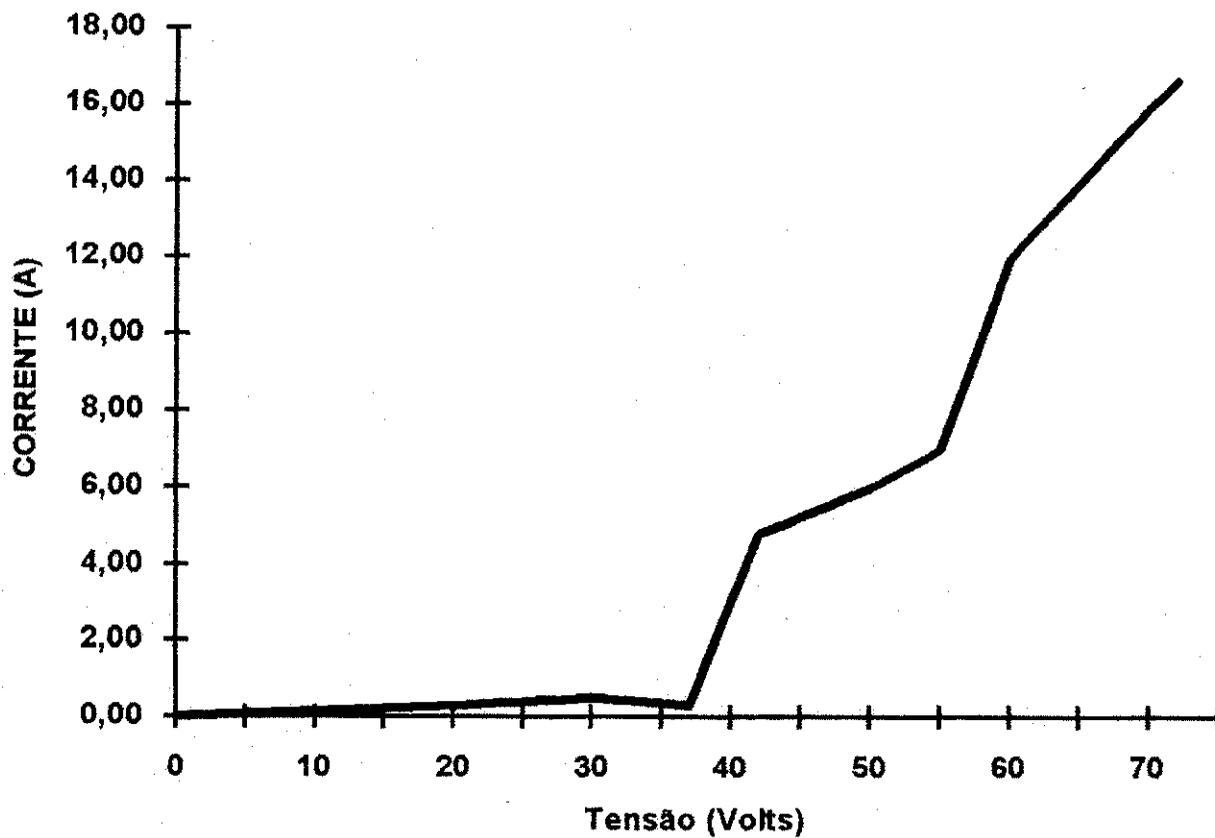


figura 4.1

Relação tensão corrente nas temperaturas de 25° C com eletrólito na concentração de 16%.

* Pontos tomados para cálculos de rendimentos.

DADOS PARA AS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Curva 2

TEMPERATURA 70ª C	
Tensão (volts)	Corrente(amperes)
0	0
20	0,7
30	0,9
37	0,8
42	7
50	8,3
55	11
60	14
65	15
70	17,5
*72	18,6

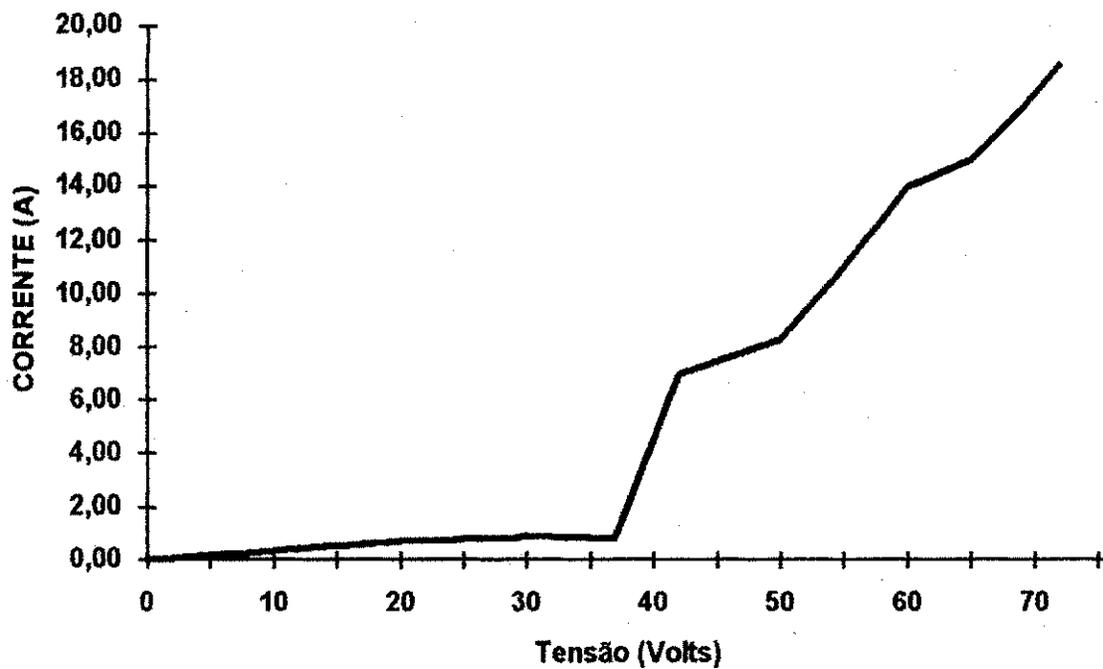


figura 4.2

Relação tensão corrente nas temperaturas de 70° C com eletrólito na concentração de 16%.

* Pontos tomados para cálculos de rendimentos.

DADOS PARA AS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Curva 3

TEMPERATURA 25ª C	
Tensão (volts)	Corrente(amperes)
0	0
20	0,4
30	0,6
37	0,3
42	5,2
50	6,5
55	7,6
60	14
65	15
70	16,6
*72	17

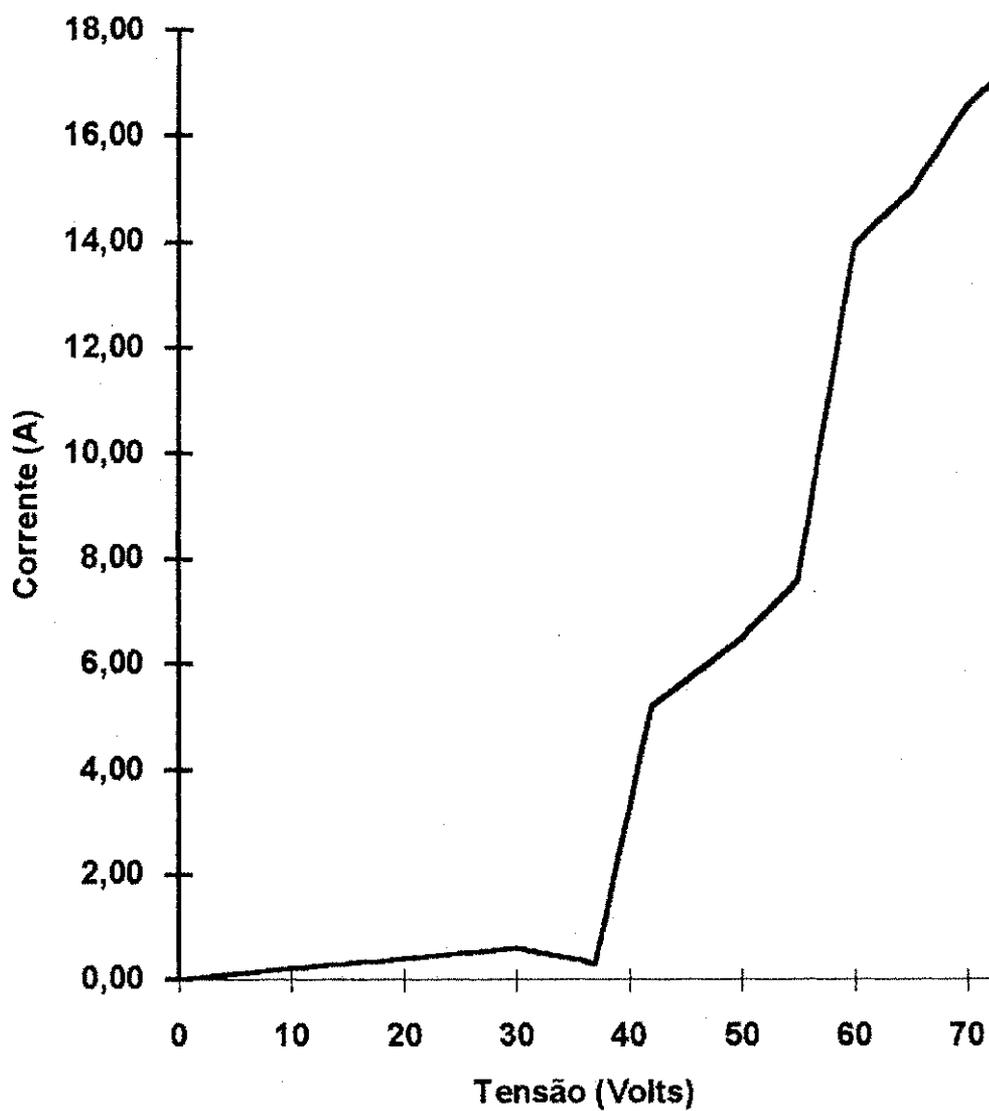


figura 4.3

Relação tensão corrente nas temperaturas de 25° C com eletrólito na concentração de 20%.

* Pontos tomados para cálculos de rendimentos.

DADOS PARA AS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Curva 4

TEMPERATURA 70ª C	
Tensão (volts)	Corrente(amperes)
0	0
20	0,7
30	0,8
37	0,6
42	7,0
50	7,6
55	8,0
60	15
65	16
70	18,2
*72	19

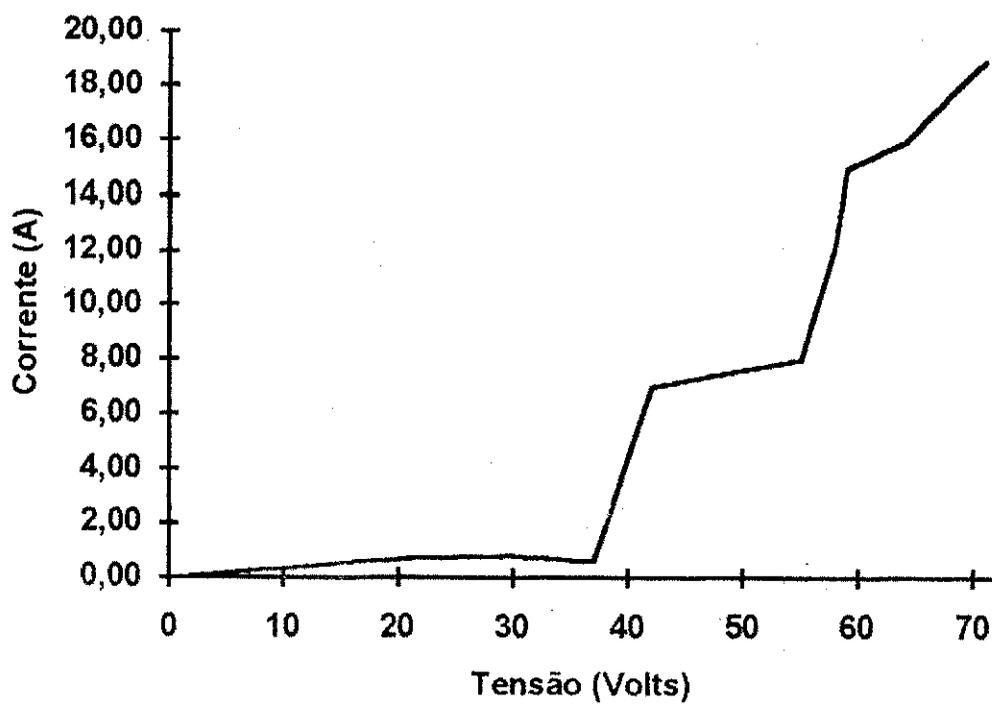


figura 4.4

Relação tensão corrente nas temperaturas de 70° C com eletrólito na concentração de 20%.

* Pontos tomados para cálculos de rendimentos

DADOS PARA AS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Curva 5

TEMPERATURA 25ª C	
Tensão (volts)	Corrente(amperes)
0	0
20	0,5
30	0,7
37	0,6
42	6,0
50	7,0
55	7,5
60	15
65	15,5
70	17
*72	18

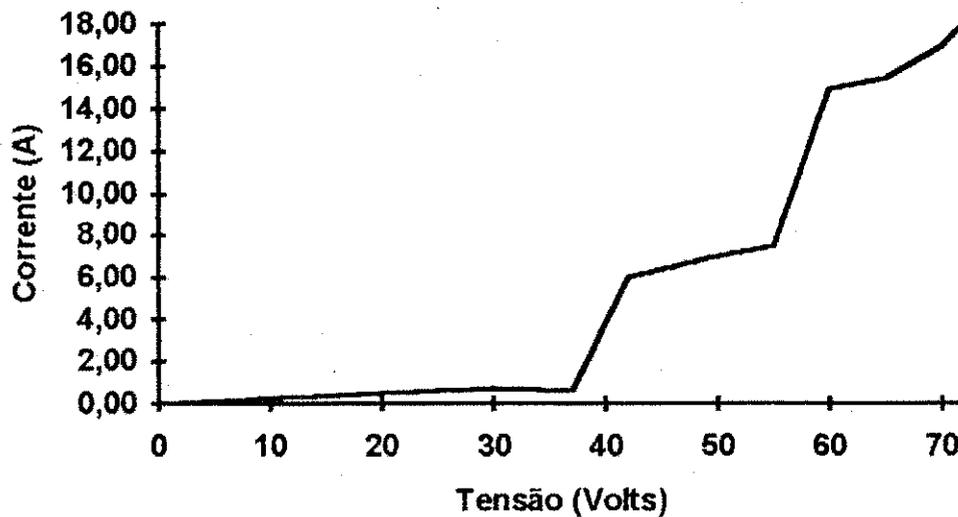


figura 4.5

Relação tensão corrente nas temperaturas de 25° C com eletrólito na concentração de 26%.

* Pontos tomados para cálculos de rendimentos.

DADOS PARA AS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Curva 6

TEMPERATURA 70ª C	
Tensão (volts)	Corrente(amperes)
0	0
20	0,6
30	0,8
37	0,7
42	7,5
50	7,8
55	8,2
60	16,5
65	17
70	19
*72	22

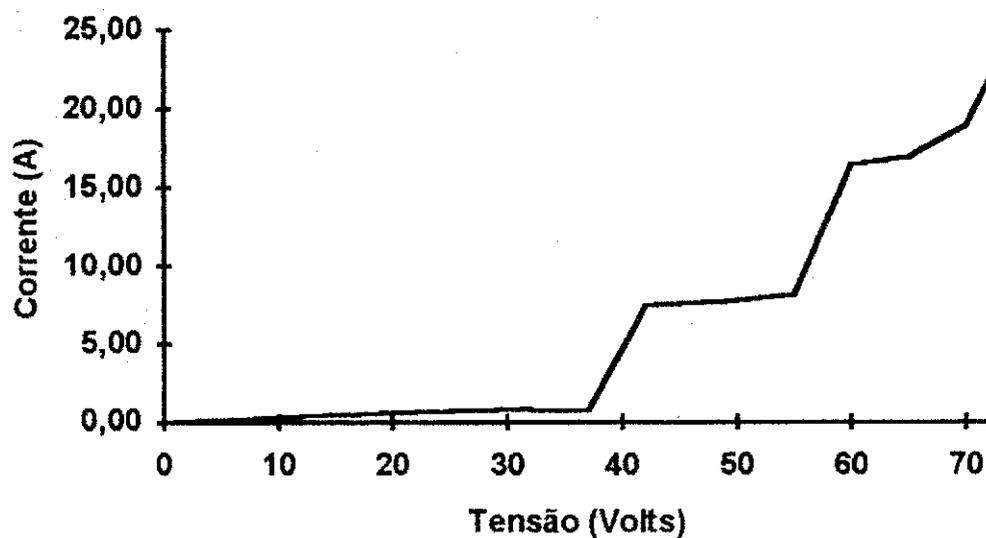


figura 4.6

Relação tensão corrente nas temperaturas de 70° C com eletrólito na concentração de 26%.

* Pontos tomados para cálculos de rendimentos.

DADOS PARA AS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Curva 7

TEMPERATURA 25ª C	
Tensão (volts)	Corrente(amperes)
0	0
20	0,6
30	0,8
37	0,7
42	7,0
50	7,5
55	8,0
60	17
65	18,5
70	19
*72	20

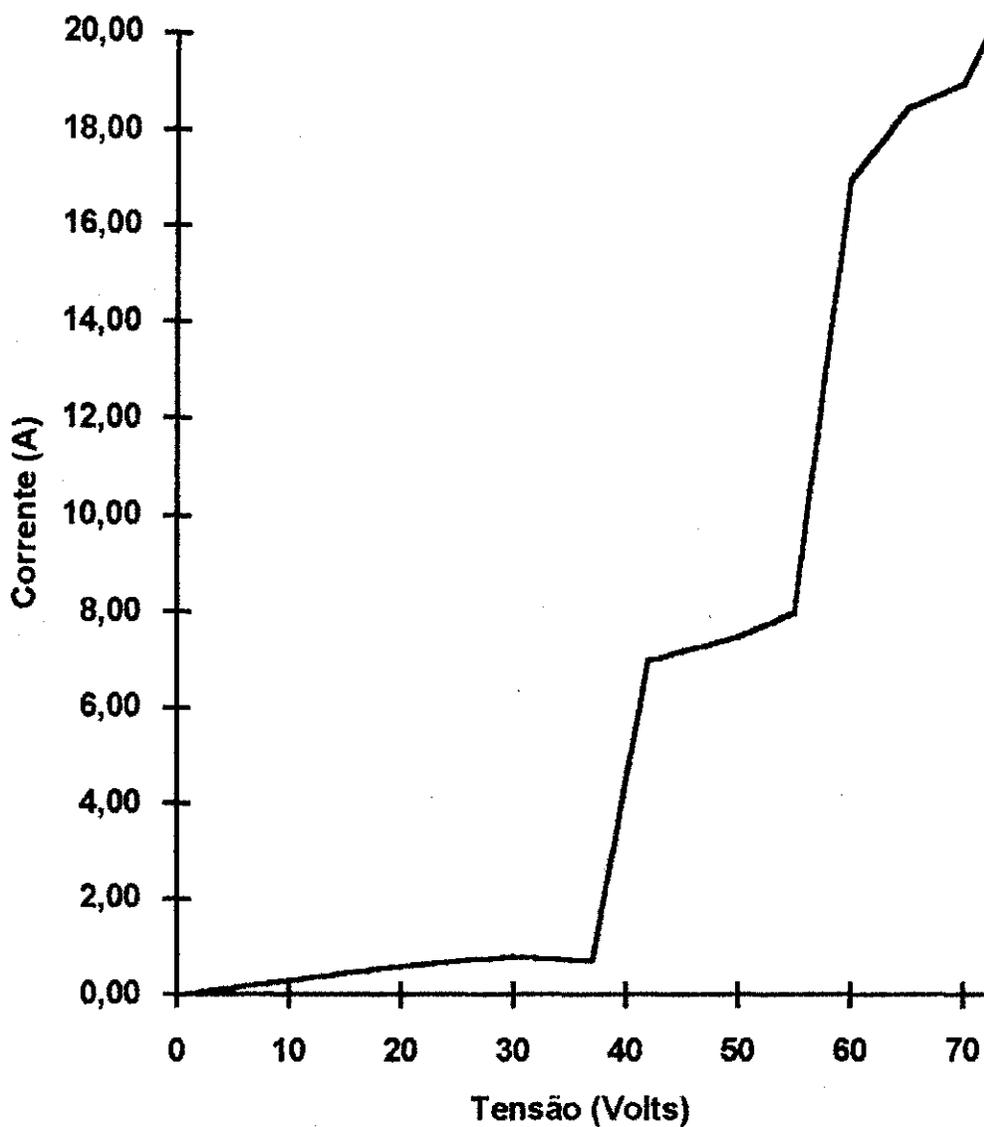


figura 4.7

Relação tensão corrente nas temperaturas de 25° C com eletrólito na concentração de 30%.

* Pontos tomados para cálculos de rendimentos.

DADOS PARA AS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Curva 8

TEMPERATURA 70ª C	
Tensão (volts)	Corrente(amperes)
0	0
20	0,8
30	1,0
37	0,9
42	8,5
50	9,0
55	14
60	20
65	22
70	24
*72	26

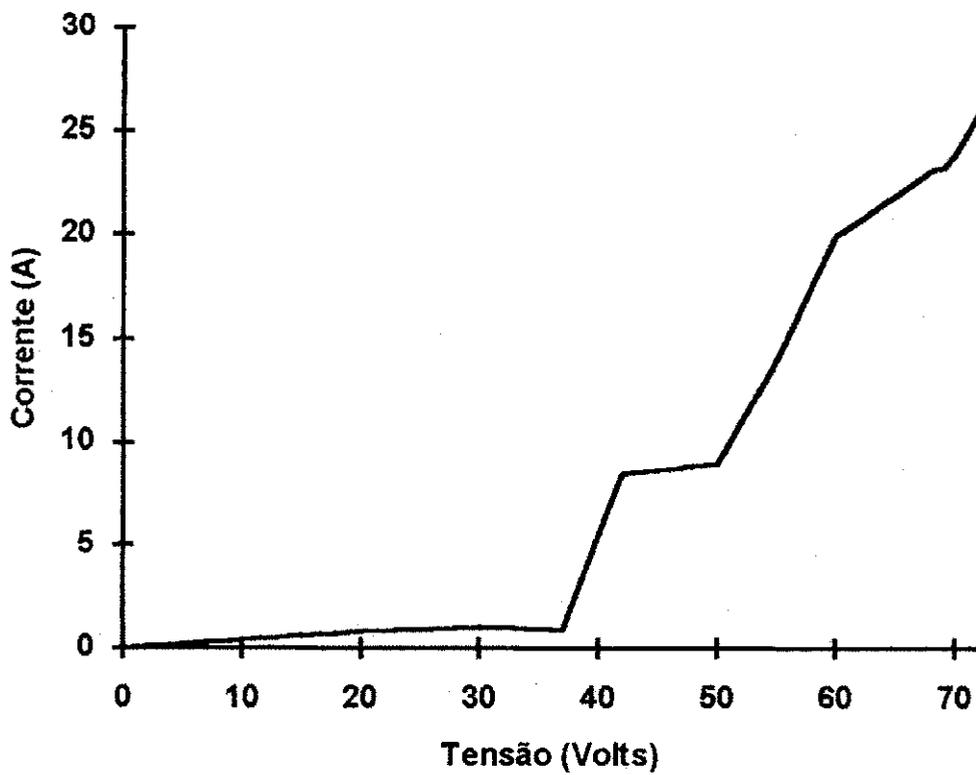


figura 4.8

Relação tensão corrente nas temperaturas de 70° C com eletrólito na concentração de 30%.

* Pontos tomados para cálculos de rendimentos.

TABELA PARA CONSTRUÇÃO DOS GRÁFICOS DE RENDIMENTOS

Concentração (%KOH)	Corrente (A)
16	16,7
20	17
26	18
30	20

Tensão de Operação 72 V - Temperatura 25° C

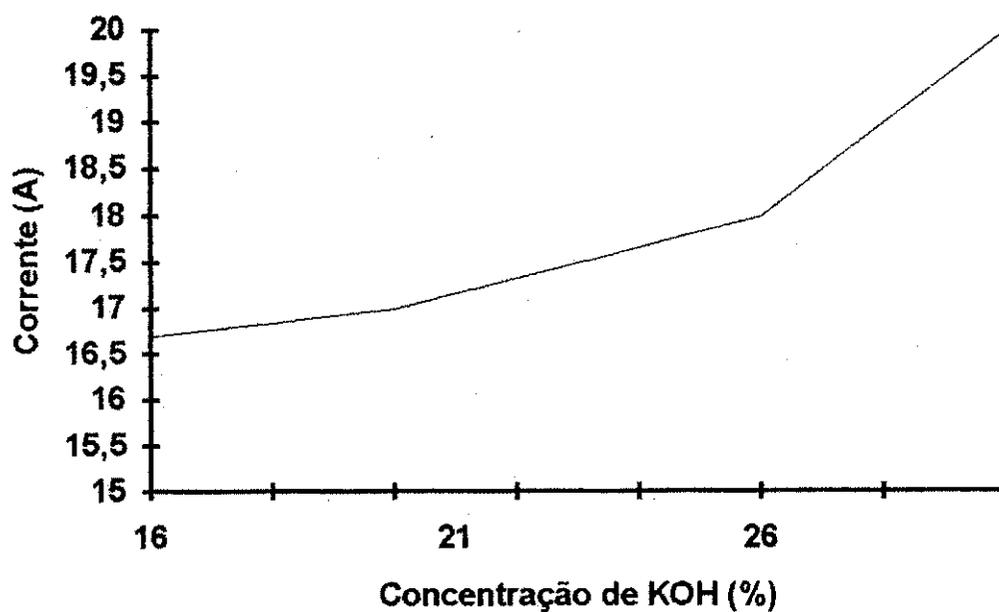


Figura 4.9

Concentração de KOH (%) x Corrente (A)

TABELA PARA CONSTRUÇÃO DOS GRÁFICOS DE RENDIMENTOS

Concentração (%KOH)	Corrente (A)
16	18,7
20	19
26	22
30	26

Tensão de Operação 72 V - Temperatura 70° C

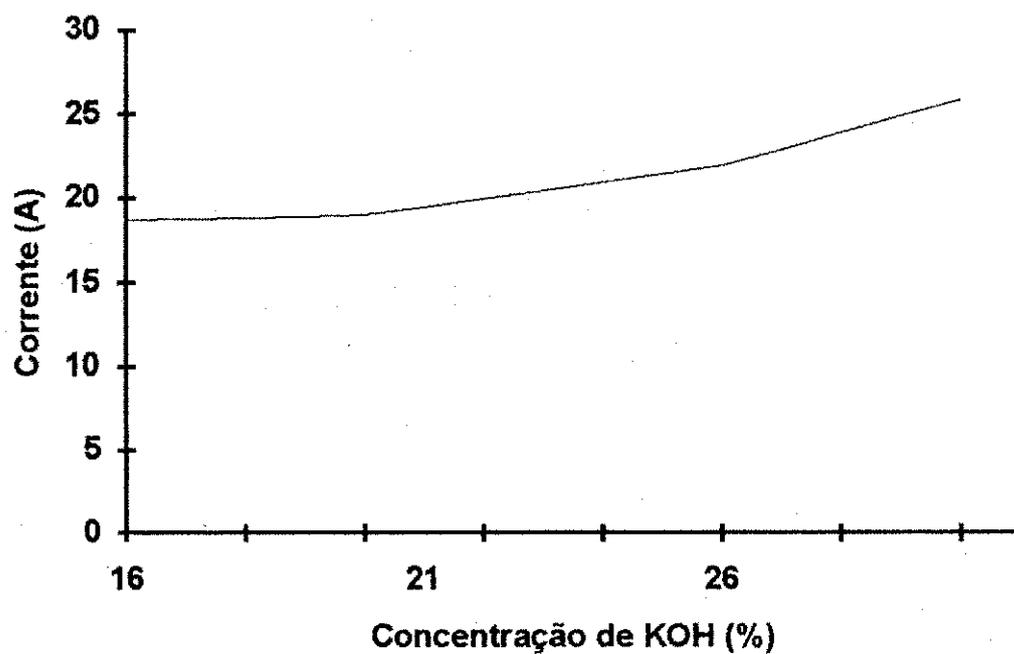


Figura 4.10

Concentração de KOH (%) x Corrente (A)

TABELA PARA CONSTRUÇÃO DOS GRÁFICOS DE RENDIMENTOS

Concentração (%KOH)	Vazão de H ₂ (litro/Minuto)
16	3,6
20	3,8
26	4,0
30	4,5

Tensão de Operação 72 V - Temperatura 25° C

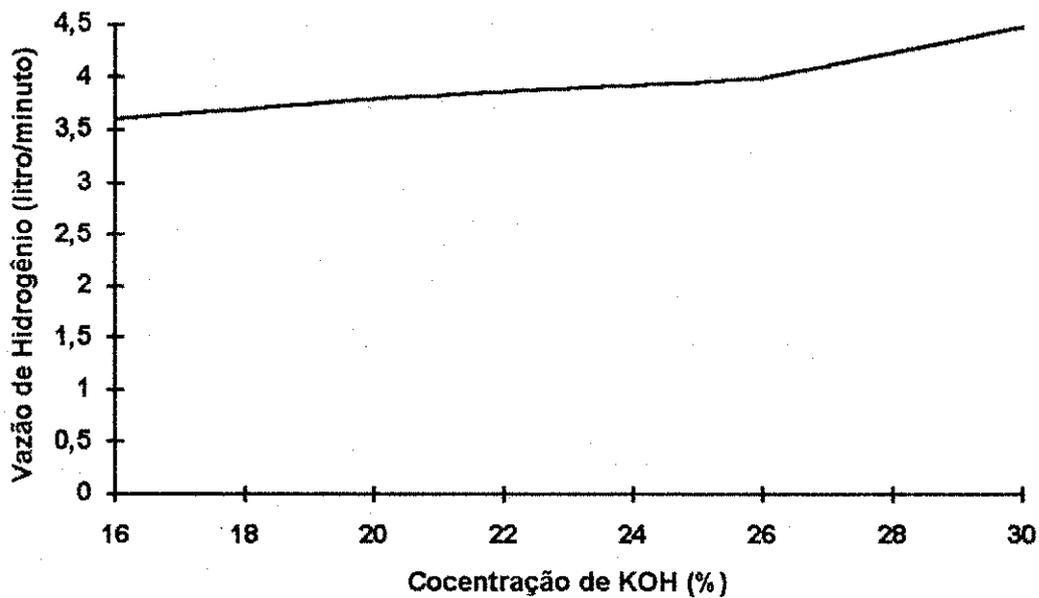


Figura 4.11

Concentração de KOH (%) x Vasão de H₂ (litros/mim)

TABELA PARA CONSTRUÇÃO DOS GRÁFICOS DE RENDIMENTOS

Concentração (%KOH)	Vazão de H ₂ (litro/minuto)
16	5,0
20	5,2
26	6,0
30	7,0

Tensão de Operação 72 V - Temperatura 70° C

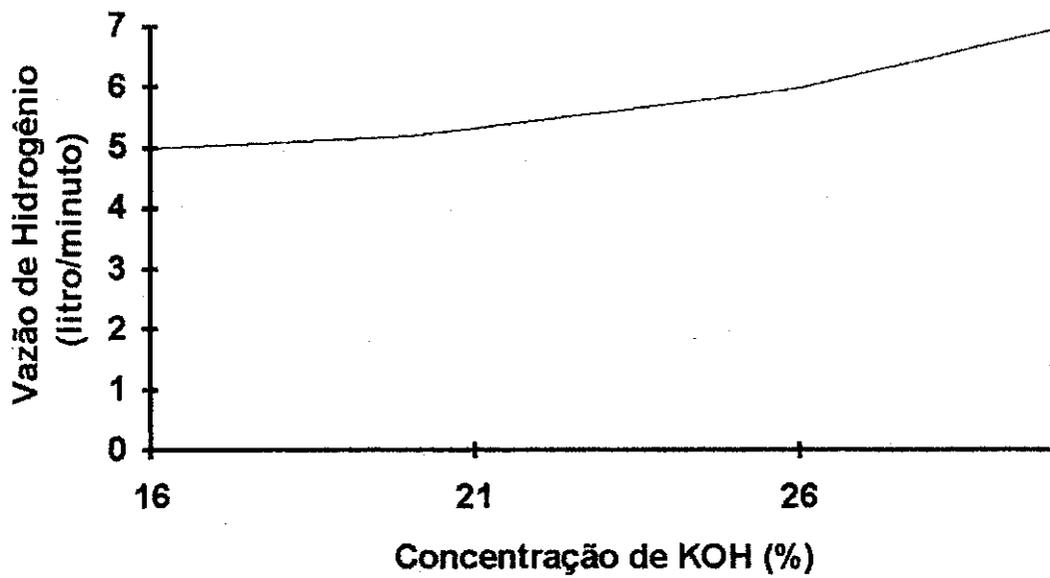


Figura 4.12

Concentração de KOH (%) x Vazão de H₂ (litros/min)

TABELA PARA CONSTRUÇÃO DOS GRÁFICOS DE RENDIMENTOS

Concentração (%KOH)	Rendimento Energético (%)
16	58,5
20	60
26	60
30	71

Tensão de Operação 72 V - Temperatura 25° C

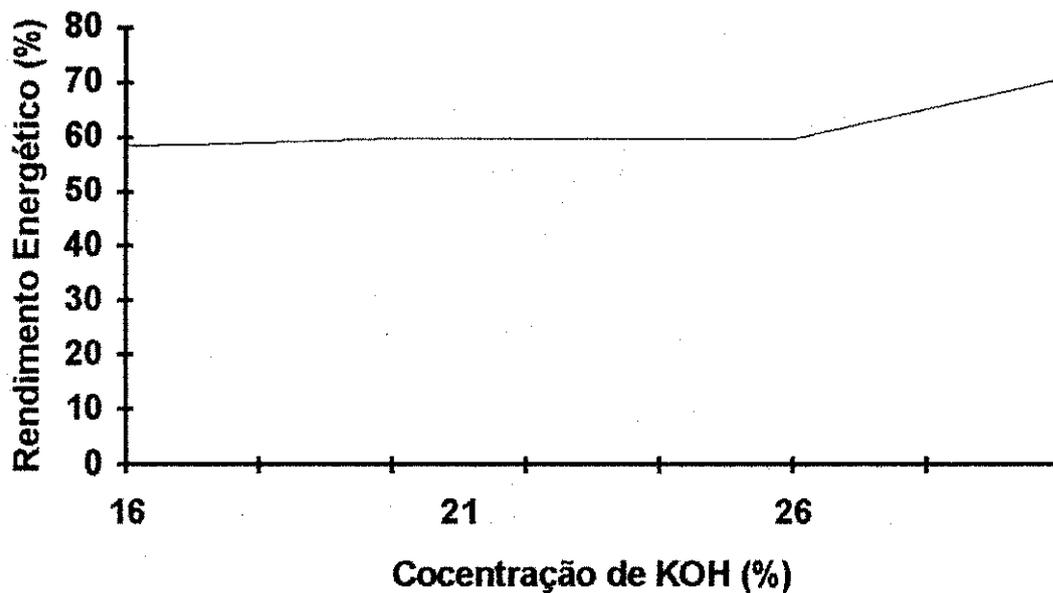


Figura 4.13

Concentração de KOH (%) x Rendimento Energético (%)

TABELA PARA CONSTRUÇÃO DOS GRÁFICOS DE RENDIMENTOS

Concentração (%KOH)	Rendimento Energético (%)
16	73
20	74
26	74
30	73

Tensão de Operação 72 V - Temperatura 70° C

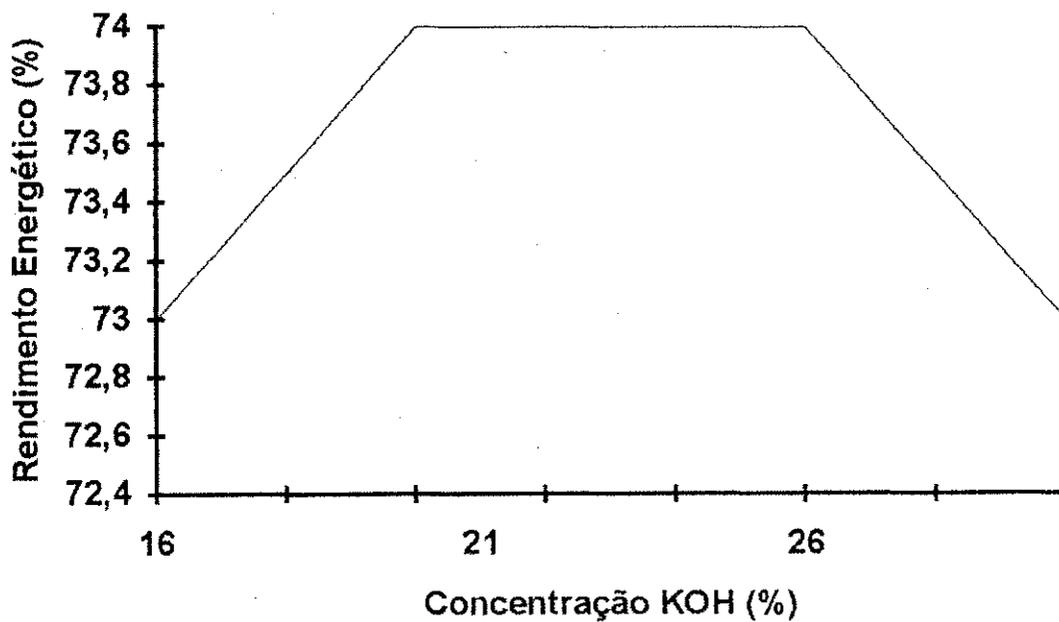


Figura 4.14

Concentração de KOH (%) x Rendimento Energético (%)

TABELA PARA CONSTRUÇÃO DOS GRÁFICOS DE RENDIMENTOS

Concentração (%KOH)	Desvio da Produção p/ Lei de Farady (%)
16	5,0
20	1,9
26	2,7
30	1,3

Tensão de operação 72 V - Temperatura 25° C

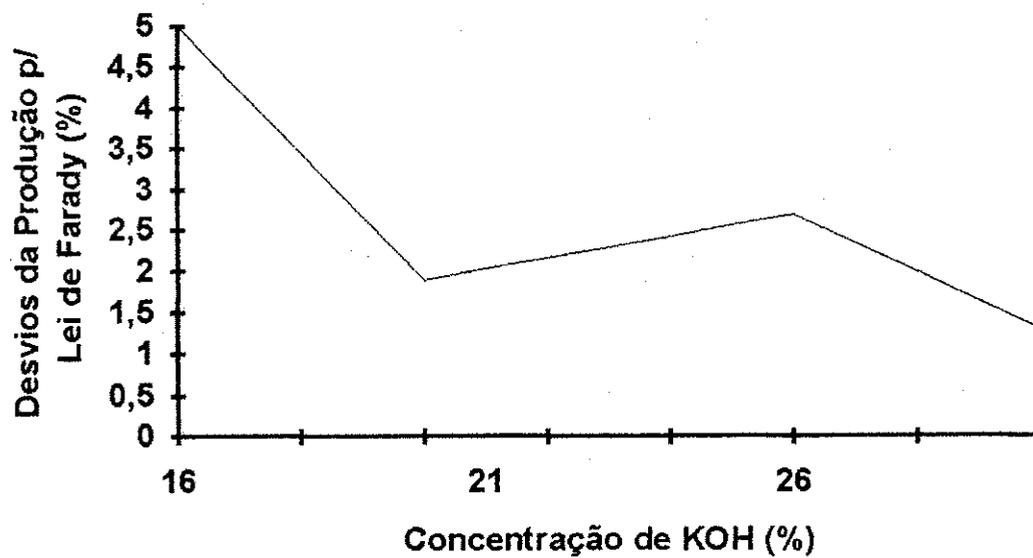


Figura 4.15

Concentração de KOH (%) x Desvios da Produção pela Lei de Faraday (%)

TABELA PARA CONSTRUÇÃO DOS GRÁFICOS DE RENDIMENTOS

Concentração (%KOH)	Desvio da Produção de Farady (%)
16	2,4
20	4,2
26	4,0
30	2,0

Tensão de Operação 72 V - Temperatura 70° C

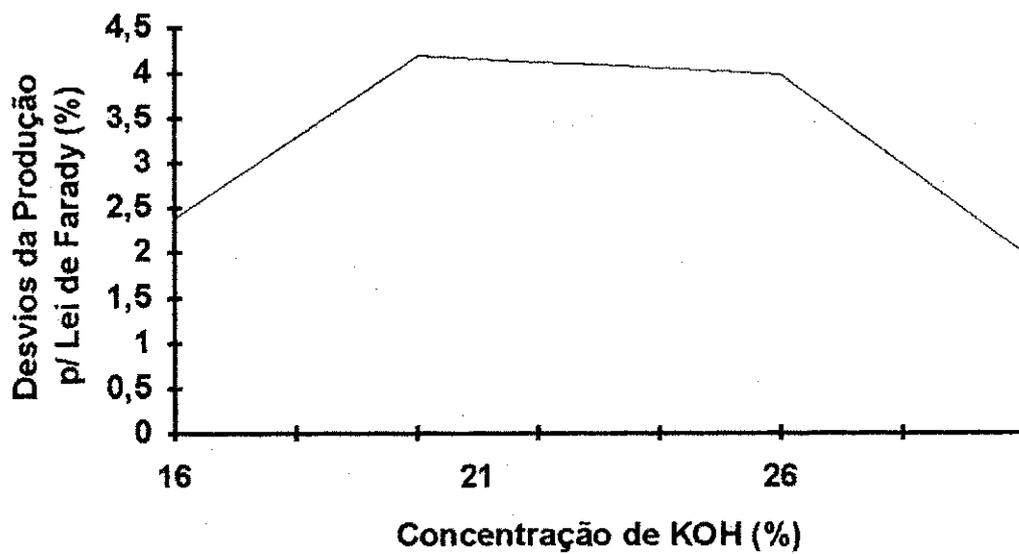


Figura 4.16

Concentração de KOH (%) x Desvios da Produção pela Lei de Faraday (%)

Os cálculos dos rendimentos foram feitos levando-se em consideração a energia gasta no processo, com relação a energia que se obtém com o hidrogênio obtido, sabendo-se que:

1000 litros de H₂ liberam 2800 Kcal

1 Kwh corresponde a 860 Kcal.

Os desvios da produção de H₂, com relação a lei de Faraday, foram calculados, corrigindo-se os volumes de gás obtidos em 1 hora, usando a expressão

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

e sabendo-se que 22,4 l a 0° C contém 1 mol.

A expressão matemática que representa a Lei de Faraday é:

$$m = \frac{M}{Z} \times \frac{I \cdot t}{F}$$

m - massa em gramas (g)

M - massa molécula em gramas/mol (g/mol)

Z - equivalente grama em equiv.g/mol . (equiv.g/mol)

I - corrente em Amperes (A)

t - tempo em segundos (s)

F - constante de Farady em Coulomb/equiv.g (C/equiv.g)

temos que: Amper x segundo = Coulomb

Ver exemplo no apêndice D.

TABELA DOS TESTES DE RESISTÊNCIA DAS SOLDAS

Tabela 4.3

Quantidade de Oxigênio em Excesso (%)	Resistência da Solda com relação a solda oxi-acetilenica (%)
0	50,00
20	60,20
30	75,40
40	80,60
50	88,60
55	94,30
60	99,80
70	90,40

Chapa 1 mm

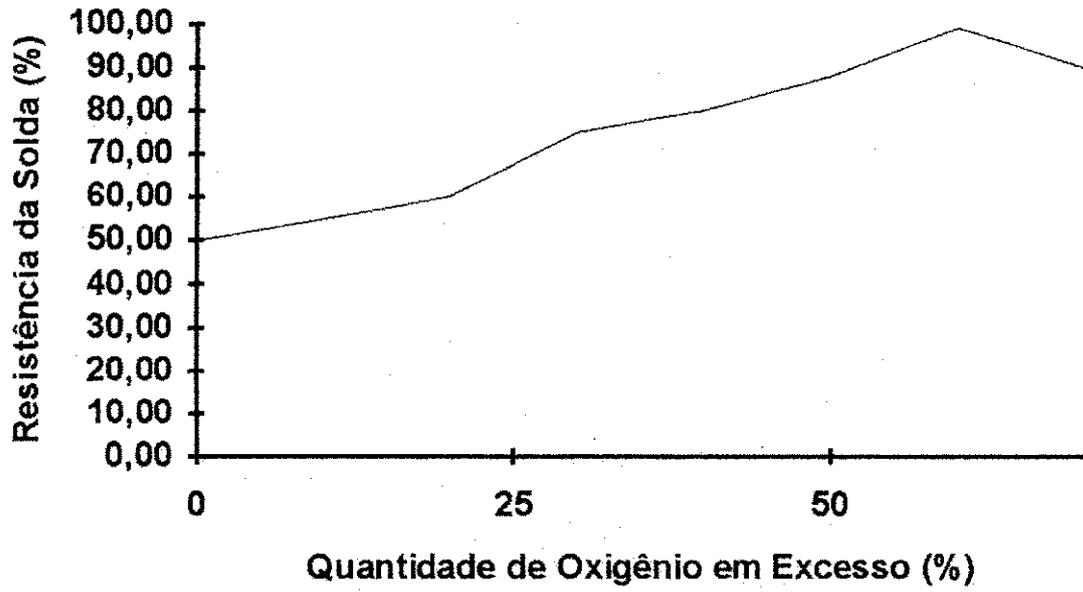


Figura 4.17

Quantidade de Oxigênio em excesso (%) x Resistência da Solda (%)

TABELA DOS TESTES DE RESISTÊNCIA DAS SOLDAS

Tabela 4.4

Quantidade de Oxigênio em Excesso (%)	Resistência da Solda com relação a solda oxi-acetilenica (%)
0	48,00
20	58,60
30	74,30
40	79,00
50	86,40
55	93,80
60	99,80
70	90,00

Chapa 2mm

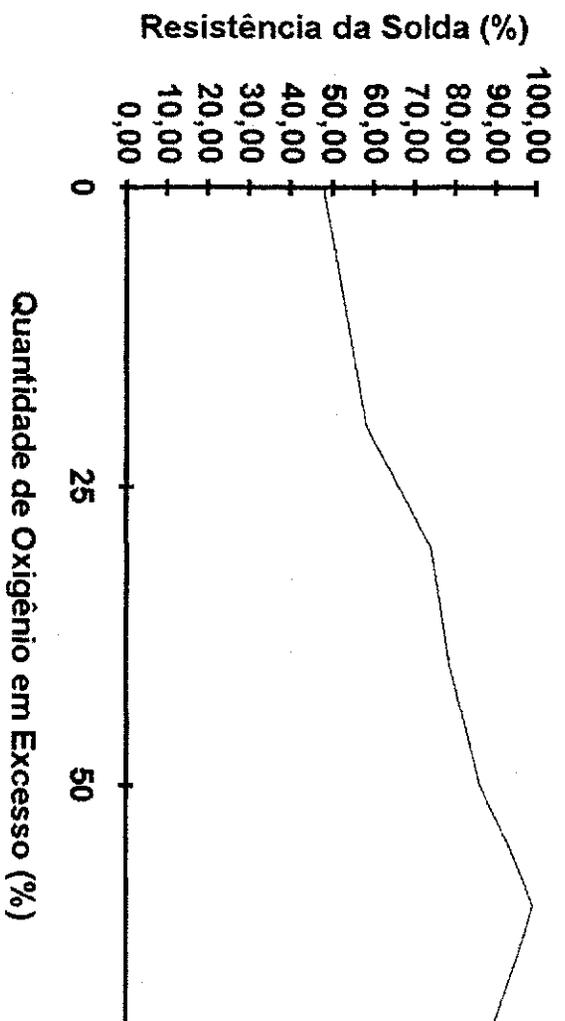


Figura 4.18

Quantidade de Oxigênio em Excesso (%) x Resistência da Solda

TABELA DOS TESTES DE RESISTÊNCIA DAS SOLDAS

Tabela 4.5

Quantidade de Oxigênio em Excesso (%)	Resistência da Solda com relação a solda oxi-acetilenica (%)
0	47,50
20	55,80
30	74,00
40	78,00
50	85,00
55	92,90
60	99,40
70	89,00

Chapa 3mm

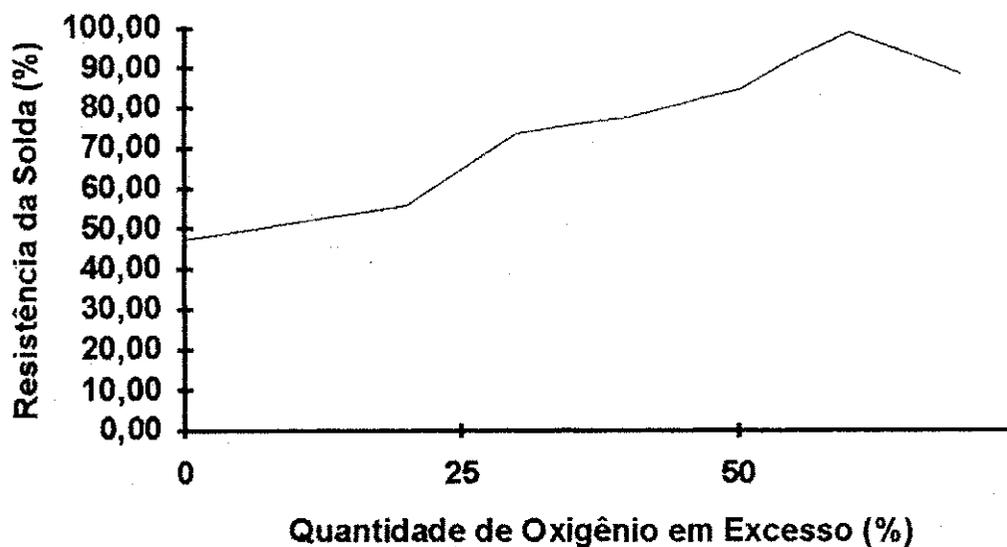


Figura 4.19

Quantidade de Oxigênio em Excesso (%) x Resistência da Solda (%)

CAPITULO V

CUSTOS

5.1 - Custo do Sistema

O uso do hidrogênio e oxigênio eletrolítico já é economicamente viável para uso em solda de metais, enchimento de balões meterológicos com hidrogênio e tratamento de efluentes com oxigênio. O custo de uma unidade de eletrólise com uma potência de 2 KW, com capacidade para gerar 450 l/h de H₂ e 250 l/h de O₂ é da ordem de R\$ 2.820,00 conforme dados abaixo:

	(R\$)
Componentes elétricos	380,00
Eletrolisador	1.050,00
Controles	580,00
Dutos	360,00
Gabinete	150,00
Mão de Obra	300,00
TOTAL	2.820,00
	(dois mil oitocentos e vinte reais)

O custo do equipamento para solda oxi-acetilênica neste porte é em torno de R\$ 900,00 (Novecentos reais), porém o referido equipamento terá que ser reabastecido periodicamente com os gases a preços mais adiante definidos. O que o torna inviável, economicamente, frente ao equipamento de solda oxi-hidrogênica.

5.2 - Custos das Soldas

A solda oxi-hidrogênica de metais e outros materiais é competitiva com a solda oxi-acetilênica conforme as razões abaixo expostas.

- Solda Oxi-Acetilênica:

O oxigênio e o acetileno são adquiridos no mercado através das empresas:

White Martins, Oxigênio do Brasil e Aga S/A, com os seguintes preços:

01 Cilindro de 9 Kg de acetileno, 346 moles, custa R\$ 196,65. Cada mol custa R\$ 0,57.

01 Cilindro de 10 m³ de oxigênio custa R\$ 120,00. Cada mol custa R\$ 0,28.

A relação estequiométrica desta solda é a seguinte:



Assim temos:

1 mol de $\text{C}_2 \text{H}_2$ ----- R\$ 0,57

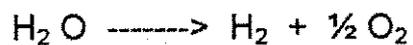
2,5 moles de O_2 ----- R\$ 0,70

R\$ 1,27 (Um real e vinte sete centavos)

para se obter 301,9 Kcal.

- Solda Oxi-Hidrogênica:

A decomposição da água é a seguinte:



Os nossos estudos e teste mostraram que a relação ideal para os serviços de solda a hidrogênio é a seguinte:



O sistema produz simultaneamente 1 m³ de H₂ que contém 44 moles e 0,5 m³ de O₂ que contém 22 moles. Como é necessário um excesso de O₂ de 60% temos que ter a seguinte relação:

1 m³ de H₂ ----> 44 moles de H₂ e 0,8 m³ de O₂ ----> 35,2 moles de O₂.

Para se obter 0,8 m³ de O₂ evidentemente se obtém 1,6 m³ de H₂. Dessa forma o excesso de 0,6 m³ de H₂ é lançado para a atmosfera obedecendo-se às normas de segurança, usando-se processos de controle tipo válvulas solenóide ou outros. O custo para produzir 1,6 m³ de H₂ e 0,8 m³ de O₂ é de 8 Kwh que custam R\$ 0,80. Com isto e de acordo com a relação $\text{H}_2 + 0,8 \text{O}_2 \text{ ----> } \text{H}_2\text{O} + 0,3 \text{O}_2 + 68,4 \text{ Kcal}$, obtem-se o seguinte:

70,4 moles de H₂ e 35,2 moles de O₂ com R\$ 0,80. Vamos usar somente 44 moles de H₂ que liberam 2.800 Kcal. Dessa forma o custo de 2.800 Kcal para o sistema oxi-hidrogênio é R\$ 0,80, enquanto o custo de 2.800 Kcal para o processo oxi-acetilénio é de R\$ 11,78.

Por outro lado se observarmos o custo de 1 m³ de H₂ comercialmente por algumas empresas para fim de enchimento de balões meteorológicos, que custa R\$ 20,00 o sistema eletrolítico produz esta quantidade de gás por apenas R\$ 0,50. As perspectivas para o hidrogênio e oxigênio eletrolítico, como vemos, são favoráveis economicamente.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 - Conclusões

O eletrolisador bipolar desenvolvido apresenta um novo “design” com aperfeiçoamentos em relação aos reatores bipolares clássicos de eletrólise da água. Estes aperfeiçoamentos são:

- Simplicidade de projeto e construção. O eletrolisador bipolar clássico com 100 células apresenta 100 tubulações de saída para o H_2 , 100 tubulações de saída para o O_2 e 200 tubulações de entrada para o eletrólito ($KOH + H_2O$). Isto significa 400 tubulações. No novo eletrolisador bipolar só existem 2 tubulações de entradas para o eletrólito e duas tubulações de saída de gases, uma para o H_2 e outra para o O_2 .
- Uma diminuição de 1/5 do volume ocupado em relação ao volume do eletrolisador bipolar clássico.

- O eletrolisador é mais estanque em virtude da diminuição do número de gasodutos de 400 para 4.
- Diminuição significativa do custo em virtude da diminuição dos gasodutos e outros elementos periféricos.

6.2 - Perspectivas

Com a diminuição sensível do volume e custos do novo reator eletrolítico bipolar para geração do H_2 e O_2 , amplas possibilidades são abertas, das quais podemos assinalar:

- As indústrias gerarem "in loco" o combustível - H_2 e o comburente - O_2 de acordo com as suas necessidades.
- O corte e solda de metais, vidros e outros materiais.
- O uso do H_2 para substituir a lenha e o carvão nas indústrias e fornos de padarias.

- O uso do H_2 para redução de óxidos metálicos em lugar do carvão vegetal ou coque.
- O uso industrial do H_2 para fabricação de margarina e cera.
- O uso industrial do H_2 para fabricação da amônia, ácido nítrico e nitrato de amônio.

BIBLIOGRAFIA

- ALVES, J.J.N., "Avaliação de Parâmetros de Combustão H₂/O₂ Obtidos a partir de um Reator Eletroquímico Bipolar" (Tese de Mestrado), DEQ/UFPB/Campina Grande-PB, 1992.

- ANDRADE, N.C., "Avaliação de uma Soldadora Oxi-Hidrogênia com Adição de Oxigênio" (Tese de Mestrado), DEQ/UFPB/Campina Grande-PB, 1993.

- ANDOLFATTO, F., DURAND, R; MICHAS, A.; MILLET, P. and STEVENS, P. "SOLID POLYMER ELECTROLYTE WATER ELECTROLYSIS: ELECTROCATALYSIS AND LONG-TERM STABILITY", Int. J. Hydrogen Energy, vol. 19, nº 5, pp. 421-427, 1994.

- BOCKRIS, J.O'M. "Energy - The Solar - Hydrogen Alternative", Ed. The Architectural Press, London, pag. 159-206, 1976.

- BREITTER, M "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol 1, pag. 123, Ed. P. Delahag Interscience Publishers, New York, 1961.

- CONWAY, B. E. - Theory and Principle of Eletrode Process, p. 183, The Renold Press Co, New York 1965.

- CAMPOS, R.F. "Tecnologia Brasileira na Produção de Hidrogênio, Equipamento Villares, 1985.

- CASPER, M.S., Hidrogen Manufacture by Electrolisis, Thermal Decomposition and Unusual Techniques, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1978.

- FISCHER, J; HOFFMANN, H; LUFT, G; WENDT, H. "Fundamentals Investigations and Electrochemical Engineering Aspects Concerning and Advanced Concept for Alkaline Water Eletrolysis" Aiche Journal, 26, pp 774-802, 1980.

- FUNK, J. E; THORPE, J. F. Void Fraction and Current density Distributions in a Water Electrolysis Cell. J. Electrochem. Soc, 116. pp 48-54 (1969).
- IBL, N; KING, R; ADAM, E. Mass Transfer at Electrodes with gas stirring. An. Quím. 71, pp 1008-1016 (1965).
- MAXWELL, J. C. - A Treatise on Electricity and Magnetism. Vol I 3 rd. Ed. Oxford, Clarendon Press (1992).
- MEREDITH, R. E. & TOBIAS, C. W. Evaluating the effective Resistances of Diafragmas or Electrolytic Separators. J. Electrochem. Soc. 110, pp 1257-1260 (1963).
- MORALES, F.N.B. "Alguns Aspectos do Projeto de Reatores Eletroquímicos para a Produção de Gases", Tese de Mestrado, DEQ, UFPB, 1982.
- MOURA, J. C. "Manual de Segurança para o Hidrogênio", CODETEC, UNICAMP, Campinas, São Paulo-SP, 1980.

- PERRY, R. H & CHILTON, C. H. "Manual de Engenharia Química", 5ª Edição, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro-RJ, 1986.
- PERRIER, J. L. "Energia Solar e Hidrogênio, Editorial Presença, Lisboa Portugal, 1980.
- SHREVE R. N. e BRINK JR J.A "Industria de Processos Químicos. Editora Guanabara Dois, RJ 4ª Edição, pag. 199-211, 1980.
- SILVA, E. P. "Introdução à Tecnologia e Economia do Hidrogênio", Editora UNICAMP, Campinas, SP, 1991.
- SILVA, E. P. " Fontes Energéticas Brasileiras - Hidrogênio, vol. 1, CHESF/BRASAP ENG. LTDA, Rio de Janeiro-RJ, 1987.
- TERMOQUIP - Energia Alternativa Ltda. Manual de Segurança para Hidrogênio, Campinas, São Paulo.

Apêndice A

Propriedades Físicas do Hidrogênio

Símbolo Químico	H ₂
Peso Molecular	2,016
Estado de agregação CNTP (0°C, 760mmHg)	gás incolor
Massa específica Kg/Nm ³	0,08987
Ponto de ebulição a 760 mmHg (°C)	-252,78
Calor específico (Cp) cal/mol °K	
Cp = a + b(T) + c (T ²)	a = 6,424 b = 0,1039 x 10 ⁻² c = -0,0078 x 10 ⁻⁵
Limites de inflamabilidade	95% H ₂ + 5% O ₂
Limites de inflamabilidade com o ar	4,1 a 75% H ₂
Temperatura de ignição com oxigênio	450 °C
Temperatura de ignição com ar	510 °C
Umidade do gás saturado a 760 mmHg	
g H ₂ O/Nm ³ gás seco	32 °C 40 g H ₂ O/Nm ³ 25 °C 26,64 g H ₂ O/Nm ³
Calor de combustão H ₂ + ½ O ₂ - H ₂ O _(g)	a 25 °C - 241,8 KJ/mol
Massa específica do H ₂ líq. (-253 °C, 1 atm)	0,0708 g/cm ³
Calor de vaporização (-253 °C, 1 atm)	107,0 cal/g
Calor de fusão (-259,21 °C, 1 atm)	14,0 cal/g
C _p /C _v a 21 °C	1,41
Temperatura crítica	-240,0 °C
Pressão crítica	12,8 atm
Densidade crítica	0,0301 g/cm ³
Solubilidade em água (0°C)	0,0214 v/v H ₂ O
Solubilidade em água (15 °C)	0,019 v/v H ₂ O

MANUAL COMPANHIA DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

Apêndice B

Principais Processos de Geração de Hidrogênio

Processo	Insumos Básicos	Fonte Primária de Energia	Atual Estágio de Desenvolvimento
Eletrólise Convensional	Água	Eletricidade	Uso Industrial
Eletrólise Avançada	Água	Eletricidade	Pequenas células operando em laboratórios
Reforma-vapor de hidrocarbonetos	Hidrocarbonetos Leves (Metano, Nafta) + Água	Calor gerado pela queima de hidrocarbonetos	Uso Industrial
Oxidação parcial de óleos pesados	Hidrocarbonetos pesados + Água	Calor gerado pela queima de hidrocarbonetos	Uso Industrial Petroquímica
Oxidação parcial de carvão	Carvão + Água	Calor gerado pela queima de carvão	Uso Industrial
Termoquímica	Água	Calor gerado por usinas nucleares	Em desenvolvimento
Quebra da Água a alta temperaturas	Água	Calor gerado por usinas nucleares	Em desenvolvimento
Eletrólise	Água	Radiação Solar	Em desenvolvimento
Fotovoltaica			

SILVA, 1991.

APÊNDICE C

Configuração das Peças Internas do Eletrolisador

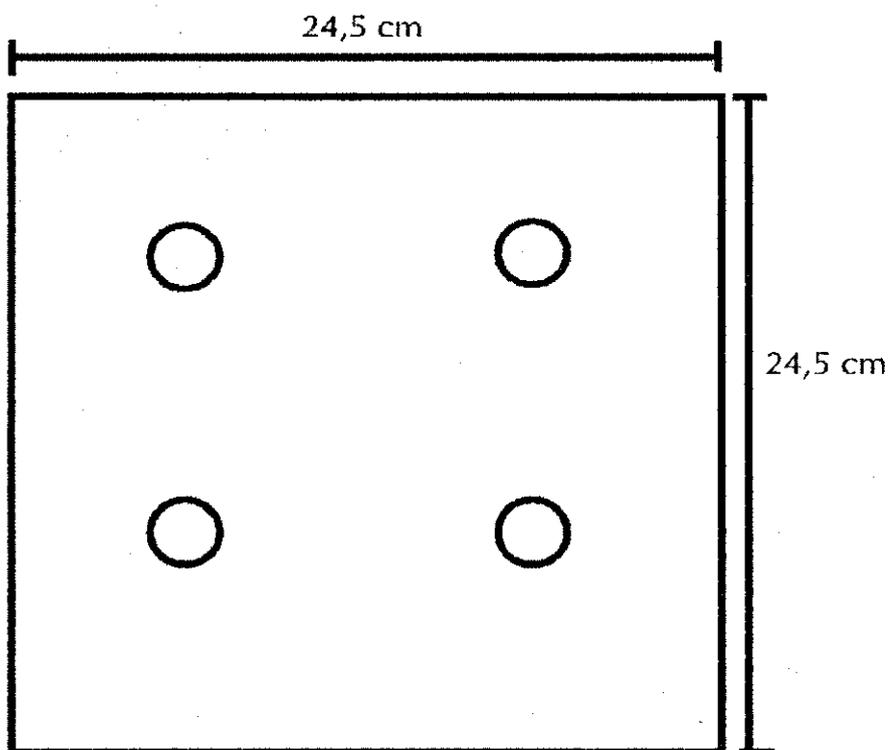
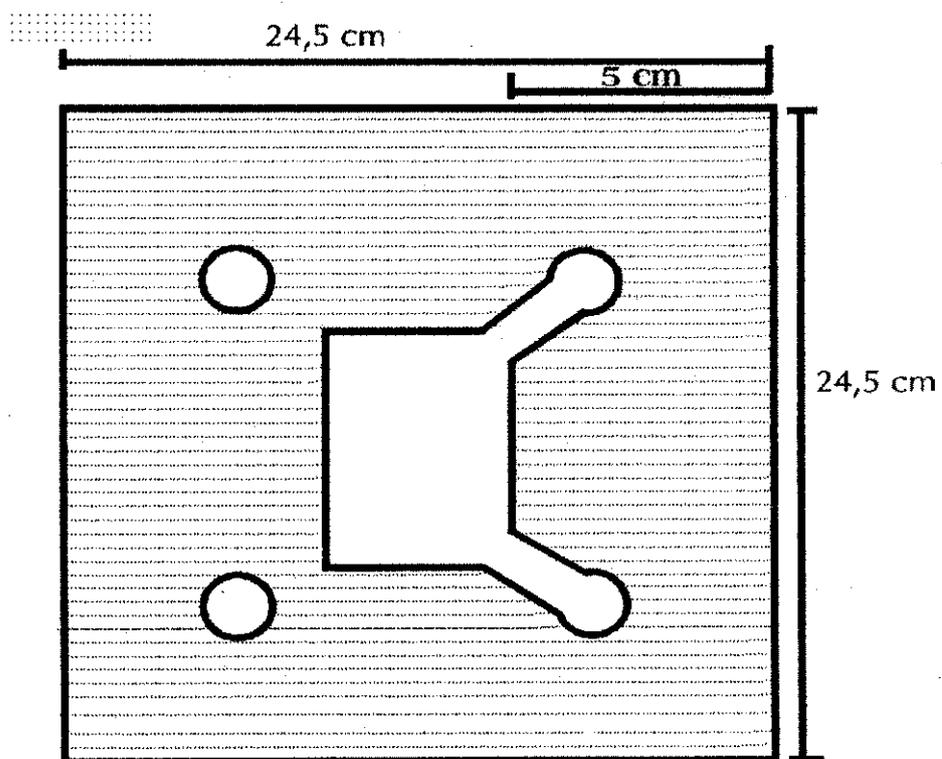
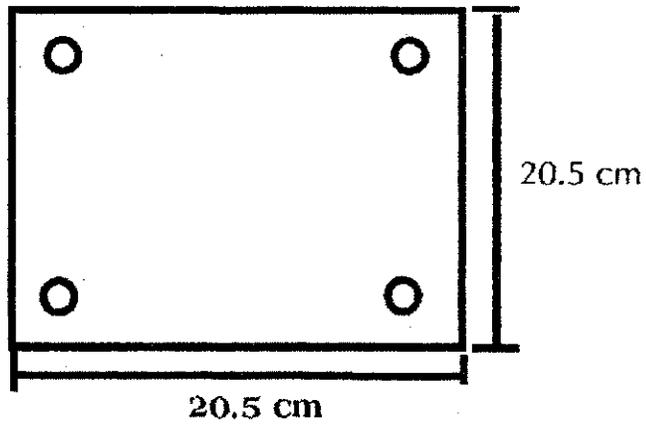


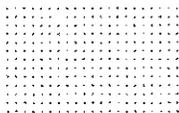
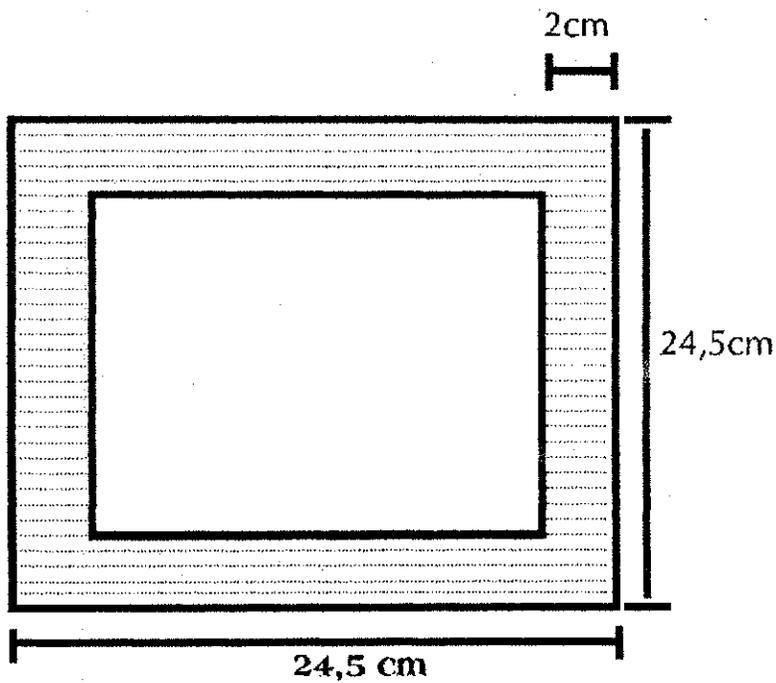
Figura 3.3 - Eletrodo de Aço Níquelado



Gacheta de borracha sintética para Eletrólise da água



- Diafragma de Amianto 1/16" para a Separação dos Gases



Gacheta de Borracha Sintética para Eletrólise da Água. Colocada ao redor do Amianto para evitar vazamentos por capilaridade.

Procedimento dos cálculos

I - Rendimentos Energético

Dos dados da curva de polarização, figura 4.1 - curva 1, tomamos o último par de pontos: 72 volts (V) e 16,7 amperes (A), concentração de KOH 16% e temperatura 25 °C, potência (P) é obtida pela relação: $P = V \times I$.

Assim $P = 72 \text{ V} \times 16,7 \text{ A}$ $P = 1202,4 \text{ VA}$ o que significa que $P = 1,2024 \text{ kW}$, para que tenhamos unidade de energia temos que multiplicar pelo tempo que ligamos o equipamento, assim em 1 hora temos: 1,2024 kWh. Nestas condições obtivemos uma vazão de hidrogênio de 3,6 litros/minuto de H_2 ou seja 216 litros de hidrogênio por hora.

Sabemos que:

1 kWh corresponde a 860 kcal.

1,2024 kWh corresponderá a 1034,06 kcal;

1000 litros de hidrogênio liberam 2800 kcal

216 litros de hidrogênio liberarão 604,8 kcal.

Assim temos:

Rendimento energético (RE)

$$RE = \frac{604,8 \text{ kcal (energia obtida)}}{1034,06 \text{ kcal (energia Consumida)}} \times 100 \% = 58,5 \%$$

Os demais cálculos para construção das figuras 4.13 e 4.14, foram realizados desta forma.

II - Rendemento pela lei de Faraday. (desvio da produção pela lei de Faraday)

Com a corrente que marcava o amperímetro, usamos a lei de Faraday, visando saber quanto de H₂ seria produzido, com essa resposta comparamos com a quantidade desse gás medida pelo medidor de vazão de gás, com estes dados construímos os gráficos das figuras 4.15 e 4.16, sendo tomado os pontos nos quais a corrente foi máxima em cada concentração de KOH distinta.

Cálculo:

Tomamos para essa demonstração, a concentração de 16 % de KOH, temperatura 25 °C e tensão de 72 V, nestas condições observamos uma corrente de 16,7 A..

Assim aplicando a lei de Faraday temos:

$$\frac{m}{M} = \frac{I \times t}{Z \times F} \quad \text{Obs: } A \times s = C$$

Para nosso caso:

$$\frac{m \text{ (g)}}{M \text{ (g/mol)}} = \frac{16,7 \text{ A} \times 3600 \text{ s}}{2 \text{equiv. g/mol} \times 96500 \text{ C/equiv. g}} = 0,3115 \text{ moles}$$

Então obteríamos 0,3115 moles em cada placa, como temos 30 placas logo em 1 hora teríamos 9,343 moles.

Agora passaremos a analisar o desvio da produção comparando este valor teórico com o valor prático que obtivemos. Nossa vazão foi de 3,6 litros/minuto de hidrogênio que totalizam em 1 hora 216 litros.

Corrigindo os valores obtidos usando a equação:

$$\frac{P_1 \times V_1}{T_1} = \frac{P_2 \times V_2}{T_2}$$

P_1 - Pressão na temperatura 1

V_1 - Volume na temperatura 1

T_1 - Temperatura 1 (273 K = 0 °C);

P_2 - Pressão na temperatura 2

V_2 - Volume na temperatura 2

T_2 - Temperatura 2 (298 K = 25 °C);

Sabendo-se que um mol a 273 K e 1 atm ocupa 22,4 litros. Então como as pressões são iguais a equação se torna:

$$V_1 = V_2 \times \frac{T_1}{T_2}$$

$$V_1 = 216 \times \frac{273 \text{ K}}{298 \text{ K}} \quad V_1 = 197,8 \text{ litros}$$

1 mol a 0 K ocupa 22,4 litros

8,830 moles a 0 K ocupará 197,8 litros

Conclusão

Teoricamente obteríamos 9,343 moles e na experiência obtivemos 8,830 moles.

Assim o desvio da produção pela lei de Faraday foi:

$$\frac{8,834 - 9,343}{9,934} \times 100\% = 5,1 \%$$